

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

FACULTAD DE QUIMICAS

"VISCOSIDADES DE KCl Y NaCl EN MEZCLAS  
AGUA-ETANOL A 15°, 25° Y 35°C"



T E S I S presentada ante la Facul-  
tad de Químicas de la Universidad  
de La Laguna para optar al grado  
de Doctor en Químicas por la Lcda:  
CARMEN DOLORES SILGO SERVANDO



UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA  
FACULTAD DE CIENCIAS

TO DE QUÍMICA-FÍSICA

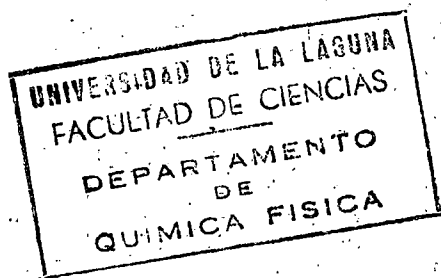
LA LAGUNA

ANDRÉS VIVO SERRANO, PROFESOR AGREGADO  
DE QUÍMICA FÍSICA Y ELECTROQUÍMICA DE LA  
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD DE  
LA LAGUNA

CERTIFICA:

Que la presente Memoria  
ha sido realizada bajo mi dirección  
por la Lcda. Dña. Carmen Dolores Silgo  
Servando, en los laboratorios de este  
Dpto. y constituye su Tesis para optar  
al grado de Doctor en Químicas.

Y para que así conste, firmo el pre-  
sente certificado en La Laguna a uno de  
febrero de mil novecientos setenta y  
nueve.



Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química-Física de la Universidad de La Laguna bajo la dirección del Dr. Don Andrés Vivo Serrano, a quien deseo expresar mi gratitud por su constante orientación e inestimable ayuda.

Quiero manifestar mi sincero agradecimiento al Director de este Departamento Dr. Don Agustín Arévalo Medina, por la iniciación en el tema y la línea de esta investigación, así como por sus valiosas sugerencias a lo largo de la misma.

Agradezco también su colaboración a todos los compañeros del Departamento, especialmente al Dr. Don Bernardo Domínguez Hernández, por su desinteresada ayuda en la elaboración de los programas de cálculo utilizados en la presente Memoria.

I. INDICE

	<u>Pags.</u>
A. INTRODUCCION.....	1
B. TECNICAS EXPERIMENTALES.....	4
B1. Productos.....	5
B2. Preparación de disoluciones. Balanzas.....	5
B3. Control de temperatura.....	7
B4. Medidas de densidad.....	8
B4-1. Picnómetros.....	9
B4-2. Balanza hidrostática.....	15
B5. Medidas de viscosidad.....	21
B5-1. Viscosímetros.....	21
B5-2. Constantes de viscosímetros.....	24
B5-3. Viscosidades absolutas y relativas.....	34
C. RESULTADOS EXPERIMENTALES. TABLAS.....	53
CI. KCl	
CII. NaCl	
D. GRAFICAS Y ECUACIONES EMPIRICAS.....	79
D1. Densidades.....	80
D2. Viscosidades.....	98
D3. Volúmenes molares.....	123
E. DISCUSION.....	168
F. CONCLUSIONES.....	217
G. BIBLIOGRAFIA.....	220
H. APENDICES.....	227

A. INTRODUCCION

La serie de trabajos electroquímicos que viene desarrollando desde hace tiempo el Departamento, y que en principio estuvieron basados exclusivamente en métodos polarográficos, aplicados a diversos sistemas iónicos en mezclas acuo-orgánicas de distinta polaridad, fueron delimitando poco a poco unas áreas experimentales, cuyo interés recayó en la influencia ejercida por el codisolvente sobre diversos parámetros, en especial en el dominio de disoluciones diluidas de electrolitos y precisamente en zonas de mezclas donde el disolvente orgánico entraba en una menor proporción. Aunque la atención iba prefijada preferentemente en el efecto que ejercía el disolvente sobre los coeficientes de difusión polarográficos, la variación de éste, no podía ser solo interpretada en función de las propiedades macroscópicas del medio, y para mayor entendimiento de la problemática de interacciones y de la estructura de la disolución, se necesitaba disponer de otra fuente de información vinculada con el fenómeno de transporte; nos referimos a la conductividad de las disoluciones. Llegar a este conocimiento supuso una aproximación a nuevas técnicas de medidas de alta precisión con instrumental de gran calidad y una elaboración de datos muy cuidada.

El Laboratorio de Conductividad inició estas investigaciones con el estudio de electrolitos uni-univalentes en mezclas agua-etanol (1) que es uno de los disolventes base del Departamento. Como complemento vino haciéndose obligado el conocimiento de las viscosidades, por la relación estrecha que a nivel estructural se establece entre ambas magnitudes. Todo, para intentar obtener una mayor información del medio alcohólico como disolvente en una amplia serie de electrolitos.

El propósito al iniciar esta Tesis fue doble. Por

un lado, el montaje de un laboratorio para medidas de densidad y viscosidades, incorporando en él unas técnicas, lo más logradas posibles en cuanto a exactitud, dentro de nuestros medios. Por otro, el hallazgo de estas variables para diversas sales en diferentes mezclas de disolvente a tres temperaturas, que nos sirvieran para la interpretación de los datos de conductividad y de difusión, permitiéndonos relacionarlas. El primer punto, por su carácter eminentemente práctico, ha sido el que ha acarreado mayores dificultades, ya que en las técnicas generalizadas de laboratorio para el cálculo experimental de densidades y viscosidades, descritas en manuales y trabajos de investigación, con el uso de picnómetros y viscosímetros, no es solo la pericia del operador la que marca los límites de exactitud, sino los errores inherentes a la sencillez de su diseño, sacrificado para lograr rapidez en las medidas efectuadas con ellos.

Intentando conseguir una mayor exactitud, montamos y probamos el cálculo de densidades mediante la Balanza Hidrostática, para llegar a una precisión de  $\pm 1$  p.p.m. En viscosimetría, para superar la respuesta manual del operador con cronómetro, introducimos el uso de un circuito de células fotoeléctricas que envían una señal al paso de las disoluciones por los meniscos del viscosímetro, a un medidor de tiempos electrónico.

Con estos avances creemos haber logrado resultados difíciles de superar en cuanto a precisión y muy apropiados para la mayoría de las aplicaciones.

Las sales elegidas fueron los haluros alcalinos: Cloruro potásico y cloruro sódico, disueltos en siete mezclas agua-etanol, en saltos de cinco unidades por ciento de contenido alcohólico, comenzando con la disolución acuosa y a tres temperaturas: 15°, 25° y 35°C. Las concentraciones de sales, cinco para cada mezcla, han cubierto el rango de  $2 \cdot 10^{-2}$  M a 0,5 M.



B. TECNICAS EXPERIMENTALES

## B1 PRODUCTOS.

Las sales KCl y NaCl, calidad p.a. Merck, fueron recristalizadas a partir de agua de conductividad y secadas a vacío a 150°C previa pulverización en mortero de ágata.

El agua empleada para la preparación de las disoluciones en las diversas mezclas fue especialmente pura, de la denominada de conductividad, obtenida a partir de la destilación de agua ya destilada en presencia de  $\text{KMnO}_4$  y medio ligeramente básico. Medida su conductividad, esta fue aproximadamente  $1.10^{-6}$  mhos.cm<sup>-1</sup>.

El Etanol absoluto, p.a. Merck, con un mínimo de pureza del 99,8% (max. 0,2% de agua), se destiló y se valoró su contenido en agua por Karl-Fisher, haciendo las correspondientes correcciones en los tantos por ciento de la mezcla azeotrópica.

## B2 PREPARACION DE DISOLUCIONES. BALANZAS.

Los análisis y medidas volumétricas vienen afectados en general por la imprecisión en las pipetas y buretas empleadas, y solo un cuidadoso tarado evita las inexactitudes métricas. Frente a estas técnicas, reconocemos como más precisa, la preparación de disoluciones o de los disolventes para las distintas mezclas, mediante pesada, referidas a su valor en el vacío. Una sal pura, inclusive higroscópica, puede pesarse y disolverse posteriormente en un peso dado de disolvente, con una precisión y facilidad superior a cualquier otro medio. La adición del peso correspondiente de sal a un peso dado de disolvente conduce a las cinco concentraciones elegidas en nuestro estudio.

Es muy importante fijar lo más exactamente posible la concentración, ya que los errores que se introduzcan

se verán reflejados igual en los datos de densidad que en los de viscosidad. En disoluciones muy diluidas, del orden de  $10^{-4}$  de NaCl por ejemplo, una desviación en la concentración del 0,1%, hace variar una unidad en la octava cifra decimal de la densidad. En disoluciones 0,01 N. ya es una unidad en la séptima cifra. Por este motivo la precisión en las pesadas, basadas tanto en la purificación de las sales, como en las balanzas empleadas, debe ser lo más cuidadosa posible.

En la pesada de las sales se usaron pesafiltros de vidrio duro Pirex, con tapa esmerilada, de 5 a 10 cm<sup>3</sup> de capacidad, según los pesos de sal necesaria. Al estar referidos a peso los diversos tantos por ciento de las mezclas, procedimos pesando primero el agua de conductividad en Erlenmeyer de 1000 cm<sup>3</sup> con tapa esmerilada, añadiendo posteriormente el peso de etanol correspondiente a cada tanto por ciento, referidos siempre a pesos corregidos a vacío. Estas mezclas se distribuyeron en porciones pesadas (aprox. 250 cm<sup>3</sup>), con objeto de preparar las distintas concentraciones salinas, añadiendo a cada una de ellas, los pesa-filtros con distintos pesos de sal. Las disoluciones así conseguidas se emplearon tanto para los picnómetros como para los viscosímetros y las células de la balanza hidrostática.

Las balanzas usadas fueron: "Sartorius" Mod. 2482, de 200 gr. de carga max. y 0,1 mgr. de sensibilidad, empleada para los pesos de sales. "Mettler" analítica Mod. H51, de 160 gr. de carga max. y 0,01 mgr. de sensibilidad, que es la balanza hidrostática. Se siguieron con ellas las normas generales de pesada por diferencia y se comprobó la exactitud y sensibilidad de las escalas en diversos periodos de tiempo. Para la pesada de los Erlenmeyers conteniendo los diversos disolventes, se utilizó una balanza granataria Mettler Mod. P1200N de 1300 gr. de carga max. y 0,01 gr. de sensibilidad.

Todas las pesadas fueron corregidas a vacío según la fórmula (2) :

$$m = s + s\sigma \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\Delta} \right) = s(1+k)$$

donde  $\underline{m}$  representa el valor de la pesada una vez corregida;  $\underline{s}$ , la pesada aparente señalada por la balanza;  $\rho$ , la densidad de la sal o disolvente a pesar;  $\Delta$ , la densidad de las pesas (acero: 8,4 gr/cm<sup>3</sup>); y  $\sigma$ , la densidad del aire en las condiciones ambientales del laboratorio (humedad relativa: 60%, temperatura 20°C), es decir, una densidad de 0,00114 gr/cm<sup>3</sup>. Bajo estas condiciones, el factor corrector (1+k) de los diversos productos fue:

	<u>KCl</u>	<u>NaCl</u>	<u>H<sub>2</sub>O</u>	<u>EtOH</u>
(1+k)	1,000439	1,000391	1,001307	1,001006

### B3 CONTROL DE TEMPERATURA. TERMOSTATOS.

La temperatura debe ser controlada lo máximo posible, ya que, por ejemplo, en las medidas de viscosidad, un cambio de  $\pm 0,01^\circ$  causa por término medio una oscilación de 0,02% en la viscosidad del standard primario el agua, sobre la que vienen referidas todas las medidas de viscosidad. También con respecto a la densidad el efecto de la temperatura es muy similar, una variación de 0,0005<sup>o</sup> a temperaturas ambientes, varía la densidad del agua una unidad en la séptima cifra decimal. Esto nos obligó al uso de termostatos capaces de fijar la milésima de grado. Hemos empleado dos termostatos Marca "Tamson", Mod, TEVB 70-50 y TEV 40-50 de 70 l. y 40 l. de capacidad respectivamente. El 70-50 para las medidas de densidad con la balanza hidrostática y el 40-50 para los viscosímetros y picnómetros, ambos con agua ligeramente alcalina como líquido conductor, siendo capaces de mantener mediante los termómetros de contacto de Hg las  $\pm 0,003^\circ$ ; se consiguió esta precisión por la eliminación del exceso calorífico creado por las bombas impelentes (10 l./min.), refrigerando mediante serpentines por los que circula agua en-

friada en un criostato "Tamson" TX 3,5, mantenida 10° por debajo de la temperatura del estudio, con una oscilación de  $\pm 0,1^\circ$ . Ambos termostatos se refrigeran en serie.

La temperatura en los estudios fue seguida continuamente mediante termómetros Gallenkamp, con divisiones de 0,005°, contrastados previamente con termómetros Brooklyn certificados por N.B.S. como puntos fijos a 15°, 25° y 35°C. Si bien un cambio de presión atmosférica afecta la lectura de los termómetros y un incremento de presión causa un aumento aparente de temperatura, esta variación afecta las diezmilésimas de grado, imposible de fijar por otro lado con los termostatos.

#### B4. MEDIDAS DE DENSIDAD.

La densidad de los líquidos es una propiedad tan característica de los mismos como pueda ser su índice de refracción, su punto de ebullición o su solubilidad en una disolución. Es función de las fuerzas intermoleculares y es muy útil no solo por su aplicación numérica en el cálculo de la viscosidad o el volumen molar, sino por su íntima relación con las interacciones moleculares.

Las densidades pueden servir como identificación de líquidos y, desde luego, en las disoluciones es necesaria y obligatoria su aplicación en el paso de escalas de molalidades a molaridades. Es una propiedad exactamente medible y se determina con una facilidad superior a otros parámetros. Para ello es necesario solamente pesar un volumen conocido de líquido, o lo que es lo mismo, comparar el peso de un volumen dado del líquido, con el peso del mismo volumen de un líquido conocido o standard, el agua normalmente.

Nuestro estudio, disoluciones diluídas de electrolitos, necesita que el cálculo de la densidad deba de ser efectuado con una gran precisión, por las mínimas diferencias que presentan unas disoluciones de otras en

este dominio de bajas concentraciones.

Varios son los procedimientos que se pueden seguir para su obtención. Citaremos: el clásico picnómetro, que no ha perdido actualidad aunque necesite de extremos cuidados para lograr exactitud en sus resultados. Los densímetros, ya sea en su versión comercial o de investigación, que se están imponiendo modernamente. Entre ellos destacamos el densímetro de flujo desarrollado por KRATKY (3) y colaboradores, basado en medir la frecuencia natural de vibración de un tubo que contiene la disolución a investigar; como la oscilación de la frecuencia está relacionada con la masa del tubo, también es función simple de la densidad de la muestra contenida en él. Otra variación es el densímetro magnético descrito por MILLERO (4) que es un desarrollo moderno del método de LAMB (5), donde el flotador, que posee un magnetismo permanente, es atraído por un solenoide por el que circula la corriente. Este proceso es simplemente el inverso al de la balanza hidrostática, donde se aprovecha el empuje que ejerce la disolución sobre el flotador, para, a partir del volumen de éste, calcular la densidad. Estas últimas técnicas permiten una precisión superior a  $\pm 1$  ppm., claramente ventajosa respecto al picnómetro en cualquiera de sus versiones.

#### B4-1 Picnómetro.

El uso del picnómetro se ha hecho casi obligado en el cálculo de densidades, principalmente por la facilidad de su manejo y la rapidez en la obtención de resultados, aunque limitan su empleo los errores que se cometen con él.

Como causas principales en estos errores nombraremos: la dificultad de asegurar una temperatura homogénea y constante dentro del picnómetro, sin agitación del líquido. Dificultad que no puede resolverse con agitación

magnética, pues introducimos inconvenientes insuperables en cuanto al tarado. Los picnómetros son de vidrio y la variación de humedad de su superficie es función directa del medio ambiente, traducida en variaciones en las correspondientes pesadas. Esta dificultad pudo eliminarse con la aclimatación adecuada del laboratorio (cuatro lámparas de IR y un sistema de relé que fija una temperatura ambiente, junto con un acondicionador de aire). Otro defecto del picnómetro es el enrasado, donde cualquier variación de volumen viene reflejada como error en la pesada, no resolviéndose aumentando la capacidad, pues si bien entonces perdería importancia el tarado, ganarían preponderancia los demás errores nombrados anteriormente. Por otro lado la sensibilidad de la balanza se vería afectada por estas grandes cargas.

Para intentar paliar en lo posible estos defectos, al que unimos las pérdidas por evaporación que sufren las mezclas alcohólicas, y al no encontrar en los distintos modelos asequibles en el mercado ninguno que cumpliera los requisitos para nuestro uso, construimos tres picnómetros, tipo Sprengel, de aproximadamente  $30 \text{ cm}^3$  de capacidad, con tapa esmerilada y forma oval sencilla, fáciles de secar, que no hace tedioso el tiempo de homogeneización de la temperatura introducidos en el termostato (aprox. una hora), y permiten un tiempo de enrasado cómodo. (Figura I).

Los errores debidos a los cambios de presión, que afectan a las medidas con el picnómetro al variar el volumen del líquido, y donde el aumento de presión, que hace disminuir el volumen, causa una densidad más baja, o el efecto directo de esta variación de presión sobre la densidad del líquido mismo, al comprimirlo por ejemplo, que se traduce en una densidad mayor, los consideramos errores despreciables y no fueron tomados en cuenta. Por ejemplo a partir del coeficiente de compresibilidad del a-

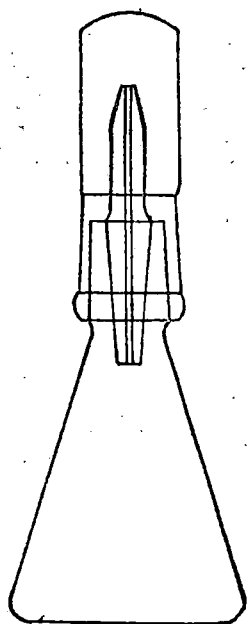


Fig.I- Modelo de picnómetro

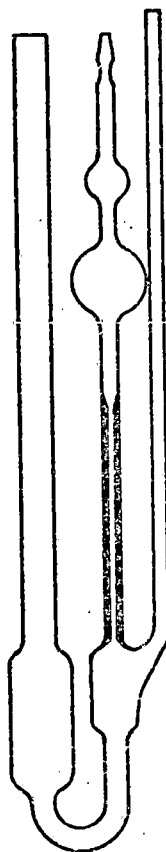


Fig.II- Modelo de viscosímetro



agua se calculó que un aumento de presión de 10mmHg en el barómetro representaba un cambio de densidad de  $6 \cdot 10^{-7}$  gr/cm<sup>3</sup> a 20° ambiental. De cualquier forma, determinaciones directas de los cambios de volumen causados por la temperatura o la presión, se efectúan relativos al picnómetro y su cambio de volumen debe ser hallado en un experimento separado. El factor de compresibilidad del vidrio es  $3 \cdot 10^{-6}$  bar<sup>-1</sup> aproximadamente, y hace inútil cualquier corrección en el rango de presiones y temperaturas ambientales en las que trabajamos.

Los tres picnómetros fueron tarados repetidamente con agua de conductividad, y se necesita disponer de un valor standard de su densidad a una temperatura (normalmente 25°C).

Muchas de las determinaciones del agua a la presión atmosférica han sido hechas en términos del litro de 1901, es decir 1 litro(1901) = 1,000028 dm<sup>3</sup>, definido como aquella medida de capacidad en la cual el agua, en su máxima densidad a la presión atmosférica, tenía el valor de 1 Kg/l. Desgraciadamente las densidades en gr/cm<sup>3</sup> y gr/ml, igual que los volúmenes específicos en cm<sup>3</sup>/gr y ml/gr están todos muy cerca de la unidad y han conducido a muchas confusiones (6). En el agua líquida la confusión entre volúmenes específicos y densidades puede ser evitada por el uso de unidades SI. Así la densidad en su máximo a 4° C (exactamente 3,984°C) es : 999,972 Kg/m<sup>3</sup> y su volumen específico :  $1,000028 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/Kg.

Las medidas de densidad del agua así como su variación con la temperatura, tuvo sus más precisas medidas en el intervalo de 0 - 40°C en el trabajo de CHAPPUIS (7) que precisó lppm. de 0° a 20° y 5 ppm. a temperaturas más altas. TILTON y TAYLOR estudiaron estas temperaturas superiores con más precisión. El agua de Chappuis tenía como máxima densidad 999,972 Kg/m<sup>3</sup>. THIESEN (8) cubrió

el mismo rango y sus datos están en buen acuerdo. Realmente las I.C.T. son una media aritmética de las tablas de Thiesen y Chappuis. BIIG (10) reanalizó ambos conjuntos de datos y dio una nueva tabla sin apenas variaciones. Todos estos acuerdos fueron posibles porque la densidad fue definida como la unidad en su valor máximo en (gr/ml) y decreció la importancia del conocimiento de la composición isotópica desconocida por aquel entonces.

Nosotros hemos tomado como valor absoluto de la densidad del agua a 25°, el standard obtenido por KELL (11)  $\rho(25^\circ) = 0,997047 \text{ gr/cm}^3$ . Para las otras dos temperaturas: 15° y 35°, los valores obtenidos por Kell son: 0,999101 y 0,994035  $\text{gr/cm}^3$  respectivamente.

Conseguimos datos según picnómetro y balanza hidrostática completamente concordantes con la bibliografía, según vemos en la Tabla adjunta:

	<u>(15°)gr/cm<sup>3</sup></u>	<u>(25°C)gr/cm<sup>3</sup></u>	<u>(35°C)gr/cm<sup>3</sup></u>
Picnómetro.....	0,99904		0,99417
Balanza hidrostática.	0,99909		0,99406
KELL (11).....	0,999101	0,997047	0,994035
I.C.T. ....	0,99913	0,99707	0,99406

El volumen del picnómetro se consideró constante a las tres temperaturas ya que, como dijimos, la dilatación del vidrio Pyrex con que fueron construidos es prácticamente nula.

La corrección de las pesadas a vacío, transforma la ecuación indicada anteriormente en:

$$\rho_{\text{correg.}} = \rho (\Delta - \delta) + \delta = \rho \Delta + \delta (1 - \rho)$$

donde  $\rho$  (densidad sin corregir), se convierte en la  $\rho_{\text{corr.}}$

referida a la densidad del agua  $\Delta$  a 4°C, y al vacío, siendo  $\delta$  la densidad del aire: 0,00114 gr/cm<sup>3</sup> en las condiciones ambientales medias.

En las disoluciones, los datos de densidad se consiguen por medio de la fórmula:

$$\rho(t^{\circ}\text{C}) = \frac{w'' - w}{w' - w} \rho^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, t^{\circ}\text{C})$$

donde  $w$  es el peso del picnómetro vacío,  $w'$  con agua y  $w''$  lleno de la disolución problema.  $\rho$  y  $\rho^{\circ}$  las densidades del líquido a investigar y la del agua como standard, respectivamente.

Todos los cálculos los efectuamos en Calculadora "Olivetti" Programma 101. (Apéndice I). Como ejemplo tabulamos los datos de una disolución del 15% de mezcla agua-etanol, de KCl, en las cinco concentraciones usadas y a 15°C, corrigiendo siempre las pesadas al vacío.

<u>m(moles/Kg)</u>	<u>w(gr)</u>	<u>w'(gr)</u>	<u>w''(gr)</u>	<u><math>\rho</math> (gr/cm<sup>3</sup>)</u>
	40'524 <sub>2</sub>	73'999 <sub>5</sub>	73'250 <sub>7</sub>	0'9767 <sub>8</sub>
0'02827			73,298 <sub>7</sub>	0,9782 <sub>1</sub>
0'05180			73'332 <sub>5</sub>	0,9792 <sub>2</sub>
0,1053 <sub>7</sub>			73'414 <sub>3</sub>	0'9816 <sub>5</sub>
0,2089 <sub>9</sub>			73'578 <sub>9</sub>	0'9865 <sub>6</sub>
0,5643 <sub>8</sub>			74'110 <sub>6</sub>	1'0024 <sub>1</sub>

El uso de nuestros picnómetros, a estas temperaturas no muy distintas del ambiente, nos permite asegurar una exactitud de dos a tres unidades en la quinta cifra

decimal (0,003%).

#### B4-2 Balanza Hidrostática.

Las medidas de densidad mediante la balanza, dijimos llegaban a una precisión difícil de superar por otros medios, dependiendo su exactitud de la sensibilidad en las pesadas y de la constancia de la temperatura. Los errores que nombramos atribuibles al picnómetro quedan paliados o desaparecen aquí. El líquido puede agitarse magnéticamente para mantener una temperatura homogénea. La condición de humedad superficial del picnómetro no existe, pues el flotador está siempre rodeado, es decir mojado por el líquido problema. Quizás la mayor ventaja radique en el hecho de aumentar o, mejor dicho, emplear la máxima sensibilidad de la balanza, que descansa normalmente en las pequeñas pesadas, al no verse sometidos los fulcros a grandes rozamientos. Es un hecho factible, pues el empuje hidrostático elimina el peso propio del flotador, que elegido convenientemente puede neutralizarse según interese, pudiéndose emplear balanzas de muy alta sensibilidad, donde la carga máxima no es nunca grande.

Una dificultad aparece, en cambio, en la balanza hidrostática: la tensión superficial del hilo de suspensión en la superficie líquido-gas de la célula, que es de importancia y está sujeta a fluctuaciones debidas a las impurezas propias de la disolución. KOHLRAUSCH recomendó usar hilo de platino, recubierto con negro de Pt, que eliminaba este efecto (5). Hoy en día, el hilo de nylon lo reemplaza con ventaja, lo que comprobamos a lo largo de los estudios donde la repetibilidad de los datos, en experimentos efectuados distintos días con disoluciones preparadas nuevamente cada vez, es excelente.

Refiriéndonos a la Figura III que representa esque-

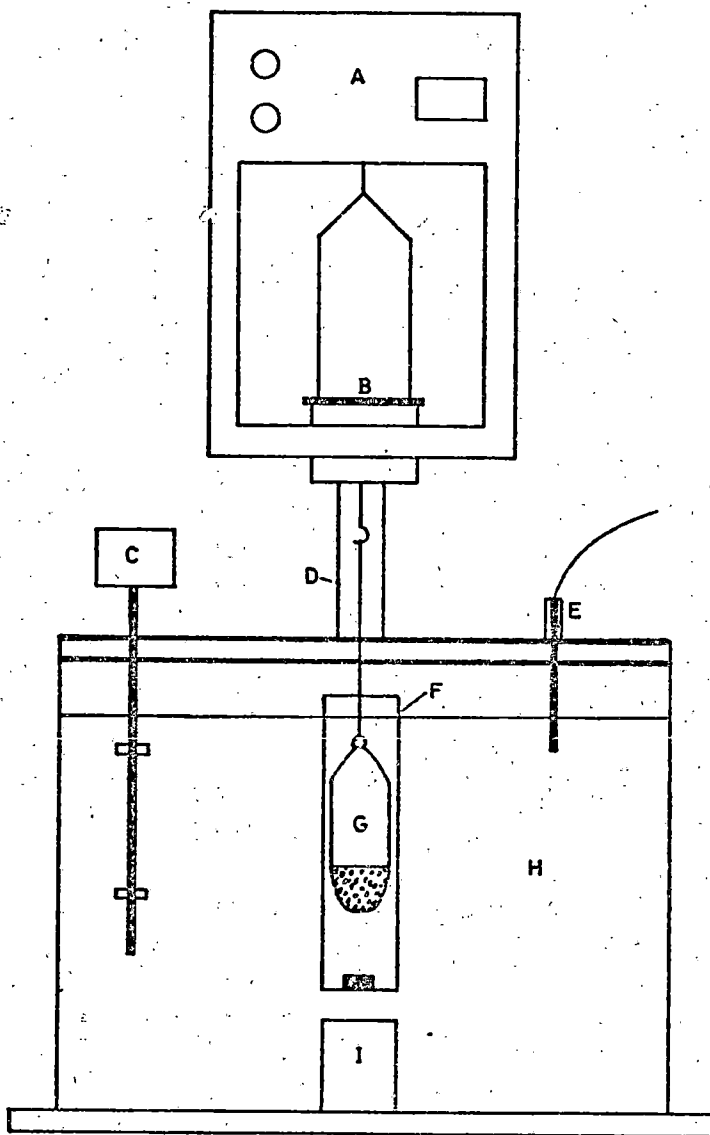


Fig.III- Esquema de la balanza  
hidrostática

máticamente la balanza hidrostática, G es el flotador, de vidrio duro Pirex, de forma cilíndrica y fondo semi-esférico, en evitación de las burbujas de aire, relleno de perdigones de Pb, con un peso total de  $\sim 102$  gr, y un volumen de aproximadamente  $66 \text{ cm}^3$ , lo que le da un peso efectivo de aprox. 44 gr. (incluido el hilo de suspensión y el sistema de enganche por debajo de la balanza (aprox. 8 gr.)). F es la célula, cilíndrica y de dimensiones 140-40mm. y capacidad de unos  $300 \text{ cm}^3$ , con tapa esmerilada, agujereada para el paso del hilo de nylon (Racine Tortue 15  $\frac{1}{2}$ , 30k. 0,03 mm de diámetro). Todo el sistema está inmerso en el termostato H que se fue fijando a las tres temperaturas del estudio. D es el sistema quita-vientos del hilo de suspensión para evitar las vibraciones de la balanza, que está mantenida en un soporte independiente del termostato sobre mármol y planchas de plomo. I es el agitador magnético, que mediante una barrita magnética con teflón, dentro de la célula, sirve para unificar la temperatura de la disolución. A, la balanza: Mettler Mod. H51; B el ensamblaje para las pesadas por debajo de la balanza; C representa el sistema termostático y E el termómetro con que se siguieron las variaciones de temperatura, ( $\pm 0,005^\circ\text{C}$ ).

La densidad fue calculada a partir del volumen del flotador:

$$\rho = \rho^\circ + \frac{w^\circ - w}{V_{\text{flot.}}}$$

$\rho$  representa la densidad de una disolución a una temperatura  $t^\circ\text{C}$ ,  $\rho^\circ$  la densidad del agua a la misma temperatura,  $w^\circ$  y  $w$  los pesos del flotador en agua pura y en la disolución, y  $V_{\text{flot.}}$  el volumen del flotador.

