

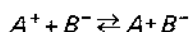
ASSOCIACIÓ IÒNICA EN DISSOLUCIONS DE CLORUR DE LITI EN MESCLES 1-PROPANOL-AIGUA

J.M. COSTA I J. MIRÓ

COLLEGI UNIVERSITARI DE GIRONA. DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA. U.A.B.

I. INTRODUCCIÓ

Hom admet que els electròlits forts, en medis de baixa constant dielèctrica, encara que es dissociïn, es congrien formant parells d'ions de signe de càrrega contrari, segons un procés que podem esquematitzar per l'equilibri



Aquesta associació modifica el comportament de les dissolucions, com revelen els estudis conductimètrics (1, 2). Bjerrum i, més tard, Fuoss, principalment, proposaren un tractament aproximat de la formació de parells d'ions i el consegüent càlcul de la constant d'associació dels ions, definida com

$$K_A = \frac{a_{A^+B^-}}{a_{A^+}a_{B^-}}$$

Els valors de les constants d'associació derivats experimentalment mostren una clara relació amb la constant dielèctrica macroscòpica del dissolvent, com ho preveia la teoria. Però, és precisament en la deducció del valor de les constants a partir dels experiments on es troben les dificultats d'assolir una formulació prou rigorosa. Han estat presentats diversos conjunts de mètodes i equacions sense obtenir-se encara una exacta concordància de resultats (2, 3), ja que intervenen paràmetres difícils d'avaluar minuciosament. Tanmateix, en el nostre treball hom es serveix d'un tractament groller, el de Bjerrum simplificat, vàlid només si els ions tenen igual valència, però que ja dona resultats interessants.

Hom ha realitzat l'estudi de la solvatació de l'ion liti en diversos medis hidro-alcohòlics de contingut d'aigua variable mitjançant mètodes polarogràfics, tot realitzant paral·lelament mesures viscosimètriques i conductimètriques (4, 5, 6). L'estudi conductimètric de dissolucions de clorur de liti en medi 1-propanol-aigua ha plantejat la qüestió de la formació de parells d'ions en el sistema, ja que en aquest cas les constants dielèctriques dels medis eren prou baixes, essent les inferiors de l'ordre de 20. A fi i efecte de conèixer millor el comportament de l'electròlit, ja que hom treballava també amb el producte de Walden, ha estat necessari considerar la conveniència de l'estudi de la formació de parells d'ions.

Com a punt de partida per a una comparació teòrica, hom pot servir-se, admetent la seva simplicitat, de la definició donada per Fuoss, és a dir

$$K_A = \frac{4.000 \pi N_A a^3 e b}{3 b}$$

expressant-ne les unitats segons el Sistema Internacional. En aquesta equació a és la distància de màxima aproximació (la suma dels radis iònics en el cas del clorur de liti), el terme b val

$$b = \frac{e_D^2}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_D a K T}$$

ja que l'electròlit és uni-univalent. Les constants restants tenen el significat habitual.

II. PART EXPERIMENTAL

Les mesures de conductivitat han estat realitzades mitjançant un conductímetre Radiometer CDM 3, el límit d'error del qual era del $\pm 0.3\%$. La cel·la de mesura era del tipus d'immersió Radiometer CDC 304, i la constant de cel·la valia $1.00 \cdot 10^{-2} \text{ m} \pm 10\%$.

El clorur de liti era de la casa Carlo Erba, reactiu per a l'anàlisi. La sal era desecada previament a 150°C i conservada després en un desecador fins a la seva utilització.

L'alcohol, 1-propanol, era de la casa Merck, reactiu per a l'anàlisi. Hom determinava el seu contingut d'aigua pel mètode de Karl Fischer.

L'aigua era aigua destil·lada en un aparell convencional.

Hom ha utilitzat un termostat de la casa Colora, combinat amb un criostat, Colora també, a fi i efecte de mantenir constant la temperatura dins un interval de $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

III. RESULTATS I DISCUSSIÓ

Hom ha estudiat dissolucions de clorur de liti, de concentracions compreses entre 10^{-1}M i 10^{-3}M , en mescles 1-propanol-aigua de composicions variables, a les temperatures de 15°C , 25°C i 35°C . A partir d'aquestes dades,

s'ha determinat gràficament la conductivitat equivalent límit del clorur de liti en els medis investigats. Els valors obtinguts són els representats en la figura 1, per a les temperatures de treball.

