



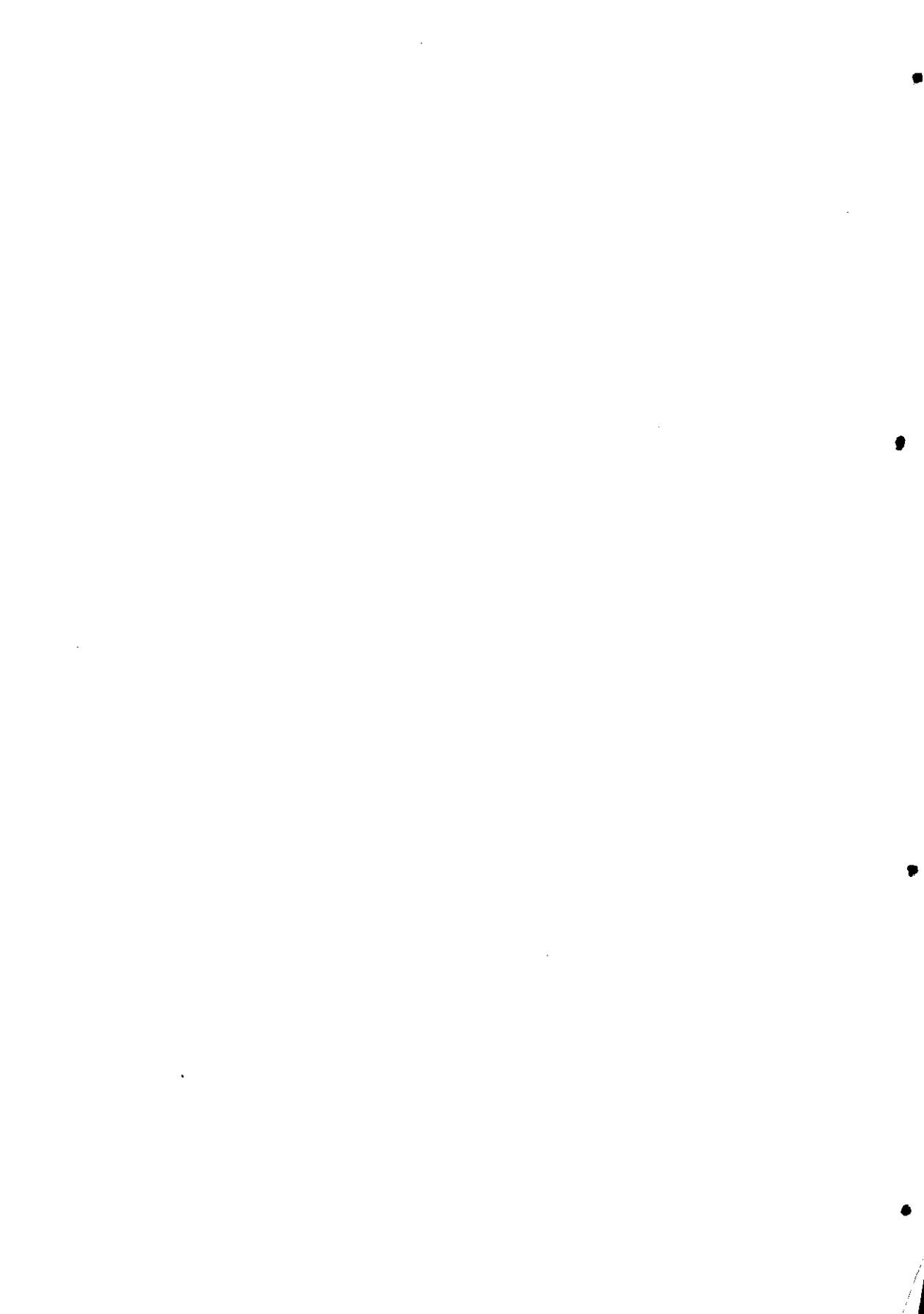
UNIVERSIDADE DA CORUÑA
Facultade de Ciencias

*Equilibrio ácido-base
de ácidos carboxílicos en
medios salinos concentrados*

*Memoria presentada por
JOSÉ LUIS BARRIADA PEREIRA
para optar al Grado de Doctor en Química*

A CORUÑA, JUNIO 2000







UNIVERSIDADE DA CORUÑA

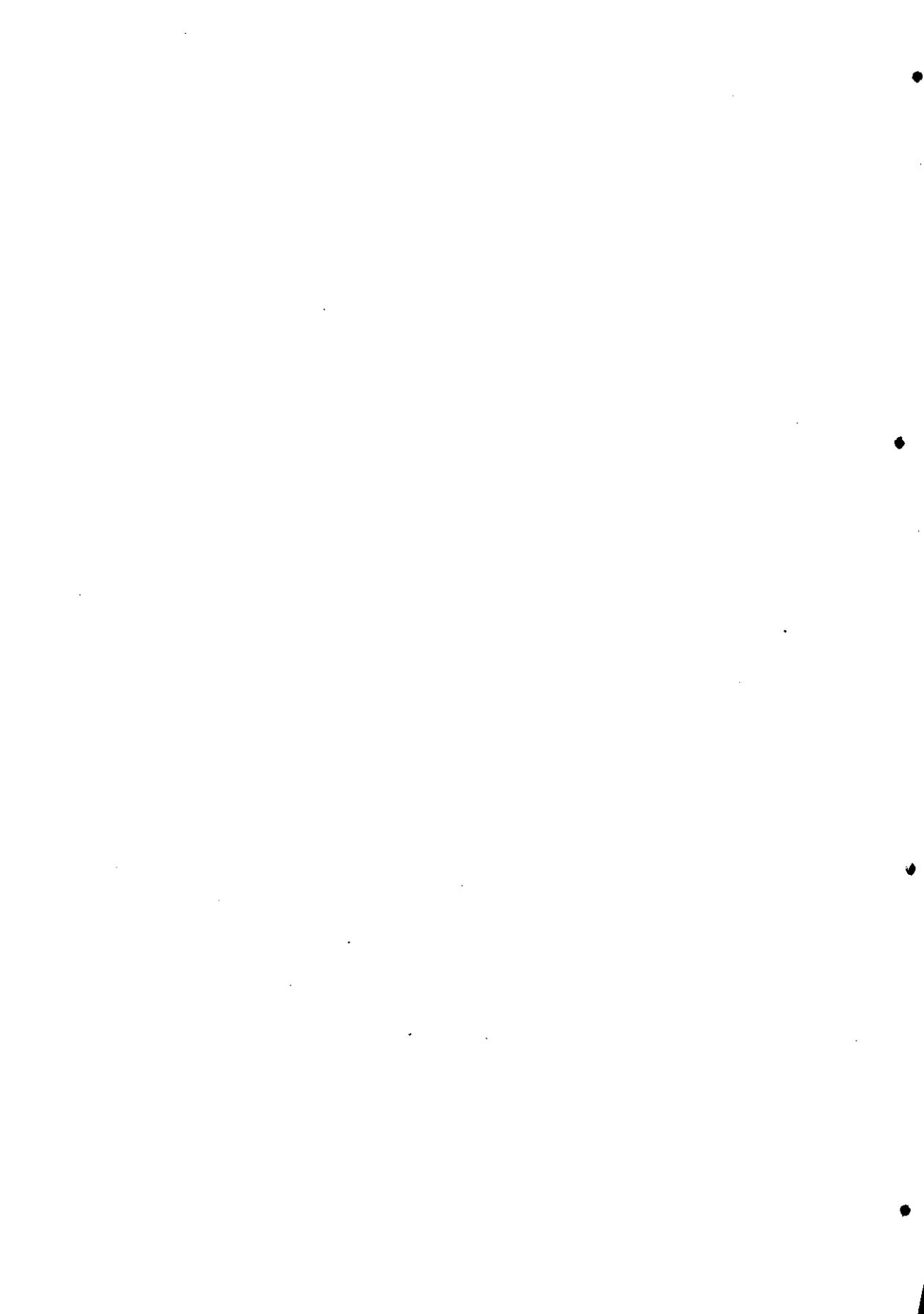
Facultade de Ciencias

*Departamento
de Química Física e
Enxeñería Química I*

*Equilibrio ácido-base
de ácidos carboxílicos en
medios salinos concentrados*

*Memoria presentada por
JOSÉ LUIS BARRIADA PEREIRA
para optar al Grado de Doctor en Química*

A CORUÑA, JUNIO 2000





UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO QUÍMICA
FÍSICA E ENXEÑERÍA QUÍMICA I

Facultade Ciencias
Campus da Zapateira, s/n
15071 A Coruña
Teléfono 34 981 16 70 00
Fax 34 981 16 70 65

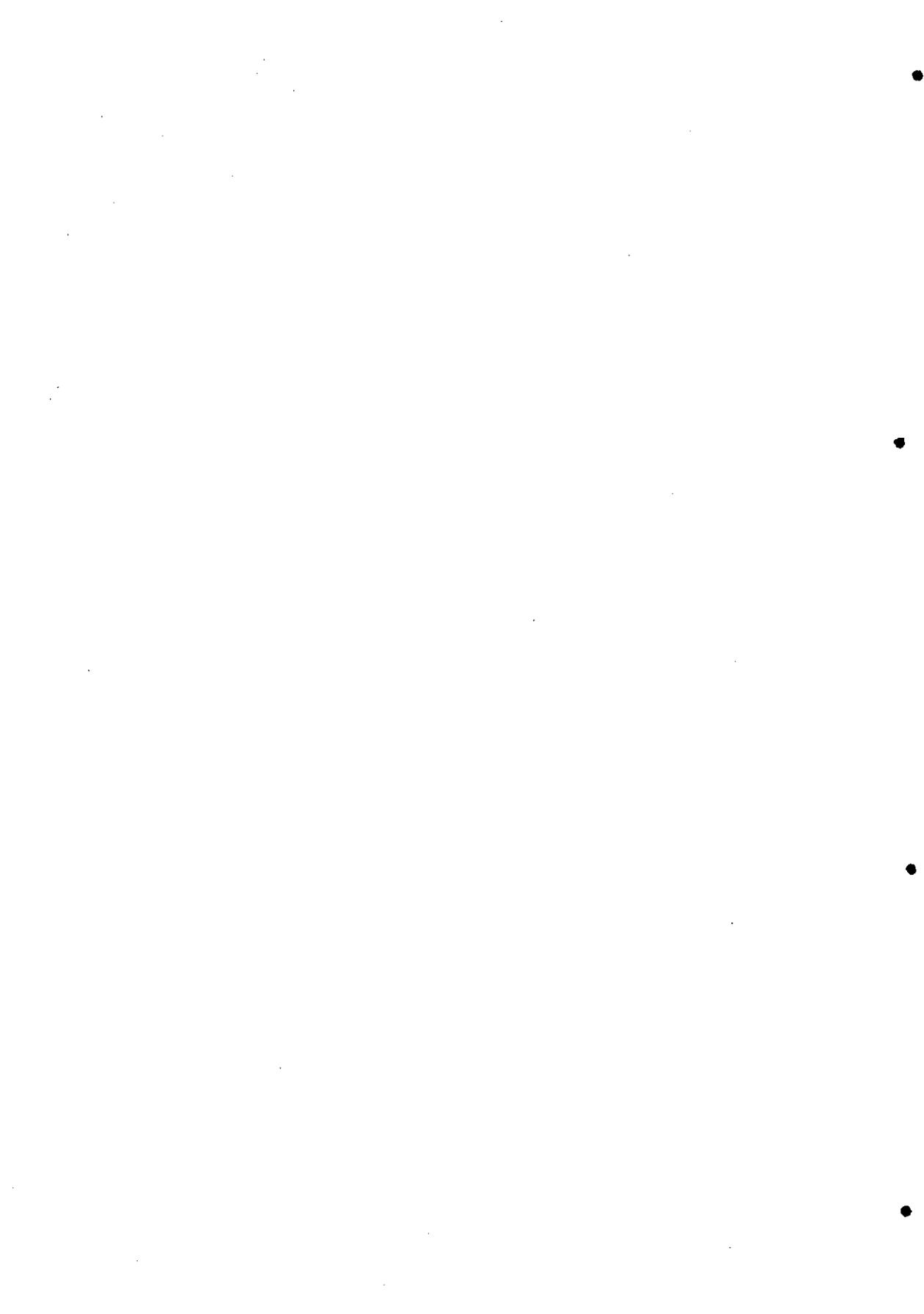
XOSÉ LUIS ARMESTO BARBEITO, Director do Departamento de Química Física e Enxeñería Química I da Universidade da Coruña,

CERTIFICA

que o Licenciado en Ciencias Químicas *Xosé Luis Barriada Pereira*, realizou neste Departamento, baixo a dirección do *Dr. Manuel E. Sastre de Vicente*, o traballo que, baixo o título **Equilibrio ácido-base de ácidos carboxílicos en medios salinos concentrados**, presenta para optar ao grao de Doutor en Química.

E para que así conste, expido e firmo a presente na Coruña, a 15 de Xuño do 2000.

Fdo. X.L. Armesto Barbeito





UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO QUÍMICA
FÍSICA E ENXEÑERÍA QUÍMICA I

Facultade Ciencias
Campus da Zapateira, s/n
15071 A Coruña
Teléfono 34 981 16 70 00
Fax 34 981 16 70 65

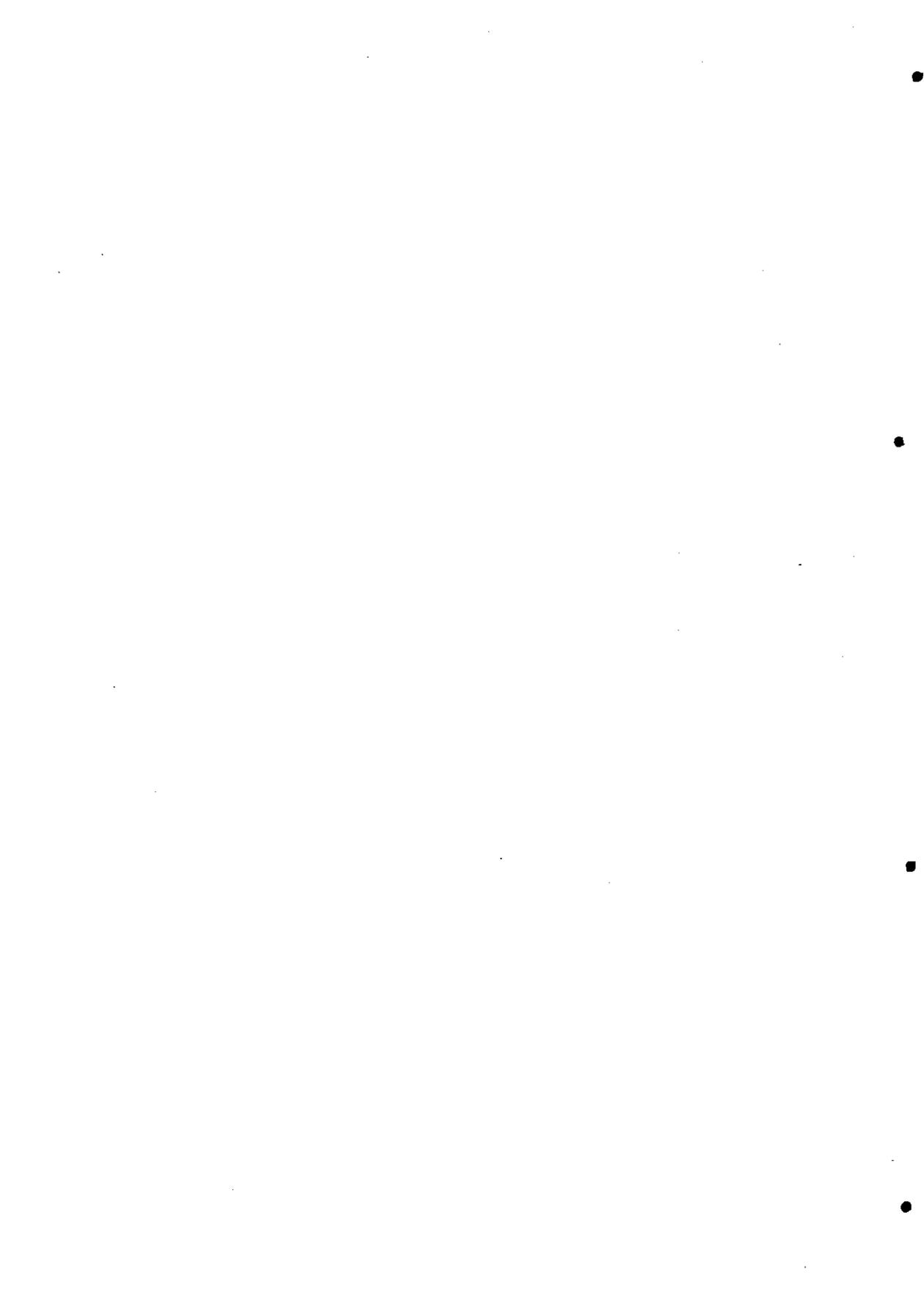
MANUEL E. SASTRE DE VICENTE, Catedrático de Química Física del Departamento de Química Física e Enxeñería Química I de la Universidad de A Coruña,

CERTIFICA

que el presente trabajo de investigación titulado **Equilibrio ácido-base de ácidos carboxílicos en medios salinos concentrados** ha sido realizado por el Licenciado en Ciencias Químicas **José Luis Barriada Pereira** en el Departamento de Química Física e Enxeñería Química I, Laboratorio de Electroquímica, y que, como Director del mismo, autorizo su presentación como Tesis Doctoral a fin de que pueda ser juzgada por el tribunal correspondiente.

Y para que así conste, expido y firmo la presente en A Coruña, a 15 de junio del 2000.

Fdo. D. M.E. Sastre de Vicente



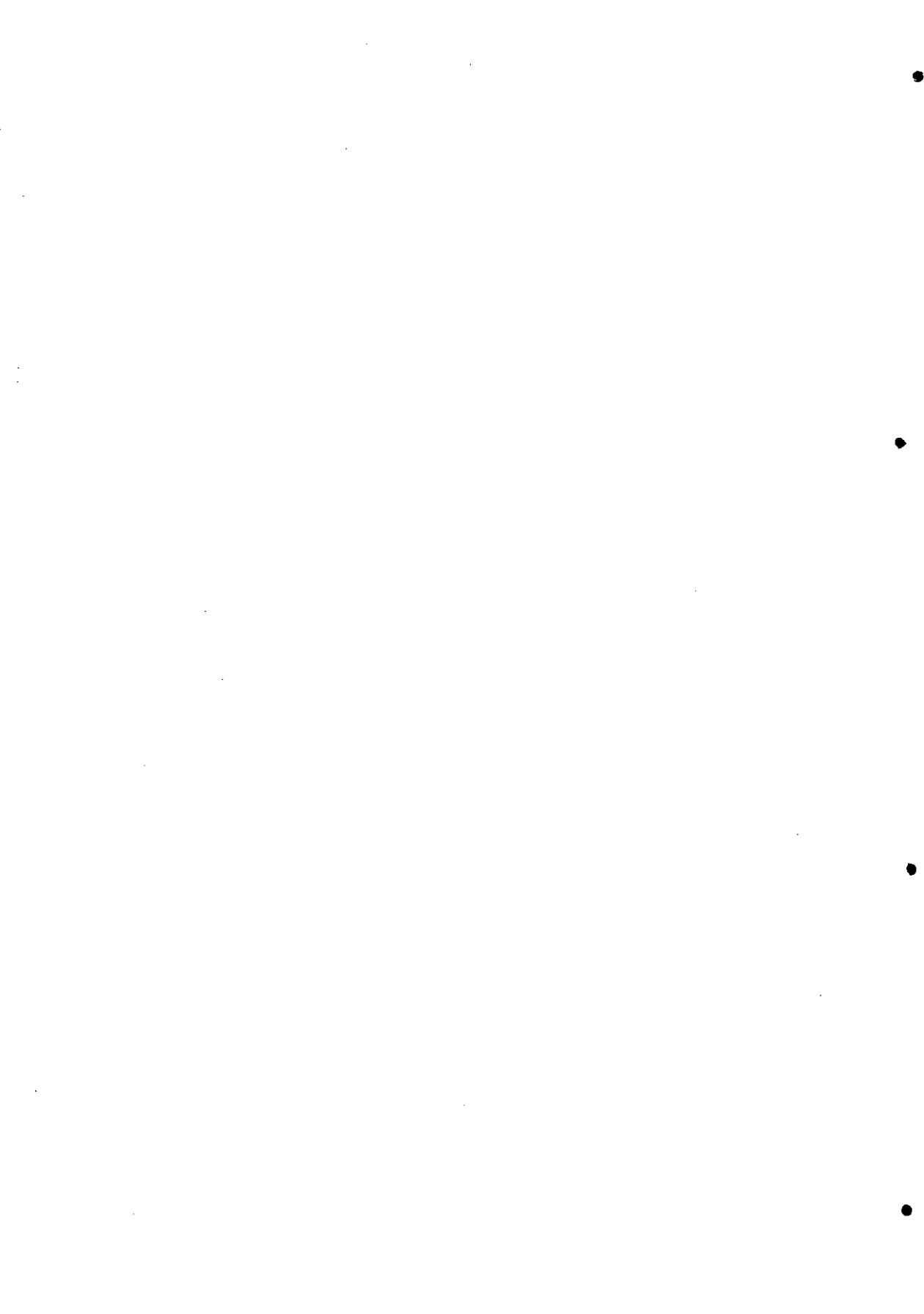
"...not all those who wonder are lost..."

("...ni todo el que anda errante está perdido...") El Señor de los Anillos.

*Frase aplicada a la química básica por Sir Harold W. Kroto, premio nobel
de Química en 1996.*

1998 National Congress and Young Researchers' Meeting.

Durham, Abril de 1998



Agradecimientos

Son muchas las personas a las que tengo que agradecer el que esta tesis haya podido realizarse. Es muy posible que alguna se me pase por alto, pero aun así me gustaría que supiesen que en verdad no me olvido de ellos. De verdad, muchas gracias.

Me gustaría dar las gracias:

En primer lugar, al Dr. Manuel E. Sastre de Vicente, por su inagotable espíritu de trabajo y creación de ideas que ha supuesto el pilar fundamental del trabajo de investigación desarrollado.

A los doctores Isabel Brandariz Lendoiro, Teresa Vilariño Barreiro y Roberto Herrero Rodríguez, por su constante apoyo tanto frente a problemas relacionados con la investigación, como otros de índole más cotidiana. He perdido la cuenta de la cantidad de apuros de los que me han sacado.

A los doctores Arthur K. Covington y Ritu Katakya y a la gente de la Universidad de Durham (Reino Unido) por permitirme desarrollar parte del trabajo presentado en esta memoria.

A Carlos, Luz, Carlitos, Pablo y Ricardo, por su compañía agradable durante las horas de trabajo en el laboratorio.

Al Dr. Xosé Luis Armesto Barbeito, por la ayuda ofrecida.

A mis padres, a Merce, a Agus y a toda mi familia, que siempre me han apoyado en todas las decisiones que he tomado.

A todos esos buenos amigos que siempre están para lo que haga falta, y con los que he pasado tan buenos momentos. En especial a Aurea, Pablo, Nuki, Iván, Nacho, Mos, Dani, Inés y Herminio tanto por su inestimable ayuda desinteresada como por los momentos de diversión compartidos.

A la gente de los laboratorios de la facultad, que siempre me han echado una mano cuando ha hecho falta. En especial a la gente de los laboratorios de Inorgánica, Física y Orgánica, a quienes en más de una ocasión he tenido que ir a molestar y me han recibido como a uno más del laboratorio.

Al Ministerio de Educación y Cultura, la Universidad de La Coruña y la Xunta de Galicia por la ayuda económica prestada.

Índice

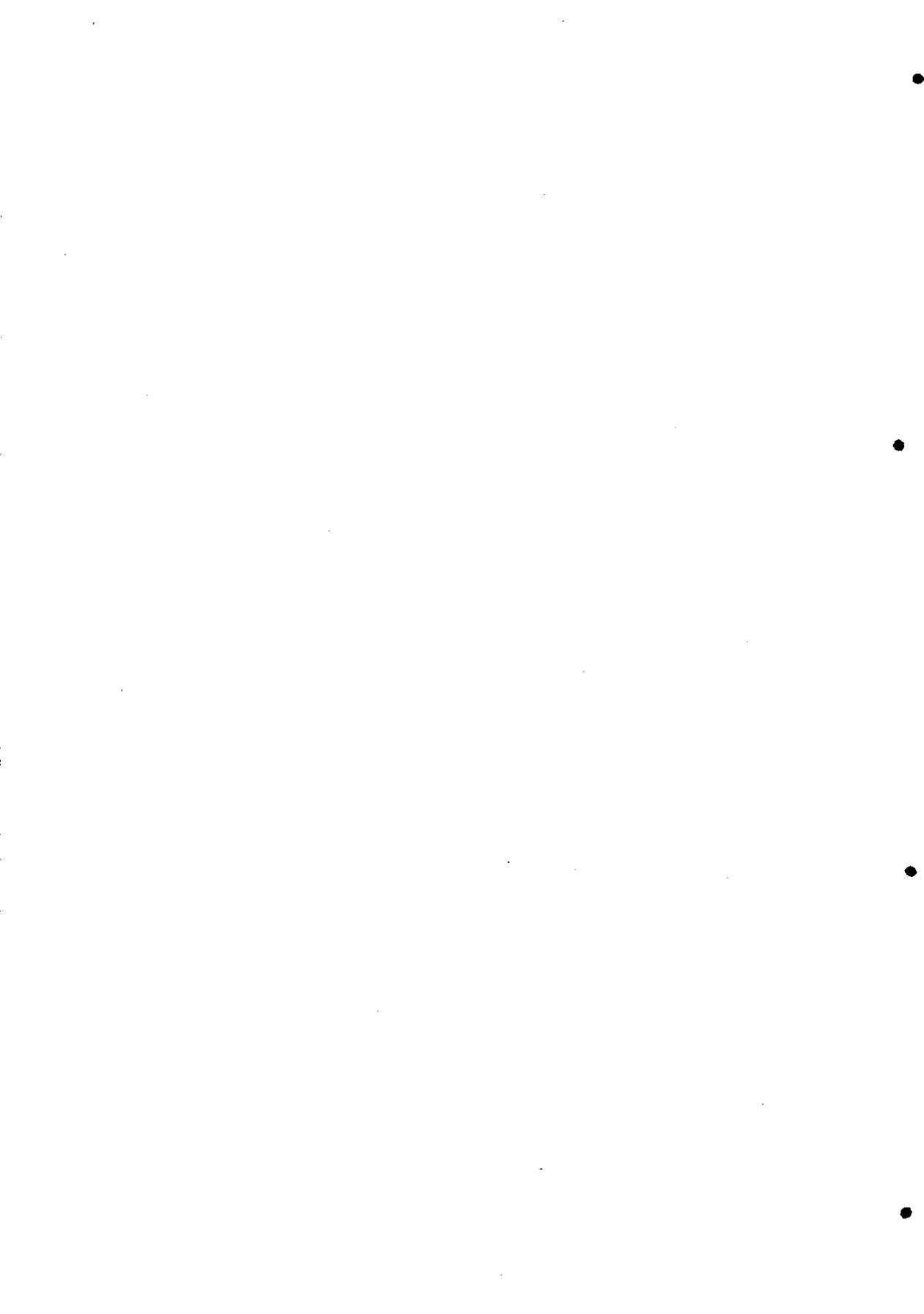
I. Introducción.....	1
II. Ácidos carboxílicos. Influencia de la fuerza iónica sobre la constante de equilibrio.....	5
II.1. Equilibrios de ionización.....	7
II.1.1. Equilibrio de ionización de un ácido carboxílico.....	9
II.1.2. Modelos semiempíricos de coeficiente de actividad.....	9
II.2. Experimental.....	15
II.2.1. Reactivos y aparatos.....	15
II.2.2. Calibrado del electrodo de vidrio.....	17
II.2.3. Valoraciones.....	20
II.3. Resultados y discusión.....	22
II.3.1. Aplicación de los modelos de coeficientes de actividad	24
II.3.2. Comparación del comportamiento del pK' en diferentes medios salinos.....	28
II.3.2.1. Constantes estequiométricas de ácidos carboxílicos en KNO_3	28
II.3.2.2. Constantes estequiométricas de ácidos carboxílicos en $NaCl$ y KCl	29
II.3.3. Representación de curvas experimentales a partir de resultados teóricos	36
II.3.4. Efecto del coeficiente de actividad de la especie neutra sobre un equilibrio de separación de cargas	40
II.3.5. Estudio del mínimo de la curva pK' vs I. Aspectos energéticos.....	42
II.3.5.1. Posición del mínimo.....	42
II.3.5.2. Aspectos energéticos en el mínimo	44
II.4. Bibliografía.....	48
III. La teoría MSA. Aplicación al equilibrio del ácido benzoico	55
III.1. Introducción	57

III.2. Resultados y discusión.....	62
III.2.1. Aplicación de la teoría MSA al equilibrio de disociación de ácidos carboxílicos	62
III.2.2. Estudio del equilibrio del ácido benzoico con la MSA	65
III.3. Bibliografía.....	71
IV. Coeficiente salting. El efecto de la fuerza iónica sobre la solubilidad de moléculas neutras.....	73
IV.1. Introducción	75
IV.1.1. Determinación de coeficientes salting mediante medidas de solubilidad ...	76
IV.1.2. Determinación de coeficientes salting mediante medidas de coeficiente de reparto	78
IV.1.3. Coeficiente de actividad de la especie neutra según las ecuaciones de Pitzer	79
IV.2. Resultados y discusión.....	80
IV.2.1. Medidas de solubilidad	80
IV.2.2. Medidas del coeficiente de reparto	85
IV.2.3. Linealidad entre escalas	87
IV.2.4. Cálculo de la porción no disociada de un ácido carboxílico	90
IV.3. Bibliografía.....	92
V. El electrodo de hidrógeno. Puesta a punto del sistema de medida. Aplicación a valoraciones de aminoácidos.....	95
V.1. Introducción.....	97
V.1.1. Mecanismo de funcionamiento del electrodo de hidrógeno	98
V.1.2. Características de los componentes del electrodo de hidrógeno	100
V.1.2.1. Tratamiento del gas hidrógeno.....	101
V.1.2.2. Características del metal del electrodo	104
V.1.2.3. Electrodo de plata/cloruro de plata.....	110
V.1.2.4. Limitaciones en la aplicabilidad del electrodo de hidrógeno.....	116
V.2. Experimental	118
V.2.1. Diseño de la célula	118
V.2.1.1. Modificaciones	120

V.2.2. Reactivos y aparatos	124
V.2.3. Determinación de constantes de equilibrio.....	125
V.3. Resultados y discusión	127
V.3.1. Calibrados	127
V.3.2. Valoraciones	129
V.3.3. Respuesta del electrodo de hidrógeno	135
V.4. Bibliografía	143
VI. La medida del pH. Aplicación del modelo de Pitzer en la estandarización del patrón tetraoxalato.....	149
VI.1. Introducción	151
VI.1.1. pH de una disolución patrón.....	155
VI.1.2. Escalas de pH	158
VI.1.3. Ampliación de la medida de pH a medios salinos concentrados	161
VI.1.4. Sistema tampón	162
VI.2. Experimental	163
VI.2.1. Reactivos y aparatos	163
VI.3. Resultados y discusión	165
VI.3.1. Determinación de la constante estequiométrica del ácido oxálico.....	165
VI.3.1.1. Calibrado del electrodo	165
VI.3.1.2. Determinación de la constante estequiométrica	166
VI.3.2. Medidas con electrodo de hidrógeno.....	168
VI.3.2.1. Cálculo iterativo	169
VI.3.2.2. Descripción del sistema	171
VI.3.2.3. Aplicación de las ecuaciones de Pitzer al tampón tetraoxalato	174
VI.3.2.4. Aplicación de la teoría de Guggenheim al tampón tetraoxalato.....	181
VI.4. Bibliografía	187
VII. Aminoácidos. Influencia de los parámetros experimentales sobre el pK.....	191
VII.1. Introducción.....	193
VII.1.1. Simulaciones teóricas.....	194
VII.2. Experimental.....	197

VII.3. Resultados y discusión	200
VII.3.1. Efecto producido por un error en el potencial formal	201
VII.3.2. Efecto producido por un error en la pendiente	203
VII.3.2.1. Comparación con el electrodo de hidrógeno	207
VII.3.3. Efecto debido a las concentraciones. Influencia del volumen final de la valoración sobre el pK_w	208
VII.4. Bibliografía	217
VIII. Electrodo selectivos de iones. Aplicación a la determinación de coeficientes de actividad y osmóticos	219
VIII.1. Introducción	221
VIII.1.1. Ciclodextrinas incorporadas en membranas de electrodos selectivos de iones amonio sustituidos	221
VIII.2. Experimental	223
VIII.3. Resultados y discusión	226
VIII.4. Bibliografía	237
IX. Conclusiones	241
X. Apéndices	247
X.1. Resultados de los calibrados de los electrodos de vidrio	249
X.2. Resultados obtenidos con el electrodo de hidrógeno	255
X.3. Resolución de una ecuación cúbica	259
X.4. Ácido clorhídrico de punto de ebullición constante	261

I. Introducción



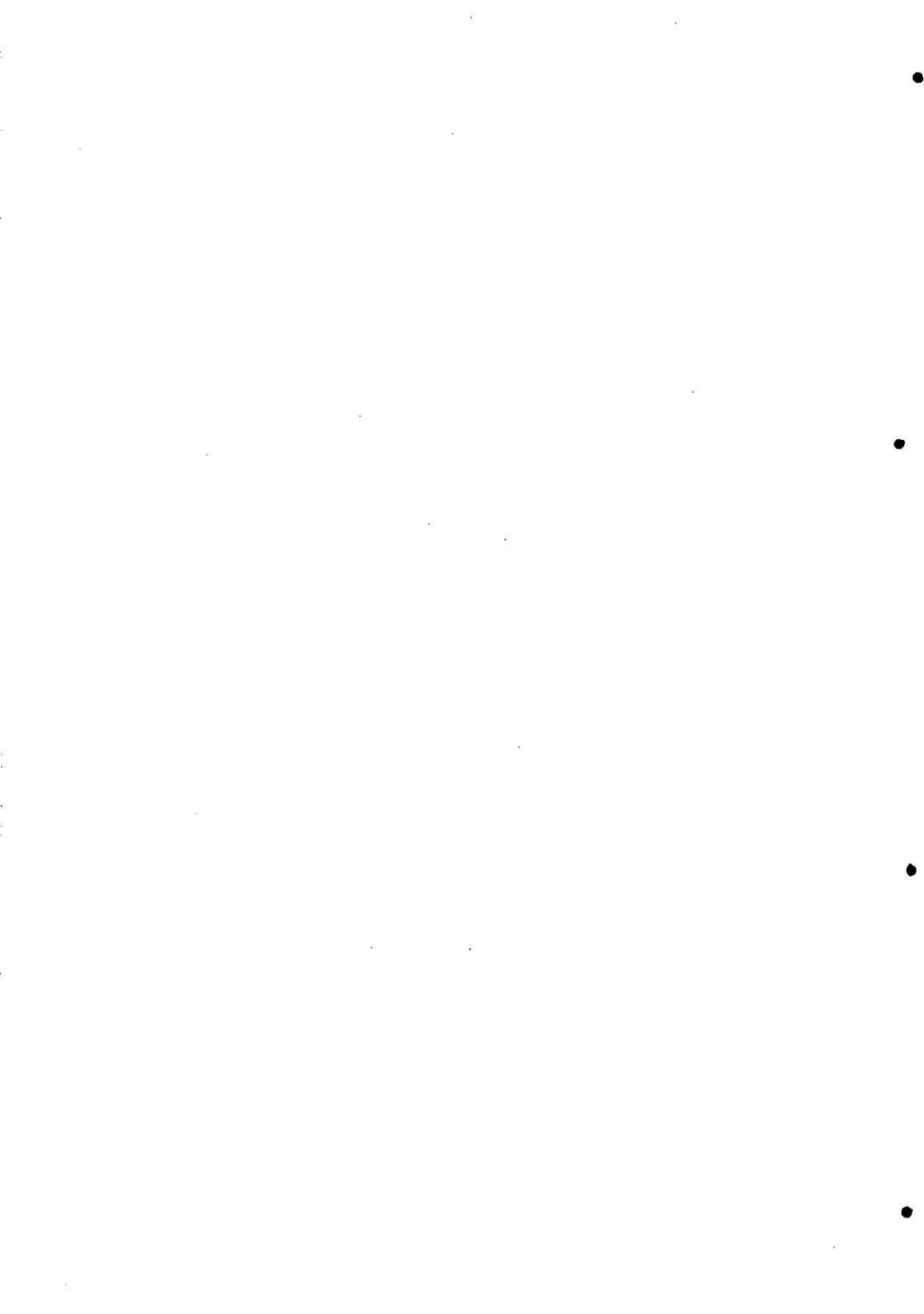
Es un hecho conocido que el grupo carboxílico desempeña en disolución acuosa un importante papel como función ácido-base elemental. Consecuentemente, desde un punto de vista fundamental, el estudio de todos los aspectos ligados a su termodinámica de protonación posee un claro interés. Además, desde un punto de vista medioambiental, los ácidos orgánicos han de considerarse al estudiar el impacto de las actividades humanas sobre el medio acuático. Así, por ejemplo, los modos fundamentales de complejación de los ácidos húmicos y fúlvicos se realizan a través de grupos carboxílicos y fenólicos. Por otra parte, los ácidos orgánicos están presentes de forma importante en muchos procesos geoquímicos como son la formación de suelos, desgaste de superficies, formación de poros, etc.

Desde un punto de vista experimental, la mayor parte de los resultados sobre los que se asienta el campo de la modelización de sustancias húmicas descansa en el estudio y análisis de datos de valoraciones ácido-base y de formación de complejos de iones metálicos. En este activo campo de investigación, todos los modelos han sido desarrollados fundamentalmente con el fin de examinar efectos del pH y de la composición salina y fuerza iónica, magnitudes consideradas de gran relevancia. En este sentido, y como paso previo al estudio de sistemas ácido-base más complejos, los resultados que puedan obtenerse del estudio de solutos de bajo peso molecular y estructura química conocida puede resultar de considerable interés para comprender las propiedades electrostáticas de moléculas complejas en medios salinos complejos como son las

aguas naturales.

El trabajo que se describe en la presente memoria se plantea, en consecuencia, desde una doble perspectiva: por un lado tratar de cubrir la laguna existente en la bibliografía sobre el estudio de la química ácido-base de distintos ácidos carboxílicos en medios salinos concentrados; dicho estudio, habida cuenta de la experiencia adquirida por nuestro grupo en los últimos años, se aborda desde una perspectiva teórica muy amplia, empleando tanto modelos semiempíricos como los de Pitzer o Guggenheim, que describen los datos en términos de interacciones específicas, como la teoría MSA, que desde una filosofía distinta, nos conduce a la estimación del tamaño de los distintos ácidos en diferentes disoluciones salinas. Por otra parte, y como complemento de la técnica experimental potenciométrica habitualmente utilizada por nuestro grupo, empleando electrodos de vidrio comerciales, se ha incorporado a nuestro laboratorio una "nueva" metodología experimental: la potenciometría con electrodos de hidrógeno, referencia última en Electroquímica. Tal incorporación ha supuesto la puesta a punto, incluido el diseño y construcción de las células, del equipo de medida y su posterior aplicación al estudio de la estandarización de la medida del pH para el sistema tetraoxalato, en colaboración con los Profs. A. K. Covington y R. Kately de las Universidades de Newcastle y Durham, respectivamente. Finalmente, en la Universidad de Durham se completaron los estudios en el campo de la potenciometría con la utilización de electrodos selectivos de iones para la determinación de la actividad de diferentes iones amonio sustituidos, tal y como se describe en el último capítulo de esta memoria.

II. Ácidos carboxílicos.
Influencia de la fuerza iónica
sobre la constante de equilibrio



II.1. Equilibrios de ionización

Los ácidos carboxílicos, constituyen, junto con las aminas y los aminoácidos, los grupos ácido-base fundamentales, característicos de muchas sustancias orgánicas. Como es obvio, no son los únicos, pero entre los tres abarcan un espectro importante de equilibrios ácido-base que pueden darse en disolución^{1,2}.

Las aminas constituyen el ejemplo de un equilibrio isoculombico; tal y como su nombre indica, en este tipo de equilibrios la carga neta de productos y reactivos es la misma:



Los aminoácidos representan el equilibrio de una especie zwitteriónica (por lo general una especie que se comporta como una molécula neutra, pero que en su estructura presenta una separación de carga) que en el equilibrio genera especies cargadas:



Los ácidos carboxílicos, finalmente, representan el ejemplo típico de una molécula neutra, que no presenta separación de carga en su estructura, que en disolución se encuentra en equilibrio con dos iones, originados como

consecuencia de una separación neta de carga:



En este último equilibrio se produce, por lo general, una gran variación en la estructura del agua como consecuencia de la migración de moléculas del disolvente entre el seno de la disolución y la esfera de coordinación de las especies iónicas. En el caso del equilibrio isoculombico esta variación es mínima. Para el caso del equilibrio en el que se encuentra presente una especie zwitteriónica, el comportamiento depende de la separación de las cargas en esta especie, variando entre un equilibrio isoculombico y un equilibrio de separación de cargas¹.

El comportamiento y propiedades de los ácidos carboxílicos ha sido objeto de un número elevado de estudios a lo largo de los años³⁻²³. Sin embargo, muy pocos trabajos se han centrado en el estudio sistemático de la constante estequiométrica de equilibrios ácido-base en función de la fuerza iónica del medio²⁴⁻³⁹. Con más frecuencia se encuentran trabajos en los que se tabula la constante termodinámica o bien se calcula el valor de la constante estequiométrica en un determinado medio y a un valor aislado de la fuerza iónica⁴⁰⁻⁴⁴. El desarrollo de teorías de modelización de coeficientes de actividad de especies iónicas ha fomentado el interés por los estudios de disociación en medios de distinta composición salina y amplios intervalos de fuerza iónica. Este hecho se debe a que constituyen un método relativamente sencillo de determinar parámetros de interacción específica entre iones (por lo general, carboxilato-cación) que no se encuentran tabulados, salvo contadas excepciones, en trabajos clásicos sobre coeficientes de actividad⁴⁵⁻⁵⁰. Este tipo de estudios, en medios iónicos sencillos, con concentraciones perfectamente conocidas, permite la modelización de situaciones más complejas, tales como las que pueden darse en medios naturales.

II.1.1. Equilibrio de ionización de un ácido carboxílico

De manera esquemática, el equilibrio de ionización de un ácido carboxílico, representado genéricamente como AH , se puede expresar según la ecuación:



donde A^- representa el carboxilato correspondiente al ácido AH .

La constante correspondiente a dicho equilibrio se formula como:

$$K^T = \frac{a_{A^-} a_{H^+}}{a_{AH}} = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \frac{\gamma_{A^-} \gamma_{H^+}}{\gamma_{AH}} = K^* \cdot Q(\gamma) \quad (II.5)$$

donde a_i representa la actividad de la especie i . K^* es la constante estequiométrica, es decir, el cociente de concentraciones de las especies en el equilibrio, y $Q(\gamma)$ representa el cociente de coeficientes de actividad.

La utilización de un modelo teórico que permita expresar el coeficiente de actividad de cada una de las especies presentes en el equilibrio posibilita la evaluación del cociente $Q(\gamma)$, y mediante un proceso de extrapolación calcular, además, el valor correspondiente a la constante termodinámica. Por lo general, el cociente de coeficientes de actividad engloba uno o más términos desconocidos (por ejemplo, el coeficiente salting de la especie neutra AH y los parámetros de interacción carboxilato-catión). Por tanto, en el proceso de modelización, es necesario realizar un ajuste, en el mejor de los casos lineal, para evaluar los términos desconocidos junto con el pK termodinámico^{33,51-62}.

II.1.2. Modelos semiempíricos de coeficiente de actividad

Con anterioridad a 1923, los coeficientes de actividad de las especies iónicas en disolución fueron descritos mediante ecuaciones totalmente empíricas.

En 1923, Debye y Hückel², utilizando una aproximación lineal de la ecuación de Poisson–Boltzmann, calcularon la expresión teórica del coeficiente de actividad iónico medio de un electrolito, la conocida ley límite de Debye–Hückel, que se ajustaba al comportamiento experimental observado, aunque sólo en condiciones de alta dilución². Posteriormente, los mismos autores efectuaron una corrección a la ley límite teniendo en cuenta la distancia de aproximación entre iones, especificada mediante el parámetro del radio iónico, dando lugar a lo que se conoce como ley extendida de Debye–Hückel. Algunos años más tarde, Guggenheim⁵⁰ propuso un nuevo modelo de coeficiente de actividad que aunaba la teoría de Debye–Hückel con la expresión empírica que había sido introducida por Brønsted con anterioridad a los desarrollos teóricos de Debye–Hückel^{63,64}. De esta manera, el término universal propuesto por Brønsted, que englobaba las interacciones de largo alcance, quedaba representado mediante la ley extendida de Debye–Hückel, añadiéndose al modelo, un término adicional dependiente linealmente de la concentración, que recogía las contribuciones no coulombianas de corto alcance. El modelo de coeficiente de actividad propuesto por Guggenheim para una mezcla de electrolitos es:

$$\log \gamma_{c,a} = -Az_c |z_a| \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{2\nu_+}{\nu_+ + \nu_-} \sum_{a'} B_{c,a'} m_{a'} + \frac{2\nu_-}{\nu_+ + \nu_-} \sum_{c'} B_{c',a} m_{c'} \quad (\text{II.6})$$

donde A corresponde al valor de la pendiente de la ley límite de Debye–Hückel, 0.509 a 25 °C en disoluciones acuosas, z_i es la carga de la especie i , ν_+ y ν_- el número de cationes (c) y aniones (a) por molécula de electrolito, m_i la concentración molal de la especie i y $B_{i,j}$ se corresponde con el parámetro de interacción específica entre los iones i y j . En la teoría propuesta por Guggenheim, este parámetro tiene un valor cero cuando ambos iones son del mismo signo. I es la fuerza iónica del medio, definida como:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (\text{II.7})$$

El modelo propuesto por Guggenheim no es suficiente para poder expresar

la constante estequiométrica en función de la fuerza iónica, ecuación (II.5), ya que falta incluir el coeficiente de actividad de la especie neutra. Con mucha frecuencia^{65,66}, el coeficiente de actividad de las especies neutras se considera la unidad, y no se tiene en cuenta en ningún tipo de cálculo. Sin embargo, ya desde hace mucho tiempo, se sabe que la actividad de una especie neutra en una disolución electrolítica depende de la concentración del propio electrolito^{3,46,67-71}. Los primeros estudios relacionados con este tema fueron realizados por Setschenow a finales del siglo pasado. Con posterioridad hay que destacar los trabajos clásicos de Long y McDevit⁶⁸ y de Randall y Failey⁶⁷. En dichas publicaciones, se propone una relación lineal entre el logaritmo del coeficiente de actividad del no electrolito y la concentración del electrolito soporte. Este tipo de relación es esencialmente empírica y no existe un amplio desarrollo teórico sobre el tema, con la excepción de la teoría de Debye-McAuley que no consigue predecir de manera exacta los resultados experimentales, presentando muchas excepciones⁴⁰.

Utilizando una relación tipo Setschenow para el coeficiente de actividad de la especie AH en una disolución que contiene el electrolito MX :

$$\log \gamma_{AH} = 2\lambda_{N,MX} I \quad (\text{II.8})$$

donde $\lambda_{N,MX}$ es el coeficiente salting de la especie neutra AH en el electrolito MX , es posible expresar la constante estequiométrica del equilibrio, ecuación (II.5), en función del modelo de ajuste según las ecuaciones (II.6) y (II.8), o mejor aun el pK correspondiente a la ecuación (II.5):

$$pK^* = pK^T - \frac{2A\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}} + BI \quad (\text{II.9})$$

donde

$$B = 2(B_{M,A} + B_{H,X} - \lambda_{N,MX}) \quad (\text{II.10})$$

El producto de las cargas de los iones es igual a la unidad dado que el

trabajo descrito en la presente memoria se ha realizado en todo momento con electrolitos 1:1.

En la ecuación (II.9) se tienen en cuenta las condiciones experimentales que se suelen emplear en la determinación de constantes estequiométricas: comúnmente se añade un exceso de electrolito inerte, respecto al ácido o base para el cual se está determinando su pK . El principal motivo de aplicación de este método se debe a la dependencia del coeficiente de actividad de las especies en disolución con la concentración de los iones presentes, ecuaciones (II.6) y (II.8). Cuando existe un exceso importante de electrolito soporte en el medio, la variación en los coeficientes de actividad va a ser muy pequeña debido a que no van a producirse grandes modificaciones en la fuerza iónica, ya que la mayor contribución a la misma procede del propio electrolito soporte, el cual, supuesto inerte, no interviene en ningún tipo de equilibrio y, por tanto, su concentración, muy superior a la de las restantes especies, permanece en todo momento constante.

Existe una pequeña discrepancia entre las ecuaciones (II.6) y (II.9). En el término correspondiente a la ley extendida de Debye-Hückel aparece en el denominador de la segunda ecuación un factor de 1.5 que multiplica a la raíz de la fuerza iónica. Inicialmente Guggenheim propuso que este factor era 1, ecuación (II.6), sin embargo años más tarde él mismo sugirió que debería ser un parámetro más del ajuste, lo que requeriría por tanto, un ajuste no lineal. Otros autores sugieren que el valor 1.5 proporciona mejores resultados⁷², por lo que se utilizó este valor en la ecuación de ajuste empleada.

Con posterioridad, se han ido desarrollando modelos más complejos para describir el coeficiente de actividad de electrolitos. Entre ellos, los más conocidos corresponden a los modelos de Scatchard, desarrollado hacia los años 60, y el de Pitzer, en los años 70.

La expresión para el pK estequiométrico de un ácido carboxílico en presencia de un electrolito MX según el modelo de Scatchard⁷² es:

$$pK^* = pK^T - \frac{2A\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}} + J_1 I + J_2 I^2 \quad (\text{II.11})$$

donde J_1 y J_2 son dos parámetros de ajuste que engloban términos de interacción específica entre los iones presentes en la disolución.

$$J_1 = \frac{1}{\ln 10} [a_{AH}^{(1)} + a_{MX}^{(1)} + b_{AH,MX}^{(0,1)} - \lambda_{N,MX}] \quad (\text{II.12})$$

$$J_2 = \frac{1}{\ln 10} \left[\frac{1}{2} a_{AH}^{(2)} + a_{MX}^{(2)} + \frac{1}{2} b_{AH,MX}^{(0,2)} + \frac{1}{2} b_{AH,MX}^{(1,2)} \right] \quad (\text{II.13})$$

Por comodidad, el coeficiente de actividad de la molécula neutra se ha expresado como:

$$\ln \gamma_N = \lambda_{N,MX} I \quad (\text{II.14})$$

Si se utiliza el modelo de Pitzer⁴⁶, la expresión para el pK^* es la siguiente:

$$pK^* = pK^T + \frac{2}{\ln 10} f^T + H_1 I + H_2 g + \frac{2}{\ln 10} \beta_{M,X}^1 I e^{-2\sqrt{I}} \quad (\text{II.15})$$

donde:

$$f^T = -0.391 \left[\frac{\sqrt{I}}{1+1.2\sqrt{I}} + \frac{2}{1.2} \ln(1+1.2\sqrt{I}) \right] \quad (\text{II.16})$$

$$g = \left[1 - (1+2\sqrt{I}) e^{-2\sqrt{I}} \right] \quad (\text{II.17})$$

$$H_1 = \frac{2}{\ln 10} (\beta_{H,X}^0 + \beta_{M,A}^0 - \lambda_{N,MX}) \quad (\text{II.18})$$

$$H_2 = \frac{1}{\ln 10} (\beta_{H,X}^1 + \beta_{M,A}^1 - \beta_{M,X}^1) \quad (\text{II.19})$$

En la ecuación correspondiente al modelo de Pitzer, ecuación (II.15), se ha utilizado la expresión propuesta por Pitzer para el coeficiente de actividad de un no electrolito en presencia de una sal⁴⁵:

$$\ln \gamma_{AH} = 2\lambda_{N,MX} I \quad (\text{II.20})$$

El modelo de Pitzer se utiliza profusamente en la actualidad, debido a su, en principio, amplio intervalo de aplicación, 6 mol·kg⁻¹ o incluso más. En las ecuaciones desarrolladas por Pitzer, se emplean explícitamente expresiones del coeficiente de actividad de un ion individual, de forma que en una disolución, conociéndose las especies presentes, es posible escribir el coeficiente de actividad de la especie objeto de estudio en función de la concentración de las restantes especies, de la fuerza iónica y de los distintos parámetros de interacción entre ellas. En la bibliografía se encuentran tabulados un número elevado de parámetros obtenidos, en su gran mayoría a partir, de disoluciones de electrolitos sencillos o de mezclas binarias. Una de las carencias del modelo propuesto por Pitzer es que casi no se han calculado parámetros de interacción de especies relativamente complejas (la mayor parte de los parámetros tabulados corresponden a electrolitos inorgánicos). Adicionalmente, la complejidad de las expresiones utilizadas, da lugar en muchas ocasiones a funciones de ajuste de difícil manejo^{65,66,73,74}.

Además de los modelos anteriormente descritos, los cuales no dejan de ser extensiones de la ley de Debye-Hückel, existen más formas de abordar el cálculo del coeficiente de actividad de un electrolito. Un modelo desarrollado a principios de siglo⁴⁶ y que ha sido utilizado en varios trabajos^{2,24,25,61}, es el modelo de *cuasi-red*. En este modelo se supone que los iones en disolución se comportan como si estuviesen distribuidos en una red cristalina en el seno de la disolución. El coeficiente de actividad iónico medio de un electrolito según el modelo de *cuasi-red*, presenta una dependencia con la raíz cúbica de la fuerza

iónica:

$$\log \gamma_{\pm} = -a\sqrt{I} + BI \quad (\text{II.21})$$

donde a y B son dos constantes que dependen del electrolito.

Si el coeficiente de actividad de la especie neutra se representa según la ecuación (II.8), el pK estequiométrico expresado utilizando el modelo de *cuasi-red* es:

$$pK^* = pK^T - 2a\sqrt{I} + CI \quad (\text{II.22})$$

donde:

$$C = 2(B - \lambda_N) \quad (\text{II.23})$$

A diferencia de los modelos anteriores, en el modelo de *cuasi-red*, la fuerza iónica se expresa en unidades de molaridad, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

II.2. Experimental

II.2.1. Reactivos y aparatos

En la tabla II.1 se recogen los aparatos y reactivos utilizados en la determinación de las constantes de equilibrio estudiadas.

Para evitar una carbonatación excesiva de la disolución de KOH, se prepararon pequeñas cantidades de la misma. De esta forma, fue necesario reponerla con relativa frecuencia. Las disoluciones de ácidos carboxílicos se prepararon por pesada directa. Para cada disolución se pesó la cantidad adecuada de electrolito para ajustar la fuerza iónica. Dada la proporción del ácido carboxílico respecto al electrolito soporte utilizado, la ionización de aquel no ha

sido tenida en cuenta en la fuerza iónica total.

Tabla II.1

Reactivos y aparatos utilizados en la determinación potenciométrica de constantes de equilibrio

Reactivos	
Base	Hidróxido potásico en lentejas MERCK p.a.
Patrón primario	Biftalato potásico CARLO ERBA p. a.
Ácido	Ácido clorhídrico MERCK p.a. 37% $\rho = 1.186$
Electrolito soporte	Nitrato potásico MERCK p.a.
Ácidos carboxílicos	Benzoico ALDRICH reactivo ACS 2-clorobenzoico ALDRICH >98% 3-nitrobenzoico ALDRICH >99% Acético glacial MERCK p.a. Cloroacético MERCK para síntesis >99% Fenilacético MERCK para síntesis >99%
Gas inerte	N ₂ C55
Aparatos	
Electrodos	Electrodos combinados RADIOMETER [®] de membrana de vidrio GK2401C con referencia interna y externa de Ag/AgCl saturada de KCl.
pH-metro	CRISON [®] micropH 2002
Microbureta automática	CRISON [®] microBU 2031 Jeringa HAMILTON de 2.5 mL
Termostato	POLYSCIENCE [®] 911 NBE HAAKE [®] D1-L
Purificación del agua	Sistema MILLIPORE-MILLIQ
Ordenador	PC con procesador 486

El pH-metro, al que van conectados el electrodo combinado, la sonda de temperatura y la microbureta automática se conectan a un PC que registra los datos de temperatura, potencial y volumen añadido. De acuerdo con los datos de potencial que se van midiendo de forma continua a lo largo de la valoración, el programa **ALIA**⁷⁵ controla las adiciones de volumen de la disolución valorante.

II.2.2. Calibrado del electrodo de vidrio

El calibrado⁷⁶⁻⁷⁸ se realiza añadiendo volúmenes conocidos de ácido fuerte sobre un volumen conocido de disolución de electrolito⁵¹ soporte en la célula termostataada^{53,57,60,79}. Ambas disoluciones, ácido fuerte y electrolito soporte, tienen idéntica fuerza iónica. Tras cada adición de ácido se registra el potencial medido por el *pH*-metro. La concentración de protones después de añadir ácido viene dada por la siguiente ecuación:

$$[H^+] = \frac{c_a \cdot v}{V_o + v} \quad (\text{II.24})$$

donde c_a es la concentración del ácido, v es el volumen de ácido añadido y V_o es el volumen inicial de disolución de electrolito (40 mL en las células empleadas).

La ecuación que relaciona el potencial medido en el calibrado con la concentración de protones es⁸⁰:

$$E = E' + p \log[H^+] \quad (\text{II.25})$$

donde E es el potencial medido, E' es el potencial formal y p es la pendiente de Nernst, cuyo valor teórico a 25 °C es 59.16 mV.

El potencial formal engloba a su vez varias contribuciones: los potenciales estándar de los electrodos de Ag/AgCl interno y externo, el potencial de unión líquida y el potencial de membrana. Además incluye también el producto $p \log \gamma_H$ que en las condiciones experimentales utilizadas, exceso de electrolito inerte, es una constante.

El potencial de membrana varía con relativa rapidez debido a efectos de asimetría, por lo que el calibrado del electrodo se hace esencial para verificar que no ha habido variación o, en el caso de haberla, tenerla en cuenta^{81,82}.

Mediante un ajuste lineal, E vs $\log [H^+]$, es posible conocer E' a cada valor aislado de fuerza iónica. Además, se puede comprobar la respuesta del electrodo a partir del valor de la pendiente p ^{52,82-84}, ver apéndice X.1. El ajuste se realiza en

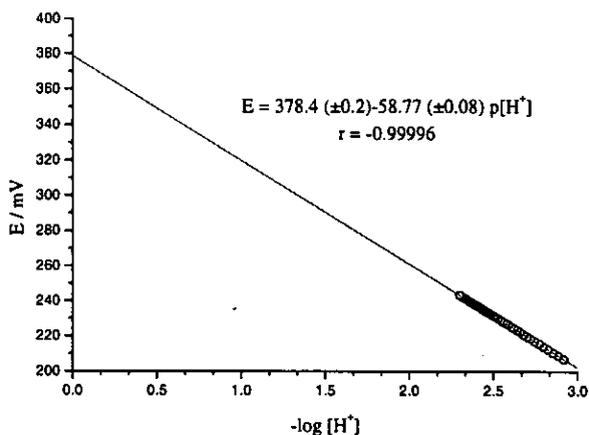
el intervalo de $-\log [H^+]$ comprendido entre 2.3 y 2.9⁸⁰.

El valor E' determinado en el calibrado se utiliza posteriormente, junto con los datos de una valoración, en el programa de optimización de constantes MINIQAD⁸⁵ para poder efectuar el cálculo de la constante estequiométrica. La precisión en el valor de E' es un factor muy importante ya que pequeñas oscilaciones del mismo producen grandes cambios en la constante optimizada, tal y como veremos más adelante.

El principal problema para el cálculo de E' lo constituye el intervalo de $p[H^+]$ en el que se ajusta la ecuación (II.25). Al tratarse de un intervalo muy pequeño, la extrapolación para el cálculo de E' se ve seriamente afectada por un valor erróneo de la pendiente. Por este motivo en cada calibrado no sólo se comprueba que no varía significativamente el valor extrapolado, sino que además se tiene en cuenta el valor de la pendiente obtenida. Por lo general las oscilaciones más grandes se observan en los calibrados iniciales después de un período en el que el electrodo no se ha utilizado o bien cuando se cambia el electrolito soporte.

Figura II.1

Ejemplo de calibrado obtenido con electrodo de vidrio

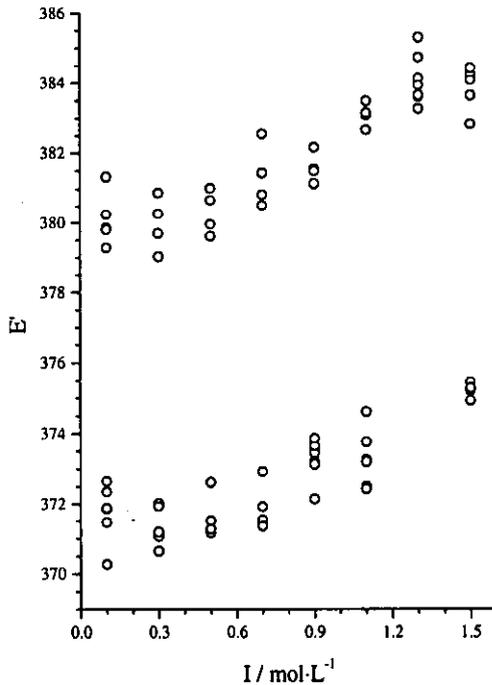


En la figura II.1 se puede ver que la zona de ajuste corresponde a un margen muy estrecho de $p[H^+]$ y que la extrapolación hasta el punto de intersección con el eje de ordenadas está sujeto a un gran error en función de la pendiente que adopte la representación.

El calibrado se ha de realizar no sólo para cada electrodo en particular sino que además ha de ser controlando a lo largo del periodo de tiempo que duran las valoraciones, puesto que aunque su variación no es importante en unas cuantas semanas, si se puede apreciar un cambio en un periodo de meses, tal y como se pone de manifiesto en la figura II.2, correspondiente al calibrado de un mismo electrodo y con una diferencia de siete meses.

Figura II.2

Ejemplo de variación con el tiempo del potencial formal del electrodo. Electrolito KNO_3 y $T = 25^\circ C$



II.2.3. Valoraciones

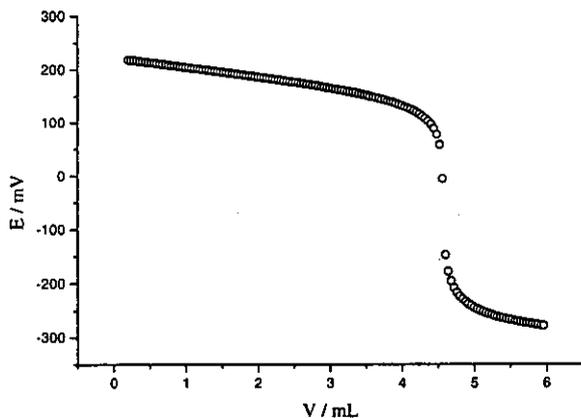
Inicialmente en la célula de trabajo se empezó con 40 mL de una disolución del ácido carboxílico $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a una determinada fuerza iónica, ajustada mediante la adición de la cantidad requerida de electrolito inerte⁷⁶⁻⁷⁸, en este caso KNO_3 . A esta disolución se añadió la disolución de $\text{KOH } 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a la misma fuerza iónica. Las valoraciones, al igual que los calibrados, se realizaron en células termostatadas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y durante toda la valoración se hizo burbujear N_2 , de esta forma se consigue un doble efecto, eliminar el CO_2 disuelto y al mismo tiempo homogeneizar la disolución.

Los datos E , v , E' , concentraciones de reactivos, temperatura, volumen inicial, equilibrios existentes y un valor aproximado de las constantes de estos equilibrios se introdujeron en forma de fichero en el programa MINQUAD, que calcula, mediante un algoritmo de minimización, el valor refinado de las constantes. Generalmente, de los datos de la valoración que se suministra al programa se excluyen los correspondientes al punto de equivalencia y los que se encuentran en sus proximidades, dado que son los que presentan un mayor error debido a que cambios pequeños de concentración producen cambios muy bruscos de potencial. El aspecto típico de una curva de la valoración potenciométrica de un ácido monoprótico se representa en la figura II.3.

Los datos que se obtienen antes del punto de equivalencia son suficientes para calcular la constante de equilibrio, pero siempre se realizaron las valoraciones hasta después de pasar el mencionado punto, para así comprobar que las concentraciones de la base y el ácido carboxílico se mantenían constantes. Mediante la diferenciación numérica de los datos de la valoración es posible calcular las concentraciones de las disoluciones y así comprobar si han sufrido algún tipo de modificación con el tiempo.

Figura II.3

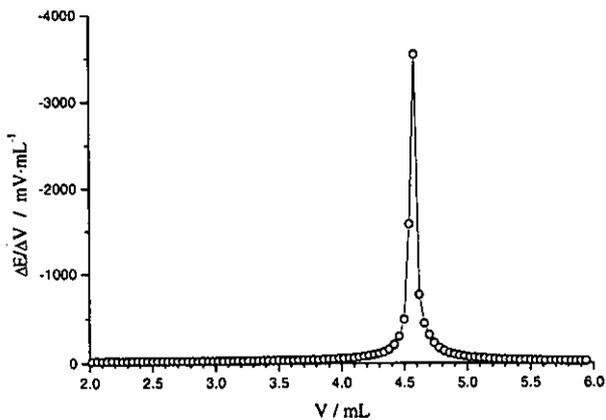
Ejemplo de una valoración de ácido 3-nitrobenzoico con KOH



La curva típica de una representación de la primera derivada numérica de una valoración aparece representada en la figura II.4.