Una diferencia en  $\Delta w = (w^\circ - w)$  de  $\pm 8 \cdot 10^{-5}$  gr. se

traduce en un error de  $\pm 1$  ppm.

El volumen del flotador fue hallado a partir de dos estudios diferentes:

1º.- Mediante el conocimiento de las densidades de disoluciones de NaCl acuosas a 25°C, según los datos de MILLERO (12).

2º.- A partir de los valores de KELL (11) para el agua a dos y tres temperaturas (15 y 25º; 25 y 35º y 15 y 35ºC).

Con este segundo procedimiento constatamos que el volumen del flotador no varía en este intervalo de temperatura. Tabla BI.

Es importante desgasear las disoluciones en la célula para evitar las burbujas de aire en el flotador. Debido a que las disoluciones alcohólicas hacen difícil cualquier tipo de manipulación sin perder alcohol y variar el tanto por ciento de mezcla, las disoluciones se mantuvieron en agitación magnética constante, lo que imprime un movimiento de rotación al flotador y choques con las paredes de la célula, que junto con el diseño oval de éste impidió la formación de burbujas.

Como ejemplo tabulamos datos obtenidos para la disolución al 15% de mezcla del NaCl a las cinco concentraciones de estudio a 25ºC.

$m(\text{moles/Kg})$	$w^0(\text{gr})$	$w(\text{gr})$	$V_{\text{flot.}}$	$\rho^0(\text{gr/cm}^3)$	$\rho(\text{gr/cm}^3)$
0,0	45,82095		63,3932	0,973056	
0,03298		45,73569			0,974401
0,04362		45,70836			0,974832
0,10957		45,53993			0,977489
0,23447		45,22499			0,982457
0,52642		44,50408			0,993829

TABLA BI. Hallazgo del volumen del flotador.

Densidades en disoluciones acuosas del NaCl según Millero (12) a 25°C.

$m(M/10^3 \text{gr})$	$\rho(\text{gr/cm}^3)$	$\rho^0(\text{gr/cm}^3)$	$w^0(\text{gr})$	$w(\text{gr})$	$V_{\text{flot}}(\text{cm}^3)$
		0,997047	44,30008		
0,052243	0,9992059			44,16322	63,3933
0,120759	1,0019910			43,98666	63,3940
0,201720	1,0052759			43,77843	63,3924
0,280763	1,0084346			43,57819	63,3926
0,347819	1,0110799			43,40935	63,3930
Valor medio 63,3931 $\text{cm}^3$ . Desviación standard $5,6 \cdot 10^{-4}$					



Densidades del agua a 15°, 25° y 35° según Kell (11).

$t^{\circ}\text{C}$	$\rho^{\circ} \text{ (gr/cm}^3\text{)}$	$w^{\circ} \text{ (gr)}$	$V_{\text{flot.}} \text{ (cm}^3\text{)}$
15	0,999101	44,16987	63,3933
25	0,997047	44,30008	
15	0,999101	44,16987	63,3932
35	0,994035	44,49102	
25	0,997047	44,30008	63,3931
35	0,994035	44,49102	

Valor medio: 63,3932  $\text{cm}^3$ . Desviación standard:  $1,2 \cdot 10^{-4}$

$$\frac{63,3931 + 63,3932}{2} = 63,39315 \text{ cm}^3$$

2

## B5 MEDIDAS DE VISCOSIDAD.

Aunque los estudios hidrodinámicos fueron un importante capítulo de aplicaciones matemáticas, que tuvo su principal desarrollo en el siglo XVIII y al que vienen asociados nombres ilustres como Bernouilli y D'Alambert, fueron Navier y Stokes los que realmente desarrollaron la primera teoría sobre fluidos viscosos e introdujeron el parámetro viscosidad " $\eta$ " definiéndolo como la fuerza por unidad de área, requerida para mantener la unidad de diferencia, entre las velocidades de dos capas paralelas de fluido, separadas a la distancia unidad:

$$\eta = \frac{f}{\frac{\partial u}{\partial y}}$$

y cuyas dimensiones son  $[M.L^{-1}.T^{-1}]$ , siendo en el sistema C.G.S.  $gr.cm^{-1}.seg^{-1} = 1$  poisse, su unidad, en honor de la contribución de POISEUILLE.

Las medidas de viscosidad tienen desde el siglo pasado una amplia aplicación en el estudio de electrolitos, iniciados con los datos de Coulomb, y son desde entonces muchos trabajos los que intentan a través de sus medidas dar una explicación de las interacciones que se producen tanto a nivel molecular como iónico y dar una visión sobre la estructura del medio en el que se desenvuelven los iones.

### B5-1 Viscosímetros.

Invariablemente los viscosímetros usados para la medida en líquidos electrolíticos son de tipo capilar. Las medidas con este tipo de viscosímetro dependen de la relación entre la velocidad de flujo del líquido bajo una

presión aplicada y las dimensiones del tubo capilar a través del cual es forzado a pasar. Según los trabajos de POISEUILLE (13) podemos calcular la viscosidad  $\eta$  en poises mediante la relación:

$$\eta = \pi g p R^4 t / 8 V l.$$

siendo V el volumen del líquido que fluye a través del capilar de radio R y longitud l en el tiempo t bajo una presión de p gr/cm<sup>2</sup>. Para un viscosímetro dado, el producto pt debe ser constante si la ecuación es válida. Como demuestra la experimentación este producto normalmente aumenta cuando disminuye la presión sobre el líquido. Tres son los efectos inherentes con el diseño del viscosímetro: 1). Todo el trabajo hecho por la presión no se disipa como calor en la fricción viscosa. 2). El flujo cerca de los extremos del capilar no es laminar, es decir en todo lugar paralelo al eje del capilar. 3). El volumen del líquido que fluye desde el bulbo no es el volumen del bulbo seco. De todos ellos, el 1) es generalmente el término de corrección mayor en líquidos ordinarios ( $\eta$  aprox.  $10^{-2}$  p) y en los viscosímetros convencionales. Si a pesar de hacer todas las correcciones debidas al instrumento, el producto todavía varía con la presión ejercida, entonces es que el líquido es no-Newtoniano y la viscosidad sería función de la presión.

El líquido cuando abandona el capilar en el viscosímetro viaja con velocidad finita y solamente parte del trabajo hecho por la presión ejercida se convierte entonces en fricción viscosa dentro del capilar. La correspondiente corrección ha sido llamada de "energía cinética". WILBERFORCE (14) hizo importantes variaciones a la primera estimación de HAGENBACH (15), haciendo también un cálculo del efecto final del análisis de REYNOLD (16) en la transición del flujo laminar a turbulento. Un resumen de

todos los cálculos fue dado con detalle por BARR (17), llegando a la expresión:

$$P_{\text{efectiva}} = (p_0 - p) - m \rho V^2 / \pi^2 R^4 t^2$$

donde  $p_0$  y  $p$  son las presiones en los extremos;  $m$ , es un coeficiente numérico (aprox. 1) introducido para tomar en cuenta la forma particular del final del capilar. Sustituyendo esta presión efectiva en la fórmula de la viscosidad:

$$\eta = \frac{\pi R^4 (p^0 - p) t}{8Vl} - \frac{m \rho V}{8\pi l t}$$

El último término es el de "energía cinética". Esta ecuación fue obtenida con la suposición tácita de que  $V$  era igual que  $V^0$  el volumen del bulbo seco. El valor observado en el tiempo de paso sería correcto, si es con el valor de  $V^0$ , como recomienda SWINDELL (18). Sin embargo, si el bulbo se está drenando se le debe permitir un tiempo para mojar las paredes. La corrección en la fórmula es simplemente sustituyendo  $V$  por  $V^0$ . Nosotros comprobamos a lo largo de las medidas que, en efecto, los tiempos en el primer drenaje del bulbo, con respecto a los siguientes, eran distintos, aunque la diferencia nunca fue mayor de 0,01%.

Una última corrección fue la debida a COUETTE, incluida normalmente en la ecuación y expresada como un incremento  $\lambda$  en la longitud efectiva del capilar.

$$\eta = \frac{\pi R^4 (p^0 - p) t}{8V(1 + \lambda)} - \frac{m \rho V}{8\pi(1 + \lambda)t} \quad (I)$$

Los viscosímetros usados normalmente en disoluciones electrolíticas son aquellos que permiten medir vis-

cosidades relativas respecto a un líquido primario estándar, el agua como norma general, aunque a veces se aceptan valores de algunos otros standards apropiados para su uso en determinados rangos de viscosidad.

Dentro de este tipo de viscosímetros, los más usados por su simplicidad en las disoluciones electrolíticas, son los denominados "cinemáticos" que son descendientes mejorados del viscosímetro de Ostwald.

Empleamos en nuestro estudio dos viscosímetros del tipo KPG-Ubbelohde que básicamente están compuestos de tres tubos verticales (Figura II). El capilar finaliza en la parte superior del bulbo en forma de una caperuza semiesférica, haciendo que la muestra que abandona el capilar lo haga en forma de una delgada película siempre similar.

Los viscosímetros son de unos 12 cm<sup>3</sup> de capacidad y los capilares de los tipos Oc y Oa de aproximadamente 0,46 y 0,56 mm de diámetro respectivamente, con constantes aproximadas de  $3 \cdot 10^{-3}$  y  $5 \cdot 10^{-3}$ , apropiados para medidas de líquidos entre 0,5 y 5 centiStokes (mm<sup>2</sup>/seg), y que representan valores de flujo para las disoluciones electrolíticas estudiadas por nosotros del orden de 500 seg ó más, lo que hace que las correcciones Hagenbach-Couette sean en la mayoría de los casos nula. (19)

#### B5-2 Constantes de viscosímetros.

Para su empleo práctico, la ecuación (I) se escribe:

$$\nu = Ct - B/t$$

siendo  $\nu = \eta/\rho$  la viscosidad cinemática, de dimensiones L<sup>2</sup>T<sup>-1</sup>, es decir en el sistema SI: m<sup>2</sup>/seg.; 1 cm<sup>2</sup>/seg. se denomina 1 Stokes y 10<sup>-2</sup> St = 1 cSt, que es la unidad práctica común.

CAW y WYLIE (20) propusieron una ecuación para la viscosidad cinemática del tipo:

$$\nu = Ct - K/t^n$$

siendo C y K las constantes del viscosímetro. Para los viscosímetros Ubbelohde  $n \approx 2$ ,  $-K/t^2$  será el factor de energía cinética, factor corrector que puede ser despreciado para tiempos de flujo que excedan de 300 seg. con capilares del tipo O. (diámetro de aprox 0,5 mm.). Esta corrección se lleva a cabo mediante la Tabla de valores de Hagenbach-Couette, transcrita en el Apéndice VI. Realmente para los tipos de viscosímetros cinemáticos KPG-Ubbelohde, capilares Oc y Oa se hace innecesaria la corrección H-C como demostramos tomando como ejemplo los casos extremos, donde los tiempos de flujo medidos fueron los más pequeños.

El tiempo de flujo corregido multiplicado por la constante del viscosímetro nos da la viscosidad cinemática  $\nu$  (cSt).

$$\nu = C ( t - \text{correc. H-C} ) = \eta / \rho = Ct'$$

$$\eta = \eta^{\circ} \eta_r = \nu \rho = K ( t - \text{correc. H-C} ) \rho$$

$$\eta^{\circ} = K ( t^{\circ} - \text{correc. H-C}^{\circ} ) \rho^{\circ}$$

$$\eta_r = \frac{( t - \text{correc. H-C} ) \rho}{( t^{\circ} - \text{correc. H-C}^{\circ} ) \rho^{\circ}}$$

Comprobación en la disolución acuosa de KCl a 35°C.

Viscosímetro: Oc

$t^{\circ}$ . (tiempo de flujo para el agua como disolvente) 272,21 seg.

$t$ . (tiempo de flujo para la disolución 0,025N) 272,08 seg.

$\rho^{\circ}$ . (densidad del disolvente puro, agua a 35°C) 0,994035 gr/cm<sup>3</sup>

$\rho$ . (densidad de la disolución) 0,99534 gr/cm<sup>3</sup>

$$\eta_r = (272,08 - 0,95) 0,99534 / (272,21 - 0,95) 0,994035 = 1,000832$$

Valor obtenido sin la corrección H - C :

$$\eta_r = 272,08 \cdot 0,99534 / 272,21 \cdot 0,994035 = 1,000834$$

Tanto por ciento de error:  $1,9910^{-4} \% \approx 0,0002 \%.$

Este caso demuestra ser innecesaria la corrección en este viscosímetro.

También con este viscosímetro Oc, pero en mezcla alcohólica donde los tiempos de flujo fueron como mínimo mayores a 500 seg. y las correcciones son importantes, hicimos el cálculo para ver la influencia de este factor corrector.

Los valores obtenidos para las cinco disoluciones de KCl en la mezcla del 25% de agua-etanol a 35°C son consignados en la TABLA BII. En ella vemos las desviaciones standard que hacen innecesaria la aplicación del substraendo de Hagenbach-Couette.

Volviendo nuevamente a la ecuación (I), para flujos superiores a 300 seg., el término  $-K/t^2$  no representa tampoco ninguna corrección apreciable y la ecuación la podemos escribir:

$$v = Ct \quad \text{ó} \quad \eta = \rho Ct$$

Las constantes de los dos viscosímetros Oc y Oa las conseguimos usando agua de conductividad a 20°C como líquido de calibración y el valor de 1,0018 cP para la viscosidad del agua a esta temperatura. La densidad del agua a 20°C fue el valor de KELL (11) :  $0,998206 \text{ gr/cm}^3$ .

El conocer la viscosidad del agua líquida a la presión atmosférica con gran precisión se debe a su uso como calibración y punto de referencia en el estudio de disoluciones. Las técnicas experimentales de como se obtu-

TABLA BII.

Corrección de Hagenbach-Couette en el viscosímetro Oc.

m(M/Kg)	t(seg)	$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )	(sin correg.) $\eta_r$	correcc. H-C (seg)	$\eta_r$ (correg.)	Desviación standard
0	530,50	0,95360		-0,25 <sub>0</sub>		
0,01969	529,55	0,95473	0,99939	-0,25 <sub>0</sub>	0,99939	0
0,04881	528,58	0,95594	0,99883	-0,25 <sub>1</sub>	0,99883	5.10 <sup>-7</sup>
0,1241 <sub>2</sub>	525,89	0,95972	0,99767	-0,25 <sub>4</sub>	0,99768	5.10 <sup>-6</sup>
0,2100 <sub>3</sub>	523,17	0,96331	0,99623	-0,25 <sub>7</sub>	0,99623	0
0,4422 <sub>0</sub>	514,79	0,97352	0,99026	-0,26 <sub>5</sub>	0,99068	2,1.10 <sup>-4</sup>



vo su valor standard son discutidas por SWINDELL (21) y sus valores a la presión atmosférica son coincidentes con los más modernos de la bibliografía (22), aunque hay que notar que el error experimental en las medidas de viscosidad de cualquier tipo puede alcanzar el 0,2%, diferencias que son palpables fijándose simplemente en tablas como las de STOKES y MILLS (23) y las de KOROSI y FABUSS (24), diciendo ambas representar los mejores valores. (25).

El valor que tomamos es el de Swindell (22)  
 $\eta$  (H<sub>2</sub>O, 20°C = 1,0020 cP, con la corrección de cambio de escala de temperatura del 1948 a 1968.

$$t_{1948}(20^{\circ}\text{C}) = t_{1968}(19,993^{\circ}\text{C}) \quad \eta = 1,0020 \text{ cP}$$

$$t_{1948}(20,007^{\circ}\text{C}) = t_{1968}(20^{\circ}\text{C}) \quad \eta = 1,0018 \text{ cP}$$

La diferencia es inapreciable frente a los errores experimentales.

---

<u>Viscosímetro</u>	<u>C (mm<sup>2</sup>/seg.<sup>2</sup> = cStk/seg.)</u>
Oc	0,00257
Oa	0,00493

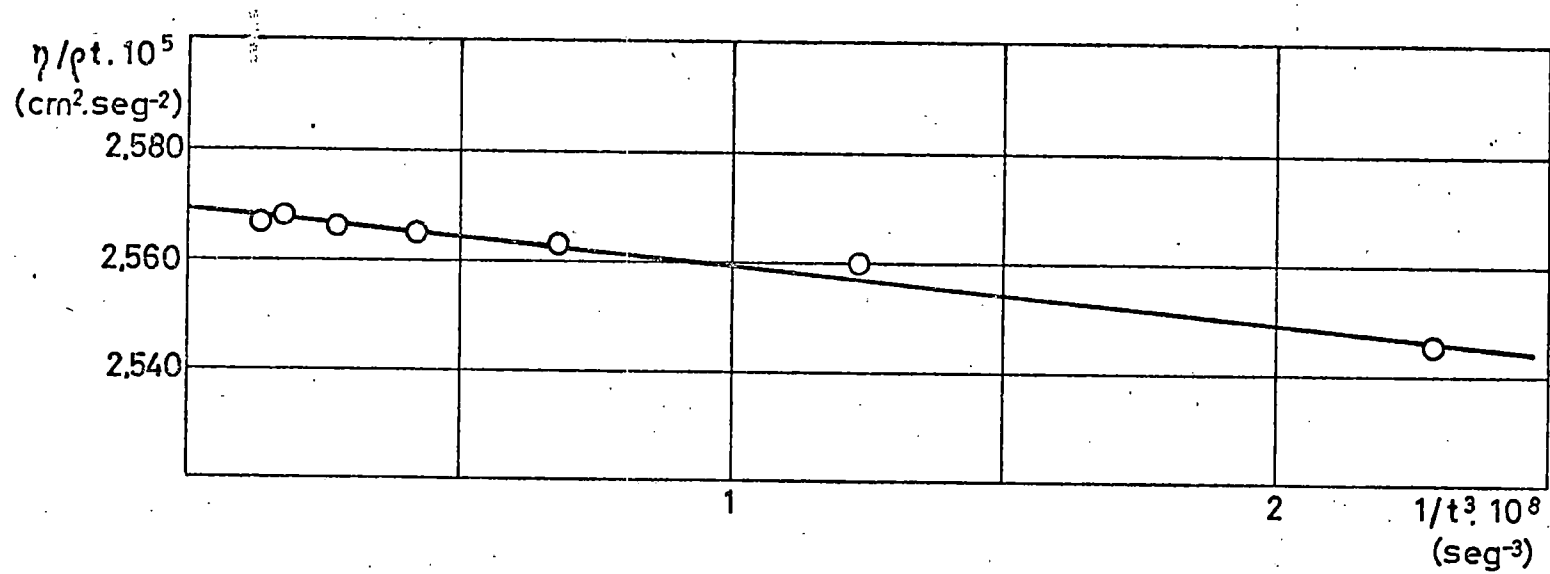
---

Para el cálculo de los valores de C y K conjuntamente se puede representar, según recomienda SPEDDING (26) datos de  $\eta / \rho t$  frente a  $1/t^3$ . TABLA y GRAFICA BIIIIa. La ordenada en el origen nos da el valor de la constante C y de la pendiente la K. Los valores de  $\eta$  y  $\rho$  son bibliográficos (27). La representación muestra una buena linealidad, excepto en el caso de la mezcla del 5%,

TABLA BIIIa

Cálculo de las constantes del viscosímetro Oc : C y K en las mezclas agua-etanol a 25°C.

% EtOH	$\eta \cdot 10^3 (P)$	$\rho (gr/cm^3)$	t(seg)	corr. H-C	$\eta/\rho t \cdot 10^5$	$1/t^3 \cdot 10^8$
0	8,949	0,99708	352,66	-0,58	2,545	2,291
5	10,98	0,98817	434,42	-0,38	2,560	1,228
10	13,28	0,98043	528,51	-0,25	2,563	0,677
15	15,57	0,97334	623,64	-0,18	2,565	0,412
20	18,08	0,96639	729,09	-0,13	2,566	0,258
25	20,75	0,96168	840,32	-0,10	2,561	0,167
30	22,03	0,95382	899,84	-0,09	2,567	0,136



GRAFICA BIII-a.-Cálculo de la constante del viscosómetro Oc.

debido lo más probable a error experimental en la medida del tiempo de flujo.

La ordenada es el punto  $2,569 \cdot 10^{-5}$  (Stk/seg) que representa una desviación del 0,03% si no tomamos en cuenta la constante K.

La pendiente, si son válidos el punto del 0% y el corte con la ordenada, vale:  $-10,5$  (Stk.seg<sup>2</sup>), que es el valor de la constante K para este viscosímetro. Para tiempos superiores a 300 seg. no influye como ya comentamos, en los cálculos de la viscosidad.

El valor de estas constantes es independiente de la temperatura dentro de este pequeño intervalo, siendo varios los autores que han declarado esta no dependencia (19) (26); algo que es fácil de comprender si tenemos en cuenta que las variables que componen  $C = C(R, V, l)$  son función del coeficiente de dilatación del vidrio y no del líquido de calibrado del viscosímetro.

Hicimos otro calibrado, ahora para el viscosímetro Oa, usando agua de conductividad a las tres temperaturas: 15°, 25° y 35°C. Los datos de  $\rho$  y  $\eta$  son también bibliográficos (27). GRAFICA y TABLA BIIIb. En ella el corte con la ordenada da un valor de C igual a  $0,00495_3$  (cStk/seg). De la pendiente :  $K = -1,4$  (Stk.seg<sup>2</sup>). La desviación de la constante del viscosímetro Oa es del 0,46%, un error quizás excesivamente alto si no tomamos en cuenta la constante K. Pero hay que hacer notar que en este viscosímetro de un diámetro capilar mucho mayor, los tiempos de flujo para el agua son demasiado bajos y la corrección de "energía cinética" se vuelve muy importante. Por este motivo, el viscosímetro Oa solo fue empleado para tiempos de flujo superiores a 500 seg.

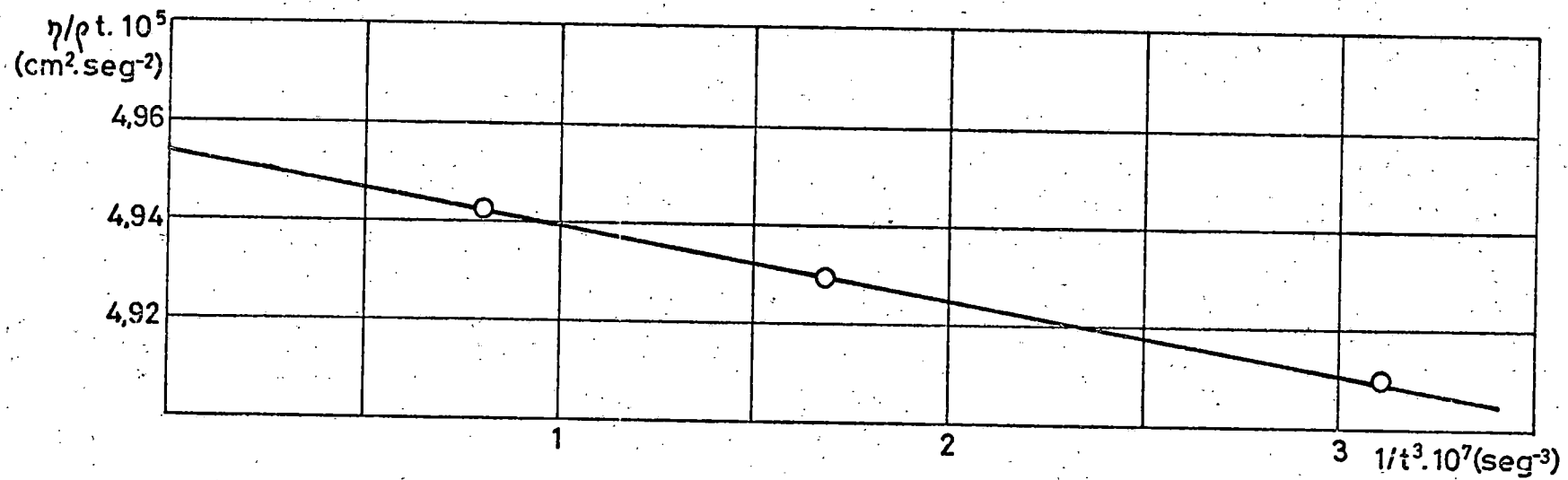
TABLA BIIIb

Cálculo de las constantes del viscosímetro Oa : C y K a partir de agua de conductividad a tres temperaturas, 15°, 25° y 35°C.

t (°C)	$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\eta \cdot 10^3$ (P)	t (seg)	corr. H-C	$\eta/\rho t \cdot 10^5$	$1/t^3 \cdot 10^7$
15	0,999126 <sub>5</sub>	11,447	232,39	-0,57	4,942	0,802
25	0,99707 <sub>39</sub>	8,949	182,05	-0,92	4,930	1,68
35	0,99405 <sub>94</sub>	7,208	149,14	-1,4	4,910	3,10

Los datos de densidad son los de V. Slott y P.H Bigg (I.C.T. Vol. III p.25)

Los valores de viscosidad: N.E. Dorsey (I.C.T. vol.V p.10)



GRAFICA BIII-b.- Cálculo de la constante del viscosímetro  $O_a$ .

### B5-3 Viscosidades absolutas y relativas.

El cálculo en sí de viscosidades absolutas obliga a tener precisión superior al 0,01% en las constantes del viscosímetro:  $R, l, V$  (ecuación I) y es trabajo que puede soslayarse con el uso de viscosímetros cinemáticos utilizando un líquido standar y refiriendo las medidas de viscosidad a él. Como dijimos el standar primario es el agua, de la cual se conocen con exactitud las viscosidades a diversas temperaturas. En las mezclas agua-etanol, aunque también hay diversos datos bibliográficos, debido a las discrepancias, que como ya señalamos alcanzan y superan entre diversos autores el 0,2% (23) (24) y hace que incluso en las I.C.T. estas discrepancias se noten en varias de sus tablas nos obligó a hallar las viscosidades de las mezclas, usando el agua como standard de referencia y actuando el alcohol como soluto.

Un error puede aparecer en función de la tensión superficial debida a la adhesión del líquido a las paredes del tubo inmediatamente encima y por debajo del capilar y que tiene por efecto el alterar la presión hidrostática del líquido. En medidas relativas, su magnitud dependerá de las diferencias en las tensiones superficiales del líquido problema y el standard o de calibración. En disoluciones acuosas de electrolitos varía muy poco con la concentración. Por ejemplo en una disolución acuosa 2 M a 25°C de NaCl, es sólo la tensión superficial el 5% más alta que en agua pura (23), la corrección es muy pequeña y puede ser despreciada. Pero en disoluciones no acuosas que se calibren frente al agua, debe ser tomada en cuenta ( $\gamma$  del EtOH es una tercera parte de la del agua). Aunque el viscosímetro Cannon-Ubbelohde ha sido diseñado para minimizar estos efectos donde cualquier pérdida de presión

hidrostática a la salida del capilar es compensada con ganancia en la entrada, PETER y WAGNER (28) que hicieron un estudio detallado de los viscosímetros Ubbelohde encontraron un error del 0,17% cuando se usaba agua y propanol, siendo el agua el líquido standard y el alcohol el líquido test. Los viscosímetros Cannon-Ubbelohde de posterior diseño a estos estudios, garantizan la eliminación de este efecto, que por otro lado está disminuído por el empleo de mezclas agua-etanol ricas en agua, siendo el agua el standard.

En principio, para tiempos superiores a 300 seg.

$$\nu = \eta/\rho = Ct - K/t^2 \quad \begin{matrix} t > 300 \\ K \rightarrow 0 \end{matrix} \quad Ct$$

conocido C (constante del viscosímetro),  $\rho$  (densidad de la disolución) y t (tiempo de flujo corregido), se puede obtener la viscosidad absoluta de la disolución problema.

La TABLA BIVa, recoge las densidades y las viscosidades absolutas de las seis mezclas a las tres temperaturas.

No hemos encontrado en la bibliografía (29) datos referidos a las temperaturas de 15° y 35°C, así como tampoco en las mezclas 5%, 15% y 25% de etanol. Hemos interpolado a través de las gráficas BIV, BV y BVI los valores correspondientes a estas mezclas, en orden a confirmar nuestros resultados.

Los datos de densidad a 15°, 25° y 35°C en todas las mezclas usadas en el cálculo de las viscosidades absolutas son las conseguidas en esta Tesis.



TABLA BIVa

Densidad y viscosidad absoluta de las mezclas agua-etanol a 15°, 25° y 35°C.

(Viscosimetro Oc. constante C = 0,00257 CStk/seg.)