Hom pot veure que la conductivitat de la sal de liti augmenta amb la proporció d'aigua present a la dissolució; aquesta variació no és pas gaire important per a les dissolucions en les quals predomini l'alcohol, però l'increment esdevé molt més pronunciat quan la fracció molar d'aigua en el dissolvent assoleix un valor de l'ordre de 0.5.

A partir de mesures de viscositat (7), representades en la figura 2, i dels valors de la constant dielèctrica de les mescles (8), hom ha calculat, tot aplicant l'equació d'Onsager, els valors dels graus de dissociació del clorur de liti en les mescles hidro-alcohòliques estudiades, els quals valors han estat representats en la taula I. Aquests valors de α resulten ésser més elevats quan més gran és la concentració d'electròlit dissolt i, naturalment, quan més elevada és la fracció molar d'aigua del dissolvent.

Una vegada calculat el valor de la constant, hom ha calculat els valors del coeficient d'activitat mitjana per als diversos sistemes, tot aplicant la llei límit de Debye-Hückel, en la forma

$$\log f_{\pm} = -1.825 \cdot 10^6 \left(\frac{C_i}{\epsilon_D^3 \gamma^3} \right)^{1/2}$$

Els valors d'aquest coeficient, per a les tres temperatures de treball, han estat recollits en la taula 2.

Aleshores, com a primera temptativa, s'ha iniciat el càlcul de la constant d'associació iònica del clorur de liti en els medis examinats, tot servint-se de la següent definició:

$$K_A = \frac{1-\alpha}{\alpha^2} \frac{s}{Cf_{\pm}^2}$$

i extrapolant a dilució infinita. s és un factor ajustador. Per a $s = 1$, els resultats obtinguts, recollits en la taula 3, tenen un valor discutible, ja que hom pot aconseguir valors de la constant d'associació iònica molt més afinats emprant aproximacions més sofisticades que la proposada; però, en primera instància, són vàlids i en ells basarem la nostra interpretació.

Els valors de les constants K_A , representats en funció de les constants dielèctriques dels dissolvents, com s'ha fet en forma logarítmica en la figura 3 per a les tres temperatures de treball, presenten un comportament força típic. En efecte, segons la hipòtesi de Bjerrum, la constant d'associació ha de minvar quan la constant dielèctrica augmenta, com hom pot veure en la figura 3.

A més a més, observem que el valor de la constant de dissociació augmenta quan la temperatura augmenta, seguint el comportament que ja ha estat advertit en d'altres estudis (3). Tanmateix, els nostres resultats semblen comparativament elevats, tal vegada com a conseqüència de les simplificacions introduïdes en els càlculs del grau de dissociació i del coeficient d'activitat mitjana. L'aplicació d'equacions més refinades, com les descrites en (9) ajustaria probablement els resultats. No obstant, roman una coherència dels valors obtinguts, servada al llarg de les extrapolacions, que deixa la via oberta a una interpretació, tot reforçant-la qualitativament. Si ens servissin del factor s com de paràmetre ajustador empíric, sense justificar-lo teòricament per ara, podríem millorar els resultats, aproximant-los als valors deduïts de l'equació de Fuoss,

tot admetent els valors de s compresos entre 0.4 y 10⁻³, els quals figuren representats en la figura 4. Els valors, obtinguts comparant amb els resultats deduïts de l'equació de Fuoss, depenen més de la constant dielèctrica que de la temperatura, i a partir d'ells s'han calculat els valors de la constant d'associació representats per una línia de traços en la figura 3.

Tot estudiant la figura 3, observarem que, per a ambdues representacions, la zona plana de la corba correspon als valors de la constant dielèctrica de dissolucions amb un contingut d'aigua entre 0.5 i 0.7. En treballs anteriors (4, 5, 6, 10) s'havia constatat un fenomen de solvatació competitiva de l'ion liti en medi hidro-alcohòlic, el qual apareixia per a una fracció molar d'aigua de 0.5 aproximadament en el cas de les dissolucions en 1-propanol-aigua. La forta variació de la constant d'associació per a fraccions molars d'aigua inferiors a l'esmentat valor suggeriria que les molècules d'aigua, deixant d'actuar com aïlladores, permetrien la formació de nombrosos parells iònics. Aquest efecte seria més notable per a les dissolucions més concentrades en medi preferentment alcohòlic, d'acord amb els càlculs realitzats, ja que l'aigua solvataria preferentment el liti en dissolucions diluïdes, ocupant l'esfera interior de solvatació, mentre que l'alcohol predominaria en les concentrades.