Figura II.4

Derivada numérica de una valoración de ácido 3-nitrobenzoico con KOH



II.3. Resultados y discusión

Los valores de pK estequiométrico fueron calculados utilizando los datos procedentes de cada valoración a un valor determinado de fuerza iónica mediante el programa MINQUAD. Inicialmente todas las disoluciones fueron preparadas de forma que su concentración, expresada en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, era exactamente conocida. Sin embargo, dado que los modelos de ajuste utilizados, salvo el de *cuasi-red*, se encuentran expresados en la escala de molalidad, es necesario tener en cuenta el cambio entre una escala y otra, el cual se lleva a cabo utilizando la siguiente ecuación^{59,60,69,79,82,84,86}:

$$pK_m^* = pK_c^* + \log(c/m) \quad (\text{II.26})$$

donde c representa la concentración en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y m la concentración en $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. La conversión entre una y otra escala hay que hacerla empleando la densidad de la disolución. Teniendo en cuenta que el ácido carboxílico se encuentra en una concentración muy baja respecto al electrolito inerte, su contribución a la variación de la densidad se puede despreciar y, en consecuencia, se pueden utilizar los valores de densidad de disoluciones del electrolito inerte, en este caso KNO_3 . La conversión entre c y m se realizó utilizando la siguiente ecuación⁸⁴:

$$m = 7.1923 \cdot 10^{-4} + 0.99627c + 0.046610c^2 \quad (\text{II.27})$$

En las tablas II.2 y II.3 aparecen recogidos los pK estequiométricos obtenidos para los seis ácidos carboxílicos estudiados en KNO_3 y a $25\text{ }^\circ\text{C}$. La primera tabla recoge los valores en concentración molar y la segunda en concentración molal.

Tabla II.2

pK^* experimental en escala molar obtenido para los ácidos benzoico, 3-nitrobenzoico, 2-clorobenzoico, acético, cloroacético y fenilacético en KNO_3 a 25 °C

c (KNO_3)	Benzoico	3-nitrobenzoico	2-clorobenzoico	Acético	Cloroacético	Fenilacético
0.10	4.017 (0.008)	3.300 (0.017)	2.756 (0.008)	4.566 (0.006)	2.640 (0.011)	4.109 (0.004)
0.25	3.968 (0.002)	—	—	—	—	—
0.30	3.957 (0.007)	3.229 (0.030)	2.670 (0.001)	4.511 (0.010)	2.618 (0.001)	4.070 (0.001)
0.35	3.956 (0.001)	—	—	—	—	—
0.50	3.968 (0.010)	3.249 (0.015)	2.664 (0.004)	4.508 (0.009)	2.603 (0.005)	4.060 (0.003)
0.55	3.957 (0.001)	—	—	—	—	—
0.70	3.962 (0.011)	3.255 (0.030)	2.675 (0.020)	4.495 (0.007)	2.596 (0.011)	4.056 (0.002)
0.90	3.964 (0.011)	3.251 (0.011)	2.682 (0.010)	4.510 (0.004)	2.626 (0.007)	4.085 (0.001)
1.10	3.982 (0.005)	3.267 (0.016)	2.678 (0.003)	4.521 (0.004)	2.635 (0.002)	4.096 (0.005)
1.30	—	3.297 (0.005)	—	4.544 (0.005)	2.637 (0.004)	4.113 (0.006)
1.50	4.008 (0.004)	3.304 (0.011)	2.720 (0.014)	4.574 (0.013)	2.681 (0.002)	4.146 (0.003)

(*) entre paréntesis se indica el error medio de los pKs

Tabla II.3

pK^* experimental en escala molar obtenido para los ácidos benzoico, 3-nitrobenzoico, 2-clorobenzoico, acético, cloroacético y fenilacético en KNO_3 a 25 °C

m (KNO_3)	Benzoico	3-nitrobenzoico	2-clorobenzoico	Acético	Cloroacético	Fenilacético
0.10	4.017	3.300	2.756	4.566	2.640	4.109
0.25	3.968	—	—	—	—	—
0.30	3.957	3.229	2.670	4.511	2.618	4.070
0.36	3.950	—	—	—	—	—
0.51	3.959	3.249	2.664	4.499	2.595	4.051
0.56	3.949	—	—	—	—	—
0.72	3.949	3.255	2.675	4.483	2.583	4.043
0.94	3.948	3.251	2.682	4.491	2.607	4.066
1.15	3.962	3.267	2.678	4.502	2.615	4.077
1.37	—	3.297	—	4.521	2.614	4.090
1.60	3.980	3.304	2.720	4.546	2.653	4.118

II.3.1. Aplicación de los modelos de coeficientes de actividad

En las figuras II.5 y II.6 se representan los ajustes de los datos experimentales pK^* vs I a los modelos descritos según las ecuaciones (II.9), (II.11), (II.15) y (II.22). Cualquiera de las funciones utilizadas conduce a un ajuste prácticamente similar en todo el intervalo de concentración estudiado.

En la tabla II.4 se recogen los parámetros obtenidos en el ajuste de los datos de las tablas II.2 y II.3 para los seis ácidos carboxílicos estudiados utilizando las ecuaciones de ajuste (II.9), (II.11), (II.15) y (II.22). Los valores de pK^T extrapolados con cualquiera de los modelos empleados son coincidentes, dentro del error del ajuste, salvo para el benzoico donde el modelo de Guggenheim da un valor ligeramente superior a los restantes modelos y el cloroacético donde el modelo de *cuasi-red* aporta un valor ligeramente inferior. En cualquier caso, nunca se alcanza una discrepancia superior a 0.06 unidades, valor admitido como máximo en determinaciones de pK utilizando técnicas potenciométricas⁸⁷.

Como se puede comprobar, los parámetros obtenidos en cada uno de los ajustes presentan un gran similitud independientemente del ácido estudiado.

Figura II.5

Ajuste de los datos experimentales de pK^* obtenidos en KNO_3 a $25^\circ C$ para los ácidos benzoico, 3-nitrobenzoico, 2-clorobenzoico, acético, cloroacético y fenilacético según los modelos de (—)Guggenheim, (---)Scatchard y (.....)Pitzer.

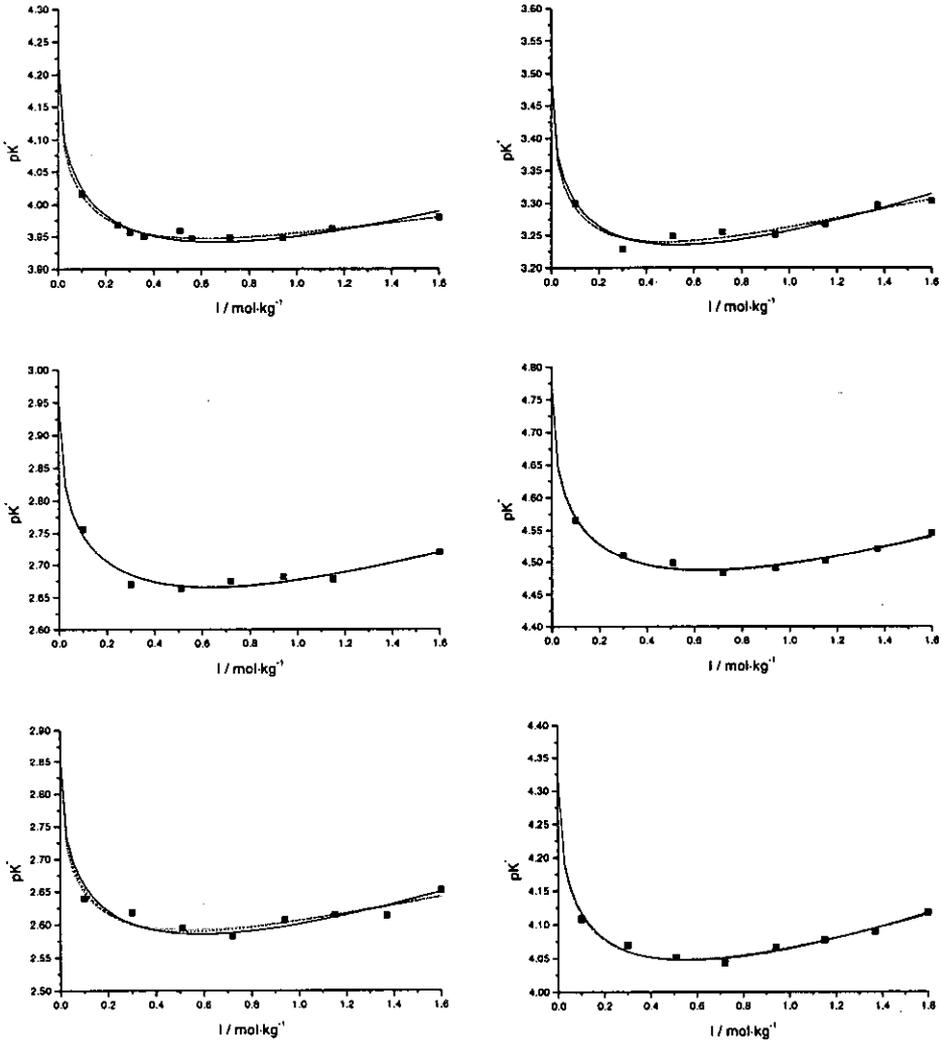


Figura II.6

Ajuste de los datos experimentales de pK^* obtenidos en KNO_3 a 25 °C para los ácidos benzoico, 3-nitrobenzoico, 2-clorobenzoico, acético, cloroacético y fenilacético según el modelo de cuasi-red.

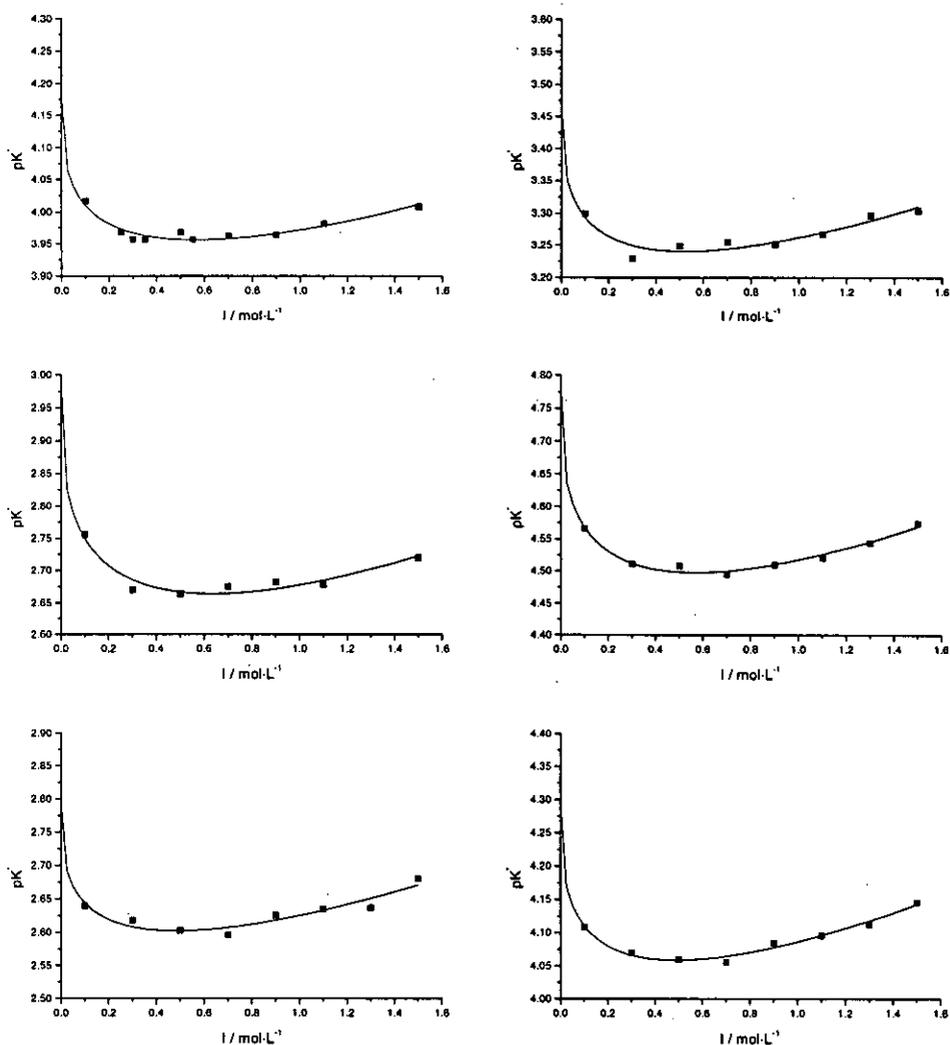


Tabla II.4

Parámetros obtenidos en el ajuste de los datos pK^* vs I de los ácidos benzoico, 2-clorobenzoico, 3-nitrobenzoico, acético, cloroacético y fenilacético según los modelos de Guggenheim, Scatchard, Pitzer y cuasi-red. σ representa el error del ajuste.

<u>Guggenheim:</u> $pK^* = pK^T - \frac{2A\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}} + BI$			
	pK^T	B	σ
Benzoico	4.230 ± 0.005	0.127 ± 0.006	0.008
3-Nitrobenzoico	3.506 ± 0.009	0.159 ± 0.009	0.012
2-Clorobenzoico	2.951 ± 0.007	0.133 ± 0.008	0.010
Acético	4.774 ± 0.004	0.132 ± 0.004	0.006
Cloroacético	2.864 ± 0.010	0.144 ± 0.010	0.014
Fenilacético	4.322 ± 0.005	0.150 ± 0.005	0.007

<u>Scatchard:</u> $pK^* = pK^T - \frac{2A\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}} + J_1I + J_2I^2$				
	pK^T	J_1	J_2	σ
Benzoico	4.217 ± 0.005	0.174 ± 0.015	-0.028 ± 0.009	0.005
3-Nitrobenzoico	3.492 ± 0.012	0.21 ± 0.03	-0.028 ± 0.019	0.011
2-Clorobenzoico	2.952 ± 0.012	0.13 ± 0.03	0.001 ± 0.019	0.011
Acético	4.778 ± 0.006	0.117 ± 0.018	0.009 ± 0.010	0.006
Cloroacético	2.854 ± 0.015	0.18 ± 0.04	-0.022 ± 0.023	0.014
Fenilacético	4.318 ± 0.008	0.16 ± 0.02	-0.008 ± 0.012	0.007

<u>Pitzer:</u> $pK^* = pK^T + \frac{2}{\ln 10} f^T + H_1I + H_2g + \frac{2}{\ln 10} \beta_{M.X}^{(1)} Ie^{-2\sqrt{I}}$				
	pK^T	H_1	H_2	σ
Benzoico	4.212 ± 0.008	0.126 ± 0.015	0.36 ± 0.04	0.005
3-Nitrobenzoico	3.489 ± 0.018	0.16 ± 0.03	0.35 ± 0.09	0.012
2-Clorobenzoico	2.960 ± 0.017	0.19 ± 0.03	0.21 ± 0.08	0.011
Acético	4.781 ± 0.010	0.181 ± 0.018	0.22 ± 0.05	0.007
Cloroacético	2.843 ± 0.019	0.14 ± 0.04	0.37 ± 0.09	0.013
Fenilacético	4.316 ± 0.011	0.17 ± 0.02	0.29 ± 0.05	0.007

<u>Cuasi-red:</u> $pK^* = pK^T - 2a\sqrt{I} + CI$				
	pK^T	a	C	σ
Benzoico	4.18 ± 0.03	0.20 ± 0.03	0.20 ± 0.02	0.008
3-Nitrobenzoico	3.47 ± 0.05	0.21 ± 0.04	0.22 ± 0.04	0.013
2-Clorobenzoico	2.98 ± 0.04	0.28 ± 0.04	0.25 ± 0.04	0.012
Acético	4.78 ± 0.02	0.26 ± 0.02	0.25 ± 0.02	0.006
Cloroacético	2.79 ± 0.04	0.18 ± 0.04	0.20 ± 0.04	0.011
Fenilacético	4.30 ± 0.02	0.23 ± 0.02	0.24 ± 0.02	0.006

II.3.2. Comparación del comportamiento del pK^* en diferentes medios salinos

II.3.2.1. Constantes estequiométricas de ácidos carboxílicos en KNO_3

Estudios realizados con un gran número de ácidos carboxílicos en diferentes medios salinos han llegado a la conclusión de que existe de una gran similitud en los parámetros de ajuste obtenidos en un determinado medio^{32,36,55,88-91}. Los parámetros de la tabla II.4 corroboran esta similitud.

Kiss y Urmánczy²⁷ obtuvieron datos de pK estequiométrico de los ácidos acético y fórmico, en diversos electrolitos, a 25 °C. Aplicando la función de ajuste obtenida con las ecuaciones de Pitzer, ecuación (II.15), a los datos de estos dos autores se obtuvieron los parámetros recogidos en la tabla II.5.

En esta ocasión se optó por incluir en la función de ajuste el pK termodinámico que aparece recogido en el libro de Harned y Owen, 3.752 para el ácido fórmico y 4.756 para el ácido acético⁴⁰, dado que la fuerza iónica más baja en el trabajo de Kiss y Urmánczy fue 0.5 m. Al no tener datos a concentraciones más diluidas, el ajuste no proporciona un buen valor de pK^T ya que éste se obtiene por extrapolación a $I = 0$. Si en vez de fijar el pK^T lo introducimos como variable a ajustar, se obtiene como resultado para el ácido acético en KNO_3 $pK^T = 4.712 \pm 0.013$, $H_1 = 0.143 \pm 0.005$, $H_2 = 0.474 \pm 0.030$. Como puede comprobarse, la constante termodinámica difiere mucho del valor aceptado para el equilibrio del ácido acético^{40,44}. A su vez el valor de H_2 es muy diferente del obtenido para cualquiera de los ácidos de la tabla II.4 o de la tabla II.5 para el KNO_3 . Este comportamiento no es extraño si se tiene en cuenta que la función exponencial que multiplica a H_2 presenta su mayor variación y contribución a la función total a valores bajos de la fuerza iónica. Aun con esta pequeña discrepancia, el promedio de los parámetros H_1 y H_2 obtenidos con los datos de Kiss y Urmánczy²⁷, $H_1 = 0.158 \pm 0.003$ y $H_2 = 0.354 \pm 0.033$, en KNO_3 coincide,

Tabla II.5

Parámetros de ajuste obtenidos según el modelo de Pitzer, ecuación (II.15), para los ácidos fórmico y acético en disoluciones de NaCl, KCl, KNO₃ y NaNO₃ a 25 °C. Datos experimentales tomados de Kiss y Urmánczy

	H_1	H_2
NaCl		
Fórmico	0.210 ± 0.007	0.15 ± 0.03
Acético	0.224 ± 0.005	0.17 ± 0.02
KCl		
Fórmico	0.221 ± 0.007	0.20 ± 0.03
Acético	0.223 ± 0.003	0.221 ± 0.010
KNO₃		
Fórmico	0.160 ± 0.006	0.330 ± 0.017
Acético	0.156 ± 0.006	0.377 ± 0.016
NaNO₃		
Fórmico	0.151 ± 0.014	0.26 ± 0.05
Acético	0.167 ± 0.009	0.27 ± 0.03

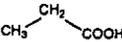
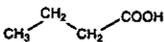
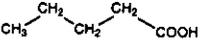
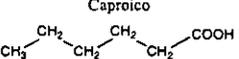
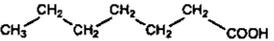
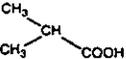
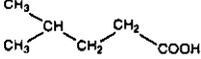
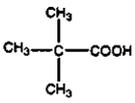
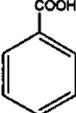
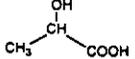
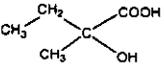
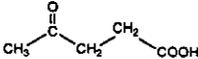
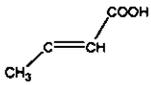
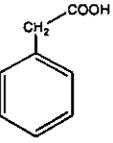
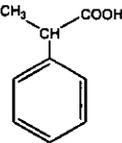
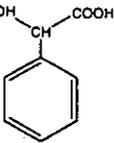
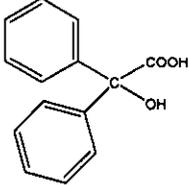
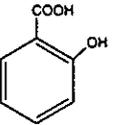
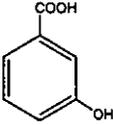
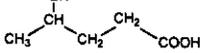
dentro del error del ajuste, con los valores promedio calculados con los ácidos estudiados en este trabajo, $H_1 = 0.16 \pm 0.02$ y $H_2 = 0.30 \pm 0.07$, donde los errores corresponden a la desviación estándar de los datos empleados.

II.3.2.2. Constantes estequiométricas de ácidos carboxílicos en NaCl y KCl

Esta similitud en la pauta de comportamiento del pK de sustancias análogas se puede observar en otros medios y con otros ácidos. Larsson y Adell²⁴⁻²⁶ obtuvieron datos de las constantes estequiométricas de un número elevado de ácidos carboxílicos, ver figura II.7, en KCl y NaCl a 18 °C.

Figura II.7

Ácidos estudiados por Larsson y Adell

Fórmico COOH	Acético 	Propiónico 	Butírico 	Valérico 
Caproico 		Heptanoico 		Isobutírico 
Isocaproico 	Trimetilacético 	Benzoico 	Glicólico 	Láctico 
Etilmetilglicólico 	Levulínico 	Cloroacético 	Crotónico 	
Fenilacético 	β -fenilpropiónico 	Fenilglicólico 	Difenilglicólico 	
Salicílico 	m-hidroxibenzoico 	γ -hidroxivalérico 		

Para poder realizar el ajuste de los datos de estos dos autores, es necesario, en primer lugar, tener en cuenta no sólo el cambio de electrolito soporte sino además el cambio en la temperatura de trabajo. Los parámetros de interacción de las ecuaciones de Pitzer están tabulados a 25 °C, con lo cual, en el ajuste de los datos de Larsson y Adell es necesario modificar tanto el valor de la constante A^ϕ (0.3910 a 25°C) como de $\beta_{M,X}^1$ a la temperatura de trabajo, dado que son dos parámetros fijos en la ecuación (II.15).

Para determinar el primero de estos parámetros, se ha utilizado un polinomio de interpolación de sexto grado ajustando datos de A^ϕ que aparecen en bibliografía⁴⁶. $\beta_{M,X}^1$ se ha calculado utilizando la dependencia con la temperatura de este parámetro para cada electrolito en cuestión⁴⁶. Así, los valores utilizados a 18 °C fueron, $A^\phi = 0.3865$, $\beta_{K,Cl}^1 = 0.2047$ y $\beta_{Na,Cl}^1 = 0.2615$. Aplicando las ecuaciones de Pitzer a los datos de Larsson y Adell se obtuvieron los parámetros recogidos en las tablas II.6–II.7.

De nuevo, se puede observar la existencia de una gran similitud tanto en el parámetro H_1 como en el H_2 en cada uno de los electrolitos utilizados. La similitud es tanto mayor cuanto más parecidos son los ácidos que se comparan; así, los ácidos carboxílicos sencillos (fórmico, acético, propiónico, butírico, valérico, caproico, heptanoico, isobutírico e isocaproico) se asemejan más en su comportamiento, y a medida que se van introduciendo más modificaciones (*p. ej.* inclusión de grupos funcionales) los parámetros empiezan a diferenciarse más.

Tabla II.6

Parámetros de ajuste obtenidos según el modelo de Pitzer, ecuación (II.15), para diversos ácidos en disoluciones de NaCl a 18 °C. Datos experimentales tomados de Larsson y Adell²⁴⁻²⁶

NaCl	pK^T	H_1	H_2
Fórmico	3.750 ± 0.006	0.216 ± 0.005	0.123 ± 0.022
Acético	4.777 ± 0.001	0.228 ± 0.001	0.126 ± 0.005
Propiónico	4.878 ± 0.005	0.218 ± 0.004	0.166 ± 0.017
Butírico	4.816 ± 0.004	0.216 ± 0.004	0.166 ± 0.015
Valérico	4.832 ± 0.004	0.221 ± 0.004	0.138 ± 0.015
Caproico	4.860 ± 0.006	0.216 ± 0.005	0.158 ± 0.021
Heptanoico	4.857 ± 0.005	0.219 ± 0.004	0.152 ± 0.017
Isobutírico	4.843 ± 0.003	0.209 ± 0.003	0.168 ± 0.010
Isocaproico	4.843 ± 0.004	0.211 ± 0.003	0.189 ± 0.013
<i>PROMEDIO PARA LOS 9 PRIMEROS ÁCIDOS</i>		<i>0.217 ± 0.006</i>	<i>0.154 ± 0.022</i>
Trimetilacético	5.037 ± 0.004	0.210 ± 0.004	0.110 ± 0.014
Benzoico	4.226 ± 0.009	0.196 ± 0.014	0.154 ± 0.044
Glicólico	3.836 ± 0.005	0.189 ± 0.004	0.132 ± 0.018
Láctico	3.876 ± 0.003	0.191 ± 0.002	0.132 ± 0.010
Etilmetilglicólico	3.996 ± 0.004	0.196 ± 0.003	0.159 ± 0.012
Levulínico	4.652 ± 0.004	0.204 ± 0.003	0.115 ± 0.013
Cloroacético	2.841 ± 0.003	0.198 ± 0.003	0.161 ± 0.011
Crotónico	4.705 ± 0.004	0.210 ± 0.004	0.139 ± 0.015
Fenilacético	4.313 ± 0.003	0.209 ± 0.002	0.147 ± 0.009
β-fenilpropiónico	4.681 ± 0.003	0.221 ± 0.002	0.125 ± 0.009
Fenilglicólico	3.396 ± 0.003	0.180 ± 0.003	0.141 ± 0.011
Difenilglicólico	3.075 ± 0.002	0.168 ± 0.003	0.212 ± 0.010
Salicílico	3.025 ± 0.002	0.185 ± 0.003	0.191 ± 0.010
m-hidroxibenzoico	4.169 ± 0.007	0.206 ± 0.006	0.101 ± 0.025
γ-hidroxivalérico	4.695 ± 0.003	0.217 ± 0.003	0.166 ± 0.012
<i>PROMEDIO PARA TODOS LOS ÁCIDOS</i>		<i>0.206 ± 0.015</i>	<i>0.149 ± 0.027</i>

Tabla II.7

Parámetros de ajuste obtenidos según el modelo de Pitzer, ecuación (II.15), para diversos ácidos en disoluciones de KCl a 18 °C. Datos experimentales tomados de Larsson y Adell²⁴⁻²⁶

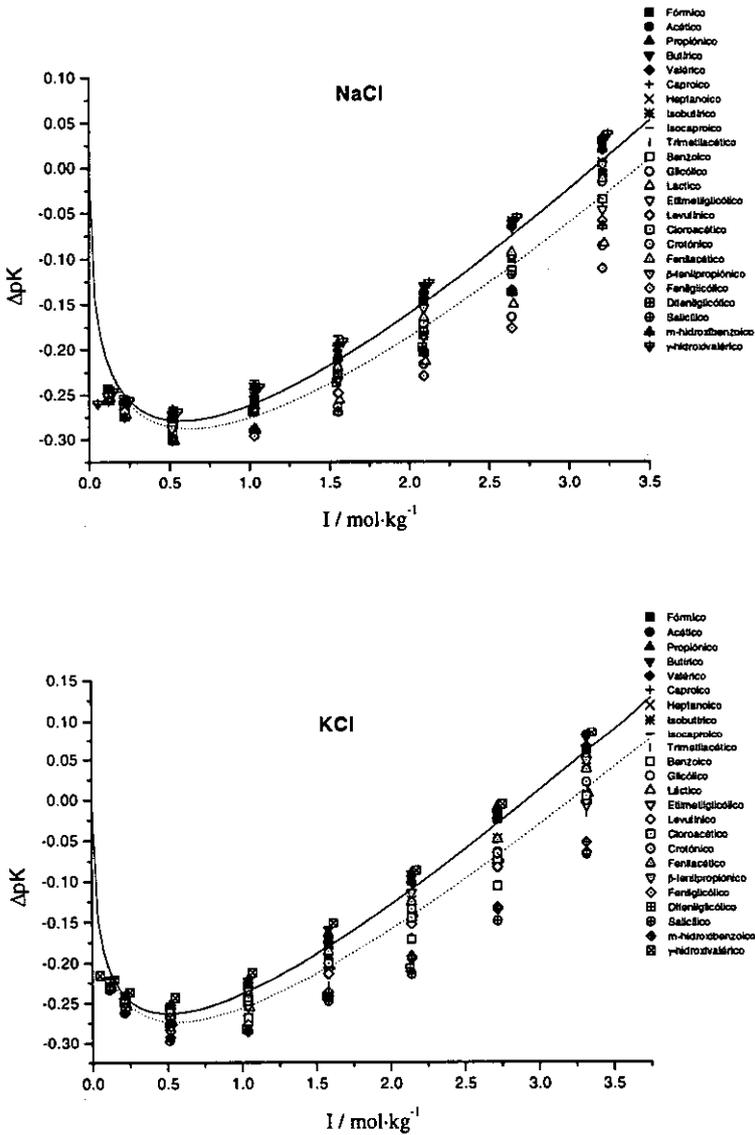
KCl	pK^T	H_1	H_2
Fórmico	3.745 ± 0.004	0.215 ± 0.003	0.205 ± 0.012
Acético	4.774 ± 0.002	0.225 ± 0.002	0.189 ± 0.007
Propiónico	4.880 ± 0.002	0.218 ± 0.002	0.212 ± 0.007
Butírico	4.818 ± 0.004	0.216 ± 0.003	0.215 ± 0.015
Valérico	4.828 ± 0.002	0.217 ± 0.002	0.200 ± 0.008
Caproico	4.851 ± 0.004	0.213 ± 0.003	0.214 ± 0.012
Heptanoico	4.856 ± 0.004	0.214 ± 0.003	0.207 ± 0.013
Isobutírico	4.853 ± 0.004	0.212 ± 0.003	0.191 ± 0.014
Isocaproico	4.840 ± 0.003	0.209 ± 0.003	0.230 ± 0.011
<i>PROMEDIO PARA LOS 9 PRIMEROS ÁCIDOS</i>		0.215 ± 0.005	0.207 ± 0.013
Trimetilacético	5.037 ± 0.004	0.201 ± 0.004	0.162 ± 0.015
Benzoico	4.217 ± 0.002	0.193 ± 0.003	0.178 ± 0.009
Glicólico	3.847 ± 0.003	0.210 ± 0.003	0.176 ± 0.011
Láctico	3.876 ± 0.003	0.204 ± 0.002	0.183 ± 0.009
Etilmetilglicólico	3.999 ± 0.003	0.194 ± 0.002	0.204 ± 0.010
Levulínico	4.645 ± 0.004	0.198 ± 0.003	0.190 ± 0.014
Cloroacético	2.846 ± 0.003	0.194 ± 0.002	0.213 ± 0.010
Crotónico	4.712 ± 0.003	0.205 ± 0.003	0.190 ± 0.011
Fenilacético	4.314 ± 0.002	0.211 ± 0.002	0.191 ± 0.007
β -fenilpropiónico	4.676 ± 0.002	0.211 ± 0.001	0.202 ± 0.006
Fenilglicólico	3.401 ± 0.001	0.182 ± 0.001	0.182 ± 0.004
Difenilglicólico	3.073 ± 0.008	0.164 ± 0.011	0.215 ± 0.035
Salicílico	3.049 ± 0.008	0.187 ± 0.006	0.153 ± 0.027
m-hidroxibenzoico	4.174 ± 0.006	0.192 ± 0.005	0.155 ± 0.021
γ -hidroxivalérico	4.692 ± 0.004	0.209 ± 0.004	0.242 ± 0.016
<i>PROMEDIO PARA TODOS LOS ÁCIDOS</i>		0.204 ± 0.014	0.196 ± 0.022

En la figura II.8 se ha representado la diferencia entre el pK^* y el pK^T calculado para los ácidos estudiados en cada medio. Se evidencia claramente el comportamiento marcadamente similar de estos ácidos. En la misma figura se ha representado la función de Pitzer correspondiente a los valores medios de los parámetros H_1 y H_2 para los nueve primeros ácidos carboxílicos, todos ellos de cadena sencilla, salvo el isobutírico y el isocaproico. Como se puede apreciar claramente, estos nueve ácidos presentan un comportamiento mucho más parecido entre sí que los restantes ácidos analizados; en estos últimos, existen grupos funcionales, muchos de ellos contiguos al grupo carboxilato. Aunque su comportamiento se desvía ligeramente respecto a los primeros, la tendencia sigue siendo muy similar. En la misma figura aparece representada además la función correspondiente a la media para todos los ácidos analizados. La variación respecto a la curva correspondiente a los ácidos carboxílicos más sencillos, aunque clara, es relativamente pequeña.

Los resultados obtenidos tanto con datos experimentales como con datos analizados de la bibliografía sugieren que el comportamiento del pK estequiométrico de los ácidos carboxílicos en un medio dado presenta una tendencia similar, independientemente del ácido en cuestión.

Figura II.8

ΔpK ($pK^* - pK^T$) vs I para los ácidos de las tablas II.6 y II.7. (—) función promedio para los nueve primeros ácidos y (-----) función promedio para todos los ácidos a 18 °C



II.3.3. Representación de curvas experimentales a partir de resultados teóricos

Si todos los parámetros que aparecen en la ecuación (II.15) son conocidos es posible representar la curva pK^* vs I . Así, por ejemplo, si se quiere dibujar la curva correspondiente al ácido acético en KCl, es necesario conocer los parámetros de interacción de los siguientes electrolitos: ácido clorhídrico ($\beta_{H,Cl}^0, \beta_{H,Cl}^1$), cloruro potásico ($\beta_{K,Cl}^1$) y acetato potásico ($\beta_{K,Ac}^0, \beta_{K,Ac}^1$). Dichos parámetros se pueden obtener a partir de coeficientes de actividad y/u osmóticos; además es necesario conocer el coeficiente salting del ácido acético en KCl, ecuación (II.18). De esta forma se han reconstruido las curvas correspondientes al ácido acético en tres medios diferentes (KCl, NaCl y KNO_3), como se muestra en la figura II.9, junto con los datos experimentales tomados de Kiss y Urmánczy²⁷ y los datos correspondientes al ácido acético en nitrato potásico determinados en el presente trabajo.

Para calcular los parámetros correspondientes a electrolitos simples se han utilizado los datos de Robinson y Stokes⁹² de coeficientes osmóticos del ácido clorhídrico, cloruro potásico, cloruro sódico, ácido nítrico, nitrato potásico, acetato potásico y acetato sódico. Estos datos se han ajustado mediante la siguiente ecuación⁴⁵:

$$\phi = 1 - 0.391 \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.2\sqrt{I}} + \beta_{MX}^0 I + \beta_{MX}^1 I e^{-2\sqrt{I}} + C_{MX}^\phi I^2 \quad (\text{II.28})$$

en la que se ha incluido el parámetro $C_{M,X}^\phi$ dado que en algunos casos los datos experimentales alcanzan fuerzas iónicas elevadas, superior a 2 molal. Los parámetros de interacción de Pitzer figuran en la tabla II.8.

Figura II.9

Representación gráfica para datos de pK^* vs I para el ácido acético en KCl, NaCl y KNO_3 . (—) Modelo de Pitzer, (.....) modelo de Guggenheim. Bandas correspondientes a un nivel del 95% de confianza a 25 °C

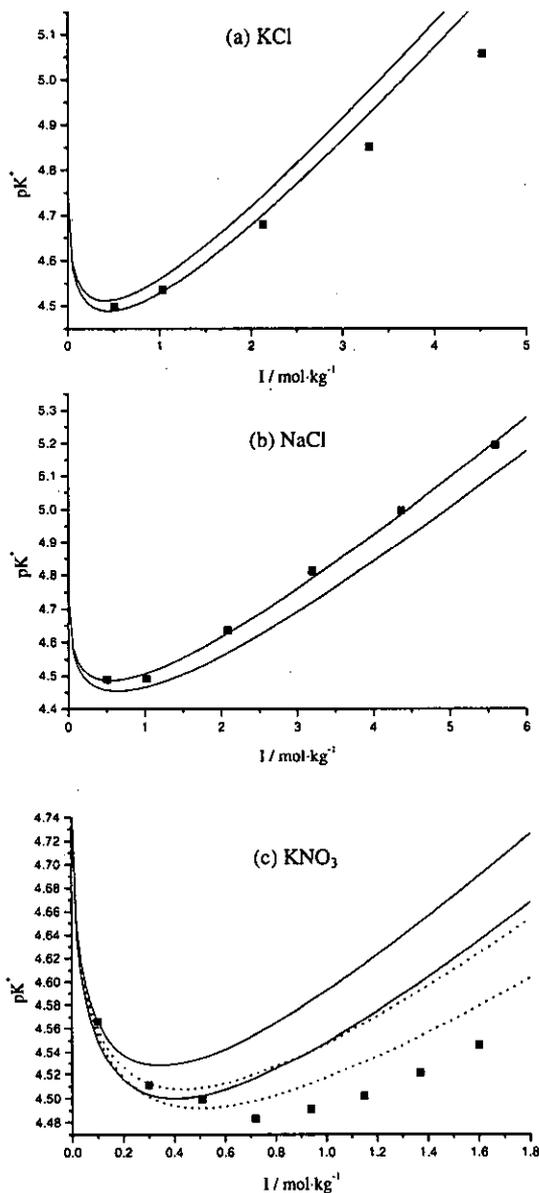


Tabla II.8

Parámetros de interacción de Pitzer calculados con datos de coeficientes osmóticos tomados de Robinson y Stokes y parámetros de interacción tabulados por Pitzer a 25 °C

Electrolito		β_{MX}^0	β_{MX}^1	C_{MX}^ϕ
HNO ₃	Calc.	0.112 ± 0.002	0.317 ± 0.012	0.00096 ± 0.00078
	Pitzer	0.1119	0.3206	0.0010
KNO ₃	Calc.	-0.075 ± 0.003	0.027 ± 0.014	0.00507 ± 0.00071
	Pitzer	-0.0816	0.0494	0.00660
KAc	Calc.	0.159 ± 0.002	0.322 ± 0.011	-0.00662 ± 0.00059
	Pitzer	0.1587	0.3251	-0.00660
HCl	Calc.	0.183 ± 0.002	0.252 ± 0.014	-0.00058 ± 0.00031
	Pitzer	0.1775	0.2945	0.00080
KCl	Calc.	0.048 ± 0.001	0.208 ± 0.004	-0.00066 ± 0.00015
	Pitzer	0.04835	0.2122	-0.00084
NaCl	Calc.	0.076 ± 0.001	0.265 ± 0.008	0.00130 ± 0.00018
	Pitzer	0.0765	0.2664	0.00127
NaAc	Calc.	0.143 ± 0.003	0.320 ± 0.015	-0.00630 ± 0.00080
	Pitzer	0.1426	0.3237	-0.00629

(*) Ac representa al ion acetato

Se han tomado como coeficientes salting los valores $\lambda_{AcH,KCl} = 0.031$, $\lambda_{AcH,NaCl} = 0.072$ y $\lambda_{AcH,KNO_3} = -0.022$. El cálculo de estos coeficientes y la conversión entre escalas de concentración a partir de coeficientes salting de Setschenow se explicarán con mayor detalle en el capítulo IV.

Los errores en estos parámetros han permitido realizar la representación de los márgenes superior e inferior del ajuste, a un nivel del 95% de confianza, figura II.9. El ajuste de los datos experimentales en KCl y NaCl de Kiss y Urmánczy es muy bueno hasta 2 m desviándose ligeramente a concentraciones más elevadas, en especial para el KCl. Desgraciadamente no están disponibles todos los parámetros de interacción θ , ψ y C^ϕ que, en principio, nos permitirían

representar una curva mejor a concentraciones elevadas, donde las interacciones entre las distintas especies son más importantes y estos parámetros empiezan a tener un mayor peso.

Kron *et al.*⁸⁶ también utilizaron las ecuaciones de Pitzer para expresar la constante estequiométrica del agua frente a la fuerza iónica. Cuando el electrolito era KCl o NaCl, las curvas obtenidas reproducían fielmente los datos experimentales, especialmente si se incluían los parámetros θ , ψ y C^ϕ . Sin embargo, en KNO_3 encontraron el mismo comportamiento que se observa para el equilibrio del ácido acético en KNO_3 , figura II.9c, es decir, las ecuaciones de Pitzer construidas de manera teórica a partir de valores de electrolitos sencillos, no ajustan los datos experimentales ni siquiera a fuerzas iónicas bajas y sólo un ajuste variando todos los parámetros permite reproducir fielmente los datos experimentales. Idénticos resultados han sido obtenidos por Brandariz *et al.*⁷⁹ Estas observaciones sugieren que existe algún tipo de error para los parámetros del KNO_3 ⁸⁶. Aunque los datos tabulados de Pitzer no son exactamente los mismos que los calculados en este trabajo, parecen coincidir teniendo en cuenta el error del ajuste, tabla II.8; por tanto, las gráficas obtenidas para el KNO_3 sugieren que el error se encuentra en los datos experimentales utilizados para el cálculo de los parámetros de interacción en este medio.

Dado que en los ácidos estudiados anteriormente los ajustes realizados con la ecuación de Guggenheim resultaron prácticamente coincidentes con los de Pitzer, figura II.5, se pensó en utilizar este modelo, con objeto de comparar la predicción teórica con los resultados experimentales. En la figura II.9c aparecen representados en línea punteada los márgenes superior e inferior correspondientes a un ajuste según el modelo de Guggenheim. En este caso, la función de ajuste toma la forma de:

$$pK^* = pK^T - \frac{A\sqrt{I}}{1 + a_{H,NO_3}\sqrt{I}} - \frac{A\sqrt{I}}{1 + a_{K,Ac}\sqrt{I}} + (\beta_{H,NO_3} + \beta_{K,Ac} - \lambda_{AcH,KNO_3})I \quad (\text{II.29})$$

donde los valores de A , a_i y β_i se han tomado de Meier⁹³, y el coeficiente salting

se ha calculado tal y como se describe en el capítulo IV de esta memoria. Dado que en el trabajo de Meier no se mencionan los errores en los parámetros, se ha utilizado el mínimo error posible teniendo en cuenta el número de cifras significativas que se mencionan en dicho trabajo. Como puede verse en la figura II.9c, el ajuste, aunque sigue sin corresponderse con los datos experimentales, mejora significativamente. Dado que en ningún momento se utilizan datos correspondientes al nitrato potásico, salvo para el coeficiente salting, los resultados refuerzan la idea de un error en los datos experimentales de coeficientes de actividad de este electrolito. No se puede descartar, sin embargo, errores para los otros dos electrolitos, el ácido nítrico y el acetato potásico.

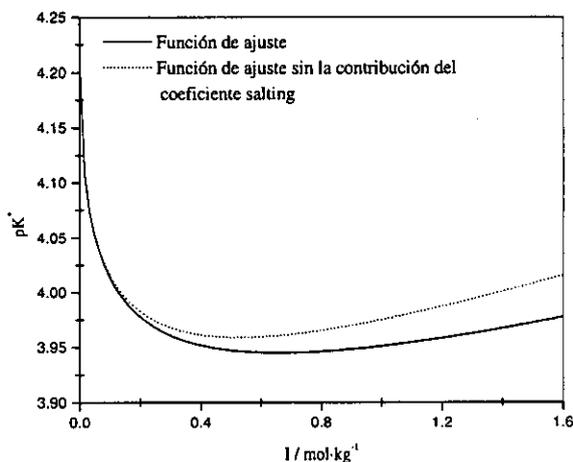
II.3.4. Efecto del coeficiente de actividad de la especie neutra sobre un equilibrio de separación de cargas

Como ya se ha mencionado, es práctica muy común ignorar el coeficiente salting de una especie neutra, asumiendo que el coeficiente de actividad de la misma es próximo a la unidad.

Sin embargo, este tipo de aproximaciones puede producir desviaciones importantes dependiendo del intervalo de concentraciones donde se esté trabajando. A modo de ejemplo, se ha realizado una representación del efecto que se produce en el pK^* al eliminar la contribución de la especie neutra, es decir, en la ecuación (II.18) eliminar el parámetro $\lambda_{N,MX}$. La figura II.10 muestra cómo se modifica la función de ajuste obtenida para el ácido benzoico en KNO_3 eliminando la contribución de la molécula neutra, utilizando el coeficiente salting del ácido benzoico en nitrato potásico. Pese a que el coeficiente salting es relativamente pequeño en comparación con otros electrolitos ($\lambda_{BzH,KNO_3} = 0.024$ frente a $\lambda_{BzH,KCl} = 0.144$ o $\lambda_{BzH,NaCl} = 0.199$), el cambio es significativo, incluso a fuerzas iónicas moderadas.

Figura II.10

Contribución del coeficiente de actividad de la especie neutra sobre el pK estequiométrico



Como resulta obvio, no sólo es necesario fijarse en el valor que presenta el coeficiente salting a la hora de estimar su influencia, sino que además hay que tener en cuenta su mayor o menor contribución al término H_1 , ecuación (II.18).

Como queda puesto en evidencia, suponer que el coeficiente de actividad de una especie neutra es cercano a la unidad, puede inducir a errores apreciables dependiendo del intervalo de concentraciones de trabajo. El coeficiente salting de las especies neutras en disolución será el objeto de estudio del capítulo IV.

II.3.5. Estudio del mínimo de la curva pK^* vs I . Aspectos energéticos

II.3.5.1. Posición del mínimo

Una característica de las curvas de pK^* vs I es la existencia de un mínimo. Desde un punto de vista químico, el mínimo supone un punto de inflexión donde el ácido muestra un claro cambio en sus propiedades ácido-base. Partiendo de una situación de fuerza iónica cero, donde pK^* es igual al pK^T , el pK estequiométrico disminuye, lo que equivale a decir que la molécula de ácido tiende a disociarse más. Esta situación continúa hasta alcanzar el anteriormente mencionado mínimo, para luego invertir su comportamiento.

Esta pauta observada está íntimamente relacionada con la variación que experimentan los coeficientes de actividad de las especies presentes en disolución. A partir de la ecuación (II.5), es posible escribir:

$$pK^* = pK^T + 2 \log \gamma_{\pm}(A^-, H^+) - \log \gamma_{AH} \quad (\text{II.30})$$

donde γ_{\pm} representa el coeficiente de actividad iónico medio.

La presencia de un mínimo en el coeficiente de actividad se puede encontrar en un número muy elevado de electrolitos⁹², aunque existen algunos, como el KNO_3 , que no lo alcanzan, y otros, como por ejemplo el KCl , que lo alcanzan a concentraciones muy elevadas.

Resulta interesante estudiar la influencia de los parámetros de interacción del modelo empleado sobre la posición del mínimo. Con esta intención, se ha tomado el modelo más sencillo de Guggenheim, ecuación (II.9):

$$pK^* = pK^T - \frac{2A\sqrt{I}}{1 + C\sqrt{I}} + BI \quad (\text{II.31})$$

y se ha estudiado la influencia que ejercen en la posición del mínimo los

parámetros C , asociado cualitativamente a la distancia interiónica promedio y B , asociado a la combinación de parámetros de interacción específica y al coeficiente salting, ecuación (II.10).

Como es bien sabido, la condición matemática necesaria para que una función presente un mínimo es que la primera derivada de dicha función sea igual a cero. Por tanto, el mínimo en la ecuación (II.31) tiene que cumplir:

$$\frac{\partial pK^*}{\partial I} = -\frac{A\sqrt{I}}{\sqrt{I}(1+C\sqrt{I})^2} + B = 0 \quad (\text{II.32})$$

despejando, se obtiene una ecuación cúbica en la raíz cuadrada de la fuerza iónica.

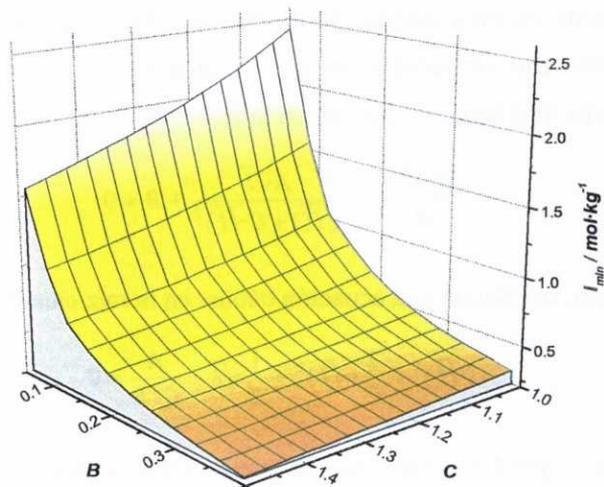
$$(\sqrt{I})^3 + \frac{2}{C}(\sqrt{I})^2 + \frac{1}{B}\sqrt{I} - \frac{A}{C^2B} = 0 \quad (\text{II.33})$$

Dado que las ecuaciones de tercer grado pueden ser resueltas de manera analítica⁹⁴, se escribió un pequeño programa en BASIC, que resolvía la ecuación (II.33) para diferentes valores de C y de B , ver apéndice X.3. C se varió entre 1 y 1.5, valores típicos observados en la ley extendida de Debye-Hückel⁹³. El intervalo de valores estudiados para B estuvo comprendido entre 0.05 y 0.4. No se efectuó un análisis para valores de B menores o iguales a cero, ya que en esta circunstancia no se da la situación de que la función pase por un mínimo.

La figura II.11 muestra los resultados obtenidos. En las condiciones analizadas, se puede comprobar que la posición del mínimo se encuentra siempre entre fuerzas iónicas comprendidas entre 0.2 y 2.5 mol·kg⁻¹. A medida que C y B aumentan, el mínimo se desplaza hacia valores inferiores de la fuerza iónica, si bien el efecto es mucho más marcado para el parámetro B .

Figura II.11

Dependencia de la posición del mínimo con los parámetros de ajuste de acuerdo con la ecuación (II.31)



II.3.5.2. Aspectos energéticos en el mínimo

Teniendo en cuenta que la energía libre de Gibbs de exceso asociada al equilibrio (II.4) es⁶⁰:

$$\Delta G^{ex}(T, P) = -RT \ln Q(\gamma) = -RT \ln \frac{K^T}{K^*} \quad (\text{II.34})$$

las diferentes contribuciones energéticas pueden separarse, como primera aproximación, en dos términos diferentes:

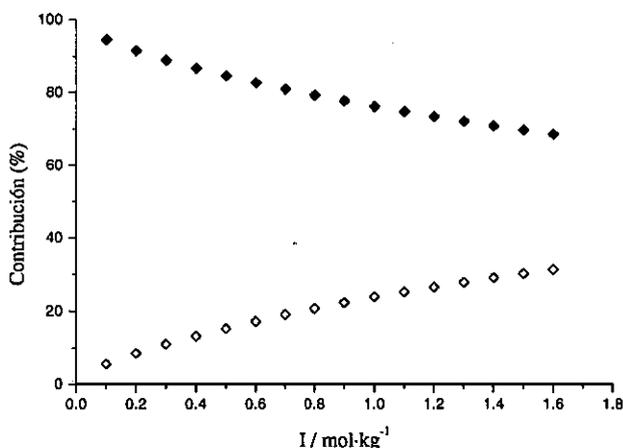
$$\Delta G^{ex} = \Delta G^{ex}(DH) + \Delta G^{ex}(no - DH) \quad (\text{II.35})$$

donde $\Delta G^{ex}(DH)$ es la contribución parcial a la energía de exceso debida a interacciones de tipo electrostático, representada por el término correspondiente a

la ley extendida de Debye-Hückel, y $\Delta G^{ex}(no-DH)$ representa las contribuciones debidas a otro tipo de interacciones. Utilizando las ecuaciones (II.9), (II.34) y (II.35) es posible analizar los diferentes términos energéticos en función de la fuerza iónica. En la figura II.12 se representa la contribución de dichos términos de acuerdo con el modelo de Guggenheim para el ácido benzoico. En el caso de los cinco ácidos restantes, los gráficos que se obtienen son muy similares al del ácido benzoico.

Figura II.12

Porcentaje de contribución del término DH (\blacklozenge) y del término lineal (\diamond) a la energía libre de Gibbs de exceso para el ácido benzoico



Como se puede comprobar, la contribución debida a las interacciones de tipo electrostático es la más importante en todo el intervalo de fuerzas iónicas estudiado.

En la tabla II.9 aparecen recogidos los valores de las contribuciones energéticas de cada uno de los términos en el mínimo.

Tabla II.9

Posición del mínimo de la curva pK^* vs I para los seis ácidos carboxílicos estudiados, energía de exceso y contribuciones a la energía de exceso en el mínimo. Todos los ácidos han sido estudiados a 25 °C en KNO_3 como electrolito inerte

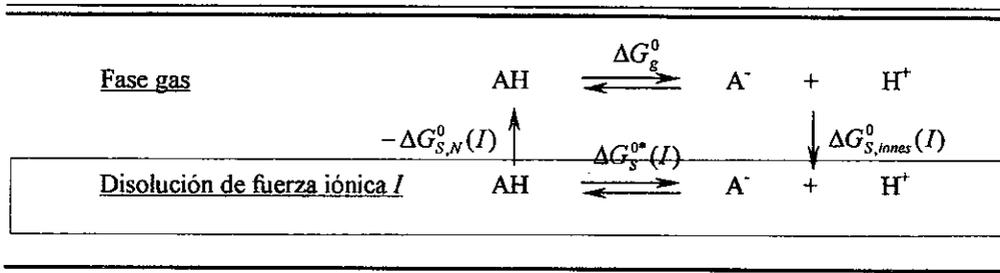
Ácido	$I_{(min)}/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$pK^T - pK^*$	$\Delta G^{ex}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G^{ex}(DH)/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G^{ex}(no-DH)/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
Benzoico	0.661	0.289	1649	1346 (81.6%)	303 (18.4%)
3-nitrobenzoico	0.536	0.271	1546	1249 (80.8%)	297 (19.2%)
2-clorobenzoico	0.633	0.285	1626	1324 (81.4%)	302 (18.6%)
Acético	0.637	0.286	1630	1327 (81.4%)	303 (18.6%)
Cloroacético	0.586	0.278	1588	1293 (81.4%)	295 (18.6%)
Fenilacético	0.564	0.275	1569	1277 (81.4%)	292 (18.6%)

Como se puede comprobar en la tabla II.9, para el equilibrio de los seis ácidos carboxílicos estudiados, el mínimo de la curva de pK^* vs I se alcanza cuando la contribución $\Delta G^{ex}(no - DH) = 2.303(RT) \cdot BI$ es aproximadamente un quinto del total.

El siguiente esquema permite un análisis semicuantitativo del valor de $pK^*(I)$ en términos de energía de solvatación:

Figura II.13

Ciclo energético para el equilibrio de disociación de un ácido carboxílico



De acuerdo con el ciclo energético anterior se cumple que:

$$\Delta G_S^{0*}(I) = \Delta G_g^0 + \Delta G_{S,iones}^0(I) - \Delta G_{S,N}^0(I) \quad (\text{II.36})$$

donde $\Delta G_S^{0*}(I) = 2.303RTpK^*(I)$ siendo $pK^*(I)$ el pK estequiométrico del ácido AH en la disolución de fuerza iónica I , ΔG_g^0 la energía de Gibbs correspondiente al proceso de disociación del ácido AH en fase gas, $\Delta G_{S,iones}^0(I)$ es la energía de Gibbs de solvatación de las especies H^+ y A^- en la disolución de fuerza iónica I y $\Delta G_{S,N}^0(I)$ representa la energía libre de Gibbs de solvatación de la especie AH en la misma disolución electrolítica. Por lo general, el término energético correspondiente a la especie neutra se puede despreciar respecto al término asociado a los iones⁹⁵, por tanto:

$$\Delta G_S^{0*}(I) \approx \Delta G_g^0 + \Delta G_{S,iones}^0(I) \quad (\text{II.37})$$

A partir de la ecuación (II.37) se obtiene:

$$\begin{aligned} 2.303RTpK^*(I) &\approx 2.303RTpK_g + \Delta G_{S,iones}^0(I) \\ -pK^*(I) + pK^T &\approx -pK_g + pK^T - \frac{\Delta G_{S,iones}^0(I)}{2.303RT} \\ pQ[\gamma(I)] &\approx -[pK_g - pK^T] - \frac{\Delta G_{S,iones}^0(I)}{2.303RT} \end{aligned} \quad (\text{II.38})$$

La ecuación (II.38) muestra claramente el grado de compensación⁹⁵ que existe entre los términos $pK_g - pK^T$ (un término positivo, si tenemos en cuenta, como es bien sabido, que las constantes de ionización en fase gas tienen valores muy elevados) y la energía de solvatación de los iones A^- y H^+ , $\frac{\Delta G_{S,iones}^0(I)}{2.303RT}$ que es un término negativo.

Como es obvio, cuando el pK estequiométrico es igual al pK termodinámico $pQ[\gamma(I)] = 0$ y la compensación es total. Por otra parte, el mínimo de la curva pK^* vs I se puede considerar como el punto donde la compensación entre ambos términos es mínima y la diferencia $pK^T - pK^*$ máxima. Para los seis ácidos estudiados, esta diferencia es cercana a 0.3 unidades de pK , o

lo que es lo mismo, $1.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ expresado en unidades de energía.

II.4. Bibliografía

1 Izatt, R. M.; Oscarson, J. L.; Gillespie, S. E.; Chen, X.; Wang, P.; Watt, G. D. *Pure & Appl. Chem.* **1995**, *67*(4), 543-549.

2 Sastre de Vicente, M. E. *Current Topics in Solution Chemistry* **1997**, *2*, 157-181.

3 Chase, E. F.; Kilpatrick, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 2589-2597.

4 Kolthoff, I. M.; Bosch, W. *J. Phys. Chem.* **1932**, *36*, 1685-1694.

5 Harned, H. S.; Ehlers, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 1350-1357.

6 Osol, A.; Kilpatrick, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 4430-4440.

7 Harned, H. S.; Ehlers, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 652-656.

8 Goeller, G. M.; Osol, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 2132-2134.

9 Steigman, J.; Sussman, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6400-6406.

10 Fischer, A.; Mann, B. R.; Vaughan, J. *J. Chem. Soc.* **1967**, 1093-1097.

11 Wilson, J. M.; Gore, N. E.; Sawbridge, J. E.; Cardenas-Cruz, F. *J. Chem. Soc. (B)* **1967**, 852-859.

12 Wilson, J. M.; Briggs, A. G.; Sawbridge, J. E.; Tickle, P.; Zuckerman, J. *J. J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1024-1029.

13 Matsui, T.; Ko, H. C.; Hepler, L. G. *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 2906-2911.

14 Travers, J. G.; McCurdy, K. G.; Dolman, D.; Hepler, L. G. *J. Solution Chem.* **1975**, *4*(4), 267-274.

15 Bonner, O. D.; Prichard, P. R. *J. Solution Chem.* **1979**, *8*(2), 113-124.

16 Milne, J. B.; Parker, T. J. *J. Solution Chem.* **1981**, *10*(7), 479-487.

17 Read, A. J. *J. Solution Chem.* **1981**, *10*(7), 437-450.

18 Strong, L. E.; Van Waes, C.; Doolittle, K. H. *J. Solution Chem.* **1982**, *11*(4), 237-258.

- 19 Biedermann, G.; Molin, A. *Acta Chem. Scand.* **1989**, *43*, 720-725.
- 20 De Maria, P.; Fontana, A.; Spinelli, D.; Dell'Erba, C.; Novi, M.; Petrillo, G.; Sancassan, F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, *4*, 649-654.
- 21 Phatak, P. V.; Gaikar, V. G. *J. Chem. Eng. Data* **1993**, *38*, 217-220.
- 22 Perdue, E. M.; Gjessing, E. T.; Glaze, W. *Organic acids in aquatic ecosystems : report of the Dahlem Workshop on Organic Acids in Aquatic Ecosystems, Berlin 1989, May 7-12*; Wiley: Chichester [England]; New York, 1990.
- 23 Pittman, E. D.; Lewan, M. D. *Organic acids in geological processes*; Springer-Verlag: Berlin; New York, 1994.
- 24 Larsson, E.; Adell, B. *Z. Phys. Chem. A* **1931**, *157*, 342-362.
- 25 Larsson, E.; Adell, B. *Z. Phys. Chem. A* **1931**, *156*, 381-396.
- 26 Larsson, E.; Adell, B. *Z. Phys. Chem. A* **1931**, *156*, 352-379.
- 27 Kiss, Á. v.; Urmánczy, A. *Z. Phys. Chem. A* **1934**, *171*, 257-267.
- 28 Kettler, R. M.; Wesolowski, D. J.; Palmer, D. A. *J. Solution Chem.* **1995**, *24(4)*, 385-407.
- 29 Kettler, R. M.; Palmer, D. A.; Wesolowski, D. J. *J. Solution Chem.* **1995**, *24(1)*, 65-87.
- 30 Partanen, J. I. *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50(6)*, 492-498.
- 31 Bénézeth, P.; Palmer, D. A.; Wesolowski, D. J. *J. Solution Chem.* **1997**, *26(1)*, 63-84.
- 32 Foti, C.; Gianguzza, A.; Sammartano, S. *J. Solution Chem.* **1997**, *26(6)*, 631-648.
- 33 Barriada, J. L.; Brandariz, I.; Armesto, X. L.; Herrero, R.; Sastre de Vicente, M. E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94(20)*, 3093-3096.
- 34 Kettler, R. M.; Wesolowski, D. J.; Palmer, D. A. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43(3)*, 337-350.
- 35 Partanen, J. I. *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52(8)*, 985-994.
- 36 DeRobertis, A.; DeStefano, C.; Foti, C. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 262-270.

37 Partanen, J. I.; Juusola, P. M.; Minkkinen, P. O. *Acta Chem. Scand.* **1999**, *53(8)*, 547-556.

38 DeStefano, C.; Gianguzza, A.; Piazzese, D.; Sammartano, S. *Anal. Chim. Acta* **1999**, *398(1)*, 103-110.

39 Partanen, J. I.; Juusola, P. M. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45(1)*, 110-115.

40 Harned, H. S.; Owen, B. B. *The physical chemistry of electrolytic solutions*; Reinhold Publishing Corporation:, 1943.

41 Sillén, L. G.; Martell, A. E.; Bjerrum, J. *Stability constants of metal-ion complexes*; 2d ed.; Chemical Society: London, 1964.

42 Perrin, D. D. *Dissociation constants of organic bases in aqueous solution*; Butterworths: London, 1965.

43 Sillén, L. G.; Martell, A. E. *Stability constants of metal-ion complexes : supplement*; Chemical Society: London, 1971.

44 Martell, A. E.; Smith, R. M. *Critical stability constants*; Plenum Press: New York, 1974.

45 Pitzer, K. S. *Activity coefficients in electrolyte solutions*; 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, 1991.

46 Pytkowicz, R. M. *Activity coefficients in electrolyte solutions*; CRC Press: West Palm Beach, Fla., 1979.

47 Pitzer, K. S. *J. Phys. Chem.* **1973**, *77(2)*, 268-277.

48 Pitzer, K. S.; Mayorga, G. J. *J. Phys. Chem.* **1973**, *77(19)*, 2300-2308.

49 Pitzer, K. S.; Mayorga, G. J. *Solution Chem.* **1974**, *3(7)*, 539-546.

50 Guggenheim, E. A.; Turgeon, J. C. *Trans. Faraday Soc.* **1955**, *51*, 747-761.

51 Fiol, S.; Arce, F.; Armesto, X. L.; Penedo, F.; Sastre de Vicente, M. E. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1992**, *343(6)*, 469-472.

52 Herrero, R.; Armesto, X. L.; Arce, F.; Sastre de Vicente, M. J. *Solution Chem.* **1992**, *21(11)*, 1185-1193.

53 Brandariz, I.; Fiol, S.; Herrero, R.; Vilariño, T.; Sastre de Vicente, M. E. *J. Chem. Eng. Data* **1993**, *38(4)*, 531-533.

54 Herrero, R.; Brandariz, I.; Sastre de Vicente, M. E. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem* **1993**, *97(1)*, 59-63.

55 Fiol, S.; Brandariz, I.; Armesto, X. L.; Arce, F.; Sastre de Vicente, M. E. *Ann. Chim. (Rome)* **1993**, *83(3-4)*, 175-187.

56 Brandariz, I.; Arce, F.; Armesto, X. L.; Penedo, F.; Sastre de Vicente, M. E. *Monatsh. Chem.* **1993**, *124(3)*, 249-257.

57 Fiol, S.; Brandariz, I.; Herrero, R.; Vilariño, T.; Sastre de Vicente, M. E. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem* **1994**, *98(2)*, 164-171.

58 Fiol, S.; Brandariz, I.; Sastre de Vicente, M. E. *Mar. Chem.* **1995**, *49(2-3)*, 215-219.

59 Fiol, S.; Brandariz, I.; Sastre de Vicente, M. E. *Talanta* **1995**, *42(6)*, 797-801.

60 Brandariz, I.; Fiol, S.; Sastre de Vicente, M. E. *J. Solution Chem.* **1995**, *24(10)*, 1049-1058.

61 Vilariño, T.; Fiol, S.; Armesto, X. L.; Brandariz, I.; Sastre de Vicente, M. E. *Z. Phys. Chem.* **1997**, *199*, 69-76.

62 Alonso, P.; Barriada, J. L.; Rodriguez, P.; Brandariz, I.; Sastre de Vicente, M. E. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43(5)*, 876-879.