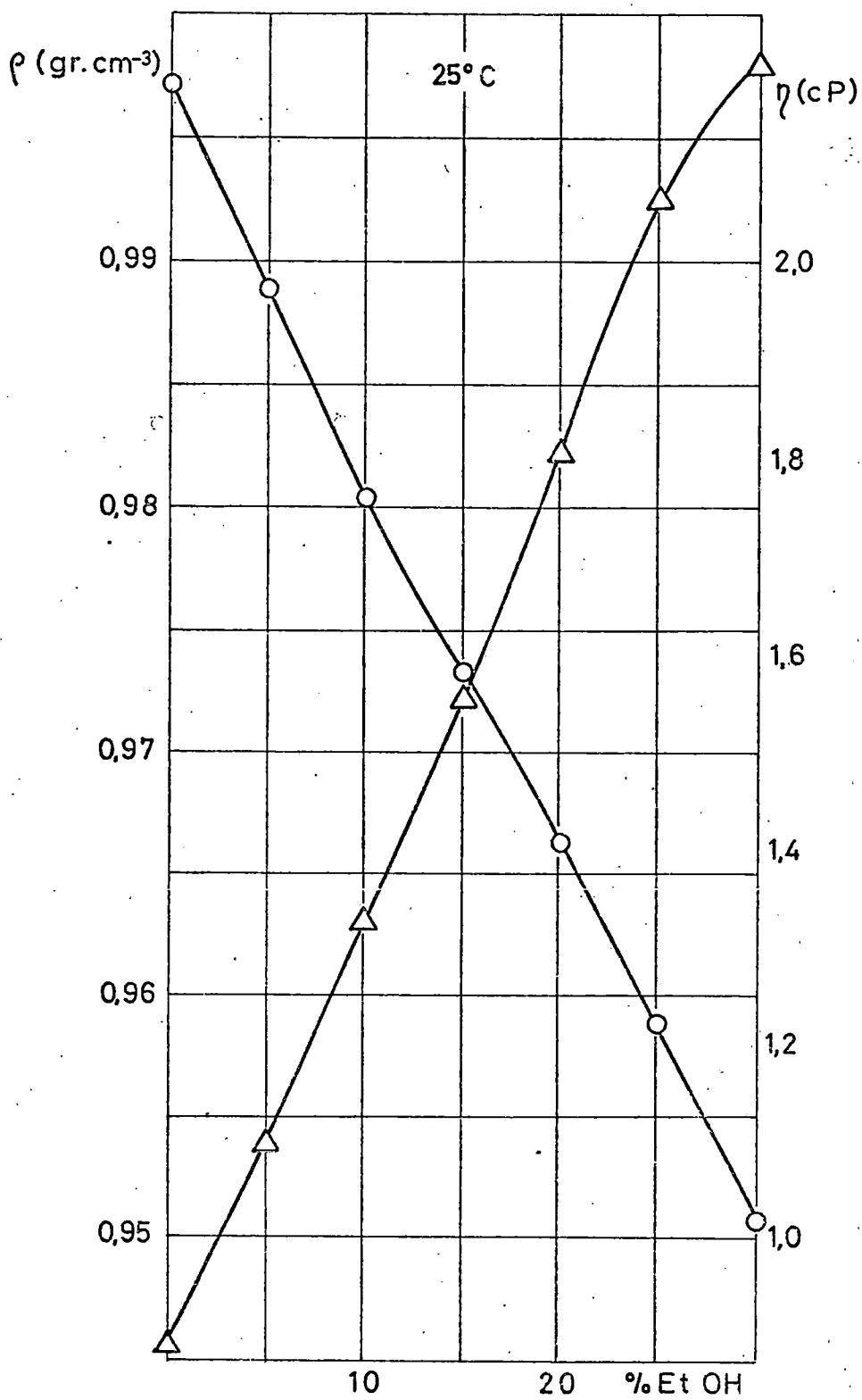
(Viscosimetro Oa. constante C = 0,00493 CStk/seg.)

% EtOH	tipo visc.	t°C	$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )	t(seg)	$\eta$ (cP)
0	Oc	15	0,999101*	445,81	1,144 <sub>7</sub> *
	Oc	25	0,997047*	349,24	0,894 <sub>9</sub> *
	Oc	35	0,994035*	282,15	0,720 <sub>8</sub> *
5	Oc	15	0,99030 <sub>5</sub>	601,87	1,439
	Oc	25	0,98828	431,12	1,095
	Oc	35	0,98429	332,10	0,840 <sub>1</sub>
10	Oc	15	0,98305	708,11	1,789
	Oc	25	0,98037	523,11	1,318
	Oc	35	0,97721	393,40	0,988 <sub>0</sub>

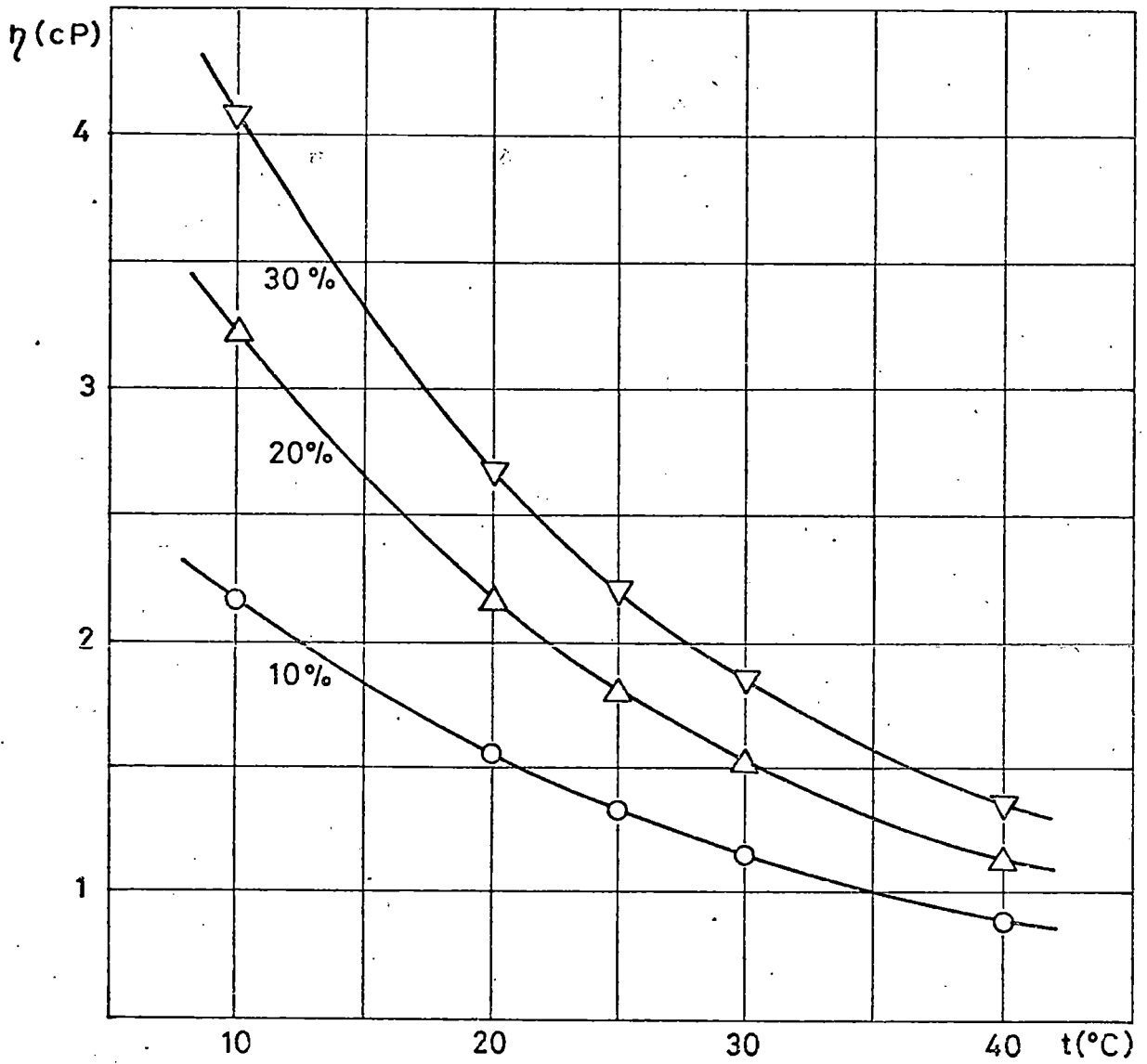
%EtOH	tipo visc.	t°C	(gr/cm <sup>3</sup> )	t(seg)	η (cP)
15	0c	15	0,97679	879,56	2,208
	0c	25	0,97336	620,42	1,552
	0c	35	0,96987	469,40	1,170
20	0a	15	0,97105	547,91	2,623
	0c	25	0,96641	721,51	1,792
	0c	35	0,96237	533,70	1,320
25	0a	15	0,96459	617,61	2,937
	0c	25	0,95906	823,19	2,029
	0c	35	0,95409	599,51	1,470
30	0a	15	0,95841	679,16	3,209
	0c	25	0,95087	901,49	2,203
	0c	35	0,94585	650,39	1,581

\* Ref:(11)

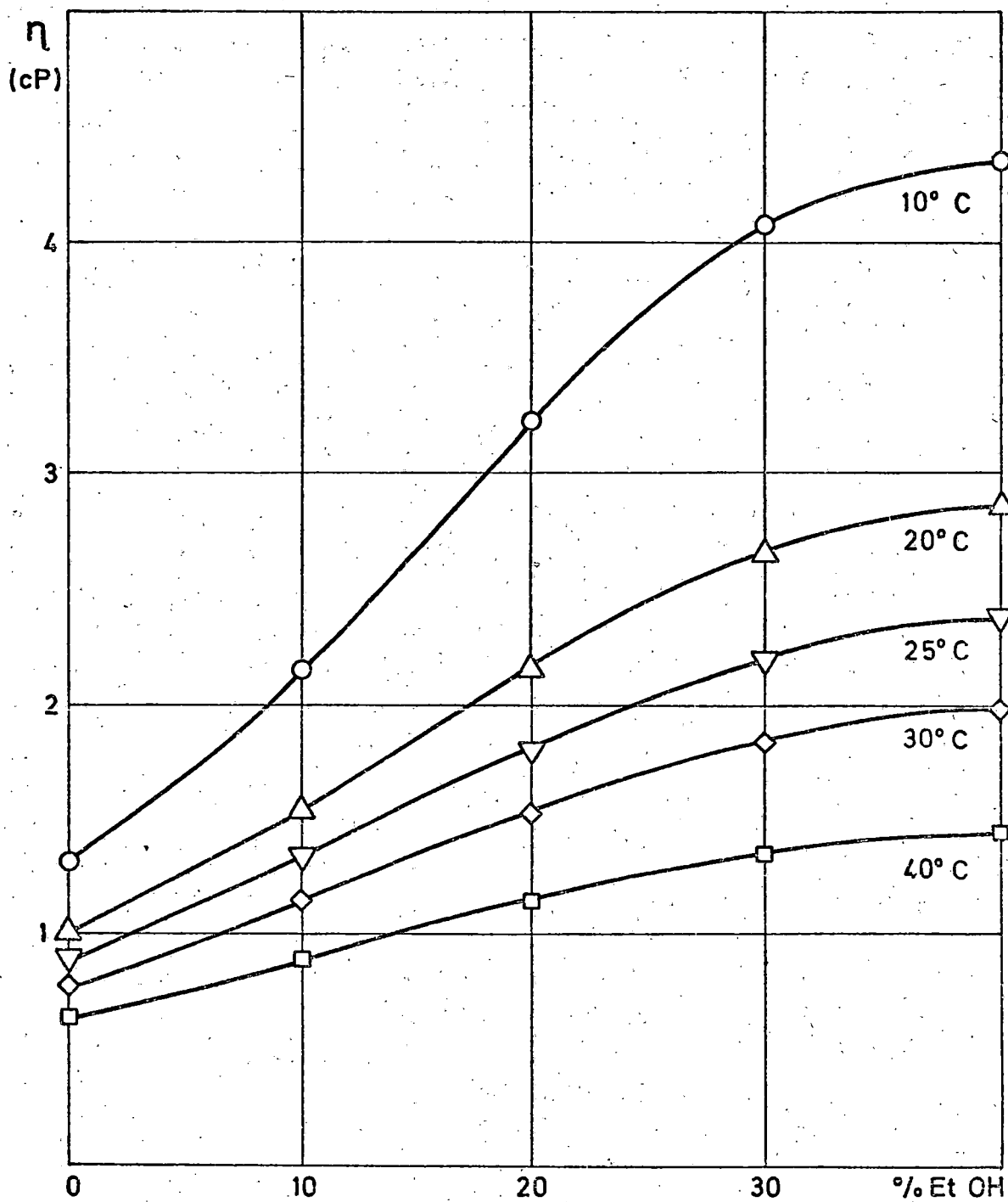
\* Ref:(29)



GRAFICA BIV



GRAFICA BV



GRAFICA BVI

En la TABLA BIVb los datos subrayados son los interpolados de las representaciones gráficas. Su valor es dudoso en cuanto a cifras significativas finales. Las Gráficas no pueden hacerse a una escala mayor porque la linealidad entre cada dos puntos no existe realmente y es necesario ver globalmente la forma de la curva. La interpolación numérica lineal, aunque esté fuera de lugar, se empleó para los valores que eran imposible de interpolar gráficamente, siendo por tanto indicativos.

A partir de los valores reseñados en la TABLA BIVa, representamos viscosidades absolutas de las mezclas agua-etanol a las tres temperaturas y densidades en los mismos rangos, frente a tantos por ciento en peso de EtOH (GRAFICAS BVII y VIII). Ellas nos permiten interpolar datos del 0% al 30% de mezclas, a 15°, 25° y 35°C. En las gráficas la linealidad se ve afectada por la inflexión de las curvas en los alrededores del 15% de mezcla, lo que hace en principio difícil la interpolación de datos con exactitud.

La GRAFICA BIX nos muestra la variación de las viscosidades absolutas de las mezclas frente a la temperatura. Dentro de este intervalo (15° a 35°C), la interpolación gráfica será menos correcta por la amplia escala que necesitaríamos usar. La interpolación algebraica según ecuaciones tipo polinómico:

$$\eta_t = a_0 + a_1 t + a_2 t^2$$

parece más adecuada, como comprobamos en la TABLA BIVc, que expresa los valores de los coeficientes  $a_0$ ,  $a_1$  y  $a_2$ , obtenidos por los mismos procedimientos que en el caso de las densidades (Apéndice VII y IX), y que nos permiten hallar las viscosidades absolutas de las mezclas en este intervalo.

La medida de viscosidades relativas en las distintas disoluciones salinas, evita muchos de los inconvenientes que presenta el cálculo de  $\eta^0$  de las constantes de los viscosímetros, y elimina la imprecisión en estos valores cuando se emplea el mismo viscosímetro para efectuar la relación de tiempos.

La corrección de la "energía cinética" debe usarse siempre que los tiempos de flujo con el líquido problema y el standard de referencia se diferencien apreciablemente. (100 seg. o más).

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta^0} = \frac{\rho^t}{\rho^0 t^0}$$

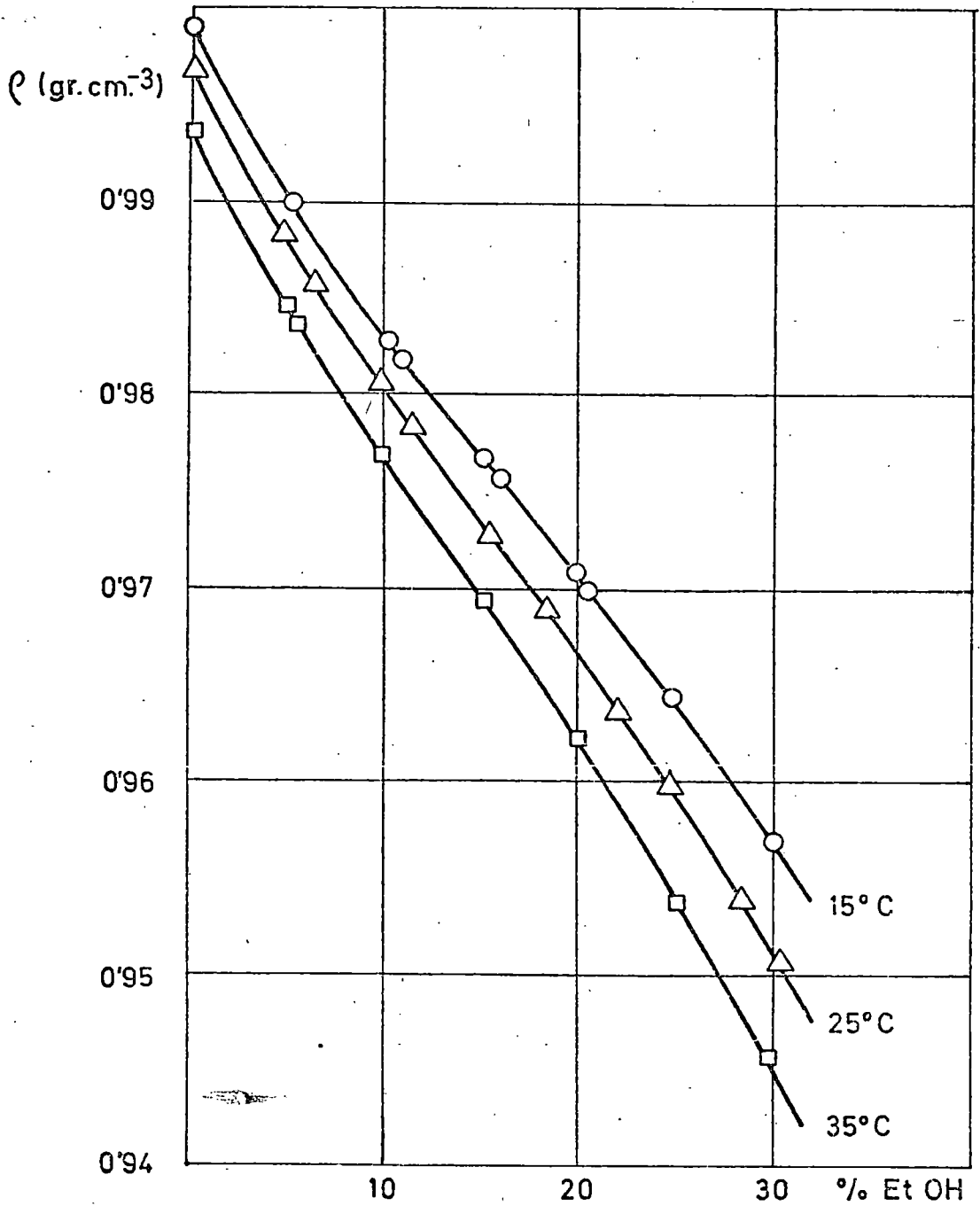
Como vemos el error descansa en las densidades y los tiempos de flujo. Es lógico que a mayores tiempos, menos error, por ello se deben emplear viscosímetros con los capilares adecuados a cada tipo de disolución a medir.

TABLA BIVb

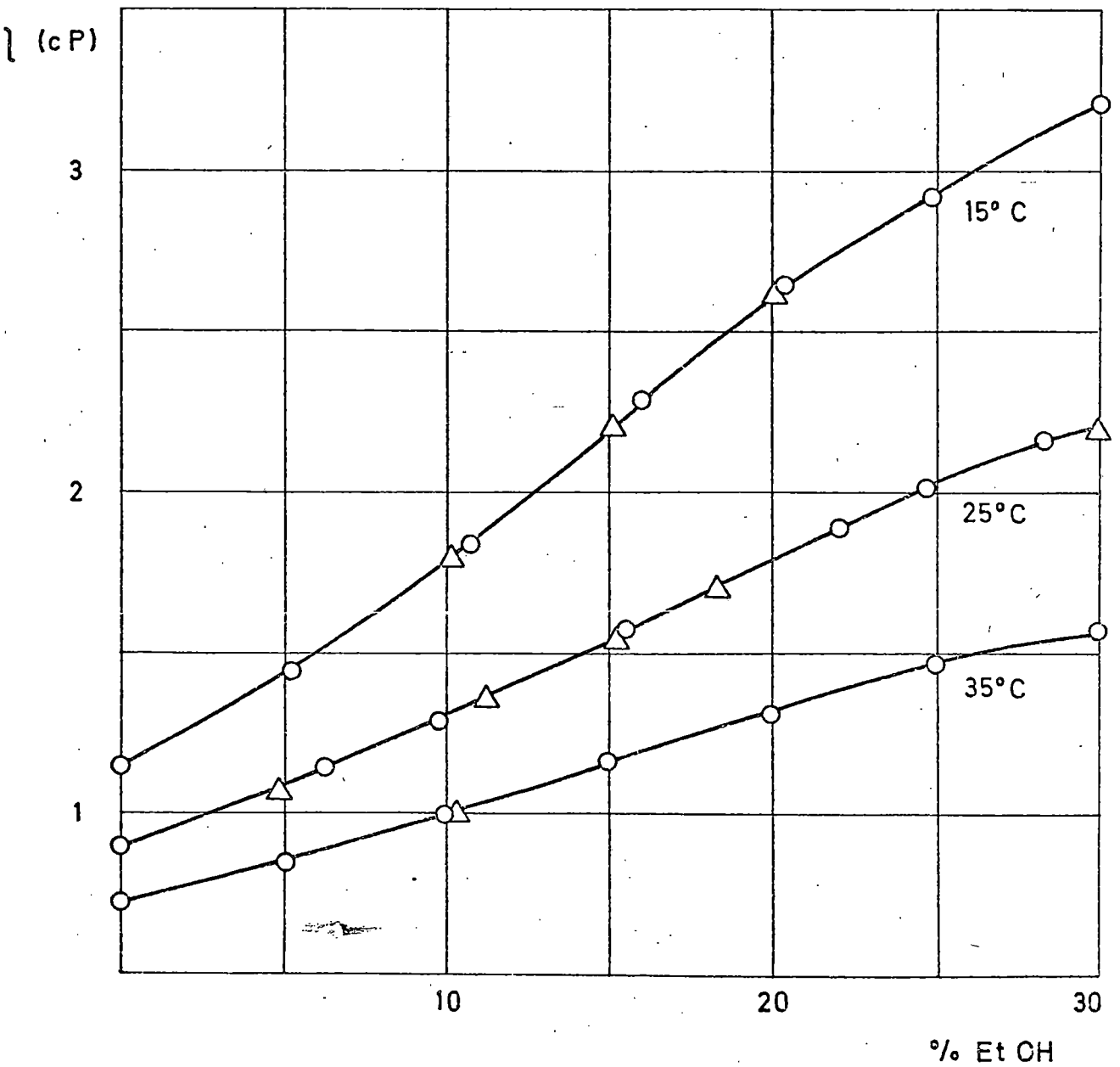
Valores de la viscosidad en las mezclas agua-etanol a diversas temperaturas, tomados de las I.C.T. (Vol. 5, pág. 10 y 22). Los datos subrayados corresponden a los interpolados gráficamente. Los encerrados entre paréntesis, a la interpolación numérica lineal.

(cP)	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	
0	1,309 <sub>7</sub>	1,144 <sub>7</sub>	1,008 <sub>7</sub>	0,8949	0,8004	0,7208	0,6536
5	<u>1,63</u>	(1,48)	<u>1,27</u>	<u>1,10</u>	<u>0,960</u>	(0,852)	<u>0,760</u>
10	2,162	<u>1,83</u>	1,548	1,328	1,153	<u>0,985</u>	0,8960
15	<u>2,73</u>	(2,24)	<u>1,87</u>	<u>1,57</u>	<u>1,35</u>	(1,14)	<u>1,03</u>
20	3,235	<u>2,64</u>	2,168	1,808	1,539	<u>1,30</u>	1,144
25	<u>3,68</u>	(2,98)	<u>2,44</u>	<u>2,04</u>	<u>1,70</u>	(1,43)	<u>1,26</u>
30	4,095	<u>3,32</u>	2,670	2,203	1,849	<u>1,56</u>	1,353

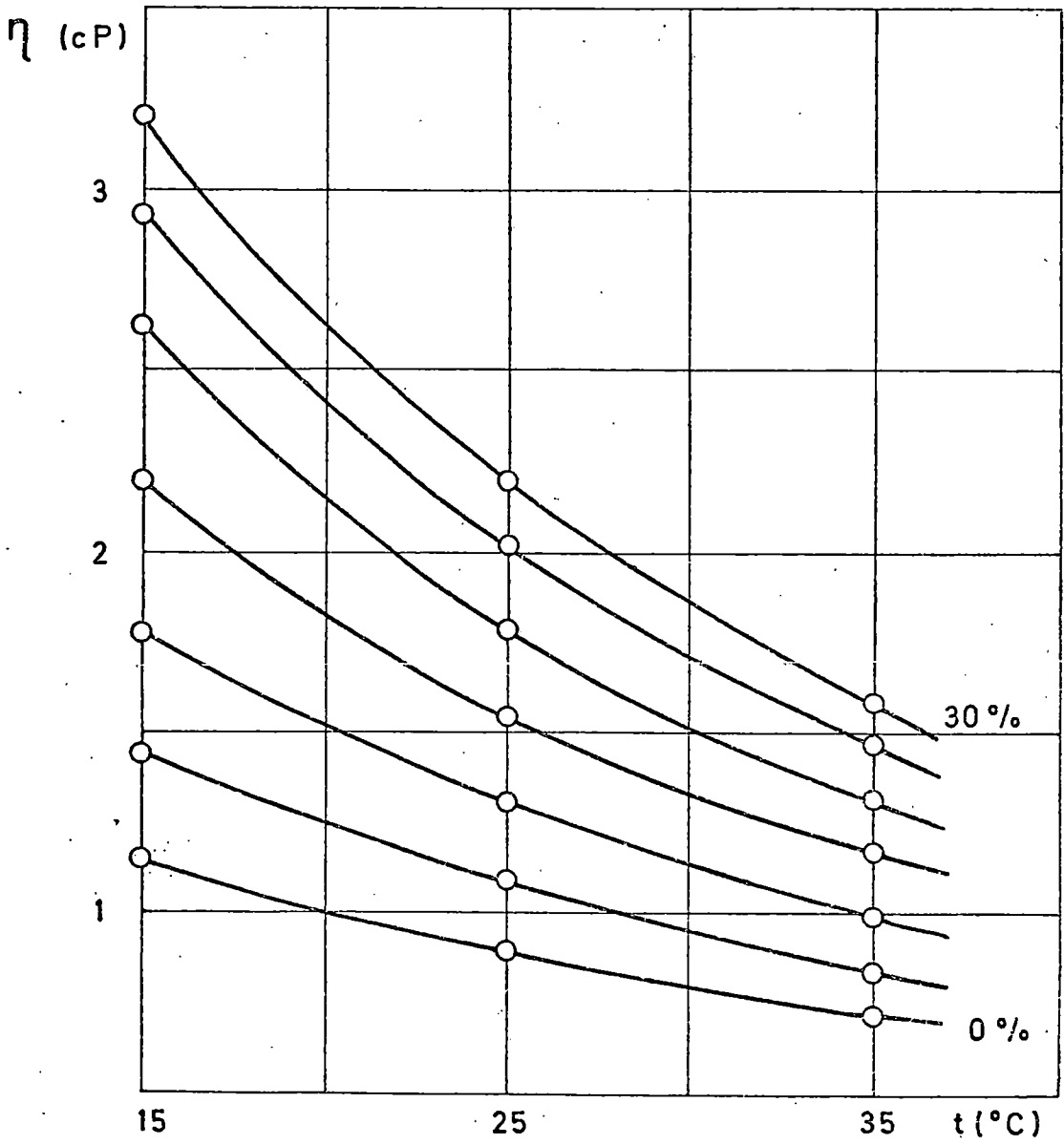




GRAFICA BVII



GRAFICA BVIII



GRAFICA BIX

TABLA BIVc

Coefficientes numéricos para la interpolación de viscosidades absolutas de las mezclas agua-etanol en el intervalo 15° a 35°C, según la ecuación:

$$\eta \text{ (cP)} = a_0 + a_1 t + a_2 t^2$$

%EtOH	$a_0$	$a_1$	$a_2$
0	1,66134	-0,0401	$3,785 \cdot 10^{-4}$
5	2,12206	-0,0522	$4,455 \cdot 10^{-4}$
10	2,75987	-0,0753	$7,050 \cdot 10^{-4}$
15	3,70575	-0,1204	$1,370 \cdot 10^{-3}$
20	4,54262	-0,1549	$1,795 \cdot 10^{-3}$
25	4,95337	-0,1606	$1,745 \cdot 10^{-3}$
30	5,43790	-0,1774	$1,920 \cdot 10^{-3}$

El uso de cronómetros manuales, capaces de medir centésimas de segundo, supedita la precisión, a la respuesta del operador al apreciar los dos pasos de menisco en el viscosímetro, pudiendo también venir afectadas las medidas por el error de paralaje del experimentador y el de verticalidad del viscosímetro. CANNON y FENSKE (30) demostraron que un cambio del ángulo  $\alpha$  a  $\alpha + d\alpha$ , en la verticalidad del viscosímetro, produce un cambio en el líquido de:

$$\left[1 - \cos(\alpha + d\alpha)\right] / \cos \alpha$$

que indica que una desviación de  $2,5^\circ$  producirá una inseguridad del 0,1% en las medidas. Un montaje especial que fijaba a una barra firmemente el viscosímetro, nos evitó las variaciones de verticalidad de unos estudios a otros, así como las oscilaciones que pudiera producir el agitador del agua termostática, ya que se hizo independiente este sistema de sujeción del termostato.

La medida aritmética del tiempo, electrónicamente, con independencia del operador, para trabajos de investigación, con una seguridad de  $\pm 0,1\% + 0,01\text{seg}$ . la ofrece el Mod. 221 Viscosity Timer, de la casa WESCAN (U.S.A.), constituido por un viscosímetro Cannon-Ubbelohde y un ensamblaje de fotocélulas sensibles al cambio de intensidad de la luz reflejada desde el interior del tubo del viscosímetro, al pasar el líquido a su través. Como el índice de refracción de un líquido es cercano al del vidrio, la intensidad reflejada es pequeña cuando el viscosímetro está lleno de líquido y mucho mayor cuando está vacío. Este gran cambio de intensidad que se produce al paso por los meniscos, donde van colocadas las fuentes y los receptores de luz, excita los fototransistores que forman parte del circuito y encienden o cortan un contador de cinco dígitos (0 a 999,99 segundos). Este sistema puede ser adaptado a todo tipo de viscosímetros, con la única desventaja de que cada nueva adap-

tación trae consigo el hallazgo de la nueva constante del viscosímetro, pues varían los tiempos de flujo.(Figura IV).

Como ejemplo de su repetibilidad añadimos una tabla de tiempos conseguidos en las disoluciones de NaCl al 5% de mezcla y a las tres temperaturas.(TABLA BV). En ella vemos que se repiten las medidas de cuatro a cinco veces, tomando la media como valor de  $t$ , y eliminando aquéllas que por cualquier circunstancia se desvíen en exceso. Las disoluciones se drenan un par de veces antes de tomar los tiempos, para evitar diferencias de volumen entre el bulbo seco ( $V^0$ ) o mojado ( $V$ ), corrigiendo al final en los tiempos medios la "energía cinética" si es necesario.