RESUM:

A partir de mesures de conductivitat de dissolucions de clorur de liti en mescles 1-propanol-aigua de fracció d'aigua molar d'aigua variable, a diferents temperatures, hom ha calculat els valors de la constant d'associació iònica en aquests medis i estudiat la variació amb la temperatura i la constant dielèctrica. Tot considerant els valors obtinguts elevats, han estat ajustats per comparació amb l'equació de Fuoss. Les K_A han estat relacionades amb els fenòmens de solvatació iònica presents en les mescles.

SUMMARY:

From conductance measures of Lithium Chloride solutions in mixtures with different molar fractions of water, at temperatures between 15 °C and 35 °C, ionic association constants are derived. The dependence of K_A with dielectric constant and temperature is studied. The figures obtained are estimated comparatively high. An empiric fitting factor corrects them, with respect the Fuoss equation. K_A is related to solvation phenomena of Lithium in the examined media.

¹ B. Trémillon, *La química en los disolventes no acuosos*, ed. Bellaterra, Barcelona, 1973.

² J. O. M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, vol. 1, caps. 3 i 4, Macdonald-Plenum P., Londres, 1970.

³ J. Barthel, R. Watcher, H.-J. Gores, *Dis. Faraday Soc.*, **64** (1977) 285.

⁴ J. M. Costa, J. Miró, *An. Quim.*, **74** (1978) 342.

⁵ J. M. Costa, J. Miró, C. Pibernat, comunicació, *J. Chim. Phys.*, **76** (1979) 980.

⁶ J. M. Costa, J. Miró, *An. Secc. Cièc. Col. Univ. Gerona*, **4** (1979) 23.

⁷ J. Miró, *Tesi Doctoral*, 1974.

⁸ H. S. Harned, B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold Pub., 3.ª ed., Nova York, 1967.

⁹ J.-C. Justice, M.-C. Justice, *Dis. Faraday Soc.*, **64** (1977) 265.

¹⁰ J. M. Costa, J. Miró, comunicació, *J. Chim. Phys.*, **71** (1974) 293.

Taula 1.

Valors del grau de dissociació del clorur de liti en medi 1-propanol-aigua de composició variable.

Grau de dissociació, α

T/K	X_{H_2O}	Concentracions/ M		
		0.1	0.01	0.001
288.2	0.002	0.27	0.55	0.82
	0.25	0.33	0.51	0.85
	0.52	0.36	0.62	0.86
	0.77	0.55	0.89	0.84
	1.00	0.96	0.99	0.99
298.2	0.002	0.23	0.47	0.75
	0.25	0.30	0.46	0.78
	0.52	0.36	0.72	0.83
	0.77	0.49	0.67	0.88
	1.00 ^a	0.79	0.93	0.99
308.2	0.002	0.23	0.48	0.80
	0.25	0.29	0.48	0.78
	0.52	0.38	0.73	0.86
	0.77	0.47	0.62	0.86
	1.00	0.64	0.85	0.94

^a El valor de α per a la dissolució 0.0001 M en medi aquós, a 298.2 K, és aproximadament 1.0.

Taula 2.

Valors del coeficient d'activitat mitjana de les dissolucions de clorur de liti en medi 1-propanol-aigua

Coeficient d'activitat mitjana, f_{\pm}

T/K	X_{H_2O}	0.1M	0.01 M	0.001 M
288.2	0.002	0.085	0.459	0.782
	0.25	0.120	0.511	0.809
	0.52	0.218	0.618	0.859
	0.77	0.417	0.759	0.916
	1.00	0.693	0.891	0.964
298.2	0.002	0.057	0.404	0.751
	0.25	0.089	0.465	0.785
	0.52	0.172	0.574	0.839
	0.77	0.400	0.749	0.913
	1.00 ^a	0.689	0.889	0.963
308.2	0.002	0.032	0.337	0.709
	0.25	0.059	0.408	0.753
	0.52	0.155	0.555	0.830
	0.77	0.380	0.736	0.908
	1.00	0.684	0.887	0.963

^a En dissolució aquosa, per a la concentració 0.0001 M, f_{\pm} és 0.995 a 298.2 K.