63 Bronsted, J. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 877.

64 Bronsted, J. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 938.

65 Chan, C.; Eng, Y.; Eu, K. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40(3)*, 685-691.

66 Covington, A. K.; Ferra, M. I. A. *J. Solution Chem.* **1994**, *23(1)*, 1-10.

67 Randall, M.; Failey, C. F. *Chem. Rev.* **1927**, *4*, 291-318.

68 Long, F. A.; McDevit, W. F. *Chem. Rev.* **1952**, 119-169.

69 Clever, H. L. *J. Chem. Eng. Data* **1983**, *28*, 340-343.

70 Bockris, J. O. M.; Bowler-Reed, J.; Kitchener, J. A. *Trans. Faraday Soc.* **1951**, *47*, 184-192.

71 Morrison, T. J. *Trans. Faraday Soc.* **1944**, *40*, 43-48.

72 Scatchard, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2636-2642.

73 Camoes, M. F.; Lito, M. J. G.; Ferra, M. I. A.; Covington, A. K. *Pure &*

Appl. Chem. **1997**, *69(6)*, 1325-1333.

74 Ferra, M. I. A. *Portugaliae Electrochimica Acta* **1998**, *16*, 133-142.

75 Penedo, F.; Arce, F. *Resultados no publicados*.

76 Brandariz Lendoiro, M. I. *Teorías de interacción iónica y equilibrio químico: estudio de la protonación de aminoácidos en medios salinos*. Tesis Doctoral; Universidade da Coruña: A Coruña, 1994.

77 Fiol López, S. *Aplicación de las ecuaciones de Pitzer a equilibrios ácido-base: estudio de la ionización de aminoácidos en agua de mar sintética*. Tesis Doctoral; Universidade da Coruña: A Coruña, 1994.

78 Vilariño Barreiro, M. T. *Mecánica Estadística de fluidos y equilibrio químico: Aplicación de la teoría MSA al estudio del efecto de la fuerza iónica sobre equilibrios ácido-base y de complejación de moléculas orgánicas*. Tesis Doctoral; Universidade da Coruña: A Coruña, 1996.

79 Brandariz, I.; Fiol, S.; Sastre de Vicente, M. E. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem* **1995**, *99(5)*, 749-752.

80 May, P. M.; Williams, D. R.; Linder, P. W.; Torrington, R. G. *Talanta* **1982**, *29*, 249-256.

81 Beck, W. H.; Claude, J.; Covington, A. K.; Wynne-Jones, W. F. K. *Proc. Chem. Soc* **1963**, 110-111.

82 Brandariz, I.; Vilariño, T.; Alonso, P.; Herrero, R.; Fiol, S.; Sastre de Vicente, M. E. *Talanta* **1998**, *46(6)*, 1469-1477.

83 Brandariz, I.; Herrero, R.; Sastre de Vicente, M. E. *J. Chim. Phys. PCB* **1993**, *90(1)*, 63-77.

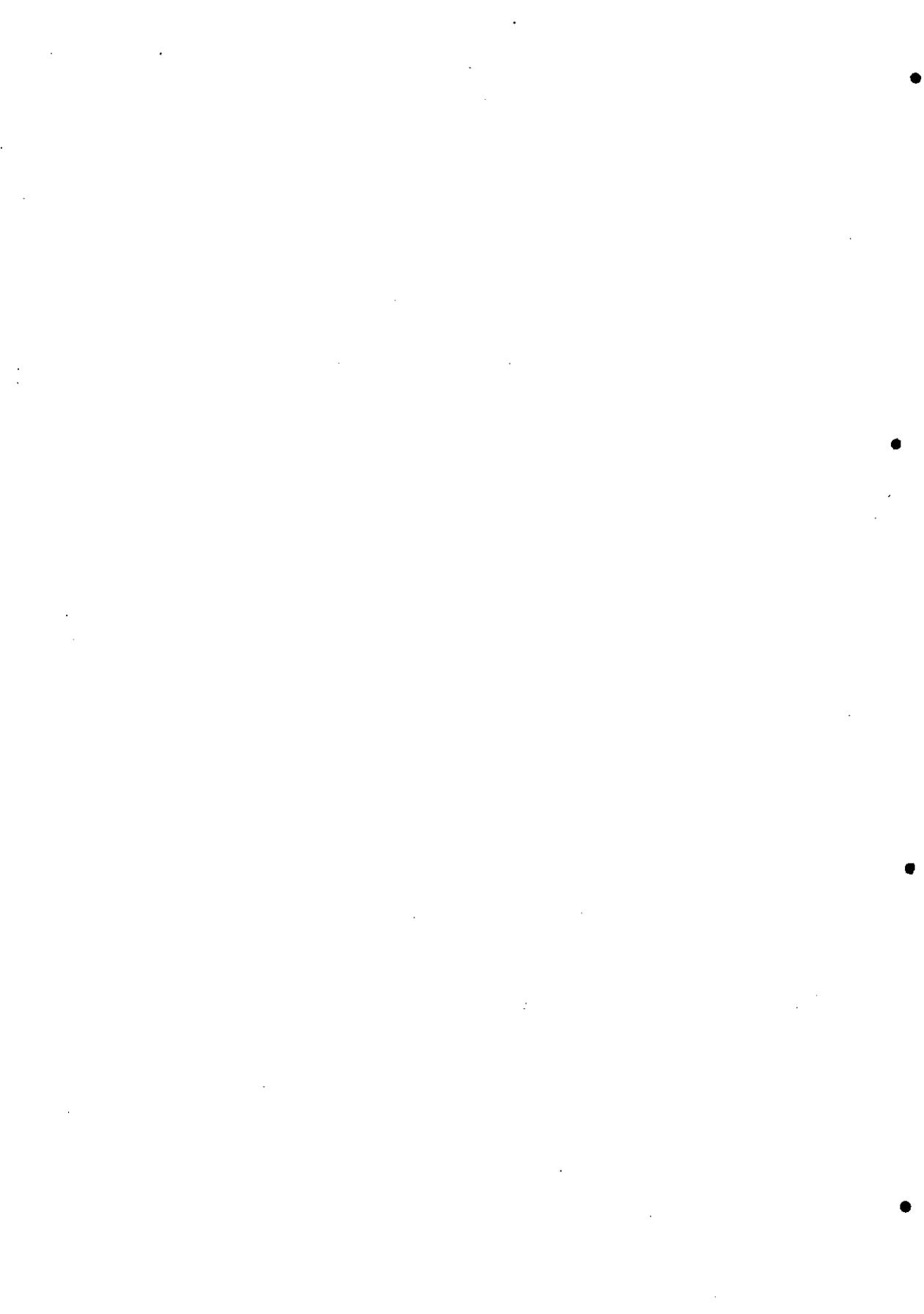
84 Herrero, R.; Brandariz, I.; Fiol, S.; Sastre de Vicente, M. *Collect. Czech. Chem. C.* **1993**, *58(6)*, 1269-1278.

85 Sabatini, A.; Vacca, A.; Gans, P. *Talanta* **1974**, *21*, 53-77.

86 Kron, I.; Marshall, S. L.; May, P. M.; Hefter, G.; Königsberger, E. *Monatsh. Chem.* **1995**, *126*, 819-837.

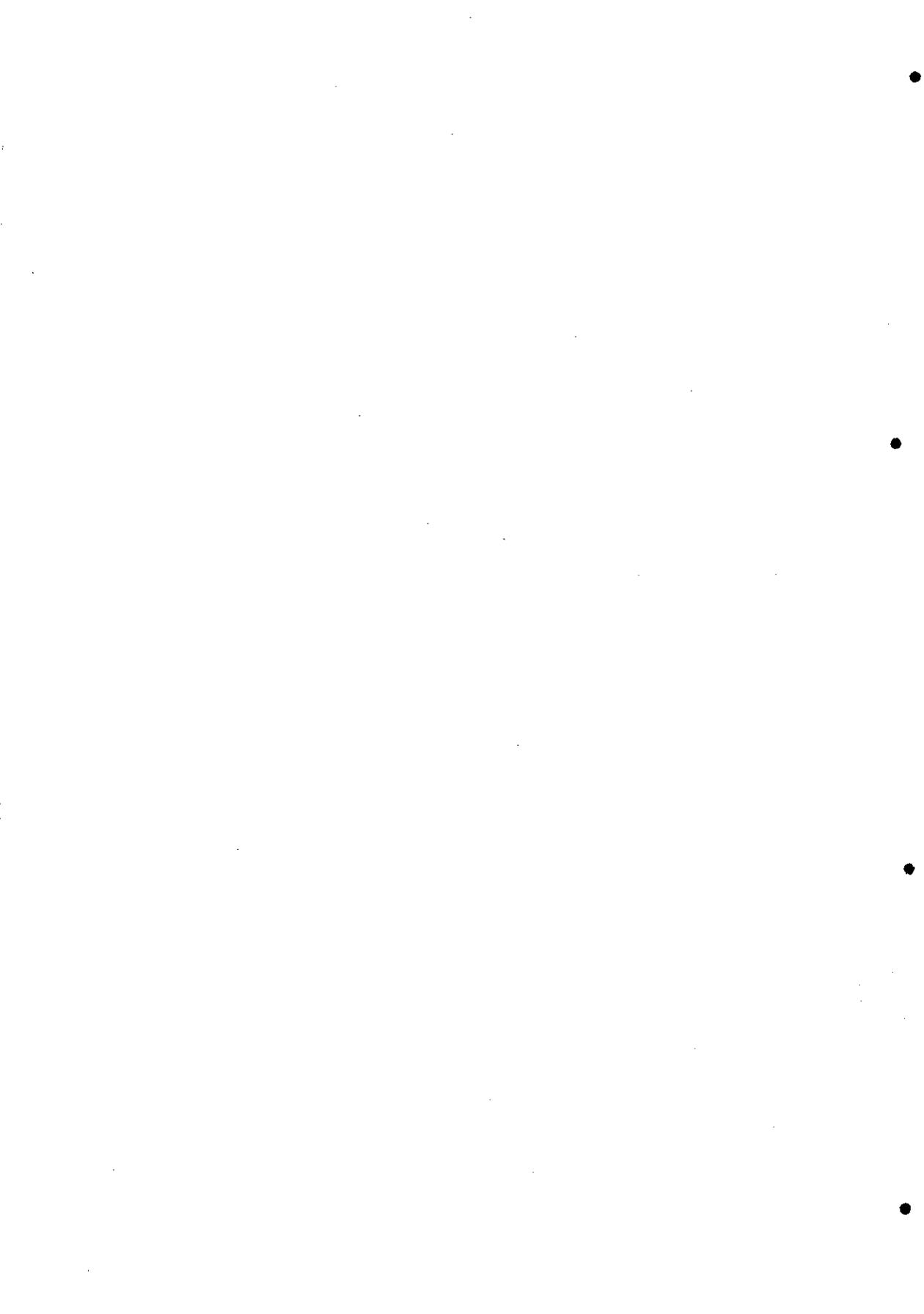
87 Albert, A.; Serjeant, E. P. *The determination of ionization constants : a laboratory manual*; 3rd ed.; Chapman and Hall: London ; New York, 1984.

- 88 Daniele, P. G.; Rigano, C.; Sammartano, S. *Talanta* **1983**, *30*(2), 81-87.
- 89 DeRobertis, A.; DeStefano, C.; Rigano, C.; Sammartano, S. *J. Solution Chem.* **1990**, *19*(6), 569-587.
- 90 Foti, C.; Sammartano, S.; Signorino, G. *Fluid Phase Equilib.* **1998**, *149*(1-2), 91-101.
- 91 Sadofeev, I. G.; Mironov, I. V. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem* **1998**, *102*, 32-40.
- 92 Robinson, R. A.; Stokes, R. H. *Electrolyte solutions, the measurement and interpretation of conductance, chemical potential, and diffusion in solutions of simple electrolytes*; 2d ed.; Butterworths Scientific Publications: London, 1959.
- 93 Meier, P. C. *Anal. Chim. Acta* **1982**, *136*, 363-368.
- 94 Abramowitz, M.; Stegun, I. A. *Handbook of Mathematical Functions*; Dover Publications, Inc.: New York, 1970.
- 95 Warshel, A.; Chu, Z. T. *Structure and Reactivity in Aqueous Solutions*; American Chemical Society: Washington, 1994; Vol. 586.



III. La teoría MSA.

Aplicación al equilibrio del ácido benzoico



III.1. Introducción

Los modelos utilizados en el capítulo anterior se caracterizan por emplear funciones explícitas de la fuerza iónica para describir la dependencia de la constante estequiométrica con esta magnitud. En todos los casos se obtienen funciones que incluyen varios parámetros de ajuste. Tales parámetros presentan difícil interpretación teórica, cuando no totalmente imposible.

Sin embargo, los mencionados modelos no constituyen la única posibilidad de análisis del coeficiente de actividad de las especies en disolución. La mecánica estadística proporciona tratamientos alternativos al problema de modelización entre los que se incluyen los basados en las denominadas ecuaciones integrales. Entre ellos, la Mean Spherical Approximation (MSA) ¹⁻⁹ es el modelo más sencillo; dicho modelo, tiene como punto de partida la ecuación integral de Ornstein-Zernike (OZ) y permite la estimación de la función de correlación directa en una disolución iónica. A partir de la función de correlación, se pueden obtener las propiedades estructurales y termodinámicas del sistema, entre las cuales se incluyen las energías de exceso, directamente relacionadas con los coeficientes de actividad. De acuerdo con la MSA, cualquier magnitud termodinámica se puede desglosar en dos contribuciones diferentes^{1,10,11}: un término electrostático (*el*), que se obtiene al resolver la ecuación de OZ suponiendo que el sistema está constituido por esferas rígidas cargadas en el seno de un medio dieléctrico continuo, y un segundo término,

denominado de esferas rígidas (*hs*), el cual tiene en cuenta el hecho de que la partículas cargadas o neutras ocupan un volumen finito denominado volumen de exclusión (no hay que olvidar que en el desarrollo de la ley límite de Debye-Hückel los iones eran considerados partículas cargadas puntuales, aunque posteriormente el tamaño de los mismos fue incluido, dando lugar a la ley extendida de Debye-Hückel).

No obstante, es necesario tener presente que la MSA resulta ser una solución aproximada al problema mecano-estadístico constituido por un sistema formado por esferas rígidas cargadas situadas en el seno de un dieléctrico continuo, y por tanto, las soluciones numéricas que se obtengan dependerán fundamentalmente del camino que se haya seguido en el cálculo.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, el coeficiente de actividad de una especie *i* se puede escribir como:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{el} + \ln \gamma_i^{hs} \quad (\text{III.1})$$

Mientras que la primera contribución se hace más negativa a medida que la concentración se incrementa, reflejando el hecho de que la atmósfera iónica se vuelve más efectiva en el apantallamiento de las interacciones ion-ion, el segundo término se hace más positivo al aumentar la concentración, mostrando un incremento en la cantidad de trabajo que hay que hacer para introducir un nuevo soluto en la disolución.

De acuerdo con la teoría propuesta en la MSA, la contribución electrostática del logaritmo del coeficiente de actividad de una mezcla de esferas rígidas cargadas se puede calcular a partir de la expresión^{1,2,10-13}:

$$\ln \gamma_i^{el} = -\frac{\alpha^2 \Gamma}{4\pi} \frac{\rho_i z_i^2}{1 + \Gamma \sigma_i} - \frac{\alpha^2 z_i \sigma_i}{4(1 + \Gamma \sigma_i)} \frac{P_n}{\Delta} + \frac{\pi \alpha^2 \sigma_i^3 (2 - \Gamma \sigma_i)}{48(1 + \Gamma \sigma_i)} \frac{P_n^2}{\Delta^2} \quad (\text{III.2})$$

donde el parámetro de escala Γ está definido, de acuerdo con Blum y Hoye², como:

$$2\Gamma = \left[\alpha^2 \sum_{i=1}^n \rho_i \frac{\left(z_i - \frac{\pi}{2\Delta} \sigma_i^2 P_n \right)^2}{(1 + \Gamma \sigma_i)^2} \right]^{1/2} \quad (\text{III.3})$$

donde σ_i representa el diámetro de la especie i , z_i su carga y ρ_i es la densidad de partículas por angstrom cúbico y viene dada por la expresión:

$$\rho_i = 6.0225 \cdot 10^{-4} c_i \quad (\text{III.4})$$

siendo c_i es la concentración molar de la especie i .

Los restantes parámetros se definen como:

$$P_n = \frac{1}{\Omega} \sum_k \frac{\rho_k \sigma_k z_k}{1 + \Gamma \sigma_k} \quad (\text{III.5})$$

$$\Omega = 1 + \frac{\pi}{2\Delta} \sum_k \frac{\rho_k \sigma_k^3}{1 + \Gamma \sigma_k} \quad (\text{III.6})$$

$$\Delta = 1 - \frac{\pi}{6} \zeta_3 \quad (\text{III.7})$$

$$\zeta_n = \sum \rho_k \sigma_k^n \quad (n = 0, 1, 2, 3) \quad (\text{III.8})$$

$$\alpha^2 = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT} \quad (\text{III.9})$$

En las ecuaciones anteriores e es la carga del electrón, ε_0 la permitividad del vacío, ε_r la permitividad relativa de la disolución, k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. ζ_3 y Δ representan las fracciones del

volumen total ocupadas por los electrolitos y por el disolvente respectivamente.

La utilización de la expresión (III.3) para obtener el correspondiente valor 2Γ supone usar una función relativamente complicada dependiendo del número de iones presentes en disolución. En nuestro caso, para el equilibrio de un ácido carboxílico sencillo en presencia de un electrolito inerte, hay que considerar cinco especies diferentes. La ecuación (III.3) ha de ser resuelta numéricamente, con lo cual, para facilitar el cálculo, se suele recurrir a una expresión truncada⁴ de la misma:

$$2\Gamma_{n+1} = \left[\alpha^2 \sum_{i=1}^n \frac{\rho_i z_i^2}{(1 + \Gamma_n \sigma_i)^2} \right]^{1/2} \quad (\text{III.10})$$

que equivale a suponer que $P_n = 0$; o lo que es lo mismo, que los diámetros iónicos son idénticos. Esta suposición resulta válida si los tamaños iónicos no son muy diferentes, tal y como sucede en nuestro caso. La ecuación (III.10) se puede resolver de manera iterativa^{1,10} utilizando como valor inicial del parámetro de escala la longitud inversa de Debye:

$$2\Gamma_0 = \left[\alpha^2 \sum_{i=1}^n \rho_i z_i^2 \right]^{1/2} \quad (\text{III.11})$$

En cuanto a la contribución correspondiente al término de esferas rígidas, ésta se obtiene a partir de la teoría de Percus–Yevick para mezclas de esferas rígidas^{10,11,14}:

$$\ln \gamma_i^{hs} = -\ln \Delta + \frac{\sigma_i^3 X_0 + 3\sigma_i^2 X_1 + 3\sigma_i X_2}{\Delta} + \frac{3\sigma_i^3 X_1 X_2 + 9/2 \sigma_i^2 X_2^2}{\Delta^2} + \frac{3\sigma_i^3 X_2^3}{\Delta^3} \quad (\text{III.12})$$

donde

$$X_k = \frac{\pi}{6} \sum_i \rho_i \sigma_i^k \quad (\text{III.13})$$

y las restantes magnitudes ya han sido definidas anteriormente.

Como se puede comprobar, para describir las propiedades de un sistema la MSA utiliza únicamente un parámetro de escala (I) junto con magnitudes físicas como son las cargas, las concentraciones y los diámetros. También se puede ver que la contribución electrostática, ecuación (III.2), en realidad está constituida por un primer término equivalente a la ley extendida de Debye-Hückel que contiene el parámetro de escala, más términos adicionales que tienen en cuenta el volumen ocupado por las partículas y por el disolvente.

Aunque las concentraciones y las cargas de las especies están perfectamente definidas en el modelo, no sucede lo mismo con los diámetros, ya que éstos corresponden a los diámetros de los iones solvatados. Existen diferentes formas de enfrentarse a este problema, dando lugar a diversos modelos refinados basados todos en el modelo primitivo de la MSA^{3-6,8,11,15,16}. Así, aunque algunos autores utilizan de forma directa los diámetros cristalinos de los iones implicados, es práctica común introducir una dependencia de los diámetros de los cationes con la concentración de electrolito. Otro refinamiento del modelo primitivo propuesto por la teoría MSA consiste en considerar una dependencia de la constante dieléctrica del medio con la densidad de partículas; de nuevo, teniendo en cuenta las condiciones experimentales de medio iónico constante^{17,18}, por adición de un exceso importante de electrolito inerte, la dependencia con la densidad se traduce en una dependencia con la concentración de electrolito soporte¹⁵⁻¹⁹.

El principal inconveniente de la teoría MSA está en la ecuación de ajuste obtenida. Mientras que en los restantes modelos utilizados (Guggenheim, Scatchard, Pitzer o *cuasi-red*) se obtiene una función explícita de la fuerza iónica, esto no sucede con la MSA, donde los valores que adoptan cada uno de los términos electrostático y de esferas rígidas ha de ser calculado a valores concretos de concentración.

III.2. Resultados y discusión

III.2.1. Aplicación de la teoría MSA al equilibrio de disociación de ácidos carboxílicos

Como ya habíamos visto, el equilibrio de disociación de un ácido carboxílico se puede representar como:



La reacción ocurre en presencia de un electrolito inerte 1:1, de modo que la disolución contiene cinco especies diferentes, cada una de las cuales posee un diámetro propio y, por tanto, el coeficiente de actividad será diferente para cada una de ellas.

Como veremos, la aplicación de la MSA para la determinación teórica de los coeficientes de actividad de la molécula neutra y de las especies iónicas presentes en el equilibrio se puede relacionar directamente con el tamaño de las mismas²⁰ y la constante dieléctrica de la disolución. El cálculo implica conocer los siguientes parámetros:

1. *Diámetros de las especies que constituyen el electrolito y constante dieléctrica del medio.* Como ya se ha mencionado anteriormente, una mejora de la MSA consiste en introducir en el modelo una dependencia tanto de los diámetros como de la constante dieléctrica con la concentración. Al tener en cuenta las condiciones de medio iónico constante, dicha dependencia se puede expresar exclusivamente en función de la concentración del electrolito inerte. A partir de datos experimentales de coeficientes osmóticos y de actividad, Simonin y Blum⁴ estudiaron esta dependencia y encontraron que una sencilla relación lineal permitía

describir de manera precisa el comportamiento de 20 haluros alcalinos a 25 °C:

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma^{(0)} + \sigma^{(1)} c_s \\ \varepsilon &= \varepsilon^{(0)} + \varepsilon^{(1)} c_s\end{aligned}\quad (\text{III.15})$$

donde c_s representa la concentración de electrolito.

Por otra parte, el efecto de la temperatura sobre el electrolito ha sido estudiado en muy pocas ocasiones utilizando la teoría MSA. López-Pérez *et al.*⁷ han publicado recientemente un nuevo método para estimar la variación del diámetro del catión y de la constante dieléctrica de la disolución en función tanto de la concentración del electrolito como de la temperatura:

$$\begin{aligned}\sigma_+ &= \sigma_+^\infty + \beta c_s \\ \varepsilon &= \frac{\varepsilon_0}{1 + \alpha c_s}\end{aligned}\quad (\text{III.16})$$

donde σ_+^∞ , α y β son parámetros dependientes de la temperatura y que para un electrolito determinado son constantes. En este caso, los diámetros de los aniones también se consideran constantes.

2. *Diámetro del protón.* Se han utilizado los resultados obtenidos recientemente por Lu *et al.*²¹, quienes han propuesto el empleo de un diámetro efectivo para los cationes:

$$\sigma_+ = \sigma_0 - \lambda_1 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - \lambda_2 I^2 \quad (\text{III.17})$$

De acuerdo con estos autores, el diámetro efectivo de un catión depende sólo de las especies aniónicas y de la concentración del propio catión y cuando existe más de un anión en disolución, el efecto de cada especie aniónica sobre el diámetro efectivo del catión es proporcional a la concentración de dichos aniones. Por tanto, y teniendo en cuenta de nuevo la condiciones experimentales, la única especie que afecta al diámetro

efectivo del protón es el anión del electrolito inerte.

3. *Diámetro de la especie neutra del ácido carboxílico.* Éste puede calcularse considerando que, por tratarse de una especie no cargada, no existe contribución electrostática en el coeficiente de actividad de dicha especie, y por tanto únicamente existe contribución de esferas rígidas al coeficiente de actividad. Teniendo en cuenta que se ha constatado que $\log \gamma_{AH}^{hs}$ muestra un comportamiento lineal con la concentración de electrolito¹⁷, se puede asumir que el coeficiente de actividad de la especie neutra obedece la ley de Setschenow²², es decir:

$$\log \gamma_{AH}^{hs} = k c_s \quad (\text{III.18})$$

donde k representa el coeficiente salting de la molécula neutra en la escala molar. Utilizando la ecuación (III.12), se optimiza el diámetro σ_{AH} de forma que el ajuste lineal del $\log \gamma_{AH}^{hs}$ calculado frente a la concentración de electrolito conduzca a un valor de pendiente igual al coeficiente salting de la especie neutra en el electrolito estudiado²³.

4. *Diámetro del ion carboxilato.* Una vez conocidos los diámetros del resto de las especies en disolución, es posible calcular las contribuciones electrostáticas y de esferas rígidas del coeficiente de actividad del ion carboxilato, optimizando el valor de σ_A utilizando las ecuaciones (III.2) y (III.12) de modo que la representación de $-\log K^*$ frente a $\log Q(\gamma_i)$ del equilibrio objeto de estudio, conduzca a un ajuste lineal con pendiente la unidad, mientras que la intersección con las ordenadas proporciona el valor del pK^T .

III.2.2. Estudio del equilibrio del ácido benzoico con la MSA

Se han estudiado las constantes de equilibrio de tres sistemas, correspondientes a la disociación del ácido benzoico en tres electrolitos diferentes. Por un lado se han utilizado los datos experimentales de pK^* (molar) en KNO_3 a 25 °C obtenidos en esta memoria (véase capítulo II), empleando los resultados de Simonin y Blum⁴ para la dependencia del diámetro del electrolito y la constante dieléctrica de la disolución. Por otro lado, se han utilizado los parámetros propuestos por López-Pérez *et al.*⁷ en KCl y NaCl , para estudiar el equilibrio de ionización del ácido benzoico en dichos electrolitos a 18 °C a partir de valores de las constantes obtenidas por Larsson y Adell²⁴.

Los valores de los diámetros del electrolito y la permitividad de las disoluciones en cada uno de los medios estudiados, a las diferentes temperaturas, aparecen recogidos en la siguiente tabla:

Tabla III.1

Diámetros y permitividades de los medios en los que se ha estudiado el equilibrio del ácido benzoico con la teoría MSA

Electrolito	Temperatura	Permitividad de la disolución	Diámetro (Å)
KNO_3	25 °C	$\epsilon = 85.98 - 1.51c_s$	$\sigma = 1.258 - 8.75 \cdot 10^{-2} c_s$
NaCl	18 °C	$\epsilon = \frac{80.99}{1 + 9.007 \cdot 10^{-2} c_s}$	$\sigma_+ = 4.02 + 1.013 \cdot 10^{-2} c_s$ $\sigma_- = 3.62$
KCl	18 °C	$\epsilon = \frac{80.99}{1 + 6.879 \cdot 10^{-2} c_s}$	$\sigma_+ = 3.52 + 2.75 \cdot 10^{-2} c_s$ $\sigma_- = 3.62$

El diámetro efectivo del protón ha sido tomado del trabajo de Lu *et al.*²¹, quienes han calculado los diámetros efectivos de los cationes de 85 electrolitos sencillos diferentes, entre ellos el HCl y el HNO_3 , los cuales nos proporcionan la variación del diámetro del protón en presencia de los iones cloruro y nitrato,

respectivamente, aniones constituyentes de los electrolitos presentes en los sistemas objeto de estudio. En la tabla III.2 se recogen estos valores, junto con el coeficiente salting del ácido benzoico en cada uno de los medios electrolíticos, necesarios para el cálculo del diámetro de la especie neutra.

Tabla III.2

Diámetros del protón y coeficientes salting del ácido benzoico en los medios estudiados

Electrolito	k	Diámetro (Å)
KNO ₃ (25 °C)	0.04	$\sigma_{H^+}(HNO_3) = 6.95 - 3.559 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 2.57 \cdot 10^{-4} I^2$
NaCl (18 °C)	0.177	$\sigma_{H^+}(HCl) = 5.555 - 1.928 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 27.88 \cdot 10^{-4} I^2$
KCl (18 °C)	0.137	

En la tabla III.3 se recogen los diámetros del ácido benzoico no disociado en cada uno de los medios estudiados, calculados combinando las ecuaciones (III.12) y (III.18). Una vez conocido este parámetro se ha calculado el diámetro del ion benzoato mediante el ajuste lineal de $-\log K^*$ frente a $\log Q(\gamma_i)$ que, además, proporciona el pK termodinámico como valor de ordenada en el origen, figuras III.1–III.3. Ambos valores, junto con el coeficiente de regresión del ajuste se muestran en la tabla III.3.

Como se puede ver, el ajuste lineal es bueno, y permite extrapolar el valor de la constante termodinámica. Aunque el valor calculado para la misma es ligeramente inferior al obtenido con los modelos utilizados en el capítulo anterior, su valor coincide, dentro del error admitido para este tipo de medidas, con el valor tabulado en la bibliografía²⁵. El intervalo de concentraciones en el que se dispone de datos experimentales puede ser la causa de la diferencia observada en los valores de pK^T obtenidos respecto a los existentes en la bibliografía.

Figura III.1

Gráfico del $-\log K^*$ frente a $\log Q(\gamma_i)$ junto con la regresión lineal de pendiente unidad para la ionización del ácido benzoico en KCl a 18 °C

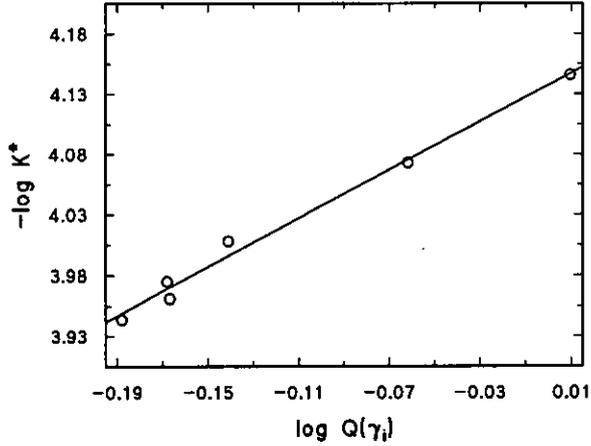


Figura III.2

Gráfico del $-\log K^*$ frente a $\log Q(\gamma_i)$ junto con la regresión lineal de pendiente unidad para la ionización del ácido benzoico en NaCl a 18 °C

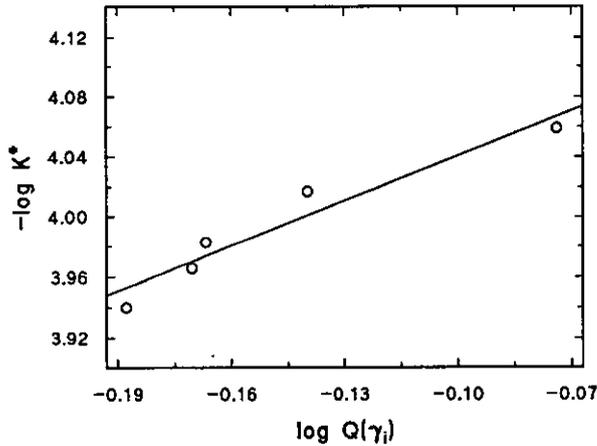


Figura III.3

Gráfico del $-\log K^*$ frente a $\log Q(\gamma_i)$ junto con la regresión lineal de pendiente unidad para la ionización del ácido benzoico en KNO_3 a 25°C

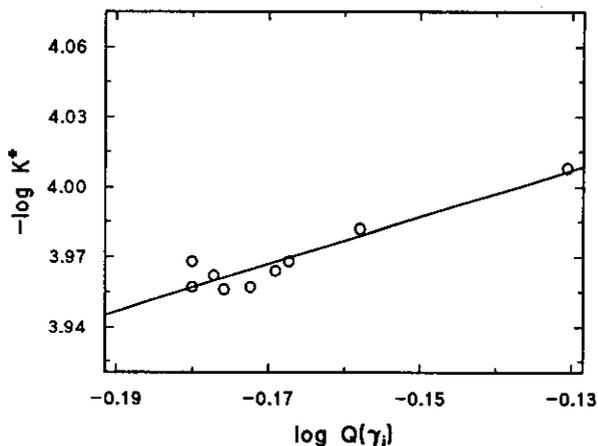


Tabla III.3

Diámetros de la molécula neutra de ácido benzoico y del ion benzoato, pK^T termodinámico y coeficiente de correlación r del ajuste lineal de $-\log K^*$ vs. $\log Q(\gamma_i)$

Electrolito	σ_{HBz} (Å)	(Å)	pK^T	r
KNO_3 (25°C)	4.11	7.13	4.14 ± 0.02	0.950
NaCl (18°C)	4.36	4.74	4.14 ± 0.02	0.965
KCl (18°C)	4.0	4.73	4.137 ± 0.007	0.995

Los ajustes del ácido benzoico en cloruro sódico y potásico, figuras III.4 y III.5, muestran que la estimación del cociente de coeficientes de actividad calculada con la MSA describe aceptablemente bien el comportamiento experimental observado hasta fuerza iónicas de $2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Los diámetros del ion benzoato y de la molécula neutra en ambos medios son similares y presentan un valor razonable.

Figura III.4

Gráfico del $-\log K^*$ frente a concentración molar de cloruro potásico, c_s , a 18°C . La curva muestra la predicción del efecto salino previsto de acuerdo con el modelo no restringido de la MSA

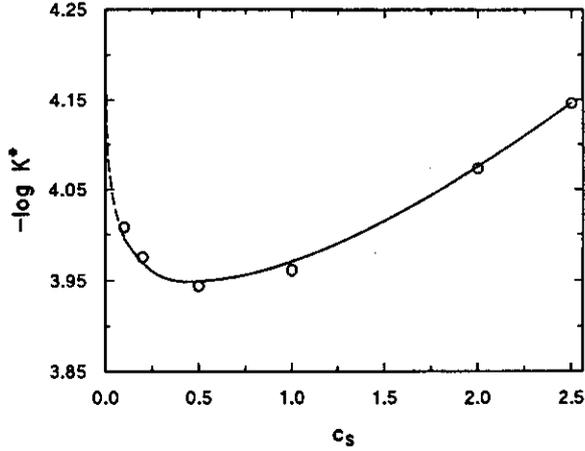
**Figura III.5**

Gráfico del $-\log K^*$ frente a concentración molar de cloruro sódico, c_s , a 18°C . La curva muestra la predicción del efecto salino previsto de acuerdo con el modelo no restringido de la MSA

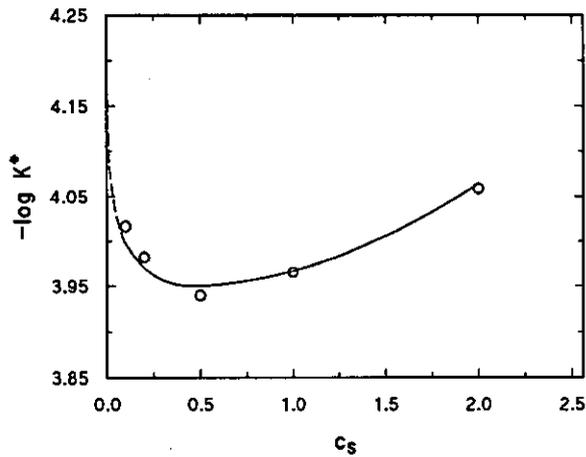
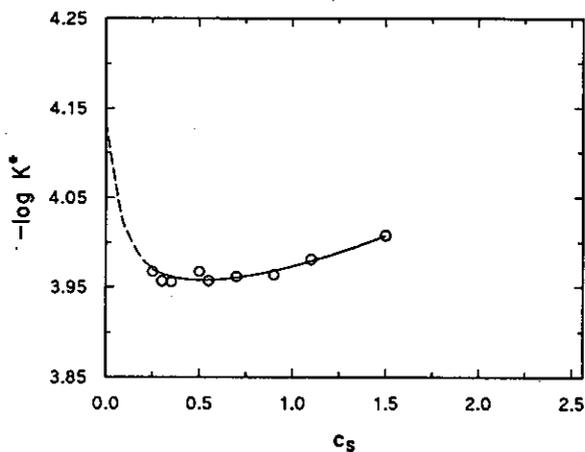


Figura III.6

Gráfico del $-\log K^*$ frente a concentración molar de nitrato potásico, c_s , a 25°C . La curva muestra la predicción del efecto salino previsto de acuerdo con el modelo no restringido de la MSA



Para el ácido benzoico en nitrato potásico se pueden observar dos hechos interesantes. Por un lado, para el ion benzoato se obtiene un elevado tamaño, superior al obtenido en los otros dos medios, tabla III.3. Por otro, la representación de pK estequiométrico vs. $\log Q(\gamma)$, figura III.3, aparentemente presenta mayor dispersión que en los dos primeros medios; sin embargo, la representación pK^* vs. concentración de electrolito, figura III.6, reproduce muy bien los datos experimentales. Ambos comportamientos se deben al intervalo de concentración en el que han sido determinados los datos experimentales. En este intervalo, la variación de la constante estequiométrica con la fuerza iónica es muy pequeña, ver capítulo II, de forma que los pequeños errores experimentales aleatorios quedan puestos de manifiesto más fácilmente que en el caso de los cloruros, donde el cambio experimentado en la constante de disociación con la fuerza iónica es mucho más marcado, al ser también superior el intervalo de concentración de electrolito soporte añadido. Aunque sería conveniente incrementar dicho intervalo en el caso del nitrato potásico, la dificultad en la

solubilización de la sal en disoluciones de concentración elevada supone un obstáculo importante para la elaboración de las mismas.

A la vista de los resultados experimentales obtenidos, se pone de manifiesto que los coeficientes de actividad suministrados por la MSA describen perfectamente el comportamiento experimental observado. Además, al relacionarse directamente con el tamaño de las especies presentes en la disolución, sugieren un procedimiento para la estimación de tamaños en disoluciones iónicas a partir de medidas de pK .

III.3. Bibliografía

1 Triolo, R.; Grigera, J. R.; Blum, L. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*(17), 1858-1861.

2 Blum, L.; Hoye, J. S. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*(13), 1311-1316.

3 Simonin, J. P.; Blum, L.; Turq, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*(18), 7704-7709.

4 Simonin, J. P.; Blum, L. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*(9), 1533-1536.

5 Fawcett, W. R.; Tikanen, A. C. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4251-4255.

6 Tikanen, A. C.; Fawcett, W. R. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *439*(1), 107-113.

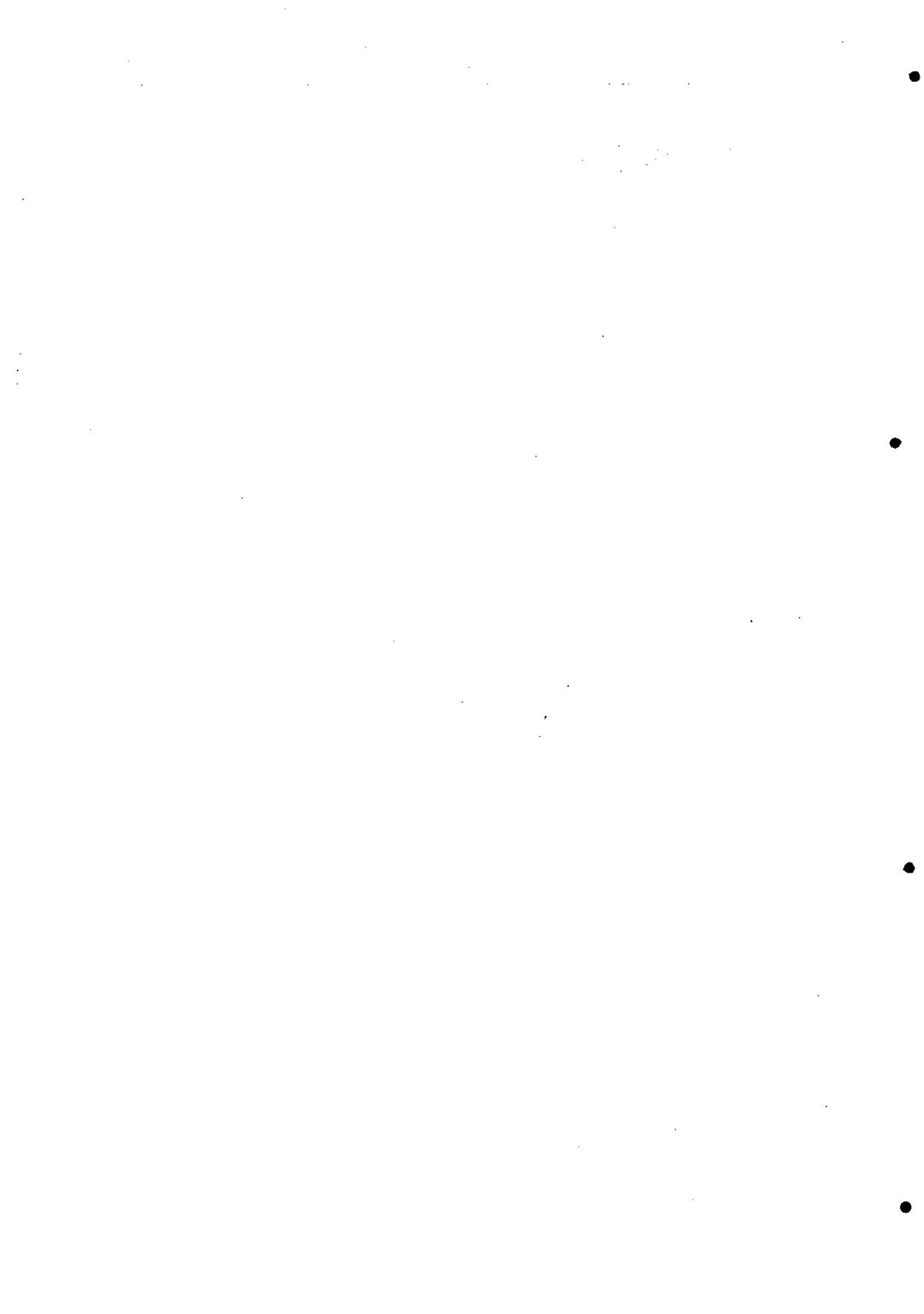
7 López-Pérez, G.; González-Arjona, D.; Molero, M. *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *480*(1-2), 9-17.

8 Simonin, J. P. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*(21), 4313-4320.

9 Vilariño Barreiro, M. T. *Mecánica Estadística de fluidos y equilibrio químico: Aplicación de la teoría MSA al estudio del efecto de la fuerza iónica sobre equilibrios ácido-base y de complejación de moléculas orgánicas*. Tesis Doctoral; Universidade da Coruña: A Coruña, 1996.

- 10 Turq, P.; Barthel, J.; Chemla, M. *Transport, Relaxation and Kinetic Processes in Electrolyte Solutions*; Springer-Verlag: Berlín, 1992.
- 11 Triolo, R.; Blum, L.; Floriano, M. A. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*(12), 1368-1370.
- 12 Sanchez-Castro, C.; Blum, L. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*(21), 7478-7482.
- 13 Barthel, J.; Krienke, H.; Kunz, W. *Physical chemistry of electrolyte solutions : modern aspects*; Steinkopf ; Springer: Darmstadt; New York, 1998.
- 14 Cartallier, T.; Turq, P.; Blum, L.; Condamine, N. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6766-6772.
- 15 Vilariño, T.; Sastre de Vicente, M. E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*(10), 2453-2456.
- 16 Vilariño, T.; Sastre de Vicente, M. E. *J. Solution Chem.* **1997**, *26*(9), 833-846.
- 17 Vilariño, T.; Sastre de Vicente, M. E. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*(40), 16378-16384.
- 18 Vilariño, T.; Fiol, S.; Armesto, X. L.; Brandariz, I.; Sastre de Vicente, M. E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*(3), 413-417.
- 19 Fawcett, W. R.; Tikanen, A. C.; Henderson, D. J. *Can. J. Chem.* **1997**, *75*(11), 1649-1655.
- 20 Sastre de Vicente, M. E.; Vilariño, T.; Brandariz, I. *Recent Res. Devel. in Physical Chem.* **1998**, *2*, 489-500.
- 21 Lu, J.-F.; Yu, Y.-X.; Li, Y.-G. *Fluid Phase Equilib.* **1993**, *85*, 81-100.
- 22 Pitzer, K. S. *Activity coefficients in electrolyte solutions*; 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, 1991.
- 23 Long, F. A.; McDevit, W. F. *Chem. Rev.* **1952**, 119-169.
- 24 Larsson, E.; Adell, B. Z. *Phys. Chem. A* **1931**, *157*, 342-362.
- 25 Harned, H. S.; Owen, B. B. *The physical chemistry of electrolytic solutions*; 3d ed.; Reinhold Pub. Corp.: New York, 1958.

*IV. Coeficiente salting.
El efecto de la fuerza iónica sobre
la solubilidad de moléculas neutras*



IV.1. Introducción

Tal y como ya se ha mencionado anteriormente, el coeficiente de actividad de una especie neutra es considerado en muchos cálculos igual o muy próximo a la unidad, de forma que la actividad de dicha especie es sustituida por su concentración¹⁻³. Aunque este procedimiento se utiliza con bastante frecuencia, como es obvio, con objeto de simplificar los cálculos y las expresiones que se manejan, se trata de una aproximación que en muchas ocasiones se aleja bastante de la realidad. Es bien sabido que la actividad de una especie neutra en disolución está influenciada, en mayor o menor grado, por la presencia en dicha disolución de un electrolito inerte^{2,4-10}. Es más, dependiendo de la naturaleza de la especie neutra y de la sal presente en el medio, dicha actividad puede aumentar o disminuir a medida que la concentración salina aumenta. Uno de los trabajos pioneros relacionados con el tema es el estudio realizado por Setschenow sobre la solubilidad del dióxido de carbono en la sangre y en varias disoluciones electrolíticas¹¹. Posteriormente se han realizado más estudios de otras especies gaseosas así como diferentes moléculas neutras utilizando una amplia variedad de electrolitos^{5,6}. Aunque el número de sustancias estudiadas es relativamente elevado, en general se trata de estudios puntuales, en los que no se especifica con claridad las ecuaciones de ajuste utilizadas¹²⁻¹⁴, ni el método de cálculo empleado, e incluso a veces existen dudas sobre la escala de concentraciones usada. Por este motivo, y dada la importancia del coeficiente de actividad de las especies neutras en disolución, se ha procedido a calcular el coeficiente salting de

ocho ácidos carboxílicos diferentes en diversas disoluciones de electrolitos, tanto en la escala de molaridad como en la escala de molalidad. Aunque en el trabajo original de Setschenow los estudios se realizaron utilizando concentraciones molares, la ecuaciones propuestas por Pitzer se expresan en la escala molal. Dado que el coeficiente salting en una y otra escala no presenta el mismo valor numérico resulta conveniente disponer del valor en cada una de las escalas de uso más frecuente¹¹.

Existen diferentes métodos de determinación de coeficientes salting de especies neutras en medios salinos. Las medidas de solubilidad y de coeficientes de reparto entre dos fases inmiscibles constituyen los dos métodos fundamentales, aunque también se han hecho determinaciones a partir de medidas de presión de vapor, potenciométricas o de la temperatura de congelación⁵.

IV.1.1. Determinación de coeficientes salting mediante medidas de solubilidad

De acuerdo con la termodinámica, el potencial químico de una especie neutra es el mismo en todas las disoluciones que se encuentren en equilibrio con la sustancia pura. Si el potencial químico es el mismo, la actividad también lo será, independientemente de la presencia o ausencia de un electrolito en el medio. Por tanto, se cumple la siguiente igualdad:

$$y_i^s S_i^s = y_i^0 S_i^0 \quad (\text{IV.1})$$

donde y_i^s e y_i^0 son los coeficientes de actividad de la especie neutra i en presencia de una sal y en agua pura respectivamente, y S_i^s y S_i^0 las correspondientes solubilidades de dicha especie en ambos medios, expresadas en molaridad.

Si asumimos que el logaritmo del coeficiente de actividad de la especie

neutra presenta una dependencia lineal con la concentración del electrolito⁵, obtenemos la siguiente expresión:

$$\log \frac{y_i^s}{y_i^0} = \log \frac{S_i^0}{S_i^s} = k_c c_{el} \quad (\text{IV.2})$$

donde c_{el} es la concentración de electrolito y k_c es una constante conocida como el coeficiente de Setschenow en la escala de molaridad, ya que la ecuación (IV.2) tiene la misma forma que la ecuación empírica empleada por Setschenow en sus estudios sobre solubilidad.

La ecuación correspondiente expresada en la escala de molalidad es:

$$\log \frac{\gamma_i^s}{\gamma_i^0} = \log \frac{m_i^0}{m_i^s} = k_m m_{el} \quad (\text{IV.3})$$

donde m representa la molalidad de las especies y γ el coeficiente de actividad en la escala molal. k_m es el “nuevo” coeficiente de Setschenow, en la escala de molalidad.

Tanto en la ecuación (IV.2) como en la ecuación (IV.3) no se incluye un término debido a la interacción de la especie neutra consigo misma, añadiendo un coeficiente de “autosalting” dado que la concentración de dicha especie suele ser muy pequeña, de forma que su contribución es despreciable frente a la del electrolito soporte.

Precisamente debido a que la solubilidad de la especie neutra en agua pura suele ser muy reducida se utiliza la aproximación $y_i^0 \approx 1$ obteniéndose:

$$\log y_i^s = \log \frac{S_i^0}{S_i^s} = k_c c_{el} \quad (\text{IV.4})$$

Si la adición de sal produce un aumento del coeficiente de actividad de la especie neutra, entonces su solubilidad disminuye y k_c es positivo, ecuación (IV.4). Por el contrario, si el coeficiente de actividad disminuye, la solubilidad de la especie neutra aumenta y el coeficiente de Setschenow es negativo. Cuando,

por acción de la sal añadida, la solubilidad de la especie neutra disminuye se dice que la especie neutra sufre un efecto de "salting out". En el caso contrario se dice que el efecto es de "salting in".

El método de la solubilidad ha sido utilizado con frecuencia en la determinación del coeficiente salting de diferentes especies, ya que desde el punto de vista experimental presenta una gran sencillez. La limitación más importante radica en la solubilidad de la especie neutra, que ha de ser moderadamente baja.

IV.1.2. Determinación de coeficientes salting mediante medidas de coeficiente de reparto

La determinación de la constante de reparto de una especie entre dos fases inmiscibles es el otro método comúnmente utilizado en la determinación del coeficiente salting. Si en dos experimentos diferentes, uno con una disolución en agua pura, y otra con una disolución salina, la concentración en la fase inmiscible de referencia se mantiene constante, entonces se cumple:

$$y_i^S c_i^S = b y_i^R c_i^R = y_i^0 c_i^0 \quad (\text{IV.5})$$

donde los superíndices S, R y 0 representan la fase salina, de referencia y acuosa respectivamente y b es una constante.

De nuevo, si asumimos que existe una dependencia lineal del coeficiente de actividad de la especie neutra con la concentración de electrolito en la disolución⁵, se obtiene:

$$\log \frac{y_i^S}{y_i^0} = \log \frac{c_i^0}{c_i^S} = k_c c_{el} \quad (\text{IV.6})$$

ecuación análoga a la ecuación (IV.2), donde se ha sustituido la solubilidad por la concentración. De manera exactamente igual, se obtendría la expresión

correspondiente a la escala molal, similar a la ecuación (IV.3), donde la molalidad de la especie neutra no haría referencia a su solubilidad, sino a su concentración.

El equilibrio se alcanza rápidamente utilizando este método, que por otro lado presenta gran facilidad desde el punto de vista experimental. Además siempre se pueden controlar las condiciones para trabajar con una concentración baja de no electrolito de forma que el coeficiente de autosalting pueda ser ignorado. En su contra está la dificultad de encontrar un disolvente que sea suficientemente inmiscible con la fase acuosa y que presente además un coeficiente de distribución adecuado entre ambas fases.

IV.1.3. Coeficiente de actividad de la especie neutra según las ecuaciones de Pitzer

De acuerdo con el modelo propuesto por Pitzer^{4,15}, el coeficiente de actividad de una especie neutra i en una disolución viene dado por:

$$\ln \gamma_i = 2 \left(\sum_c m_c \lambda_{ic} + \sum_a m_a \lambda_{ia} + \sum_n m_n \lambda_{in} \right) \quad (\text{IV.7})$$

donde los sumatorios se extienden a todos los cationes (c), aniones (a) y especies neutras (n) presentes en la disolución.

Para un electrolito 1:1 en presencia de una especie neutra en muy baja concentración relativa a la del electrolito se cumple que $m_c = m_a = m = I$ y la ecuación anterior se simplifica a:

$$\ln \gamma_i = 2I(\lambda_{ic} + \lambda_{ia}) = 2I\lambda_i \quad (\text{IV.8})$$

Para las mismas condiciones, la ecuación (IV.4), expresada en escala de molalidad, tiene la forma:

$$\log \gamma_i = k_m I \quad (\text{IV.9})$$

Por tanto, la relación que existe entre el parámetro de Setschenow en la escala de molalidad y el término de interacción λ es:

$$\lambda_i = \frac{k_m \ln 10}{2} \quad (\text{IV.10})$$

IV.2. Resultados y discusión

IV.2.1. Medidas de solubilidad

Varios investigadores han utilizado este método para estudiar el efecto que produce la presencia de un electrolito sobre la solubilidad de los ácidos benzoico, 2-, 3- y 4-clorobenzoico y 2-, 3- y 4-hidroxibenzoico en diferentes medios salinos.

Los datos de los coeficientes salting en las escalas de molalidad y molaridad para los ácidos estudiados por estos investigadores se recogen en las tablas que se muestran a continuación, para distintos electrolitos a 25 °C.

Ajustando los datos de Kolthoff y Bosch⁸ a las ecuaciones (IV.3) y (IV.4), se obtuvieron los datos de coeficiente salting que se muestran en la siguiente tabla:

Tabla IV.1

*Coefficiente salting para el ácido benzoico
calculado con datos experimentales de Kolthoff y
Bosch a 25 °C*

Sal	Escala molal	Escala molar
KCl	0.1250 ± 0.0020	0.1410 ± 0.0015
NaCl	0.1726 ± 0.0022	0.1820 ± 0.0020
LiCl	0.1800 ± 0.0069	0.1875 ± 0.0034
KNO ₃	0.0212 ± 0.0010	0.0399 ± 0.0011
NaNO ₃	0.0621 ± 0.0043	0.0746 ± 0.0013
LiNO ₃	0.0591 ± 0.0045	0.0726 ± 0.0045
KBr	0.0926 ± 0.0025	0.1090 ± 0.0022
KI	0.0282 ± 0.0016	0.0491 ± 0.0018
NaClO ₄	0.0328 ± 0.0086	0.0525 ± 0.0035
BaCl ₂	0.0985 ± 0.0012	0.1035 ± 0.0010
CaCl ₂	0.1093 ± 0.0010	0.1118 ± 0.0011
SrCl ₂	0.1087 ± 0.0019	0.1121 ± 0.0021
Ba(NO ₃) ₂	0.0300 ± 0.0018	0.0381 ± 0.0022
Ca(NO ₃) ₂	0.0248 ± 0.0020	0.0314 ± 0.0022
Sr(NO ₃) ₂	0.0363 ± 0.0015	0.0434 ± 0.0014
Mg(NO ₃) ₂	0.0422 ± 0.0019	0.0481 ± 0.0016

Long y McDevit en su trabajo clásico sobre coeficiente de actividad⁵, utilizaron los datos de solubilidad de Kolthoff y Bosch en los nueve primeros electrolitos de la tabla IV.1 para calcular el coeficiente salting en la escala molar. Con la excepción del nitrato de litio, los resultados obtenidos por estos dos investigadores son totalmente coincidentes con los expuestos en la tabla IV.1, dentro del error experimental.

La tabla IV.2 muestra los datos de coeficiente salting obtenidos con datos de Hoffmann y Langbeck⁷ ajustados con las ecuaciones (IV.3) y (IV.4):

Tabla IV.2

*Coeficiente salting para el ácido benzoico
calculado con datos experimentales de Hoffmann y
Langbeck a 25 °C*

Sal	Escala molal	Escala molar
<u>Sin corrección para la disociación</u>		
KCl	0.1129 ± 0.0016	0.1267 ± 0.0018
NaCl	0.1528 ± 0.0024	0.1618 ± 0.0025
KNO ₃	0.0125 ± 0.0015	0.0308 ± 0.0017
NaNO ₃	0.0516 ± 0.0017	0.0659 ± 0.0020
<u>Corrección D-H para la disociación</u>		
KCl	0.1392 ± 0.0018	0.1534 ± 0.0017
NaCl	0.1805 ± 0.0014	0.1899 ± 0.0012
KNO ₃	0.0272 ± 0.0007	0.0461 ± 0.0007
NaNO ₃	0.0680 ± 0.0006	0.0828 ± 0.0007
<u>Corrección tipo Davies (0.06) para la disociación</u>		
KCl	0.1350 ± 0.0019	0.1492 ± 0.0017
NaCl	0.1762 ± 0.0014	0.1855 ± 0.0013
KNO ₃	0.0230 ± 0.0007	0.0417 ± 0.0007
NaNO ₃	0.0636 ± 0.0006	0.0783 ± 0.0007
<u>Corrección de Pitzer para la disociación</u>		
NaCl	0.1775 ± 0.0015	0.1868 ± 0.0013
KNO ₃	0.0217 ± 0.0007	0.0405 ± 0.0007

En la tabla IV.2 se recogen los resultados obtenidos utilizando distintos tipos de correcciones, tal y como se explica IV.2.4.

Randall y Failey⁶ utilizaron los datos de Hoffmann y Langbeck para calcular el coeficiente salting en la escala molal. La similitud con los datos recogidos en la tabla IV.2 es muy pobre. La discrepancia entre resultados será analizada más adelante, al describir las correcciones realizadas.

Chase y Kilpatrick⁹ y Osol y Kilpatrick¹⁶ determinaron la solubilidad y calcularon el coeficiente salting, en la escala molar, del ácido benzoico en dos medios salinos diferentes. En la tabla IV.3 aparecen recogidos los valores del

coeficiente salting calculados en ambas escalas, utilizando los datos de solubilidad y densidad de estos autores.

Tabla IV.3

*Coeficiente salting para el ácido benzoico
calculado con datos experimentales de Chase y
Kilpatrick y Osol y Kilpatrick a 25 °C*

Sal	Escala molal	Escala molar
KCl	0.1160 ± 0.0014	0.1385 ± 0.0008
CsCl	0.0635 ± 0.0056	0.0841 ± 0.0047

Los resultados obtenidos en la escala molar coinciden, dentro del error del ajuste, con los tabulados por Chase y Kilpatrick y Osol y Kilpatrick.

En las tablas IV.4–IV.6 se recogen los coeficientes salting de los ácidos 2-clorobenzoico, 3-clorobenzoico y 4-clorobenzoico calculados a partir de datos de solubilidad obtenidos por Osol y Kilpatrick¹⁶. De nuevo, los resultados del ajuste, coinciden, dentro del error del mismo, con los valores calculados por estos dos autores, quienes efectuaron el cálculo de los coeficientes salting única y exclusivamente en la escala molar de concentraciones.

Tabla IV.4

*Coeficiente salting para el ácido 2-clorobenzoico
calculado con datos experimentales de Osol y
Kilpatrick a 25 °C*

Sal	Escala molal	Escala molar
KCl	0.1210 ± 0.0006	0.1410 ± 0.0010
NaCl	0.1692 ± 0.0008	0.1833 ± 0.0016
LiCl	0.1782 ± 0.0014	0.1912 ± 0.0011
KBr	0.0813 ± 0.0004	0.1023 ± 0.0012
NaClO ₄	0.0441 ± 0.0007	0.0677 ± 0.0012
CsCl	0.0430 ± 0.0018	0.0665 ± 0.0009

Tabla IV.5

*Coeficiente salting para el ácido 3-clorobenzoico
calculado con datos experimentales de Osol y
Kilpatrick a 25 °C*

Sal	Escala molal	Escala molar
KCl	0.1254 ± 0.0031	0.1436 ± 0.0037
NaCl	0.1645 ± 0.0037	0.1785 ± 0.0026
LiCl	0.1789 ± 0.0032	0.1915 ± 0.0032
KBr	0.0693 ± 0.0022	0.0903 ± 0.0020
NaClO ₄	0.0432 ± 0.0017	0.0663 ± 0.0020

Tabla IV.6

*Coeficiente salting para el ácido 4-clorobenzoico
calculado con datos experimentales de Osol y
Kilpatrick a 25 °C*

Sal	Escala molal	Escala molar
KCl	0.1171 ± 0.0036	0.1389 ± 0.0044

En un trabajo posterior, los mismos autores¹⁷ calcularon el coeficiente salting de los tres derivados del ácido hidroxibenzoico mediante medidas de solubilidad. Al igual que en el trabajo anterior, los coeficientes salting calculados sólo aparecen recogidos en la escala molar. Sus resultados coinciden, dentro del error del ajuste, con los listados en las tablas IV.7–IV.9.

Tabla IV.7

*Coeficiente salting para el ácido 2-hidroxibenzoico
calculados con datos experimentales de Osol y
Kilpatrick a 25 °C*

Sal	Escala molal	Escala molar
KCl	0.1020 ± 0.0020	0.1209 ± 0.0013
NaCl	0.1567 ± 0.0020	0.1707 ± 0.0009
LiCl	0.1766 ± 0.0019	0.1910 ± 0.0011
KBr	0.0682 ± 0.0011	0.0867 ± 0.0007
NaClO ₄	0.0054 ± 0.0014	0.0258 ± 0.0018

Tabla IV.8

*Coefficiente salting para el ácido 3-hidroxibenzoico
calculados con datos experimentales de Osol y
Kilpatrick a 25 °C*

Sal	Escala molal	Escala molar
KCl	0.0995 ± 0.0014	0.1174 ± 0.0016

Tabla IV.9

*Coefficiente salting para el ácido 4-hidroxibenzoico
calculados con datos experimentales de Osol y
Kilpatrick a 25 °C*

Sal	Escala molal	Escala molar
KCl	0.0768 ± 0.0010	0.0949 ± 0.0010

Salvo en el trabajo de Hoffmann y Langbeck, donde se ha utilizado la escala de molalidad y fracción molar para referirse a las concentraciones de las especies, el resto de los estudios fueron realizados expresando las concentraciones en molaridad. El cambio a la escala de molalidad se ha realizado utilizando los datos de densidad de las disoluciones aportados en los propios trabajos o usando tablas de densidad obtenidas de la bibliografía¹⁸. En este último caso, la contribución a la variación de la densidad debida al ácido carboxílico presente en la disolución no se ha tenido en cuenta, hecho perfectamente justificable debido a la baja concentración del mismo y la elevada concentración de la sal utilizada.

IV.2.2. Medidas del coeficiente de reparto

Este método fue utilizado por Sudgen en un estudio de la distribución del ácido acético entre agua y alcohol amílico (1-Pentanol) y la influencia de la naturaleza y concentración de diferentes sales sobre dicho coeficiente de

distribución¹⁹.

El principal problema existente en el trabajo de Sudgen, tal y como mencionan Randall y Failey⁶, es que no proporciona datos suficientes para hacer la corrección debida a la parte disociada.

Los datos correspondientes al coeficiente salting para el ácido acético en diferentes medios salinos aparecen reflejados en la tabla IV.10.

Tabla IV.10

Coeficiente salting para el ácido acético calculado con datos experimentales de Sudgen a 25 °C

Sal	Escala molal	Escala molar
KCl	0.0273 ± 0.0002	0.0419 ± 0.0005
NaCl	0.0628 ± 0.0004	0.0725 ± 0.0004
LiCl	0.0760 ± 0.0050	0.0861 ± 0.0054
KBr	0.0145 ± 0.0002	0.0318 ± 0.0002
NaBr	0.0529 ± 0.0003	0.0672 ± 0.0008
LiBr	0.0602 ± 0.0016	0.0729 ± 0.0013
KNO ₃	-0.0188 ± 0.0007	-0.0016 ± 0.0008
NaNO ₃	0.0161 ± 0.0006	0.0310 ± 0.0009
LiNO ₃	0.0239 ± 0.0011	0.0376 ± 0.0010
KClO ₃	-0.0091 ± 0.0009	0.0110 ± 0.0007
NaClO ₃	0.0288 ± 0.0037	0.0479 ± 0.0043
KBrO ₃ ^(*)	0.0158 ± —	0.0332 ± —
NaBrO ₃	0.0532 ± 0.0003	0.0708 ± 0.0006
LiBrO ₃	0.0627 ± 0.0006	0.0793 ± 0.0009
KIO ₃ ^(*)	0.0117 ± —	0.0278 ± —
NaIO ₃	0.0400 ± 0.0016	0.0518 ± 0.0015
LiIO ₃	0.0657 ± 0.0014	0.0793 ± 0.0019
BaCl ₂	0.0417 ± 0.0008	0.0475 ± 0.0005
CaCl ₂	0.0505 ± 0.0007	0.0552 ± 0.0006
SrCl ₂	0.0535 ± 0.0008	0.0572 ± 0.0006
MgCl ₂	0.0526 ± 0.0015	0.0572 ± 0.0012
BaBr ₂	0.0327 ± 0.0008	0.0404 ± 0.0006
CaBr ₂	0.0399 ± 0.0011	0.0471 ± 0.0008
SrBr ₂	0.0370 ± 0.0009	0.0446 ± 0.0007
MgBr ₂	0.0488 ± 0.0008	0.0550 ± 0.0006
Ba(NO ₃) ₂	0.0109 ± 0.0003	0.0187 ± 0.0003
Ca(NO ₃) ₂	0.0181 ± 0.0001	0.0260 ± 0.0002
Sr(NO ₃) ₂	0.0154 ± 0.0007	0.0271 ± 0.0007
Mg(NO ₃) ₂	0.0205 ± 0.0003	0.0284 ± 0.0002

^(*) Calculado a partir de un único valor de solubilidad

Randall y Failey, utilizando los datos de Sudgen de coeficientes de reparto en KCl, NaCl, LiCl, KBr y KNO₃ calcularon el coeficiente salting del ácido acético en este medio. En general, los resultados obtenidos por estos dos autores, coinciden dentro del error del ajuste con los listados en la tabla IV.10.