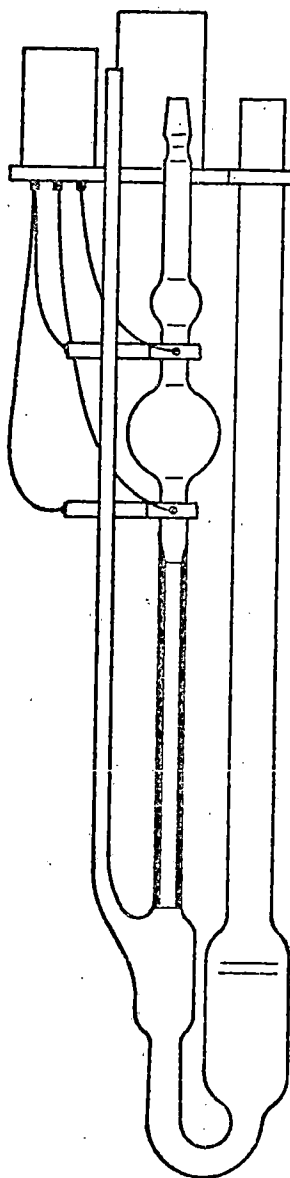


Fig.IV- Esquema de viscosímetro Cannon-Ubbelohde  
con adaptador de fotocélulas.

TABLA BV

Tiempos medidos en las disoluciones de NaCl al 5% de mezcla agua-etanol a 15°, 25° y 35°C.

m (M/Kg)	t(°C)	1ª	2ª	3ª	4ª	5ª	t(medio)	Desv. std.
0,03666	15	<u>544,49</u>	544,63	544,62	544,61	544,65	544,63	0,00
0,02161	25	457,55	457,59	457,57	457,59	457,58	457,58	0,02
0,02670	35	<u>327,47</u>	327,59	327,62	327,55	327,54	327,57	0,03
0,04935	15	<u>544,69</u>	544,74	544,73	544,90	544,78	544,79	0,07
0,04874	25	458,20	458,22	458,26	458,25	458,23	458,23	0,02
0,06139	35	328,22	328,24	328,27	328,23	328,28	328,25	0,02
0,09941	15	<u>545,15</u>	545,29	545,30	545,24	545,26	545,27	0,02
0,08842	25	459,06	459,10	459,15	459,12	459,14	459,11	0,03
0,15077	35	<u>329,73</u>	329,87	329,92	329,87	329,85	329,88	0,03



TABLA BV.(continuación)

m (M/Kg)	t(°C)	1ª	2ª	3ª	4ª	5ª	t(media)	Desv. std.
0,19958	15	<u>546,50</u>	546,49	546,62	546,60	546,62	546,61	0,02
0,17490	25	<u>460,86</u>	460,91	460,92	460,96	460,95	460,93	0,02
0,26436	35	<u>331,84</u>	331,93	331,95	331,97	331,97	331,95	0,02
0,47330	15	<u>549,90</u>	549,98	549,96	550,01	549,97	549,98	0,02
0,40012	25	<u>465,29</u>	465,35	465,38	465,33	465,37	465,36	0,02
0,49057	35	<u>335,50</u>	335,52	335,58	335,56	335,57	335,56	0,02

Los tiempos subrayados no se han usado en la obtención del tiempo medio.

C. RESULTADOS EXPERIMENTALES. TABLAS

### C-I. KCl.

Las disoluciones de sal potásica se prepararon dentro del rango de 0,025 a 0,5 M. en cinco saltos de concentración y en las seis mezclas de disolvente agua-etanol, además de la acuosa, efectuando los estudios a tres temperaturas.

La TABLA CI-1 recoge las densidades del KCl obtenidas por ambos procedimientos: picnométrico ( $\rho_p$ ) y balanza hidrostática ( $\rho_{b-h}$ ).

Los valores de este último método se han empleado para el paso de molalidades (m) a molaridades (c).

La TABLA CI-2 transcribe los tiempos medios, medidos al paso de las disoluciones por los meniscos, en los dos tipos de viscosímetros empleados: Oc y Oa, de diámetros capilares 0,46 y 0,56 mm., respectivamente. La última columna señala las viscosidades relativas con respecto al disolvente puro.

### C-II. NaCl.

Usamos el mismo rango de concentraciones para las cinco disoluciones.

Las TABLAS CII-1 y CII-2 trasladan los datos de las densidades y de las viscosidades relativas.

TABLA CI-1

Densidades del KCl a 15°C, en mezclas agua-etanol.

%EtOH	m(M/Kg)	$\rho^0$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\rho_p$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\rho^{b-h}$ (gr/cm <sup>3</sup> )
0	0	0,999101		
	0,03094		1,000583	1,000592
	0,04950		1,001420	1,001481
	0,10726		1,004229	1,004228
	0,21925		1,009479	1,009489
	0,57551		1,025718	1,025747
5,05	0	0,990320		
	0,02129		0,991333	0,991343
	0,04350		0,992362	0,992405
	0,08036		0,994130	0,994156
	0,16624		0,998244	0,998197
	0,39338		1,008770	1,008682
10,22	0	0,982853		
	0,03251		0,984390	0,984408
	0,04846		0,985153	0,985166
	0,10235		0,987730	0,987712
	0,20745		0,992613	0,992621
	0,39167		1,001156	1,001080
15,09	0	0,976778		
	0,02827		0,978209	0,978127
	0,05180		0,979216	0,979242
	0,10537		0,981655	0,981765
	0,20899		0,986562	0,986591
	0,56438		1,002413	1,002693

%EtOH	m(M/Kg)	$\rho^0$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\rho_p$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{b-h}$ (gr/cm <sup>3</sup> )
20,05	0	0,970997		
	0,03369		0,972442	0,972597
	0,04640		0,973123	0,973198
	0,10191		0,975501	0,975797
	0,19872		0,980024	0,980281
	0,37912		0,988076	0,988436
24,97	0	0,964569		
	0,03158		0,966077	0,966066
	0,06350		0,967503	0,967568
	0,11085		0,969632	0,969782
	0,20304		0,973825	0,974051
	0,47890		0,985929	0,986491
30,00	0	0,957145		
	0,02174		0,958204	0,958173
	0,03434		0,958740	0,958766
	0,09909		0,961832	0,961793
	0,20783		0,966357	0,966795
	0,49381		0,978533	0,979647

Densidades del KCl a 25°C, en mezclas agua-etanol.

%EtOH	m(M/Kg)	$\rho^0$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\rho_p$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{b-h}$ (gr/cm <sup>3</sup> )
0	0	0,997047		
	0,02508		0,998215	0,998235
	0,03740		0,998794	0,998815
	0,07176		1,000418	1,000426
	0,13168		1,003224	1,003214
	0,33846		1,012655	1,012671
4,91	0	0,988450		
	0,02643		0,989704	0,989697
	0,05787		0,991145	0,991169
	0,09315		0,992898	0,992812
	0,23059		0,999026	0,999132
	0,55334		1,011916	1,013595
11,38	0	0,978614		
	0,02125		0,979684	0,979612
	0,04218		0,980598	0,980591
	0,11549		0,983993	0,983988
	0,22732		0,989224	0,989105
	0,49052		1,001750	1,000885
15,30	0	0,973172		
	0,03035		0,974614	0,974593
	0,05419		0,975608	0,975702
	0,10951		0,978282	0,978250
	0,19534		0,982147	0,982185
	0,44939		0,993523	0,993585

%EtOH	m(M/Kg)	$\rho^0$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\rho_p$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{b-h}$ (gr/cm <sup>3</sup> )
18,41	0	0,969001		
	0,03380		0,970478	0,970580
	0,05217		0,971432	0,971432
	0,11004		0,974037	0,974097
	0,21808		0,978920	0,979030
	0,49391		0,991177	0,991340
24,70	0	0,959761		
	0,03493		0,961414	0,951385
	0,05442		0,962392	0,962286
	0,13332		0,965764	0,965903
	0,21832		0,969766	0,969760
	0,43938		0,979745	0,979621
28,38	0	0,953915		
	0,03648		0,955574	0,955606
	0,05199		0,956271	0,956321
	0,11841		0,959183	0,959362
	0,24396		0,964725	0,965040
	0,45227		0,973896	0,974291

Densidades del KCl a 35°C, en mezclas agua-etanol.

%EtOH	m(M/Kg)	$\rho^0$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\rho_p$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{b-h}$ (gr/cm <sup>3</sup> )
0	0	0,994035		
	0,02723		0,995312	0,995308
	0,03952		0,995921	0,995878
	0,11704		0,999457	0,999451
	0,19822		1,003612	1,003146
	0,45772		1,014729	1,014710
5,11	0	0,984992		
	0,02735		0,986120	0,986265
	0,05247		0,987362	0,987427
	0,12147		0,990530	0,990590
	0,22318		0,995212	0,995195
	0,45509		1,005608	1,005484
10,27	0	0,976909		
	0,02736		0,978110	0,978191
	0,05393		0,979254	0,979403
	0,11985		0,982372	0,982415
	0,23975		0,987829	0,987821
	0,46390		0,997677	0,997724
15,22	0	0,969327		
	0,02589		0,970493	0,970525
	0,06014		0,972232	0,972097
	0,12214		0,975002	0,974919
	0,23654		0,980137	0,980062
	0,54659		0,993814	0,993665



%EtOH	m(M/Kg)	$\rho^0$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\rho_p$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{b-h}$ (gr/cm <sup>3</sup> )
19,97	0	0,962325		
	0,02192		0,963124	0,963336
	0,04960		0,964597	0,964605
	0,12218		0,967847	0,967901
	0,22634		0,972807	0,972574
	0,39985		0,980088	0,980231
25,11	0	0,953581		
	0,01969		0,954709	0,954486
	0,04881		0,955917	0,955816
	0,12412		0,959696	0,959223
	0,21003		0,963284	0,963067
	0,44220		0,973494	0,973264
29,99	0	0,945183		
	0,03311		0,946629	0,946696
	0,06642		0,947889	0,948207
	0,11975		0,950697	0,950608
	0,22718		0,954593	0,955393
	0,53762		0,968482	0,968903

TABLA CI-2

Viscosidades relativas del KCl a 15°C, en mezclas agua-etanol.

%EtOH	m(M/Kg)	t(seg)	Tipo visc.	$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\eta_r$
0	0	398,86	0 <sub>c</sub>	0,999101	1
	0,03094	394,14		1,000592	0,999660
	0,04950	393,61		1,001481	0,999160
	0,10726	391,82		1,004228	0,997416
	0,21925	388,37		1,009489	0,993790
	0,57551	378,04		1,025747	0,982100
5,05	0	534,75	0 <sub>c</sub>	0,990320	1
	0,02129	534,00		0,991343	0,999629
	0,04350	533,04		0,992405	0,998901
	0,08036	531,33		0,994156	0,997453
	0,16624	527,32		0,998197	0,993949
	0,39338	515,99		1,008682	0,982809
10,22	0	635,05	0 <sub>c</sub>	0,982853	1
	0,03251	633,36		0,984408	0,998916
	0,04846	632,31		0,985166	0,998028
	0,10235	628,84		0,987712	0,995116
	0,20745	621,58		0,992621	0,988517
	0,39167	609,90		1,001080	0,978209
15,09	0	774,48	0 <sub>c</sub>	0,976778	1
	0,02827	772,57		0,978127	0,998911
	0,05180	770,48		0,979242	0,997345
	0,10537	765,85		0,981765	0,993905
	0,20899	756,24		0,986591	0,986250
	0,56438	724,51		1,002693	0,960298

%EtOH	m(M/Kg)	t(seg)	Tipo visc.	$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\eta$ r
20,05	0	270,75	I	0,970997	1
	0,03369	269,74		0,972597	0,997912
	0,04640	269,27		0,973198	0,996788
	0,10191	267,37		0,975797	0,992397
	0,19872	263,73		0,980281	0,983385
	0,37912	257,70		0,988436	0,968894
24,97	0	311,24	I	0,964669	1
	0,03158	309,87		0,966066	0,997040
	0,06350	308,27		0,967568	0,993434
	0,11085	305,96		0,969782	0,988246
	0,20304	301,40		0,974051	0,977803
	0,47890	287,73		0,986491	0,945376
30,30	0	343,52	I	0,957145	1
	0,02174	342,37		0,958173	0,997722
	0,03434	341,63		0,958766	0,996184
	0,09909	337,90		0,961793	0,988475
	0,20783	331,40		0,966795	0,974445
	0,49381	315,87		0,979647	0,941126

Viscosidades relativas del KCl a 25°C, en mezclas agua-etanol.

%EtOH	m(M/Kg)	t(seg)	Tipo visc.	$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\eta_r$
0	0	334,19	0 <sub>c</sub>	0,997047	1
	0,02508	333,95		0,998235	1,000472
	0,03740	333,76		0,998815	1,000482
	0,07176	333,19		1,000426	1,000387
	0,13168	332,15		1,003214	1,000043
	0,33846	328,48		1,012671	0,998316
4,91	0	408,09	0 <sub>c</sub>	0,988450	1
	0,02643	407,70		0,989697	1,000305
	0,05787	407,02		0,991169	1,000130
	0,09315	406,10		0,992812	0,999534
	0,23059	402,75		0,999132	0,997578
	0,55334	393,29		1,013595	0,988253
11,38	0	525,98	0 <sub>c</sub>	0,978614	1
	0,02125	525,50		0,979612	1,000106
	0,04218	524,70		0,980591	0,999582
	0,11549	522,05		0,983988	0,997979
	0,22732	517,46		0,989105	0,994348
	0,49052	506,90		1,000885	0,985657
15,30	0	301,19	0 <sub>c</sub>	0,973172	1
	0,03035	300,55		0,974593	0,999332
	0,05419	299,97		0,975702	0,998538
	0,10951	298,53		0,978250	0,996340
	0,19534	296,28		0,982185	0,992808
	0,44934	289,61		0,993585	0,981721

%EtOH	m(M/Kg)	t(seg)	Tipo visc.	$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\eta_r$
18,41	0	659,07	0 <sub>c</sub>	0,969001	1
	0,03380	657,48		0,970580	0,999213
	0,05217	656,53		0,971432	0,998645
	0,11004	653,12		0,974097	0,996184
	0,21808	646,48		0,979030	0,991049
	0,49391	629,50		0,991346	0,977159
24,70	0	737,76	0 <sub>c</sub>	0,959761	1
	0,03493	735,63		0,961385	0,998801
	0,05442	734,14		0,962286	0,997812
	0,13332	728,09		0,965903	0,993208
	0,21832	721,65		0,969760	0,988354
	0,43938	704,61		0,979621	0,974829
28,38	0	792,37	0 <sub>c</sub>	0,953915	1
	0,03648	789,67		0,955606	0,998359
	0,05199	788,32		0,956321	0,997398
	0,11841	782,45		0,959362	0,993157
	0,24396	770,99		0,965040	0,984365
	0,45227	754,35		0,974291	0,972353

Viscosidades relativas del KCl a 35°C, en mezclas agua-etanol.

%EtOH	m(M/Kg)	t(seg)	Tipo visc.	$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\eta_r$
0	0	272,20	0 <sub>c</sub>	0,994035	1
	0,02723	272,17		0,995308	1,001170
	0,03952	272,09		0,995879	1,001450
	0,11704	271,54		0,999451	1,003011
	0,19822	270,90		1,003146	1,004346
	0,45772	268,81		1,014710	1,008086
5,11	0	324,49	0 <sub>c</sub>	0,984992	1
	0,02735	324,34		0,986265	1,000829
	0,05247	324,06		0,987427	1,001144
	0,12147	323,14		0,990590	1,001498
	0,22318	321,80		0,995195	1,001983
	0,45509	318,85		1,005484	1,003061
10,27	0	385,45	0 <sub>c</sub>	0,976909	
	0,02736	385,20		0,978191	1,000663
	0,05393	384,77		0,979403	1,000784
	0,11985	383,63		0,982415	1,000888
	0,23975	381,51		0,987821	1,000834
	0,46390	377,78		0,997724	1,000984
15,22	0	449,16	0 <sub>c</sub>	0,969327	1
	0,02589	448,75		0,970525	1,000322
	0,06014	447,94		0,972097	1,000134
	0,12214	446,35		0,974919	0,999477
	0,23654	443,39		0,980062	0,998086
	0,54659	435,93		0,993665	0,994914

%EtOH	m(M/Kg)	t(seg)	Tipo visc.	$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\eta_r$
19,97	0	512,53	0 <sub>c</sub>	0,962325	1
	0,02192	512,11		0,963336	1,000230
	0,04960	511,47		0,964605	1,000295
	0,12218	509,05		0,967901	0,998965
	0,22634	505,69		0,972574	0,997162
	0,39985	500,66		0,980231	0,995016
25,11	0	529,87	0 <sub>c</sub>	0,953581	1
	0,01969	529,49		0,954486	1,000231
	0,04881	528,57		0,955816	0,999885
	0,12412	526,07		0,959223	0,998703
	0,21003	523,13		0,963067	0,997101
	0,44220	516,14		0,973264	0,994194
29,99	0	574,36	0 <sub>c</sub>	0,945183	1
	0,03311	573,60		0,946696	1,000275
	0,06642	572,35		0,948207	0,999689
	0,11975	570,48		0,950608	0,998945
	0,22718	566,51		0,955393	0,996987
	0,533762	554,63		0,968903	0,989882

TABLA CII-1

Densidades del NaCl a 15°C, en mezclas agua-etanol.

%EtOH	m(M/Kg)	$\rho^0$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\rho_p$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{b-h}$ (gr/cm <sup>3</sup> )
0	0	0,999101		
	0,03986		1,000770	1,000793
	0,07460		1,002210	1,002256
	0,11288		1,003820	1,003859
	0,24881		1,009448	1,009497
	0,44273		1,017312	1,017410
5,25	0	0,989979		
	0,03666		0,991571	0,991526
	0,04935		0,992058	0,992059
	0,09941		0,994196	0,994151
	0,19958		0,998365	0,998297
	0,47330		1,009487	1,009425
10,79	0	0,982149		
	0,03101		0,983425	0,983452
	0,04767		0,984055	0,984149
	0,09115		0,985864	0,985958
	0,24125		0,992088	0,992131
	0,46724		1,001243	1,001262
16,06	0	0,975767		
	0,02880		0,976917	0,976972
	0,04996		0,977691	0,977854
	0,12975		0,980979	0,981151
	0,24384		0,985601	0,985802
	0,47758		0,994889	0,995150



%EtOH	m(M/Kg)	$\rho^0(\text{gr/cm}^3)$	$\rho_p(\text{gr/cm}^3)$	$\rho_{b-h}(\text{gr/cm}^3)$
20,41	0	0,970407		
	0,03277		0,971595	0,971773
	0,04784		0,972325	0,972398
	0,10919		0,974796	0,974929
	0,20892		0,978746	0,978991
	0,45721		0,988429	0,988887
24,86	0	0,964588		
	0,03222		0,965831	0,965927
	0,05844		0,966842	0,967009
	0,11075		0,968861	0,969151
	0,20736		0,972588	0,973037
	0,53203		0,985115	0,985659
30,00	0	0,958411		
	0,03165		0,959536	0,959721
	0,05669		0,960536	0,960750
	0,09745		0,962203	0,962419
	0,20395		0,965979	0,966441
	0,50726		0,976838	0,977528

Densidades del NaCl a 25°C, en mezclas agua-etanol.

%EtOH	m(M/Kg)	$\rho^o$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\rho_p$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{b-h}$ (gr/cm <sup>3</sup> )
0	0	0,997047		
	0,02161		0,997954	0,997943
	0,04874		0,999096	0,999060
	0,08842		1,000787	1,000684
	0,17490		1,004215	1,004187
	0,40012		1,013134	1,013154
6,34	0	0,986051		
	0,02803		0,987214	0,987204
	0,05932		0,988521	0,988481
	0,10077		0,990220	0,990163
	0,19613		0,994019	0,993996
	0,44447		1,003778	1,003790
9,77	0	0,980815		
	0,02622		0,981958	0,981891
	0,04820		0,982849	0,982786
	0,10868		0,985320	0,985233
	0,22062		0,989838	0,989710
	0,39354		0,996697	0,996520
15,45	0	0,973056		
	0,03298		0,974349	0,974401
	0,04362		0,974888	0,974832
	0,10957		0,977482	0,977489
	0,23447		0,982534	0,982457
	0,52642		0,993717	0,993829

%EtOH	m(M/Kg)	$\rho^0$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\rho_p$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{b-h}$ (gr/cm <sup>3</sup> )
22,10	0	0,963721		
	0,02851		0,965159	0,964878
	0,05075		0,965829	0,965774
	0,10240		0,967759	0,967843
	0,20299		0,971879	0,971831
	0,51070		0,983616	0,983781
24,77	0	0,959830		
	0,04423		0,961449	0,961617
	0,07150		0,962624	0,962709
	0,12406		0,964780	0,964803
	0,25901		0,969982	0,970119
	0,59500		0,982583	0,983058
30,30	0	0,950747		
	0,03760		0,952408	0,952258
	0,06071		0,953184	0,953181
	0,11182		0,955103	0,955209
	0,19784		0,958506	0,958593
	0,43304		0,966792	0,967695

Densidades del NaCl a 35°C, en mezclas agua-etanol.

%EtOH	m(M/Kg)	$\rho^o$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\rho_p$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{b-h}$ (gr/cm <sup>3</sup> )
0	0	0,994035		
	0,03465		0,995418	0,995443
	0,06503		0,996701	0,996675
	0,15330		1,000211	1,000207
	0,26972		1,004875	1,004806
	0,63396		1,019101	1,018848
5,03	0	0,984020		
	0,02670		0,985076	0,985103
	0,06139		0,986453	0,986499
	0,15077		0,990001	0,990058
	0,27463		0,994917	0,994924
	0,49057		1,003485	1,003260
9,98	0	0,977305		
	0,03045		0,978389	0,978534
	0,06593		0,979920	0,979955
	0,15571		0,983547	0,983515
	0,27864		0,988350	0,988324
	0,53970		0,998541	0,998345
15,09	0	0,969612		
	0,02297		0,970464	0,970536
	0,05554		0,971817	0,971837
	0,14290		0,975150	0,975291
	0,24439		0,979281	0,979256
	0,56959		0,991910	0,991692

%EtOH	m(M/Kg)	$\rho^o$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\rho_p$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{b-h}$ (gr/cm <sup>3</sup> )
20,00	0	0,962369		
	0,02347		0,963215	0,963309
	0,06990		0,964864	0,965153
	0,14033		0,967925	0,967923
	0,27823		0,973185	0,973280
	0,63500		0,986794	0,986812
25,01	0	0,953818		
	0,02597		0,954830	0,954852
	0,04907		0,956096	0,955766
	0,14844		0,959735	0,959660
	0,25089		0,963938	0,963625
	0,52798		0,974140	0,974151
30,00	0	0,945847		
	0,02566		0,946705	0,946863
	0,07915		0,948803	0,948964
	0,15429		0,951947	0,951887
	0,29198		0,957266	0,957180
	0,54232		0,966426	0,966623

TABLA CII-2

Viscosidades relativas del NaCl a 15°C, en mezclas agua-etanol.

%EtOH	m(M/Kg)	t(seg)	Tipo visc.	$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\eta_r$
0	0	426,04	0 <sub>c</sub>	0,999101	1
	0,03986	426,94		1,000793	1,003809
	0,07460	427,48		1,002256	1,006548
	0,11288	428,04		1,003859	1,009479
	0,24881	429,98		1,009497	1,019749
	0,44273	432,80		1,017410	1,034483
5,25	0	543,85	0 <sub>c</sub>	0,989979	1
	0,03666	544,63		0,991526	1,003000
	0,04935	544,79		0,992059	1,003833
	0,09941	545,27		0,994151	1,006836
	0,19958	546,61		0,998297	1,013520
	0,47330	549,98		1,009425	1,031136
10,79	0	690,50	0 <sub>c</sub>	0,982149	1
	0,03101	691,05		0,983452	1,002124
	0,04767	691,23		0,984149	1,003096
	0,09115	691,30		0,985958	1,005041
	0,24125	691,33		0,992131	1,011378
	0,46724	691,94		1,001262	1,021586
16,06	0	810,36	0 <sub>c</sub>	0,975767	1
	0,02880	810,65		0,976972	1,001593
	0,04996	810,50		0,977854	1,002312
	0,12975	809,58		0,981151	1,004550
	0,24384	808,41		0,985802	1,007853
	0,47758	806,65		0,995150	1,015170

%EtOH	m(M/Kg)	t(seg)	Tipo visc.	$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\eta_r$
20,41	0	946,33	O <sub>c</sub>	0,970407	1
	0,03277	946,22		0,971773	1,001291
	0,04784	946,04		0,972398	1,001745
	0,10919	944,54		0,974929	1,002759
	0,20892	942,25		0,978991	1,004496
	0,45721	936,53		0,988887	1,008490
24,86	0	311,35	I	0,964588	1
	0,03222	311,10		0,965927	1,000484
	0,05844	310,74		0,967009	1,000546
	0,11075	309,96		0,969151	1,000245
	0,20736	308,85		0,973037	1,000659
	0,53203	305,29		0,985659	1,001956
30,00	0	344,34	I	0,958411	1
	0,03165	343,98		0,959721	1,000312
	0,05669	343,55		0,960750	1,000141
	0,09745	342,78		0,962419	0,999633
	0,20395	341,18		0,966441	0,999125
	0,50726	337,01		0,977528	0,998238

Viscosidades relativas del NaCl a 25°C, en mezclas agua-etanol.

%EtOH	m(M/Kg)	t(seg)	Tipo visc.	$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\eta_r$
0	0	456,80	0 <sub>a</sub>	0,997047	1
	0,02161	457,58		0,997943	1,002608
	0,04874	458,24		0,999060	1,005178
	0,08842	459,13		1,000684	1,008767
	0,17490	461,05		1,004187	1,016528
	0,40012	465,92		1,013154	1,036442
6,34	0	589,60	0 <sub>a</sub>	0,986051	1
	0,02803	590,58		0,987204	1,002833
	0,05932	591,33		0,988481	1,005406
	0,10077	592,23		0,990163	1,008649
	0,19613	594,22		0,993996	1,015956
	0,44447	599,02		1,003790	1,034259
9,77	0	492,80	0 <sub>c</sub>	0,980815	1
	0,02622	493,47		0,981891	1,002458
	0,04820	493,83		0,982786	1,004194
	0,10868	494,68		0,985233	1,008336
	0,22062	496,06		0,989710	1,015744
	0,39354	498,98		0,996520	1,028736
15,45	0	603,61	0 <sub>c</sub>	0,973056	1
	0,03298	604,42		0,974401	1,002726
	0,04362	604,59		0,974832	1,003452
	0,10957	605,45		0,977489	1,007618
	0,23447	606,77		0,982457	1,014947
	0,52642	609,80		0,993829	1,031824



%EtOH	m(M/Kg)	t(seg)	Tipo visc.	$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\eta_r$
22,10	0	733,33	0 <sub>c</sub>	0,963721	1
	0,02851	734,12		0,964878	1,002279
	0,05075	734,44		0,965774	1,003647
	0,10240	735,05		0,967843	1,006632
	0,20299	736,00		0,971831	1,012087
	0,51070	738,23		0,983781	1,027636
24,77	0	780,59	0 <sub>c</sub>	0,959830	1
	0,04423	781,56		0,961617	1,003107
	0,07150	781,85		0,962709	1,004618
	0,12406	782,30		0,964803	1,007383
	0,25901	783,13		0,970119	1,014008
	0,59500	784,76		0,983058	1,029674
30,30	0	862,73	0 <sub>c</sub>	0,950747	1
	0,03760	863,59		0,952258	1,002588
	0,06071	863,82		0,953181	1,003827
	0,11182	864,16		0,955209	1,006358
	0,19784	864,53		0,958593	1,010356
	0,43304	865,04		0,967695	1,020551

Viscosidades relativas del NaCl a 35°C, en mezclas agua-etanol.

%EtOH	m(M/Kg)	t(seg)	Tipo visc.	$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\eta_r$
0	0	272,27	0 <sub>c</sub>	0,994035	1
	0,03465	273,06		0,995443	1,004322
	0,06503	273,59		0,996675	1,007517
	0,15330	275,02		1,000207	1,016372
	0,26972	276,87		1,004806	1,027914
	0,63396	282,64		1,018848	1,064000
5,03	0	326,87	0 <sub>c</sub>	0,984020	1
	0,02670	327,57		0,985103	1,003244
	0,06139	328,25		0,986499	1,006752
	0,15077	329,86		0,990058	1,015339
	0,27463	331,96		0,994924	1,026825
	0,49057	335,55		1,003260	1,046626
9,98	0	386,02	0 <sub>c</sub>	0,977305	1
	0,03045	386,96		0,978534	1,003696
	0,06593	387,76		0,979955	1,007231
	0,15571	389,34		0,983515	1,015009
	0,27864	391,71		0,988324	1,026181
	0,53970	396,59		0,998345	1,049500
15,09	0	452,17	0 <sub>c</sub>	0,969612	1
	0,02297	452,89		0,970536	1,002546
	0,05554	453,63		0,971837	1,005531
	0,14290	455,11		0,975291	1,012397
	0,24439	457,46		0,979256	1,021762
	0,56959	463,33		0,991692	1,048012

%EtOH	m(M/Kg)	t(seg)	Tipo visc.	$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\eta_r$
20,00	0	515,54	0 <sub>c</sub>	0,962369	1
	0,02347	516,39		0,963309	1,002627
	0,06990	517,29		0,965153	1,006297
	0,14033	518,62		0,967923	1,011780
	0,27823	521,35		0,973280	1,022735
	0,63500	527,79		0,986812	1,049764
25,01	0	527,38	0 <sub>c</sub>	0,953818	1
	0,02597	528,11		0,954852	1,002470
	0,04907	528,57		0,955766	1,004303
	0,14844	530,43		0,959660	1,011943
	0,25089	531,73		0,963625	1,018615
	0,52798	536,76		0,974151	1,039483
30,00	0	573,30	0 <sub>c</sub>	0,945847	1
	0,02566	574,24		0,946863	1,002715
	0,07915	575,16		0,948964	1,006550
	0,15429	576,66		0,951887	1,012284
	0,29198	579,14		0,957180	1,022290
	0,54232	582,97		0,966623	1,039203

D. GRAFICAS Y ECUACIONES EMPIRICAS

#### D-1. Densidades.

Las disoluciones acuosas de electrolitos han recibido tradicionalmente más atención que las no acuosas, aunque desde hace tiempo el agua no es considerada el prototipo fácil de interpretar como disolvente electrolítico. Ya comentábamos que hay un interés creciente en el comportamiento de este tipo de solutos en disolventes no acuosos y mixtos, con vistas a investigar las interacciones ion-ion e ion-disolvente bajo variadas condiciones. El estudio de la termodinámica y propiedades de transporte en esas disoluciones puede aprovecharse evidentemente ampliándose el rango de propiedades, para dilucidar aspectos estructurales de las disoluciones electrolíticas aún sin resolver. El conocimiento de las densidades es un pre-requisito para la mayoría de los demás estudios; extraña, pues, que la densidad de las disoluciones que en principio parece fácil de determinar, y teniendo en cuenta sus muchas aplicaciones, extraña, decimos, la carencia de datos exactos de densidad para la mayoría de los disolventes y aún más se nota esta falta en las mezclas acuo-orgánicas a diversas temperaturas.