Taula 3.

Valors de la constant d'associació iònica del clorur de liti en medi 1-propanol-aigua de diverses composicions.

Constant d'associació iònica, K_A a $C \rightarrow 0$
(en mol⁻¹ dm³)

X_{H_2O}	288.2 K	298.2 K	308.2 K
0.002	447	841	891
0.25	335	708	817
0.52	106	133	150
0.77	75	126	168
1.00	2	51	72

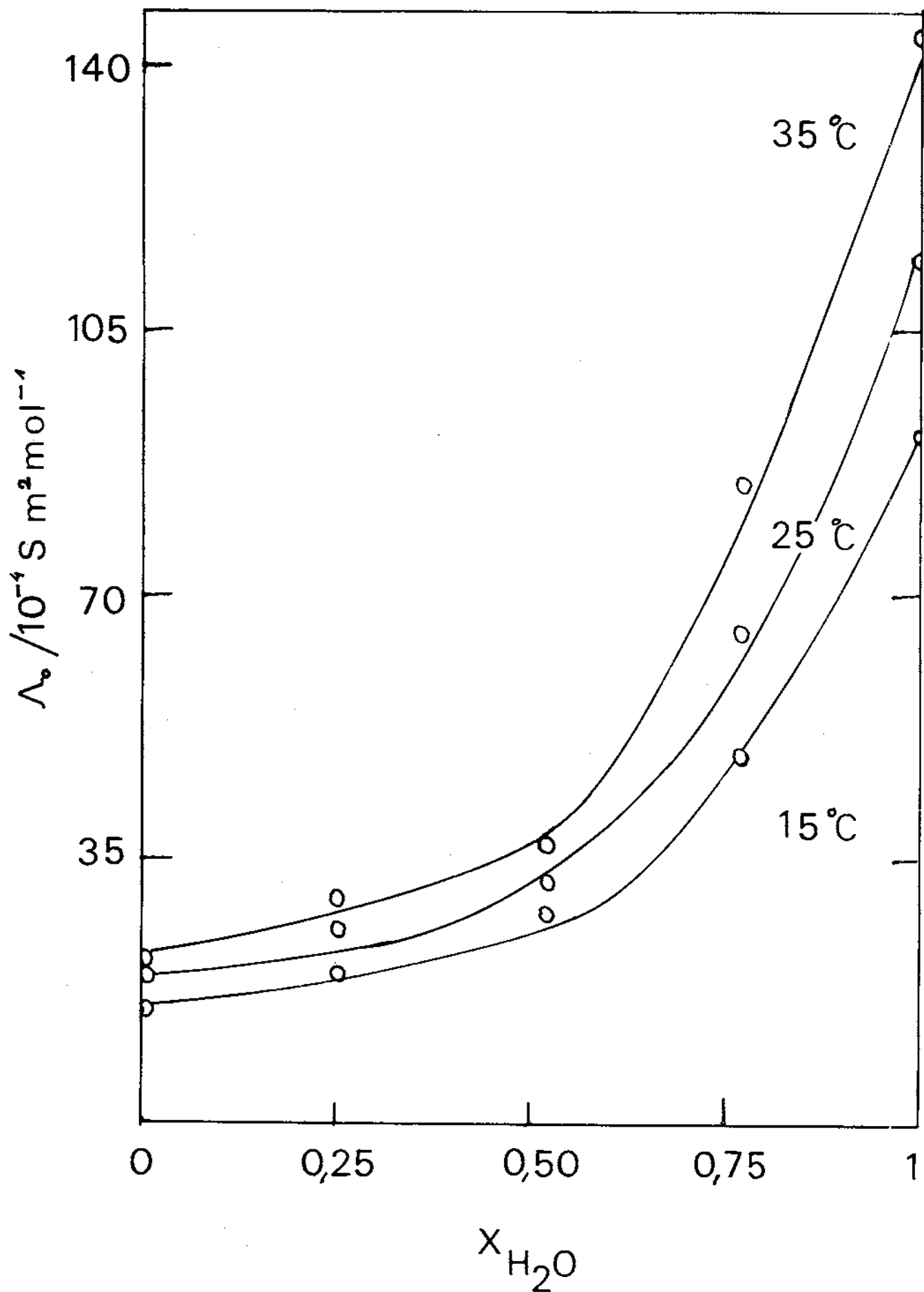


Figura 1. Conductivitats equivalents límits per a dissolucions de clorur de liti en medi 7-propanol-aigua en funció de la fracció molar d'aigua del dissolvent.