Aunque parte de los resultados obtenidos ya habían sido calculados, principalmente en los trabajos clásicos de Randall y Failey y Long y McDevit, no se había realizado un estudio sistemático en todos los electrolitos disponibles para los ácidos estudiados en las tablas IV.1–IV.10. Además, hasta el momento, no se habían determinado los coeficientes salting en las dos escalas de concentraciones, lo cual resulta de gran utilidad en aplicaciones posteriores, ya que su conversión a la escala deseada no es inmediata.

IV.2.3. Linealidad entre escalas

Al igual que sucede con las constantes estequiométricas²⁰⁻²², es necesario tener en cuenta en qué escala se encuentran tabulados los coeficientes salting. El cambio entre las distintas escalas viene descrito en la bibliografía^{11,23}.

Resulta interesante resaltar que si se cumple una relación lineal para el coeficiente salting en la escala de molaridad, tal y como estipuló Setschenow, la relación no va a ser necesariamente lineal en la escala de molalidad. Sin embargo, según la teoría de Pitzer^{4,15} dicha relación sí es lineal respecto a la molalidad, por tanto se plantea la cuestión de cuál de las dos opciones es la más adecuada. De acuerdo con Bockris *et al.*¹⁰ el coeficiente de Setschenow varía menos cuando las concentraciones se expresan en molaridades. Según Morrison²⁴, el coeficiente salting en la escala de molalidad presenta una tendencia clara con la concentración en la mayoría de los casos.

En los cálculos realizados, tablas IV.1–IV.10, se han efectuado los ajustes empleando ambas escalas. Los residuos obtenidos para los datos correspondientes a los electrolitos comunes de las tablas IV.1 para el ácido

benzoico y IV.10 para el ácido acético se encuentran representados en las figuras IV.1 y IV.2 para cada una de las escalas utilizadas.

Figura IV.1

Gráfico de los residuos obtenidos en el ajuste para el ácido benzoico empleando la escala molar y molal. Datos experimentales de Kolthoff y Bosch a 25 °C en los electrolitos: ■ KCl, □ NaCl, • LiCl, ◦ KNO₃, ▲ NaNO₃, △ LiNO₃, ▽ KBr, ▽ BaCl₂, ◆ CaCl₂, ◇ SrCl₂, + Ba(NO₃)₂, × Ca(NO₃)₂, * Sr(NO₃)₂, - Mg(NO₃)₂

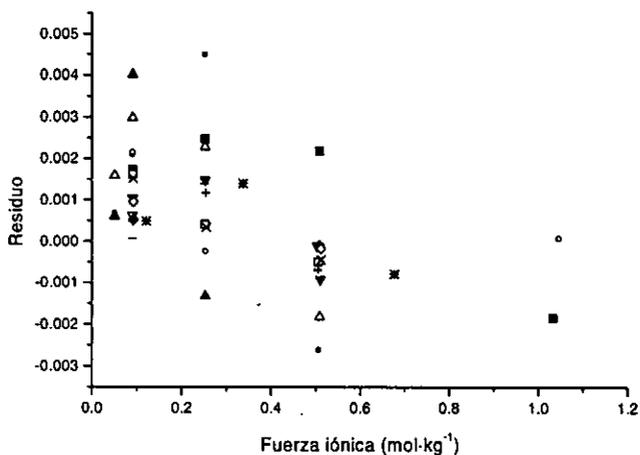
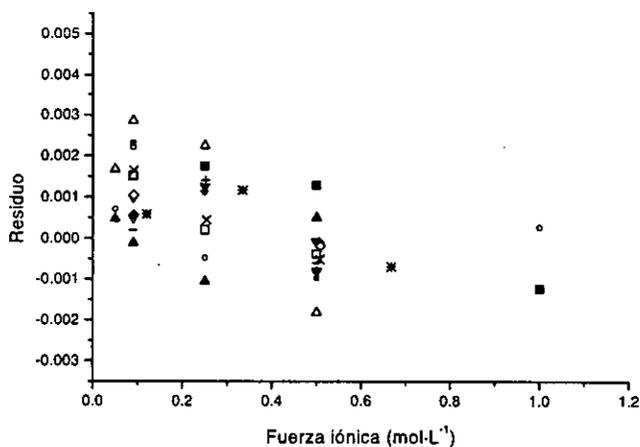
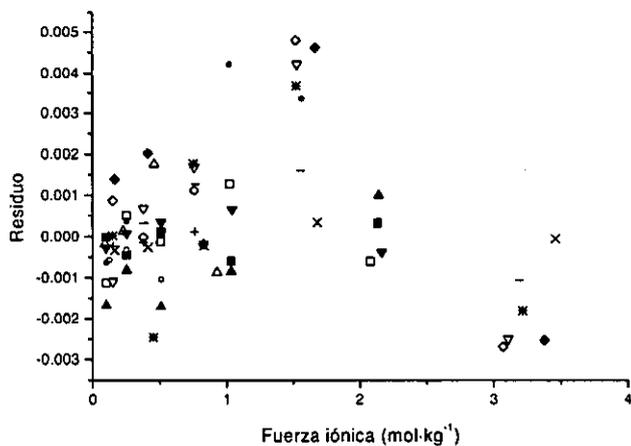
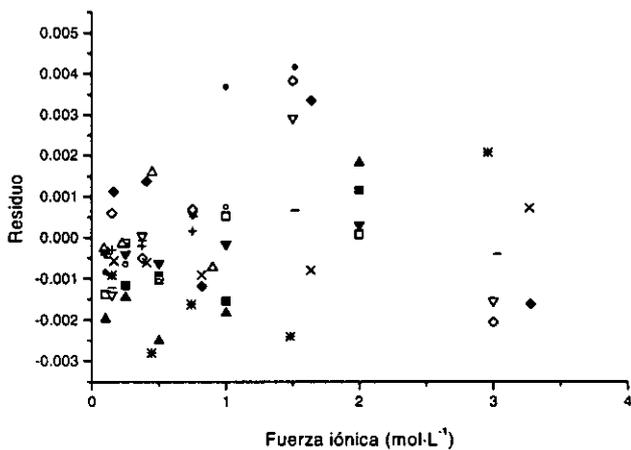


Figura IV.2

Gráfico de los residuos obtenidos en el ajuste para el ácido acético empleando la escala molar y molal. Datos experimentales de Sudgen a 25 °C en los electrolitos: ■ KCl, □ NaCl, • LiCl, ◦ KNO₃, ▲ NaNO₃, △ LiNO₃, ▼ KBr, ▽ BaCl₂, ◆ CaCl₂, ◇ SrCl₂, + Ba(NO₃)₂, × Ca(NO₃)₂, * Sr(NO₃)₂, - Mg(NO₃)₂



No existe diferencia apreciable que permita considerar cual de las dos escalas es la más adecuada. Si acaso, en la figura IV.1 se aprecia una tendencia decreciente en los residuos, pero tanto en una escala como en la otra, hecho que no se observa en la figura IV.2 dónde se llega a fuerzas iónicas más elevadas, por lo que podría atribuirse a algún tipo de error sistemático en los datos experimentales.

IV.2.4. Cálculo de la porción no disociada de un ácido carboxílico

En todos los trabajos anteriormente mencionados, los datos experimentales han sido obtenidos añadiendo el correspondiente carboxilato sódico, con el objeto de inhibir la disociación del ácido en cuestión, con la excepción del trabajo de Hoffmann y Langbeck, donde la solubilidad se ha determinado sin la adición de la sal del ácido.

En este último caso se ha procedido a restar al valor de la solubilidad la concentración de ácido disociado. Para ello es necesario tener en cuenta la constante de disociación en función de la concentración salina. Ante este problema, se han utilizado tres aproximaciones diferentes (ver tabla IV.2). En la primera corrección se ha utilizado la constante termodinámica tabulada en el libro de Harned y Owen² y la ley extendida de Debye-Hückel para calcular el coeficiente de actividad iónico medio para el benzoato y el protón, ignorando el coeficiente de actividad de la especie neutra:

$$pK^* = pK^T - \frac{2 \cdot 0.509 \sqrt{I}}{1 + 1.5 \sqrt{I}} \quad (\text{IV.11})$$

En la segunda corrección realizada se ha añadido a la ley extendida de Debye-Hückel un término lineal respecto a la fuerza iónica. Se escogió el valor de 0.06 para la constante que multiplica al término lineal ya que en este caso el coeficiente de actividad iónico medio sigue una tendencia similar al pK estequiométrico.

$$pK^* = pK^T - \frac{2 \cdot 0.509 \sqrt{I}}{1 + 1.5 \sqrt{I}} + 0.06I \quad (\text{IV.12})$$

Finalmente se ha utilizado la constante estequiométrica del ácido benzoico en NaCl y en KNO₃ para realizar el cálculo de la fracción no disociada de dicho ácido. Se han utilizado las ecuaciones de Pitzer para ajustar pK^* vs $I(m)$. Esta última corrección no implica utilizar ningún tipo de aproximación, al contrario que en los dos primeros casos; desgraciadamente y como ya se mencionó en el capítulo II, en muy pocas ocasiones el pK estequiométrico está disponible en el medio salino en cuestión.

En cualquier caso, la utilización de una u otra corrección no produce cambios significativos, a la vista de los resultados de la tabla IV.2, por lo menos para el ácido benzoico en los dos medios salinos estudiados, si bien difieren bastante del valor inicial sin tener en cuenta ningún tipo de corrección. Por otra parte, se observa que los coeficientes salting coinciden con los de la tabla IV.1 dentro del error experimental después de haber realizado la corrección, cuando antes diferían apreciablemente. Para los datos de las tabla IV.1 y de la IV.3–IV.9 no se ha realizado ningún tipo de corrección, dado que, como ya se ha dicho, los datos experimentales han sido obtenidos añadiendo el carboxilato correspondiente con objeto de inhibir la disociación del ácido. Se ha calculado la corrección correspondiente para esta situación, resultando ser del orden del error experimental, por lo que no se ha tenido en cuenta.

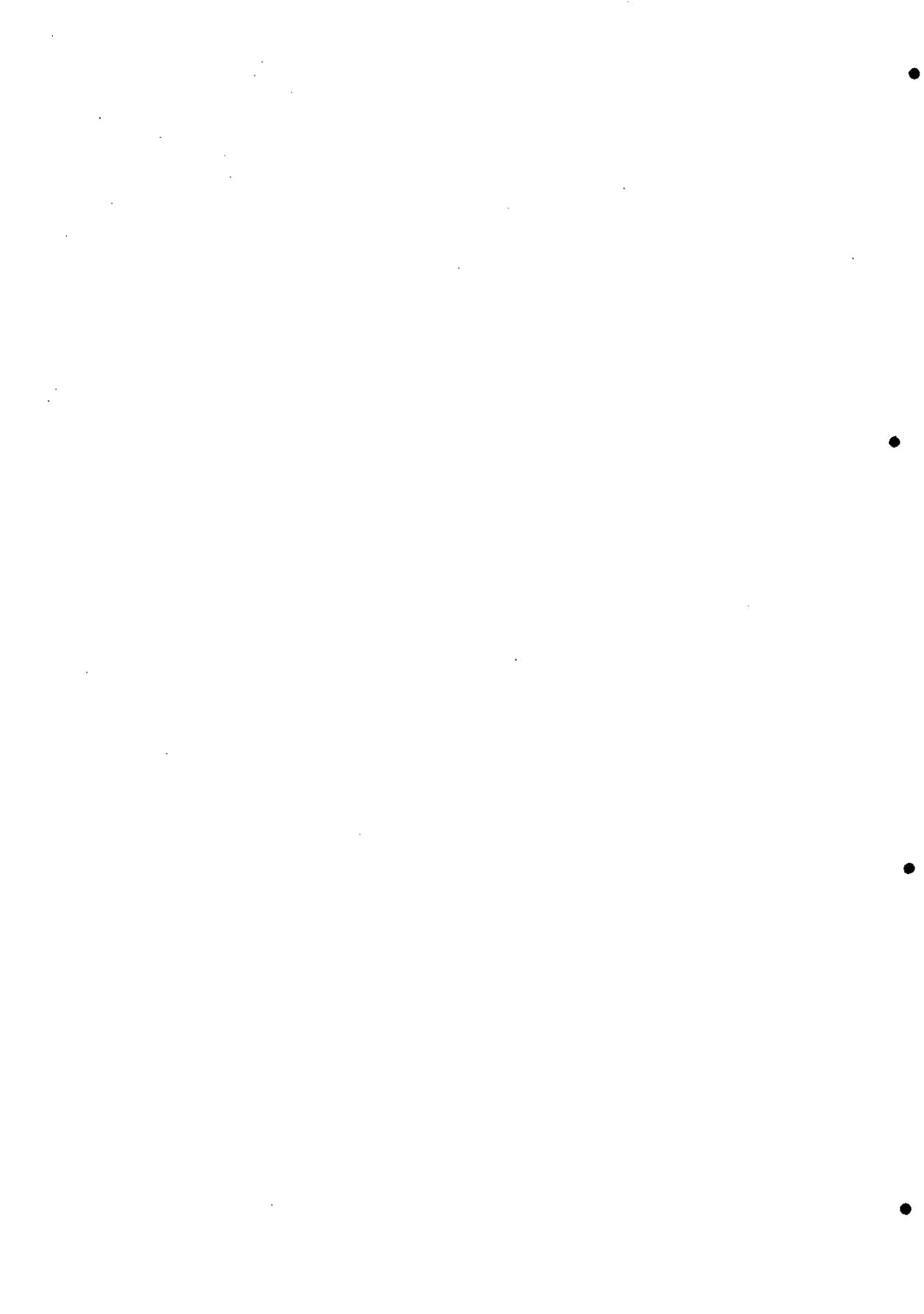
Se puede concluir que la adición del carboxilato es una medida aconsejable en la determinación del coeficiente salting por medidas de solubilidad, dado que, como ya se mencionó anteriormente, el pK estequiométrico no está disponible. Los datos de Hoffman y Langbeck, tabla IV.2, ya fueron utilizados por Randall y Failey⁶ (y que recogen Harned y Owen²). Sin embargo, Randall y Failey emplearon una corrección diferente. Estos autores utilizaron como coeficiente de actividad iónico medio para el protón y el benzoato el del ácido clorhídrico en cada medio salino, dado que no estaba

disponible el de los iones implicados en la disolución. Los coeficientes salting tabulados por estos autores, obviamente, son diferentes a los que aparecen en este trabajo; además, proponen un valor medio de todos los coeficientes salting calculado a cada valor de concentración de sal, mientras que en estas tablas se están dando los valores correspondientes a un ajuste lineal del logaritmo del coeficiente de actividad frente a la fuerza iónica del medio a una función del tipo $y = ax$. Si se utiliza el modelo $y = ax + b$, el valor del coeficiente salting varía dentro del error experimental.

IV.3. Bibliografía

- 1 Serjeant, E. P. *Potentiometry and Potentiometric Titrations*; Wiley: New York, 1984; Vol. 69.
- 2 Harned, H. S.; Owen, B. B. *The physical chemistry of electrolytic solutions*; Reinhold Publishing Corporation., 1943.
- 3 Chan, C.; Eng, Y.; Eu, K. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40*(3), 685-691.
- 4 Pitzer, K. S. *Activity coefficients in electrolyte solutions*; 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, 1991.
- 5 Long, F. A.; McDevit, W. F. *Chem. Rev.* **1952**, 119-169.
- 6 Randall, M.; Failey, C. F. *Chem. Rev.* **1927**, *4*, 291-318.
- 7 Hoffmann, F.; Langbeck, K. *Z. Phys. Chem.* **1905**, *51*, 385-434.
- 8 Kolthoff, I. M.; Bosch, W. *J. Phys. Chem.* **1932**, *36*, 1685-1694.
- 9 Chase, E. F.; Kilpatrick, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 2589-2597.
- 10 Bockris, J. O. M.; Bowler-Reed, J.; Kitchener, J. A. *Trans. Faraday Soc.* **1951**, *47*, 184-192.
- 11 Clever, H. L. *J. Chem. Eng. Data* **1983**, *28*, 340-343.
- 12 Sugunan, S. *Indian Journal of Chemistry* **1984**, *22A*, 150-151.
- 13 Sugunan, S.; Thomas, B. *J. Chem. Eng. Data* **1993**, *38*, 520-521.

-
- 14 Sugunan, S.; Thomas, B. *J. Solution Chem.* **1994**, *23(1)*, 81-84.
- 15 Pytkowicz, R. M. *Activity coefficients in electrolyte solutions*; CRC Press: West Palm Beach, Fla., 1979.
- 16 Osol, A.; Kilpatrick, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 4430-4440.
- 17 Osol, A.; Kilpatrick, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 4440-4444.
- 18 Söhnel, O.; Novotný, P. *Densities of aqueous solutions of inorganic substances*; Elsevier ; Distribution for the U.S.A. and Canada Elsevier Science Pub. Co.: Amsterdam ; New York, 1985.
- 19 Sudgen, J. N. *J. Chem. Soc.* **1926**, *129*, 174-196.
- 20 Herrero, R.; Brandariz, I.; Fiol, S.; Sastre de Vicente, M. *Collect. Czech. Chem. C.* **1993**, *58(6)*, 1269-1278.
- 21 Kron, I.; Marshall, S. L.; May, P. M.; Hefter, G.; Königsberger, E. *Monatsh. Chem.* **1995**, *126*, 819-837.
- 22 Brandariz, I.; Vilariño, T.; Alonso, P.; Herrero, R.; Fiol, S.; Sastre de Vicente, M. E. *Talanta* **1998**, *46(6)*, 1469-1477.
- 23 Macintyre, F. *Mar. Chem.* **1976**, *4*, 205-224.
- 24 Morrison, T. J. *Trans. Faraday Soc.* **1944**, *40*, 43-48.



V. El electrodo de hidrógeno.

Puesta a punto del sistema de medida.

Aplicación a valoraciones de aminoácidos



V.1. Introducción

El electrodo de hidrógeno ha sido y es considerado el punto de referencia básico en el estudio de procesos asociados a cambios de actividad de protones en disolución^{1,2}. Por otra parte, se ha establecido además como el electrodo respecto al cual se comparan los potenciales de todos los demás electrodos^{1,3-6}. Todo ello es debido a su alto grado de reproducibilidad y, contrariamente a lo que habitualmente se piensa, la relativa facilidad de preparación y utilización, ya que, con tal de que se satisfagan ciertas condiciones, el potencial viene determinado por las propiedades de una fase homogénea fáciles de reproducir².

Pese a que se conocen otros electrodos reversibles al cambio de actividad de protones, como por ejemplo el electrodo de vidrio^{7,8}, el de quinhidrona⁹⁻¹³, o el de antimonio, los errores que presentan en su respuesta, hace que sean siempre comparados con el electrodo de hidrógeno².

Aunque su empleo estuvo muy extendido durante la primera mitad del siglo, en especial durante los años 20-40^{3,14-25}, poco a poco fue cayendo en desuso, suplantado principalmente por el electrodo de vidrio, de manejo más rápido, y en general sencillito²⁶. Pese a todo, se ha seguido utilizando desde entonces, y es usado de manera sistemática siempre que se quiere alcanzar un elevado grado de reproducibilidad en las medidas, y sobre todo como referencia para contrastar con medidas efectuadas con otros sistemas²⁷⁻⁴³. Los sistemas objeto de estudio han sido muy variados. Uno de los principales sistemas, con

toda seguridad el más estudiado, ha sido el ácido clorhídrico, ya que constituye la disolución cuyos iones determinan la respuesta del electrodo, y por tanto, resulta fundamental en la determinación del potencial estándar de la célula. El ácido clorhídrico se ha estudiado en disoluciones acuosas^{17,28,44,45}, en presencia de otros electrolitos^{15,31,46-49}, en mezclas de disolventes^{21,26,35,37} amén de los correspondientes cambios de estos mismos sistemas con la temperatura. Además, el electrodo de hidrógeno ha sido utilizado para el estudio de otros sistemas, tales como ácidos inorgánicos fuertes^{34,50}, ácido débiles^{17,19,38,43,51-53}, disoluciones de hidróxidos^{33,36,54,55} y de aminas^{51,56}. También se ha usado en valoraciones de diversas sustancias¹⁴, en la determinación de constantes de equilibrio^{17,20,24,33,36,54,55,57}, procesos de hidrólisis^{30,42}, estudio de disoluciones de concentración elevada⁴², medidas efectuadas en agua pesada³² y, en especial, en la medida del *pH*, sobre todo en el proceso de estandarización de medidas de *pH* y determinación de *pH* de sustancias patrón^{22,23,40}.

V.1.1. Mecanismo de funcionamiento del electrodo de hidrógeno

El electrodo de hidrógeno es un electrodo de oxidación-reducción en el que se establece un equilibrio entre los electrones en un metal noble, hidrogeniones en disolución e hidrógeno molecular (dihidrógeno) disuelto, de acuerdo con la reacción:



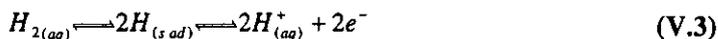
La cantidad de dihidrógeno disuelto se mantiene en equilibrio mediante el burbujeo del mismo en la fase acuosa. Por tanto, el potencial para este proceso se puede escribir como:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{H^+})^2}{p_{H_2}} \quad (V.2)$$

donde R es la constante universal de los gases, T la temperatura en Kelvin y F la constante de Faraday. E° , es decir, el potencial estándar del semielectrodo de hidrógeno, se ha establecido por convenio universal como cero a todas las temperaturas, surgiendo de este modo la escala de hidrógeno para los potenciales de electrodo².

Dado que la energía de activación para la disociación de la molécula de hidrógeno es extremadamente elevada ($103.2 \text{ Kcal mol}^{-1}$), el equilibrio, ecuación (V.1), no se alcanza de manera sencilla. Si se utiliza un metal inerte en la construcción del electrodo y se sumerge en una disolución que contenga protones y dihidrógeno, el equilibrio no se alcanza. Para que el metal acepte o ceda electrones y se establezca por tanto el equilibrio, es necesario además que dicho metal actúe como catalizador en este equilibrio.

Es comúnmente reconocido que el metal debe ser capaz de adsorber átomos de hidrógeno para poder producirse este proceso, de manera que la reacción global que tiene lugar en el electrodo de hidrógeno se puede representar como:



Por tanto, cuatro procesos tienen lugar en el electrodo, de los cuales dos incluyen transferencia de carga. No existe, sin embargo, una teoría completamente desarrollada y aceptada que explique el mecanismo por el cual transcurre el proceso reversible en el electrodo de hidrógeno. Si está claro, tal y como ya se ha mencionado anteriormente, que el metal ha de actuar como catalizador, reduciendo la barrera de potencial que acompaña al proceso de disociación de la molécula de dihidrógeno en hidrógeno atómico y la posterior oxidación del mismo. Para el proceso de formación de dihidrógeno se han propuesto tres mecanismos diferentes². El primero, conocido como teoría de la "descarga lenta", propone que la etapa limitante en la formación de dihidrógeno es la etapa de transferencia electrónica, propuesta inicialmente por Erdey-Grúz y Volmer y desarrollada y completada por otros autores como Hirouti, Polanyi y

Frunkim. La segunda teoría, conocida como de “combinación lenta” propuesta inicialmente por Tafel, sugiere que la etapa limitante es la combinación de átomos de hidrógeno sobre el electrodo. La tercera y última teoría, de “desorción atómica” propone que el proceso fundamental es un mecanismo concertado de una única etapa de descarga, combinación y liberación de una molécula de dihidrógeno a partir de un hidrogenión, un átomo de hidrógeno adsorbido y un electrón. Cada uno de estos mecanismos se atribuía a los diferentes metales utilizados como soporte en la construcción del electrodo. Sin embargo, el trabajo realizado para justificar estas teorías no es concluyente, debido a que presentan lagunas experimentales^{2,3}. Además existen dudas de si estos tres tipos de mecanismos son suficientes para explicar todos los datos experimentales. Pese a que el trabajo desarrollado para explicar el mecanismo de formación de dihidrógeno no es completo, muestra que existe una gran complejidad en el mismo. Mucha menos atención se ha prestado a la reacción opuesta, la formación de hidrogeniones a partir de dihidrógeno, y aún existen menos estudios centrados en los cuatro procesos simultáneos que mantienen el equilibrio en el electrodo de hidrógeno. No existe, por tanto, una teoría completa que explique el equilibrio que tiene lugar en el electrodo de hidrógeno y este tema es objeto de estudio todavía en la actualidad⁵⁸.

V.1.2. Características de los componentes del electrodo de hidrógeno

Se han descrito numerosos electrodos que conducen a resultados satisfactorios. Prácticamente todos engloban siempre las mismas partes fundamentales: un metal cuya superficie activa se sumerge en una disolución en la que se burbujea dihidrógeno.

V.1.2.1. Tratamiento del gas hidrógeno

El gas que se burbujea ha de cumplir ciertas condiciones de pureza. Las impurezas inertes, tales como el nitrógeno, si bien no intervienen ni producen ningún efecto en la reacción que tiene lugar, han de ser evitadas en lo posible, ya que reducirían la presión parcial del hidrógeno, con el consiguiente cambio en el potencial del electrodo^{2,42}. Pese a que esto puede suceder, sin lugar a dudas, lo que sí se han de evitar son impurezas que produzcan efectos indeseables. Entre estas últimas la más importante es el oxígeno, ya que éste se reduce en el electrodo, retirando electrones². Otra de las impurezas importantes que se ha de eliminar es el dióxido de carbono, por su efecto sobre el $pH^{2,32,36,56}$. Además hay que evitar en todo lo posible sustancias que puedan actuar como venenos sobre el metal catalizador, tales como los compuestos de azufre y de arsénico o el monóxido de carbono^{1,2}.

Cuando la fuente de dihidrógeno no presenta los requisitos adecuados⁵⁵, es práctica común utilizar una cadena de purificación antes de hacer burbujear el dihidrógeno en la disolución. Esta cadena puede constar de uno o varios de los siguientes componentes: un cartucho desoxigenador, constituido por un catalizador de platino, activo a temperatura ambiente, un tubo de absorción para el dióxido de carbono, generalmente de hidróxido potásico. Es muy común colocar un desoxigenador de cobre finamente dividido y calentado entre 450-700 °C^{21,23,28} y en ciertas ocasiones se utiliza como complemento para el primer cartucho de platino, asbesto platinizado o paladizado calentados a 200 °C³. Aunque en algunos de los primeros trabajos en los que se utilizó el electrodo de hidrógeno se emplearon disoluciones en las que se burbujeaba el gas durante el proceso de purificación del dihidrógeno²⁵, esta práctica fue cayendo en desuso. En bibliografía posterior² se aconseja no utilizar esta técnica en absoluto ya que es extremadamente difícil eliminar las microgotas que se forman cuando las burbujas estallan al llegar a la superficie. Además tampoco es conveniente hacerlo pasar por una disolución debido a que el dihidrógeno que se utiliza está muy seco, con lo cual tiene tendencia a saturarse de vapor de agua, que más tarde

puede condensarse en cualquier parte del sistema de manera incontrolada, además de afectar al catalizador caliente que se utiliza al final de la cadena de purificación.

Efecto de la presión

Durante el proceso de medida es necesario conocer la presión parcial del dihidrógeno en célula, para así de esta manera poder corregir los valores de potencial obtenidos respecto al estado estándar^{1,2,25}. Por tanto, es necesario conocer tanto la presión total a la que se encuentra la célula como la presión de vapor de la disolución, ya que durante el proceso de burbujeo el dihidrógeno se va saturando con vapor procedente de la misma. Uno de los principales problemas es que la saturación se produce de manera incontrolada lo que a su vez provoca una importante variación de la composición en la célula de medida, con el consiguiente cambio en el potencial medido. Por este motivo es conveniente utilizar un sistema de presaturación, inmediatamente conectado antes de la célula de medida, y que se mantenga a igual temperatura que dicha célula^{21,39}. Es muy conveniente además, rellenar el sistema de presaturación con la misma disolución con la que se está trabajando en célula. Para la mayoría de las disoluciones, la presión de vapor se puede identificar con la presión del agua pura a la misma temperatura. La corrección en el potencial medido teniendo en cuenta la presión barométrica real y la presión de vapor de la disolución para referir la medida respecto al estado estándar del hidrógeno se puede expresar como^{1,2,21}:

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{760}{P_{bar} - P_{dis}} \quad (V.4)$$

donde las presiones se encuentran expresadas en milímetros de mercurio. Para poder obtener medidas con una precisión de 0.01 mV es necesario conocer la presión con una precisión de 0.5 mmHg. En la bibliografía se encuentran tabuladas las correcciones a realizar en función de la presión barométrica total y

la temperatura de trabajo¹. En la siguiente tabla se muestran las correcciones correspondientes a 25 °C:

Tabla V.1

*Corrección debida a la presión de vapor para el electrodo de hidrógeno a 25 °C
La presión barométrica total está expresada en mmHg y la corrección en mV.*

mmHg	mV	mmHg	mV	mmHg	mV	mmHg	mV
720	1.13	749	0.60	758	0.44	767	0.29
725	1.03	750	0.58	759	0.42	768	0.27
730	0.94	751	0.57	760	0.41	769	0.26
735	0.85	752	0.55	761	0.39	770	0.24
740	0.76	753	0.53	762	0.37	771	0.22
745	0.67	754	0.51	763	0.36	772	0.20
746	0.65	755	0.49	764	0.34	773	0.19
747	0.63	756	0.48	765	0.32	774	0.17
748	0.62	757	0.46	766	0.31	775	0.15

Aunque las correcciones no son muy grandes, por lo general en torno a medio milivoltio a presiones atmosféricas típicas, sí son apreciables, en especial a la hora de efectuar medidas precisas.

De manera estricta, la corrección tal y como aparece expresada más arriba está falseada por el hecho de que en las células el dihidrógeno se burbujea por debajo de la superficie de la disolución, por tanto la presión de salida del gas es ligeramente superior a la presión barométrica medida, debido a la presión hidrostática ejercida por la disolución. Aunque en la bibliografía se describen montajes de electrodos de hidrógeno en los que el gas se hace pasar por encima de la disolución una vez está saturada por el mismo, para evitar esta sobresaturación de hidrógeno, por lo general se continúa utilizando montajes en los cuales el hidrógeno se burbujea por debajo de la superficie de la disolución, con una velocidad de burbujeo baja, de 1 a 2 burbujas por segundo^{2,14}. Sin

embargo, sí se ha comprobado que el potencial del electrodo de hidrógeno es función de la profundidad a la que se encuentra el burbujeador. De manera empírica se ha determinado que la presión efectiva que determina el potencial del electrodo se puede calcular de acuerdo con la expresión^{1,2,27}:

$$P_{bar} = P_{dis} + \frac{0.4h}{13.6} \quad (V.5)$$

donde h representa la profundidad a la que se encuentra el burbujeador expresada en milímetros. Comparada con la corrección por la presión de vapor de la disolución, la corrección que hay que realizar debido a la presión hidrostática es muy pequeña.

V.1.2.2. Características del metal del electrodo

Los metales más propicios para actuar como substratos activos en el equilibrio que tiene lugar en el electrodo de hidrógeno son aquellos capaces de adsorber átomos de hidrógeno, aunque no son válidos aquellos metales en los cuales la adsorción es muy fuerte, ya que los átomos de hidrógeno deben actuar como intermedio dentro de la reacción que tiene lugar en el electrodo. La mejor elección la constituyen los metales de transición, cuyas capacidades catalíticas son ampliamente conocidas. Esta actividad surge como consecuencia de que estos metales presentan en estado atómico la capa d incompleta, lo que da lugar a una banda d incompleta en la red metálica constituida por estos átomos, pudiendo permitir la adsorción del hidrógeno. En el caso del paladio, esta adsorción es extrema, ya que el hidrógeno penetra en el metal y existe como protones en posiciones intersticiales de la red metálica y su electrón pasa a incorporarse a la banda d del metal². Sin embargo, tal y como se mencionó anteriormente, con el fin de tener una situación de reversibilidad en el electrodo de hidrógeno, no es aconsejable que éste penetre hasta tales extremos en el metal; es por este motivo que no se utilizan electrodos constituidos en su totalidad por paladio. El platino, sin embargo, aunque es permeable al hidrógeno, siguiendo un mecanismo

similar, no alcanza una asociación tan íntima con dicho gas, haciéndolo, por tanto, el material idóneo en la mayor parte de los casos para la fabricación del electrodo de hidrógeno². Pese a todo, existen diferentes opiniones respecto a las propiedades que ha de presentar el metal. Esta claro que el equilibrio que se desea alcanzar se produce en una interfase metal-disolución, y por tanto, las propiedades que presente un metal pueden diferir bastante respecto a sus propiedades superficiales. Como es sabido, las características estructurales en un sólido se ven bruscamente modificadas en la superficie del mismo, donde los campos de fuerza dejan de estar compensados. Las características normales que presenta la superficie de un metal son la gran heterogeneidad y variabilidad en sus propiedades, y se ven seriamente afectadas dependiendo del proceso de preparación o tratamiento posterior. La existencia de centros activos se conoce desde hace muchos años, imperfecciones tales como las esquinas y las aristas, las fronteras entre distintos gránulos, "escalones" y dislocaciones en la red son puntos donde es más probable encontrar una mayor actividad que en planos perfectos de un cristal⁵⁸. Es en estas imperfecciones donde las fuerzas existentes entre las partículas del sólido se encuentran más descompensadas, los átomos presentan estados de mayor energía y procuran ganar estabilidad de diversas formas. Esta propiedad se puede utilizar para promover procesos de adsorción que faciliten la reacción deseada. Sin embargo, existen otros medios de ganar estabilidad, como por ejemplo mediante la adsorción de impurezas, produciéndose lo que se conoce como envenenamiento del catalizador.

Se hace patente por tanto la dificultad inherente para escoger el mejor material para la fabricación del electrodo. Puede variar dependiendo de las condiciones de trabajo, y a veces la mejor elección se ha realizado de manera empírica. Pese a todo, se pueden mencionar ciertos criterios generales²:

- 1) El metal debe ser noble, y no debe disolverse ni reaccionar con la disolución.

- 2) La capacidad catalítica, asociada a las imperfecciones, se ve incrementada mediante la división fina del metal. Por tanto, es práctica muy

común, aunque no siempre se utiliza, la electrodeposición del metal en forma activa, finamente dividido sobre un soporte del mismo metal.

3) Cuanto mayor es el área, mayor es el número de centros catalíticos. De nuevo esta característica se ve favorecida mediante la electrodeposición ya que al crear un depósito de particulado fino, el área el metal se ve incrementada.

4) Sin embargo, no es deseable la formación de depósitos muy grandes, ya que en este caso, los átomos de hidrógeno podrían penetrar en exceso dentro del metal, y quedar retirados del equilibrio que se desea promover. De igual forma, la disolución podría quedar atrapada en los microporos, variando así las condiciones respecto al seno de la disolución.

5) En ciertas disoluciones no acuosas o en disoluciones donde existen substratos susceptibles de ser reducidos, la superficie catalítica del electrodo puede producir reacciones de reducción no deseadas. En estos casos puede ser conveniente preparar electrodos en los que la actividad catalítica sea reducida.

Electrodos de platino

Como ya se ha mencionado más arriba, el platino constituye la base de la mayoría de los electrodos de hidrógeno. Sin embargo, dos trozos de metal que en principio tienen el mismo aspecto, pueden presentar una actividad muy diferente dependiendo del tratamiento al que se les haya sometido. Por lo general, los electrodos de platino que presentan mejor actividad son aquellos en los que se ha depositado negro de platino mediante electrólisis².

El electrodo en sí puede estar constituido por una lámina, un alambre o una espiral de platino. La forma no importa; sin embargo es conveniente que el electrodo tenga un tamaño relativamente grande para poder realizar de esta forma medidas de mayor sensibilidad. Comúnmente se utiliza una lámina de platino de aproximadamente 1 cm² de superficie; esta lámina está soldada a un hilo de platino.

Antes de realizar la platinización, los electrodos se sumergen en lo que se denomina "agua regia al 50%" una mezcla de tres volúmenes de ácido clorhídrico concentrado, con un volumen de ácido nítrico concentrado y cuatro volúmenes de agua². A continuación se realiza un proceso de limpieza, para asegurarse que el platino que va a servir de base no está oxidado, mediante una electrólisis catódica en ácido sulfúrico diluido durante unos diez minutos⁴¹. Las burbujas de dihidrógeno han de formarse de manera homogénea a lo largo de toda la superficie. Si no sucede así, es que el platino no está todavía limpio. Aunque se pueden encontrar referencias en las que se aconseja alisar la superficie a electrolizar, si bien puede resultar beneficioso, no constituye un factor esencial.

En general, pese a que se mencionan muy diversas formas de realizar la platinización, se está de acuerdo en el hecho de que no es aconsejable realizar una electrodeposición durante un tiempo excesivo, tal y como han realizado algunos investigadores²⁵, dado que depósitos demasiado gruesos presentan por lo general un comportamiento errático en la medida².

A parte de este hecho, la técnica de la electrodeposición se puede dividir en dos grandes tendencias^{1,2}. Por un lado existen investigadores que se muestran a favor de la adición de sales de plomo, en concreto acetato de plomo^{39,41}, en una proporción aproximada de un 0.02% a una disolución de ácido hexacloroplatínico. Este procedimiento produce un efecto drástico en la electrodeposición. El negro de platino así formado es muy homogéneo, con un granulado muy finamente dividido, con lo cual se incrementa notablemente la actividad del electrodo. La mayor objeción que se le plantea a esta técnica es que la sal de plomo puede quedar adherida al electrodo, liberando más tarde impurezas en la disolución de trabajo. Algunos investigadores, con objeto de eliminar este problema, proponen la limpieza exhaustiva por inmersión en una disolución, por ejemplo de ácido perclórico, durante largos períodos de tiempo después del proceso de platinización y antes de realizar ningún tipo de medida. Pese a este inconveniente, este método ha sido ampliamente utilizado por

numerosos investigadores de reconocido prestigio en diferentes sistemas a lo largo de todo este siglo.

Otros investigadores optan por no añadir ningún tipo de sal de plomo a la disolución^{25,28} y emplean para la electrólisis una disolución que únicamente contiene ácido hexacloroplútmico. En estas condiciones, la eficacia del proceso de electrodeposición se ve disminuida, y la película que se forma, a veces difícil de ver, presenta un color gris pálido o incluso dorado. Aunque por lo general esta postura se toma con la intención de evitar una posterior contaminación por plomo adsorbido, otros autores han llegado a la conclusión de que la electrodeposición efectuada utilizando acetato de plomo no supone ningún tipo de mejora en el funcionamiento general del electrodo.

La electrolisis se efectúa en dos compartimentos separados para evitar que el cloro que se desprende durante la misma llegue al electrodo de platino, ya que de esta manera se dificulta la formación del negro de platino. Una vez que se ha realizado la electrolisis, los electrodos se almacenan en agua destilada. Aunque se pueden exponer al aire, una exposición prolongada puede destruir su actividad.

En algunos sistemas estudiados, el electrodo platinizado puede dar lugar a reacciones de hidrogenación no deseadas, con el consiguiente error sobre el potencial medido y alteración del sistema objeto de estudio. Así por ejemplo, una disolución tampón de biftalato puede reducirse a hexahidroftalato en presencia de un electrodo platinizado⁵⁹. El problema de una posible reducción en la célula se puede solucionar utilizando un electrodo cuya actividad catalítica no sea tan efectiva. Así, en ciertas ocasiones, en las que la posibilidad de reducción es importante, se opta por utilizar electrodos de "platino brillante", sin platinizar. Para ello la superficie de platino ha de ser activada, mediante un proceso de anodización-catodización. En este proceso se forma y seguidamente se reduce una fina película de óxido. Los átomos de la superficie son desplazados de su posición normal, estable en la red del metal, volviéndose catalíticamente activos. La actividad de estos electrodos, sin embargo, no es tan prolongada como la de los electrodos platinizados. Ocasionalmente, en vez de utilizar un electrodo

soporte de platino, el recubrimiento de negro de platino por electrolisis se efectúa sobre soportes de variada naturaleza. Así se pueden encontrar trabajos en los que se recubren de negro de platino electrodos de oro o también electrodos hechos de grafito². Aunque la electrodeposición es la técnica más habitual para la formación de negro de platino, también se ha utilizado la descomposición térmica de una disolución de ácido hexacloroplatínico depositada sobre la propia lámina de platino³⁸. Existe una variante del electrodo de platino, denominado electrodo catalítico, en la que el negro de platino, en vez de depositarse sobre la superficie del electrodo, se añade como tal a la disolución. Aunque este electrodo sufre una menor fatiga que el electrodo de platino platinizado comúnmente utilizado, su empleo es poco frecuente²⁸.

Electrodos de paladio

Tal y como ya se mencionó con anterioridad, el paladio no es el mejor metal para construir un electrodo de hidrógeno, debido a la fuerte interacción de este metal con el hidrógeno atómico. Aún así, en ciertas ocasiones se recurre a electrodos de diferentes tipos de materiales recubiertos de negro de paladio siguiendo un procedimiento similar al empleado en la electrodeposición del negro de platino. Todos los electrodos de paladio con los que se han obtenido resultados satisfactorios son del tipo bimetálico, es decir, electrodos constituidos por un soporte de un metal que han sido sometidos a paladización². Electrodos constituidos únicamente por paladio también han sido objeto de estudio, pero la fuerte adsorción del paladio por el hidrógeno hace que su utilización sea prácticamente imposible. El paladio, sumergido en una disolución en la que se burbujea dihidrógeno, lo absorbe, modificando su estructura cristalina, expandiéndose. Este electrodo, que se podría describir como una aleación cargada de gas, alcanza un estado estacionario en el que el potencial tiene un valor de +0.050 V superior al potencial del electrodo de hidrógeno constituido por platino.

Electrodos formados con otros metales

Se han elaborado electrodos con diferentes metales, tales como oro, iridio, rutenio o rodio², los cuales se activan de manera similar a la técnica descrita con anterioridad, alcanzando el potencial que se mide con un electrodo de platino típico. También es posible utilizar níquel, sin embargo, el *pH* de la disolución en célula ha de ser superior a 4 para poder ser utilizado de manera efectiva. Algunos de estos electrodos elaborados con otros sustratos metálicos, diferentes del platino, se han utilizado recubiertos con negro de platino, e incluso se han utilizado electrodos bimetálicos con recubrimientos diferentes de platino o paladio. Así por ejemplo, se han utilizado electrodos de oro recubiertos de iridio³. Sin embargo, el uso de electrodos de platino se ha ido imponiendo progresivamente y, salvo en el caso de electrodos recubiertos de negro de paladio, otro tipo de sustratos y recubrimientos han ido desapareciendo.

V.1.2.3. Electrodo de plata/cloruro de plata

Hasta ahora, el sistema descrito, es decir, el metal soporte catalizador sobre el que se burbujea dihidrógeno, constituye la mitad de la célula de trabajo. Como es sabido, en una célula electroquímica es necesario que existan dos lugares de reacción separados entre sí. Los electrodos que se utilizan para completar el sistema son variados. En ciertas ocasiones se utilizan dos electrodos de hidrógeno; en este caso se acostumbra a separar las dos semipilas mediante una unión líquida^{43,52,53,55,56}. Como segundo electrodo para completar el sistema con el electrodo de hidrógeno se ha utilizado con mucha frecuencia el electrodo de calomelanos, constituido por mercurio en contacto con Hg_2Cl_2 en contacto con una disolución de KCl ^{15,22,23,29,46-48,60}. Aunque la reproducibilidad en las medidas utilizando el electrodo de calomelanos ha sido objeto de crítica, aludiendo a la dificultad de conseguir potenciales estables^{28,61}, estudios realizados con este sistema han llegado a la conclusión de que el electrodo de calomelanos proporciona medidas tan estables^{7,29} como el electrodo de plata/cloruro de

plata^{20,24,31,37,39,44,62,63}, y al igual que este último sufre interferencias debido a la presencia de pequeñas cantidades de oxígeno⁶⁴; sin embargo, el proceso de elaboración es mucho más complicado^{25,29}.

Tanto el electrodo de calomelanos como el electrodo de plata/cloruro de plata se engloban dentro de los electrodos de segunda especie. Al contrario que los electrodos de primera especie, que responden a la actividad de un metal, los electrodos de segunda especie están constituidos por un metal en contacto con una sal parcialmente soluble de dicho metal en equilibrio con una disolución que contiene el correspondiente anión. Una ventaja que presenta el electrodo de Ag/AgCl frente al electrodo de calomelanos es su pequeño tamaño, además, se puede situar en cualquier tipo de orientación y normalmente no contamina el medio donde se sumergen, asimismo es una de las mejores elecciones para formar células termodinámicas sin unión líquida². Debido a su comportamiento reversible respecto a la actividad del ion cloruro, es posible utilizarlo como electrodo indicador del mismo, aunque en numerosas ocasiones se utilizan como electrodos de referencia ya que es relativamente sencillo conseguir un potencial constante para la correspondiente semireacción.

En la bibliografía se describen varios métodos de preparación para los electrodos de Ag/AgCl:

-El método termolítico, donde el electrodo se prepara mediante descomposición térmica a partir de una mezcla de óxido de plata, clorato de plata y agua, obteniéndose una mezcla del metal y su correspondiente cloruro^{62,63,65}.

-El método electrolítico. En este caso, la plata metálica es depositada por electrólisis sobre el soporte para ser parcialmente oxidada a continuación formando el cloruro de plata^{66,67}.

-El método termoelectrolítico. La plata se deposita sobre una espiral de platino mediante descomposición térmica del óxido de plata; seguidamente se procede a la electrólisis parcial del depósito de plata en una disolución de ácido clorhídrico para generar el cloruro de plata^{64,68}.

-Existe un cuarto método, poco utilizado, consistente en la utilización del cloruro de plata precipitado sobre plata. Algunos autores desaconsejan este método frente a los otros métodos mencionados anteriormente, ya que no se consiguen resultados reproducibles².

El hecho de que existan varios métodos en la preparación pone de relieve que los problemas inherentes a cada método no han sido completamente solventados. Por lo general, el método termoelectrolítico es el más utilizado⁶¹, aunque no está exento de problemas, y existen autores que se decantan por el método térmico aludiendo a una mayor reproducibilidad⁶⁵. El método electrolítico, aunque también ha sido utilizado, suele presentar el inconveniente de la contaminación de los electrodos, ya que la deposición de la plata se suele hacer a partir de una disolución de cianuro de plata y cianuro potásico⁶⁸. La eliminación del cianuro presente en el depósito de plata, aunque es posible, conlleva un largo proceso^{61,66}.

La semirreacción que tiene lugar en el electrodo de Ag/AgCl se puede expresar como¹:



El potencial correspondiente a esta semireacción es:

$$E = E^\circ_{\text{Ag, AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (\text{V.7})$$

donde $E^\circ_{\text{Ag, AgCl}}$ es el potencial estándar del electrodo de Ag/AgCl cuyo valor es 0.2224 V^{17,19} en la escala universal del electrodo de hidrógeno, correspondiente al potencial de la siguiente célula hipotética:



dado que en esta célula el potencial se puede escribir como¹:

$$E = E^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln \frac{a_{HCl}}{a_{H_2}} \quad (\text{V.8})$$

Los depósitos de cloruro de plata formados a partir de la anodización del mismo metal han sido objeto de numerosos estudios. El incremento de un 10% en la conductividad específica de estos depósitos respecto al propio sólido a la misma temperatura, ha sido interpretada en función de una mayor porosidad en aquellos, sin embargo, otras investigaciones ponen de manifiesto que la situación corresponde a un problema más complejo. Dependiendo de la densidad de corriente, los depósitos de cloruro que se forman presentan diversos aspectos. Cuando la densidad de corriente es inferior a $18 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, los depósitos presenta un color púrpura-grisáceo o rojo-marrón, tanto si se preparan en presencia como en ausencia de luz. Mediante el uso de microscopios, se ha observado que la estructura formada no es porosa sino que presenta depresiones, que indican que el crecimiento del cloruro no se ha realizado de manera uniforme. Cuando la intensidad de corriente es superior a $18 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ el mecanismo de crecimiento es diferente, y se obtienen al final unos electrodos cubiertos por una fina capa de cloruro de plata de color blanco. Aunque el color final del electrodo puede ser muy variado, en general los electrodos de trabajo suelen tener una coloración marrón-rosa, mientras que los electrodos de color blanco se obtienen en raras ocasiones².

Preparación de los electrodos de Ag/AgCl por el método termoelectrolítico

a) Substrato de plata

En el proceso termoelectrolítico, para la fabricación del substrato de plata, que más tarde es parcialmente anodizado, se utiliza una pasta de óxido de plata, obtenida por precipitación al añadir una base a una disolución de nitrato de plata. Un factor que ha resultado ser de crucial importancia es lavar el precipitado así formado de todas las sales solubles que pueda contener. De no proceder de esta

forma, los electrodos fabricados en una misma serie, suelen presentar grandes discrepancias entre sí. De manera empírica se ha establecido un valor de 30-40 procesos de lavado para obtener los mejores resultados^{1,2}. Resulta también conveniente poner especial cuidado en la disolución de ácido clorhídrico que se utiliza para la posterior hidrólisis. En la bibliografía se recomienda utilizar lo que se denomina ácido clorhídrico de punto de ebullición constante, un azeótropo de composición 20.2% de HCl en peso, destilado a partir de una disolución más diluida del propio ácido^{21,22,25,28,69}, véase apéndice X.4.

Sobre una espiral de platino se deposita una pequeña cantidad de pasta de óxido de platino, la cual se descompone a 450-500 °C dejando un depósito blanco de plata metálica. Por lo general se recurre a aplicar una o varias capas más de óxido de plata con el objeto de obtener una superficie más lisa, ya que la primera suele estar cubierta de grietas que se forman durante la descomposición.

b) Electrólisis

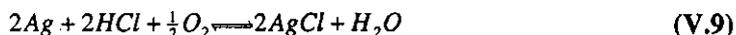
El depósito de plata metálica se electroliza en una disolución 1 mol·L⁻¹ de ácido clorhídrico durante 45 minutos con una intensidad de corriente de 10 mA, de manera que aproximadamente un 10-20% del depósito de plata se transforma en cloruro de plata; de acuerdo con estudios realizados, un exceso de AgCl, superior a 20%, genera gruesas capas del cloruro, y hace que el electrodo presente una respuesta más lenta¹. Una vez terminada la electrolisis, los electrodos son transferidos a una disolución de ácido clorhídrico 0.05M, donde se dejan para su acondicionamiento. El potencial entre los electrodos es intercomparado, rechazándose aquellos que se desvíen más de 0.1 mV respecto a la media^{1,39}. Es conveniente hacer este seguimiento durante un período de tiempo lo suficientemente largo, pues se sabe que el potencial de los electrodos recién preparados varía con el tiempo, siempre en la misma dirección, proceso que se conoce como envejecimiento de los electrodos y que puede durar desde unos minutos a varios días^{1,2}. Aunque algún autor no está de acuerdo en la existencia de este proceso de envejecimiento y explica este cambio como un efecto producido por la luz⁶⁶, generalmente se acepta que los electrodos de plata sufren

una modificación en su potencial con el paso del tiempo hasta alcanzar una situación de equilibrio^{1,2,67}. No está claro a qué es debido este proceso; sin embargo, se ha comprobado que la aplicación de una segunda capa que asegure una superficie lisa de plata lo acelera.

Interferencias sobre el electrodo de plata

-El efecto de la luz sobre los electrodos de Ag/AgCl ha sido objeto de estudio amplio, ya que se han hecho alusiones a diferencias en el potencial medido cuando los electrodos se encuentran protegidos de la luz respecto a cuando están expuestos a la misma^{64,66}. No se ha llegado a ninguna conclusión definitiva en el tema, algunos autores indican que sí existe un gran efecto debido a la luz, mientras que otros lo desmienten⁶⁷; como norma general se suele recomendar no exponerlos a la luz directa del sol o a una iluminación muy intensa².

-Sí se ha constatado el efecto del oxígeno sobre los electrodos de Ag/AgCl¹, al igual que en los electrodos de calomelanos⁶¹, aunque el efecto es mucho más importante en los segundos²⁹. En disoluciones ácidas, se produce una reacción de oxidación lenta de los mismos:



El efecto del oxígeno es mucho más marcado cuando se utilizan disoluciones diluidas de ácido. Por este motivo, cuando se trabaja con el electrodo de hidrógeno, se recomienda la eliminación de la presencia de oxígeno².

-Finalmente, otro de los efectos importantes sobre el potencial en el electrodo de Ag/AgCl, es la presencia de bromuro, el cual produce un incremento progresivo del potencial²; por ello, cuando se trabaja con estos electrodos es necesario poner especial atención en el contenido en bromuro de las sales que se utilizan, y si es necesario, realizar una purificación de las mismas^{1,32,36,70}. La

presencia de yoduro, o sulfuro, al igual que sucede con el bromuro, también afectan al potencial del electrodo de Ag/AgCl. En todos los casos, esta variación del potencial se puede explicar debido a la formación de una sal con menor solubilidad que el cloruro de plata².

Aunque el electrodo de Ag/AgCl se utiliza como electrodo para completar el sistema de medida en el electrodo de hidrógeno, como ya se mencionó, también ha sido muy utilizado el electrodo de calomelanos^{28,29,60}. Además se han empleado otros electrodos como el Ag/AgBr^{18,71} (en trabajos realizados en presencia de bromuros) u otro electrodo de hidrógeno^{43,52,53}. En medidas realizadas con ácido sulfúrico se ha utilizado el electrodo Hg/Hg₂SO₄⁵⁰ para completar el circuito eléctrico.

V.1.2.4. Limitaciones en la aplicabilidad del electrodo de hidrógeno

Por lo general, el electrodo de hidrógeno presenta aplicabilidad en un intervalo muy amplio de *pH*. Sin embargo, se sabe que la reproducibilidad en medios básicos es inferior a la de medios ácidos⁵⁴, y sobre todo en situaciones de elevada dilución. Este mismo problema se observa en disoluciones ácidas diluidas²⁵. Además, el electrodo de hidrógeno presenta problemas en disoluciones neutras, en las que la ausencia de un tampón hace que la propia disolución sea susceptible de sufrir grandes cambios de *pH*, como consecuencia de efectos colaterales que son despreciables en disoluciones bien tamponadas o razonablemente ácidas o básicas. En esta situación el mal funcionamiento del electrodo se debe más a la dificultad de mantener una fase homogénea, sin variaciones, que a un problema de operación del electrodo².

El electrodo de hidrógeno se puede usar en disolventes anhidros, aunque su empleo es muy difícil. Sin embargo, ha sido muy utilizado para medidas en mezclas de agua con otros disolventes^{21,35,37,72,73}. El principal problema que surge en este caso es la reactividad química, a veces no ya la del propio disolvente no acuoso sino debido a la presencia de algún tipo de impureza común en dicho

disolvente. En estas situaciones, la purificación del disolvente resulta fundamental.

Toda sustancia que provoca un funcionamiento incorrecto del electrodo de hidrógeno se puede definir como un veneno para el mismo. Teniendo en cuenta esta definición, se pueden clasificar en tres tipos los venenos para el electrodo de hidrógeno:

-Agentes oxidantes, que sin depositarse sobre el electrodo, producen una disminución de la concentración del hidrógeno en el entorno del electrodo⁸. Entre este tipo de venenos se encuentra el oxígeno gaseoso, y aquellos iones que pueden ser reducidos a un estado de valencia inferior como el Fe^{+3} o el CrO_4^{2-} . En cierta ocasiones, este hecho se puede evitar en función de las condiciones experimentales, así por ejemplo, los nitratos dan problemas⁴¹ con el electrodo de hidrógeno, en especial en medios ácidos, pero esto no sucede si se trabaja en medios muy diluidos con ácidos débiles¹. En otras ocasiones, como puede ser el caso del biftalato, la reducción puede ser evitada disminuyendo la actividad catalítica del electrodo⁵⁹. En medios oxidantes, como el ácido nítrico o perclórico, el electrodo de hidrógeno no se puede utilizar⁸.

-Agentes oxidantes que se reducen y depositan sobre el electrodo del platino, como le sucede a cationes de ciertos metales, tales como la plata⁵⁴ y el mercurio²⁵. Por ello hay que evitar que los correspondientes cloruros, que pueden provenir de la solubilización del electrodo de calomelanos o del electrodo Ag/AgCl , lleguen al electrodo de hidrógeno y se reduzcan. Otros cationes que se engloban en esta descripción son el cobre, el plomo, el cadmio y el talio.

-Un tercer grupo de venenos lo constituyen aquellas sustancias que son adsorbidas de manera preferencial sobre los centros activos de la superficie metálica, reduciendo la actividad catalítica del mismo. Entre estas sustancias se encuentran el cianuro, el monóxido de carbono, compuestos de arsénico o el sulfuro de hidrógeno^{1,2}.

Curiosamente, el electrodo de hidrógeno se “envenena” a sí mismo, ya que como consecuencia de la actividad catalítica, los centros activos se van desactivando progresivamente, o como se describe en la bibliografía, se van “apagando” (burning out)².

V.2. Experimental

V.2.1. Diseño de la célula

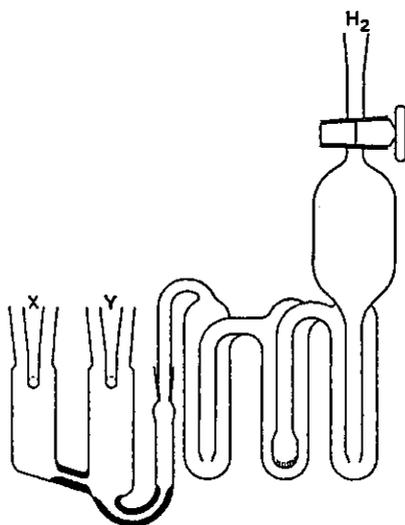
Dependiendo de la combinación de sistemas que se elijan para montar el electrodo de hidrógeno, es posible encontrar en la bibliografía diferentes diseños para el conjunto global^{14,21,25,28,33,39}. En muchas ocasiones se establecen conexiones entre los sistemas mediante uniones líquidas, lo que conlleva la presencia adicional del potencial de unión líquida correspondiente^{22,52}. Sin embargo, también es posible preparar un montaje de trabajo con células que carecen de unión líquida. Estos sistemas, desarrollados desde principios de siglo, han sido utilizados para medir coeficientes de actividad, constantes de equilibrio de ácidos y bases débiles, productos de solubilidad, medida de estándares de *pH*, etc. en disoluciones acuosas, mezclas de disolventes y en agua pesada².

En la bibliografía aparecen recogidos numerosos diseños empleados en medidas realizadas con electrodo de hidrógeno. El diseño representado por Hildebrand¹⁴ corresponde a uno de los primeros en lo que se refiere al electrodo soporte de metal. Sin embargo, la forma definitiva de las células de medida no es la que se recoge en el mencionado trabajo. Uno de los primeros diseños de la célula propiamente dicha que aparece recogido en la bibliografía corresponde a la célula utilizada por Harned²¹. Como reconocimiento al amplio trabajo realizado por dicho investigador con este tipo de sistema, las células de medida utilizadas

necesario porque en el proceso de llenado se aplicaba presión para forzar a la disolución dentro del sistema del presaturado³³. Una vez lleno el depósito inicial, el sistema se llenaba mediante la aplicación de presión a través de la entrada superior presente en el depósito inicial:

Figura V.2

Esquema de célula para electrodo de hidrógeno sin unión líquida utilizado en trabajos recientes³³



El esquema anterior corresponde al diseño típico utilizado en medidas de potencial en el proceso de estandarización de patrones de pH^{39} .

V.2.1.1. Modificaciones

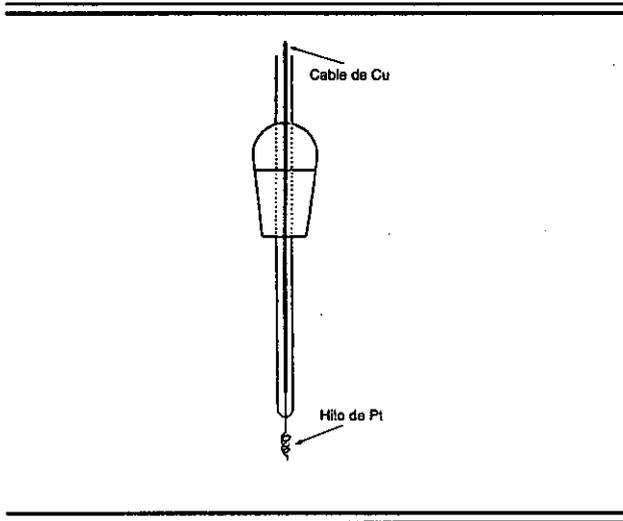
El diseño de la célula utilizado en el presente trabajo ha sido alterado ligeramente, con objeto de facilitar el proceso de llenado de la célula, así como su posterior limpieza.

En primer lugar se ha eliminado la frita existente en el saturador central, figura V.2, dado que por un lado ofrece una gran resistencia al paso de la disolución, además de constituir una zona de posible retención de impurezas de difícil eliminación posterior. Se ha suprimido además el depósito inicial, ya que representaba una barrera adicional al paso de la disolución hasta los saturadores. Además se han eliminado los conductos de ventilación de la célula (X e Y en el diagrama correspondiente a la célula utilizada por Covington *et al.*, figura V.2) dado que los electrodos utilizados se montan en un soporte de vidrio ligeramente diferente al utilizado en las células antiguas.

En dichas células, los electrodos formaban un todo con una pieza cónica de vidrio esmerilado que encajaba en la boca de cada compartimento, figura V.3.

Figura V.3

Diagrama de un electrodo típico de Ag/AgCl



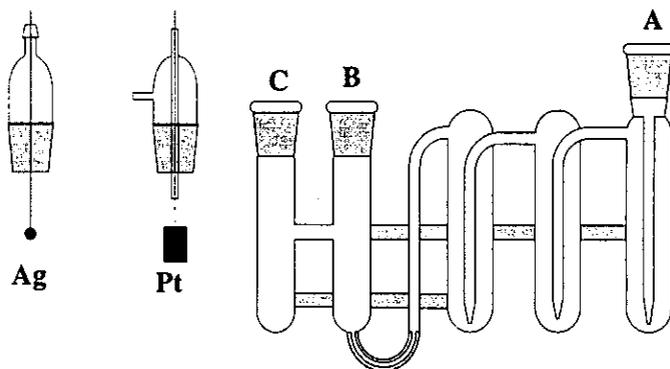
Sin embargo estos electrodos, en especial los electrodos de Ag/AgCl suelen presentar filtraciones como consecuencia del proceso de preparación del depósito de plata en el horno a 450-500 °C, posiblemente debido a un diferente coeficiente de dilatación del vidrio y del metal. Existe la posibilidad de

contaminación como consecuencia de estas filtraciones, puesto que estos electrodos normalmente se construyen soldando el hilo de platino soporte a un hilo de cobre. La disolución que se introduce dentro del electrodo construido de esta manera crea una nueva pila galvánica, la cual afecta al proceso de medida. Por este motivo se procedió a construir los electrodos con hilo de platino en todo su recorrido, para evitar la formación de reacciones redox no deseadas, y separados de la pieza de vidrio de forma que no existe el riesgo de crear fisuras entre el vidrio y el hilo de platino durante la descomposición térmica del óxido de plata.

La siguiente figura representa el diseño utilizado en este trabajo.

Figura V.4

Esquema de la célula y los electrodos diseñados y utilizados en la Universidad de A Coruña



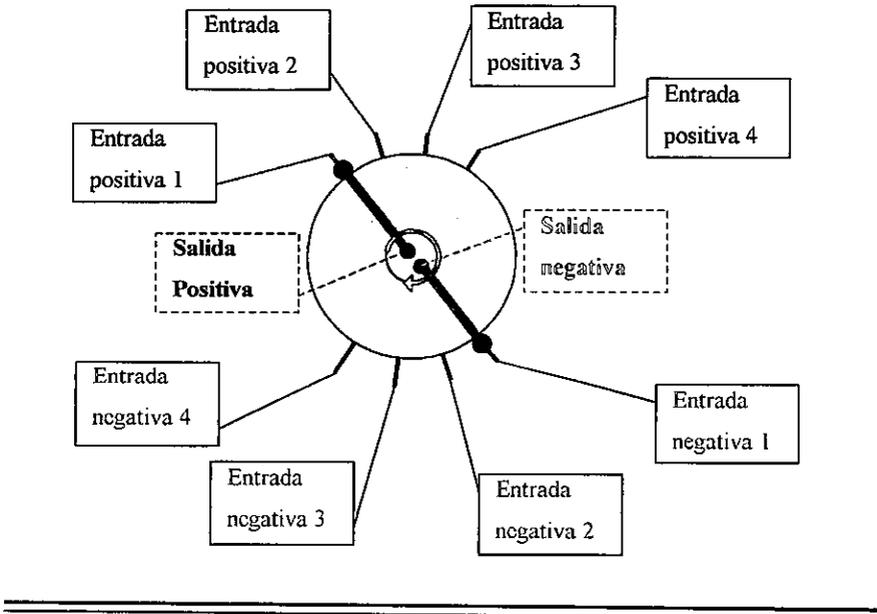
La salida lateral en el electrodo de platino (Pt) evita que se produzca un exceso de presión durante el burbujeo del dihidrógeno, lo que produciría una sobresaturación del gas en la disolución, y por tanto, una modificación en el potencial de la célula galvánica. El puente de unión entre los dos cuerpos (B y C)

de la célula tiene como misión establecer la conexión entre ambos, cerrando el circuito, y al mismo tiempo mantenerlos separados dificultando la difusión entre los mismos, ya que es necesario evitar que el dihidrógeno entre en contacto con el electrodo de Ag/AgCl, y a su vez que el cloruro de plata disuelto, en muy baja concentración debido a la escasa solubilidad de esta sal, llegue al electrodo de platino, donde podría sufrir una reducción. La disposición de la célula es tal que la disolución se introduce a través de la boca A sin necesidad de aplicar presión adicional, al contrario que sucede en la células de la figura V.2. El electrodo soporte de platino y el electrodo de plata/cloruro de plata (Ag) van colocados en los cuerpos B y C respectivamente. El circuito eléctrico se completa conectando cada electrodo a una de las salidas de un multímetro. La célula de medida se encuentra sumergida en todo momento en un baño termostataado, de forma que todo el sistema (célula y presaturadores) se encuentran a la misma temperatura.