El agua-etanol es un disolvente que ha recibido especial atención (31), aunque no de modo regular, pues en la mayoría de los casos la temperatura estudiada ha sido únicamente 25°C y las mezclas escogidas casi siempre ricas en alcohol.

Excepto para el agua donde la bibliografía es muy extensa, más de dos mil artículos sobre sus propiedades en el período 1.969-1.974 (32), en las mezclas agua-etanol sólo hemos encontrado datos de densidad a diferentes temperatu-

ras en las I.C.T (vol.III,pag.116), comprobando que todos los autores se refieren a ellas únicamente, no habiéndose modificado desde el año 1.913 a pesar de los cambios de unidades y escalas de temperatura. En cambio el agua si ha recibido una enorme atención por las características especiales de su densidad con el cambio de temperatura. De las muchas ecuaciones que pretenden cubrir estas variaciones, nombramos la de MENDELEEF (33) que cubrió el rango de  $-10^{\circ}$  a  $200^{\circ}\text{C}$ :

$$\rho(\text{gr/ml}) = 1 - (t-t_{\text{max.}})^2 / (A+t)(B-t)C \quad (\text{I})$$

siendo  $t_{\text{max.}} = 3,984^{\circ}\text{C}$  y A, B y C parámetros ajustables a diversos intervalos de temperaturas. Como más moderna, la ecuación de TILTON y TAYLOR (34) que sirvió para analizar los datos de CHAPPUIS (7):

$$\rho(\text{gr/cm}^3) = 1 - (t-A)^2(t+C) / B(t+D) \quad (\text{II})$$

que era originaria de THIESEN y colb. (8) y más representativa que la de series de potencias con el mismo número de parámetros:

$$\rho(\text{gr/cm}^3) = P_n(t) = a_0 + a_1t + a_2t^2 + \dots + a_nt^n \quad (\text{III})$$

ecuación empírica muy empleada en diversos trabajos (11). También es aplicable una ecuación racional:

$$\rho(\text{gr/cm}^3) = R_{n,m}(t) = P_n(t) / (1 + b_1t + b_2t^2 + \dots + b_mt^m) \quad (\text{IV})$$

donde  $R_{n,m}(t)$  con  $n+m+1$  parámetros es una función cuyo numerador es un polinomio de grado  $n$  y el denominador otro de grado  $m$ .

Todas estas ecuaciones han sido probadas para el agua y en grandes intervalos de temperaturas, si bien las desviaciones standards de la ecuación (IV) son menores que en la (III) (11). Para nuestros propósitos y en el rango de  $15^{\circ}$  a  $35^{\circ}\text{C}$  creimos conveniente hacer un estudio de la más adecuada, que podría también ser aplicada para las mezclas

agua-etanol, sistema de comportamiento "típicamente acuoso" (25).

Los resultados experimentales obtenidos para las densidades de las mezclas a las tres temperaturas vienen trasladados en la TABLA BIVa. La GRAFICA DI es la representación de estas densidades frente a  $t^{\circ}\text{C}$ .

Una ecuación polinómica  $P_2(t)$  con tres parámetros  $a_0, a_1$  y  $a_2$  aplicable al intervalo  $15^{\circ}-35^{\circ}\text{C}$ :

$$\rho_t(\text{gr/cm}^3) = a_0 + a_1 t + a_2 t^2$$

condujo, mediante la Calculadora programable CASIO fx-201P (Apéndice VII) a los valores:  $1,00038575$ ,  $-1,38 \cdot 10^{-5}$  y  $-4,79 \cdot 10^{-6}$ , respectivamente, (para el caso del agua y tomando las densidades de Kell (11)).

La tabla adjunta nos muestra las desviaciones al aplicar estos coeficientes a otras temperaturas:

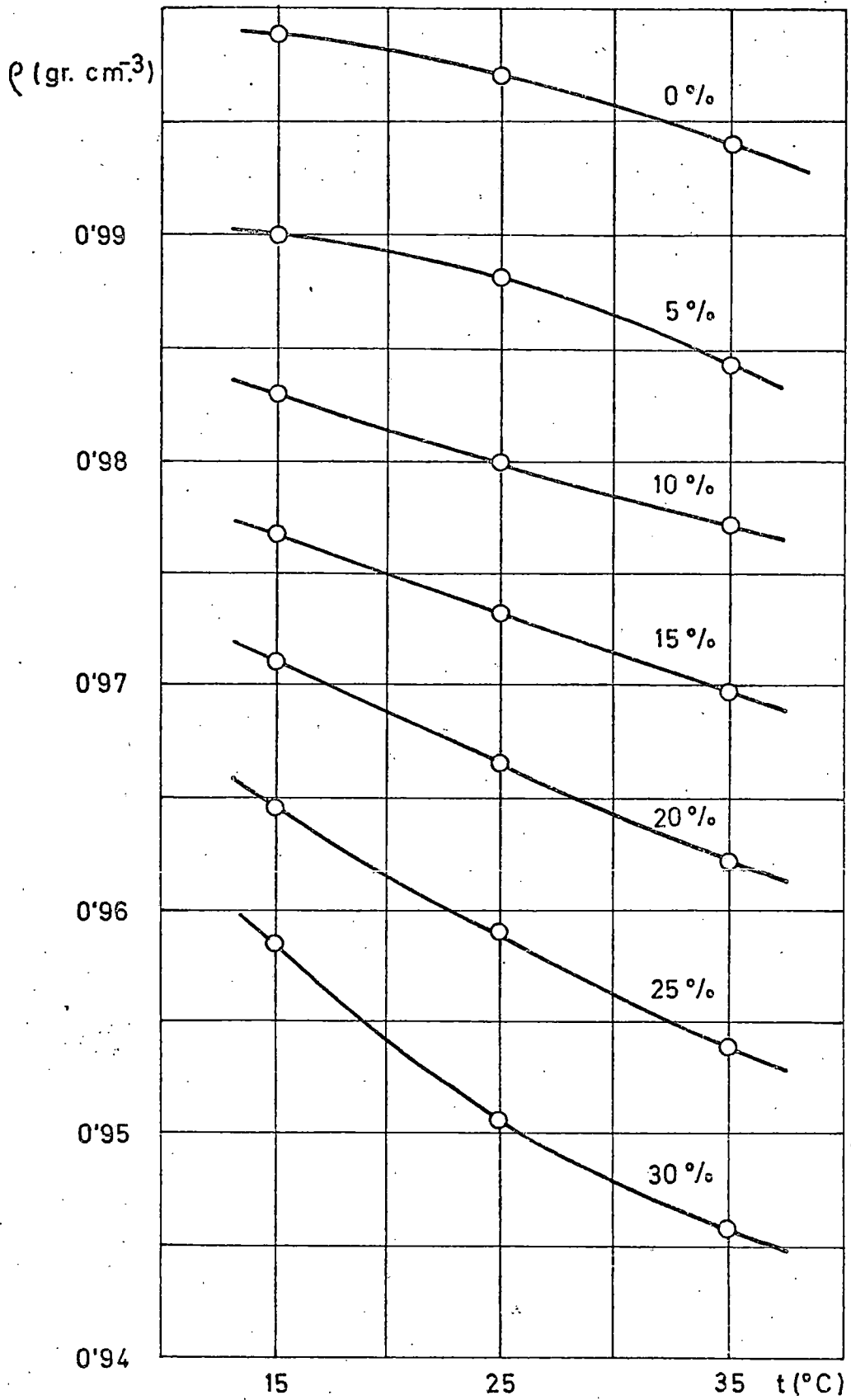
$t^{\circ}\text{C}$	$\rho(\text{gr/cm}^3)(11)$	$\rho(\text{gr/cm}^3) P_2(t)$	Desv. std.
15	0,999101	0,999101	—
20	0,998206	0,998193 <sub>7</sub>	$6,1 \cdot 10^{-6}$
25	0,997047	0,997047	—
30	0,995661	0,995660 <sub>7</sub>	$1,5 \cdot 10^{-7}$
35	0,994035	0,994035	—

valores óptimos para nuestros propósitos. La fidelidad que plantea en este intervalo de temperaturas una ecuación de tres parámetros es evidente.

-Al ser la densidad una magnitud de valor siempre positivo, se puede formular una ecuación polinómica respecto al logaritmo de  $\rho$

$$\ln \rho_t = P_n(t) \quad (V)$$

Kell indica la superioridad de esta ecuación sobre la po-



GRAFICA DI



linómica simple (III), cuando  $n=2$ . Lo comprobamos, y los valores obtenidos para los parámetros, en el caso del agua, con esta ecuación (V) fueron: 3,7342762, -0,1229084 y 0,04837641, todos multiplicados por  $10^{-4}$ , respectivamente para  $a_0$ ,  $a_1$  y  $a_2$ . Las desviaciones standards son prácticamente iguales:

$t^{\circ}\text{C}$	$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )(5)	$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )(V)	Desv. std.
15	0,999101	0,99910100	—
20	0,998206	0,99819419	$5,9 \cdot 10^{-6}$
25	0,997047	0,99704700	—
30	0,995661	0,99566027	$3,6 \cdot 10^{-7}$
35	0,994035	0,99403500	—

Consideramos que ambas ecuaciones cumplen nuestros deseos y las aplicamos a las mezclas agua-etanol. La TABLA DI tabula los coeficientes encontrados, válidos para interpolar datos, con una desviación standard de  $1 \cdot 10^{-5}$  en el intervalo  $15^{\circ}$ - $35^{\circ}\text{C}$ . Las desviaciones con la ecuación (III) cuyos coeficientes vienen también trasladados en la TABLA DI, son del mismo orden. La validez de estos coeficientes se comprobó a través de un programa IBM:30 de ecuación polinómica:

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 - \dots,$$

ajustable por "mínimos cuadrados".

En todos los casos los resultados fueron de segundo grado y la coincidencia con los coeficientes tabulados completa.

Desgraciadamente en el caso de querer interpolar valores entre los diversos tantos por ciento de mezclas, recomendamos la interpolación gráfica, ya que la numérica exigiría una ecuación demasiado complicada y con un

TABLA DI.

Coefficientes válidos para interpolar datos de densidad en las mezclas EtOH en el intervalo de temperaturas 15° a 35°C, mediante la ecuación (V)

$$\ln \rho_t = a_0 + a_1 t + a_2 t^2$$

% EtOH	$a_0$	$a_1 \cdot 10^4$	$a_2 \cdot 10^6$
0	$3,734 \cdot 10^4$	-0,12291	-4,8376
5	-0,0104192	1,95023	-9,9929
10	-0,0139351	-1,73286	-2,4927
15	-0,0183464	-3,36910	-0,3714
20	-0,0210665	-5,99096	3,0029
25	-0,0263894	-6,85724	2,7693
30	-0,0257479	-12,10818	1,3025

Mediante la ecuación (III)

$$\rho_t = a_0 + a_1 t + a_2 t^2$$

% EtOH	$a_0$	$a_1 \cdot 10^4$	$a_2 \cdot 10^6$
0	1,000386	-0,138	-4,790
5	0,989658	+1,905	-9,825
10	0,986170	-1,72	-2,413
15	0,981822	-3,31	-0,313
20	0,979135	-5,84	-0,300
25	0,973935	-6,65	-0,279
30	0,974445	-12,58	-0,126

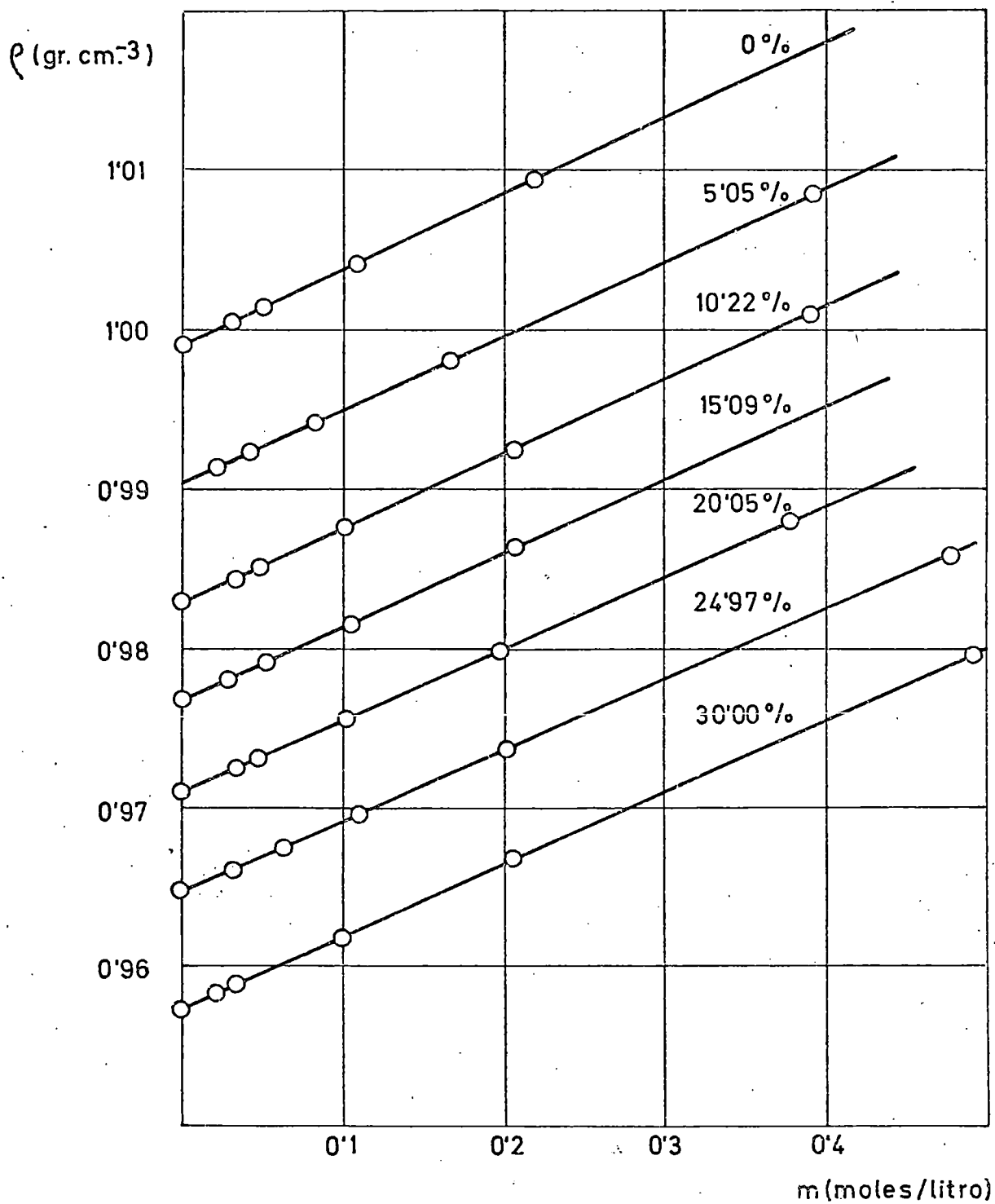
número excesivo de parámetros. La forma de las curvas (GRAFICA BVII) con un punto de inflexión alrededor del 15% no las hace idóneas a dichos fines en este intervalo de mezclas y temperaturas.

En las disoluciones salinas es grande la linealidad y el paralelismo como atestiguan las GRAFICAS DI-1 y DII-1 que corresponden a las disoluciones de KCl y NaCl respectivamente. Las TABLAS DI-1a y DII-1a tabulan las pendientes que corresponden a ecuaciones del tipo:

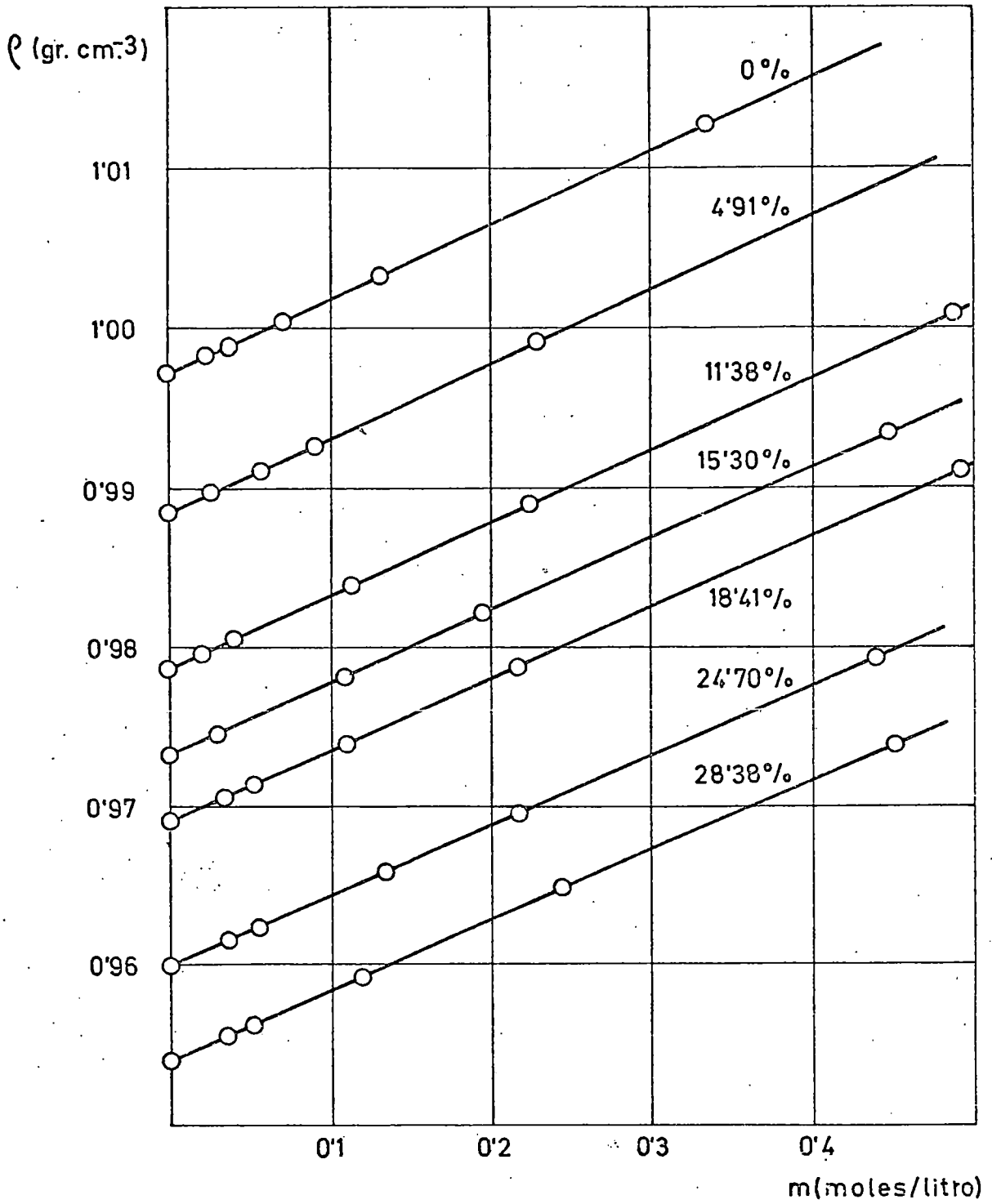
$$\rho - \rho^{\circ} = \Delta\rho = \gamma m$$

donde m indica la molalidad de las sales.

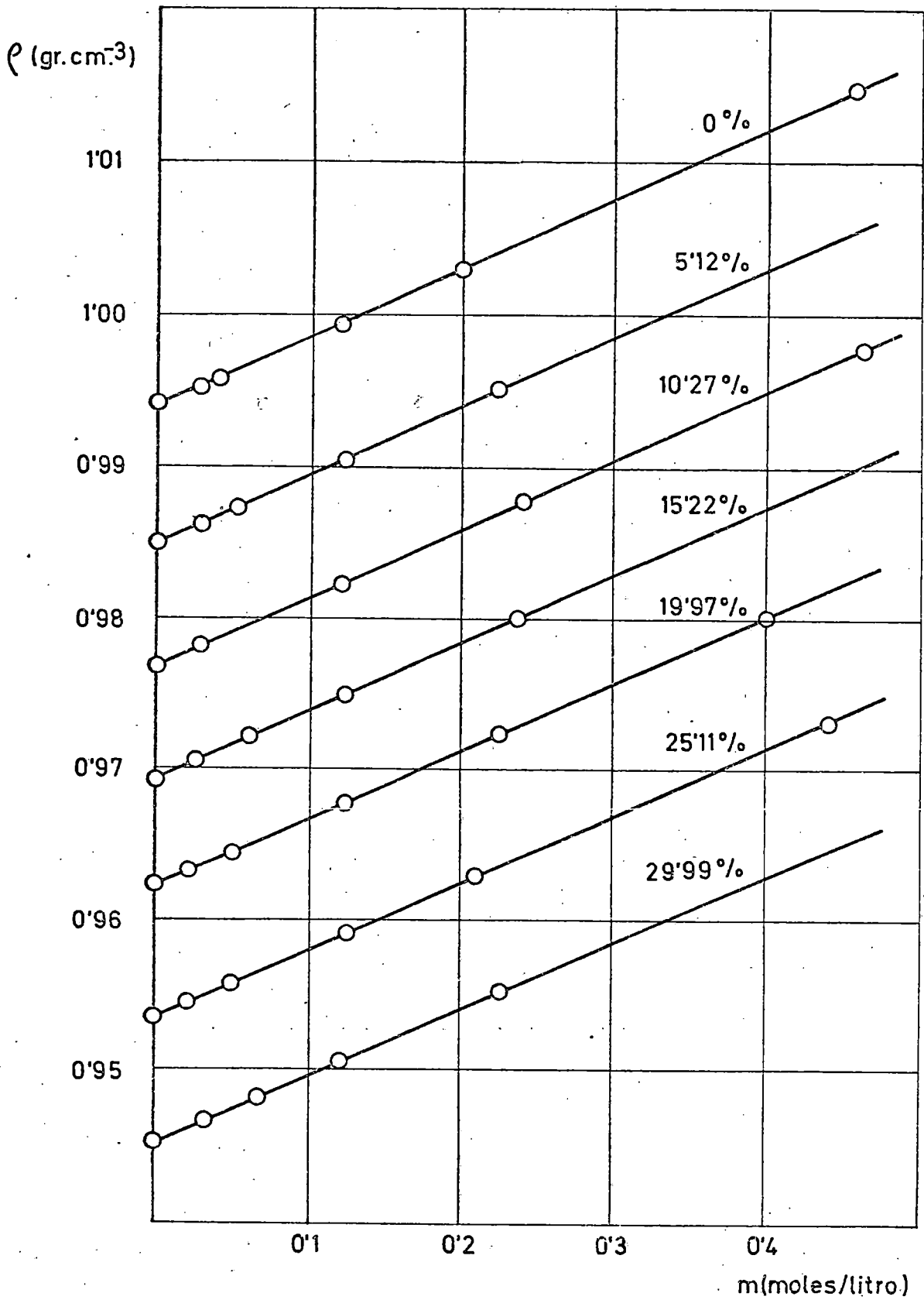
Aunque la linealidad parece perfecta, excepto algunas desviaciones de menor importancia sin duda debidas a error experimental, hemos comprobado esta linealidad analíticamente mediante "mínimos cuadrados" (Apéndice V) calculando pendientes y correlación de los puntos. La TABLA DI-1b y DII-1b muestran el análisis numérico mediante este procedimiento. La coincidencia con las pendientes halladas gráficamente no es fortuita.