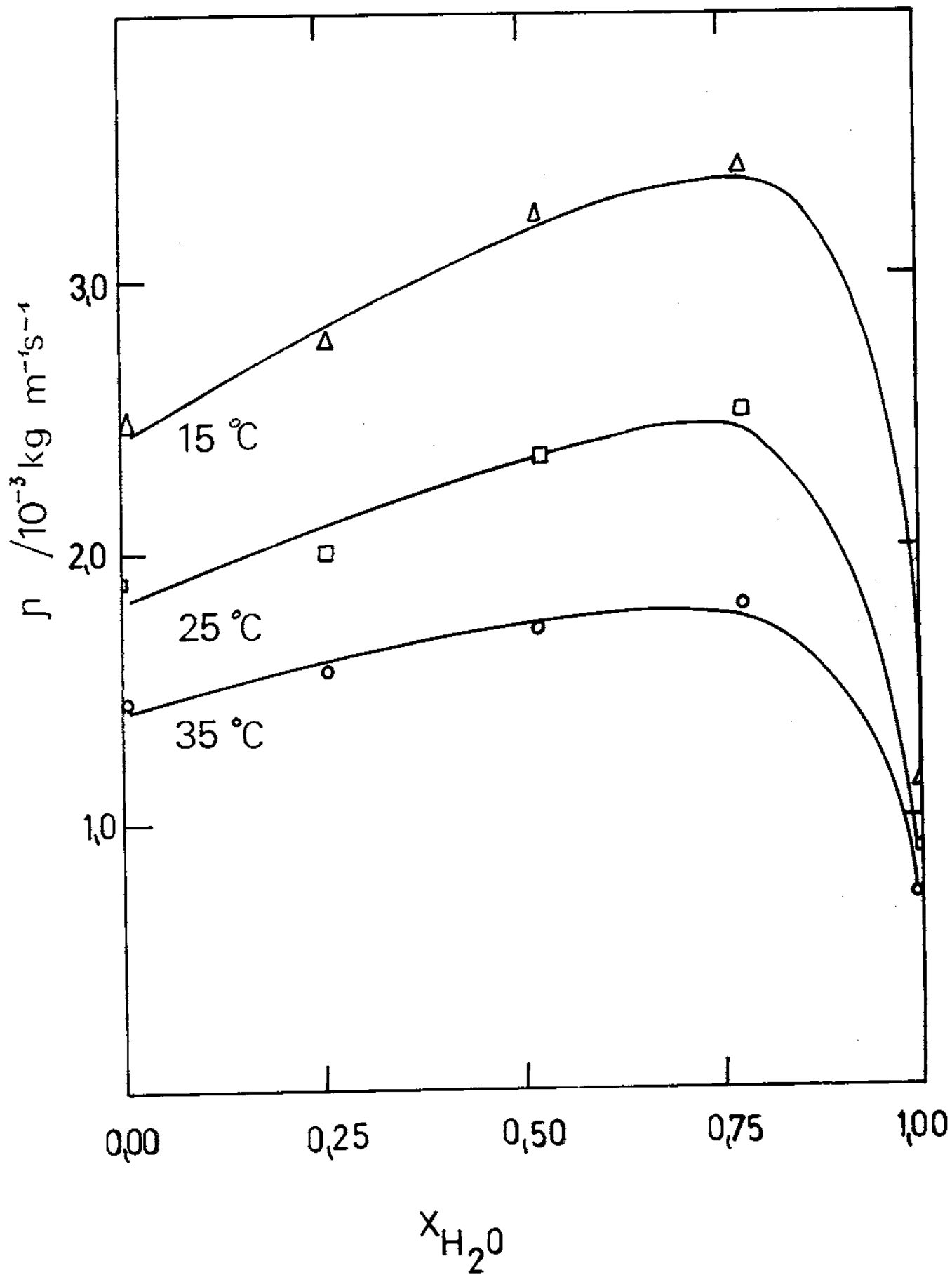


Figura 2. Variació de la viscositat de les mescles 7-propanol-aigua en funció de la composició del dissolvent.