Dado que la disposición del baño posibilita la colocación simultánea de cuatro células, se procedió a construir un conmutador. Mediante este dispositivo, es posible desconectar la entrada al multímetro de una célula y conectar otra célula sin tocar los electrodos o los cables, evitando alterar la medida en todo lo posible. Como es obvio el conmutador debe ser de doble paso (cada uno de los dos electrodos lleva su propio cable), de doble salida (una para el polo positivo, otra para el negativo) y que rompa una conexión antes de establecer la siguiente. De esta forma se evitan fenómenos de polarización que perturbarían la medida. En la figura V.5 se muestra un esquema del conmutador utilizado.

Figura V.5

Diagrama del conmutador. Las dos salidas se conectan al multímetro y las entradas se conectan por parejas a cada una de las células de medida



Cada salida se conecta a la terminal respectiva del multímetro.

V.2.2. Reactivos y aparatos

En la siguiente tabla se muestran los reactivos y los equipos empleados.

Tabla V.2

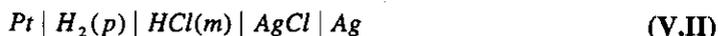
Reactivos y aparatos utilizados en la determinación potenciométrica de constantes de equilibrio de la α -alanina y el ácido ϵ -aminocaproico con el electrodo de hidrógeno

Reactivos	
Bases	Hidróxido sódico en lentejas <u>MERCK</u> p.a.
Patrón primario	Óxido mercuríco <u>MERCK</u> p. a.
Ácido	Ácido clorhídrico <u>MERCK</u> Suprapur [®]
Sales	KCl <u>MERCK</u> p.a. AgNO ₃ <u>MERCK</u> p.a. H ₂ (PtCl ₆)·6H ₂ O <u>MERCK</u> p.s. Pb(AcO) ₂ ·3H ₂ O <u>ALDRICH</u>
Aminoácidos	α -alanina <u>MERCK</u> p.a. ácido ϵ -aminocaproico <u>SIGMA</u>
Gas	H ₂ C50
Aparatos	
Multímetro	KEITHLEY [®] 2000
Potenciostato-Galvanostato	TACUSSEL [®] PJT 24-1
Sonda de temperatura	HERAEUS [®] QUAT 100
Microbureta automática	CRISON [®] microBU 2031 Jeringa HAMILTON de 2.5 mL
Termostato	SELECTA [®] Tectron 3473100
Purificación del agua	Sistema MILLIPORE-MILLIQ

V.2.3. Determinación de constantes de equilibrio

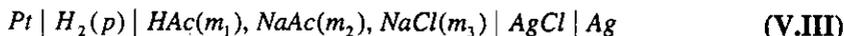
El empleo del electrodo de hidrógeno en la determinación de constantes de equilibrio se remonta a principios de siglo. Uno de los primeros sistemas estudiados fue el ácido acético, trabajo realizado por Harned y Ehlers¹⁷ para el que emplearon células sin unión líquida. En este trabajo, la determinación de la constante de equilibrio se realizó en dos pasos. En primer lugar fue necesario

determinar el valor del potencial E° de la célula. Este proceso se llevó a cabo preparando células del tipo:



La extrapolación a concentración de ácido clorhídrico cero permite el cálculo de E° .

La segunda parte del proceso conlleva la utilización de células:



donde Ac representa el ion acetato. La adición de $NaCl$ tiene como misión garantizar la reversibilidad del electrodo de plata/cloruro de plata. Combinando la expresión para la constante de equilibrio del ácido acético con la ecuación de Nernst y el valor del potencial estándar de la pila, se puede llegar a la siguiente ecuación:

$$E - E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{AcH} m_{Cl}}{m_{Ac}} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_H \gamma_{Cl} \gamma_{AcH}}{\gamma_H \gamma_{Ac}} - \frac{RT}{F} \ln K_a \quad (V.10)$$

donde la parte izquierda de la ecuación anterior es conocida. Extrapolando su valor a fuerza iónica cero se obtiene $-RT/F \ln K_a$, dado que el cociente de coeficientes de actividad se iguala a uno a dilución infinita. Métodos similares al descrito han sido utilizados en la determinación de constantes estequiométricas de diferentes sustancias.

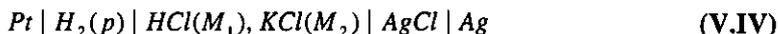
Pero, como ya se ha visto, la determinación de la constante estequiométrica de un equilibrio también se puede realizar mediante un calibrado del electrodo a fuerza iónica constante seguido por una valoración a esa misma fuerza iónica. En el caso del electrodo de hidrógeno, la realización de una valoración continua, tal y como se hace con el electrodo de vidrio, no es sencilla. Por una parte, las células no están diseñadas para admitir un incremento de volumen importante. Por otra parte, la homogenización de la disolución en ambos cuerpos de la pila no es sencilla. Sin embargo, es posible simular una

valoración preparando disoluciones aisladas en las que se añade una cantidad fija de ácido (o base) cuyo pK^* se quiere determinar y se varía la proporción de disolución valorante añadida. De igual forma, un calibrado se puede simular preparando disoluciones de fuerza iónica ajustada en las que la proporción de ácido varía de disolución a disolución.

V.3. Resultados y discusión

V.3.1. Calibrados

Los calibrados se realizaron en KCl utilizando diferentes proporciones de HCl, de manera que la fuerza iónica de la disolución fue en todo momento $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La ecuación de Nernst para la pila:



nos proporciona la dependencia del potencial medido con la concentración de ácido presente:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln(M_H y_H M_{Cl} y_{Cl}) = E^\circ - \kappa \ln(M_H y_H M_{Cl} y_{Cl}) \quad (\text{V.11})$$

donde M_i representa la concentración molar de la especie i , y_i es el coeficiente de actividad en escala molar de la especie i y el potencial E se encuentra corregido para el estado estándar del hidrógeno. Teniendo en cuenta que $M_1 + M_2 = \text{constante} = M_{Cl}$ la ecuación se puede reescribir como:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \kappa \ln(y_H M_{Cl} y_{Cl}) - \kappa \ln(M_H) = E' - 2.303\kappa \log(M_H) = \\ &= E' - p \log(M_H) \end{aligned} \quad (\text{V.12})$$

Por tanto, una representación E vs. $\log(M_H)$ debería ser una línea recta con pendiente 59.16 y cuya ordenada en el origen proporcionaría el valor del potencial formal E' . En la siguiente tabla se recogen los valores de concentración y potencial medidos.

Tabla V.3

Datos experimentales de E vs $[H^+]$ a 25 °C

$$[Cl^-]_{Total} = 0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$M_H / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	E / mV	$M_H / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	E / mV
0.00502	396.97	0.02018	361.20
0.01003	379.44	0.02523	355.88
0.01505	369.55	0.03027	351.00
0.00301	409.95	0.03532	347.28
0.00802	385.44		
0.01204	374.22	0.00030	459.11
0.02006	361.40	0.00040	455.25
0.00401	402.77	0.00060	445.29
0.00602	392.79	0.00080	443.84
0.01404	370.48	0.00201	419.22
0.00245	415.40	0.00100	435.20
0.00722	386.98	0.00140	426.30
0.01805	365.00		

La figura V.6 muestra la representación E vs $-\log(M_H)$ correspondiente a los datos de la tabla anterior.

Los datos correspondientes a una concentración de protón inferior a 0.002 molar presentan una tendencia decreciente en el valor de potencial obtenido respecto al esperado de acuerdo con la ecuación de Nernst, tanto más acentuado cuanto más diluida es la disolución. Como ya se mencionó anteriormente, es sabido que en disoluciones ácidas diluidas, las medidas realizadas con el electrodo de hidrógeno presentan un comportamiento errático, y son de difícil reproducibilidad. En el ajuste se han ignorado estos puntos. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla V.4.

Figura V.6

Calibrado realizado con el electrodo de hidrógeno a 25 °C y

$$[Cl^-]_{Total} = 0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

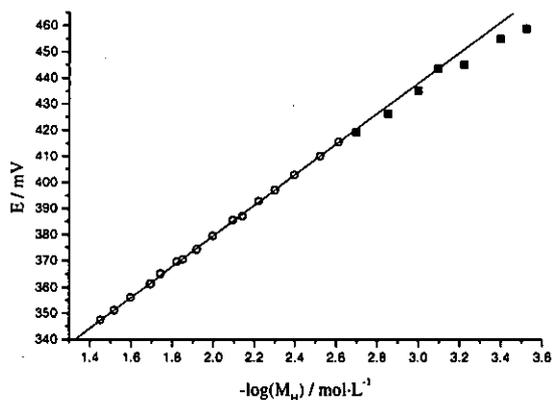


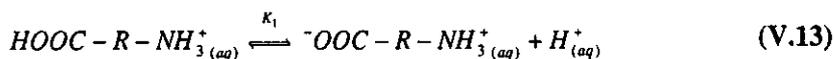
Tabla V.4

Parámetros de ajuste del calibrado del electrodo de hidrógeno en KCl
0.4 mol·L⁻¹ según la ecuación (V.12)

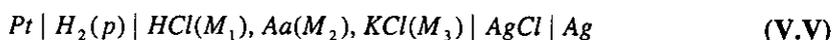
E' (mV)	261.9 ± 0.5
p (mV)	58.8 ± 0.3
r^2	0.99968

V.3.2. Valoraciones

Una vez realizado el calibrado se procedió a determinar la constante estequiométrica de dos aminoácidos, la α -alanina y el ácido ϵ -aminocaproico, correspondiente al primer equilibrio de protonación:



Se prepararon disoluciones del correspondiente aminoácido $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en $\text{KCl } 0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Un volumen fijo de esta disolución se mezcló con diferentes volúmenes de $\text{HCl } 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ al que se le había añadido KCl de forma que $[\text{Cl}^-] = 0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y se completó hasta el volumen deseado con $\text{KCl } 0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Con este procedimiento, la fuerza iónica de la disolución se mantuvo en todo momento constante, $I = 0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y también la concentración de cloruro, de manera que el potencial medido en las células de trabajo, está determinado por la variación de la actividad del protón. El sistema estudiado se puede representar como:



donde *Aa* representa al aminoácido cuya concentración fue $M_2 = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y la concentración total de cloruro $[\text{Cl}^-] = 0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Los resultados obtenidos aparecen reflejados en la siguiente tabla:

Tabla V.5

*Datos experimentales de E vs [HCl] analítica para la α -alanina
 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $[\text{Cl}^-]_{\text{Total}} = 0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a 25°C*

E / mV	$M_1 / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	E / mV	$M_1 / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
405.53	0.00807	393.58	0.01130
405.71	0.00807	393.82	0.01130
405.89	0.00807	393.64	0.01130
402.87	0.00883	394.07	0.01130
403.11	0.00883	393.98	0.01130
403.10	0.00883	394.24	0.01130
389.90	0.01261	394.01	0.01130
390.15	0.01261	386.98	0.01381
389.99	0.01261	387.25	0.01381
390.14	0.01261	387.20	0.01381
398.56	0.01004	387.13	0.01381
398.06	0.01004	398.55	0.01004
398.45	0.01004	398.32	0.01004
		398.27	0.01004

Tabla V.6

Datos experimentales de E vs $[HCl]$ analítica para el ácido ϵ -aminocaproico $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $[Cl^-]_{\text{Total}} = 0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a 25°C

E / mV	$M_1 / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	E / mV	$M_1 / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
507.18	0.00628	531.00	0.00376
505.76	0.00628	521.21	0.00477
504.80	0.00628	520.99	0.00477
505.85	0.00628	519.30	0.00477
518.45	0.00502	513.97	0.00552
518.67	0.00502	514.53	0.00552
518.89	0.00502	513.52	0.00552
519.03	0.00502	516.32	0.00527
531.34	0.00376	517.65	0.00527
530.57	0.00376	517.57	0.00527
529.96	0.00376	525.16	0.00427
530.89	0.00376	525.46	0.00427
531.64	0.00376	526.93	0.00427
532.60	0.00376		

De igual forma que se realiza en cualquier valoración potenciométrica, capítulo II, la determinación de la constante estequiométrica para cada equilibrio requiere conocer de manera precisa la concentración de una de las especies, en nuestro caso el protón. Como en cualquier determinación potenciométrica, un requisito indispensable es la determinación de la ecuación que describe la respuesta del electrodo a través de un calibrado, ecuación (V.14); además es necesario considerar los balances de masa y carga, ecuaciones (V.15) y (V.16).

$$M_H = 10^{\frac{E'-E}{P}} \quad (\text{V.14})$$

$$[Aa]_{\text{tot}} = 0.01 = [AH] + [AH_2^+] \quad (\text{V.15})$$

$$[AH_2^+] + [H^+] = [Cl^-]_{\text{ácido}} \quad (\text{V.16})$$

donde AH_2^+ representa al aminoácido en su forma completamente protonada, y AH al aminoácido en su forma zwitteriónica. $[Cl^-]_{\text{ácido}}$ representa la fracción de cloruro que proviene del ácido añadido. No se incluye el cloruro total, ácido clorhídrico y cloruro potásico, dado que entonces habría que incluir el potasio en el balance de carga; numéricamente, el resultado es idéntico.

Se ha trabajado en unas proporciones tales que la concentración de AH_2^+ osciló entre un 40 y un 60%. Dado que el pK de los aminoácidos estudiados es relativamente bajo, entre 2 y 4, en el balance de carga no se ha tenido en cuenta la concentración de OH^- ya que ésta se puede despreciar frente a la de cualquiera de las otras especies.

Combinando las ecuaciones de balance, ecuaciones (V.15) y (V.16), y de protones, ecuación (V.14), con la expresión para la constante estequiométrica:

$$K^* = \frac{[AH][H^+]}{[AH_2^+]} \quad (\text{V.17})$$

se obtiene la siguiente ecuación:

$$pK^* = -\frac{E'-E}{p} - \log \frac{[Aa]_{\text{tot}} - [Cl^-]_{\text{ácido}} + 10^{\frac{E'-E}{p}}}{[Cl^-]_{\text{ácido}} - 10^{\frac{E'-E}{p}}} \quad (\text{V.18})$$

en la que todos los términos son conocidos, tras haber realizado el calibrado, donde se determina E' .

Los valores de pK^* a $I = 0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para la α -alanina y el ácido ε -aminocaproico a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ obtenidos se presentan en las siguientes tablas en función de la concentración del ácido añadido:

Tabla V.7

Datos experimentales de pK^ vs $[HCl]$
analítica para la α -alanina a 25 °C*

$M_1 / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	pK^*
0.00807	2.360
0.00883	2.378
0.01261	2.360
0.01004	2.370
0.01130	2.343
0.01130	2.365
0.01381	2.383
0.01004	2.371

Tabla V.8

Datos experimentales de pK^ vs $[HCl]$ analítica
para el ácido ϵ -aminocaproico a 25 °C*

$M_1 / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	pK^*
0.00628	4.366
0.00502	4.367
0.00376	4.360
0.00376	4.364
0.00477	4.364
0.00552	4.371
0.00527	4.383
0.00427	4.349

Como se puede comprobar, la variación del pK^* en función de la cantidad de ácido añadida oscila en torno a un valor central, tal y como sería de esperar. La dispersión observada corresponde al error experimental y no se aprecia ningún tipo de tendencia. En las siguientes gráficas aparecen representados los resultados obtenidos.

Figura V.7

pK estequiométrico de la α -alanina vs. concentración de ácido clorhídrico añadido. La línea corresponde al valor promedio a 25 °C. $I = 0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

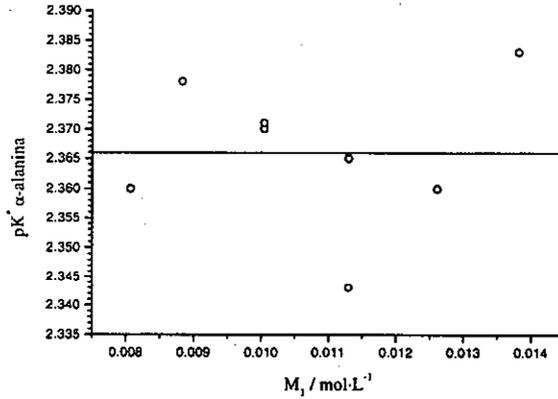
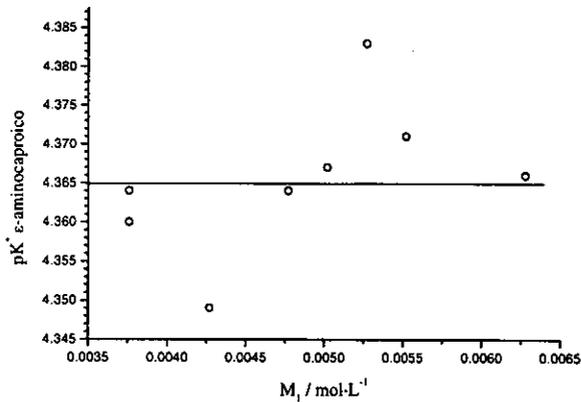


Figura V.8

pK estequiométrico del ácido ϵ -aminocaproico vs. concentración de ácido clorhídrico añadido. La línea corresponde al valor promedio a 25 °C. $I = 0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



Para la determinación de las constantes se ha utilizado el valor de la pendiente p obtenida en el ajuste del calibrado, tabla V.4, en lugar de utilizar el valor nernstiano teórico. En un capítulo posterior se realizará un análisis comparativo entre los resultados obtenidos con el electrodo de hidrógeno y el electrodo de vidrio, donde también se efectuó una corrección de acuerdo con la pendiente experimental observada. Veremos allí que la concordancia de resultados entre ambas técnicas experimentales es muy buena si se tiene en cuenta la influencia de la pendiente.

Tabla V.9

pK estequiométricos a 25 °C obtenidos con electrodo de hidrógeno para la α -alanina y el ácido ϵ -aminocaproico

Aminoácido	$pK_{H_2}^*$
α -alanina	2.366
ϵ -aminocaproico	4.365

V.3.3. Respuesta del electrodo de hidrógeno

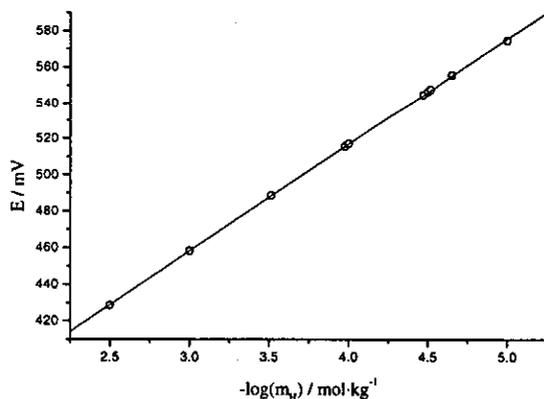
Por lo general se considera que el electrodo de hidrógeno presenta una respuesta perfectamente teórica, es decir, exhibe una pendiente de valor 59.16⁴²; sin embargo, como se ve en la tabla correspondiente al calibrado realizado en este trabajo, tabla V.4, la pendiente es ligeramente subnernstiana.

No es fácil encontrar en la bibliografía trabajos que verifiquen el comportamiento teórico del electrodo. Existen, sin embargo, unas cuantas publicaciones en las que se han llevado a cabo experimentos análogos a un calibrado, que posibilitan el análisis de la respuesta del electrodo de hidrógeno.

Chow⁴⁷ realizó medidas en células del tipo (V.IV), trabajando en escala molal de forma que $m_{\text{HCl}} + m_{\text{KCl}} = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. En la siguiente gráfica se muestra el ajuste obtenido con los datos de este investigador.

Figura V.9

Calibrado del electrodo de hidrógeno obtenido empleando los datos de Chow⁴⁷ realizados en KCl $0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ a 25°C



Harned¹⁵ llevó a cabo experimentos similares a los de Chow, en KCl, NaCl y LiCl a 0.1, 1 y 3 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ para cada electrolito. En las figuras V.10–V.12 se muestran los ajustes obtenidos.

Figura V.10

Calibrados del electrodo de hidrógeno obtenidos empleando los datos de Harned¹⁵ realizados en KCl (a) 0.1, (b) 1 y (c) 3 mol·kg⁻¹ a 25 °C

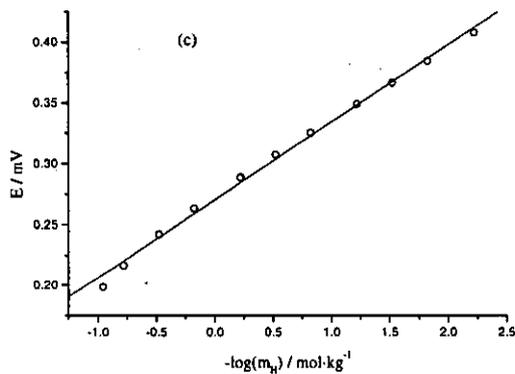
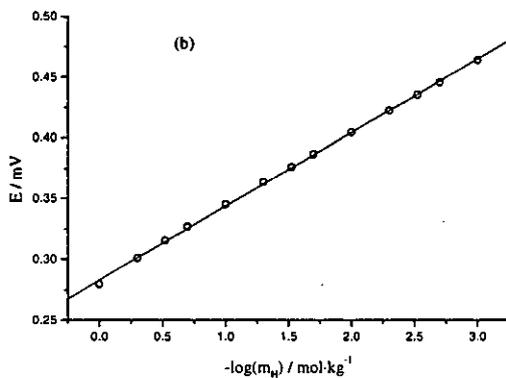
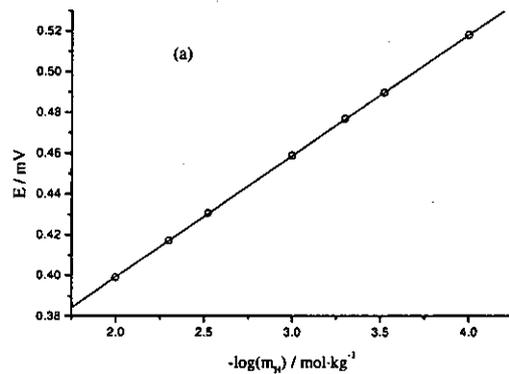


Figura V.11

Calibrados del electrodo de hidrógeno obtenidos empleando los datos de Harned¹⁵ realizados en NaCl (a) 0.1, (b) 1 y (c) 3 mol·kg⁻¹ a 25 °C

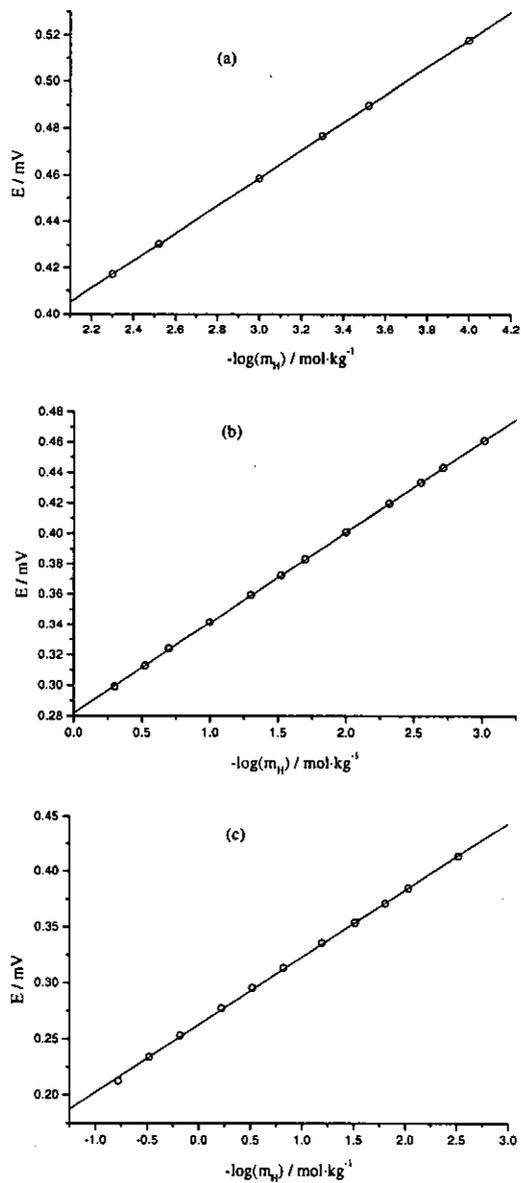
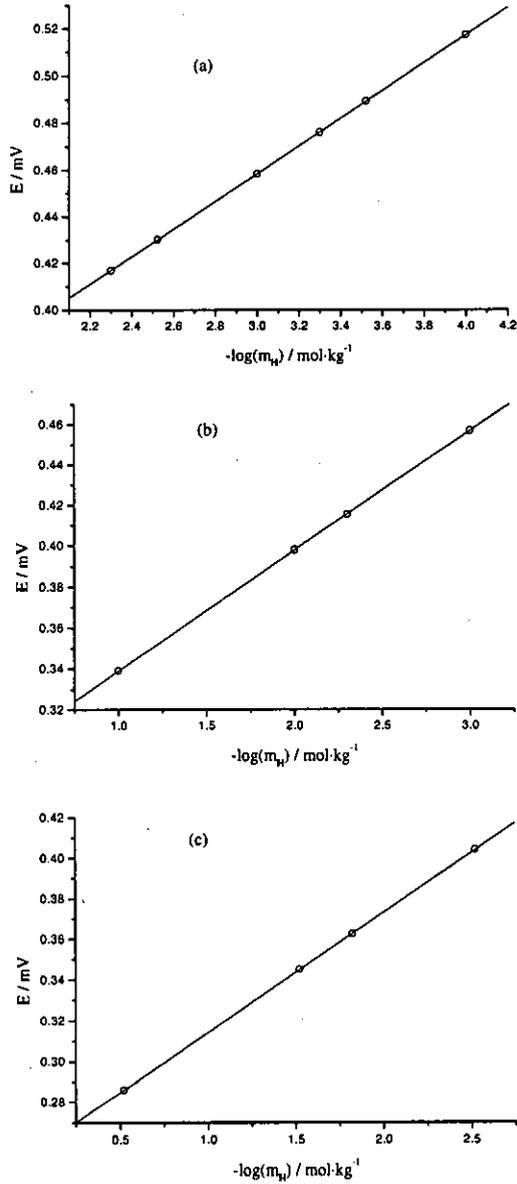


Figura V.12

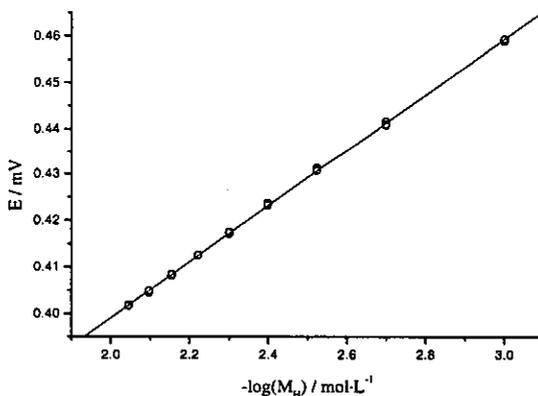
Calibrados del electrodo de hidrógeno obtenidos empleando los datos de Harned¹⁵ realizados en LiCl 0.1, 1 y 3 mol·kg⁻¹ a 25 °C



Loomis *et al.*⁴⁸ efectuaron medidas en mezclas HCl+KCl a una molaridad total de $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Figura V.13

Calibrado del electrodo de hidrógeno obtenido empleando los datos de Loomis⁴⁸ realizados en KCl $0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ a 25°C



Como se puede ver, en cualquiera de los experimentos la respuesta del electrodo de hidrógeno es perfectamente lineal, en el intervalo de concentración estudiado, con la excepción del KCl a $3 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

El ajuste para cada una de las gráficas anteriores condujo a los valores recogidos en la tabla V.10.

Salvo en el caso de cloruro potásico a fuerza iónica 3 molar, donde la representación se desvía ligeramente de la tendencia lineal, lo que explica la gran diferencia en la pendiente respecto a su valor teórico, en el resto de los casos la respuesta observada se ajusta perfectamente a una línea recta. Sin embargo, las pendientes que se obtienen en los ajustes son en algunos casos prácticamente nernstianas mientras que en otros se distancian claramente respecto a su valor

Tabla V.10

Parámetros de ajuste de los calibrados del electrodo de hidrógeno con datos de diferentes autores y en diversos medios

Trabajo	I	Electrolito	E' (V)	p (V)
Chow	0.1 m	KCl	0.2819±0.0008	0.0587±0.0002
Harned	0.1 m	KCl	0.2803±0.0004	0.0595±0.0001
	1.0 m	KCl	0.2831±0.0008	0.0606±0.0004
	3.0 m	KCl	0.2701±0.0014	0.0640±0.0013
	0.1 m	NaCl	0.2808±0.0002	0.0592±0.0001
	1.0 m	NaCl	0.2817±0.0002	0.0594±0.0001
	3.0 m	NaCl	0.2626±0.0005	0.0602±0.0003
	0.1 m	LiCl	0.2809±0.0002	0.0591±0.0001
	1.0 m	LiCl	0.2799±0.0002	0.0590±0.0001
	3.0 m	LiCl	0.2551±0.0002	0.0590±0.0001
Loomis et al	0.1 M	KCl	0.2782±0.0006	0.0604±0.0002

teórico. En el caso concreto del KCl a $0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ los valores obtenidos son tanto superiores como inferiores respecto al valor 0.05916, cuando los experimentos son en esencia iguales. En el resto de los casos, la dispersión es aleatoria.

Los resultados obtenidos, tanto en el trabajo realizado en esta memoria como en el realizado por otros investigadores sugieren que aunque el electrodo de hidrógeno presenta una respuesta básicamente nernstiana, al igual que le sucede al electrodo de vidrio la pendiente oscila en torno a su valor teórico.

Es posible pensar que la desviación puede ser debida a que los coeficientes de actividad tanto del protón como del cloruro en verdad no se mantienen constantes, ya que pese a que la fuerza iónica sí permanece constante, la proporción H^+/K^+ no lo es, y por consiguiente, los términos de interacción específica varían ligeramente entre células de medida como consecuencia de esta modificación. Si aplicamos las ecuaciones de Pitzer^{74,75} en el cálculo de $\ln \gamma_{\text{H}}$ y $\ln \gamma_{\text{Cl}}$ se obtiene:

$$\begin{aligned}
 E &= E^\circ - \kappa \ln m_{Cl} - \kappa \ln m_H - \kappa [\ln \gamma_H + \ln \gamma_{Cl}] = \\
 &= E^\circ - \kappa \ln m_{Cl} - \kappa \ln m_H - \kappa [2f^r + 2B_{HCl}(m_H + m_{Cl}) + \\
 &+ 2C_{HCl}m_{Cl}(m_K + 3m_H) + 2m_K\theta_{HK} + 2B_{KCl}m_K + 2C_{KCl}(2m_Km_{Cl}) + \\
 &+ 2B'_{HCl}(m_Hm_{Cl}) + 2B'_{KCl}(m_Km_{Cl}) + (m_K + m_K)m_{Cl}\psi_{HKCl}] \quad (V.19)
 \end{aligned}$$

Dado que todas las concentraciones son conocidas, es posible calcular el término que aparece entre corchetes para cada célula de trabajo. Reagrupando obtenemos:

$$\begin{aligned}
 E + \kappa [2B_{HCl}(m_H + m_{Cl}) + 2C_{HCl}m_{Cl}(m_K + 3m_H) + 2m_K\theta_{HK} + \\
 + 2B_{KCl}m_K + 2C_{KCl}(2m_Km_{Cl}) + 2B'_{HCl}(m_Hm_{Cl}) + 2B'_{KCl}(m_Km_{Cl}) + \\
 + (m_K + m_H)m_{Cl}\psi_{HKCl}] = E^\circ - \kappa \ln m_{Cl} - 2\kappa f^r - 2.303\kappa \log m_H = \\
 = E'' - p \log m_H \quad (V.20)
 \end{aligned}$$

La representación del término de la izquierda de la ecuación (V.20) frente a $-\log m_H$ conduce a los datos que se muestran en la siguiente tabla:

Tabla V.11

Parámetros de ajuste de los calibrados del electrodo de hidrógeno teniendo en cuenta la proporción protón/potasio

Trabajo	I	Electrolito	E'' (V)	p (V)
M. Chow	0.1 m	KCl	0.3438±0.0006	0.0586±0.0002
H.S. Harned	0.1 m	KCl	0.3435±0.0001	0.0591±0.0001

Aunque se produce una modificación relativamente importante en la pendiente del trabajo de Harned, tal y como sería de esperar el efecto es el mismo sobre ambos valores; es decir, la pendiente disminuye en los dos casos, de forma que aunque en el trabajo de Harned su valor se aproxima más al valor teórico, en esta ocasión siendo ligeramente inferior, en el trabajo de Chow la diferencia se acentúa. Estos resultados afianzan la conclusión anteriormente mencionada: aunque se suele admitir que el electrodo de hidrógeno presenta una respuesta perfectamente teórica, los datos experimentales muestran que en verdad oscila en

torno al valor nernstiano, al igual que sucede con otros electrodos, tal como por ejemplo el de vidrio.

En este capítulo se ha utilizado el electrodo de hidrógeno en la determinación de la constante de equilibrio de dos aminoácidos diferentes. Como ya se mencionó, otra de las aplicaciones más importantes del electrodo de hidrógeno es la estandarización de patrones de *pH*. A continuación, se procederá a emplear esta técnica en el estudio del tampón tetraoxalato potásico, y los resultados obtenidos serán analizados utilizando un modelo de coeficientes de actividad más complejo que el utilizado habitualmente, y que ha sido empleado recientemente en el estudio de otros patrones de *pH*.

V.4. Bibliografía

1 Bates, R. G. *Determination of pH; theory and practice*; 2d ed.; Wiley: New York, 1973.

2 Ives, D. J. G.; Janz, G. J. *Reference electrodes, theory and practice*; Academic Press: New York, 1961.

3 Lewis, G. N.; Brighton, T. B.; Sebastian, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*; 2245-2261.

4 Biegler, T.; Woods, R. *J. Chem. Educ.* **1973**, *50*(9), 604-605.

5 Ramette, R. W. *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 885.

6 Wuchang, Z.; Jiaying, L.; Hebai, S. *J. Chem. Educ.* **1991**, *68*(4), 356-366.

7 Covington, A. K.; Prue, J. E. *J. Chem. Soc.* **1955**, 3696-3700.

8 Covington, A. K.; Prue, J. E. *J. Chem. Soc.* **1955**, 3701-3704.

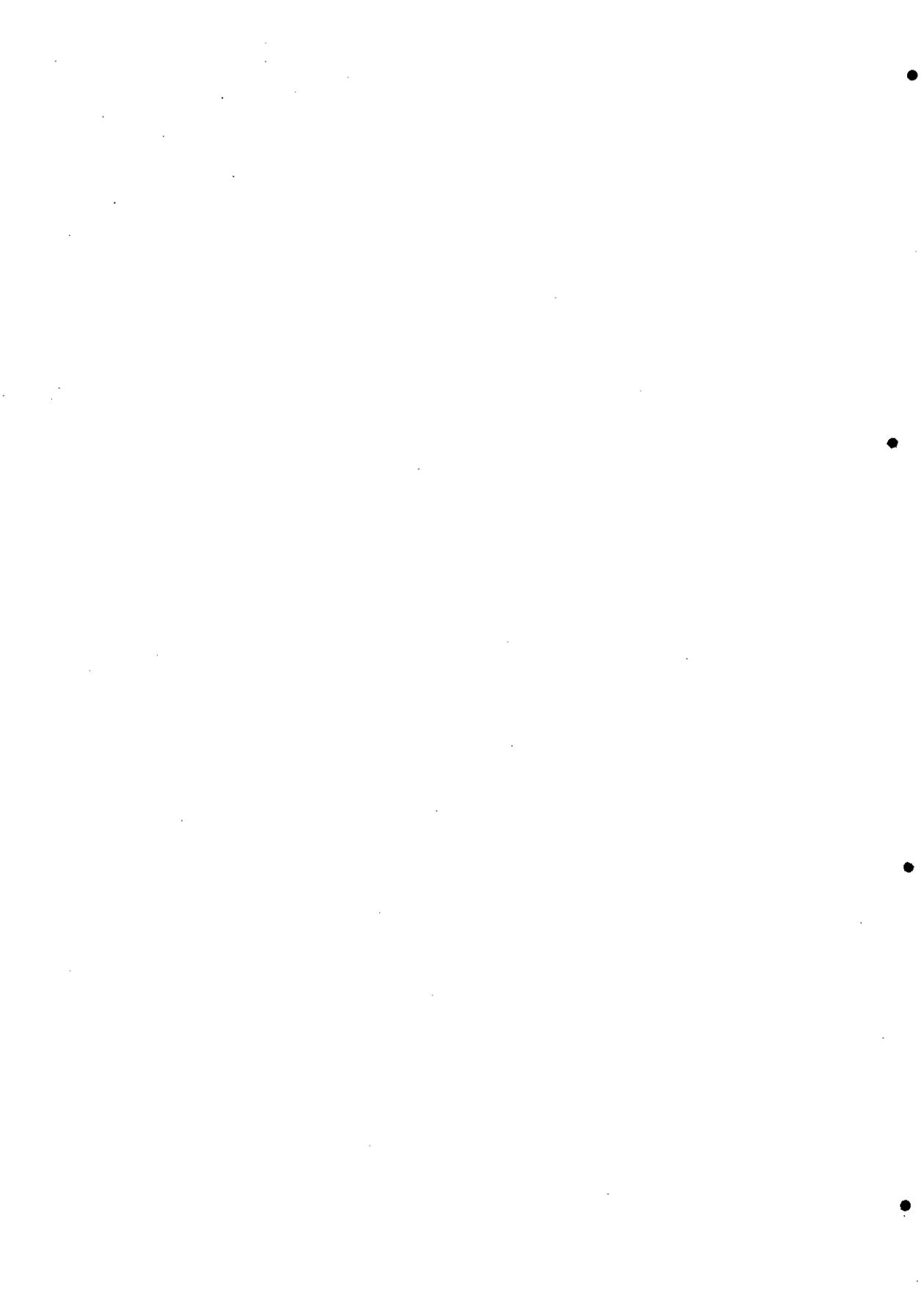
9 MacFarlane, A. *J. Chem. Soc.* **1931**, 3212-3218.

- 10 Kiss, Á. v.; Urmánczy, A. *Z. Phys. Chem. A* **1934**, *171*, 257-267.
- 11 Larsson, E.; Adell, B. *Z. Phys. Chem. A* **1931**, *156*, 352-379.
- 12 Larsson, E.; Adell, B. *Z. Phys. Chem. A* **1931**, *156*, 381-396.
- 13 Larsson, E.; Adell, B. *Z. Phys. Chem. A* **1931**, *157*, 342-362.
- 14 Hildebrand, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1913**, *35*(7), 846-871.
- 15 Harned, H. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, *48*, 326-342.
- 16 Hitchcock, D. I. *J. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 2076-2079.
- 17 Harned, H. S.; Ehlers, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 1350-1357.
- 18 Harned, H. S.; Hamer, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 4496-4507.
- 19 Harned, H. S.; Ehlers, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 652-656.
- 20 MacInnes, D. A.; Belcher, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 2630-2646.
- 21 Harned, H. S.; Morrison, J. O. *Am. J. Sci.* **1937**, *33*(195), 161-173.
- 22 Hitchcock, D. I.; Taylor, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 1812-1818.
- 23 MacInnes, D. A.; Belcher, D.; Shedlovsky, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1094-1099.
- 24 Harned, H. S.; Scholes, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1706-1709.
- 25 Ellis, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 737-762.
- 26 Letellier, P.; Millot, F.; Baffier, N.; Combes, R. *J. Chem. Educ.* **1981**, *58*(7), 576-580.
- 27 Hills, G. J.; Ives, D. J. G. *Nature* **1949**, *163*, 997.
- 28 Hills, G. J.; Ives, D. J. G. *J. Chem. Soc.* **1951**, 305-310.
- 29 Hills, G. J.; Ives, D. J. G. *J. Chem. Soc.* **1951**, 311-318.
- 30 Baes, C. F. J.; Meyer, N. J.; Roberts, C. E. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*(4), 518-527.

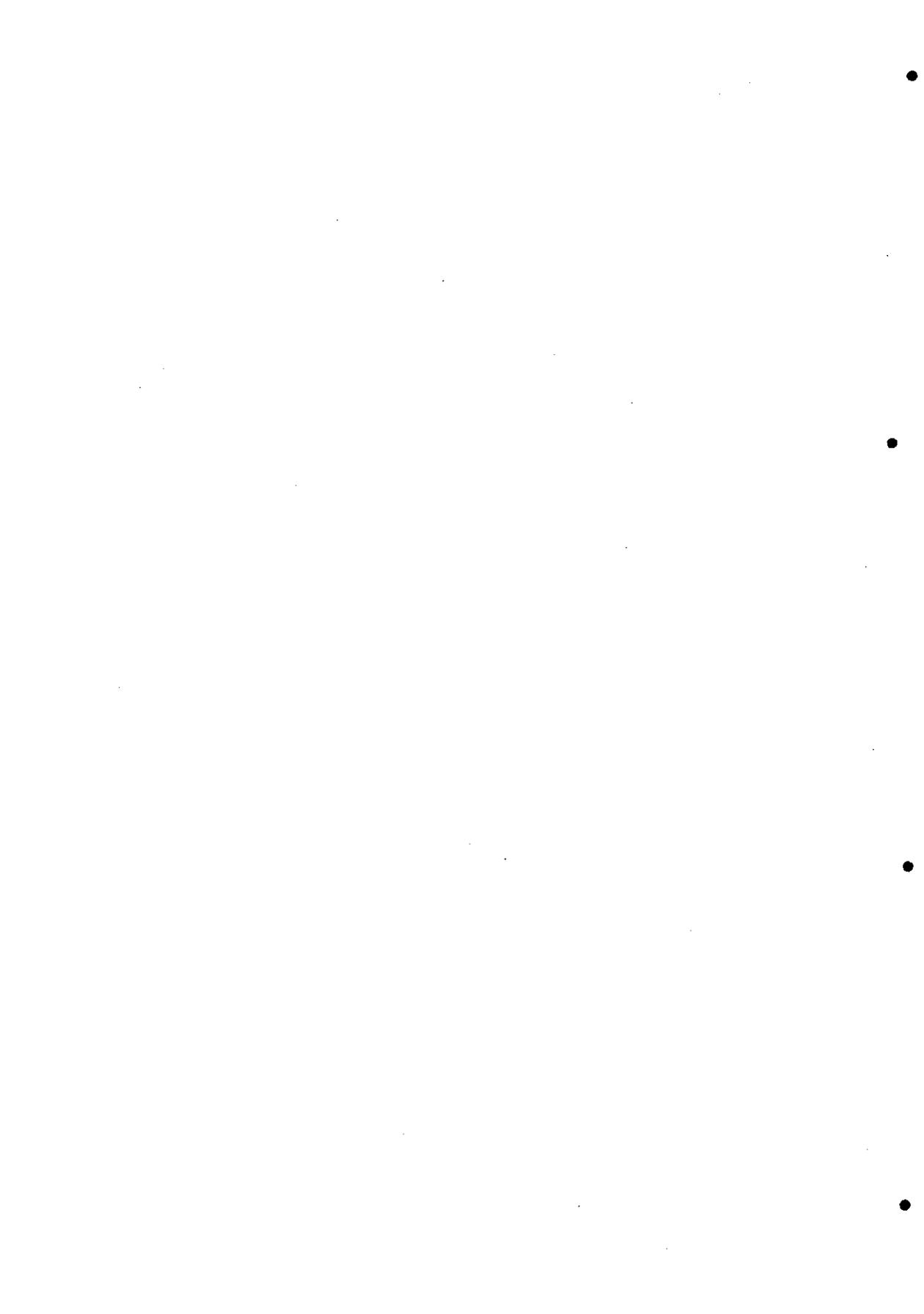
- 31 Lietzke, M. H.; Hupf, H. B.; Stoughton, R. W. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*(7), 2395-2399.
- 32 Covington, A. K.; Robinson, R. A.; Bates, R. G. *The Journal of Physical Chemistry* **1966**, *70*(12), 3820-3824.
- 33 Bezboruah, C. P.; Camoes, M. F. G. F. C.; Covington, A. K.; Dobson, J. *V. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1973**, *69*(5), 949-962.
- 34 Covington, A. K.; Dobson, J. V.; Srinivasan, K. V. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1973**, *69*(1), 94-98.
- 35 Kundu, K. K.; Mazumdar, K. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1973**, *69*(4), 806-813.
- 36 Covington, A. K.; Ferrà, M. I. A.; Robinson, R. A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1977**, *73*(11), 1721-1730.
- 37 Elsemongy, M. M.; Kenawy, I. M.; Fouda, A. S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1982**, *78*(3), 897-906.
- 38 Biedermann, G.; Molin, A. *Acta Chem. Scand.* **1989**, *43*, 720-725.
- 39 Kristensen, H. B.; Salomon, A.; Kokholm, G. *Anal. Chem.* **1991**, *63*(18), A 885-891.
- 40 Baucke, F. G. K.; Naumann, R.; Alexander-Weber, C. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 3244-3251.
- 41 Kron, I.; Marshall, S. L.; May, P. M.; Hefter, G.; Königsberger, E. *Monatsh. Chem.* **1995**, *126*, 819-837.
- 42 Sipos, P.; Hefter, G.; May, P. M. *Aust. J. Chem.* **1998**, *51*, 445-453.
- 43 Kettler, R. M.; Wesolowski, D. J.; Palmer, D. A. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43*(3), 337-350.
- 44 Carmody, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 188-192.
- 45 Harned, H. S.; Ehlers, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*(6), 2179-2193.

- 46 Harned, H. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 1986-1995.
- 47 Chow, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *42*, 497-502.
- 48 Loomis, N. E.; Essex, J. L.; Meacham, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1133-1139.
- 49 Lietzke, M. H.; Stoughton, R. W. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71(3)*, 662-666.
- 50 Beck, W. H.; Dobson, J. V.; Wynne-Jones, W. F. K. *Trans. Faraday Soc.* **1960**, *56*, 1172-1178.
- 51 Harned, H. S.; Robinson, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 3157-3178.
- 52 Kettler, R. M.; Palmer, D. A.; Wesolowski, D. J. *J. Solution Chem.* **1995**, *24(1)*, 65-87.
- 53 Kettler, R. M.; Wesolowski, D. J.; Palmer, D. A. *J. Solution Chem.* **1995**, *24(4)*, 385-407.
- 54 Harned, H. S.; Hamer, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 2194-2206.
- 55 Mesmer, R. E.; Baes, C. F. J.; Sweeton, F. H. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74(9)*, 1937-1942.
- 56 Everett, D. H.; Wynne-Jones *Proc. Roy. Soc. London A Mat.* **1940**, *177*, 499-516.
- 57 Bates, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2259-2261.
- 58 Kita, H.; Gao, Y.; Ye, S.; Shimazu, K. *B. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66(10)*, 2877-2882.
- 59 Draves, C. Z.; Tartar, H. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 1226-1230.
- 60 Hills, G. J.; Ives, D. J. G. *J. Chem. Soc.* **1951**, 318-323.
- 61 Randall, M.; Young, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 989-1004.
- 62 Owen, B. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 2229-2233.
- 63 Owen, B. B.; Brinkley, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 2233-2239.
- 64 Noyes, A. A.; Ellis, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 2532-2544.

- 65 Rule, C. K.; La Mer, V. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 2339-2340.
- 66 Carmody, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 2901-2904.
- 67 MacInnes, D. A.; Parker, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1915**, *37*, 1445-1461.
- 68 Afanasiev, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 3477-3483.
- 69 Vogel, A. I.; Jeffery, G. H. *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis*; 5th / ed.; Longman Scientific & Technical ; Wiley: Harlow, Essex, England, New York, 1989.
- 70 Bower, V. E.; Bates, R. G.; Smith, E. R. *J. Research NBS* **1953**, *51(4)*, 189-194.
- 71 Lietzke, M. H.; Stoughton, R. W. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 2573-2576.
- 72 Mussini, T.; Covington, A. K.; Longhi, P.; Rondinini, S. *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57(6)*, 865-876.
- 73 Rondinini, S.; Mussini, P. R.; Mussini, T. *Pure & Appl. Chem.* **1987**, *59(11)*, 1549-1560.
- 74 Pitzer, K. S. *Activity coefficients in electrolyte solutions*; 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, 1991.
- 75 Pytkowicz, R. M. *Activity coefficients in electrolyte solutions*; CRC Press: West Palm Beach, Fla., 1979.



*VI. La medida del pH.
Aplicación del modelo de Pitzer en la
estandarización del patrón tetraoxalato*



VI.1. Introducción

La determinación del pH , magnitud de gran importancia ligada a la química de disoluciones, ya sean acuosas, o en otro tipo de disolventes, lleva asociada una problemática inherente a su propia definición¹.

Inicialmente, Sorensen definió el pH como²⁻⁴:

$$pH = -\log[H^+] \quad (\text{VI.1})$$

donde los corchetes indican concentración de protones.

Posteriormente, Sorensen propuso una nueva definición que es la utilizada en la actualidad^{5,6}:

$$pH = -\log(H^+) = -\log(m_H \gamma_H) \quad (\text{VI.2})$$

en la que el pH se define en función de la actividad de los protones. Precisamente en este hecho, radica la mayor dificultad, por lo menos desde un punto de vista teórico, asociada a la medida del pH . Esta magnitud se califica en muchos casos con el adjetivo de *cuasi*-termodinámica⁷⁻⁹, ya que implica la determinación de la actividad de un ion individual, lo que, como es sabido, es imposible desde el punto de vista termodinámico debido a la condición de neutralidad eléctrica de las disoluciones¹⁰.

En la ecuación (VI.2), se ha utilizado la expresión correspondiente a la

escala molal de concentraciones. No obstante, es también bastante frecuente recurrir a la escala molar¹¹:

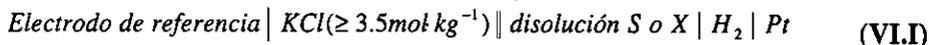
$$pH = -\log(H^+) = -\log(c_H y_H) \quad (\text{VI.3})$$

El pH es una magnitud adimensional, por tanto no es correcto utilizar una expresión logarítmica¹² como la reflejada en las ecuaciones (VI.2) y (VI.3), de manera que la expresión completa para el pH es⁴:

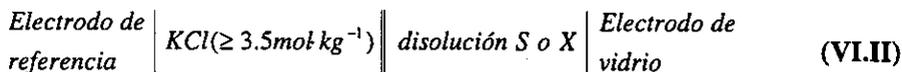
$$pH = -\log \frac{m_H \gamma_H}{m^0} \\ \text{ó } pH = -\log \frac{c_H y_H}{c^0} \quad (\text{VI.4})$$

donde m^0 o c^0 representan el estado de referencia para cada escala, siendo numéricamente iguales a la unidad.

Aunque la definición teórica del pH es la que figura en la ecuación (VI.4), la imposibilidad de efectuar la medida de la actividad de un ion individual hace que en la práctica se recurra a la denominada definición operacional del pH ^{3,4,13-16}. Como su nombre indica, esta definición hace referencia al método u operación empleada en la medida. En la definición operacional del pH se lleva a cabo la comparación de la medida realizada en la disolución cuyo pH se quiere determinar con la medida que se obtiene empleando una disolución patrón con un valor de pH asignado⁵, en una célula, denominada por este motivo, operacional¹⁴:



o variantes de la misma como por ejemplo:



donde S representa la disolución patrón con un valor de $pH = pH_S$ asignado y X la disolución cuyo pH se quiere medir. El pH operacional de la disolución X viene dado por:

$$pH_x = pH_s + \frac{F}{\ln 10 RT} (E_s - E_x) \quad (\text{VI.5})$$

donde E_i corresponde al potencial medido en cada disolución i , R es la constante de los gases, T la temperatura y F la constante de Faraday. En la ecuación anterior se ha hecho una simplificación, ya que en las células (VI.I) y (VI.II) descritas más arriba, el símbolo \parallel representa la unión líquida entre la disolución concentrada de KCl y la disolución S o la disolución X . Como es sabido, cuando dos disoluciones o dos fases de concentración diferente se ponen en contacto, en la interfase se crea un potencial denominado potencial de unión líquida⁵. Por consiguiente, teniendo en cuenta este hecho, la expresión completa para el pH operacional es:

$$pH_x = pH_s + \frac{F}{\ln 10 RT} (E_s - E_x) - \frac{F}{\ln 10 RT} (E_{j_s} - E_{j_x}) \quad (\text{VI.6})$$

donde E_{j_i} representa el potencial de unión líquida entre la disolución i y la disolución de KCl. Sólo cuando ambos potenciales de unión líquida son idénticos, la expresión anterior se reduce a la ecuación (VI.5). Debido a que las disoluciones S y X tienen una composición diferente, la igualdad de potenciales de unión líquida no suele tener lugar. Aunque existen expresiones teóricas para el potencial de unión líquida, como por ejemplo la ecuación de Henderson⁵, su aplicabilidad y su precisión es muy limitada, de forma que la incertidumbre en la medida del pH de la disolución X se suele arrastrar como consecuencia de ignorar la contribución de este potencial. Con el objetivo de minimizar esta contribución se acostumbra a realizar las medidas utilizando un patrón de pH lo más similar posible a la disolución cuyo pH se quiere medir^{4,16}. Así por ejemplo, para la determinación de pH de lluvia ácida, donde la fuerza iónica de la disolución es muy baja, se recomienda utilizar como patrón de pH un ácido mineral fuerte en disolución muy diluida, aproximadamente 10^{-4} molar¹⁷.

La disolución del puente salino, normalmente cloruro potásico de elevada concentración, y en muchas ocasiones una disolución saturada del mismo^{4,5},

tiene, entre otras misiones, encargarse de mantener un potencial de unión líquida constante durante el proceso de medida.

Dado que la medida del *pH* plantea problemas serios de consistencia de la escala utilizada o significado termodinámico de la medida obtenida, existen diferentes posturas a la hora de enfrentarse a estos problemas¹⁵. La IUPAC reconoce la validez de dos métodos^{4,15}. Por un lado está la escala utilizada por el NIST¹⁸ -National Institute of Standards and Technology- (antiguo NBS -National Bureau of Standards-) basada en la utilización de múltiples patrones primarios de *pH*. La otra escala recomendada por la IUPAC es la utilizada por el BSI¹⁸ (British Standards Institution) basada en la utilización de un único patrón de *pH*. Mientras que la primera se caracteriza por alcanzar una mayor consistencia en lo que se refiere a la interpretación termodinámica del *pH* a costa de perder precisión en la medida, la segunda adopta la postura totalmente inversa, una mayor precisión a costa de perder claridad en el significado termodinámico.

Independientemente de la escala utilizada, la IUPAC aconseja utilizar un método de interpolación (bracketing) en la medida del *pH* de una disolución problema⁴. De esta forma, cuando se calibra el *pH*-metro, en vez de utilizar un único patrón, para a continuación efectuar la medida en la disolución desconocida y determinar su *pH* utilizando la ecuación (VI.7), aconsejan utilizar dos patrones de *pH*, con valores superior e inferior al de la disolución problema. De esta manera, el *pH* se determina de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\frac{pH_x - pH_{s_1}}{pH_{s_2} - pH_{s_1}} = \frac{E_x - E_{s_1}}{E_{s_2} - E_{s_1}} \quad (\text{VI.7})$$

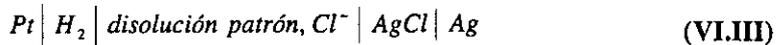
El propósito de este método de interpolación es compensar posibles deficiencias del sistema de electrodos y de medida.

Aunque las escalas del NIST y del BSI son muy conocidas, no son las únicas existentes. Otra escala propuesta recientemente¹⁵ se basa en la utilización de varios patrones primarios de *pH*, con los que efectúan una regresión lineal a partir de la cual, por interpolación calculan el *pH* de la disolución problema.

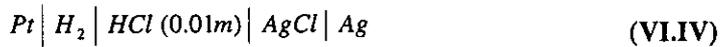
Dado que esta última escala es una combinación de las dos anteriores, los autores que la proponen sugieren que la utilización de la misma permite una elevada precisión, manteniendo al mismo tiempo el mayor significado termodinámico de la medida.

VI.1.1. *pH* de una disolución patrón

Cualquiera de las escalas anteriormente mencionadas están basada en la asignación de un determinado valor de *pH* a una o varias disoluciones patrón. En todos los casos, para proponer un valor dado, se utilizan células sin unión líquida^{3,5,8,15,18}:



Previamente, es necesario determinar el potencial estándar del sistema Ag, AgCl. Con este motivo se utilizan las células^{3,8}:



Tanto para la célula (VI.III) como para la (VI.IV), el potencial viene dado por:

$$E = E_{Ag,AgCl}^0 - p \log \frac{m_H \gamma_H m_{Cl} \gamma_{Cl}}{(m^0)^2} \quad (VI.8)$$

donde *p* es la pendiente de Nernst a la temperatura de trabajo, *m_i* es la concentración molal de la especie *i* y *γ_i* es el coeficiente de actividad de dicha especie. *m⁰* es igual a 1 mol·kg⁻¹. Para la célula (VI.IV), todos los términos son conocidos, con la excepción del potencial formal y los coeficientes de actividad. Utilizando $\gamma_H \gamma_{Cl} = \gamma_{\pm}^2 = 0.9047^8$, es posible despejar de la ecuación (VI.8), aplicada a la célula (VI.IV), el valor del potencial formal, $E_{Ag,AgCl}^0$.

Una vez conocido el potencial formal, en la célula (VI.III) se mide el potencial para diferentes concentraciones de Cl⁻. De esta manera es posible determinar para cada concentración la magnitud:

$$-\log \frac{m_H \gamma_H \gamma_{Cl}}{m^0} \equiv p(a_H \gamma_{Cl}) \quad (\text{VI.9})$$

conocida como función de acidez⁸. La función de acidez, al contrario que el pH, es una verdadera magnitud termodinámica, ya que no implica ningún tipo de aproximación ni suposición. La extrapolación lineal de la función de acidez en una gráfica $p(a_H \gamma_{Cl})$ vs m_{Cl} a concentración de cloruro cero permite determinar el valor designado como $p(a_H \gamma_{Cl})^0$. La fase final del proceso consiste en la determinación de $p(a_H) \equiv p(a_H \gamma_{Cl})^0 + \log \gamma_{Cl}|_{m_{Cl} \rightarrow 0}$. El cálculo final implica hacer una suposición extratermodinámica, ya que es necesario calcular el coeficiente de actividad de un ion individual. Con este propósito, se ha utilizado durante años lo que se conoce como el Convenio de Bates-Guggenheim, que consiste en emplear la ley extendida de Debye-Hückel aplicada al coeficiente de actividad del ion cloruro^{4,5,8}. De esta forma:

$$\log \gamma_{Cl} = \frac{-A\sqrt{I/m^0}}{1 + 1.5\sqrt{I/m^0}} \quad (\text{VI.10})$$

donde A es la pendiente límite de Debye-Hückel a la temperatura de trabajo (0.509 a 25 °C en disoluciones acuosas¹⁹) e I la fuerza iónica de la disolución. Se admite que la aplicabilidad del Convenio B-G llega hasta fuerza iónica 0.1 m^{5,7,20}. Como consecuencia de este hecho, los patrones de pH que se utilizan nunca superan este margen, lo cual supone un serio problema en el proceso de medida, ya que este límite es superado con relativa frecuencia por las disoluciones cuyo pH se quiere determinar y como ya se mencionó anteriormente, es aconsejable utilizar patrones con una composición lo más similar posible a la disolución problema, para minimizar el potencial de unión líquida.

Finalmente se define:

$$pH_s \equiv p(a_H) \quad (\text{VI.11})$$

El BSI utiliza como único patrón de pH la disolución de biftalato potásico (hidrogenoftalato potásico) $0.05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ denominado patrón de valor de referencia⁴ (RVS, reference value standard). Por su parte, el NIST utiliza siete patrones primarios de pH . Los correspondientes valores de pH se muestran en la tabla VI.1.

Tabla VI.1

Valores de pH asignados a diferentes disoluciones tampón de acuerdo con las escalas propuestas por el NIST y en BSI

Disolución tampón	Fórmula	Composición	pH NIST	pH BSI
Tartrato potásico	$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Saturado a 25 °C	3.557 PP	3.556 PO
Citrato potásico	$\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	$0.05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	3.776 PP	3.776 PO
Biftalato potásico	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	$0.05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	4.006 PP	4.005 RVS
Fosfato 1:1	KH_2PO_4	$0.025 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	6.865 PP	6.857 PO
	Na_2HPO_4	$0.025 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$		
Fosfato 2:7	KH_2PO_4	$0.008695 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	7.413 PP	7.406 PO
	Na_2HPO_4	$0.03043 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$		
Borato	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	9.180 PP	9.179 PO
Carbonato	NaHCO_3	$0.025 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	10.012 PP	9.995 PO
	Na_2CO_3	$0.025 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$		

PP Patrón primario; PO patrón operacional; RVS patrón de valor de referencia

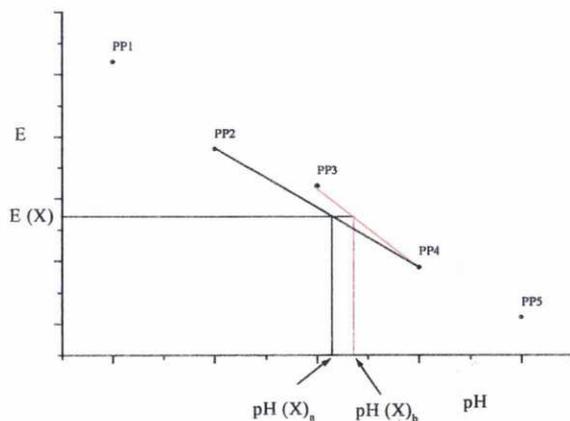
Adicionalmente, el NIST utiliza dos patrones secundarios más, el tetraoxalato potásico $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0.05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, e hidróxido cálcico saturado^{15,18}.

VI.1.2. Escalas de pH

Como ya se mencionó, la IUPAC aconseja la utilización de un método de interpolación para calcular el pH de una disolución desconocida. Ahora bien, dependiendo de la escala que se utilice, el pH va a resultar diferente. Incluso utilizando la misma escala, el pH medido dependerá de los patrones empleados^{15,18}.

En la escala propuesta por el NIST se puede dar la situación reflejada en la siguiente figura:

Figura VI.1
pH determinado utilizando la escala multipatrón propuesta por el NIST



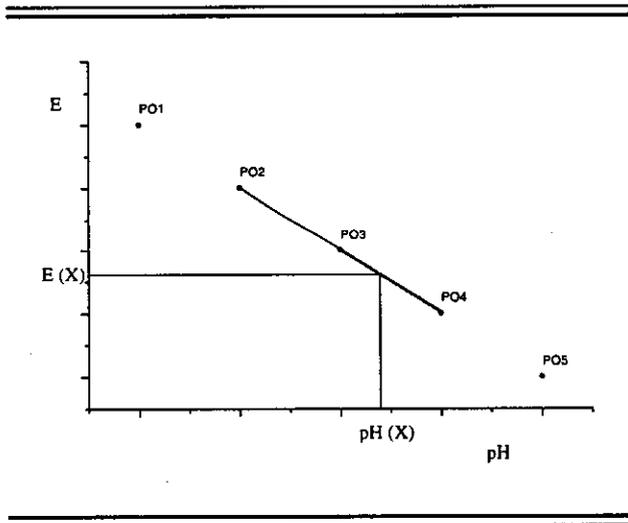
Como consecuencia de los potenciales residuales de unión líquida, E_{ji} , debidos a la distinta composición de los patrones, el pH medido en una disolución de composición desconocida depende en cierta medida de los patrones escogidos.