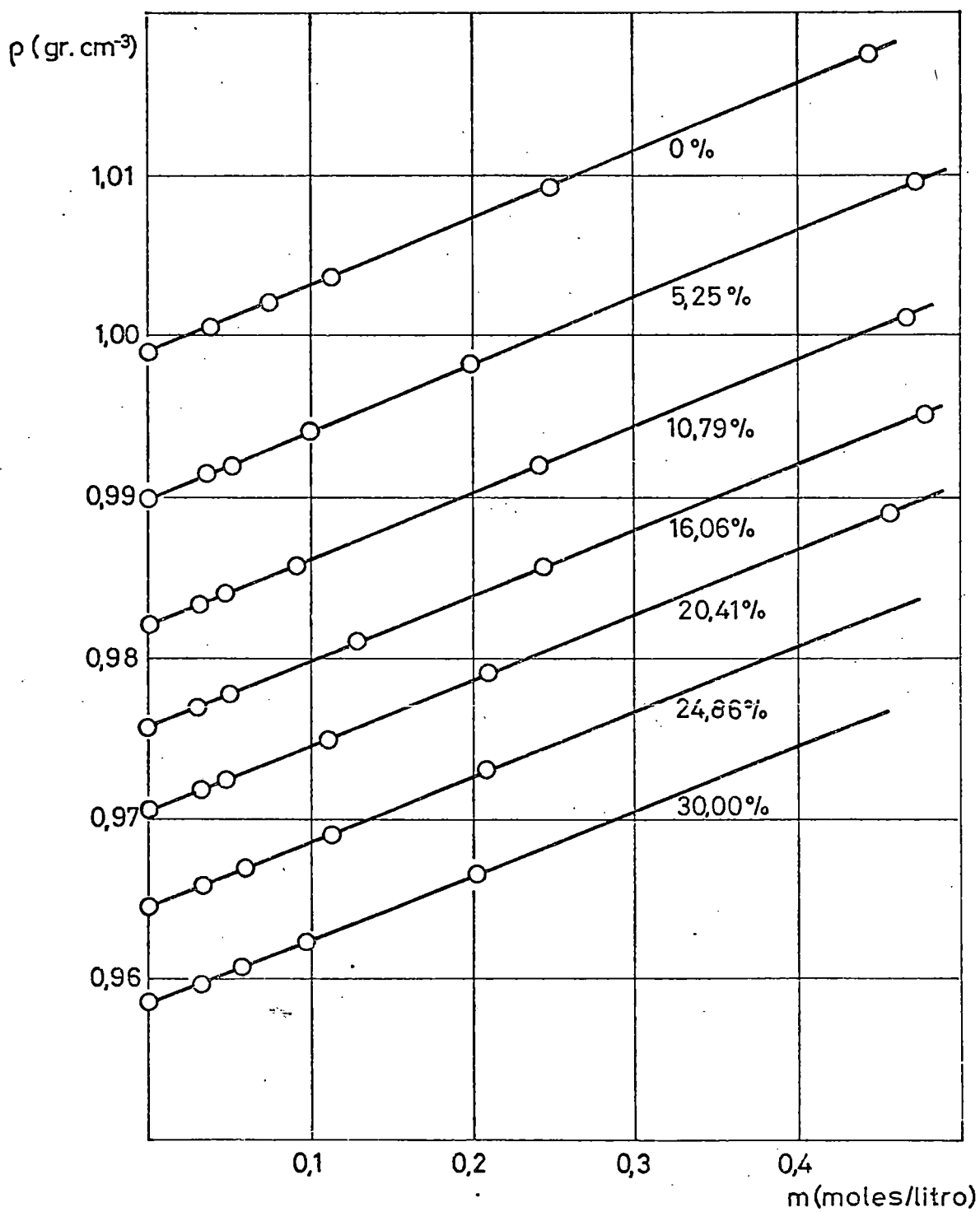
GRAFICA DI-1



GRAFICA DI-1

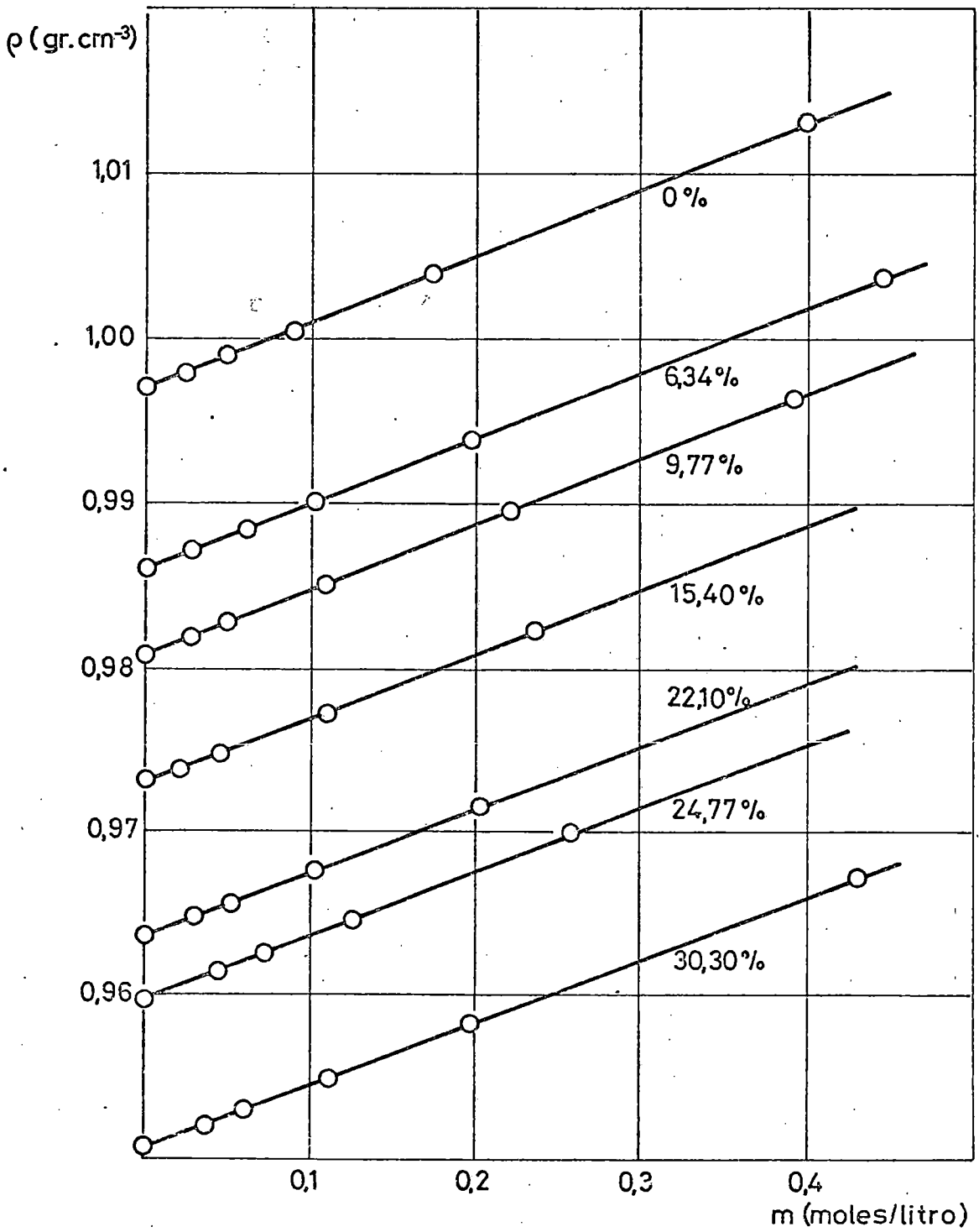


GRAFICA DI-1

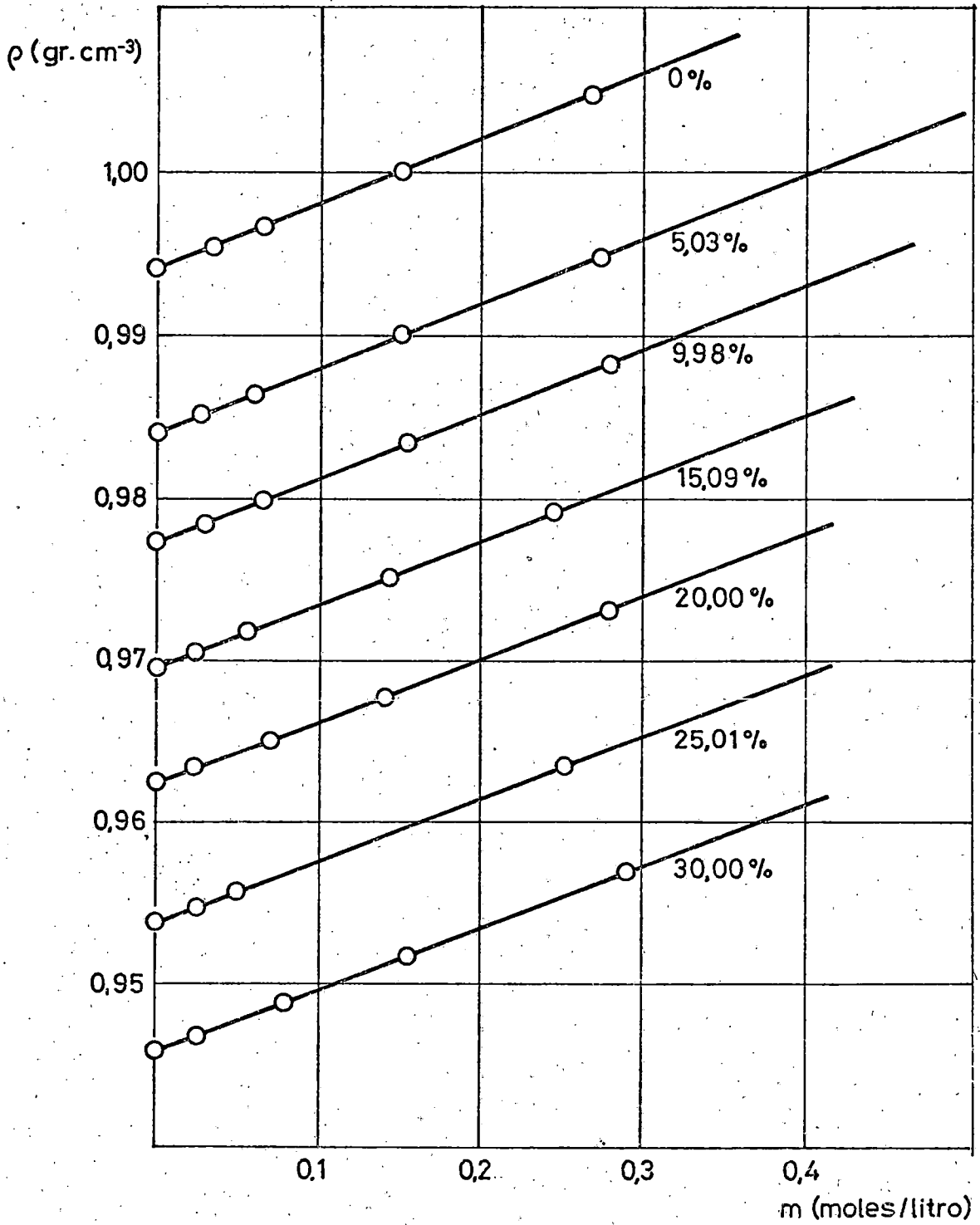


GRAFICA DII-1





GRAFICA DII-1



GRAFICA DII-1

TABLA DI-1a

Coeficientes de densidad para el KCl en mezclas agua-etanol a 15°, 25° y 35°C, obtenidos gráficamente.

%EtOH	t°C	$\gamma$
0	15	0,0466
	25	0,0465
	35	0,0455
5,05	15	0,0470
4,91	25	0,0458
5,11	35	0,0454
12,22	15	0,0469
11,38	25	0,0458
10,27	35	0,0452
15,09	15	0,0462
15,30	25	0,0457
15,22	35	0,0449
20,05	15	0,0463
18,41	25	0,0456
19,97	35	0,0451
24,97	15	0,0460
24,70	25	0,0456
25,11	35	0,0449
30,00	15	0,0460
28,38	25	0,0454
29,99	35	0,0445

TABLA DII-1a

Coefficientes de densidad para el NaCl en mezclas agua-etanol a 15°, 25° y 35°C, obtenidos gráficamente.

%EtOH	t°C	$\gamma$
0	15	0,0424
	25	0,0413
	35	0,0400
5,25	15	0,0418
6,34	25	0,0408
5,03	35	0,0401
10,79	15	0,0418
9,77	25	0,0407
9,98	35	0,0399
16,06	15	0,0415
15,45	25	0,0404
15,09	35	0,0397
20,41	15	0,0413
22,10	25	0,0402
20,00	35	0,0394
24,86	15	0,0404
24,77	25	0,0399
25,01	35	0,0394
30,00	15	0,0383
30,30	25	0,0401
30,00	35	0,0392

TABLA DI-1b

Coeficientes de densidad y coeficientes de correlación lineal del KCl.

%EtOH	t°C	Coeficientes correlación.	(pendientes) $\gamma$
0	15	1,0002	0,0461
	25	1,0006	0,0460
	35	1,0005	0,0450
5,05	15	1,0006	0,0465
4,91	25	1,0003	0,0453
5,11	35	1,0006	0,0449
10,22	15	1,0006	0,0464
11,38	25	1,0003	0,0453
10,27	35	1,0002	0,0447
15,09	15	1,0001	0,0457
15,30	25	1,0005	0,0453
15,22	35	1,0003	0,0444
20,05	15	1,0005	0,0458
18,41	25	1,0004	0,0451
19,97	35	1,0004	0,0447
24,97	15	1,0003	0,0456
24,70	25	1,0002	0,0451
25,11	35	1,0002	0,0444
30,00	15	1,0004	0,0454
28,38	25	1,0003	0,0449
29,99	35	1,0003	0,0439

TABLA DII-1b

Coeficientes de densidad y coeficientes de correlación lineal del NaCl.

%EtOH	t°C	Coeficientes correlación.	(pendientes) $\gamma$
0	15	1,0007	0,0412
	25	1,0007	0,0401
	35	1,0003	0,0390
5,25	15	1,0001	0,0409
6,34	25	1,0007	0,0398
5,03	35	1,0004	0,0391
10,79	15	1,0005	0,0408
9,77	25	1,0006	0,0398
9,98	35	1,0003	0,0388
16,06	15	1,0006	0,0405
15,45	25	1,0003	0,0393
15,09	35	1,0001	0,0386
20,41	15	1,0008	0,0403
22,10	25	1,0005	0,0391
20,00	35	1,0001	0,0383
24,86	15	1,0003	0,0394
24,77	25	1,0002	0,0389
25,01	35	1,0003	0,0384
30,00	15	1,0005	0,0372
30,30	25	1,0005	0,0390
30,00	35	1,0004	0,0382

## D-2. Viscosidades.

Las medidas viscosimétricas se han ido extendiendo a toda clase de líquidos y aunque en un principio el mayor énfasis se centró en los líquidos más densos, como los hidrocarburos del petróleo, ya a principios de siglo GRUNEISEN (35) midió las viscosidades de una serie de electrolitos a bajas concentraciones, observando el efecto que lleva su nombre y cuya formulación cuantitativa fue la ecuación empírica de JONES-DOLE (36):

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = 1 + Ac^{1/2} + Bc \quad (I)$$

El término  $Ac^{1/2}$  representa el efecto Grumeisen para las disoluciones diluídas de electrolitos, donde la viscosidad no varía linealmente con la concentración, sino que muestra una curvatura característica, siempre negativa. Posteriormente y a partir de la Teoría de Atracción Interiónica (37) (38), se demostró que mientras la concentración de la sal tiende a cero, la ecuación (I) se reduce a:

$$\eta_r = 1 + Ac^{1/2}$$

siendo A una constante calculable a cualquier temperatura, conocida la constante dieléctrica y la viscosidad del disolvente, así como la valencia y las conductividades iónicas límites de los iones. Este valor de A predecible teóricamente coincide con el hallado experimentalmente siempre que las disoluciones sean lo más diluídas posibles. A concentraciones más elevadas, hay que añadir el término "Bc" siendo "B" una constante empírica con una serie de características como veremos posteriormente.

La ecuación de Jones-Dole completa (1) se ha probado reiteradamente que es útil para disoluciones electrolíticas hasta un límite de concentración de 0,1 a 0,2 M.

En disoluciones más concentradas, por encima de 0,2 M. (39), los resultados experimentales mostraron la necesidad de adicionar otro término proporcional al cuadrado de la concentración, y la ecuación de Jones-Dole según KAMINSKY (40) se "extiende" a :

$$\eta_r = 1 + Ac^{1/2} + Bc + Dc^2 \quad (\text{II})$$

que hace coincidir los datos experimentales en sistemas acuosos a concentraciones medias de sales. Este parámetro D es muy pequeño en general, comparado con el valor de B que no está fuertemente afectado por la introducción de este término de "extensión".

ONSANGER y FUOSS (37) habían propuesto anteriormente una expresión generalizada para las propiedades de las disoluciones como función de la concentración, que, en el caso de las viscosidades, cumpliría la ecuación:

$$\eta_r = 1 + Ac^{1/2} + Bc + Dc \log.c + \dots, \quad (\text{III})$$

pero no discutieron realmente el acuerdo de esta ecuación con los datos disponibles por aquel entonces.

Los recientes avances experimentales hacen deseable verificar la validez de estas ecuaciones cuando se aplican a disoluciones no acuosas, en nuestro caso mezclas agua-etanol, con vistas además a obtener datos para ser usados en la interpretación de los de conductividad y números de transporte, que están siendo simultáneamente determinados en nuestro Laboratorio nº4.

Comprobamos que efectivamente en el rango de concentraciones empleadas en este estudio y en disolución acuosa, no se hace imprescindible la adición de más términos a la ecuación de Jones-Dole (I), así como tampoco en las disoluciones alcohólicas, donde las desviaciones son también pequeñas.



Representamos los valores obtenidos para la viscosidad relativa frente a  $m^{1/2}$ , o mejor a  $c^{1/2}$ , en un intento de comprobar la validez del efecto Gruneisen y fijar las pérdidas de linealidad a una determinada concentración. Las GRAFICAS DI-2a y DII-2a muestran el efecto de la concentración sobre la viscosidad relativa de las sales KCl y NaCl en las diversas mezclas y a las tres temperaturas. En ellas vemos la no linealidad con la concentración, lo que confirma la necesidad de emplear la ecuación completa de Jones-Dole y la adición del término empírico B. Se ha ensayado también ajustar los datos experimentales con la ecuación "extendida" (II).

Hicimos un primer cálculo del parámetro B y de la constante A, reordenando la ecuación (I):

$$\eta_r^{-1} / c^{1/2} = A + Bc^{1/2}$$

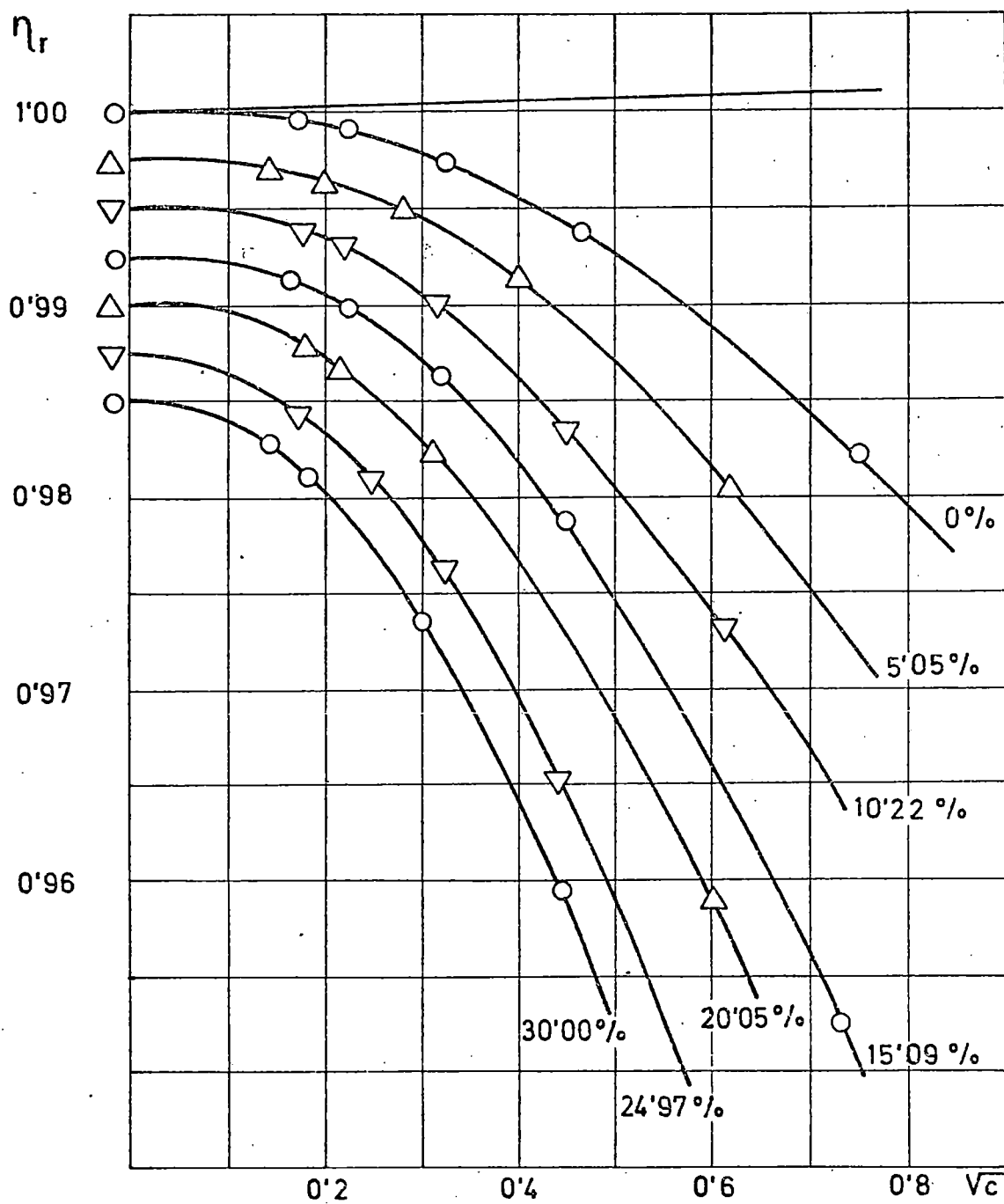
y de las correspondientes representaciones: GRAFICAS DI-2b y DII-2b, al enfrentar el primer miembro frente a  $c^{1/2}$ , de la ordenada conseguimos A, que podremos comparar con el valor obtenido teóricamente a través de la ecuación de Falkenhagen-Vernon (38), y de la pendiente el valor de B.

Las TABLAS DI-2b y DII-2b resumen los resultados gráficos de estos valores en ambas sales. Sólo se han tomado para su cálculo los puntos alineados. Las desviaciones observadas son las que obligan a tomar en cuenta otros términos en c.

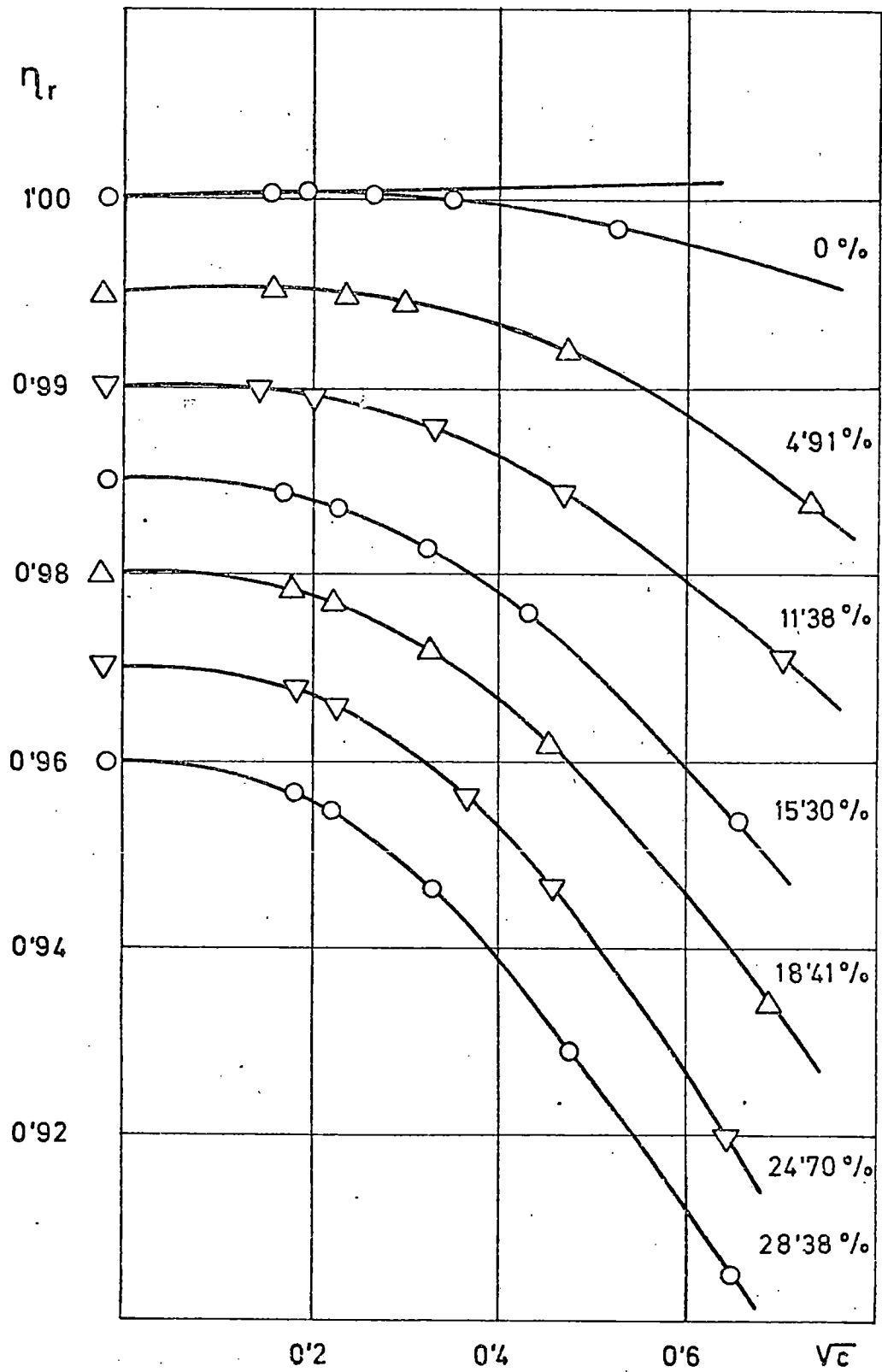
ADOLPH y SIEDEL (41) usando una concentración máxima de 0,1 M, fijaron sus datos a 25°C en disoluciones de NaI en dimetilsulfóxido, según la ecuación (II):

$$\eta_r = 1 - 0,0145c^{1/2} - 0,734c - 0,685c^2$$

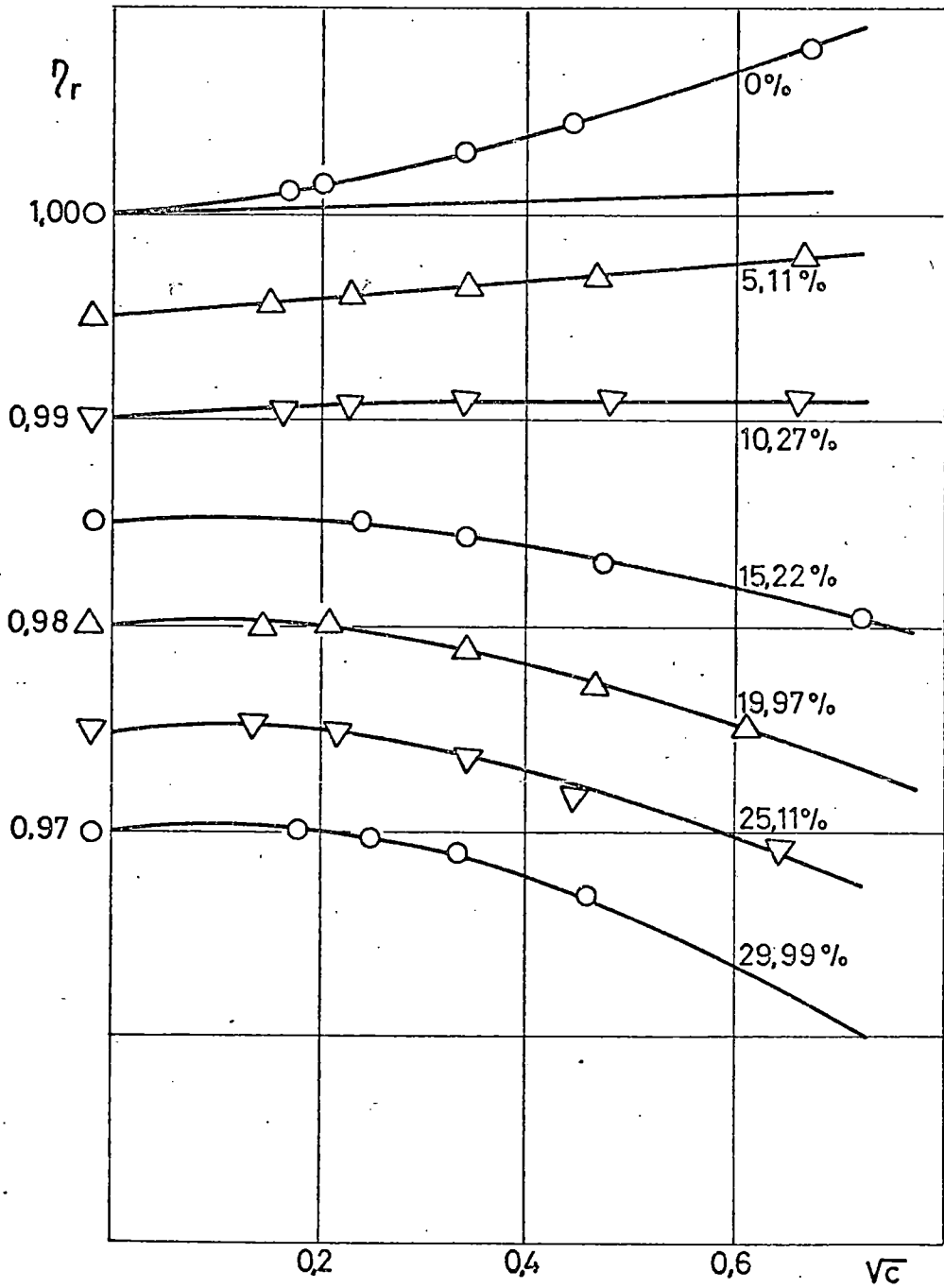
viendo que el término  $Dc^2$  contribuía casi un 8% sobre la viscosidad relativa. Posteriormente un grupo de investi-