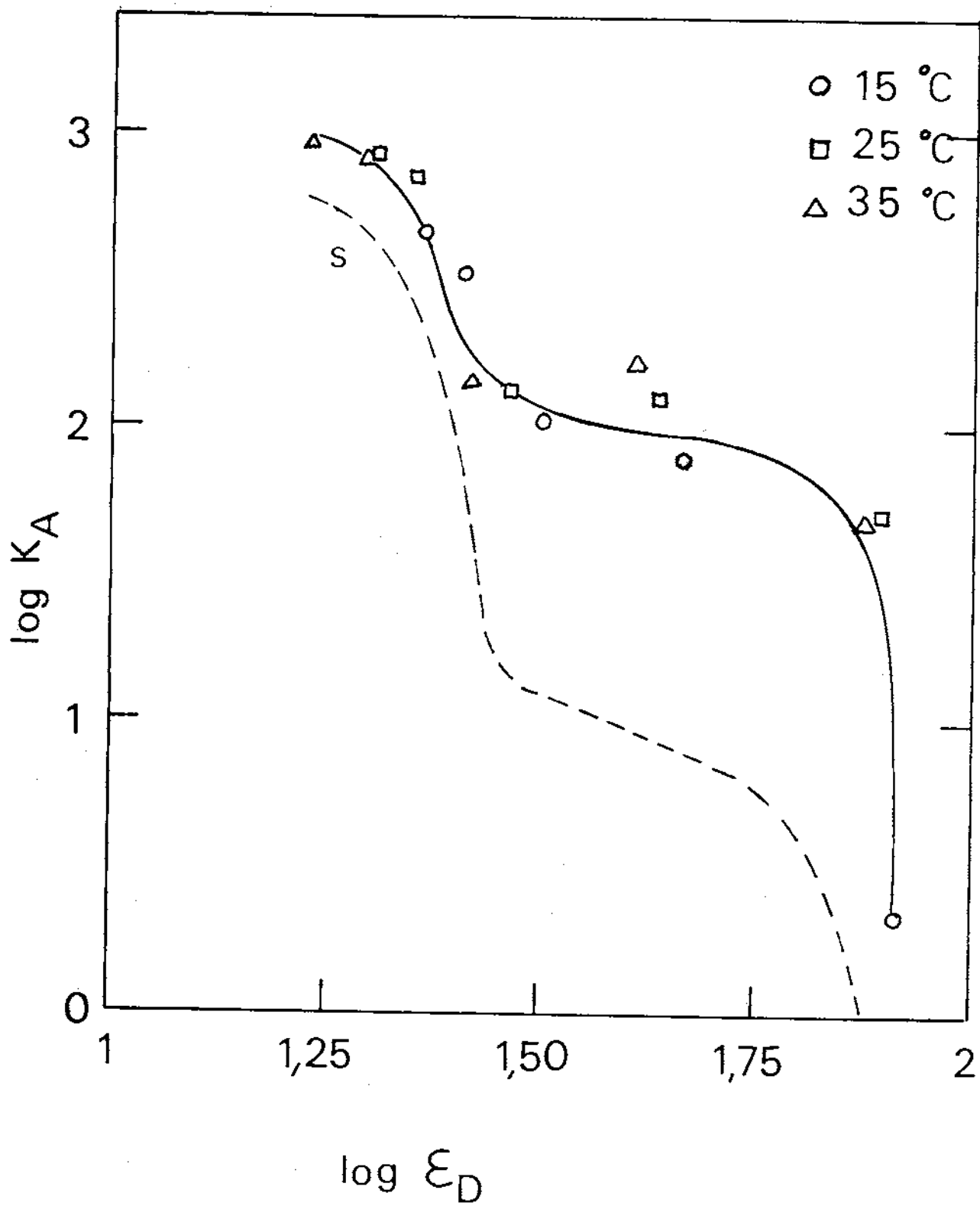


Figura 3. Variació de la constant d'associació del parell d'ions $\text{Li}^+ \text{Cl}^-$ en funció de la constant dielèctrica del dissolvent.