Por su parte, el BSI, utilizando células con transferencia del tipo I, en la

que la unión líquida se realiza mediante un capilar vertical de 1 mm de grosor¹⁸, establece el pH operacional de otras sustancias patrón, en principio un número ilimitado. Como consecuencia del empleo de células con transferencia, el pH del patrón operacional (PO) contiene la contribución correspondiente al potencial de unión líquida que, en principio, es desconocida, ecuación VI.5. El pH determinado de esta manera muestra una mayor reproducibilidad a costa de una pérdida en su interpretación termodinámica^{15,18}. Así, en la escala propuesta por el BSI, para cada potencial medido en una célula determinada, se corresponde un único valor de pH , ya que al utilizar las células operacionales, el potencial de unión líquida se engloba dentro del pH asignado a la disolución patrón, de forma que la situación es la que se muestra en la siguiente figura:

Figura VI.2

pH determinado utilizando la escala de patrón de valor de referencia propuesta por el BSI



El DIN (Deutsches Institut für Normung) viene proponiendo, desde 1975¹⁵, un procedimiento intermedio en la determinación del pH de una disolución. A partir del pH de varios patrones primarios y mediante un

procedimiento de calibrado, se obtiene una ecuación de ajuste que permite el cálculo del pH . Tomando los siete patrones primarios utilizados por el NIST (los tampones de tartrato, citrato, biftalato, fosfato 1:1, fosfato 2:7, borato y carbonato), se utiliza la ecuación de ajuste:

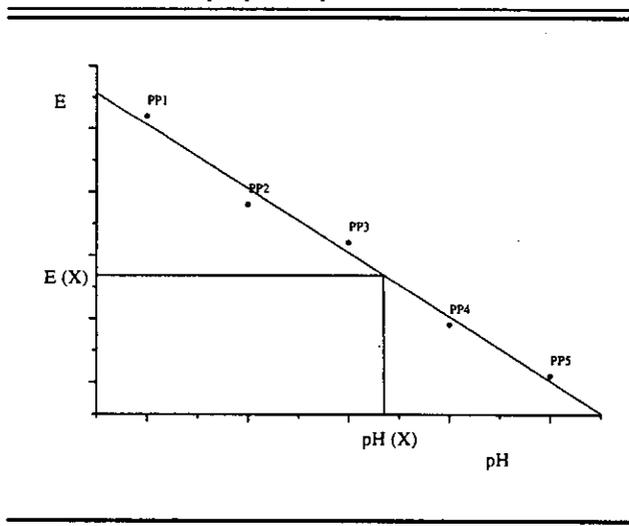
$$E(PP) = E^{\circ'} - \bar{k}pH(S) \quad (VI.12)$$

donde $E^{\circ'}$ y \bar{k} son dos constantes de ajuste.

Mediante este método, la determinación del pH de una disolución desconocida, al igual que sucede con el método del BSI es único, tal y como se muestra en la siguiente figura:

Figura VI.3

*pH determinado utilizando la escala multipatrón
propuesta por el DIN*



Como ya se mencionó anteriormente, mientras que la escala propuesta por el BSI se perfila a favor de una mayor precisión en la medida, la escala del NIST se muestra a favor de una mayor interpretación termodinámica de la misma. El método propuesto por el DIN, dado que utiliza los valores de pH asignados a los

patrones primarios del NIST, mantiene la interpretación termodinámica de la magnitud, a la vez que consigue una gran precisión, ya que el resultado final no depende de los patrones elegidos.

Aunque aparentemente el método propuesto por el DIN es el más completo, y engloba los mejores aspectos de ambas escalas, no hay que olvidar que está sujeto a limitaciones, ya que el valor de *pH* obtenido está influenciado en cierta medida por el número de patrones que se utilicen en el calibrado, lo que daría lugar a valores de *pH* diferentes en función de este número. Por otra parte, aunque utilizan los valores de *pH* del NIST, la interpretación termodinámica de la medida, se ve desvirtuada en cierta forma como consecuencia de la introducción del calibrado, que desde un punto de vista matemático equivale a modificar los valores asignados por el NIST ajustándolos a una línea recta.

VI.1.3. Ampliación de la medida de *pH* a medios salinos concentrados

Como ya se ha dicho con anterioridad, la determinación del *pH* de una disolución implica la utilización de una suposición extratermodinámica que posibilite el cálculo del coeficiente de actividad de un ion individual. El Convenio de Bates–Guggenheim (B–G) para el cálculo del coeficiente de actividad del ion cloruro ha sido la principal herramienta empleada en la determinación del *pH* de los distintos patrones utilizados. Sin embargo, es bien sabido que el Convenio B–G está limitado en su aplicación a disoluciones con un valor de fuerza iónica inferior a $0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, aunque ha sido utilizado en escalas de *pH* clínica ($I = 0.15 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) y en agua de mar ($I = 0.7 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)⁷. De hecho, la situación actual está definida por la existencia de múltiples escalas dependiendo del propósito de la medida: escala para agua de mar¹⁶, para lluvia ácida¹⁷, escala clínica para la medida en sangre^{3,7}, escala para mezclas de disolventes^{21,22}.

Esta aproximación en la determinación del coeficiente de actividad de una especie iónica ignora los resultados obtenidos por múltiples investigadores a lo largo de los años sobre propiedades de disoluciones de mezclas de electrolitos⁷ tales como pueden ser las ya mencionadas teorías de Guggenheim²³, Scatchard²⁴ o Pitzer²⁵. Recientemente se ha comenzado a utilizar las ecuaciones de Pitzer junto con datos de constantes de equilibrio ácido-base de diferentes sustancias, usadas como tampones, con objeto de superar la limitación del Convenio de Bates-Guggenheim recomendado por la IUPAC en la escala de *pH* de disoluciones acuosas así como de racionalizar la aproximación en el proceso de estandarización del *pH* en diversos medios acuosos^{7,14,26-29}, si bien es cierto que el empleo de las constantes de equilibrio de las disoluciones tampón junto con diferentes modelos de coeficientes de actividad^{1,2,13} han sido utilizadas en más ocasiones en el proceso de estandarización de disoluciones tampón.

La mayor dificultad que presenta este nuevo procedimiento es la carencia de estudios detallados de los sistemas propuestos. Además, el cálculo engloba un proceso iterativo donde se utilizan expresiones relativamente complicadas para el cálculo de coeficientes de actividad. La falta de algunos de los parámetros de interacción de Pitzer²⁵ para los sistemas estudiados contribuye a aumentar la dificultad que entraña este nuevo procedimiento.

VI.1.4. Sistema tampón

Se ha escogido como sistema objeto de estudio el tetraoxalato potásico dihidratado. El tetraoxalato potásico se trata de una mezcla equimolar de ácido oxálico e hidrógenoxalato potásico. Este compuesto tiene como fórmula genérica $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o escrito de acuerdo con su composición $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dado que esta sal ácida cumple los requisitos de pureza, estabilidad, etc. que ha de cumplir una sustancia tampón de *pH*, se propuso como patrón en el año 1937¹. Bower *et al.*³⁰ estudiaron el sistema en el año 1953. Como

las disoluciones preparadas son fuertemente ácidas, este patrón amplía a valores más bajos el intervalo de pH de los patrones propuestos por la IUPAC. Pese a que el estudio del sistema constituido por el tetraoxalato se lleva realizando de manera esporádica desde hace un elevado número de años, prácticamente no existen estudios sistemáticos de sus equilibrios ácido-base en disolución³⁰⁻⁴⁰. El ácido oxálico y sus sales sí han sido estudiados en gran amplitud en el campo de la complejación, y son muy numerosos los trabajos en los que se determinan las constantes de equilibrio en las que el oxalato interacciona con especies, por lo general, metálicas^{34,35,37,41}.

La constantes calculadas para los mencionados equilibrios que aparecen recogidas en la bibliografía muestran valores muy dispersos, y en muchos casos, tales estudios se restringen a una única composición salina o aportan únicamente el valor de la constante termodinámica^{39,41}.

Debido a que el análisis que se pretende realizar con el tetraoxalato requiere el conocimiento de la constante estequiométrica en función de la composición salina del medio, como primer paso, previo a las medidas realizadas con electrodo de hidrógeno, se procedió a la determinación de la constante correspondiente al primer equilibrio del ácido oxálico en KCl.

VI.2. Experimental

VI.2.1. Reactivos y aparatos

La tabla VI.2 muestra los reactivos y los equipos empleados.

Tabla VI.2

Reactivos y aparatos utilizados en el estudio de la estandarización del patrón tetraoxalato potásico

Reactivos	
Bases	Hidróxido sódico en lentejas <u>MERCK</u> p.a.
Ácidos	Ácido clorhídrico <u>MERCK</u> p.a. 37% $\rho = 1.186$
	Ácido clorhídrico <u>BDH</u> AristaR
	Ácido sulfúrico <u>MERCK</u> p.a. 95-97% $\rho = 1.84$
Patrón primario	Tetraborato sódico decahidratado <u>ALDRICH</u> reactivo A.C.S.
Sales	KCl <u>MERCK</u> p.a.
	KCl <u>MERCK</u> Suprapur [®]
	KCl <u>BDH</u> AnalaR
	Tetraoxalato potásico dihidratado <u>BDH</u> AnalaR
	AgNO ₃ <u>MERCK</u> p.a.
	H ₂ (PtCl ₆)·6H ₂ O <u>MERCK</u> p.s.
Pb(AcO) ₂ ·3H ₂ O <u>ALDRICH</u>	
Patrón estándar de pH	Tetraoxalato potásico dihidratado <u>MERCK</u> material de referencia secundario para medidas de pH
Gas	H ₂ C50
Aparatos	
Multímetro	<u>KEITHLEY</u> [®] 2000
Electrodo de vidrio	<u>RADIOMETER</u> [®] electrodo combinado "Red Rod" pHC2401-8
pH-metro	<u>MOLSPIN</u> [®]
Potenciostato-Galvanostato	<u>TACUSSEL</u> [®] PJT 24-1
Sonda de temperatura	<u>HERAEUS</u> [®] QUAT 100
Termostato	<u>SELECTA</u> [®] Tectron 3473100
Purificación del agua	Sistema <u>MILLIPORE-MILLIQ</u>

VI.3. Resultados y discusión

VI.3.1. Determinación de la constante estequiométrica del ácido oxálico

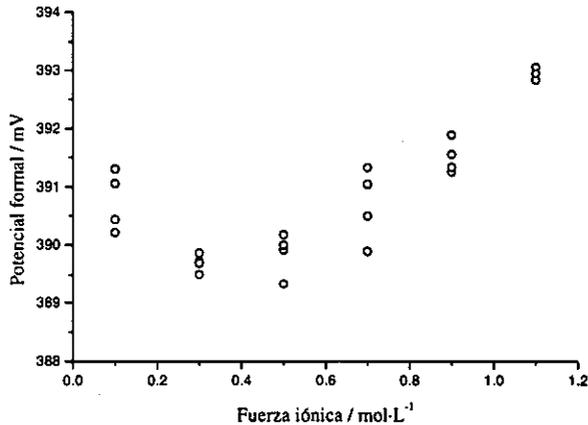
El procedimiento seguido para la determinación de la constante estequiométrica del ácido oxálico es muy similar al empleado en los ácidos carboxílicos estudiados anteriormente, capítulo II. En esta ocasión, dado que el medio de trabajo en el que se iban a realizar las medidas del tampón era cloruro potásico, se procedió a determinar la constante estequiométrica correspondiente al primer equilibrio de disociación del ácido oxálico en presencia de esta sal. En la determinación se utilizaron disoluciones de tetraoxalato potásico $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} + \text{KCl}$. Un estudio preliminar utilizando el valor de la constante termodinámica existente en bibliografía indicó que en una disolución de tetraoxalato potásico, la proporción de ácido oxálico:hidrógenoxalato es alrededor de 1:3. Por consiguiente, las valoraciones no se realizaron añadiendo una base, sino que se utilizó como disolución valorante una disolución de ácido clorhídrico con la fuerza iónica ajustada.

VI.3.1.1. Calibrado del electrodo

Al igual que se hizo con los ácidos carboxílicos estudiados anteriormente, capítulo II, es necesario realizar un calibrado previo del electrodo. De nuevo, los calibrados se realizaron añadiendo ácido clorhídrico con la fuerza iónica ajustada sobre una disolución de electrolito inerte a la misma fuerza iónica. En la siguiente figura aparecen recogidos los valores obtenidos en el calibrado del electrodo utilizado, apéndice X.1:

Figura VI.4

Calibrado del electrodo en la determinación de la constante estequiométrica del ácido oxálico en KCl a 25° C

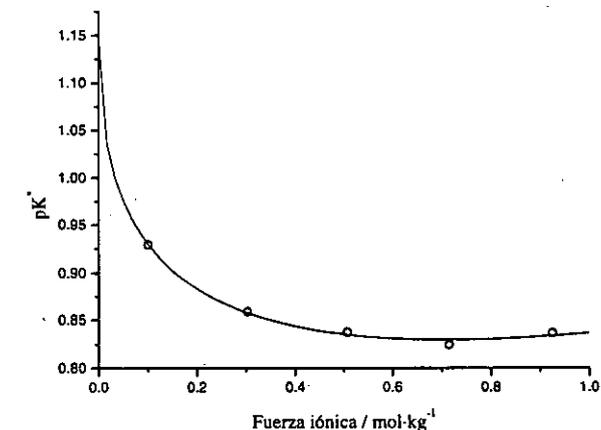


VI.3.1.2. Determinación de la constante estequiométrica

El cálculo de la constante estequiométrica del ácido oxálico se realizó utilizando el programa de cálculo de constantes SUPERQUAD. Dado que las pendientes obtenidas en los calibrados fueron siempre inferiores a 59.16, este hecho se tuvo en cuenta en el mencionado programa, donde se puede introducir de manera sencilla un factor corrector a la pendiente del electrodo. En la siguiente figura se representan las constantes obtenidas en función de la fuerza iónica del medio:

Figura VI.5

pK estequiométrico vs. fuerza iónica a 25 °C en KCl. La línea representa el ajuste de los datos experimentales utilizando las ecuaciones de Pitzer



La constantes estequiométricas obtenidas fueron convertidas a la escala de concentración molar siguiendo el procedimiento ya descrito, utilizando la siguiente expresión que nos relaciona la molaridad con la molalidad de una disolución de cloruro potásico⁴²:

$$m = 0.0006336 + 0.9978c + 0.0328c^2 \quad (\text{VI.13})$$

Los resultados experimentales han sido ajustados utilizando las ecuaciones de Pitzer^{25,43}. La función de ajuste empleada es análoga a la utilizada anteriormente con los ácidos carboxílicos estudiados, teniendo en cuenta que en este caso el medio donde se trabaja es cloruro potásico:

$$pK^* = pK^T + \frac{2}{\ln 10} f' + H_1 I + H_2 g + \frac{2}{\ln 10} \beta_{K.Cl}^{(1)} I e^{-2\sqrt{I}} \quad (\text{VI.14})$$

donde

$$H_1 = \frac{2}{\ln 10} (\beta_{H,Cl}^{(0)} + \beta_{K,OxH}^{(0)} - \lambda_N) \quad (VI.15)$$

$$H_2 = \frac{1}{\ln 10} (\beta_{H,Cl}^{(1)} + \beta_{K,OxH}^{(1)} - \beta_{K,Cl}^{(1)})$$

y f' y g son funciones descritas anteriormente, capítulo II, y dependen de la fuerza iónica.

Los datos obtenidos en el ajuste fueron:

Tabla VI.3

Parámetros de ajuste para la ecuación (VI.14) obtenidos para el ácido oxálico en KCl

pK^T	1.147 ± 0.010
H_1	0.21 ± 0.04
H_2	0.09 ± 0.07
σ	0.005

VI.3.2. Medidas con electrodo de hidrógeno

Se prepararon diferentes disoluciones de tetraoxalato potásico $0.05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ y cloruro potásico mediante pesada. El intervalo de molalidad del cloruro potásico estudiado estuvo comprendido entre 0.002 y 1.15. Una vez calculada la molalidad analítica, la concentración de las diferentes especies presentes, protón, ácido oxálico, hidrogenoxalato, potasio y cloruro, se calcularon a partir de un proceso iterativo, utilizando la dependencia de la constante estequiométrica con la fuerza iónica determinada en el apartado anterior.

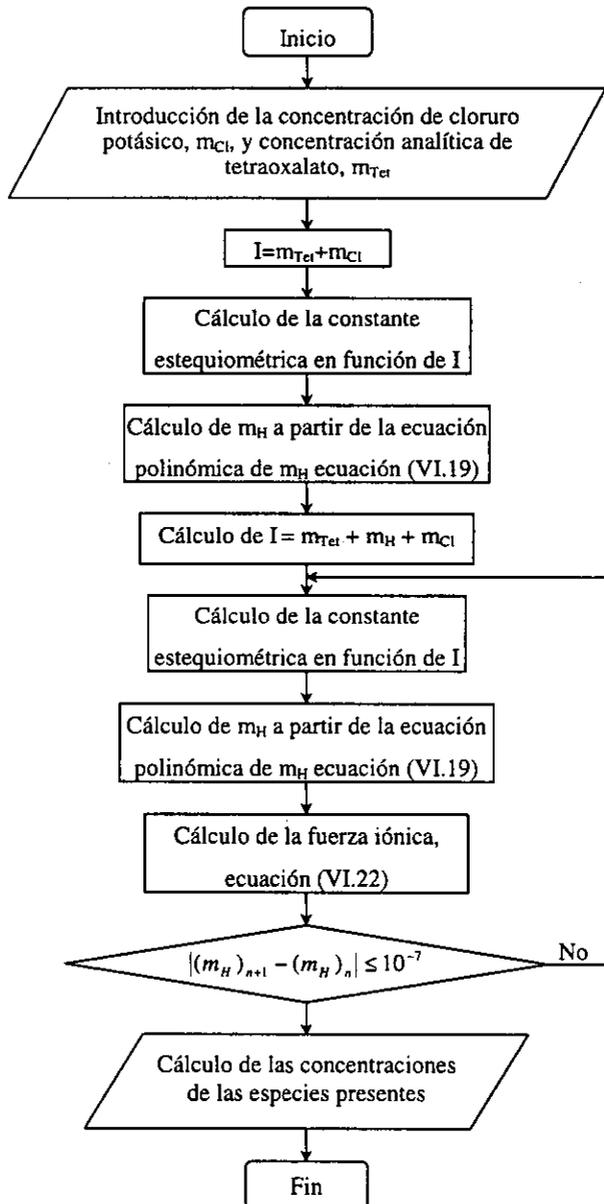
VI.3.2.1. Cálculo iterativo

El procedimiento de cálculo seguido en este trabajo difiere ligeramente del utilizado por otros investigadores^{14,26} que han aplicado las ecuaciones de Pitzer a diferentes patrones de pH . En los sistemas que han sido estudiados hasta el momento, prácticamente todos los parámetros de interacción eran conocidos, y por tanto, no era necesario conocer la(s) constante(s) estequiométrica(s) del sistema tampón utilizado. La constante termodinámica y las ecuaciones de Pitzer aplicadas a los correspondientes equilibrios, permitían el cálculo de la constante estequiométrica, que a su vez posibilitaba el cálculo de las concentraciones de las especies presentes. Sin embargo, en el trabajo de Chan *et al.*²⁶ la situación es similar a la aquí expuesta, es decir, no tenían disponibles los parámetros de interacción para el patrón que emplearon, el biftalato potásico. Estos investigadores optaron por asignar ciertos valores a los parámetros desconocidos efectuando todos los cálculos para luego ir variando los términos desconocidos hasta obtener el mejor ajuste. El método utilizado en el presente trabajo evita el método ensayo-error y posibilita el cálculo de los parámetros en un único paso.

Una vez conocida la relación pK^* en función de I , el siguiente paso consiste en la medida de potenciales en células sin transferencias del tipo (VI.III), a diferentes valores de concentración de cloruro. La constante estequiométrica junto con la concentración de cloruro, conocida en todo momento, y los balances de carga y masa, ya descritos en el capítulo II, permiten efectuar el cálculo iterativo de las concentraciones de todas las especies presentes. El procedimiento empleado se refleja en el siguiente diagrama de flujo:

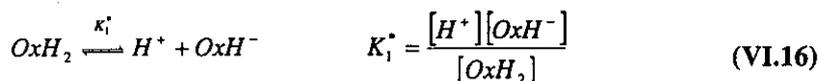
Figura VI.6

Descripción del procedimiento empleado en el cálculo de la concentración de las especies presentes en una disolución de tetraoxalato potásico y KCl



VI.3.2.2. Descripción del sistema

El equilibrio de disociación del ácido oxálico se puede expresar como:



donde OxH_2 representa al ácido oxálico y OxH^- al hidrógenoxalato.

Combinando la ecuación de la constante estequiométrica con la ecuación de balance de masa aplicado al ácido oxálico total, m_{A_0} :

$$m_{A_0} = m_{\text{OxH}} + m_{\text{OxH}_2} \quad (\text{VI.17})$$

y un balance de carga aplicado al tetraoxalato potásico sin tener en cuenta el electrolito inerte:

$$\sum_i m_i z_i = 0 \Rightarrow m_{K_{Tet}} + m_H = m_{\text{OxH}} \quad (\text{VI.18})$$

se obtiene una ecuación de segundo grado que permite calcular la concentración de protones para cualquier composición de la célula:

$$m_H^2 + (m_{K_{Tet}} + K_1^*)m_H + K_1^*(m_{K_{Tet}} - m_{A_0}) = 0 \quad (\text{VI.19})$$

donde $m_{K_{Tet}}$ representa la concentración de potasio aportada por la disolución de tetraoxalato potásico. K_1^* es la constante estequiométrica y por tanto depende de la fuerza iónica.

Como es bien sabido, la aplicación de los balances correspondientes a una situación tal como la que se ha descrito (el equilibrio de un ácido con una constante de ionización), conduce a un polinomio de tercer grado en concentración de protones. Sin embargo, la ecuación (VI.19) obtenida corresponde a un polinomio de segundo grado. Esto es debido a que se ha realizado una aproximación. En las ecuaciones no aparece incluida la concentración de hidroxilo, ya que las disoluciones son muy ácidas y por tanto $[\text{OH}^-]$ es muy baja. De esta forma, no se incluye el equilibrio del agua, que daría

lugar a la aparición del conocido polinomio de orden 3. De igual forma se ha procedido con la concentración de oxalato, muy baja en las condiciones experimentales, y por tanto se ha despreciado frente a las restantes concentraciones.

En una disolución de tetraoxalato potásico y cloruro potásico, la fuerza iónica viene dada por la siguiente expresión:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 = \frac{1}{2} (m_K + m_H + m_{Cl} + m_{OxH}) \quad (\text{VI.20})$$

en esta ocasión m_K corresponde a la concentración total de ion potasio en la disolución.

Si tenemos en cuenta el principio de neutralidad eléctrica generalizado para todos los iones en disolución:

$$m_K + m_H = m_{Cl} + m_{OxH} \quad (\text{VI.21})$$

Combinando ambas ecuaciones tenemos:

$$I = m_K + m_H = m_{KCl} + m_{Tei} + m_H \quad (\text{VI.22})$$

donde m_{KCl} y m_{Tei} representan las concentraciones analíticas del cloruro potásico y del tetraoxalato potásico respectivamente, y m_H corresponde a la concentración de protones en disolución.

Como ya se indicó en el diagrama de flujo, figura VI.6, comenzando con una aproximación para la fuerza iónica (p.ej. despreciando la concentración de iones H^+) se calcula la constante estequiométrica, ecuación (VI.14); ésta se utiliza en la ecuación (VI.19) para calcular la concentración de protones del medio. Utilizando la ecuación (VI.22) se obtiene una nueva fuerza iónica, que sirve para volver a calcular la constante estequiométrica. Repitiendo el proceso de forma cíclica, se recalcula la concentración de protones hasta alcanzar un valor convergente.

El proceso iterativo se puede realizar de manera relativamente sencilla en

una hoja de cálculo. A modo de ejemplo, en la siguiente tabla aparecen los resultados obtenidos en las iteraciones realizadas para una célula determinada.

Tabla VI.4

Ejemplo de cálculo iterativo realizado para la determinación de las concentraciones de las especies presentes en una disolución de tetraoxalato potásico $0.05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ y KCl

<u>Valores iniciales</u>			<u>Paso 5</u>		
m_{Cl}	E	I	K^*	m_H	I
1.15035	325.69	1.20035	0.14190494	0.0317273	1.2320773
	↓			↓	
	<u>Paso 1</u>			<u>Paso 6</u>	
K^*	m_H	I	K^*	m_H	I
0.11012744	0.02909933	1.22944933	0.14190494	0.0317273	1.2320773
	↓			↓	
	<u>Paso 2</u>			<u>Paso 7</u>	
K^*	m_H	I	K^*	m_H	I
0.14196326	0.03173147	1.23208147	0.14190494	0.0317273	1.2320773
	↓			↓	
	<u>Paso 3</u>			<u>Paso 8</u>	
K^*	m_H	I	K^*	m_H	I
0.14190484	0.03172729	1.23207729	0.14190494	0.0317273	1.2320773
	↓			↓	
	<u>Paso 4</u>			<u>Concentraciones finales</u>	
K^*	m_H	I	m_{OxH}	m_{OxH_2}	m_H
0.14190494	0.0317273	1.2320773	0.0817273	0.0182727	0.0317273
			m_{Cl}	m_K	
			1.15035	1.20035	

Una vez conocida m_H , las ecuaciones (VI.21) y (VI.17) permiten determinar la concentración de ácido oxálico y de hidrógenoxalato. m_K y m_{Cl} son conocidas en todo momento ya que corresponden a sus respectivos valores analíticos.

Este proceso se repite para las diferentes composiciones de las células estudiadas, ver apéndice X.2. En el ejemplo anterior se puede comprobar que a partir de la quinta iteración prácticamente no hay variación en la composiciones y constantes calculadas. El mismo comportamiento fue observado en todos los casos.

Una vez conocidas las concentraciones de las especies presentes, se puede proceder a la aplicación de las ecuaciones de Pitzer para el cálculo del pH de la disolución. Como ya se mencionó anteriormente, en el caso del tetraoxalato, muchos de los parámetros de interacción son desconocidos; por tanto, antes de realizar el cálculo del pH de la disolución y del correspondiente valor a concentración de cloruro cero (es decir, el equivalente al pH_s , aplicando las ecuaciones de Pitzer en vez de utilizar el Convenio B-G), es necesario realizar un ajuste de los datos experimentales para obtener dichos parámetros de interacción.

VI.3.2.3. Aplicación de las ecuaciones de Pitzer al tampón tetraoxalato

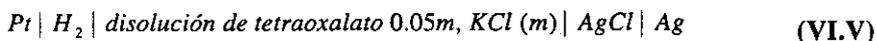
El sistema tetraoxalato en KCl se caracteriza por presentar los siguientes iones: K^+ , Cl^- , H^+ y OxH^- (hidrógenoxalato). No se han tenido en cuenta la presencia de los iones OH^- dado que se está trabajando en un medio muy ácido y por tanto su concentración es despreciable comparada con los iones anteriormente mencionados; tampoco se tiene en cuenta la presencia del oxalato, Ox^{2-} ; el tetraoxalato es una mezcla equimolar de ácido oxálico e hidrogenoxalato, la disolución está fuertemente tamponada, y la concentración de oxalato es muy baja respecto a las especies OxH_2 y OxH . La aplicación de las ecuaciones de Pitzer^{25,43} a un sistema con estas características conduce a las siguientes expresiones para los coeficientes de actividad de especies individuales:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_H = & f' + 2m_{Cl}(B_{H,Cl} + I \cdot C_{H,Cl}) + 2m_{OxH}(B_{H,OxH} + I \cdot C_{H,OxH}) + 2m_K \theta_{H,K} + \\ & + m_H m_{Cl}(B'_{H,Cl} + C_{H,Cl}) + m_K m_{Cl}(B'_{K,Cl} + C_{K,Cl} + \psi_{H,K,Cl}) + \\ & + m_H m_{OxH}(B'_{H,OxH} + C_{H,OxH}) + m_K m_{OxH}(B'_{K,OxH} + C_{K,OxH} + \psi_{H,K,OxH}) + \\ & + m_{Cl} m_{OxH} \psi_{H,Cl,OxH} \end{aligned} \quad (VI.23)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{Cl} = & f' + 2m_H(B_{H,Cl} + I \cdot C_{H,Cl}) + 2m_K(B_{K,Cl} + I \cdot C_{K,Cl}) + 2m_{OxH} \theta_{Cl,OxH} + \\ & + m_H m_{Cl}(B'_{H,Cl} + C_{H,Cl}) + m_K m_{Cl}(B'_{K,Cl} + C_{K,Cl}) + \\ & + m_H m_{OxH}(B'_{H,OxH} + C_{H,OxH} + \psi_{H,Cl,OxH}) + \\ & + m_K m_{OxH}(B'_{K,OxH} + C_{K,OxH} + \psi_{K,Cl,OxH}) + m_H m_K \psi_{H,K,Cl} \end{aligned} \quad (VI.24)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{OxH} = & f' + 2m_H(B_{H,OxH} + I \cdot C_{H,OxH}) + 2m_K(B_{K,OxH} + I \cdot C_{K,OxH}) + 2m_{Cl} \theta_{Cl,OxH} + \\ & + m_H m_{Cl}(B'_{H,Cl} + C_{H,Cl} + \psi_{H,Cl,OxH}) + m_K m_{Cl}(B'_{K,Cl} + C_{K,Cl} + \psi_{K,Cl,OxH}) + \\ & + m_H m_{OxH}(B'_{H,OxH} + C_{H,OxH}) + m_K m_{OxH}(B'_{K,OxH} + C_{K,OxH}) + m_H m_K \psi_{H,K,OxH} \end{aligned} \quad (VI.25)$$

La célula de trabajo utilizada, sin unión líquida, se puede representar como:



Sustituyendo las expresiones para el coeficiente de actividad del ion cloruro y el protón en la ecuación (VI.8), que describe la respuesta presentada por el electrodo, se obtiene:

$$\begin{aligned} E - E^0 + \kappa \ln m_{Cl} + \kappa \ln m_H = & -\kappa [2f' + 2B_{H,Cl}(m_H + m_{Cl}) + 2m_{Cl} C_{H,Cl}(m_{Cl} + m_H) + \\ & + 2m_H m_{Cl} B'_{H,Cl} + 2m_H m_{Cl} C_{H,Cl} + 2m_K m_{Cl} B'_{K,Cl} + 2m_K m_{Cl} C_{K,Cl} + 2m_K \theta_{K,H} + \\ & + m_K m_{Cl} \psi_{H,K,Cl} + 2m_K B_{K,Cl} + 2m m_K C_{K,Cl} + 2m_K m_{OxH} B'_{K,OxH} + 2m_K m_{OxH} C_{K,OxH} + \\ & + m_K m_{OxH} \psi_{K,Cl,OxH} + m_H m_K \psi_{H,K,Cl} + 2m_{OxH} \theta_{Cl,OxH}] \end{aligned} \quad (VI.26)$$

donde $m = m_H + m_K = I$.

En la ecuación anterior no se han incluido los términos de interacción entre las especies H^+ y OxH^- ya que sería redundante una vez que la asociación

ha sido identificada al plantearse el equilibrio^{25,43,44}.

Una vez conocidas las concentraciones de todas las especies, todos los términos de la ecuación (VI.26) son conocidos, con la excepción de los que incluyen a $B'_{K,OH}$, $C_{K,OH}$, $\psi_{K,Cl,OH}$ y $\theta_{Cl,OH}$. Como ya se ha descrito con anterioridad al tratar las ecuaciones de Pitzer, tanto el término B_{ij} como el término $B'_{i,j}$ en verdad son funciones complejas de la fuerza iónica y engloban a su vez los parámetros $\beta_{i,j}^0$ y $\beta_{i,j}^1$ en $B_{i,j}$ y $\beta_{i,j}^1$ en $B'_{i,j}$ ^{25,43-46}.

Tanto C como ψ aparecen en la ecuación (VI.26) multiplicados por los mismos factores, $m_K m_{OH}$, con lo cual ambos términos se tendrían que determinar de manera conjunta como si fuesen uno solo, no siendo posible aislarlos en el ajuste lineal de los datos. Sin embargo, dado que la concentración de trabajo es en todo momento inferior a 2 molal^{25,43}, a la hora de efectuar el ajuste se han despreciado los términos de interacción y de mezcla de orden superior, cuya contribución va a ser pequeña, de forma que el resultado final es una ecuación de ajuste que únicamente presenta como variables $\beta_{K,OH}^1$ y $\theta_{Cl,OH}$.

$$E - E^0 + \kappa \ln m_{Cl} + \kappa \ln m_H = -\kappa [2f^\gamma + 2B_{H,Cl}(m_H + m_{Cl}) + 2m_{H,Cl}(m_{Cl} + m_H) + 2m_H m_{Cl} B'_{H,Cl} + 2m_H m_{Cl} C_{H,Cl} + 2m_K m_{Cl} B'_{K,Cl} + 2m_K m_{Cl} C_{K,Cl} + 2m_K \theta_{K,H} + 2m_K B_{K,Cl} + 2m m_K C_{K,Cl} + 2m m_K m_{OH} B'_{K,OH} + 2m_{OH} \theta_{Cl,OH}] \quad (VI.27)$$

El ajuste de los datos experimentales se realizó en dos etapas. En primer lugar, se agruparon todos los términos conocidos (potencial, potencial estándar, y términos de interacción del HCl y el KCl así como el parámetro de mezcla $\theta_{H,K}$). Dado que los términos $C_{H,Cl}$ y $C_{K,Cl}$ se encuentran disponibles en bibliografía, se optó por incluirlos dentro del análisis, aunque su contribución es despreciable frente a los restantes términos que aparecen en la ecuación (VI.26). Se ajustaron de esta forma los datos, despreciando inicialmente la participación del término $\theta_{Cl,OH}$. De esta forma, el valor obtenido para $\beta_{K,OH}^1$ fue 0.16 ± 0.10 con un error en el ajuste de $\sigma = 0.018$.

Una vez determinado β^1 , se introdujo dentro de los términos conocidos, y

se calculó $\theta_{Cl, OxH}$, obteniéndose como resultado $\theta_{Cl, OxH} = 0.005 \pm 0.013$ y un error igual a $\sigma = 0.017$

Como era de esperar, el término de mezcla $\theta_{Cl, OxH}$ presenta un error muy grande, superior al propio valor. Aunque la dispersión de los datos incrementa el error en los parámetros determinados, tal y como se puede apreciar en el propio parámetro $\beta_{K, OxH}^1$, el gran error en θ se ve influenciado por un problema adicional. Como se puede comprobar en la ecuación (VI.27), éste último parámetro se encuentra multiplicado por la concentración de hidrógenooxalato. Aunque la concentración de esta especie varía con la composición de la disolución debido a la influencia del electrolito inerte sobre la constante de disociación del ácido oxálico, su variación es muy pequeña, oscilando entre los valores 0.0794 y 0.0822 molal. Dado que en una regresión lo que se determina es el grado de variación de la variable dependiente en función de la variación de la variable independiente, en una situación donde el cambio es muy pequeño, como en este caso, del orden de un 3%, cualquier error en la medida afecta de manera decisiva al error del parámetro determinado.

En la figura VI.7, se representan los valores de potencial medidos, y los calculados con la función de ajuste, ecuación (VI.27).

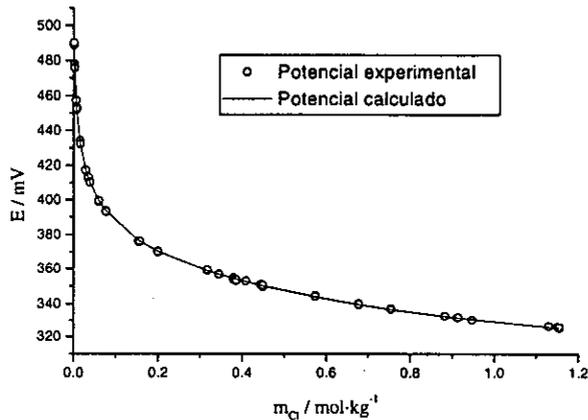
El error en el potencial²⁶ fue:

$$\sigma(E) = \sqrt{\frac{\sum_i^n (E_{Cal} - E_{Exp})^2}{n}} = 0.63 \text{ mV} \quad (\text{VI.28})$$

La dispersión de los puntos respecto al valor calculado, aunque bastante grande, está dentro del error en ajustes realizados con otros tampones²⁶. Los resultados a concentraciones de KCl bajas son los que muestran mayor dispersión respecto al valor calculado. Este hecho posiblemente se debe a un error en el

Figura VI.7

Potencial medido y calculado para la célula (VI.V) en función de la concentración de KCl añadido



cálculo de las concentraciones de las especies presentes en la disolución. No hay que olvidar que la determinación de la constante de equilibrio se ha realizado utilizando el método de exceso de electrolito inerte de forma que el ácido estudiado se encuentra presente en una concentración muy baja respecto a la concentración de dicho electrolito. A medida que la concentración de la sal va disminuyendo, el exceso de electrolito va siendo cada vez menor hasta alcanzar un punto en el que la contribución a la fuerza iónica de la disolución debida al electrolito soporte es del mismo orden o incluso inferior a la debida al ácido estudiado. En tales situaciones es de esperar que la constante estequiométrica obtenida a partir del ajuste de los datos experimentales no se corresponda con su verdadero valor. De esta manera, el error en las concentraciones calculadas es más importante, y esto va a repercutir en gran medida en el potencial calculado. Si se desestiman los datos en los que la concentración de cloruro es inferior a 0.008 molal, el error en el potencial calculado disminuye notablemente, bajando a un valor de 0.47 mV.

Una vez conocidos todos los parámetros del ajuste, es posible determinar el pH de la disolución para cualquier composición. De hecho el pH puede determinarse de dos maneras diferentes. Por un lado está la definición teórica del pH , ecuación (VI.4), así, el pH teórico es:

$$pH = -\log(m_H \gamma_H) = -\log m_H - \frac{1}{\ln 10} \left[f^r + 2m_{Cl} B_{H,Cl} + 2mm_{Cl} C_{H,Cl} + \right. \\ \left. + m_H m_{Cl} B'_{H,Cl} + m_H m_{Cl} C_{H,Cl} + m_K m_{Cl} B'_{K,Cl} + m_K m_{Cl} C_{K,Cl} + \right. \\ \left. + 2m_K \theta_{K,H} + m_K m_{OH} B'_{K,OH} \right] \quad (VI.29)$$

Por otra parte, tenemos el potencial de la célula descrito por la ecuación de Nernst, ecuación (VI.8), del cual es posible despejar y calcular un pH experimental, que en verdad engloba el cálculo teórico del coeficiente de actividad del ion cloruro:

$$pH = -\log(a_H) = \frac{E - E^0}{59.16} + \log m_{Cl} + \frac{1}{\ln 10} \left[f^r + 2m_H B_{H,Cl} + 2mm_H C_{H,Cl} + \right. \\ \left. + m_H m_{Cl} B'_{H,Cl} + m_H m_{Cl} C_{H,Cl} + 2m_K B_{K,Cl} + m_K m_{Cl} B'_{K,Cl} + m_K m_{Cl} C_{K,Cl} + \right. \\ \left. + 2mm_K C_{K,Cl} + m_K m_{OH} B'_{K,OH} + 2m_{OH} \theta_{Cl,OH} \right] \quad (VI.30)$$

El pH obtenido con ambas ecuaciones aparece representado en la figura VI.8.

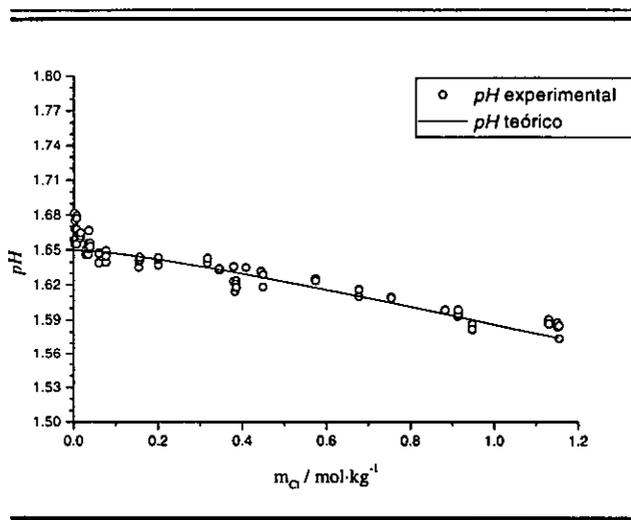
El error en el pH determinado de ambas formas resulta ser:

$$\sigma(pH) = \sqrt{\frac{\sum_i^n (pH_{Teor} - pH_{Exper})^2}{n}} = 0.011 \quad (VI.31)$$

El error estimado corresponde al error para toda la serie de datos. Al igual que sucede con el potencial, los valores de pH que presentan mayor discrepancia corresponden a disoluciones con muy baja concentración de cloruro potásico. Si se ignoran estos puntos, el error en el pH se reduce a 0.008 unidades.

Figura VI.8

pH experimental y pH teórico para distintas concentraciones de KCl utilizando el tampón tetraoxalato 0.05 molal



Mediante la ecuación (VI.29) es posible determinar el valor de pH que se obtendría a concentración de cloruro cero, es decir el equivalente al pH_S utilizando las ecuaciones de Pitzer en vez de utilizar el convenio de Bates-Guggenheim. El valor que se obtiene en este caso es $pH_S(\text{Pitzer}) = 1.650$. La diferencia respecto al valor asignado a este tampón en la escala del NIST^{3,14,15} es $\Delta pH = pH_{\text{Pitzer}} - pH_{\text{NIST}} = 1.650 - 1.679 = -0.029$. La diferencia entre ambos resultados es muy importante, aunque sigue la misma tendencia observada para otros sistemas tampones estudiados¹⁴. En todos los casos, el pH estimado con las ecuaciones de Pitzer es igual o inferior a los valores obtenidos con el convenio de Bates-Guggenheim. El error mencionado anteriormente en relación con las concentraciones estimadas mediante la constante estequiométrica hace que la tendencia de pH_{Teor} sea ligeramente decreciente respecto al pH_{Exper} cuando la concentración de cloruro es baja; sin embargo, este hecho no es suficiente para justificar un valor demasiado bajo en el valor de pH_S extrapolado. Es posible que el error en los datos pudiese producir una disminución en este valor en unas

0.010 unidades. En cualquier caso, el pH_s calculado con el convenio de Pitzer seguiría difiriendo en 0.019 unidades por debajo del calculado con el Convenio B-G.

VI.3.2.4. Aplicación de la teoría de Guggenheim al tampón tetraoxalato

Pese a que la fuerza iónica de la disolución tampón tetraoxalato+KCl es relativamente alta, superior a 1 molal, se pensó en realizar un estudio del pH exactamente igual al realizado con las ecuaciones de Pitzer, pero utilizando la expresión de Guggenheim para coeficientes de actividad de electrolitos²³. Aunque en principio los límites de aplicabilidad de esta última ecuación son inferiores a las ecuaciones de Pitzer, como ya se ha visto con los ácidos carboxílicos estudiados en esta memoria, los ajustes realizados con una u otra expresión son totalmente comparables y las diferencias son mínimas.

En primer lugar se procedió al cálculo de la ecuación de ajuste del pK^* vs. I utilizando la función:

$$pK^* = pK^T - \frac{2A\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}} + BI \quad (VI.32)$$

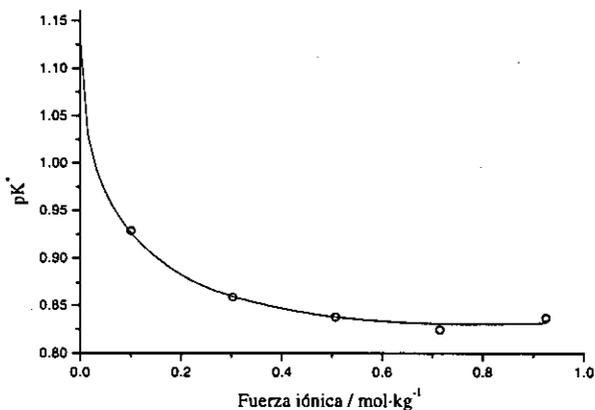
donde

$$B = 2(B_{K.OxH} + B_{H.Cl} - \lambda_N) \quad (VI.33)$$

análoga a la obtenida para los ácidos carboxílicos estudiados en el capítulo II. En la figura VI.9 se representa la curva de ajuste obtenida.

Figura VI.9

pK estequiométrico vs. fuerza iónica. La línea representa el ajuste de los datos experimentales utilizando la teoría de Guggenheim



Los parámetros obtenidos para el ajuste resultaron ser:

Tabla VI.5

Parámetros de ajuste para la ecuación (VI.32) obtenidos para el ácido oxálico en KCl

pK^T	1.135 ± 0.004
B	0.105 ± 0.008
σ	0.005

El pK termodinámico calculado con la ecuación de Guggenheim coincide, dentro del error del ajuste con el calculado con la ecuación de Pitzer. El ajuste de los datos experimentales es muy bueno con cualquiera de las dos ecuaciones utilizadas.

De nuevo, mediante la constante estequiométrica y siguiendo un proceso

iterativo análogo al descrito cuando se utilizó la constante estequiométrica determinada con la ecuación de ajuste de Pitzer, se calcularon las concentraciones de las especies presentes en disolución. Tal y como sería de esperar a la vista de la similitud de las funciones de ajuste obtenidas, el parecido de las concentraciones calculadas es muy grande. La diferencia nunca es superior a 0.0002 molal dándose esta situación únicamente a fuerzas iónicas elevadas.

Utilizando la teoría de Guggenheim para coeficientes de actividad, se obtiene la siguiente expresión para el potencial medido en las células Harned para una disolución de tetraoxalato potásico y cloruro potásico:

$$\frac{E - E^\circ}{p} + \log m_{Cl} + \log m_H - \frac{2 \cdot 0.509 \sqrt{I}}{1 + 1.5 \sqrt{I}} + B_{H,Cl} (m_H + m_{Cl}) + B_{K,Cl} m_K = -B_{H,OxH} m_{OxH} \quad (VI.34)$$

Al contrario que en las ecuaciones de Pitzer B_{ij} corresponde al parámetro de interacción de iones de signos opuestos i, j según la teoría de disoluciones iónicas de Guggenheim²³ y no engloban una función de la fuerza iónica como sucedía con las ecuaciones de Pitzer²⁵.

En la ecuación (VI.34), todos los términos, con la excepción de $B_{H,OxH}$ son conocidos. La representación lineal de la parte izquierda de la ecuación frente a la concentración de hidrógenoxalato tiene como pendiente el parámetro $B_{H,OxH}$. Como ya se mencionó en el ajuste realizado utilizando las ecuaciones de Pitzer, la variación de la concentración de hidrógenoxalato es muy pequeña en todas las medidas realizadas, por lo que el cálculo del parámetro $B_{H,OxH}$ está sujeto a un gran error.

Aunque en la bibliografía aparecen recogidos los valores para los parámetros $B_{H,Cl}$ y $B_{K,Cl}$, ecuación (VI.34), éstos no conducen a un ajuste satisfactorio de los datos y el potencial calculado difiere mucho del potencial medido. Debido a este hecho se recalcularon los correspondientes parámetros a partir de coeficientes de actividad de disoluciones de HCl y KCl que aparecen en la bibliografía⁴⁷, utilizando la ecuación²³:

$$\log \gamma_{M,X} = \frac{-0.509\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}} + B_{M,X}I \quad (\text{VI.35})$$

donde MX representa de manera genérica un electrolito 1:1. Los resultados obtenidos fueron:

Tabla VI.6

Parámetros de interacción de Guggenheim obtenidos para HCl y KCl

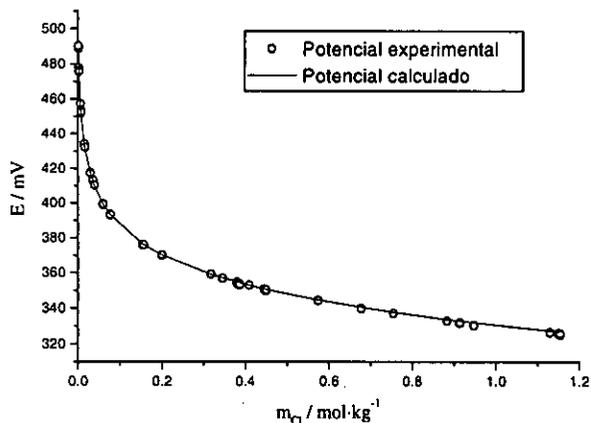
$B_{H,Cl}$	0.111 ± 0.001
$B_{K,Cl}$	-0.018 ± 0.002

El ajuste de los datos experimentales a la ecuación (VI.34) dio como resultado $B_{H,OH} = -0.18 \pm 0.02$ y un error $\sigma = 0.016$

Una vez conocido este último parámetro, es posible reconstruir la curva de potencial obtenida.

Figura VI.10

Potencial experimental y calculado utilizando la teoría de Guggenheim para describir el coeficiente de actividad del protón y del cloruro en la célula (VI.V)



El error en el potencial calculado es en este caso $\sigma(E) = 0.95$ mV. Al igual que en el caso anterior, el mayor error se produce en aquellas situaciones donde la concentración de cloruro es muy baja, aunque además, el potencial calculado se desvía de los resultados experimentales a valores de concentración de KCl elevados, superiores a 0.9 molal.

El pH también puede ser calculado de dos formas diferentes, a partir de la definición teórica y del potencial medido en la célula. En este caso, la forma que tienen las respectivas ecuaciones es la siguiente:

$$\begin{aligned} pH_{\text{Teórico}} &= -\log(m_H \gamma_H) = \\ &= -\log m_H - \left[\frac{-0.509\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}} + m_H B_{H,Cl} + m_K B_{K,Cl} \right] \end{aligned} \quad (\text{VI.36})$$

y:

$$\begin{aligned} pH_{\text{Experimental}} &= -\log a_H = \\ &= \frac{E - E^\circ}{59.16} + \log m_{Cl} + \frac{-0.509\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}} + m_{Cl} B_{H,Cl} + m_{OH} B_{H,OH} \end{aligned} \quad (\text{VI.37})$$

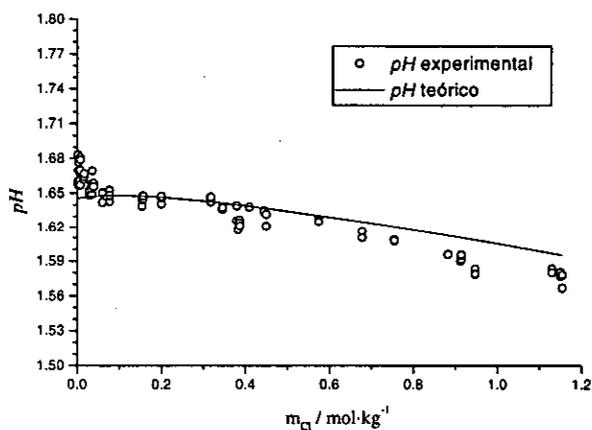
La figura VI.11 muestra el pH calculado de ambas formas.

Como se puede comparar a simple vista, los resultados obtenidos empleando en el análisis el modelo de Guggenheim resultan peores que con el modelo de Pitzer. No sólo se presenta la desviación observada con el segundo modelo a fuerzas iónicas bajas, sino que además la desviación es importante a fuerzas iónicas altas. El error en el pH también es superior al obtenido en el análisis previo, $\sigma(pH) = 0.016$. En este caso $pH_5(\text{Guggenheim}) = 1.645$ incluso más distanciado del valor asignado en la escala NIST.

A la vista de los resultados, se puede concluir que el modelo de Guggenheim no describe el sistema con suficiente exactitud, presentando tendencias con desviaciones importantes. El modelo obtenido con las ecuaciones de Pitzer proporciona un mejor ajuste, pese a presentar una ligera discrepancia en

Figura VI.11

pH operacional y pH teórico para distintas concentraciones de KCl utilizando el tampón tetraoxalato 0.05 molal utilizando la teoría de Guggenheim para el coeficiente de actividad de las especies iónicas



zonas de fuerza iónica baja, si bien es cierto que este hecho posiblemente sea debido más al error intrínseco de la constante estequiométrica calculada y al error en la medida con el electrodo de hidrógeno del tampón tetraoxalato, que al modelo de coeficientes de actividad utilizado.

VI.4. Bibliografía

- 1 Hitchcock, D. I.; Taylor, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 1812-1818.
- 2 MacInnes, D. A.; Belcher, D.; Shedlovsky, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1094-1099.
- 3 Kristensen, H. B.; Salomon, A.; Kokholm, G. *Anal. Chem.* **1991**, *63(18)*, A 885-891.
- 4 Covington, A. K.; Bates, R. G.; Durst, R. A. *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57(3)*, 531-542.
- 5 Bates, R. G. *Determination of pH; theory and practice*; 2d ed.; Wiley: New York, 1973.
- 6 Rilbe, H. *pH and buffer theory : a new approach*; Wiley: Chichester ; New York, 1996.
- 7 Covington, A. K.; Ferra, M. I. A. *J. Solution Chem.* **1994**, *23(1)*, 1-10.
- 8 Serjeant, E. P. *Potentiometry and Potentiometric Titrations*; Wiley: New York, 1984; Vol. 69.
- 9 Arce Vázquez, F.; Sastre de Vicente, M. E.; Santaballa López, J. A. *Aspectos teórico-prácticos de la medida del pH*; Universidad de Santiago de Compostela: Santiago de Compostela, 1986; Vol. 117.
- 10 Sastre de Vicente, M. E.; Santaballa, J. A. *J. Chem. Educ.* **1989**, *66*, 403-404.
- 11 Linder, P. W.; Torrington, R. G.; Williams, D. R. *Analysis using glass electrodes*; Open University Press: Stony Stratford, 1984.
- 12 Galster, H. *pH measurement : fundamentals, methods, applications, instrumentation*; Vch: Weinheim ; New York, NY, USA, 1991.
- 13 Lito, M. J. G. H. M.; Camoes, M. F. G. F. C.; Ferra, M. I. A.; Covington,

A. K. *Anal. Chim. Acta* **1990**, *239*, 129-137.

14 Camoes, M. F.; Lito, M. J. G.; Ferra, M. I. A.; Covington, A. K. *Pure & Appl. Chem.* **1997**, *69(6)*, 1325-1333.

15 Baucke, F. G. K.; Naumann, R.; Alexander-Weber, C. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 3244-3251.

16 Covington, A. K.; Whitfield, M. *Pure & Appl. Chem.* **1988**, *60(6)*, 865-870.

17 Durst, R. A.; Davison, W.; Koch, W. F. *Pure & Appl. Chem.* **1994**, *66(3)*, 649-658.

18 Covington, A. K. *Anal. Chim. Acta* **1981**, *127*, 1-21.

19 Manov, G. G.; Bates, R. G.; Hamer, W. J.; Acree, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 1765-1767.

20 Serjeant, E. P. *Potentiometry and potentiometric titrations*; Krieger Pub. Co.: Malabar, Fla., 1991.

21 Rondinini, S.; Mussini, P. R.; Mussini, T. *Pure & Appl. Chem.* **1987**, *59(11)*, 1549-1560.

22 Mussini, T.; Covington, A. K.; Longhi, P.; Rondinini, S. *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57(6)*, 865-876.

23 Guggenheim, E. A.; Turgeon, J. C. *Trans. Faraday Soc.* **1955**, *51*, 747-761.

24 Scatchard, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2636-2642.

25 Pitzer, K. S. *Activity coefficients in electrolyte solutions*; 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, 1991.

26 Chan, C.; Eng, Y.; Eu, K. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40(3)*, 685-691.

27 Ferra, M. I. A. *Portugaliae Electrochimica Acta* **1998**, *16*, 133-142.

28 Nunes, M. H. S. B.; Ferra, M. I. A. *Portugaliae Electrochimica Acta*

1997, 15, 239-244.

29 de Mendonca, J. G.; Ferra, M. I. A. *Portugaliae Electrochimica Acta* 1997, 15, 245-249.

30 Bower, V. E.; Bates, R. G.; Smith, E. R. *J. Research NBS* 1953, 51(4), 189-194.

31 Harned, H. S.; Fallon, L. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1939, 61, 3111-3113.

32 Pinching, G. D.; Bates, R. G. *J. Research NBS* 1948, 40, 405-416.

33 Darken, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1941, 63, 1007-1011.

34 McAuley, A.; Nancollas, G. H. *Trans. Faraday Soc.* 1960, 56, 1165-1171.

35 McAuley, A.; Nancollas, G. H. *J. Chem. Soc.* 1961, 2215-2221.

36 Kurz, J. L.; Farrar, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 6057-6062.

37 Cruywagen, J. J.; Heyns, J. B.; van de Water, R. F. *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 1986, 9, 1857-1862.

38 Parton, H. N.; Gibbons, R. C. *Trans. Faraday Soc.* 1939, 35, 542-545.

39 Kettler, R. M.; Wesolowski, D. J.; Palmer, D. A. *J. Chem. Eng. Data* 1998, 43(3), 337-350.

40 Chirstensen, J. J.; Izatt, R. M.; Hansen, L. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 213-222.

41 Martell, A. E.; Smith, R. M. *Critical stability constants*; Plenum Press: New York, 1974.

42 Herrero, R.; Brandariz, I.; Fiol, S.; Sastre de Vicente, M. *Collect. Czech. Chem. C.* 1993, 58(6), 1269-1278.

43 Pytkowicz, R. M. *Activity coefficients in electrolyte solutions*; CRC Press: West Palm Beach, Fla., 1979.

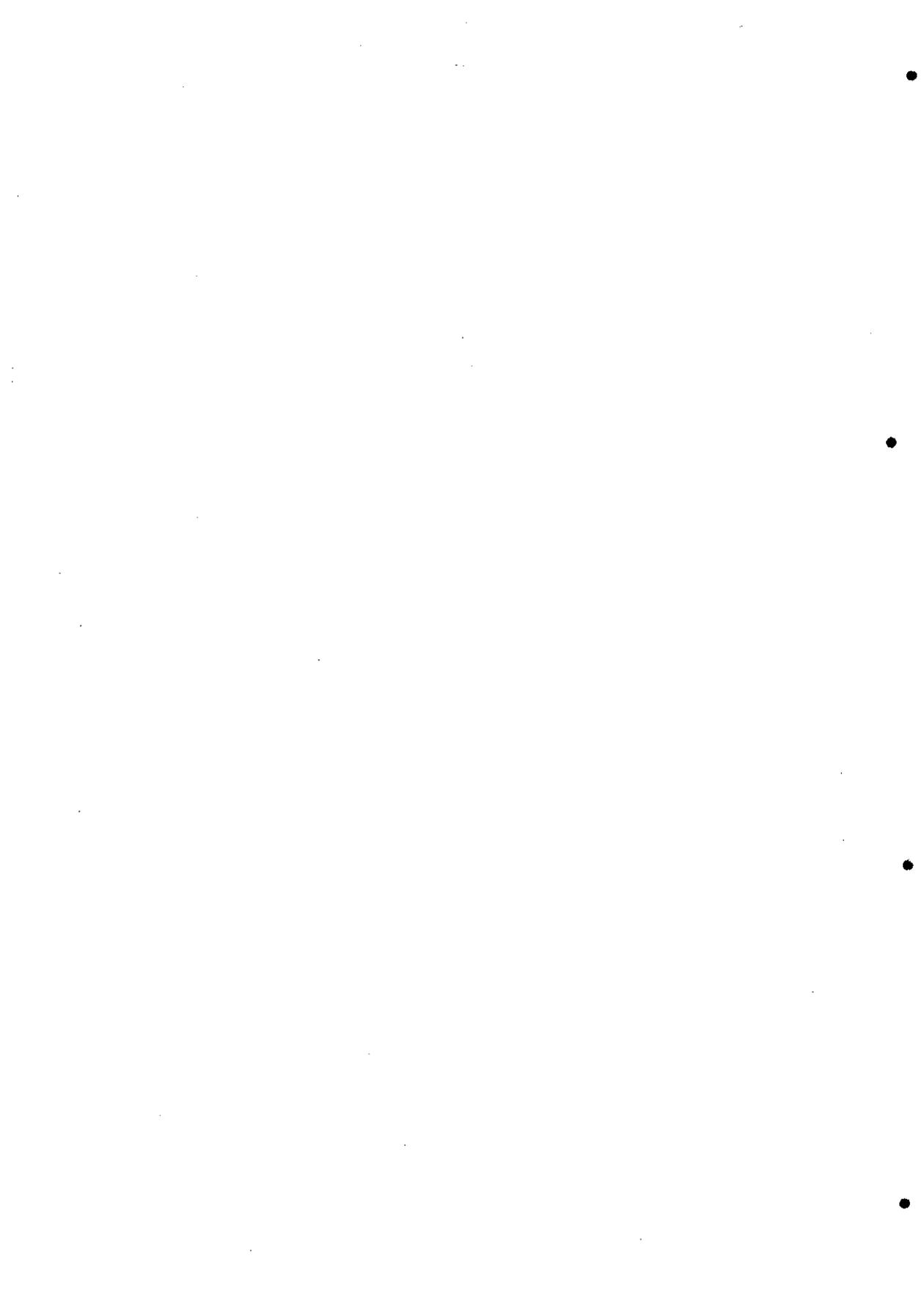
44 Pitzer, K. S.; Silvester, L. F. *J. Solution Chem.* 1976, 5(4), 269-278.

45 Pitzer, K. S. *J. Solution Chem.* **1975**, 4(3), 249-265.

46 Pitzer, K. S.; Roy, R. N.; Silvester, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4930-4936.

47 Robinson, R. A.; Stokes, R. H. *Electrolyte solutions, the measurement and interpretation of conductance, chemical potential, and diffusion in solutions of simple electrolytes*; 2d ed.; Butterworths Scientific Publications: London, 1959.

VII. Aminoácidos.
Influencia de los parámetros
experimentales sobre el pK



VII.1. Introducción

Como es bien sabido, las técnicas potenciométricas en las que se utiliza el electrodo de vidrio constituyen uno de los métodos de uso más frecuente en la determinación de constantes de equilibrio. Resulta muy interesante estudiar el efecto que producen errores experimentales sobre dichas constantes así como la magnitud relativa de los mismos. Algunos autores han realizado estudios de la influencia de factores tales como cambios de la fuerza iónica durante la valoración, el potencial de unión líquida y selectividad iónica de los electrodos¹⁻⁵.

Como ya se ha mencionado anteriormente, capítulo II, la técnica del medio iónico constante se utiliza con mucha frecuencia en este tipo de determinaciones^{6,7}. En esta técnica se emplea un exceso de electrolito inerte con objeto de mantener la fuerza iónica del medio fija y por tanto, evitar en todo lo posible que se produzcan cambios importantes en los coeficientes de actividad de las especies presentes, haciendo que a todos los efectos, estos coeficientes puedan considerarse constantes. A medida que las disoluciones se van diluyendo, la contribución a la fuerza iónica de otras especies presentes se va haciendo cada vez más importante, produciéndose cambios en la actividad de las mismas. Como además, en medios diluidos, la modificación en el potencial de unión líquida puede ser muy significativa, se decidió proceder a la determinación de las constantes estequiométricas de cuatro aminoácidos diferentes a elevada fuerza iónica, $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en KCl, utilizando electrodos de vidrio, tanto con unión

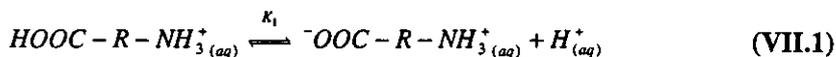
líquida como sin ella.

Adicionalmente, dado que en el proceso de determinación experimental de constantes de equilibrio las fuentes de errores pueden ser diversas y, por consiguiente, su efecto de difícil evaluación sobre el resultado final, se procedió a desarrollar un programa que partiendo de datos iniciales de constantes de equilibrio, junto con los balances de carga y de masa genera un archivo de salida idéntico al que se obtendría en una valoración experimental. La ventaja de este programa radica en el hecho de que permite introducir de manera controlada errores en los parámetros de la valoración y, por tanto, estudiar el efecto que dichos errores producen sobre el resultado final.

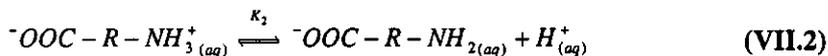
VII.1.1. Simulaciones teóricas

La estimación de errores producidos por parámetros característicos de una valoración (como por ejemplo la pendiente o el potencial formal obtenido en el calibrado o el volumen de disolución valorante añadido) se ve dificultado por la complejidad de las expresiones utilizadas así como por la conjunción simultánea de dos o más errores. Por este motivo, resulta mucho más útil, a la vez que visual, calcular un conjunto de datos potenciométricos teóricos, en los que los errores se incluyen de manera controlada y deliberada. La obtención de un fichero simulado de valoración requiere calcular el potencial obtenido para cada volumen añadido de valorante. Previamente es necesario calcular la concentración teórica de protones presentes en la disolución tras cada adición. Una vez conocida la concentración de protones, combinada con la ecuación de calibrado, proporciona el correspondiente valor teórico del potencial en la disolución. Como ya se ha mencionado, para obtener una expresión que relacione el volumen añadido con la concentración de protones, es necesario tener en cuenta las constantes estequiométricas de los equilibrios implicados. Considerando que partimos de una disolución de aminoácido totalmente protonada por la adición de HNO_3 el primer equilibrio corresponde al siguiente

proceso de disociación:



El segundo equilibrio se puede representar como:



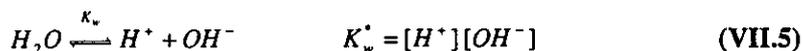
Las constantes estequiométricas para cada uno de los equilibrios arriba descritos se expresan como:

$$K_1^* = \frac{[AH][H^+]}{[AH_2^+]} \quad (VII.3)$$

$$K_2^* = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \quad (VII.4)$$

donde $[AH_2^+]$, $[AH]$ y $[A^-]$ representan las formas totalmente protonada del aminoácido, la forma zwitteriónica neutra, y la forma completamente desprotonada.

Adicionalmente es necesario tener en cuenta el equilibrio de ionización del agua:



y los balance de masa y carga⁸⁻¹²:

$$[AH_2^+] + [AH] + [A^-] = c_{Ad} \frac{V_0}{V_0 + V} \quad (VII.6)$$

$$[NO_3^-] + [A^-] + [OH^-] = [K^+] + [AH_2^+] + [H^+] \quad (VII.7)$$

donde c_{Aa} representa la concentración inicial de aminoácido, V_0 es el volumen inicial de la célula, V es el volumen de valorante añadido, $[NO_3^-] = c_{ac} \frac{V_0}{V_0 + V}$ y $[K^+] = c_{ba} \frac{V}{V_0 + V}$ donde c_{ac} y c_{ba} corresponden a la concentración del HNO_3 inicial que se añadió en la célula y la concentración de KOH en la bureta.