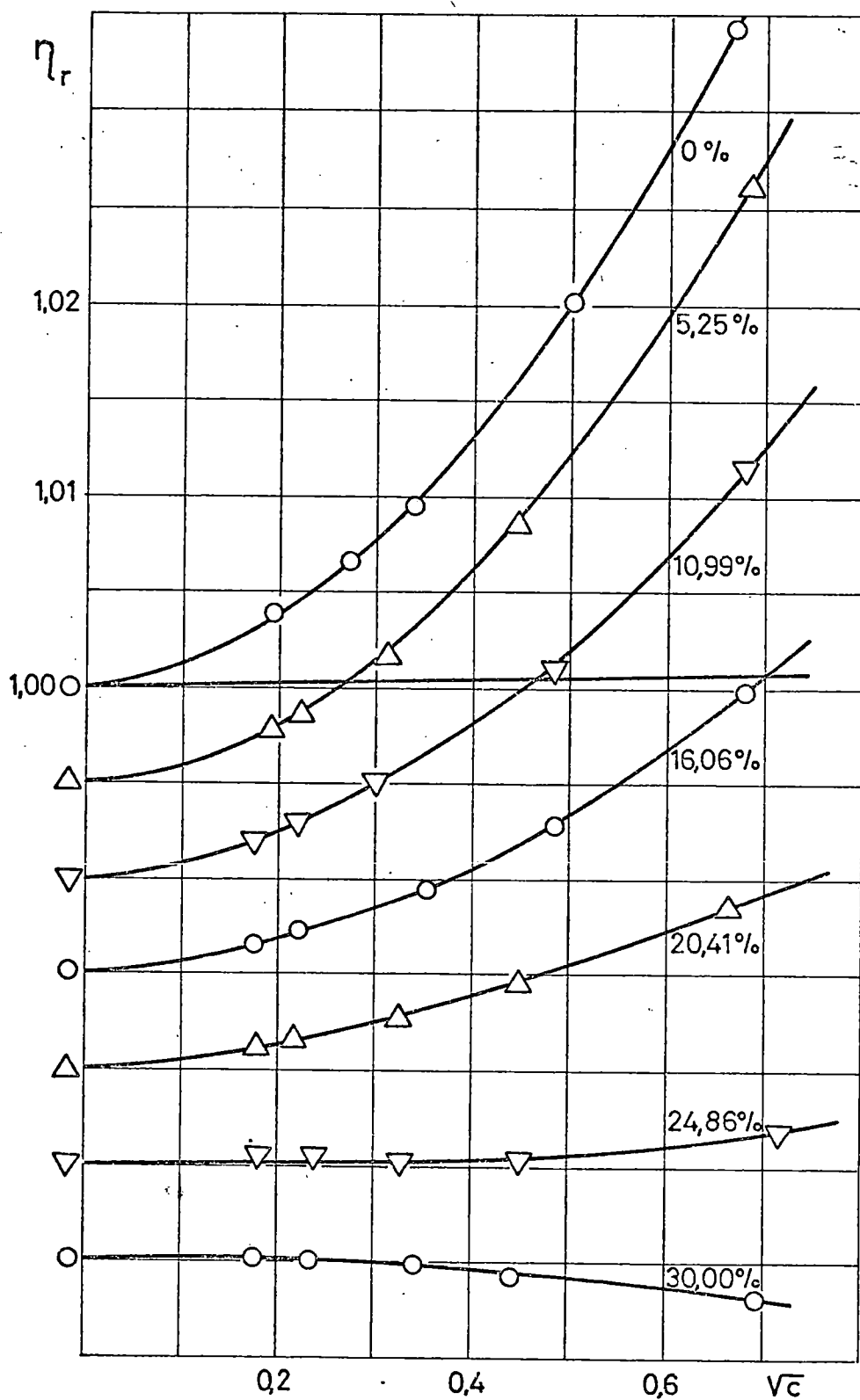
GRAFICA DI-2a



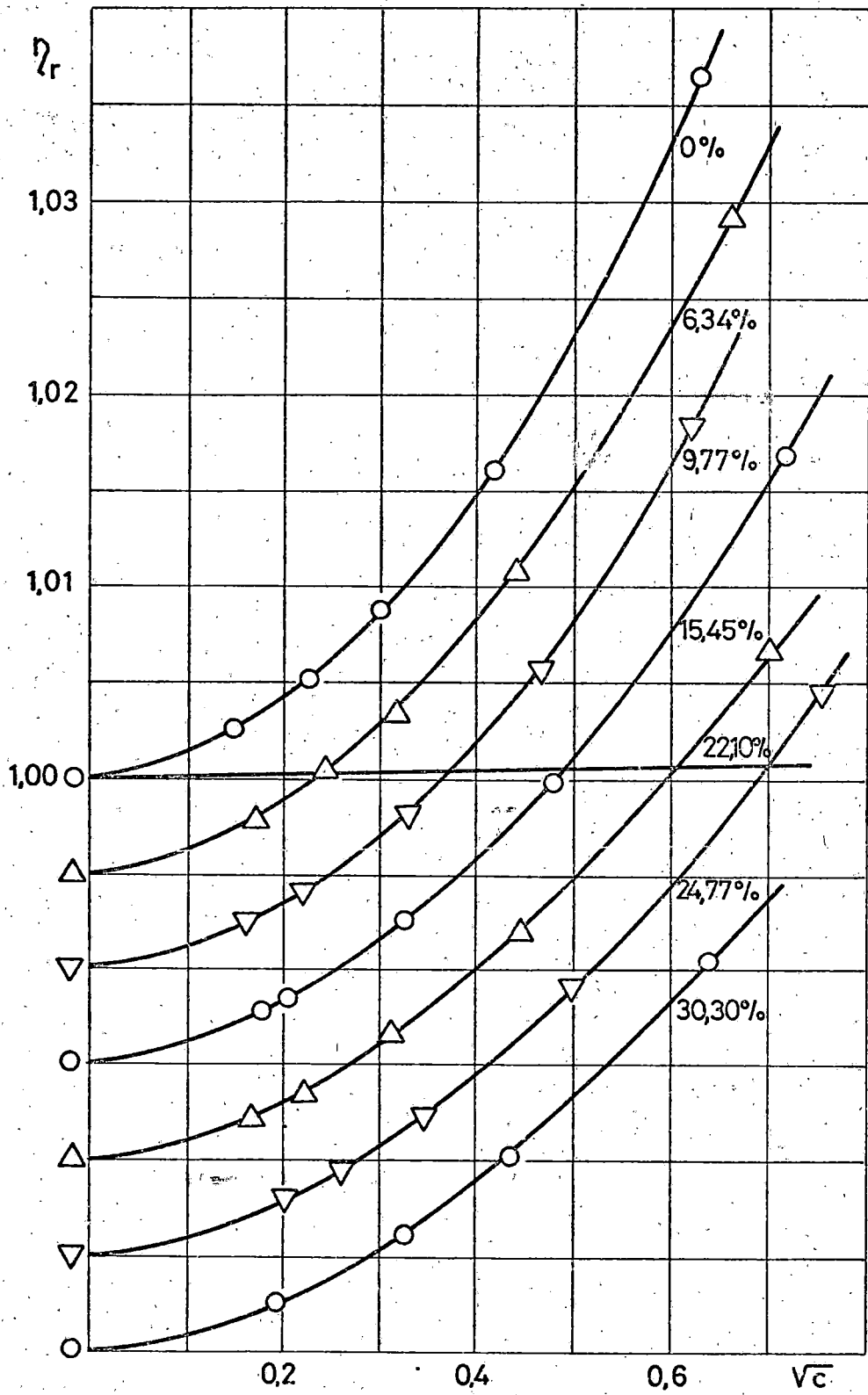
GRAFICA DI-2a



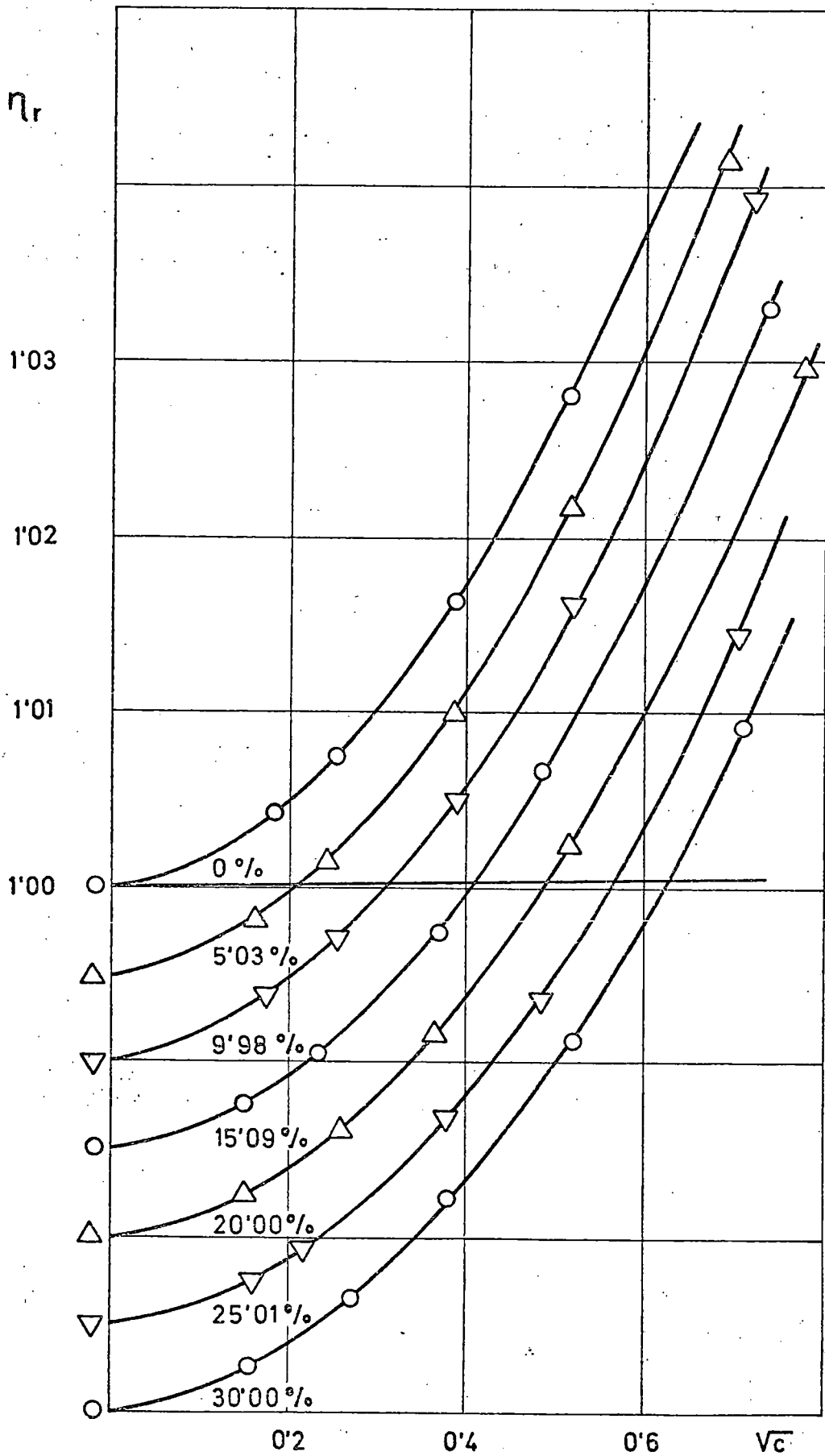
GRAFICA DI-2a



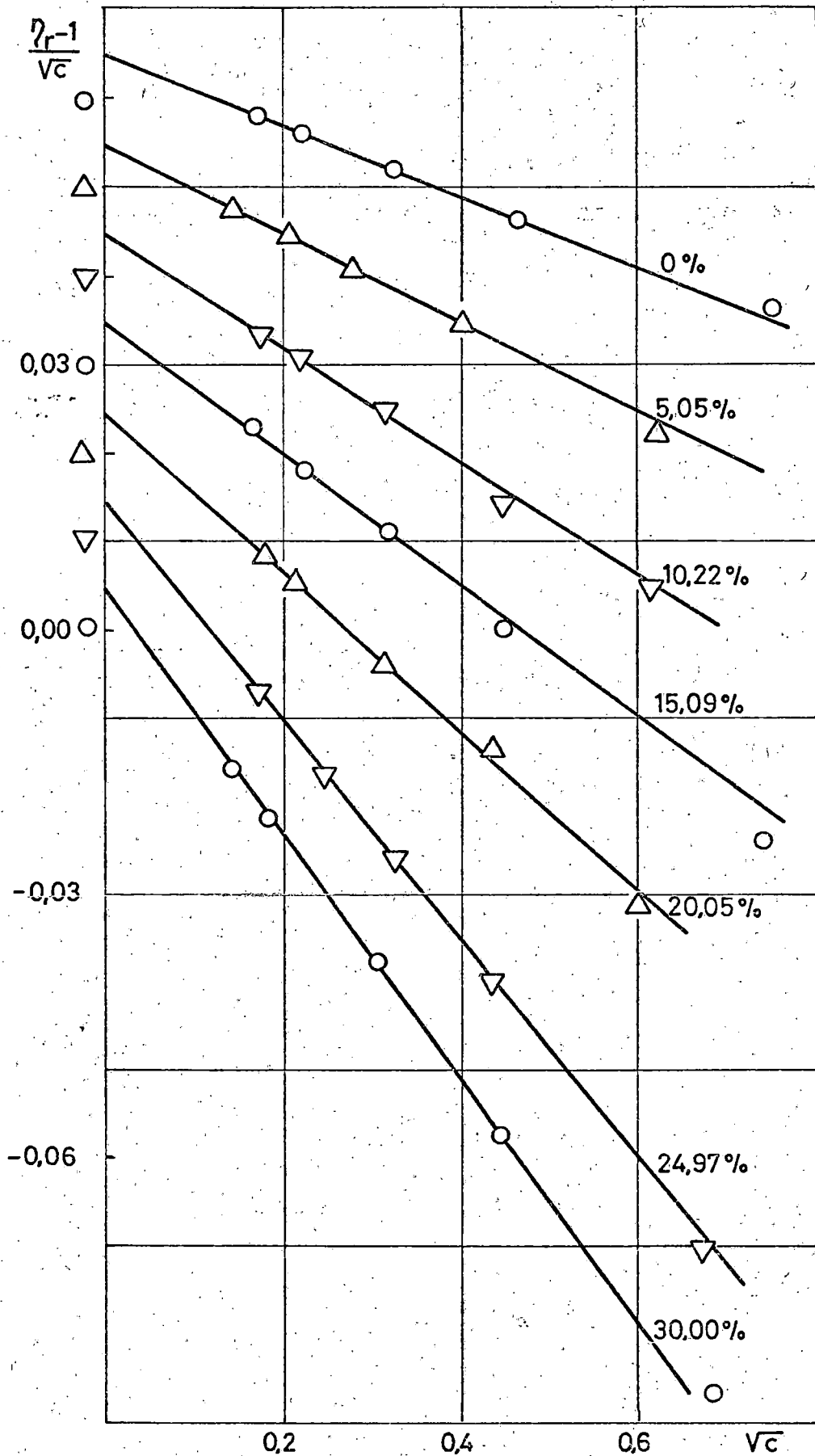
GRAFICA DII-2a



GRAFICA DII-2a

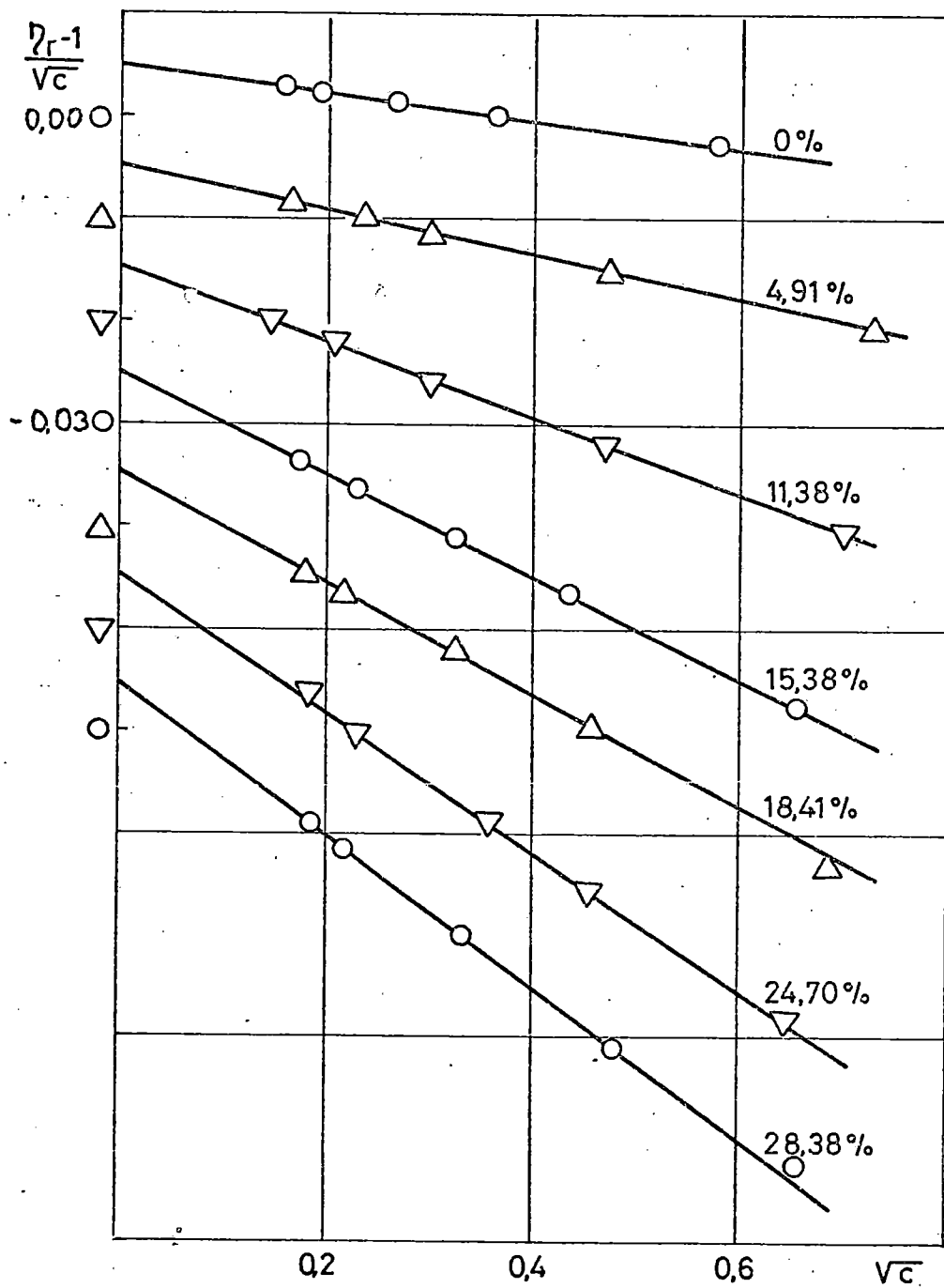


GRAFICA DII-2a

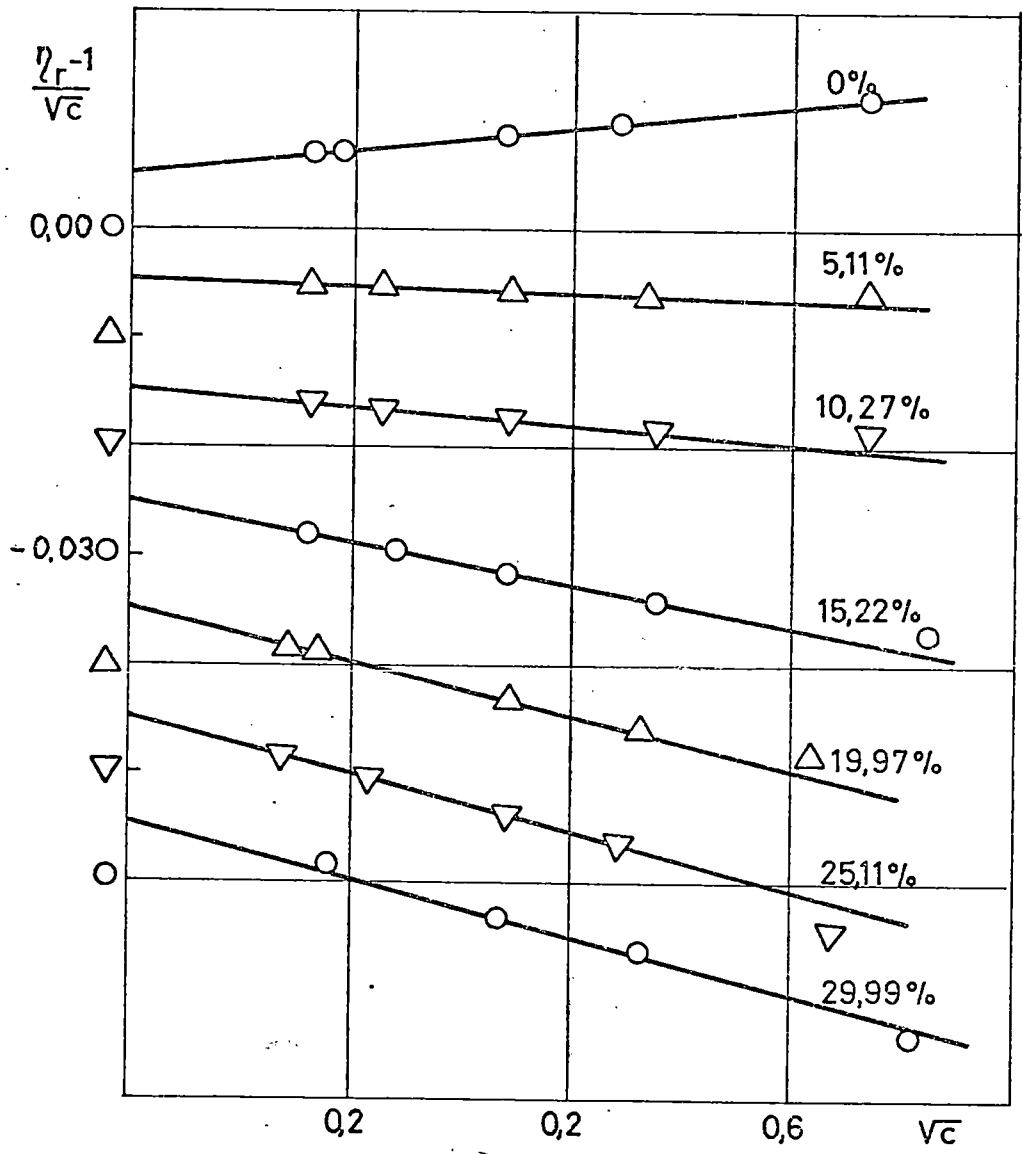


GRAFICA DI-2b

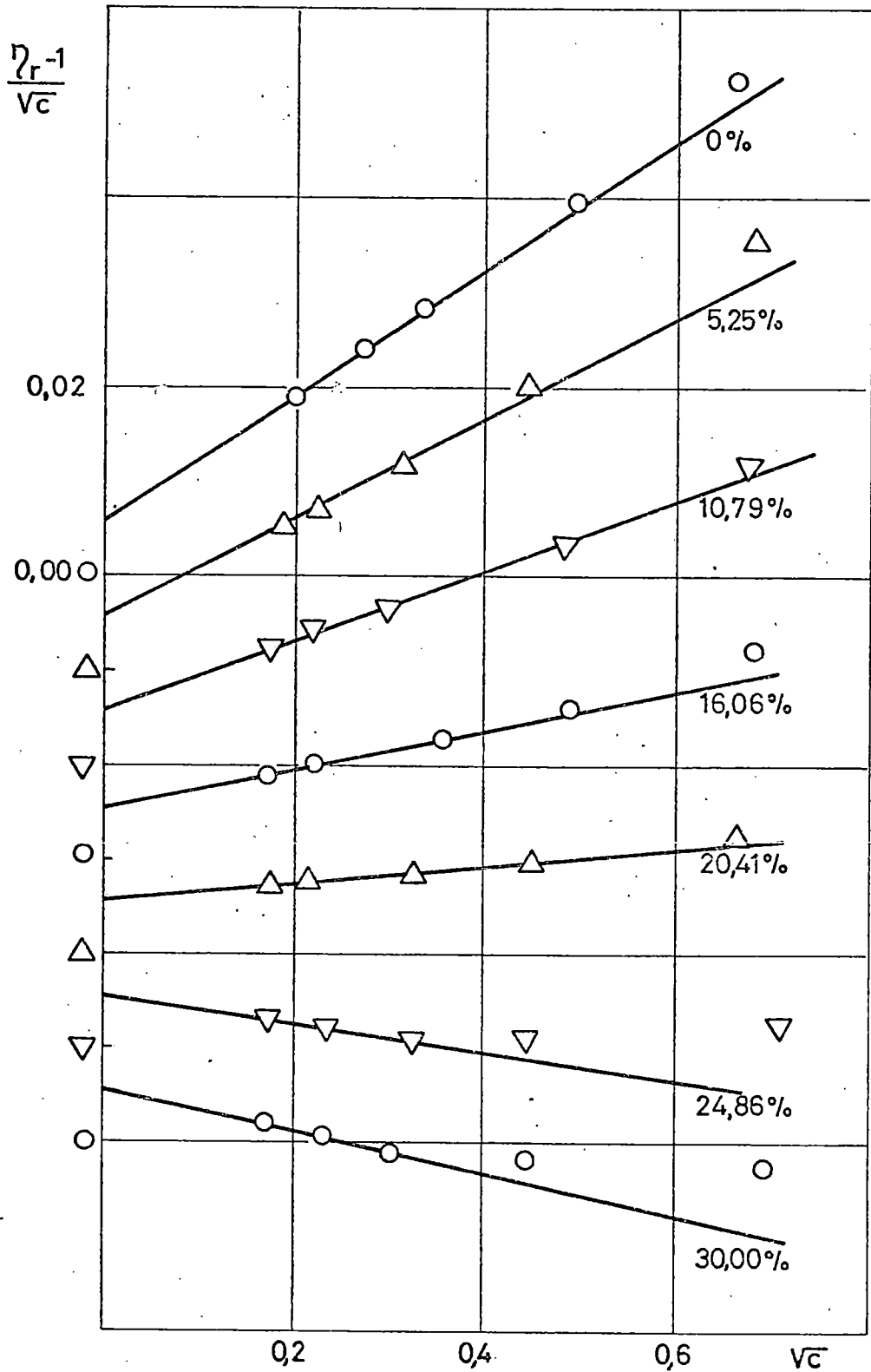




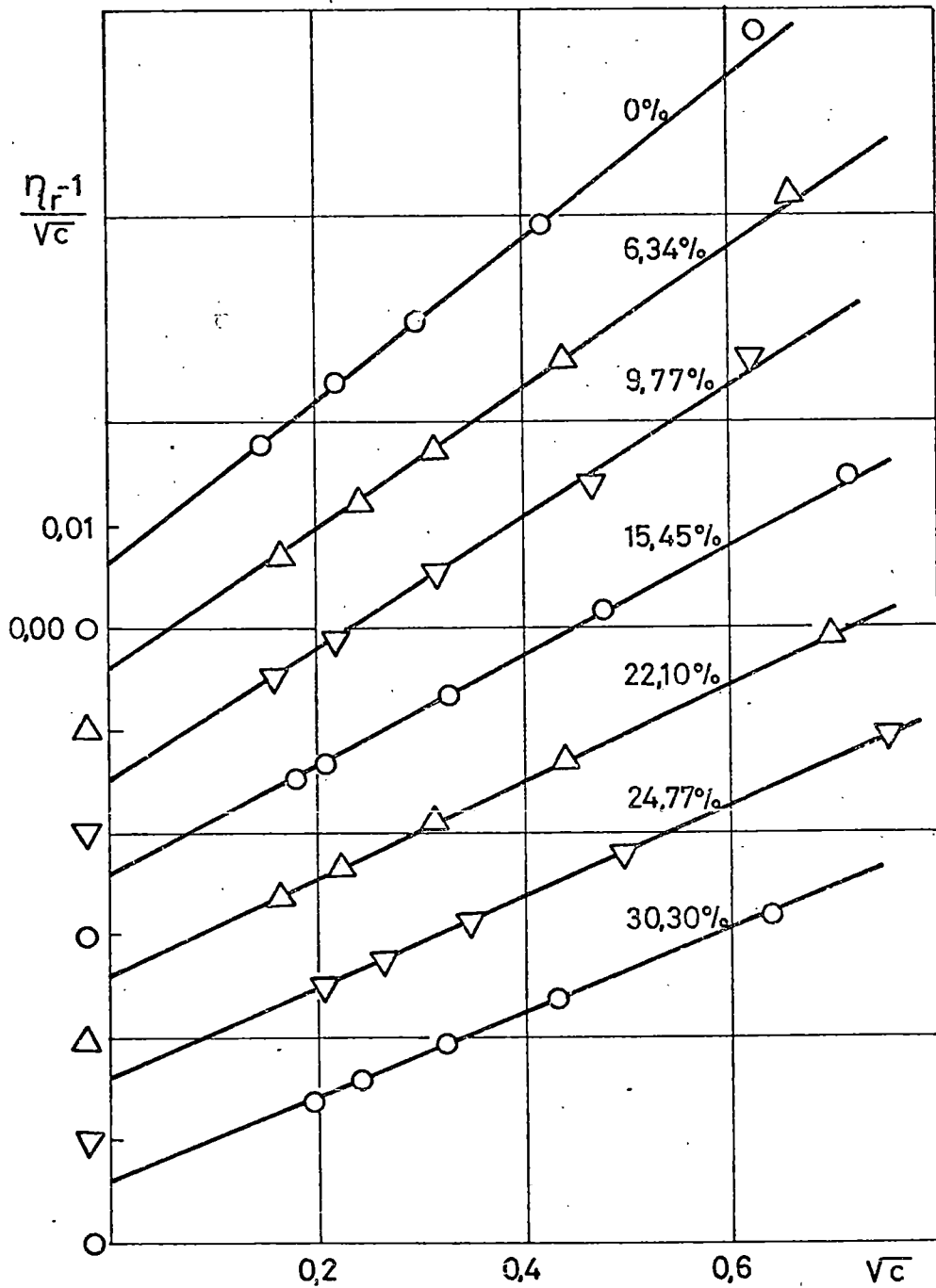
GRAFICA DI-2b



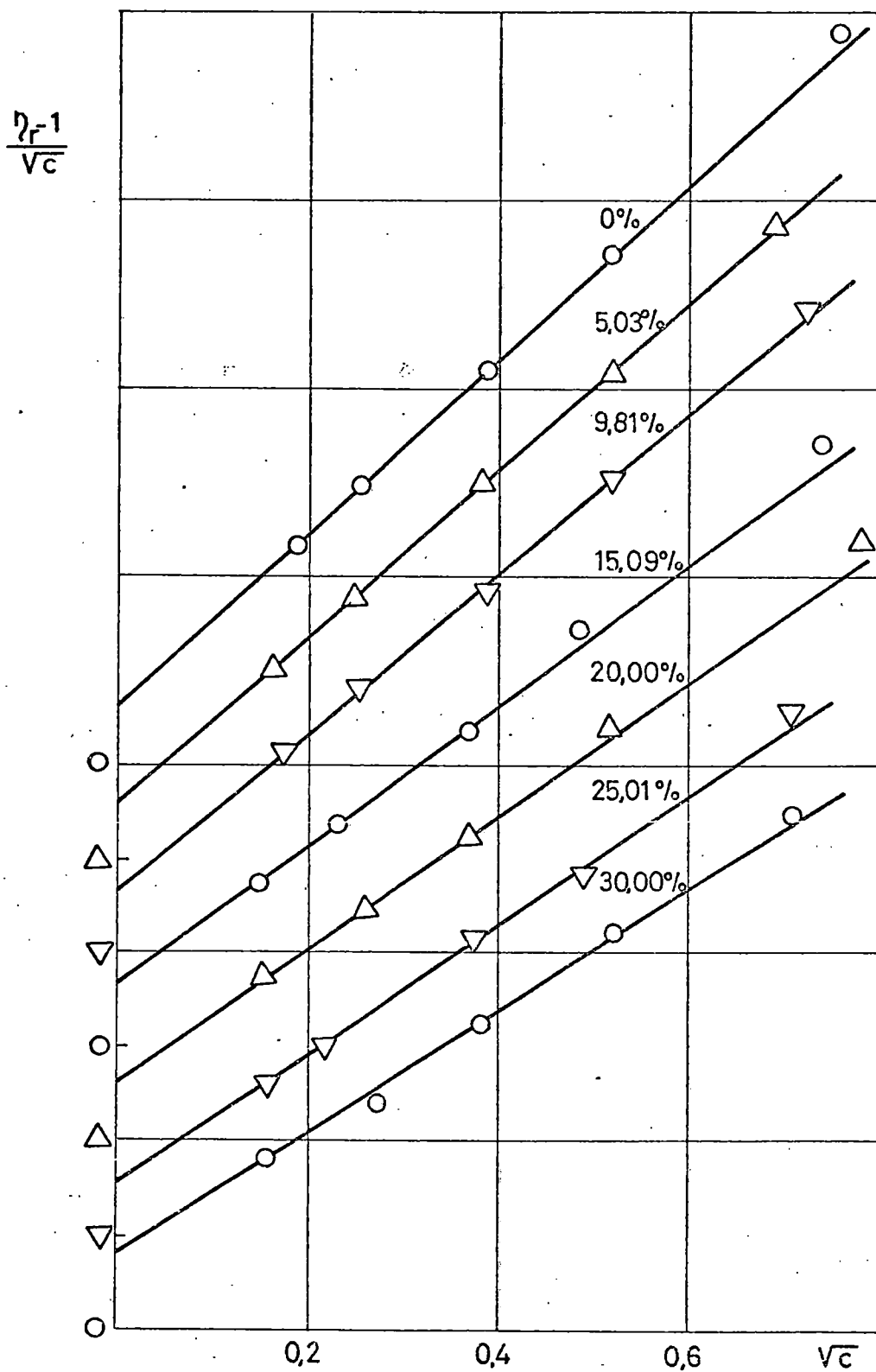
GRAFICA DI-2b



GRAFICA DII-2b



GRAFICA DII-2b



GRAFICA DII-2b

TABLA DI--2b      KCl

Coefficientes A y B de la ecuación de Jones-Dole calculados gráficamente.

%EtOH	t°C	A	B
0	15	0,0049	-0,039
	25	0,0052	-0,014
	35	0,0054	0,010
5,05	15	0,0050	-0,047
4,91	25	0,0051	-0,022
5,11	35	0,0055	-0,003
12,22	15	0,0051	-0,067
11,38	25	0,0052	-0,038
10,27	35	0,0053	-0,008
15,09	15	0,0051	-0,075
15,30	25	0,0052	-0,049
15,22	35	0,0054	-0,019
20,05	15	0,0050	-0,093
18,41	25	0,0051	-0,056
19,97	35	0,0055	-0,026
24,97	15	0,0047	-0,115
24,70	25	0,0052	-0,070
25,11	35	0,0057	-0,026
30,00	15	0,0041	-0,138
28,38	25	0,0052	-0,080
29,99	35	0,0058	-0,029

TABLA DII-2b      NaCl

Coeficientes A y B de la ecuación de Jones-Dole calculados gráficamente.