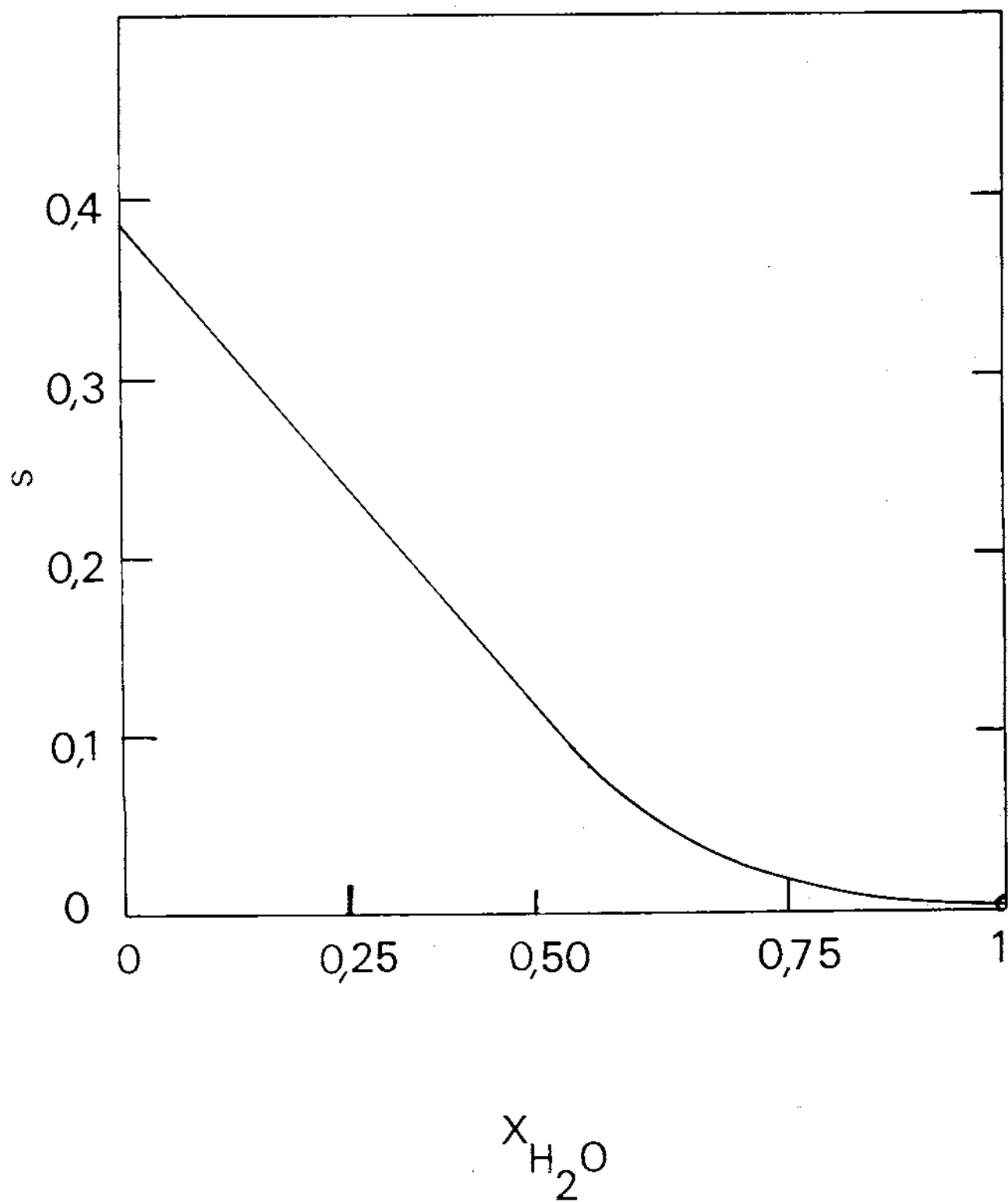


Figura 4. Variació del factor ajustador s en funció de la composició del dissolvent.