Combinando las ecuaciones (VII.5), (VII.6) y (VII.7) se llega a la siguiente expresión:

$$[H^+]^4 + \left\{ K_1^* + \frac{V_0 c_{Aa} + V c_{ba} - V_0 c_{ac}}{V_0 + V} \right\} [H^+]^3 + \left\{ K_1^* K_2^* - K_w^* + K_1^* \frac{V c_{ba} - V_0 c_{ac}}{V_0 + V} \right\} [H^+]^2 + \left\{ -K_1^* K_w^* + K_1^* K_2^* \frac{-V_0 c_{Aa} + V c_{ba} - V_0 c_{ac}}{V_0 + V} \right\} [H^+] - K_1^* K_2^* K_w^* = 0 \quad (VII.8)$$

Se ha escrito un programa en Fortran que resuelve la ecuación anterior en función del volumen añadido y de las constantes y concentraciones introducidas inicialmente. Utiliza, para ello, el método de Newton-Raphson en combinación con el de la bisección. Las constantes utilizadas son similares a las obtenidas experimentalmente. La siguiente tabla muestra los valores de los parámetros utilizados en la simulación, análogos a los empleados en las valoraciones realizadas:

Tabla VII.1

Parámetros y valores empleados en el programa en Fortran de simulación de valoraciones

Volumen inicial V_0	40.0 mL
Volumen de valorante añadido V	Desde 0.1 hasta 12.4 mL en incrementos de 0.05 mL
Concentración total de aminoácido c_{Aa}	0.0100 mol·L ⁻¹
Concentración del ácido añadido en célula c_{ac}	0.0100 mol·L ⁻¹
Concentración de base valorante c_{ba}	0.1000 mol·L ⁻¹
Potencial formal E'	360.0 mV
Pendiente del electrodo p	59.16 mV

Una vez obtenido el valor de la concentración protónica, es posible calcular la concentración de las restantes especies a partir de los balances y constantes anteriores, ecuaciones (VII.3)–(VII.7).

Por otra parte, el valor de potencial se calcula de acuerdo con la fórmula^{1,13}:

$$E = E' + p \log[H^+] \quad (\text{VII.9})$$

Con el objeto de generar un listado de datos más ajustado a la realidad, se ha introducido un error aleatorio en los valores de salida de potencial de forma que al final el error es del orden de una décima de milivoltio, similar al error que se obtiene experimentalmente.

En cuanto a las constantes de equilibrio, se ha fijado en todo momento los valores de $pK_1^* = 2.00$ y $pK_w^* = 13.74$. Este último corresponde al producto iónico del agua que se obtiene aplicando las ecuaciones de Pitzer al equilibrio del agua a 25 °C en presencia de KCl 0.4 mol·L⁻¹^{14,15}. Se obtuvieron diferentes listados de datos variando pK_2^* entre los valores 2.00 y 11.50 en incrementos de 0.5.

VII.2. Experimental

La tabla VII.2 muestra los reactivos y los aparatos utilizados en la determinación potenciométrica de las constantes de ionización de los cuatro aminoácidos estudiados.

Tabla VII.2

Reactivos y aparatos utilizados en la determinación potenciométrica de constantes de equilibrio de los aminoácidos

Reactivos	
Bases	Hidróxido potásico en lentejas <u>MERCK</u> p.a. Hidróxido sódico en lentejas <u>MERCK</u> p.a.
Patrón primario	Biftalato potásico <u>CARLO ERBA</u> p. a. Óxido mercúrico <u>MERCK</u> p. a.
Ácidos	Ácido clorhídrico <u>MERCK</u> p.a. 37% $\rho = 1.186$ Ácido nítrico <u>MERCK</u> p.a. 65% $\rho = 1.400$
Electrolito soporte	KCl <u>MERCK</u> p.a
Aminoácidos	α -alanina <u>MERCK</u> p.a. β -alanina <u>MERCK</u> p.a. ácido γ -aminobutírico <u>MERCK</u> p.a. ácido ϵ -aminocaproico <u>SIGMA</u>
Gas inerte	N ₂ C55
Aparatos	
Electrodos	Electrodo de vidrio combinado RADIOMETER® GK2401C Electrodo de vidrio no combinado RADIOMETER® G202
pH-metro	CRISON® microPH 2002
Microbureta automática	CRISON® microBU 2031 Jeringa HAMILTON de 2.5 mL
Termostato	POLYSCIENCE® 911
Purificación del agua	Sistema MILLIPORE-MILLIQ
Ordenador	PC con procesador 486

Las determinaciones de las constantes estequiométricas de los cuatro aminoácidos que aparecen en la tabla VII.2 se realizaron utilizando KCl como electrolito inerte.

Los electrodos de Ag/AgCl empleados en las medidas, en sistemas sin unión líquida, se prepararon a partir de AgNO₃, NaOH y electrolisis en HCl 1M

siguiendo el método termoelectrolítico propuesto por Bates¹⁶, tal y como ya se ha descrito en el capítulo V. Ninguno de los reactivos, salvo el HCl para la electrolisis del electrodo Ag/AgCl, fue sometido a proceso de purificación previo a su utilización.

Todas las determinaciones se llevaron a cabo en células termostatadas a 25.0 ± 0.1 °C sobre las que se hacía burbujear nitrógeno de alta pureza (C55). El pH-metro y la microbureta automática, así como el método general empleados, ya han sido descritos anteriormente.

En el proceso de medida se han utilizado dos sistemas diferentes, con y sin unión líquida:

a) Electrodo I, electrodo de vidrio combinado con Ag/AgCl como electrodo de referencia en contacto con una disolución saturada de KCl.

b) Electrodo II, electrodo de vidrio no combinado que fue utilizado junto con el electrodo de Ag/AgCl anteriormente mencionado, fabricado *in situ*. Este sistema, al contrario de lo que sucede con el electrodo I, carece de unión líquida.

Las valoraciones se realizaron añadiendo KOH sobre una disolución de aminoácido y HNO₃. La presencia del ácido mineral en la disolución del aminoácido tiene como objeto desplazar el equilibrio de protonación del mencionado aminoácido, de manera que al inicio de la valoración, éste se encuentre mayoritariamente en su forma totalmente protonada. De esta manera, en una única valoración realizada añadiendo como disolución valorante KOH es posible determinar las dos constantes estequiométricas de cada aminoácido. De no proceder de esta manera, sería necesario realizar dos valoraciones por separado, añadiendo KOH en una disolución del aminoácido para obtener la constante correspondiente al segundo equilibrio, ecuación (VII.2), y valorando con HNO₃ otra disolución del mismo aminoácido para obtener la constante del primer equilibrio, ecuación (VII.1).

Todas las disoluciones contienen la cantidad necesaria de KCl para mantener una concentración de cloruro constante, $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Se ha preferido

este método, en el que la fuerza iónica varía ligeramente, pero se mantiene constante la concentración de cloruro, para minimizar la respuesta del electrodo de Ag/AgCl frente a pequeñas variaciones de concentración de dicho ion. Los electrodos se han calibrado añadiendo una disolución de HNO₃ y KCl sobre una disolución de KCl, tal y como ya se ha explicado en el método de calibrado del electrodo de vidrio en concentración de protones descrito anteriormente.

VII.3. Resultados y discusión

Los valores obtenidos en los calibrados para los electrodos I y II ajustando los datos experimentales a la ecuación (VII.9) se reflejan en la siguiente tabla:

Tabla VII.3

Valores de pendiente p y de potencial formal E' para sistemas con y sin unión líquida

Electrodo I		Electrodo II			
<i>p</i> / mV	<i>E'</i> / mV	<i>p</i> / mV	<i>E'</i> / mV		
59.85±0.02	364.54±0.04	59.91±0.02	360.82±0.06		
59.94±0.01	364.56±0.03	59.26±0.01	359.16±0.03		
59.84±0.02	364.85±0.04	59.40±0.03	359.72±0.07		
60.22±0.03	365.85±0.07	59.72±0.01	360.69±0.03		
59.66±0.01	364.82±0.03	59.33±0.02	359.55±0.05		
59.57±0.01	364.49±0.03	59.54±0.02	360.04±0.04		
		59.43±0.02	359.40±0.06		
<i>Promedio</i>	59.8±0.2	364.8±0.5	<i>Promedio</i>	59.5±0.2	359.9±0.6

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto tres aspectos importantes:

-En primer lugar, aunque la respuesta del electrodo es perfectamente lineal en todo el intervalo de $p[H^+]$ estudiado en el calibrado (~2-3), la pendiente del electrodo se desvía respecto a su valor teórico, 59.16 a 25 °C.

- En segundo lugar, no se observa ninguna diferencia apreciable en la respuesta del electrodo con unión líquida respecto al que carece de ella.

-En tercer lugar, el valor promedio del potencial formal, que se utiliza en el archivo de datos que se suministra al programa de ajuste de constantes MINQUAD, presenta un error de hasta 0.6 mV.

Como ya se dijo, la influencia de estas incertidumbres o errores sobre las constantes de equilibrio no es fácil de evaluar, motivo por el cual se pensó en el programa de simulación de valoraciones.

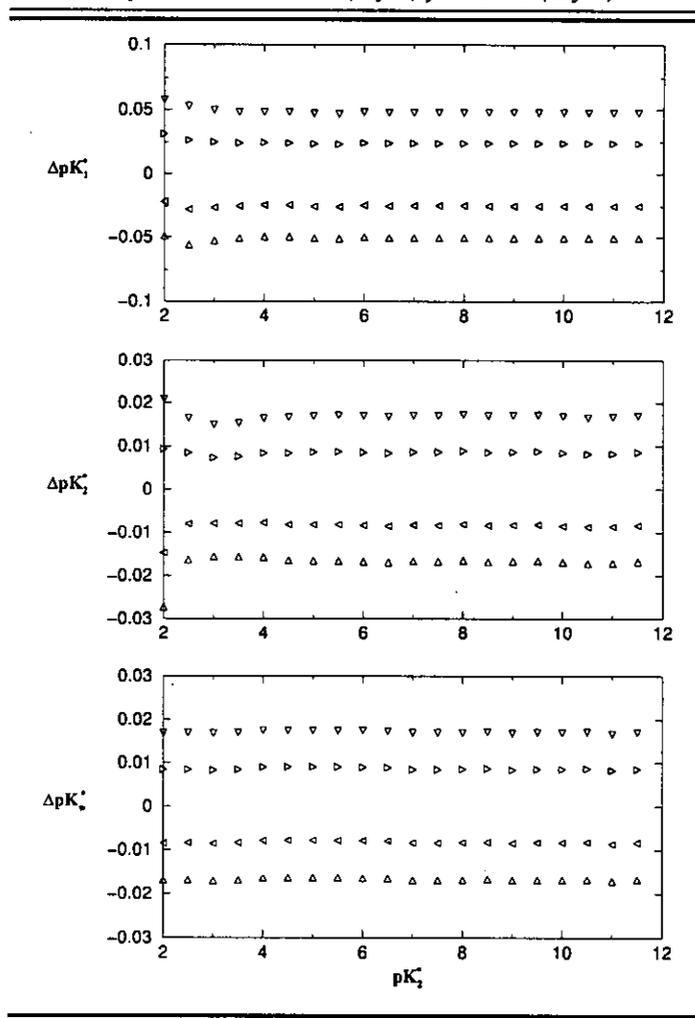
VII.3.1. Efecto producido por un error en el potencial formal

En primer lugar se procedió a estudiar la modificación que se produce en los pK^* de un aminoácido en función de una variación en el potencial formal. Para ello, se procedió a calcular la concentración protónica a diferentes valores de pK_2^* incluyendo en el potencial formal E' un error de 0.5 mV y 1.0 mV tanto positivo como negativo. En la figura VII.1 se puede apreciar que el desplazamiento es prácticamente constante, independientemente del valor utilizado en el pK_2^* .

Además se puede comprobar que el error conduce a un cambio importante en el correspondiente pK^* en especial en el caso del pK_1^* donde un cambio de 1 mV en el potencial formal provoca una modificación cercana a un 0.05 en el pK , error máximo aceptado en este tipo de medidas¹⁷. Queda por tanto puesto de manifiesto la importancia de calcular un buen valor del potencial formal para

Figura VII.1

ΔpK^* ($pK^*_{(modif)} - pK^*_{(inic)}$) producido por un cambio de potencial: ± 0.5 mV (\triangleright y \triangleleft) y ± 1.0 mV (Δ y ∇)



proceder al ajuste de las constantes de equilibrio. Uno de los problemas que se le puede achacar al procedimiento experimental empleado, precisamente radica en esta condición. El calibrado, como ya se ha visto en el capítulo II, se efectúa en un margen de $p[H^+] = -\log[H^+]$ muy estrecho, con lo cual, el error de extrapolación del potencial formal va a ser considerable. Sin embargo, el

intervalo de respuesta lineal del electrodo no se puede ampliar mucho más, debido a que pueden producirse contribuciones importantes en el potencial de unión líquida¹.

VII.3.2. Efecto producido por un error en la pendiente

Es un hecho bien conocido que el electrodo de vidrio presenta una respuesta que se desvía de su valor nernstiano, observándose, por lo general, una pendiente inferior a su valor teórico^{16,18-20}.

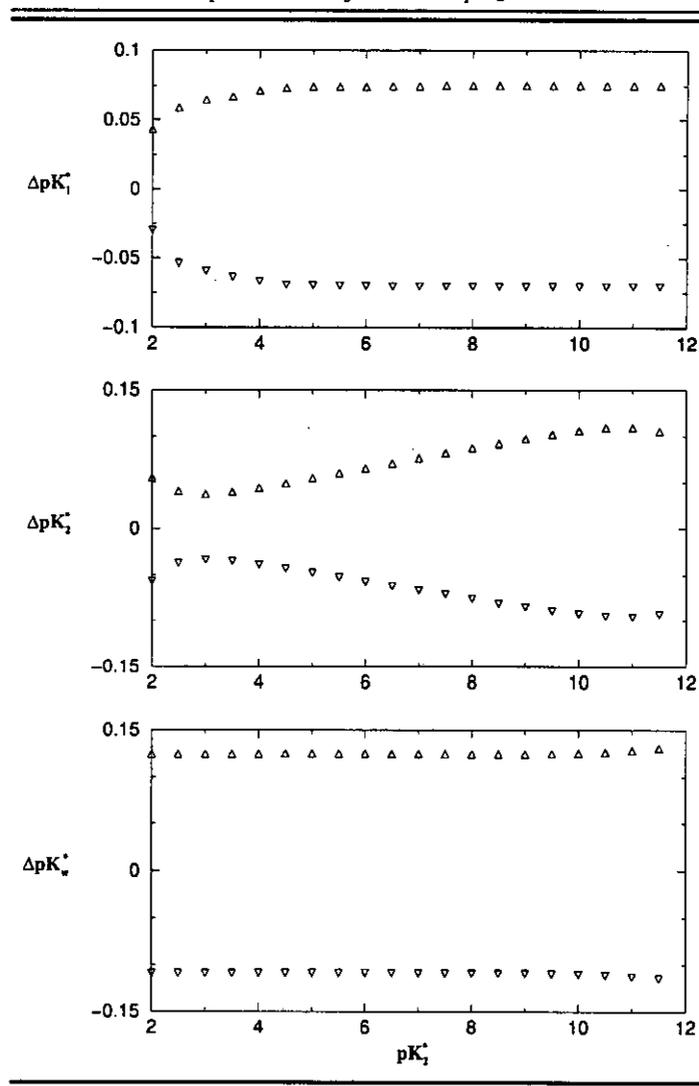
En concordancia con los resultados que se pueden obtener comúnmente en un calibrado, tabla VII.3, en el archivo de simulación se utilizaron los valores de pendiente 59.8 y 58.6 (± 0.6 respecto al valor de la pendiente nernstiana) en la ecuación (VII.9) para calcular el potencial que se obtendría teóricamente. Los archivos generados por el programa en Fortran fueron seguidamente utilizados en el MINQUAD para ajustar las constantes empleando el valor teórico de la misma. Como se puede ver en la figura VII.2, el efecto es marcadamente diferente para cada constante.

Para el pK_1^* y el pK_w^* , cuyos valores se mantuvieron constantes en el programa de simulación de valoraciones en 2.00 y 13.74 respectivamente, se obtuvo un desplazamiento prácticamente constante de 0.05 unidades de pK para la primera constante y ligeramente superior a 0.1 para la constante del agua. En el caso del pK_2^* el efecto observado es muy diferente. A medida que su valor se va haciendo más grande, el error, en valor absoluto, también se incrementa. En general, la variación que se produce en la constante es del mismo orden o superior al error producido por un valor de potencial equivocado, por tanto, la pendiente es un factor muy importante a tener en cuenta.

Como se puede observar en las simulaciones, los parámetros obtenidos en el calibrado del electrodo, resultan fundamentales en el cálculo de la constante

Figura VII.2

ΔpK estequiométrico producido por un cambio de potencial en función de pK_2



estequiométrica. Por tanto, se procedió a modificar los archivos de datos experimentales para tener en cuenta estos factores. Previamente se comprobó que la modificación de la pendiente se puede efectuar bien incluyendo un factor corrector en la misma, o bien modificando el valor que se introduce de

temperatura de trabajo. El efecto sobre el resultado final es el mismo. Con este fin se introdujeron las nuevas temperaturas 26.8 y 28.3 °C para las pendientes 59.5 y 59.8 respectivamente. Como es obvio, esta modificación en la temperatura no se corresponde con una situación que tuviese lugar experimentalmente, ya que la temperatura se controló a un nivel de décima de grado, siendo en todo momento 25 ± 0.1 °C. Simplemente se trata de un artificio matemático empleado con objeto de reproducir el verdadero hecho experimental, un valor diferente en la pendiente del electrodo. En las siguientes tablas se muestran los resultados obtenidos con los datos experimentales, tanto con corrección como sin corrección en la pendiente mostrada por el electrodo.

Tabla VII.4

pK estequiométricos de la α -alanina con (pK') y sin (pK) corrección de las pendientes obtenidas con los electrodos utilizados

pK_1^*	$pK_1^{*'} $	ΔpK_1^*	pK_2^*	$pK_2^{*'} $	ΔpK_2^*	pK_w^*	$pK_w^{*'} $	ΔpK_w^*	V_{fn}	Elect
2.383	2.349	0.03	9.653	9.599	0.05	13.394	13.314	0.09	8.3	II
2.411	2.377	0.03	9.646	9.592	0.06	13.426	13.346	0.08	8.2	II
2.404	2.370	0.03	9.660	9.603	0.06	13.664	13.596	0.06	12.1	II
2.412	2.378	0.03	9.647	9.591	0.05	13.664	13.596	0.06	12.2	II
2.457	2.397	0.06	9.734	9.633	0.10	13.520	13.364	0.16	8.2	I
2.423	2.364	0.06	9.711	9.606	0.10	13.742	13.615	0.12	13.5	I
2.436	2.373	0.07	9.707	9.602	0.11	13.732	13.608	0.12	11.2	I
2.418	2.373		9.680	9.604		13.701	13.604			
± 0.022	± 0.014		± 0.034	± 0.013		± 0.036	± 0.008			

Tabla VII.5

pK estequiométricos de la β -alanina con (pK') y sin (pK) corrección de las pendientes obtenidas con los electrodos utilizados

pK_1^*	$pK_1'^*$	ΔpK_1^*	pK_2^*	$pK_2'^*$	ΔpK_2^*	pK_w^*	$pK_w'^*$	ΔpK_w^*	V_{fin}	Elect
3.598	3.573	0.03	10.028	9.970	0.06	13.602	13.533	0.07	9.6	II
3.602	3.577	0.02	10.021	9.963	0.06	13.611	13.543	0.07	10.0	II
3.610	3.585	0.03	10.060	10.005	0.06	13.541	13.461	0.08	7.9	II
3.604	3.579	0.02	10.052	9.993	0.06	13.663	13.595	0.07	12.0	II
3.610	3.584	0.03	10.046	9.988	0.06	13.673	13.605	0.07	12.1	II
3.625	3.579	0.05	10.123	10.016	0.10	13.720	13.592	0.13	9.9	I
3.630	3.584	0.05	10.116	10.008	0.11	13.744	13.617	0.13	13.0	I
3.642	3.594	0.05	10.112	10.004	0.11	13.741	13.614	0.13	12.3	I
3.615	3.582		10.070	9.993		13.679	13.586			
± 0.015	± 0.006		± 0.038	± 0.018		± 0.054	± 0.031			

Tabla VII.6

pK estequiométricos del ácido γ -aminobutírico con (pK') y sin (pK) corrección de las pendientes obtenidas con los electrodos utilizados

pK_1^*	$pK_1'^*$	ΔpK_1^*	pK_2^*	$pK_2'^*$	ΔpK_2^*	pK_w^*	$pK_w'^*$	ΔpK_w^*	V_{fin}	Elect
4.048	4.021	0.03	10.297	10.240	0.06	13.620	13.548	0.07	8.0	II
4.065	4.039	0.02	10.332	10.273	0.06	13.648	13.578	0.07	9.2	II
4.074	4.048	0.02	10.324	10.265	0.06	13.676	13.607	0.07	12.6	II
4.072	4.046	0.02	10.306	10.248	0.06	13.656	13.587	0.07	9.6	II
4.101	4.053	0.05	10.386	10.277	0.11	13.729	13.602	0.13	11.3	I
4.104	4.055	0.04	10.386	10.276	0.11	13.743	13.616	0.12	11.0	I
4.077	4.044		10.339	10.263		13.690	13.598			
± 0.020	± 0.011		± 0.035	± 0.014		± 0.039	± 0.014			

Tabla VII.7

pK estequiométricos del ácido ϵ -aminocaproico con (pK') y sin (pK) corrección de las pendientes obtenidas con los electrodos utilizados

pK_1^*	pK_1'	ΔpK_1^*	pK_2^*	pK_2'	ΔpK_2^*	pK_w^*	pK_w'	ΔpK_w^*	V_{fin}	Elect
4.383	4.355	0.02	10.676	10.617	0.06	13.668	13.598	0.07	8.9	II
4.379	4.352	0.03	10.646	10.587	0.06	13.636	13.567	0.07	11.6	II
4.389	4.361	0.03	10.681	10.623	0.06	13.657	13.586	0.07	8.2	II
4.384	4.356	0.02	10.674	10.614	0.06	13.667	13.597	0.07	13.4	II
4.402	4.375	0.03	10.660	10.600	0.06	13.655	13.586	0.06	12.3	II
4.408	4.358	0.05	10.737	10.634	0.11	13.761	13.612	0.15	9.2	I
4.422	4.372	0.05	10.757	10.649	0.11	13.738	13.605	0.13	8.3	I
4.425	4.374	0.05	10.733	10.622	0.11	13.739	13.611	0.13	12.2	I
4.399	4.363		10.696	10.618		13.692	13.595			
± 0.017	± 0.008		± 0.038	± 0.018		± 0.049	± 0.017			

Como se puede apreciar en las tablas VII.4–VII.7 al introducir el nuevo valor de la pendiente, los valores de pK obtenidos con los dos electrodos se aproximan más entre sí, además de presentar una desviación estándar inferior.

VII.3.2.1. Comparación con el electrodo de hidrógeno

En el capítulo V se describe la utilización del electrodo de hidrógeno en la determinación de la constante correspondiente al primer equilibrio de los aminoácidos α -alanina y el ácido ϵ -aminocaproico, utilizando como electrolito inerte cloruro potásico, a una fuerza iónica fija de $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Por tanto, aunque en un caso se utiliza la potenciometría con electrodo de vidrio y en otra la potenciometría con electrodo de hidrógeno, ambas determinaciones deberían de dar resultados comparables.

Como ya se describió en el capítulo citado anteriormente, la pendiente utilizada en el cálculo de las constantes de equilibrio de ambos aminoácidos fue la obtenida experimentalmente, 58.8 ± 0.3 , ligeramente inferior a su valor teórico. Por el contrario, los dos electrodos de vidrio utilizados en este capítulo mostraron pendientes superiores a 59.16. Sin embargo, al utilizar el valor correspondiente a la pendiente experimental observada en cada caso, no sólo se obtiene una mayor similitud entre los resultados obtenidos con los electrodos de vidrio, sino que además el resultado es totalmente coincidente con el obtenido con el electrodo de hidrógeno, tal y como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla VII.8

pK estequiométricos a 25 °C obtenidos con electrodo de hidrógeno y el electrodo de vidrio para la α -alanina y el ácido ε -aminocaproico

Aminoácido	$pK_{H_2}^*$	pK_{vidrio}^*
α -alanina	2.366	2.373
ε -aminocaproico	4.365	4.363

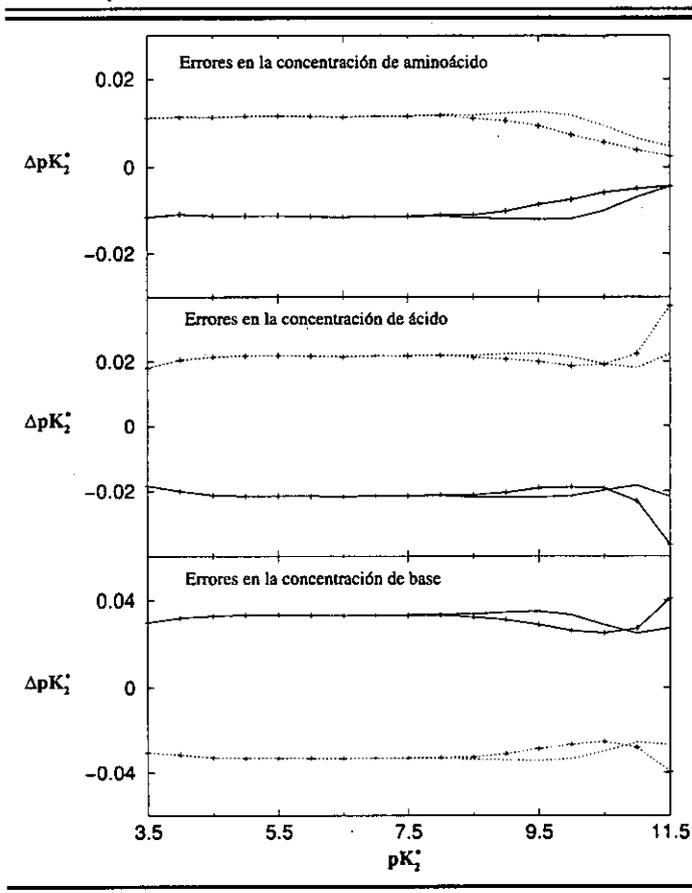
VII.3.3. Efecto debido a las concentraciones.

Influencia del volumen final de la valoración sobre el pK_w

Las concentraciones de las disoluciones empleadas constituyen otro de los parámetros que conducen a errores en los ajustes. Procediendo de manera similar a como se ha hecho con la pendiente y con el potencial formal, se generaron archivos de valoraciones en los cuales se fueron introduciendo de manera individual errores de un 1% en las concentraciones de aminoácido, ácido y base valorante. En la figura VII.3 se observa el efecto que estos errores producen sobre la constante pK_2^* .

Figura VII.3

ΔpK_2^* producido por errores de $\pm 1\%$ en las concentraciones de los reactivos en función del valor de pK_2^* :
 para 8.4 mL de valorante añadido (+.....+), (+--+)
 para 12.4 mL de valorante añadido (.....), (—)

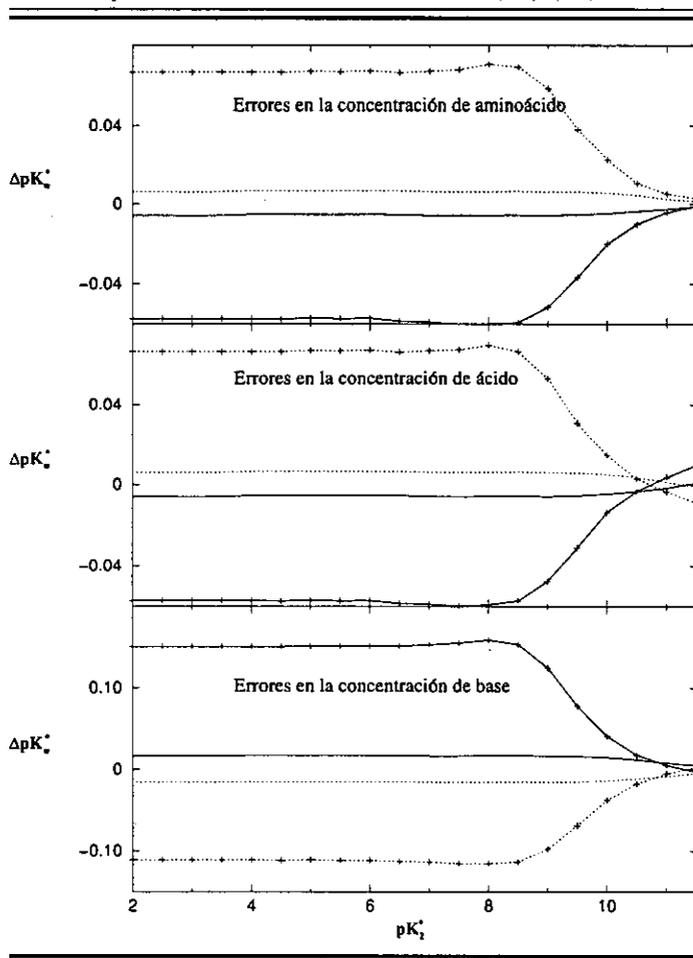


Se puede comprobar que en todos los casos se produce un incremento (o decremento) prácticamente constante, independientemente del valor del pK_2^* . Tampoco influye de manera decisiva la cantidad de disolución valorante añadida. Además, el incremento observado para un error en la concentración de la base es aproximadamente el doble que el producido por un error en el ácido o el aminoácido.

El efecto producido por un error en alguna de las concentraciones es, sin embargo, muy diferente en el pK_w^* , figura VII.4.

Figura VII.4

ΔpK_w^* producido por errores de $\pm 1\%$ en las concentraciones de los reactivos en función del valor de pK_2^* :
para 8.4 mL de valorante añadido (+.....+), (+—+)
para 12.4 mL de valorante añadido (.....), (—)



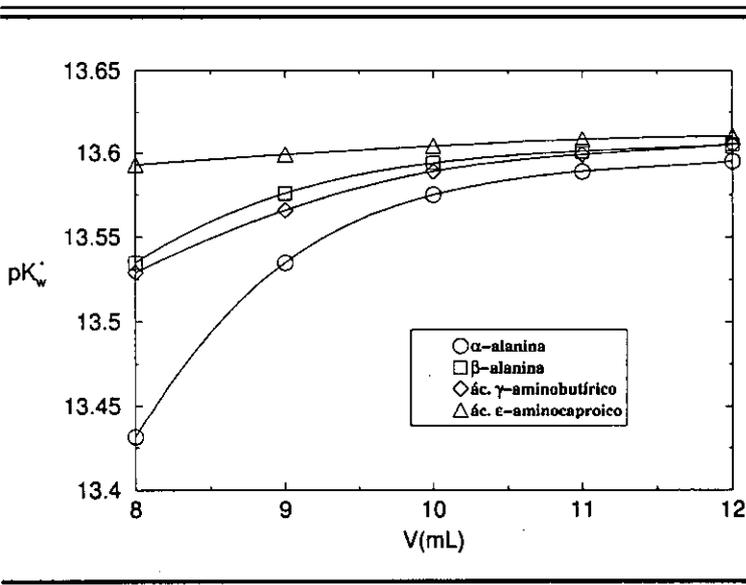
Por un lado, se puede comprobar que la variación en el pK_w^* disminuye si se incrementa el volumen de valorante añadido. Por otro lado, se aprecia una

clara disminución cuando el valor de pK_2^* se incrementa por encima de 8.5.

Tras obtenerse estos resultados con los archivos simulados, se procedió a estudiar si este mismo comportamiento tenía lugar con los datos experimentales. Para ello, se tomaron los datos correspondientes a una valoración para cada uno de los aminoácidos estudiados, y se refinaron las constantes variando el número de datos utilizados en el archivo introducido en el programa MINQUAD. En estos archivos, los datos de una valoración se pueden interrumpir o cortar en cualquier momento que se desee; así, si la valoración se ha realizado de forma que al finalizar la misma se ha añadido un volumen grande de disolución valorante, de modo que se asegura haber pasado ampliamente el volumen de equivalencia correspondiente al segundo equilibrio, es posible ignorar algunos de los puntos correspondientes al final de la valoración. En la figura VII.5 se representan los valores de pK_w^* ajustados variando el número de puntos considerados en el programa MINQUAD.

Figura VII.5

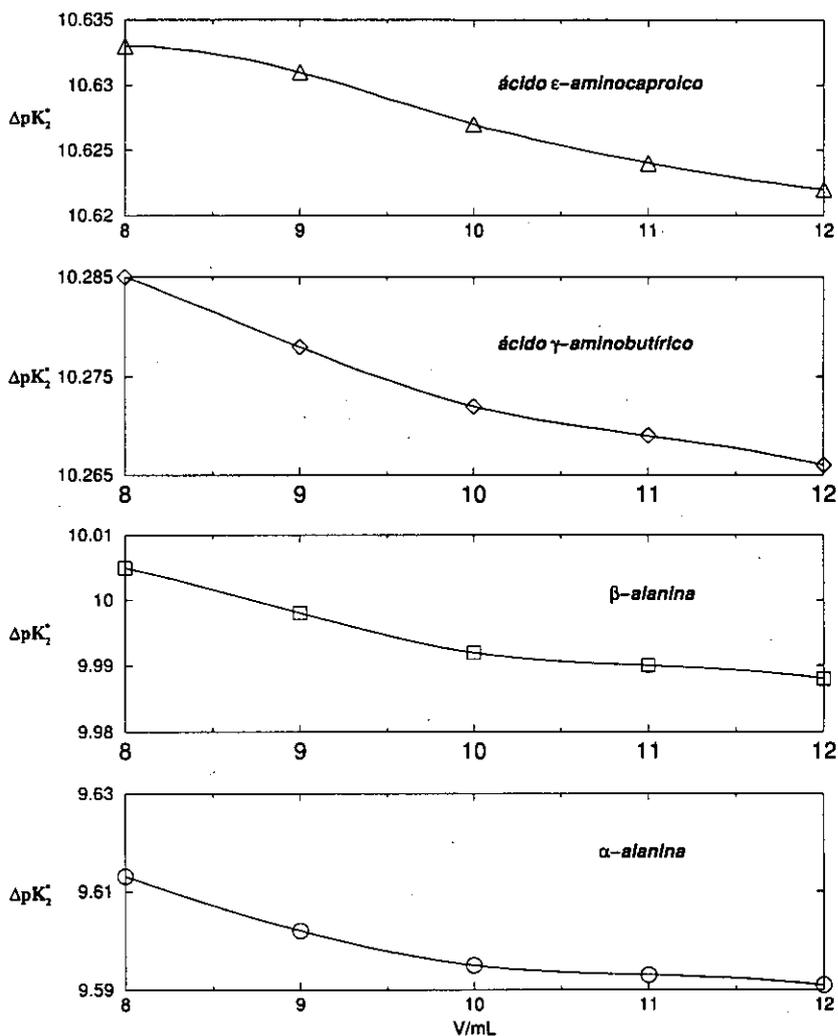
ΔpK_w estequiométrico experimental para 4 aminoácidos diferentes en función del volumen de valorante añadido



Como se puede observar con total claridad, el efecto que produce el considerar un mayor volumen de valorante añadido sobre el pK_w depende del aminoácido en cuestión, es decir, depende del valor de pK_2^* . El mayor efecto corresponde a la α -alanina, para la cual, el utilizar un mayor volumen de valorante conlleva variar el pK_w^* en 0.15 unidades, un cambio muy grande si se tiene en cuenta el error máximo admitido en este tipo de medidas. En el caso del ácido ε -aminocaproico, el efecto en función del volumen es prácticamente despreciable. El comportamiento experimental sigue por tanto de manera precisa el comportamiento previsto con los archivos de simulación: cuando el pK_2^* es relativamente bajo, caso de la α -alanina, $pK_2^* \approx 9.6$, para un valor fijo de concentración de reactivos, existe una clara diferencia entre utilizar un volumen final de valoración pequeño, por ejemplo justo hasta el punto de equivalencia, a considerar un volumen mayor. Para un valor de pK_2^* más alto, como es el caso de la β -alanina, $pK_2^* \approx 10.0$ y el ácido γ -aminobutírico, $pK_2^* \approx 10.3$, la variación en función de volumen de valorante añadido es mucho menos significativa. En el caso del ácido ε -aminocaproico, cuyo $pK_2^* \approx 10.6$, la diferencia es prácticamente despreciable.

La figura VII.6 muestra la variación del valor de pK_2^* en función del volumen final de la valoración. Aunque se observa cierta dependencia con el volumen, su efecto es mucho menos marcado que para el caso de la constante de ionización del agua. Sólo la α -alanina presenta una variación de 0.02 unidades de pK , muy inferior a la variación en el pK_w^* para los aminoácidos estudiados, con la excepción del ácido ε -aminocaproico.

Figura VII.6

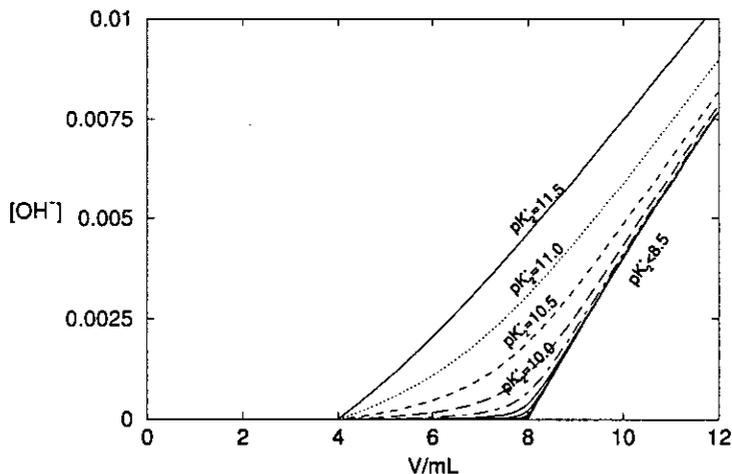
 ΔpK_2 estequiométrico en función del volumen final de valorante añadido

Esta dependencia del pK_w^* con el volumen final de la valoración resulta muy interesante, dado que inicialmente cabría pensar que no sería un factor determinante. La figura VII.7 refleja el motivo por el cual el volumen final de la

valoración afecta de manera decisiva al valor de pK_w^* ajustado.

Figura VII.7

Concentración de $[OH^-]$ en función del volumen añadido y del valor de pK_2



En la figura VII.7 se muestra la concentración de OH^- para diferentes valores de pK_2^* en función del volumen de disolución valorante añadido. Al igual que anteriormente se ha utilizado un valor fijo de $pK_1^* = 2.00$ y $pK_w^* = 13.74$. Cuando el pK_2^* es inferior a 8.5, la concentración de hidroxilo en el punto de equivalencia para el segundo equilibrio (8 mL en los archivos simulados de acuerdo con la tabla VII.1) es extremadamente baja. En la determinación de la constante de ionización la concentración de OH^- es uno de los factores a tener en cuenta; cuando su valor es muy bajo, el error relativo asociado a dicha magnitud se incrementa, y por tanto el pK_w^* ajustado varía de forma significativa. Sin embargo, a medida que el pK_2^* se va incrementando, la concentración en el punto de equivalencia es cada vez más importante, por lo que el error relativo

disminuye, de manera que el cambio experimentado por la constante de ionización disminuye y no existe una diferencia apreciable entre utilizar un mayor o menor volumen final de la valoración en el proceso de ajuste. Dado que el volumen final de la valoración resulta fundamental a la hora de calcular la constante de ionización del agua, este dato se ha incluido en las tablas VII.4–VII.7. El valor anómalo observado en la α -alanina en algunas de las valoraciones se puede explicar en función de lo anteriormente expuesto; un volumen final pequeño comparado con el volumen de equivalencia del segundo equilibrio produce un error importante si el segundo pK es pequeño. En el caso del ácido ϵ -aminocaproico, este efecto no se aprecia.

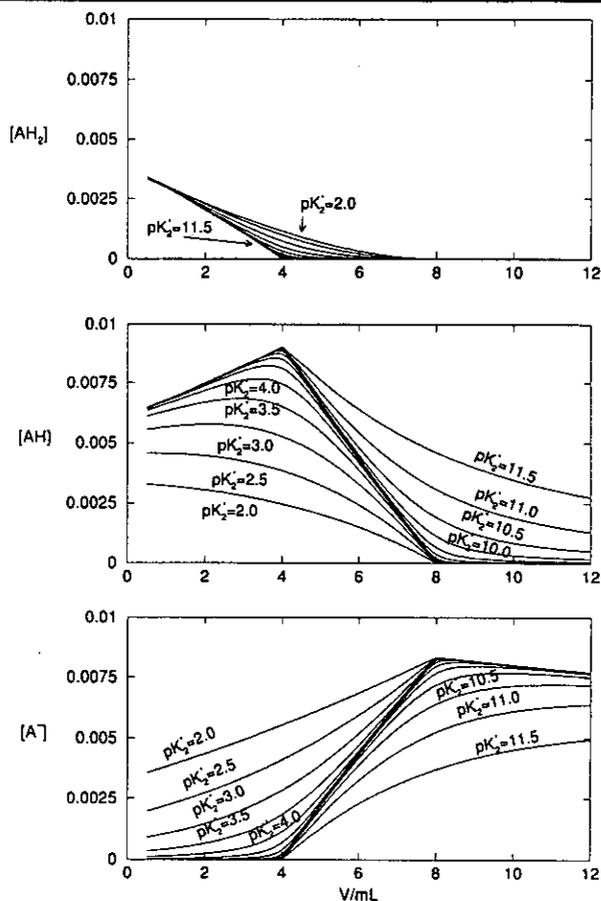
Finalmente, en la figura VII.8 se ha representado la concentración de las distintas formas en las que se puede encontrar el aminoácido en función del valor de pK_2^* para los valores fijos de pK_1^* y pK_w^* anteriormente utilizados.

Como resulta obvio, la forma totalmente protonada sólo se encuentra a valores de pH muy ácidos. La especie zwitteriónica alcanza un valor prácticamente del 100% en el punto de equivalencia correspondiente al primer equilibrio, pero únicamente cuando el pK_2^* es muy alto, superior a 10.5. Por el contrario la especie totalmente desprotonada está presente en una proporción cercana al 100 % en el punto de equivalencia del segundo equilibrio si el valor de pK_2^* es muy bajo, o, lógicamente, cuando la cantidad de base añadida es muy grande. La tendencia decreciente observada en la concentración de la especie A^- después del volumen de equivalencia es debida a que a medida que se incrementa el volumen total del sistema, como consecuencia de la adición de más disolución valorante, se produce un efecto de dilución.

Se ha comprobado que los resultados experimentales se ajustan al comportamiento teórico. Aunque el efecto que producen modificaciones en las concentraciones o en el volumen final es de esperar que sea el mismo independientemente de la técnica empleada, se podría pensar que el efecto que se

Figura VII.8

Concentraciones calculadas de las especies en disolución en función del valor de pK_2



observa como consecuencia de variar la pendiente podría estar debido fundamentalmente a un funcionamiento errático en los electrodos de vidrio. El empleo de la otra técnica potenciométrica, el electrodo de hidrógeno, ha posibilitado un análisis más crítico de los resultados observados, que parecen indicar que no se trata de un comportamiento inadecuado del electrodo de vidrio, sino más bien un comportamiento común a los electrodos utilizados en medidas potenciométricas.

VII.4. Bibliografía

- 1 May, P. M.; Williams, D. R.; Linder, P. W.; Torrington, R. G. *Talanta* **1982**, *29*, 249-256.
- 2 May, P. M.; Murray, K.; Williams, D. R. *Talanta* **1985**, *32*(6), 483-489.
- 3 May, P. M.; Murray, K. *Talanta* **1988**, *35*(12), 927-932.
- 4 May, P. M.; Murray, K. *Talanta* **1988**, *35*(12), 933-941.
- 5 May, P. M.; Murray, K.; Williams, D. R. *Talanta* **1988**, *35*(11), 825-830.
- 6 Sastre de Vicente, M. E. *Current Topics in Solution Chemistry* **1997**, *2*, 157-181.
- 7 Serjeant, E. P. *Potentiometry and Potentiometric Titrations*; Wiley: New York, 1984; Vol. 69.
- 8 Kettler, R. M.; Wesolowski, D. J.; Palmer, D. A. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43*(3), 337-350.
- 9 Camoes, M. F.; Lito, M. J. G.; Ferra, M. I. A.; Covington, A. K. *Pure & Appl. Chem.* **1997**, *69*(6), 1325-1333.
- 10 Lito, M. J. G. H. M.; Camoes, M. F. G. F. C.; Ferra, M. I. A.; Covington, A. K. *Anal. Chim. Acta* **1990**, *239*, 129-137.
- 11 Chan, C.; Eng, Y.; Eu, K. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40*(3), 685-691.
- 12 Eberhart, J. G.; Sweet, T. R. *J. Chem. Educ.* **1960**, *37*(8), 422-430.
- 13 Fiol, S.; Arce, F.; Armesto, X. L.; Penedo, F.; Sastre de Vicente, M. E. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1992**, *343*(6), 469-472.
- 14 Brandariz, I.; Fiol, S.; Sastre de Vicente, M. E. *Ber. Bunsenges. Phys.*

Chem **1995**, 99(5), 749-752.

15 Kron, I.; Marshall, S. L.; May, P. M.; Hefter, G.; Königsberger, E. *Monatsh. Chem.* **1995**, 126, 819-837.

16 Bates, R. G. *Determination of pH; theory and practice*; 2d ed.; Wiley: New York, 1973.

17 Albert, A.; Serjeant, E. P. *The determination of ionization constants : a laboratory manual*; 3rd ed.; Chapman and Hall: London ; New York, 1984.

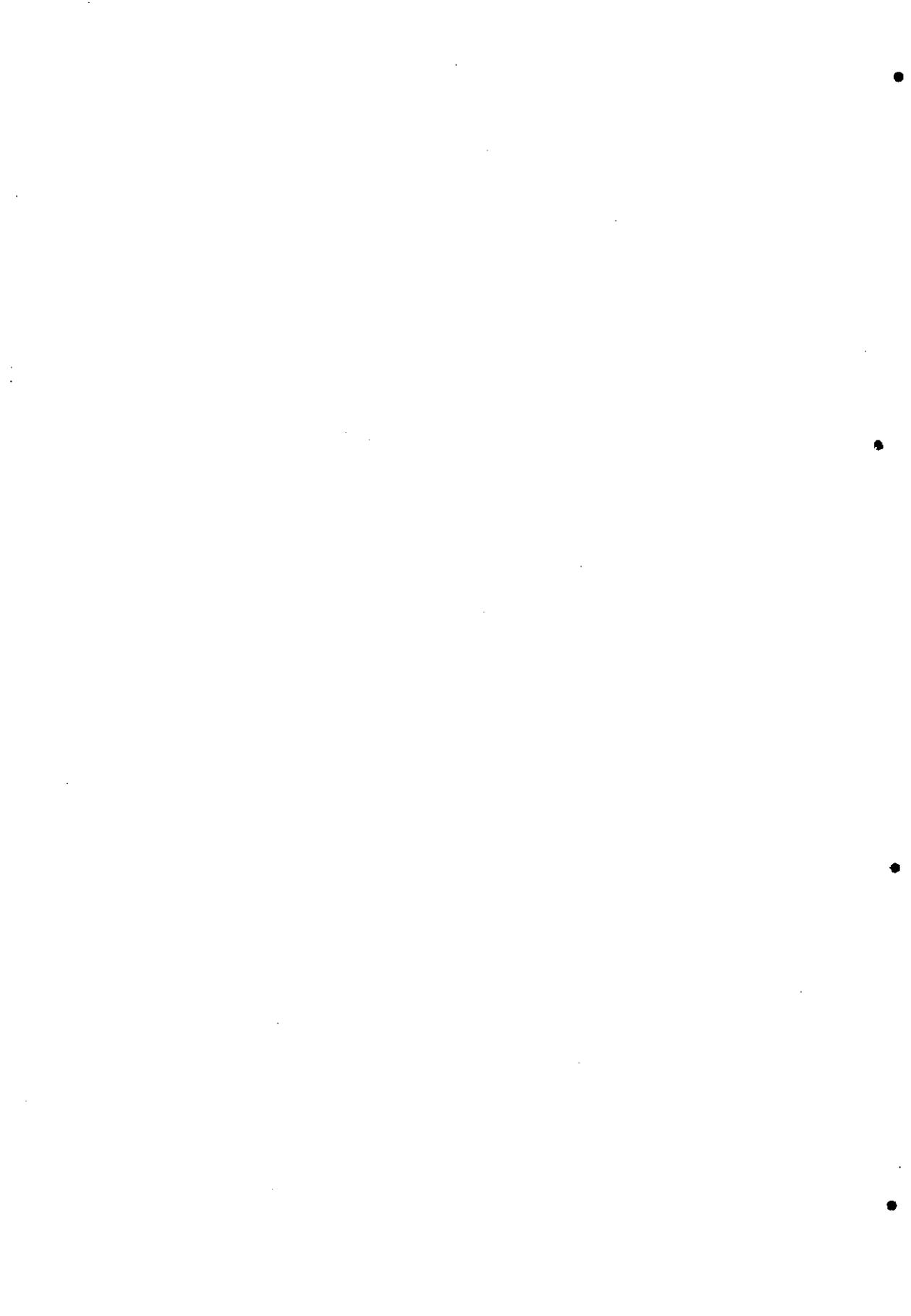
18 Baucke, F. G. K. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, 349, 582-596.

19 Baucke, F. G. K. *Anal. Chem.* **1994**, 66(24), 4519-4524.

20 Nancollas, G. H.; Tomson, M. B. *Pure & Appl. Chem.* **1982**, 54(12), 2675-2692.

VIII. Electrodo selectivo de iones.

*Aplicación a la determinación de
coeficientes de actividad y osmóticos*



VIII.1. Introducción

Aunque el electrodo de vidrio es el electrodo de membrana más antiguo que se conoce y el que más ampliamente se ha utilizado¹, se conocen muchos otros electrodos selectivos de iones que contienen una membrana de naturaleza tal que la diferencia de potencial entre la membrana y una disolución electrolítica viene determinada por la actividad de un ion en particular. El término membrana se aplica de manera muy amplia para describir una sección fina de un material conductor que separa dos disoluciones diferentes y a través del cual surge un potencial².

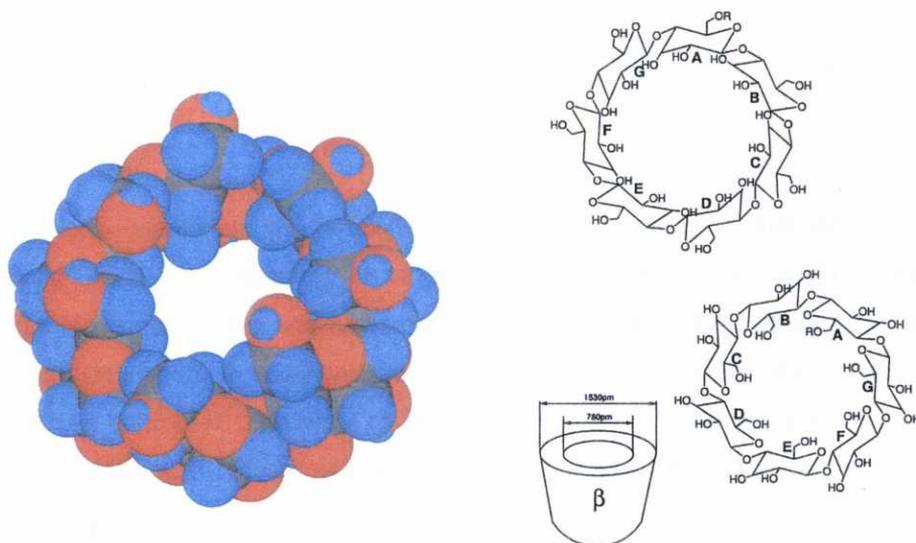
VIII.1.1. Ciclodextrinas incorporadas en membranas de electrodos selectivos de iones amonio sustituidos

Las ciclodextrinas son oligosacáridos constituidos por 6, 7 u 8 unidades de glucosa unidas entre sí mediante enlaces α -D (1-4)^{3,4}. Cada unidad de glucosa se encuentra, dentro de todo el conjunto, en conformación silla 4C_1 . Como consecuencia del tipo de unión entre los monómeros, la forma general de las ciclodextrinas es la de un cono truncado⁵, presentando una cavidad central⁶. Por ejemplo, la 2,3,6-trioctil- α -ciclodextrina forma un cono truncado que mide 1.37 nm en su extremo más ancho y 0.57 nm en su extremo más estrecho.

La siguiente figura muestra la disposición troncocónica de la β -ciclodextrina, constituida por 7 anillos de glucosa.

Figura VIII.1

Esquema de la disposición espacial adoptada por la β -ciclodextrina



La sustitución de los grupos hidroxilo por grupos funcionales con cadenas alifáticas proporciona a las ciclodextrinas un carácter lipofílico, y facilita su incorporación en membranas poliméricas, donde se pueden utilizar como ionóforos en electrodos selectivos de iones (ISE, ion selective electrodes)³⁻⁹.

Estudios realizados con electrodos constituidos con este tipo de membranas demuestran que las ciclodextrinas son unos buenos ionóforos para la detección de cationes de carga difusa, tales como iones amonio: iones tetraalquilamonio, acetilcolina o guanidinio^{3,4}. Debido a su carácter neutro, la detección no se ve tan influenciada por el pH de la disolución^{3,10}, al contrario de lo que sucede con otros tipos de ionóforos que han sido utilizados para la

construcción de membranas en electrodos diseñados para responder a la actividad de estos iones, o a la presencia de otros cationes de carga más concentrada⁹ (como sucede con cationes metálicos).

Tres tipos de interacciones tienen lugar entre las ciclodextrinas lipofílicas neutras y los iones amonio^{3,4,6,10,11}:

- Se pueden establecer enlaces hidrofóbicos típicos.
- Enlaces de hidrógeno del tipo $-N-H \cdots O$ y $-N-C-H \cdots O$.
- Fuerzas de tipo van der Waals.

Estudios realizados con anterioridad en células con unión líquida en los que se emplearon electrodos selectivos de iones que utilizaban membranas a las que se incorporaron ciclodextrinas mostraron que para electrodos de estas características las representaciones de potencial medido frente a logaritmo de actividad del ion amonio estudiado presentan una respuesta nernstiana, con pendientes próxima a $60 \text{ mV}^{3,6,9}$.

A la vista de estos resultados, se pensó en utilizar este tipo de electrodos en el cálculo del coeficiente de actividad del cloruro de colina y otros derivados de la colina en células sin unión líquida.

VIII.2. Experimental

En la figura VIII.2 se representan las estructuras de los iones estudiados. La tabla VIII.1 muestra los reactivos y aparatos utilizados.

Figura VIII.2

Estructura de los iones amonio sustituidos estudiados

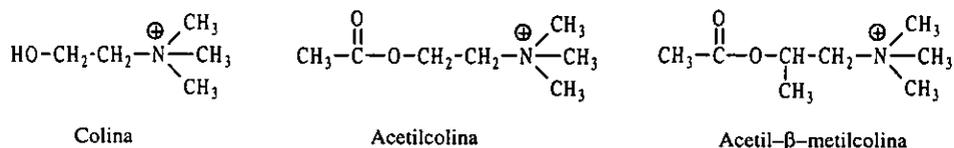
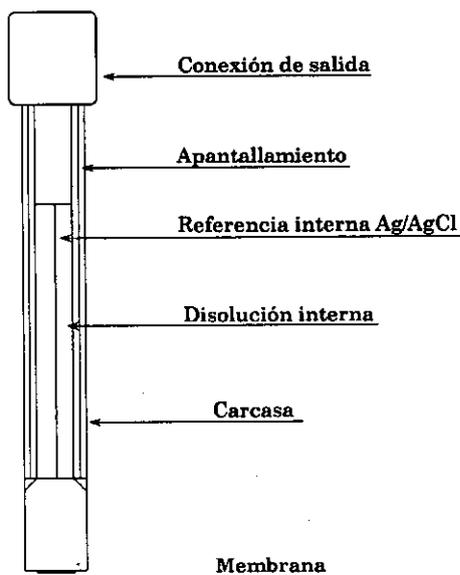


Tabla VIII.1

Reactivos y aparatos utilizados en la determinación del coeficiente de actividad de diversos iones amonio

Reactivos	
Base	Hidróxido sódico en lentejas <u>BDH</u> Analar
Ácidos	Ácido clorhídrico en disolución concentrada Convól [®] de <u>BDH</u> Ácido clorhídrico <u>BDH</u> Aristar
Sal	<u>AgNO₃</u> <u>ALDRICH</u>
Componentes de la membrana	2,3,6-trioctil-α-ciclodextrina Tetrakis(3,5-bis-trifluorometil)fenilborato sódico (TBK) o-nitrofeniloctileter (oNPOE) <u>FLUKA</u> PVC de elevado peso molecular <u>FLUKA</u>
Cloruros de amonio	Cloruro de colina <u>SIGMA</u> Cloruro de acetilcolina <u>SIGMA</u> Cloruro de acetil-β-metilcolina <u>SIGMA</u>
Aparatos	
Electrodos	Electrodos <u>PHILIPS IS561</u> <u>PHILIPS</u>
Multímetro	<u>KEITHLEY</u> [®] 197 Autoranging Microvolt DDM

La membrana se prepara mediante pesada de los componentes de la misma presentando la siguiente composición^{7,8}: 1.2% de 2,3,6-trioctil- α -ciclodextrina, 65% o-NPOE, 32.8% de PVC y un 0.4% de TBK. Los componentes de la membrana se disuelven en tetrahidrofurano, por agitación mecánica durante un largo periodo de tiempo. La disolución se deposita dentro de un tubo de vidrio apoyado sobre una placa de vidrio, y se deja evaporar lentamente, tal y como describen Moody y Thomas². De esta manera se forma una delgada membrana plástica en la que va incorporada la ciclodextrina. Pequeñas porciones circulares de esta membrana se recortan e incorporan en electrodos como el que se muestra en la siguiente figura:

Figura VIII.3*Esquema de un electrodo selectivo de iones*

El interior del electrodo, donde va alojado el electrodo de referencia interna de plata cloruro de plata, se rellena con una disolución 10^{-3} mol·L⁻¹ del cloruro del ion objeto de estudio. Una vez preparado el electrodo, y previamente a su utilización, éste ha de ser sometido a un proceso de acondicionamiento, almacenándolo en contacto con una disolución 10^{-3} mol·L⁻¹ del correspondiente ion amonio sustituido^{5-7,9}.

Las experiencias se realizaron en células Harned utilizando como electrodo de referencia electrodos de plata-cloruro de plata preparados en el laboratorio utilizando el método termoelectrolítico^{12,13} y en el intervalo de concentraciones comprendido entre 10^{-3} y 10^{-1} mol·L⁻¹. Todas las medidas se realizaron sumergiendo las células Harned en un baño termostataado a 25 °C.

Aunque en otros trabajos donde se emplearon electrodos de este tipo se utilizó una disolución de cloruro amónico para rellenar el interior del ISE^{6,7,9} también se han usado electrodos rellenos con la sustancia objeto de análisis¹⁰; por tanto se efectuó un estudio preliminar que mostró que la reproducibilidad era mejor cuando se utilizaba como disolución interna una disolución del ion a determinar.

VIII.3. Resultados y discusión

En las tablas VIII.2, VIII.3 y VIII.4 se muestran los valores de potencial obtenidos para las distintas concentraciones utilizadas en célula para los tres iones estudiados, la colina, la acetilcolina y la acetil-β-metilcolina. Aunque a una composición dada el potencial no es siempre el mismo, los incrementos experimentados para un cambio en la concentración se mantienen estables.

Tabla VIII.2

Potenciales obtenidos para diferentes concentraciones de cloruro de colina en disolución a 25 °C

Concentración /mol L ⁻¹	Réplica 1 E /mV	Réplica 2 E /mV	Réplica 3 E /mV
0.001	10.0	7.2	7.0
0.010	121.7	120.6	120.6
0.020	155.0	154.2	152.2
0.030	174.3	173.2	172.3
0.050	198.7	196.2	197.6
0.080	220.3	215.2	218.9
0.100	227.5	234.2	229.2

Tabla VIII.3

Potenciales obtenidos para diferentes concentraciones de cloruro de acetilcolina en disolución a 25 °C

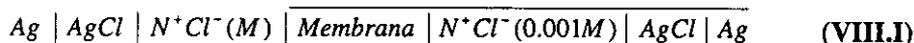
Concentración mol L ⁻¹	Réplica 1 E /mV	Réplica 2 E /mV	Réplica 3 E /mV
0.001	1.6	2.5	2.5
0.010	116.0	116.3	116.0
0.020	148.4	148.6	148.7
0.030	167.9	168.9	168.9
0.050	192.1	191.7	191.9
0.080	212.4	214.2	212.7
0.100	223.0	222.6	223.6

Tabla VIII.4

Potenciales obtenidos para diferentes concentraciones de cloruro de acetil- β -metilcolina en disolución a 25 °C

Concentración mol L ⁻¹	Réplica 1 E/mV	Réplica 2 E/mV	Réplica 3 E/mV	Réplica 4 E/mV
0.001	3.2	-0.4	-1.1	-0.8
0.010	115.5	115.0	112.9	112.7
0.020	148.0	146.0	145.8	144.6
0.030	167.4	166.1	166.4	164.7
0.050	190.5	190.0	188.2	188.0
0.080	211.0	221.0	211.1	210.4
0.100	220.5	220.3	220.5	219.3

Las células de trabajo empleadas se pueden representar de manera esquemática como⁹:



El potencial medido en esta célula viene descrito, según la ecuación de Nernst como^{2,14}:

$$E = E^{\circ} + p \log \{ (N^+) (Cl^-) \} \quad (\text{VIII.1})$$

donde p representa la pendiente de Nernst igual a $RT/F \ln 10$ (59.16 mV a 25 °C), (N^+) la actividad del catión amonio sustituido y (Cl^-) la actividad del ion cloruro. Restando la ecuación (VIII.1) para una concentración c_x y la correspondiente ecuación para una concentración $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ se obtiene:

$$\frac{\Delta E}{2p} = \log \left(\frac{c_x}{0.01} \cdot \frac{y_x}{y_{0.01}} \right) \quad (\text{VIII.2})$$

donde y_i representa el coeficiente de actividad iónico medio del correspondiente cloruro de amonio a la concentración i .

El cociente de coeficientes de actividad puede ser estimado utilizando

cualquiera de los distintos modelos teóricos de coeficientes de actividad. En este estudio se han empleado dos modelos diferentes. Por un lado se ha utilizado el modelo teórico desarrollado por Guggenheim¹⁵. Como ya se ha mencionado anteriormente, este modelo incorpora la ley extendida de Debye-Hückel en las interacciones no específicas de largo alcance, más un término lineal adicional que contempla las interacciones específicas entre iones. El logaritmo del coeficiente de actividad iónico medio de una disolución de cloruro de colina de concentración c_x , de acuerdo con el modelo de Guggenheim, se puede expresar como:

$$\log y_{c_x} = \frac{-0.509\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}} + B \cdot I \quad (\text{VIII.3})$$

donde B es un parámetro ajustable que recoge el término de interacción específica entre la colina y el cloruro, e I , como siempre, representa a la fuerza iónica, que en este caso, al tratarse de un electrolito 1:1 es igual a la concentración analítica del cloruro de colina. De manera análoga, se obtendrían las ecuaciones correspondientes a los cloruros de acetilcolina y acetil- β -metilcolina, idénticas a la ecuación (VIII.3), salvo que el término B haría referencia al término de interacción específica entre el ion cloruro y el correspondiente catión de la sal orgánica. En la ecuación (VIII.3) se ha utilizado en el denominador de la expresión correspondiente a la ley extendida de Debye-Hückel el factor 1.5, igual al que se utiliza en el convenio de Bates-Guggenheim¹² en el proceso de estandarización de disoluciones tampón, o el sugerido por Scatchard¹⁶ en su teoría de modelos de coeficientes de actividad.

Se ha utilizado un tratamiento de Pitzer como segundo modelo para estimar el cociente de coeficientes de actividad de la ecuación (VIII.2). Dado que las concentraciones de trabajo fueron en todo momento apreciablemente bajas, se optó por emplear una ecuación muy restringida basada en el modelo más complicado propuesto por Pitzer¹⁷. Así, para representar el logaritmo del coeficiente de actividad iónico medio se ha utilizado únicamente la función f' del

modelo de Pitzer, función equivalente a la ley extendida de Debye-Hückel, y un término linealmente dependiente de la fuerza iónica:

$$\log y_{c_x} = \frac{1}{\ln 10} f^r + b \cdot I = \frac{-0.391}{\ln 10} \left[\frac{\sqrt{I}}{1+1.2\sqrt{I}} + \frac{2}{1.2} \ln(1+1.2\sqrt{I}) \right] + b \cdot I \quad (\text{VIII.4})$$

Utilizando estos dos modelos, el cociente $\log(y_x/y_{0.01})$ se puede expresar como:

$$\log \frac{y_x}{y_{0.01}} = \log \frac{y_x^{ei}}{y_{0.01}^{ei}} + Z(c_x - 0.01) \quad (\text{VIII.5})$$

donde $\log y_i^{ei}$ representa la contribución de largo alcance no específica según cada uno de los dos modelos empleados, f^r de acuerdo con el modelo de Pitzer o la ley extendida de Debye-Hückel según el modelo de Guggenheim. Z corresponde al término de interacción específica entre los dos iones, B en el modelo de Guggenheim y b en el de Pitzer.

La representación de $\Delta \log(y/y^{ei})$ definido como:

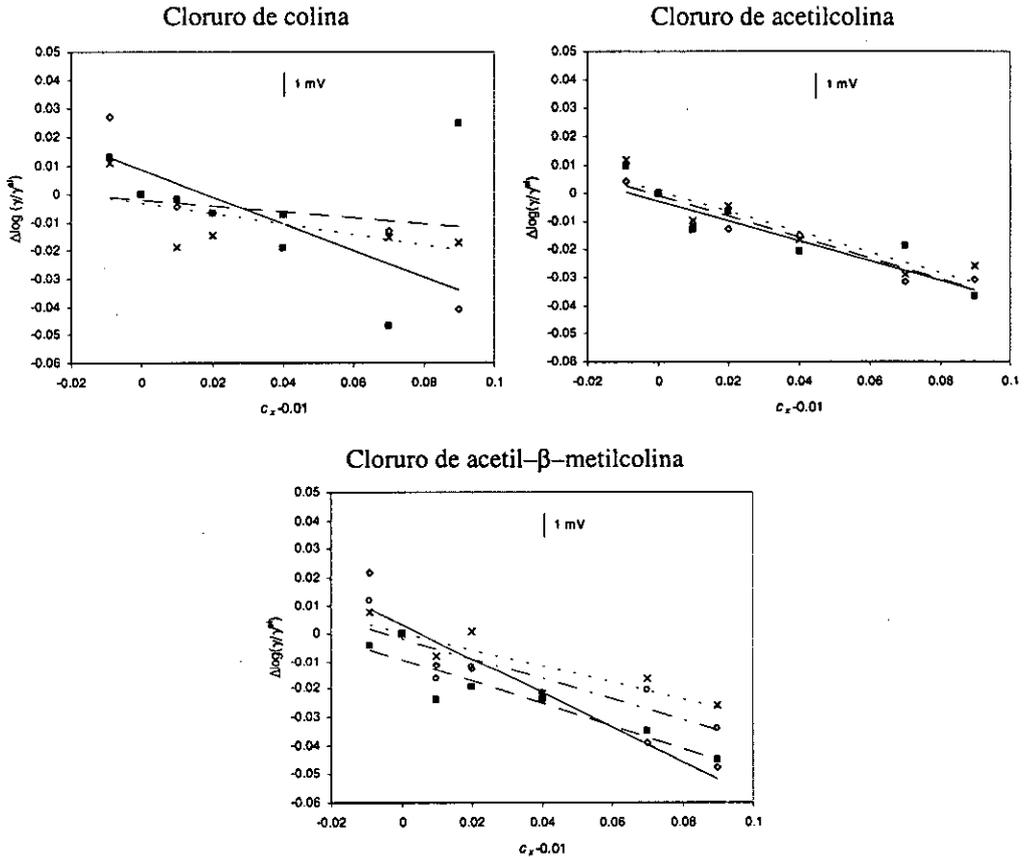
$$\Delta \log \frac{y}{y^{ei}} = \log \frac{y_x}{y_{0.01}} - \log \frac{y_x^{ei}}{y_{0.01}^{ei}} \quad (\text{VIII.6})$$

frente a $(c_x - 0.01)$ debería ser una línea recta, con intersección 0 y pendiente Z . Un procedimiento de cálculo similar fue efectuado por Covington y Prue¹⁸ para la estimación del coeficiente de actividad del ácido clorhídrico utilizando electrodos de vidrio.

En la figura VIII.4 se muestran los ajustes obtenidos con los tres cationes amonio estudiados utilizando el modelo de Guggenheim, ecuación (VIII.3), para estimar el logaritmo del cociente de coeficientes de actividad, ecuación (VIII.6). Tal y como se puede ver, la colina es la que muestra un peor ajuste, mientras que la acetilcolina presenta un comportamiento mucho más reproducible. Si se tiene en cuenta que las ciclodextrinas establecen un equilibrio con los iones amonio sustituidos, alojándose estos en el interior de la cavidad de la ciclodextrina

Figura VIII.4

Gráficas de $\Delta \log(y/y^{cl})$ versus $(c_x - 0.01)$ para los cloruros de colina, acetilcolina y acetil- β -metilcolina utilizando el modelo de Guggenheim para coeficientes de actividad. \diamond — primera experiencia y recta de ajuste, \blacksquare --- segunda experiencia y recta de ajuste, \times tercera experiencia y recta de ajuste, \circ ---- cuarta experiencia y recta de ajuste



formando un complejo de inclusión^{3,7-11,18}, los resultados obtenidos parecen indicar que la acetilcolina se ajusta mejor a la cavidad de la α -ciclodextrina, mientras que la colina es la que peor lo hace. En las gráficas se incluye además el desplazamiento que produciría en la magnitud $\Delta \log(y/y^{cl})$ un cambio en el

potencial medido de 1 mV.

Aunque de acuerdo con la función de ajuste, ecuación (VIII.5), las rectas deberían pasar por el origen de coordenadas, el ajuste se realizó sin restringir el punto de corte con el eje de ordenadas. Aunque prácticamente todos las experiencias muestran un punto de intersección distinto de cero, la desviación que presentan está comprendida dentro de un error inferior a 1 mV. Las desviaciones observadas entre medidas y las rectas de ajuste se encuentran comprendidas también dentro de este error, salvo en el caso de la colina, donde existe una gran discrepancia, en concreto para la segunda experiencia, donde se produce una desviación muy importante a la mayor de las concentraciones, correspondiente a una diferencia aproximada de 4 mV. En el resto de los casos, como ya se ha dicho, el error es mucho menor, y las diferencias entre las pendientes obtenidas para un mismo compuesto no son tan importantes.

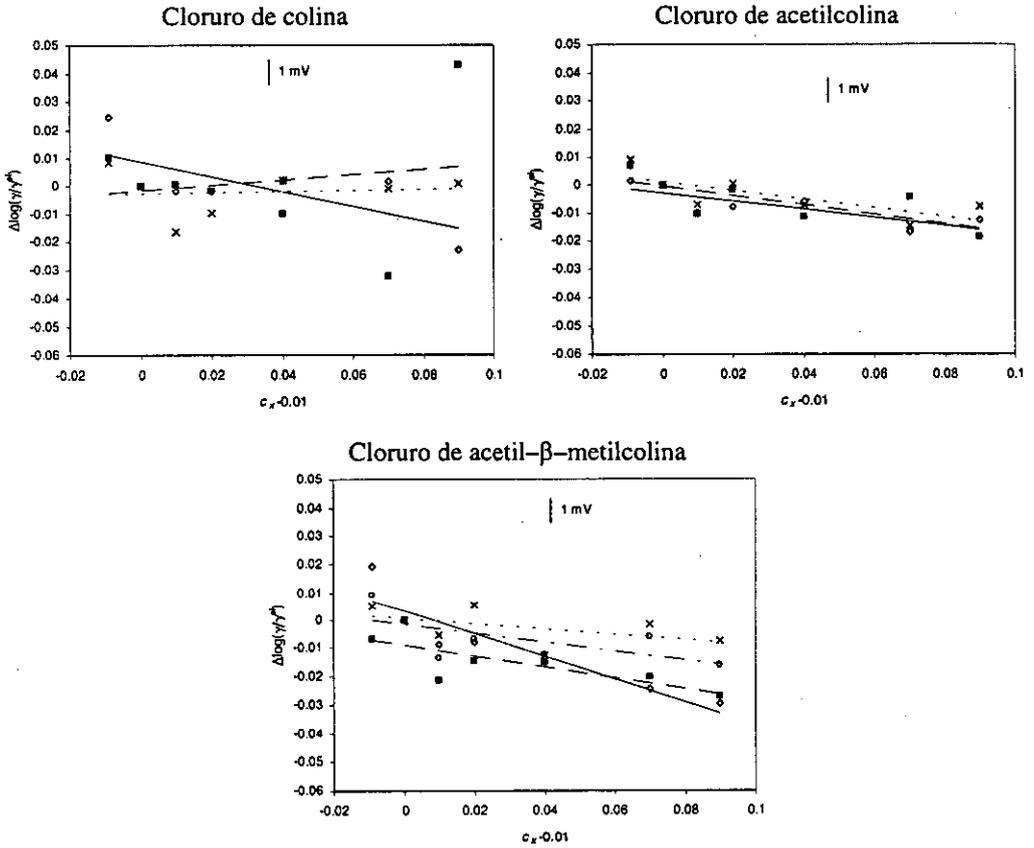
La figura VIII.5 muestra las gráficas de ajuste utilizando el modelo simplificado de Pitzer, ecuación (VIII.4).

Como se puede comprobar a la vista de las figuras VIII.4 y VIII.5, no existe una gran diferencia entre utilizar una u otra función de ajuste, y las desviaciones que presentan los puntos experimentales son de una magnitud similar. La divergencia fundamental entre utilizar uno u otro modelo está en el valor de la pendiente. La función de ajuste según el modelo de Guggenheim proporciona valores de pendiente superiores en valor absoluto. No hay que olvidar que las funciones límites empleada (Debye-Hückel y f'') son apreciablemente diferentes.

Figura VIII.5

Gráficas de $\Delta \log(y/y^e)$ versus $(c_x - 0.01)$ para los cloruros de colina, acetilcolina y acetil- β -metilcolina utilizando el modelo de Pitzer para coeficientes de actividad.

◇ — primera experiencia y recta de ajuste, ■ --- segunda experiencia y recta de ajuste, × tercera experiencia y recta de ajuste, ○ ---- cuarta experiencia y recta de ajuste



En la siguiente tabla se recogen los valores medios de las pendientes obtenidas.

Tabla VIII.5

Valores promedio correspondientes al término lineal en las ecuaciones (VIII.3) y (VIII.4) a 25 °C

<u>Modelo de Guggenheim</u>	
Colina	$B = -0.26 \pm 0.19$
Acetilcolina	$B = -0.363 \pm 0.011$
Acetil- β -metilcolina	$B = -0.42 \pm 0.13$
<u>Modelo de Pitzer simplificado</u>	
Colina	$b = -0.05 \pm 0.19$
Acetilcolina	$b = -0.158 \pm 0.010$
Acetil- β -metilcolina	$b = -0.21 \pm 0.14$

Una vez conocidos los valores de las pendientes, es posible determinar el logaritmo de los coeficientes de actividad utilizando las expresiones (VIII.3) y (VIII.4) y, por tanto, calcular el valor del coeficiente de actividad a cada concentración. Los resultados obtenidos aplicando los dos modelos utilizados se recogen en la tabla VIII.6.

Además del cálculo del coeficiente de actividad, es posible efectuar, a partir de la ecuación de Gibbs-Duhem y la relación entre la actividad del agua y el coeficiente osmótico, una integración^{19,20} y obtener la expresión para los coeficientes osmóticos de las disoluciones.

Usando el modelo de Guggenheim, ecuación (VIII.3), se obtiene la siguiente expresión para el coeficiente osmótico:

$$\phi = 1 - \frac{0.509}{1.5^2} \frac{1.5I + 2\sqrt{I}}{I(1+1.5\sqrt{I})} + \frac{2 \cdot 0.509}{1.5^3 I} \ln(1+1.5\sqrt{I}) + \frac{BI}{2} \ln 10 \quad (\text{VIII.7})$$

o bien, partiendo de la ecuación (VIII.4), donde se obtendría:

$$\phi = 1 - \frac{0.391\sqrt{I}}{1+1.2\sqrt{I}} + \frac{bI}{2} \ln 10 \quad (\text{VIII.8})$$

Tabla VIII.6

Coefficientes de actividad calculados a 25 °C para el cloruro de colina, acetilcolina y acetil-β-metilcolina empleando los modelos de Guggenheim y Pitzer

M / mol·L ⁻¹	Guggenheim			Pitzer		
	Colina	Acetilcolina	Acetil-β-metilcolina	Colina	Acetilcolina	Acetil-β-metilcolina
0.001	0.965	0.964	0.964	0.964	0.964	0.964
0.002	0.951	0.950	0.950	0.950	0.950	0.950
0.003	0.941	0.940	0.940	0.940	0.939	0.939
0.004	0.932	0.931	0.931	0.931	0.930	0.930
0.005	0.925	0.924	0.923	0.924	0.923	0.922
0.006	0.919	0.917	0.917	0.917	0.916	0.915
0.007	0.913	0.911	0.910	0.911	0.910	0.909
0.008	0.907	0.906	0.905	0.906	0.904	0.903
0.009	0.902	0.900	0.899	0.901	0.899	0.898
0.010	0.898	0.896	0.894	0.896	0.894	0.892
0.020	0.862	0.858	0.856	0.859	0.855	0.853
0.030	0.836	0.830	0.827	0.833	0.827	0.824
0.040	0.816	0.808	0.804	0.812	0.804	0.800
0.050	0.798	0.788	0.783	0.795	0.785	0.780
0.060	0.782	0.771	0.765	0.779	0.768	0.762
0.070	0.769	0.755	0.749	0.766	0.753	0.746
0.080	0.756	0.741	0.734	0.754	0.739	0.732
0.090	0.744	0.728	0.720	0.743	0.726	0.718
0.100	0.733	0.715	0.707	0.732	0.715	0.706

Utilizando las ecuaciones (VIII.7) y (VIII.8), los coeficientes osmóticos calculados a cada concentración son los siguientes:

Tabla VIII.7

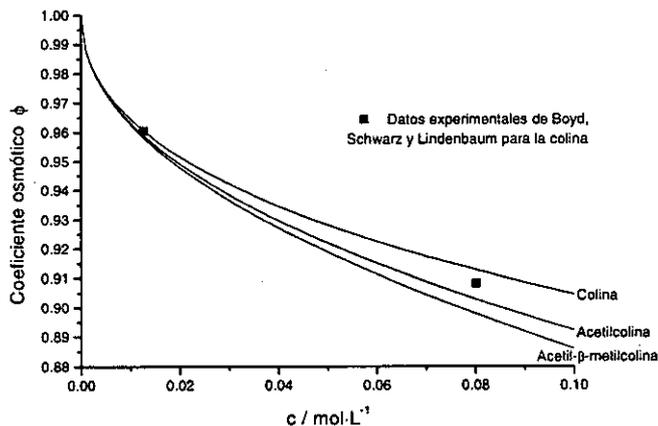
Coefficientes osmóticos calculados a 25 °C para el cloruro de colina, acetilcolina y acetil-β-metilcolina empleando los modelos de Guggenheim y Pitzer

M / mol·L ⁻¹	$\phi = 1 - \frac{A}{1.5^2} \frac{1.5I + 2\sqrt{I}}{I(1+1.5\sqrt{I})} + \frac{2A}{1.5^2 I} \ln(1+1.5\sqrt{I}) + \frac{BI}{2} \ln 10$			$\phi = 1 - \frac{0.391\sqrt{I}}{1+1.2\sqrt{I}} + \frac{bI}{2} \ln 10$		
	Colina	Acetilcolina	Acetil-β-metilcolina	Colina	Acetilcolina	Acetil-β-metilcolina
0.001	0.988	0.988	0.988	0.988	0.988	0.988
0.002	0.984	0.983	0.983	0.983	0.983	0.983
0.003	0.980	0.980	0.980	0.980	0.979	0.979
0.004	0.977	0.977	0.977	0.977	0.976	0.976
0.005	0.975	0.974	0.974	0.974	0.974	0.973
0.006	0.973	0.972	0.971	0.972	0.971	0.971
0.007	0.971	0.970	0.969	0.970	0.969	0.969
0.008	0.969	0.968	0.967	0.968	0.967	0.966
0.009	0.967	0.966	0.965	0.966	0.965	0.965
0.010	0.965	0.964	0.964	0.965	0.963	0.963
0.020	0.953	0.950	0.949	0.952	0.949	0.948
0.030	0.944	0.940	0.938	0.942	0.938	0.937
0.040	0.936	0.931	0.928	0.935	0.930	0.927
0.050	0.929	0.923	0.920	0.928	0.922	0.919
0.060	0.923	0.916	0.912	0.922	0.915	0.911
0.070	0.917	0.909	0.904	0.917	0.909	0.904
0.080	0.912	0.902	0.897	0.913	0.903	0.898
0.090	0.907	0.896	0.890	0.908	0.897	0.892
0.100	0.902	0.890	0.884	0.905	0.892	0.886

No existen en la bibliografía datos que permitan comparar los valores obtenidos en este estudio, salvo el trabajo de Boyd *et al.*²¹, quienes realizaron medidas de presión de vapor de disoluciones de cloruro de colina en un osmómetro. En la siguiente figura se muestran los valores obtenidos en este trabajo junto con los datos experimentales calculados por estos investigadores.

Figura VIII.6

Coefficiente osmótico versus concentración para las disoluciones de los tres cationes estudiados a 25 °C



Como se puede comprobar, la concordancia con los resultados obtenidos a partir de medidas realizadas con el electrodo ISE es totalmente satisfactoria.

Se puede concluir, por tanto, que los electrodos selectivos de iones en cuya membrana se incluyen ciclodextrinas como ionóforos posibilita la detección de diferentes tipos de iones amonio sustituidos, permitiendo el cálculo de los coeficientes de actividad de estas disoluciones.

VIII.4. Bibliografía

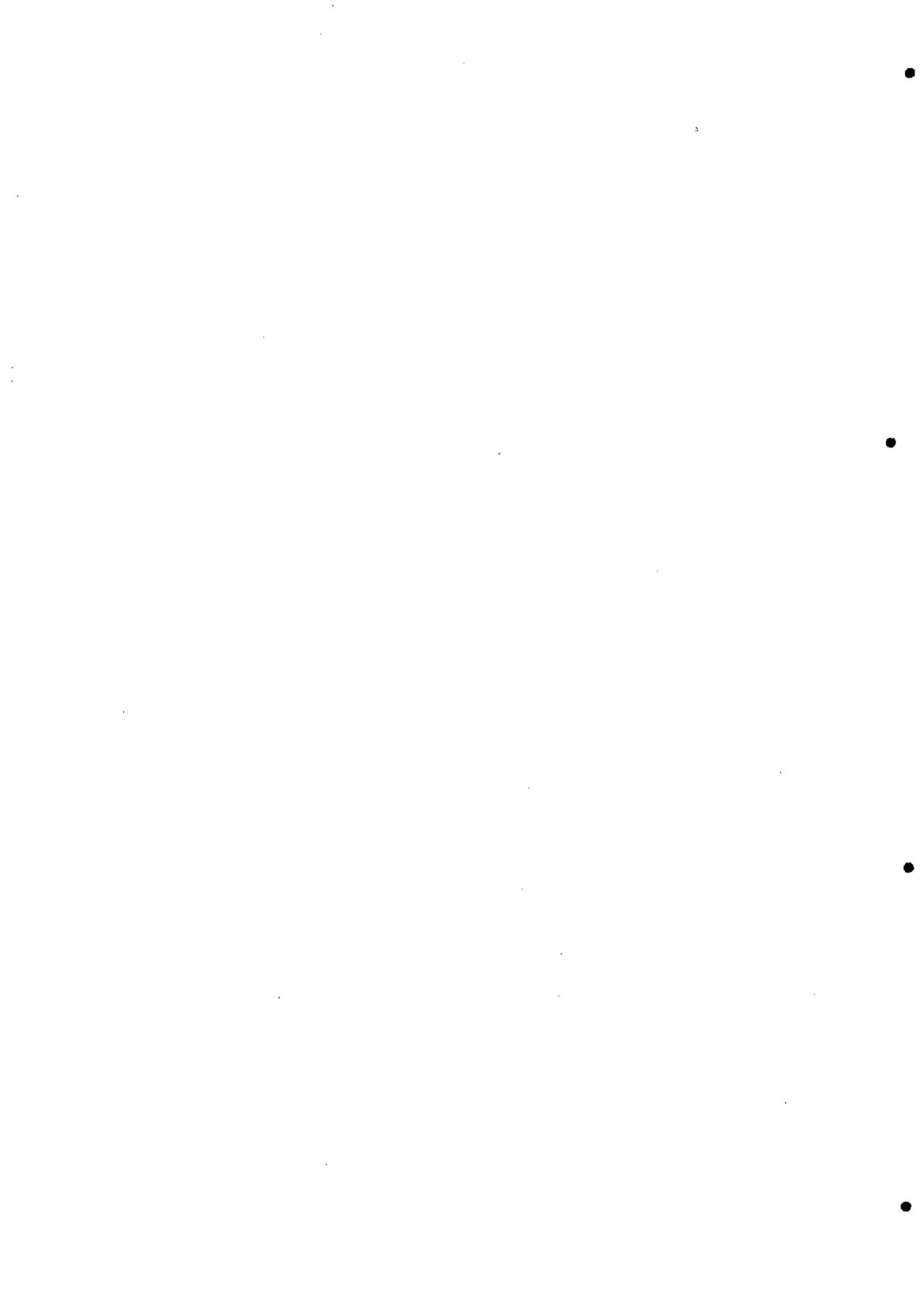
- 1 Levine, I. N. *Físicoquímica*; 4 ed.; McGraw-Hill: Madrid, 1996; Vol. 2.
- 2 Covington, A. K. *Ion-selective electrode methodology*; CRC Press: Boca Raton, Fla., 1979.

- 3 Parker, D.; Kataký, R.; Kelly, P. M.; Palmer, S. *Pure & Appl. Chem.* **1996**, *68(6)*, 1219-1223.
- 4 Parker, D.; Kataký, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997(2)**, 141-145.
- 5 Kataký, R.; Bates, P. S.; Parker, D. *Analyst* **1992**, *117*, 1313-1317.
- 6 Kataký, R.; Palmer, S. *Electroanalysis* **1996**, *8(6)*, 585-590.
- 7 Kataký, R.; Parker, D.; Kelly, P. M. *Scand. J. Clin. Lab. Invest.* **1995**, *55*, 409-419.
- 8 Kataký, R.; Palmer, S.; Parker, D.; Spurling, D. *Electroanalysis* **1997**, *9(16)*, 1267-1272.
- 9 Kelly, P. M.; Kataký, R.; Parker, D.; Patti, A. F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 1955-1963.
- 10 Bates, P. S.; Kataký, R.; Parker, D. *Analyst* **1994**, *119*, 181-186.
- 11 Bates, P. S.; Kataký, R.; Parker, D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 669-675.
- 12 Bates, R. G. *Determination of pH; theory and practice*; 2d ed.; Wiley: New York, 1973.
- 13 Ives, D. J. G.; Janz, G. J. *Reference electrodes, theory and practice*; Academic Press: New York, 1961.
- 14 Berry, R. S.; Rice, S. A.; Ross, J. *Physical chemistry*; Wiley: New York, 1980.
- 15 Guggenheim, E. A.; Turgeon, J. C. *Trans. Faraday Soc.* **1955**, *51*, 747-761.
- 16 Scatchard, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2636-2642.
- 17 Pitzer, K. S. *Activity coefficients in electrolyte solutions*; 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, 1991.
- 18 Covington, A. K.; Prue, J. E. *J. Chem. Soc.* **1955**, 3696-3700.

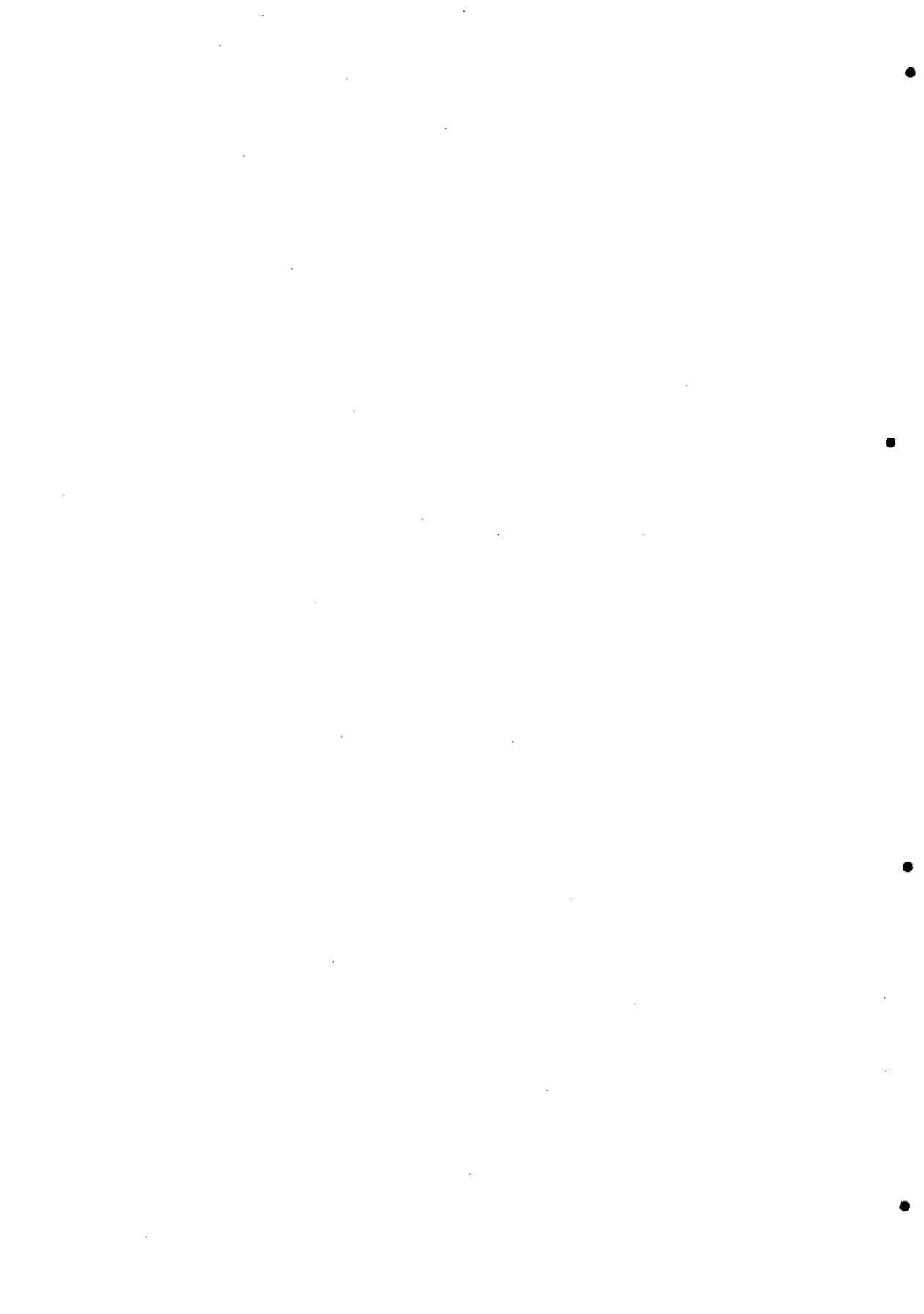
19 Robinson, R. A.; Stokes, R. H. *Electrolyte solutions, the measurement and interpretation of conductance, chemical potential, and diffusion in solutions of simple electrolytes*; 2d ed.; Butterworths Scientific Publications: London, 1959.

20 Pytkowicz, R. M. *Activity coefficients in electrolyte solutions*; CRC Press: West Palm Beach, Fla., 1979.

21 Boyd, G. E.; Schwarz, A.; Lindenbaum, S. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*(3), 821-825.



IX. Conclusiones



1. Se han determinado las constantes de protonación de los ácidos benzoico, 2-clorobenzoico, 3-nitrobenzoico, acético, cloroacético y fenilacético en KNO_3 a distintas fuerzas iónicas y a 25 °C, utilizando el método potenciométrico con electrodo de vidrio. Los valores de pK^* vs. fuerza iónica fueron ajustados usando las ecuaciones de Pitzer, tanto para los mencionados ácidos, como para otros cuyos datos se han tomado de la bibliografía. Del análisis efectuado se constata que los parámetros que implican la interacción ácido-electrolito presentan aproximadamente el mismo valor para la misma sal independientemente del ácido carboxílico. Esta tendencia permite proponer una ecuación media para representar el comportamiento de un ácido carboxílico en diferentes medios salinos.

2. Se ha realizado una estimación del tamaño de las especies implicadas en el equilibrio de ionización del ácido benzoico en KNO_3 , NaCl y KCl mediante la aplicación de la teoría MSA lo que ha supuesto demostrar que esta teoría se puede aplicar a la descripción de propiedades termodinámicas de equilibrios de disociación en electrolitos sencillos 1:1 siempre y cuando se utilice la versión no restringida de la teoría, que supone emplear diferentes tamaños para los distintos iones en disolución.

3. Se ha llevado a cabo un análisis crítico y un cálculo preciso de los coeficientes salting de los siguientes ácidos: acético, benzoico, orto, meta, para-clorobenzoico, orto, meta y para-hidroxibenzoico en varios medios salinos, así como un estudio sistemático en términos de molalidad y molaridad. Se efectuó una corrección debido a la autodisociación empleando las ecuaciones de Pitzer; dicha corrección sólo fue necesaria cuando no se añade carboxilato

a la disolución de ácido. Los resultados obtenidos muestran que prácticamente en todos los medios los ácidos presentan un coeficiente salting positivo, lo que se traduce en una disminución de la solubilidad de los mismos por adición de una sal.

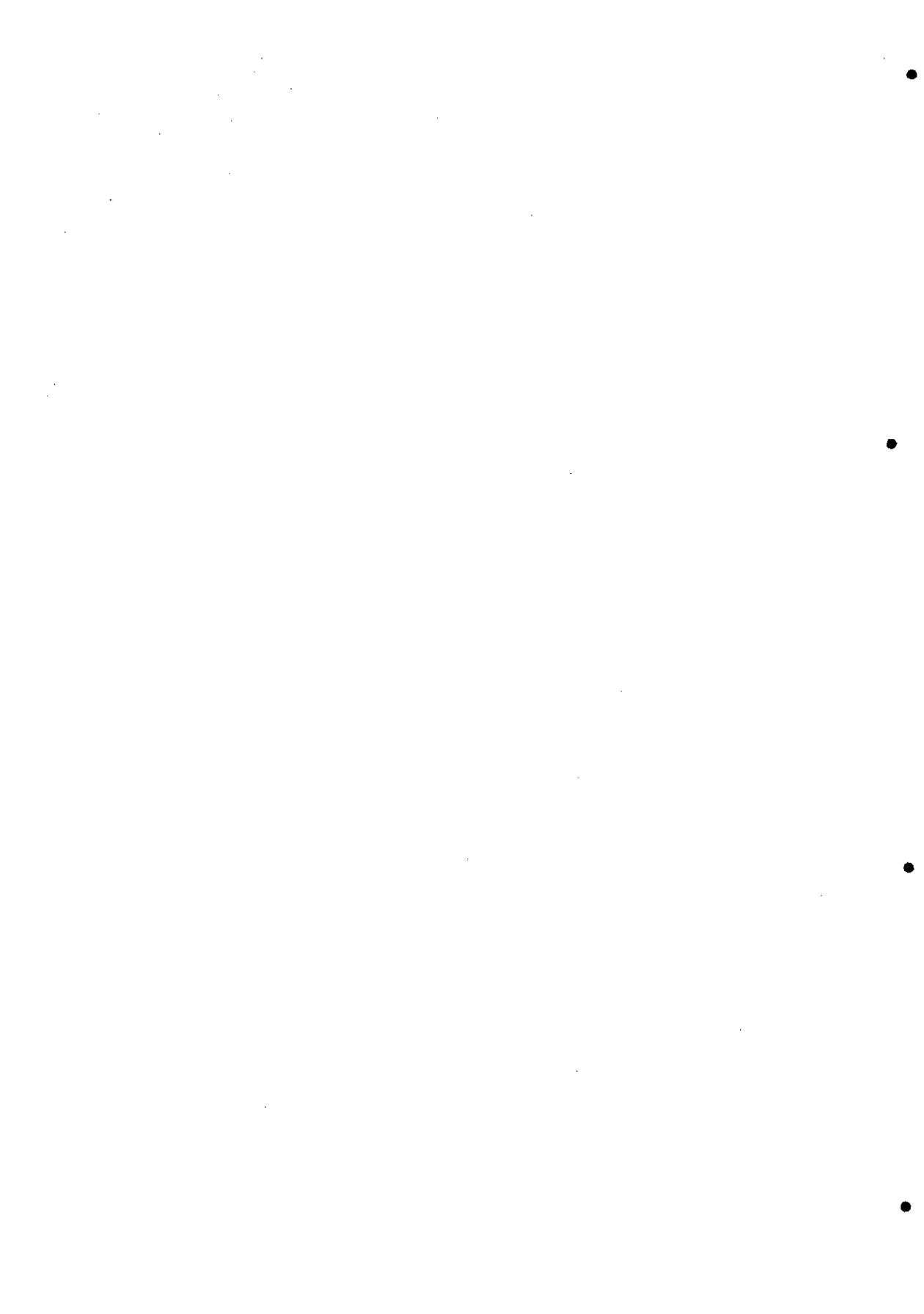
4. Se ha puesto a punto un sistema potenciométrico experimental con electrodo de hidrógeno y se ha aplicado a la determinación del pH de una sustancia propuesta como estándar de pH hace muchos años, el tetraoxalato potásico dihidratado, sobre el que casi no existen datos experimentales. Se han empleado en dicha estimación los modelos de Guggenheim y Pitzer, siendo este último el que permite un mejor ajuste de los resultados experimentales. Además se ha utilizado el electrodo de hidrógeno en la determinación de constantes de equilibrio de dos aminoácidos, siguiendo un procedimiento análogo al empleado en el electrodo de vidrio.

5. Se ha analizado críticamente la respuesta del electrodo de hidrógeno y se ha comparado con el comportamiento de electrodos de vidrio. Por un lado el análisis de la bibliografía muestra que es difícil encontrar datos experimentales del electrodo de hidrógeno que muestren una pendiente teórica, normalmente aceptada "a priori" y en este sentido muestran errores similares al electrodo de vidrio; por otro lado, se ha comprobado que los resultados obtenidos con electrodo de vidrio y electrodo de hidrógeno resultan coincidentes al considerar la respuesta experimental obtenida.

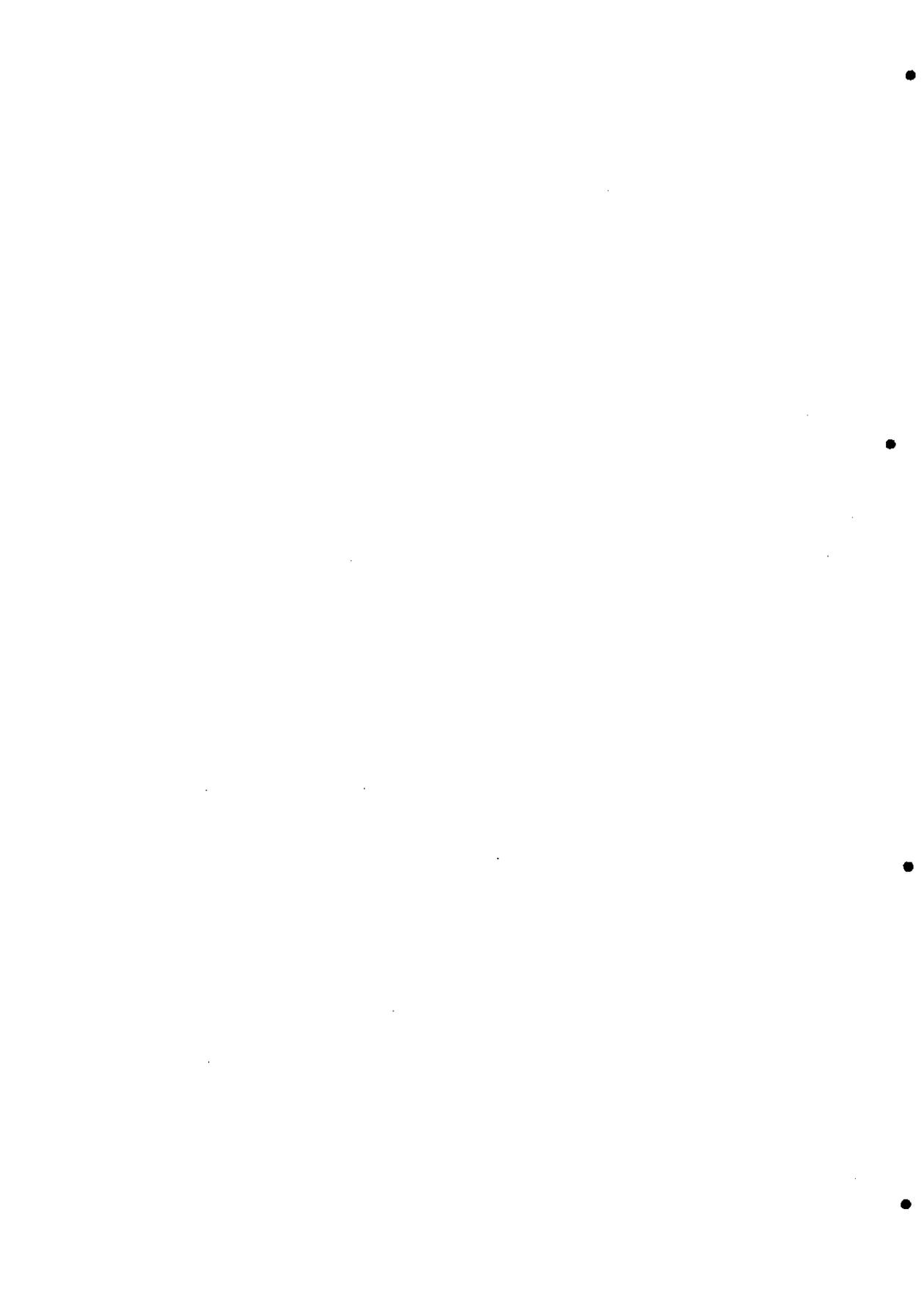
6. Un aspecto de especial interés asociado al análisis de errores efectuado se centra en la estimación del pK del agua. En particular la coincidencia observada para la dependencia del pK_w con el volumen final de la valoración, entre datos experimentales y

simulados, permite concluir que la obtención de valores fiables para el pK_w exige utilizar datos experimentales de valoraciones hasta concentraciones relativamente altas de ion hidroxilo valorante.

7. Se ha construido y ensayado un electrodo selectivo de iones en cuya membrana se incluyen ciclodextrinas como ionóforos, lo que posibilita la detección de diferentes tipos de iones amonio sustituidos, permitiendo el cálculo de los coeficientes de actividad de estas disoluciones.



X. Apéndices



X.1. Resultados de los calibrados de los electrodos de vidrio

En las siguientes tablas se muestran los valores obtenidos para los calibrados realizados con los electrodos empleados en esta memoria. c es la concentración molar de electrolito soporte, nitrato potásico en todos los casos salvo para la última tabla donde el electrolito soporte empleado fue el cloruro potásico, y p representa la pendiente de Nernst. E' es el potencial formal del electrodo y r el coeficiente de correlación del ajuste.

c (mol·dm ⁻³)	E' (mV)	p (mV)	r	Fecha
0.1	371.46	-58.96	-0.99999	4/VII/96
0.1	372.64	-59.75	-0.99999	4/VII/96
0.1	371.84	-59.16	-0.99999	5/VII/96
0.1	371.89	-58.99	-0.99999	5/VII/96
0.1	372.35	-59.17	-0.99999	5/VII/96
0.1	379.28	-58.68	-0.99999	6/II/97
0.1	379.80	-58.56	-0.99998	7/II/97
0.1	381.33	-58.46	-0.99998	12/II/97
0.1	379.86	-58.90	-0.99999	17/II/97
0.1	380.25	-59.02	-0.99997	28/II/97
0.3	372.02	-59.52	-0.99999	14/VI/96
0.3	371.06	-59.05	-0.99999	14/VI/96
0.3	371.94	-59.34	-0.99999	14/VI/96
0.3	371.18	-59.02	-0.99999	14/VI/96
0.3	370.65	-59.16	-0.99999	1/VII/96
0.3	365.90	-58.68	-0.99998	10/II/97
0.3	366.83	-58.84	-0.99997	10/II/97

c (mol·dm ⁻³)	E' (mV)	p (mV)	r	Fecha
0.3	367.61	-59.16	-0.99998	10/II/97
0.3	368.56	-58.58	-0.99999	17/II/97
0.3	368.77	-58.82	-0.99998	17/II/97
0.3	368.64	-58.78	-0.99998	17/II/97
0.3	368.77	-58.83	-0.99999	17/II/97
0.3	379.03	-58.76	-0.99999	6/III/97
0.3	379.69	-58.87	-0.99999	7/III/97
0.3	380.89	-58.91	-0.99999	12/III/97
0.3	380.27	-59.16	-0.99999	18/III/97
0.5	372.61	-59.74	-0.99994	17/VI/96
0.5	371.26	-59.14	-0.99999	17/VI/96
0.5	371.15	-59.14	-0.99999	17/VI/96
0.5	371.50	-59.27	-0.99999	17/VI/96
0.5	364.44	-59.14	-0.99999	15/I/97
0.5	364.16	-58.89	-0.99999	15/I/97
0.5	364.51	-58.92	-0.99997	16/I/97
0.5	363.83	-58.74	-0.99999	16/I/97
0.5	364.15	-58.89	-0.99999	16/I/97
0.5	369.42	-58.56	-0.99997	27/I/97
0.5	369.03	-58.64	-0.99998	27/I/97
0.5	369.81	-59.02	-0.99997	27/I/97
0.5	369.30	-58.71	-0.99999	27/I/97
0.5	379.62	-58.87	-0.99999	6/III/97
0.5	380.67	-58.93	-0.99999	7/III/97
0.5	381.02	-58.85	-0.99999	12/III/97
0.5	379.95	-58.94	-0.99998	17/III/97
0.7	372.92	-59.45	-0.99999	18/VI/96
0.7	371.52	-58.78	-0.99999	18/VI/96
0.7	371.92	-59.07	-0.99998	18/VI/96
0.7	371.34	-59.04	-0.99999	1/VII/96
0.7	368.82	-58.52	-0.99999	13/II/97
0.7	370.41	-59.30	-0.99999	13/II/97
0.7	382.55	-59.02	-0.99998	13/III/97
0.7	381.44	-58.83	-0.99999	13/III/97
0.7	380.52	-58.51	-0.99999	13/III/97
0.7	380.84	-58.92	-0.99999	17/III/97
0.9	373.57	-59.46	-0.99999	19/VI/96
0.9	373.20	-59.22	-0.99999	19/VI/96
0.9	373.58	-59.42	-0.99998	19/VI/96
0.9	373.44	-59.26	-0.99999	20/VI/96
0.9	373.66	-59.34	-0.99999	20/VI/96
0.9	373.86	-59.42	-0.99999	26/VI/96
0.9	373.13	-59.15	-0.99999	26/VI/96

c (mol·dm ⁻³)	E' (mV)	p (mV)	r	Fecha
0.9	372.14	-59.14	-0.99999	1/VII/96
0.9	370.62	-59.06	-0.99999	20/I/97
0.9	370.65	-59.09	-0.99999	20/I/97
0.9	369.98	-58.83	-0.99998	20/I/97
0.9	370.63	-59.13	-0.99999	20/I/97
0.9	369.83	-58.58	-0.99994	21/I/97
0.9	381.14	-59.04	-0.99999	6/II/97
0.9	381.55	-58.88	-0.99998	7/II/97
0.9	382.17	-58.71	-0.99999	12/II/97
0.9	381.50	-58.88	-0.99999	18/II/97
1.1	373.25	-59.11	-0.99999	24/VI/96
1.1	372.50	-58.78	-0.99999	24/VI/96
1.1	374.62	-59.53	-0.99999	25/VI/96
1.1	373.76	-59.14	-0.99999	25/VI/96
1.1	373.20	-59.00	-0.99999	25/VI/96
1.1	372.43	-58.89	-0.99999	1/VII/96
1.1	370.21	-58.42	-0.99998	23/I/97
1.1	371.77	-59.07	-0.99998	23/I/97
1.1	371.25	-58.78	-0.99998	24/I/97
1.1	371.07	-58.85	-0.99999	24/I/97
1.1	382.67	-59.28	-0.99999	6/II/97
1.1	383.49	-59.38	-0.99999	7/II/97
1.1	383.10	-58.91	-0.99999	12/II/97
1.1	383.16	-59.30	-0.99999	18/II/97
1.3	384.14	-59.04	-0.99999	13/II/97
1.3	385.31	-59.15	-0.99998	13/II/97
1.3	384.75	-59.08	-0.99999	13/II/97
1.3	383.61	-59.01	-0.99998	18/II/97
1.3	383.28	-58.83	-0.99999	19/II/97
1.3	383.66	-59.09	-0.99999	19/II/97
1.3	383.94	-59.22	-0.99999	26/II/97
1.3	382.10	-59.48	-0.99999	17/III/97
1.3	380.64	-59.01	-0.99999	17/III/97
1.3	381.24	-59.24	-0.99999	17/III/97
1.5	375.45	-59.20	-0.99999	2/VI/96
1.5	375.22	-59.10	-0.99999	2/VI/96
1.5	375.23	-59.11	-0.99999	3/VI/96
1.5	375.29	-59.11	-0.99999	3/VI/96
1.5	374.94	-58.74	-0.99999	5/VI/96
1.5	383.64	-58.75	-0.99999	6/II/97
1.5	384.27	-59.07	-0.99999	7/II/97
1.5	384.45	-58.68	-0.99999	13/II/97
1.5	384.09	-59.04	-0.99998	18/II/97

c (mol·dm ⁻³)	E' (mV)	p (mV)	r	Fecha
0.1	358.01	-58.80	-0.99998	19/II/98
0.1	358.98	-58.76	-0.99998	9/III/98
0.1	359.10	-58.65	-0.99998	11/III/98
0.3	358.87	-58.92	-0.99997	16/II/98
0.3	359.63	-59.23	-0.99999	16/II/98
0.3	357.71	-58.80	-0.99993	18/II/98
0.3	358.74	-59.39	-0.99998	20/II/98
0.3	358.43	-58.98	-0.99994	5/III/98
0.3	360.19	-59.37	-0.99998	11/III/98
0.5	359.41	-58.96	-0.99994	16/II/98
0.5	358.37	-58.83	-0.99996	18/II/98
0.5	359.11	-59.20	-0.99996	19/II/98
0.5	358.48	-59.10	-0.99996	25/II/98
0.5	358.50	-58.41	-0.99998	10/III/98
0.7	360.23	-59.09	-0.99997	16/II/98
0.7	361.09	-59.39	-0.99997	16/II/98
0.7	359.09	-58.64	-0.99996	17/II/98
0.7	359.92	-58.94	-0.99993	10/III/98
0.9	361.12	-59.28	-0.99997	17/II/98
0.9	361.21	-59.21	-0.99997	9/III/98
0.9	360.82	-58.87	-0.99997	12/III/98
1.1	361.11	-59.10	-0.99997	18/II/98
1.1	360.74	-59.03	-0.99996	19/II/98
1.1	362.56	-59.52	-0.99996	9/III/98
1.3	362.76	-59.27	-0.99997	17/II/98
1.3	362.77	-59.59	-0.99998	19/II/98
1.3	362.57	-59.15	-0.99997	10/III/98
1.5	363.02	-59.11	-0.99996	17/II/98
1.5	361.82	-58.92	-0.99996	27/II/98
1.5	361.75	-58.87	-0.99988	2/III/98
1.5	364.03	-59.39	-0.99996	11/III/98
0.1	361.82	-58.82	-0.99999	12/V/98
0.1	362.06	-58.93	-0.99999	13/V/98
0.1	361.18	-58.68	-0.99997	15/V/98
0.1	362.29	-59.18	-0.99999	19/V/98
0.3	360.87	-58.45	-0.99998	11/V/98
0.3	361.80	-58.99	-0.99996	14/V/98
0.3	361.28	-58.75	-0.99998	15/V/98
0.3	362.29	-59.09	-0.99999	19/V/98
0.3	362.71	-59.26	-0.99999	20/V/98
0.5	361.37	-58.22	-0.99998	11/V/98
0.5	362.51	-58.92	-0.99999	13/V/98
0.5	365.38	-58.68	-0.99999	15/V/98

c (mol·dm ⁻³)	E' (mV)	p (mV)	r	Fecha
0.5	362.25	-58.88	-0.99999	18/V/98
0.5	362.89	-59.10	-0.99998	20/V/98
0.7	362.63	-58.57	-0.99999	11/V/98
0.7	363.02	-58.87	-0.99999	14/V/98
0.7	363.11	-58.89	-0.99999	14/V/98
0.7	362.98	-58.85	-0.99999	19/V/98
0.9	364.57	-59.15	-0.99995	11/V/98
0.9	363.62	-58.79	-0.99999	13/V/98
0.9	364.20	-59.05	-0.99999	18/V/98
0.9	364.41	-59.10	-0.99999	20/V/98
1.1	364.19	-58.45	-0.99997	12/V/98
1.1	365.37	-59.00	-0.99999	14/V/98
1.1	365.30	-59.05	-0.99999	15/V/98
1.1	365.46	-59.08	-0.99999	19/V/98
1.3	366.42	-59.04	-0.99999	12/V/98
1.3	365.49	-58.68	-0.99998	14/V/98
1.3	366.56	-59.15	-0.99999	15/V/98
1.3	365.39	-58.62	-0.99999	20/V/98
1.5	367.97	-59.25	-0.99999	12/V/98
1.5	366.68	-58.70	-0.99997	13/V/98
1.5	366.37	-58.63	-0.99999	18/V/98
1.5	366.78	-58.77	-0.99998	18/V/98
0.1	362.94	-59.10	-0.99999	23/VI/98
0.1	363.00	-59.15	-0.99999	24/VI/98
0.1	363.32	-59.29	-0.99997	25/VI/98
0.1	363.55	-59.30	-0.99998	30/VI/98
0.3	363.53	-59.35	-0.99998	10/VI/98
0.3	362.40	-58.90	-0.99998	11/VI/98
0.3	362.98	-59.15	-0.99999	12/VI/98
0.3	363.31	-59.17	-0.99998	16/VI/98
0.5	363.76	-59.12	-0.99999	18/VI/98
0.5	364.31	-59.35	-0.99999	19/VI/98
0.5	364.39	-59.55	-0.99999	23/VI/98
0.7	364.51	-59.24	-0.99999	10/VI/98
0.7	363.90	-59.98	-0.99999	11/VI/98
0.7	364.09	-58.98	-0.99999	11/VI/98
0.7	364.02	-59.03	-0.99998	15/VI/98
0.7	365.00	-59.33	-0.99999	17/VI/98
0.9	365.63	-59.24	-0.99999	10/VI/98
0.9	364.94	-58.99	-0.99999	11/VI/98
0.9	365.32	-59.11	-0.99999	11/VI/98
0.9	365.16	-59.07	-0.99999	12/VI/98
0.9	365.48	-59.24	-0.99998	15/VI/98

c (mol·dm ⁻³)	E' (mV)	p (mV)	r	Fecha
0.9	365.73	-59.16	-0.99999	17/VI/98
1.1	367.04	-59.55	-0.99998	24/VI/98
1.1	366.72	-59.40	-0.99999	25/VI/98
1.1	366.57	-59.31	-0.99999	29/VI/98
1.1	366.86	-59.35	-0.99999	1/VII/98
1.3	367.86	-59.28	-0.99999	18/VI/98
1.3	368.31	-59.51	-0.99999	19/VI/98
1.3	368.76	-59.83	-0.99998	22/VI/98
1.5	369.15	-59.40	-0.99999	2/VII/98
1.5	368.45	-59.08	-0.99999	3/VII/98
1.5	368.89	-59.30	-0.99999	6/VII/98
1.5	369.04	-59.33	-0.99999	7/VII/98

c (mol·dm ⁻³)	E' (mV)	p (mV)	r	Fecha
0.1	390.21	-58.74	-1.00000	27/IX/99
0.1	390.43	-58.79	-1.00000	28/IX/99
0.1	391.30	-58.91	-1.00000	28/IX/99
0.1	391.05	-58.76	-1.00000	4/X/99
0.3	389.50	-58.95	-0.99999	27/IX/99
0.3	389.72	-59.07	-0.99999	27/IX/99
0.3	389.86	-59.03	-1.00000	28/IX/99
0.3	389.70	-58.76	-0.99999	6/X/99
0.3	389.36	-58.70	-0.99999	11/X/99
0.5	389.33	-58.62	-1.00000	29/IX/99
0.5	389.91	-58.93	-1.00000	30/IX/99
0.5	389.99	-58.72	-1.00000	30/IX/99
0.5	390.17	-58.90	-1.00000	6/X/99
0.7	389.89	-58.72	-0.99999	27/IX/99
0.7	391.04	-59.10	-1.00000	27/IX/99
0.7	390.49	-58.87	-0.99999	28/IX/99
0.7	391.32	-59.03	-1.00000	6/X/99
0.9	391.25	-58.94	-1.00000	29/IX/99
0.9	391.33	-58.94	-1.00000	29/IX/99
0.9	391.55	-58.78	-0.99999	30/IX/99
0.9	391.89	-58.88	-1.00000	4/X/99
0.9	391.89	-58.99	-1.00000	11/X/99
1.1	393.05	-58.83	-0.99999	30/IX/99
1.1	392.94	-58.89	-1.00000	30/IX/99
1.1	392.83	-59.02	-1.00000	1/X/99
1.1	392.94	-58.81	-1.00000	5/X/99

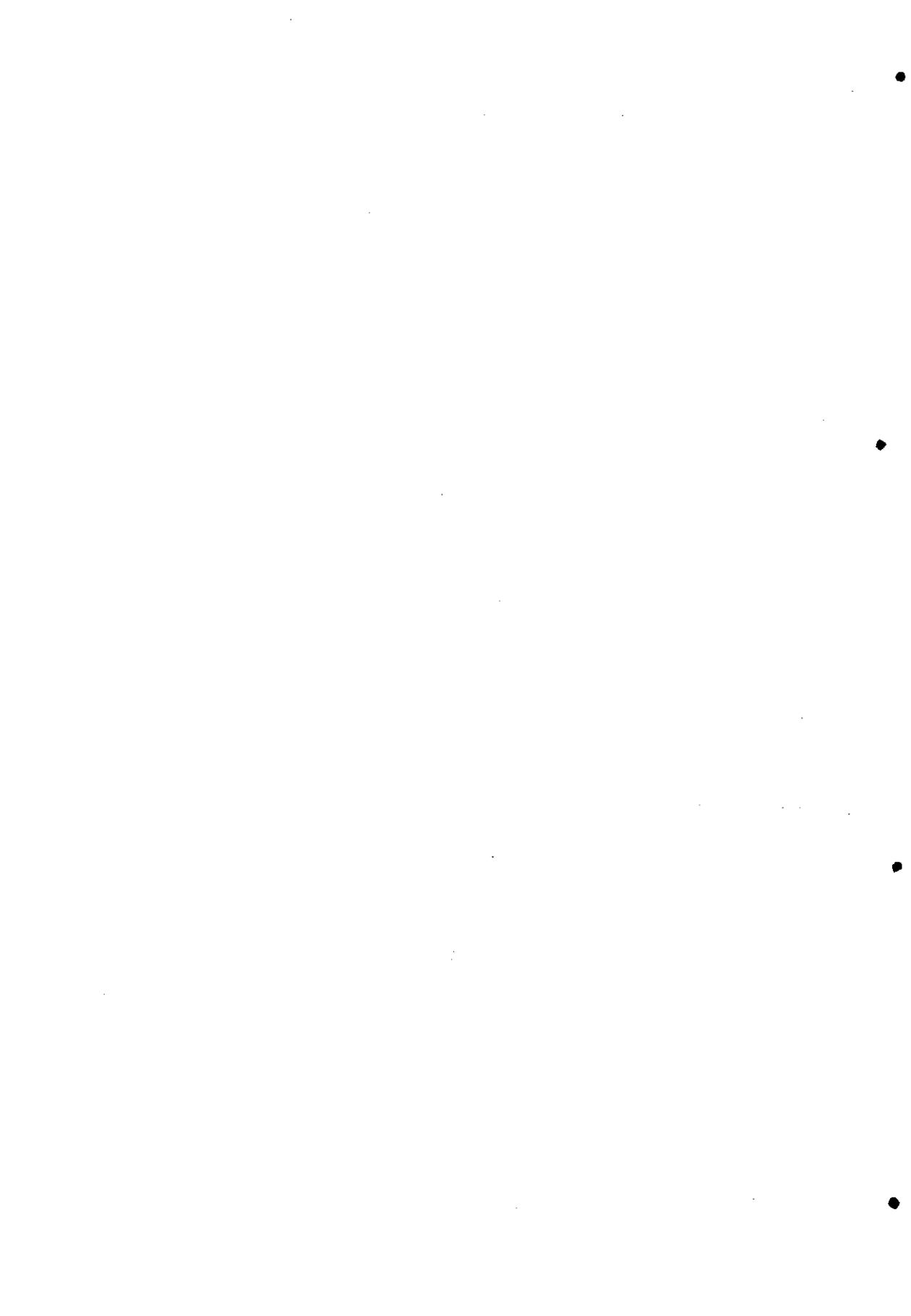
X.2. Resultados obtenidos con el electrodo de hidrógeno

En la siguiente tabla se muestran los valores de potencial obtenidos utilizando el electrodo de hidrógeno. Las medidas fueron efectuadas en células que contenían una disolución $0.05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ de tetraoxalato potásico dihidratado, y diferentes concentraciones de cloruro potásico. Los valores de potencial se encuentran corregidos respecto a 101325 Pa .

<i>KCl</i> ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	<i>E</i> (mV)	<i>Presión</i> (hPa)	<i>Fecha</i>
0.00275	477.80	1012.4	16/III/99
0.00275	477.85	1012.4	16/III/99
0.00308	476.08	993.7	25/III/99
0.00308	475.65	993.7	25/III/99
0.00619	457.13	1012.4	16/III/99
0.00619	457.29	1012.4	16/III/99
0.00754	452.00	1017.7	1/III/99
0.00754	452.59	1017.7	1/III/99
0.00761	452.45	1011.7	2/III/99
0.00761	453.07	1011.7	2/III/99
0.00761	452.52	1011.7	2/III/99
0.01564	433.76	993.7	25/III/99
0.01564	434.00	993.7	25/III/99
0.01677	432.13	993.9	24/III/99
0.01677	432.28	993.9	24/III/99
0.02919	417.24	1013.5	18/III/99
0.02919	417.49	1013.5	18/III/99
0.02935	417.22	1011.4	15/III/99
0.02935	417.35	1011.4	15/III/99
0.03501	412.74	998.5	3/III/99

<i>KCl (mol·kg⁻¹)</i>	<i>E (mV)</i>	<i>Presión (hPa)</i>	<i>Fecha</i>
0.03501	413.01	998.5	3/III/99
0.03501	413.26	998.5	3/III/99
0.03608	413.18	993.9	12/III/99
0.03608	413.16	993.9	12/III/99
0.03931	410.39	1018.2	22/II/99
0.03931	410.22	1018.2	22/II/99
0.0601	398.92	993.9	11/III/99
0.0601	399.39	993.9	11/III/99
0.07677	392.96	997.3	4/III/99
0.07677	393.51	997.3	4/III/99
0.07677	393.26	997.3	4/III/99
0.1542	375.86	1002.2	5/III/99
0.1542	376.20	1002.2	5/III/99
0.1567	375.84	1006.3	23/III/99
0.1567	375.98	1006.3	23/III/99
0.20033	369.73	991.1	8/III/99
0.20033	370.05	991.1	8/III/99
0.20033	370.12	991.1	8/III/99
0.31759	359.00	1011.6	22/III/99
0.31759	359.23	1011.6	22/III/99
0.3454	356.65	1009.9	16/III/99
0.3454	356.74	1009.9	16/III/99
0.37964	354.64	1010.9	17/III/99
0.37964	353.87	1010.9	17/III/99
0.38267	353.17	1018.9	6/IV/99
0.38558	353.54	1000.5	23/III/99
0.38558	353.38	1000.5	23/III/99
0.38635	353.14	992.7	25/III/99
0.38635	353.15	992.7	25/III/99
0.40902	352.85	987.9	10/III/99
0.44468	350.72	989.0	10/III/99
0.44468	350.68	989.0	10/III/99
0.44946	349.64	1006.3	23/III/99
0.44946	350.28	1006.3	23/III/99
0.57445	344.36	987.9	10/III/99
0.57445	344.25	987.9	10/III/99
0.67762	339.95	989.0	10/III/99
0.67762	339.59	989.0	10/III/99
0.75467	337.05	993.9	11/III/99
0.75467	336.99	993.9	11/III/99
0.88293	332.73	1018.9	6/IV/99
0.91233	331.66	1012.3	18/III/99
0.91451	331.69	1011.6	22/III/99

<i>KCl (mol·kg⁻¹)</i>	<i>E (mV)</i>	<i>Presión (hPa)</i>	<i>Fecha</i>
0.91451	331.92	1011.6	22/III/99
0.94777	330.39	1002.1	26/III/99
0.94777	330.13	1002.1	26/III/99
1.12984	326.47	1009.9	16/III/99
1.12984	326.28	1009.9	16/III/99
1.15035	325.69	1003.9	29/III/99
1.15035	325.88	1003.9	29/III/99
1.15449	325.01	1003.9	29/III/99
1.15449	325.67	1003.9	29/III/99



X.3. Resolución de una ecuación cúbica

En el capítulo II, el análisis de la dependencia de la posición del mínimo con los parámetros que aparecen en la función de ajuste dio lugar a la obtención de una ecuación de orden 3. Aunque la resolución de ecuaciones de orden superior a dos suele realizarse mediante cálculos iterativos, como por ejemplo el método de Newton-Raphson, en las ecuaciones de ordenes menores (3 y 4) es posible efectuar la resolución analítica de las mismas. En concreto, para una ecuación cúbica del tipo:

$$x^3 + a_2x^2 + a_1x + a_0 = 0 \quad (\text{VII.1})$$

las soluciones de dicha ecuación vienen dadas por las siguientes expresiones:

$$x_1 = s_1 + s_2 - \frac{a_2}{3} \quad (\text{VII.2})$$

$$x_2 = -\frac{1}{2}(s_1 + s_2) - \frac{a_2}{3} + \frac{i\sqrt{3}}{2}(s_1 - s_2) \quad (\text{VII.3})$$

$$x_3 = -\frac{1}{2}(s_1 + s_2) - \frac{a_2}{3} - \frac{i\sqrt{3}}{2}(s_1 - s_2) \quad (\text{VII.4})$$

donde:

$$s_1 = \sqrt[3]{r + \sqrt{q^3 + r^2}} \quad (\text{VII.5})$$

$$s_2 = \sqrt[3]{r - \sqrt{q^3 + r^2}} \quad (\text{VII.6})$$

$$q = \frac{1}{3}a_1 - \frac{1}{9}a_2^2 \quad (\text{VII.7})$$

$$q = \frac{1}{3}a_1 - \frac{1}{9}a_2^2 \quad (\text{VII.8})$$

$$r = \frac{1}{6}(a_1a_2 - 3a_0) - \frac{1}{27}a_2^3 \quad (\text{VII.9})$$

Teniendo en cuenta que la ecuación a resolver fue:

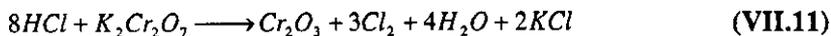
$$(\sqrt{I})^3 + \frac{2}{C}(\sqrt{I})^2 + \frac{1}{B}\sqrt{I} - \frac{A}{C^2B} = 0 \quad (\text{VII.10})$$

un sencillo programa en BASIC permite obtener la solución de la ecuación para diferentes valores de los parámetros C y B . Las raíces para la ecuación (VII.10) conducen a la superficie de fuerza iónica representada en el capítulo II, figura II.11.

X.4. Ácido clorhídrico de punto de ebullición constante

El ácido clorhídrico de punto de ebullición constante se trata de un azeótropo de cloruro de hidrógeno y agua de elevada pureza y cuya concentración se puede saber si se conoce la presión a la cual se ha efectuado la destilación. Dado que esta disolución de ácido clorhídrico se utilizó tanto para preparar diferentes disoluciones empleadas en las células Harned para el electrodo de hidrógeno como para preparar la disolución de ácido clorhídrico donde se efectúa la hidrólisis de los electrodos de plata para obtener los electrodos de plata/cloruro de plata, se realizó un burbujeo de cloro gaseoso en la disolución de ácido clorhídrico para eliminar trazas de bromuros. Como es sabido, el bromuro es una de las interferencias que afectan al electrodo de Ag/AgCl, por lo que es muy importante evitar su presencia en la disolución.

La corriente de cloro se generó mediante goteo de una disolución concentrada de ácido clorhídrico Suprapur sobre dicromato potásico:



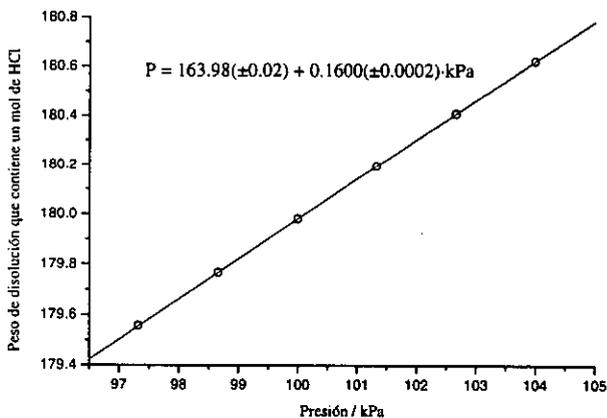
El cloro desprendido pasa a través de dos disoluciones de lavado, una primera de agua y otra de ácido sulfúrico, y se hace burbujear en una disolución de ácido clorhídrico Suprapur, previamente diluido con agua destilada.

Una vez conocida la presión a la cual se obtuvo la fracción media de la destilación, es posible conocer la concentración de la misma, ya que en la

bibliografía se encuentra tabulada la dependencia de la concentración con la presión de destilación, siendo la que aparece recogida en la siguiente tabla:

<i>Presión (Pa)</i>	<i>Peso de disolución, pesado al aire, que contiene 36.47 g de HCl (g)</i>
103991	180.621
102658	180.407
101325	180.193
99992	179.979
98659	179.766
97325	179.555

Un ajuste lineal de los datos permite calcular la concentración a la presión de destilación.



UNIVERSIDADE DA CORUÑA
Servicio de Bibliotecas



1700744192