<u>%EtOH</u>	<u>t°C</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
0	15	0,0057	0,067
	25	0,0062	0,081
	35	0,0065	0,093
5,25	15	0,0057	0,050
6,34	25	0,0061	0,069
5,03	35	0,0064	0,089
10,79	15	0,0059	0,036
9,77	25	0,0060	0,062
9,98	35	0,0069	0,085
16,06	15	0,0059	0,019
15,45	25	0,0062	0,054
15,09	35	0,0069	0,080
20,41	15	0,0057	0,009
22,10	25	0,0060	0,049
20,00	35	0,0072	0,075
24,86	15	0,0058	-0,010
24,77	25	0,0060	0,045
25,01	35	0,0071	0,072
30,00	15	0,0057	-0,023
30,30	25	0,0060	0,041
30,00	35	0,0072	0,068

gadores (42), reexaminando el mismo sistema, no encontraron desviaciones apreciables de la ecuación sencilla de Jones-Dole (I) en ese mismo rango de concentración, calculando el coeficiente B a partir de la ecuación simple:

$$\eta_r = 1 - 0,009 c^{1/2} - 0,802 c$$

Si comparamos ambas ecuaciones empíricas, vemos la obligada interdependencia entre los parámetros B y D, ya que las desviaciones del primero representan una influencia negativa sobre el segundo del 12%, aún suponiendo constante el valor del término electrostático A.

Aunque no esté nada claro el significado físico del parámetro D, y el problema se debería centrar en su utilidad en la interpretación de las propiedades de las disoluciones, interesa calcular su valor para fijar las curvas experimentales y ver sobre todo la influencia que en este rango de concentración ejerce sobre el parámetro B.

Son varios los procedimientos que se pueden seguir para su obtención, sea cual fuere la ecuación (II) o (III) que se pretenda fijar. El trabajo de MARTINUS y colb. (43) es un resumen de los tres procedimientos que normalmente se pueden usar. Pero estos autores, bajo un punto de vista matemático, únicamente fijan su atención en la influencia que el nuevo parámetro D ejerce sobre el B, cuando el valor de éste debería ser en todo caso el de la ecuación empírica (I) y no el influenciado de la (II), es decir, será interesante comprobar este efecto pero no usar un nuevo valor, para cuya interpretación debería tenerse en cuenta a la vez el de D.

Con la ecuación (II) se puede partir del A teórico o del A experimental, y también del B experimental o considerarlo desconocido de entrada. Igual podríamos decir



de la ecuación (III) de Onsager-Fuoss, aunque esta ecuación no se satisface hasta conc. 0,01M si los coeficientes se eligen constantes en todo el intervalo, y da resultados bajos en el ámbito de 0,25 a 0,5 M como comprobamos analíticamente.

El cálculo de A por vía teórica se realiza a partir de la ecuación de FALKENHAGEN-VERNON (38), que para electrolitos uni-univalentes es:

$$A = \frac{1,45}{\eta^{\circ}(2DT)^{1/2}} \left[ \frac{\lambda_1^{\circ} + \lambda_2^{\circ}}{4 \lambda_1^{\circ} \lambda_2^{\circ}} - \frac{(\lambda_1^{\circ} - \lambda_2^{\circ})^2}{(3+2\sqrt{2}) \lambda_1^{\circ} \lambda_2^{\circ} \Lambda_0} \right]$$

en función de  $\eta^{\circ}$  y D, la viscosidad y la constante dieléctrica del disolvente y  $\lambda_i^{\circ}$  las conductividades iónicas límites.

No pudimos hallar las A en todas las temperaturas debido a la falta de datos de conductividades iónicas que están en su mayoría referidas a sólo 25°C. Los valores que damos en la TABLA DI son los obtenidos en el Laboratorio 4 de este Dpto.(1). Los  $\lambda_i^{\circ}$  en disolución acuosa a 15° y 35°C son bibliográficos (44).

La TABLA DII traslada estos valores de A obtenidos a través de la ecuación de Falkenhagen-Vernon.

Para fijar los valores de los parámetros A, B y D en la ecuación (II) partimos de cinco valores de concentración y cinco viscosidades relativas o específicas como datos, y tres variables que son los parámetros. Normalmente se acostumbra a emplear en el cálculo el A teórico, pero entonces no podríamos ver la influencia que realmente ejerce D sobre B ya que el parámetro A también se verá afectado con la introducción de D. Hicimos las dos variantes de cálculo con un Programa Fortran. (Apéndice IX) en calculadora IBM 11:30 que ajusta los parámetros por mínimos cuadrados. La TABLA DIII-1 y 2 son los

resultados conseguidos, considerando de entrada que A, B y D son desconocidos. La TABLA DIV muestra los valores de B y D en los casos que es posible hallar los A teóricos, por conocer las conductividades límites.

TABLA DI

Conductividades iónicas límites de los iones  $K^+$ ,  $Na^+$  y  $Cl^-$  a  $15^\circ$ ,  $25^\circ$  y  $35^\circ C.$  (1)-(44).

%EtOH	$t^\circ C$	$\lambda^\circ_{K^+}$	$\lambda^\circ_{Na^+}$	$\lambda^\circ_{Cl^-}$
0	15	59,66	39,77	61,41
	25	73,55	50,17	76,40
	35	88,21	61,54	92,21
5	25	63,42	43,37	64,64
10	25	54,92	37,92	54,61
15	25	47,66	33,22	46,67
20	25	41,78	29,48	40,45
25	25	37,22	26,53	35,83
30	25	33,64	24,38	32,45

TABLA DII

Valores de A teóricos a partir de la ecuación de Falkenhagen-Vernon (38), para el KCl y NaCl.

<u>%EtOH</u>	<u>t°C</u>	<u>A(KCl)</u>	<u>A(NaCl)</u>
0	15	0,0051	0,0059
	25	0,0050	0,0060
	35	0,0055	0,0061
5	25	0,0048	0,0058
10	25	0,0048	0,0057
15	25	0,0048	0,0058
20	25	0,0049	0,0058
25	25	0,0049	0,0058
30	25	0,0052	0,0061

TABLA DIII-1

KCl

Coeficientes de la ecuación "extendida" de Jones-Dole:

$$\eta_r = 1 + Ac^{1/2} + Bc + Dc^2$$

obtenidos por ajuste de la curva experimental.

%EtOH	t°C	A	B	D	$\eta_{\text{teor.}} - \eta_{\text{expr.}}$
0	15	0,0050	-0,040	0,002	$0,3 \cdot 10^{-6}$
	25	0,0051	-0,014	-0,001	$-0,3 \cdot 10^{-4}$
	35	0,0055	0,009	0,000	$-0,4 \cdot 10^{-4}$
5	15	0,0043	-0,047	-0,002	$-0,1 \cdot 10^{-2}$
	25	0,0055	-0,022	-0,013	$0,1 \cdot 10^{-3}$
	35	0,0054	-0,003	0,005	$0,1 \cdot 10^{-3}$
10	15	0,0052	-0,062	-0,030	$0,3 \cdot 10^{-2}$
	25	0,0055	-0,037	0,000	$0,4 \cdot 10^{-5}$
	35	0,0054	-0,009	0,007	$-0,3 \cdot 10^{-4}$
15	15	0,0047	-0,075	-0,012	$-0,1 \cdot 10^{-3}$
	25	0,0052	-0,050	0,000	$-0,3 \cdot 10^{-5}$
	35	0,0054	-0,022	0,008	$0,1 \cdot 10^{-3}$
20	15	0,0056	-0,093	0,001	$0,1 \cdot 10^{-2}$
	25	0,0051	-0,052	-0,007	$0,3 \cdot 10^{-3}$
	35	0,0052	-0,025	0,008	$0,8 \cdot 10^{-4}$
25	15	0,0047	-0,115	-0,006	$-0,1 \cdot 10^{-4}$
	25	0,0052	-0,064	-0,017	$0,7 \cdot 10^{-3}$
	35	0,0053	-0,026	0,000	$0,2 \cdot 10^{-2}$
30	15	0,0050	-0,135	0,022	$0,2 \cdot 10^{-3}$
	25	0,0051	-0,074	-0,019	$0,4 \cdot 10^{-2}$
	35	0,0067	-0,029	0,000	$0,9 \cdot 10^{-5}$

TABLA DIII-2

NaCl

Coeficientes de la ecuación "extendida" de Jones-Dole:

$$\eta_r = 1 + Ac^{1/2} + Bc + Dc^2$$

obtenidos por ajuste de la curva experimental.

%EtOH	t°C	A	B	D	$\eta_{teor} - \eta_{expr.}$
0	15	0,0058	0,066	0,009	$0,7 \cdot 10^{-6}$
	25	0,0058	0,080	0,007	$-0,1 \cdot 10^{-4}$
	35	0,0061	0,091	0,006	$0,1 \cdot 10^{-3}$
5	15	0,0060	0,050	0,017	$0,1 \cdot 10^{-3}$
	25	0,0056	0,069	0,006	$-0,5 \cdot 10^{-3}$
	35	0,0065	0,087	0,001	$-0,6 \cdot 10^{-4}$
10	15	0,0057	0,037	0,004	$-0,2 \cdot 10^{-3}$
	25	0,0059	0,062	0,018	$-0,3 \cdot 10^{-3}$
	35	0,0064	0,087	0,002	$-0,1 \cdot 10^{-2}$
15	15	0,0061	0,017	0,014	$0,7 \cdot 10^{-4}$
	25	0,0059	0,053	0,004	$0,3 \cdot 10^{-4}$
	35	0,0064	0,084	-0,003	$-0,8 \cdot 10^{-3}$
20	15	0,0059	0,007	0,007	$0,5 \cdot 10^{-4}$
	25	0,0056	0,050	-0,002	$-0,1 \cdot 10^{-4}$
	35	0,0044	0,077	0,000	$0,5 \cdot 10^{-4}$
25	15	0,0061	-0,016	-0,007	$0,8 \cdot 10^{-2}$
	25	0,0058	0,045	0,000	$0,4 \cdot 10^{-4}$
	35	0,0041	0,074	-0,001	$-0,7 \cdot 10^{-3}$
30	15	0,0056	-0,023	0,023	$0,7 \cdot 10^{-4}$
	25	0,0058	0,042	-0,002	$-0,2 \cdot 10^{-4}$
	35	0,0067	0,069	-0,002	$-0,7 \cdot 10^{-3}$

TABLA DIV

Coeficientes B y D en la ecuación "extendida" de Jones-Dole, a partir del conocimiento del parámetro A, según la teoría de Falkenhagen-Vernon. (Ajuste por mínimos cuadrados).

KCl	%EtOH	t°C	B	D
		15	-0,04009	0,00298
	0	25	-0,01358	-0,00049
		35	0,00978	0,00013
	5	25	-0,01519	-0,02406
	10	25	-0,03547	-0,00204
	15	25	-0,05643	0,03387
	20	25	-0,05189	-0,00819
	25	25	-0,06713	-0,00304
	30	25	-0,08649	0,02912
NaCl		15	0,06590	0,00881
	0	25	0,07902	0,00868
		35	0,09076	0,00663
	5	25	0,06982	0,00068
	10	25	0,05372	0,02922
	15	25	-0,05057	0,00820
	20	25	0,04954	-0,00222
	25	25	0,04504	-0,00049
	30	25	0,04195	-0,00254

### D-3. Volúmenes molares.

La propiedad termodinámica conocida como volumen molar parcial, es muy utilizada para elucidar las interacciones que ocurren igual en disoluciones acuosas que no acuosas (45). Los estudios de volúmenes molares parciales de electrolitos se usan para examinar las interacciones ión-ion, ion-disolvente y disolvente-disolvente (46). A dilución infinita son especialmente útiles para la interacción ión-disolvente, además el volumen es una magnitud de interpretación sencilla y su obtención experimental se realiza con relativa facilidad.

El volumen molar parcial  $\bar{V}_2$  de un electrolito se puede comprender, considerando una gran reserva de disolvente, tan grande, que la adición de un mol de electrolito no altere la concentración. El cambio de volumen del sistema ante la adición de un mol de electrolito, a esta gran cantidad de disolvente  $V$ , es el volumen molar parcial  $\bar{V}_2$ , a la concentración indicada y a temperatura, presión y moles  $n_1$  de otros componentes constantes. Matemáticamente:

$$\bar{V}_2 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1, \dots,}$$

donde  $V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$ ; si nos referimos a sólo dos componentes.

El cálculo de  $\bar{V}_2$  se emprende a partir de medidas precisas de densidad (47). Pero el uso de volúmenes molares aparentes  $\bar{\Phi}_V$ , es mucho más conveniente, particularmente para las disoluciones binarias. El volumen molar aparente se define por la relación:

$$\bar{\Phi}_V = (V - n_1 V_1^0) / n_2 ; \quad (P, T \text{ const.})$$



siendo  $V$  el volumen de la disolución conteniendo  $n_1$  moles de disolvente y  $n_2$  moles de soluto o electrolito.  $\bar{V}_1^0$  es el volumen molar del disolvente puro:

$\bar{V}_1^0 = M_1 / \rho^0$  ; Como  $V = n_2 \bar{\Phi}_V + n_1 \bar{V}_1^0$  los volúmenes molares parciales del electrolito y del disolvente puro serán:

$$\bar{V}_2 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} = \bar{\Phi}_V + n_2 \left( \frac{\partial \bar{\Phi}_V}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} ;$$

$$\bar{V}_1 = (V - n_2 \bar{V}_2) / n_1 = 1/n_1 \left[ n_1 \bar{V}_1^0 - n_2^2 \left( \frac{\partial \bar{\Phi}_V}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} \right]$$

en función de las medidas experimentales de densidad:

$$\bar{\Phi}_V = 1/n_2 \left[ (n_1 M_1 + n_2 M_2) / \rho - n_1 \bar{V}_1^0 \right]$$

y en la escala molar, donde  $n_2 = m$ , la molalidad y  $n_1$  es el número de moles de disolvente en 1000 gr., siendo  $M_2$  el peso molecular del electrolito y  $\rho$  y  $\rho^0$  las densidades de la disolución y del disolvente puro:

$$\bar{\Phi}_V = 1/m \left[ (10^3 + mM_2) / \rho - 10^3 / \rho^0 \right] = 10^3 (\rho^0 - \rho) / m \rho \rho^0 + M_2 / \rho \quad (I)$$

Cuando usamos concentración molar  $c$ :  $n_2 = c$

$$\bar{\Phi}_V = 10^3 (\rho^0 - \rho) / c \rho^0 + M_2 / \rho^0 \quad (II)$$

usando la relación:

$$c = 10^3 m \rho^0 / (10^3 + \bar{\Phi}_V m \rho^0)$$

el volumen molar parcial del electrolito y del disolvente se pueden determinar mediante:

$$\bar{V}_2 = \bar{\Phi}_V + \left[ \frac{10^3 - c \bar{\Phi}_V}{2000 + c^{3/2} \left( \frac{\partial \bar{\Phi}_V}{\partial \sqrt{c}} \right)} \right] \sqrt{c} \left( \frac{\partial \bar{\Phi}_V}{\partial \sqrt{c}} \right) ;$$

$$\bar{V}_1 = \frac{2000 \bar{V}_1^0 (M_1 / \rho^0)}{2000 + c^{3/2} \left( \frac{\partial \bar{\Phi}_V}{\partial \sqrt{c}} \right)}$$

Los datos de volúmenes molares aparentes se obtuvieron a partir de la ecuación (I) mediante las densidades  $\rho_{b-h}$  experimentales, y con la ayuda de un programa en la Calculadora Programa Olivetti 101 (Apéndice IV).

Las TABLAS DI-3 y DII-3 muestran los valores para las dos sales en las diversas mezclas y a las tres temperaturas. La linealidad de estos  $\bar{\Phi}_v$  se comprobó en la representación de los volúmenes como función de  $c^{1/2}$ , (GRAFICAS DI-3 y DII-3) ya que la extrapolación del volumen molar aparente de electrolitos a dilución infinita, así como la expresión de dependencia de  $\bar{\Phi}_v$  con la concentración ha sido efectuada durante mucho tiempo mediante la ecuación empírica de MASON (48) o las posteriores de REDLICH - MEYER (49) y de OWEN - BRINKLEY (50). La primera de ellas, que ha sido y continúa siendo la más ampliamente aplicada, tiene la forma:

$$\bar{\Phi}_v = \bar{\Phi}_v^0 + S_v^* c^{1/2}$$

donde  $\bar{\Phi}_v^0 = \bar{V}_2^0$  es el volumen molar parcial a dilución infinita y  $S_v^*$  es la pendiente hallada experimentalmente y que varía con el tipo de valencia del electrolito. Redlich y Rosenfeld (51) predijeron esta pendiente límite constante para cada tipo de carga de electrolito siempre que el mismo obedeciera la ley límite de Debye-Hückel para coeficientes de actividad.

TABLA DI-3

Volúmenes molares aparentes del KCl a 15°C en mezclas agua etanol.

%EtOH	c	$\Delta\rho \cdot 10^2$	$\Phi_v$ (cm <sup>3</sup> /mol)
0	0,03089	0,149 <sub>1</sub>	26,28
	0,04939	0,238 <sub>0</sub>	26,36
	0,10686	0,512 <sub>7</sub>	26,54
	0,21777	1,038 <sub>8</sub>	26,82
	0,56603	2,664 <sub>6</sub>	27,50
5,05	0,02107	0,102 <sub>3</sub>	26,22
	0,04303	0,208 <sub>5</sub>	26,33
	0,07941	0,383 <sub>6</sub>	26,46
	0,16392	0,787 <sub>7</sub>	26,73
	0,38552	1,836 <sub>2</sub>	27,17
10,22	0,03192	0,155 <sub>5</sub>	26,28
	0,04757	0,231 <sub>3</sub>	26,35
	0,10033	0,485 <sub>9</sub>	26,56
	0,20278	0,976 <sub>8</sub>	26,81
	0,38100	1,822 <sub>7</sub>	27,16
15,09	0,02760	0,134 <sub>9</sub>	26,26
	0,05053	0,246 <sub>4</sub>	26,36
	0,10263	0,498 <sub>7</sub>	26,53
	0,20301	0,981 <sub>3</sub>	26,81
	0,54290	2,591 <sub>5</sub>	27,47

%EtOH	c	$\Delta\rho \cdot 10^2$	$\Phi_v$ (cm <sup>3</sup> /mol)
20,05	0,03268	0,160 <sub>0</sub>	26,28
	0,04499	0,220 <sub>1</sub>	26,34
	0,09867	0,480 <sub>0</sub>	26,52
	0,19190	0,928 <sub>4</sub>	26,80
	0,36430	1,743 <sub>9</sub>	27,24
24,97	0,03043	0,149 <sub>7</sub>	26,27
	0,06115	0,299 <sub>9</sub>	26,40
	0,10660	0,521 <sub>3</sub>	26,54
	0,19477	0,948 <sub>2</sub>	26,80
	0,45588	2,192 <sub>1</sub>	27,46
30,00	0,02080	0,102 <sub>8</sub>	26,22
	0,03284	0,162 <sub>1</sub>	26,29
	0,09460	0,464 <sub>8</sub>	26,52
	0,19778	0,964 <sub>5</sub>	26,85
	0,46605	2,250 <sub>2</sub>	27,50

TABLA DI-3

Volúmenes molares aparentes del KCl a 25°C en mezclas agua-etanol.

%EtOH	c	$\Delta\rho \cdot 10^2$	$\bar{V}_v$ (cm <sup>3</sup> /mol)
0	0,02499	0,118 <sub>8</sub>	27,10
	0,03725	0,176 <sub>8</sub>	27,17
	0,07141	0,337 <sub>9</sub>	27,31
	0,13083	0,616 <sub>7</sub>	27,49
	0,33404	1,562 <sub>4</sub>	27,90
4,91	0,02609	0,124 <sub>7</sub>	27,11
	0,05709	0,271 <sub>9</sub>	27,26
	0,09180	0,436 <sub>2</sub>	27,38
	0,22640	1,068 <sub>2</sub>	27,71
	0,53855	2,505 <sub>5</sub>	28,19
11,38	0,02079	0,099 <sub>8</sub>	27,08
	0,04123	0,197 <sub>7</sub>	27,19
	0,11266	0,537 <sub>4</sub>	27,44
	0,22106	1,049 <sub>1</sub>	27,69
	0,49006	2,227 <sub>1</sub>	28,13
15,30	0,02951	0,142 <sub>1</sub>	27,13
	0,05266	0,253 <sub>0</sub>	27,24
	0,10625	0,507 <sub>8</sub>	27,42
	0,18908	0,901 <sub>3</sub>	27,60
	0,65724	2,041 <sub>3</sub>	28,05

%EtOH	c	$\Delta\rho \cdot 10^2$	$\bar{V}_v(\text{cm}^3/\text{mol})$
18,41	0,03272	0,157 <sub>9</sub>	27,15
	0,05048	0,243 <sub>1</sub>	27,23
	0,10631	0,509 <sub>6</sub>	27,42
	0,21005	1,002 <sub>9</sub>	27,67
	0,47215	2,234 <sub>5</sub>	28,11
24,70	0,03350	0,162 <sub>4</sub>	27,15
	0,05216	0,252 <sub>5</sub>	27,24
	0,12750	0,614 <sub>2</sub>	27,48
	0,20827	0,999 <sub>9</sub>	27,67
	0,41664	1,986 <sub>0</sub>	28,03
28,38	0,03477	0,169 <sub>1</sub>	27,16
	0,04952	0,240 <sub>6</sub>	27,23
	0,11259	0,544 <sub>7</sub>	27,44
	0,23114	1,112 <sub>5</sub>	27,71
	0,42608	2,037 <sub>6</sub>	28,04

TABLA DI-3

Volúmenes molares aparentes del KCl a 35°C en mezclas agua-etanol.

%EtOH	c	$\Delta\rho \cdot 10^2$	$\bar{V}_v$ (cm <sup>3</sup> /mol)
0	0,02705	0,127 <sub>3</sub>	27,65
	0,03924	0,184 <sub>4</sub>	27,72
	0,11597	0,541 <sub>6</sub>	28,01
	0,19623	0,911 <sub>1</sub>	28,22
	0,44820	2,067 <sub>5</sub>	28,69
5,11	0,02692	0,124 <sub>3</sub>	27,65
	0,05160	0,246 <sub>5</sub>	27,75
	0,11924	0,559 <sub>8</sub>	28,02
	0,21847	1,020 <sub>3</sub>	28,27
	0,44262	2,049 <sub>2</sub>	28,68
10,27	0,02671	0,128 <sub>2</sub>	27,64
	0,05260	0,249 <sub>4</sub>	27,78
	0,11670	0,550 <sub>6</sub>	28,01
	0,23267	1,091 <sub>2</sub>	28,30
	0,44735	2,081 <sub>5</sub>	28,69
15,22	0,02508	0,119 <sub>8</sub>	27,63
	0,05821	0,277 <sub>0</sub>	27,80
	0,11801	0,559 <sub>2</sub>	28,01
	0,22782	1,073 <sub>5</sub>	28,29
	0,52193	2,433 <sub>8</sub>	28,80

%EtOH	c	$\Delta \rho \cdot 10^2$	$\Phi_v(\text{cm}^3/\text{mol})$
19,97	0,02108	0,101 <sub>1</sub>	27,61
	0,04767	0,228 <sub>0</sub>	27,76
	0,11718	0,557 <sub>6</sub>	28,01
	0,21653	1,024 <sub>9</sub>	28,27
	0,38054	1,790 <sub>6</sub>	28,58
25,11	0,01877	0,090 <sub>5</sub>	27,59
	0,04649	0,223 <sub>5</sub>	27,75
	0,11803	0,564 <sub>2</sub>	28,01
	0,19920	0,948 <sub>6</sub>	28,23
	0,41673	1,968 <sub>3</sub>	28,64
29,99	0,03126	0,151 <sub>3</sub>	27,67
	0,06265	0,302 <sub>4</sub>	27,82
	0,11283	0,542 <sub>5</sub>	28,00
	0,21325	1,021 <sub>0</sub>	28,26
	0,50061	2,372 <sub>0</sub>	28,77



TABLA DII-3

Volumenes molares aparentes del NaCl a 15°C en mezclas agua etanol.

%EtOH	c	$\Delta \rho \cdot 10^2$	$\bar{V}_v$ (cm <sup>3</sup> /mol)
0	0,03979	0,169 <sub>2</sub>	15,95
	0,07609	0,315 <sub>5</sub>	16,08
	0,11256	0,475 <sub>8</sub>	16,18
	0,24756	1,039 <sub>6</sub>	16,46
	0,43904	1,830 <sub>9</sub>	16,74
5,25	0,03627	0,154 <sub>7</sub>	15,93
	0,04881	0,208 <sub>0</sub>	15,99
	0,09776	0,417 <sub>2</sub>	16,14
	0,19695	0,831 <sub>8</sub>	16,37
	0,46493	1,944 <sub>6</sub>	16,78
10,79	0,03044	0,130 <sub>3</sub>	15,91
	0,04678	0,200 <sub>0</sub>	15,98
	0,08939	0,380 <sub>9</sub>	16,12
	0,23601	0,998 <sub>2</sub>	16,44
	0,45538	1,911 <sub>3</sub>	16,77
16,06	0,03019	0,120 <sub>5</sub>	15,90
	0,04870	0,208 <sub>7</sub>	15,98
	0,12632	0,538 <sub>4</sub>	16,21
	0,23695	1,003 <sub>4</sub>	16,44
	0,46224	1,938 <sub>3</sub>	16,82

%EtOH	c	$\Delta\rho \cdot 10^2$	$\bar{V}_2$ (cm <sup>3</sup> /mol)
20,41	0,03178	0,136 <sub>6</sub>	15,91
	0,04638	0,199 <sub>1</sub>	15,98
	0,10576	0,452 <sub>2</sub>	16,16
	0,20201	0,858 <sub>4</sub>	16,40
	0,44015	1,848 <sub>0</sub>	16,91
24,86	0,03106	0,133 <sub>9</sub>	15,91
	0,07108	0,242 <sub>1</sub>	16,02
	0,10662	0,456 <sub>3</sub>	16,17
	0,19925	1,992 <sub>0</sub>	16,39
	0,50823	2,856 <sub>0</sub>	17,04
30,30	0,03031	0,131 <sub>0</sub>	15,91
	0,05427	0,233 <sub>9</sub>	16,01
	0,09321	0,400 <sub>8</sub>	16,13
	0,19469	0,803 <sub>0</sub>	16,24
	0,48125	1,911 <sub>7</sub>	17,05

TABLA DII-3

Volúmenes molares aparentes del NaCl a 25°C en mezclas agua-etanol.

%EtOH	c	$\Delta\rho \cdot 10^2$	$\bar{V}_v$ (cm <sup>3</sup> /mol)
0	0,02154	0,089 <sub>6</sub>	16,88
	0,04856	0,201 <sub>3</sub>	17,02
	0,08802	0,363 <sub>7</sub>	17,16
	0,17385	0,714 <sub>0</sub>	17,40
	0,39612	1,610 <sub>7</sub>	17,82
6,34	0,02762	0,115 <sub>3</sub>	16,92
	0,05842	0,243 <sub>0</sub>	17,06
	0,09921	0,411 <sub>2</sub>	17,20
	0,19272	0,794 <sub>5</sub>	17,46
	0,43485	1,773 <sub>9</sub>	17,90
9,77	0,02571	0,1076	16,91
	0,04724	0,197 <sub>1</sub>	17,02
	0,10641	0,441 <sub>8</sub>	17,23
	0,21558	0,889 <sub>5</sub>	17,50
	0,38343	1,570 <sub>5</sub>	17,80
15,45	0,03208	0,134 <sub>5</sub>	16,94
	0,04241	0,177 <sub>6</sub>	17,00
	0,12006	0,443 <sub>3</sub>	17,24
	0,22722	0,940 <sub>1</sub>	17,53
	0,50754	2,077 <sub>3</sub>	18,00

%EtOH	c	$\Delta\rho \cdot 10^2$	$\bar{\Phi}_V$ (cm <sup>3</sup> /mol)
22,10	0,02748	0,115 <sub>7</sub>	16,92
	0,04887	0,205 <sub>3</sub>	17,02
	0,09852	0,412 <sub>2</sub>	17,20
	0,19495	0,811 <sub>0</sub>	17,47
	0,48778	2,006 <sub>0</sub>	17,97
24,77	0,04242	0,178 <sub>7</sub>	16,99
	0,06854	0,287 <sub>9</sub>	17,10
	0,11881	0,497 <sub>3</sub>	17,26
	0,24744	1,028 <sub>9</sub>	17,57
	0,56493	2,322 <sub>8</sub>	18,07
30,30	0,03574	0,151 <sub>1</sub>	16,96
	0,05767	0,243 <sub>4</sub>	17,06
	0,10611	0,446 <sub>2</sub>	17,22
	0,18742	0,784 <sub>6</sub>	17,45
	0,40836	1,694 <sub>8</sub>	17,85

TABLA DII-3

Volúmenes molares aparentes del NaCl a 35°C en mezclas agua-etanol.

%EtOH	c	$\Delta\rho \cdot 10^2$	$\Phi_v$ (cm <sup>3</sup> /mol)
0	0,03442	0,140 <sub>8</sub>	17,54
	0,06457	0,264 <sub>0</sub>	17,68
	0,15197	0,617 <sub>2</sub>	17,95
	0,26683	1,077 <sub>1</sub>	18,20
	0,62299	2,481 <sub>3</sub>	18,75
5,03	0,02629	0,108 <sub>3</sub>	17,49
	0,06041	0,247 <sub>9</sub>	17,66
	0,14816	0,603 <sub>8</sub>	17,94
	0,26926	1,090 <sub>4</sub>	18,20
	0,47910	1,924 <sub>0</sub>	18,53
9,98	0,02973	0,122 <sub>9</sub>	17,51
	0,06436	0,265 <sub>0</sub>	17,67
	0,15176	0,621 <sub>0</sub>	17,95
	0,27098	1,101 <sub>9</sub>	18,18
	0,52244	2,104 <sub>0</sub>	18,58
15,09	0,02226	0,092 <sub>4</sub>	17,46
	0,05380	0,222 <sub>5</sub>	17,62
	0,13820	0,567 <sub>9</sub>	17,90
	0,23595	0,964 <sub>4</sub>	18,12
	0,54679	2,208 <sub>0</sub>	18,62

%EtOH	c	$\Delta\rho \cdot 10^2$	$\Phi_V$ (cm <sup>3</sup> /mol)
20,00	0,02257	0,092 <sub>4</sub>	17,47
	0,06717	0,278 <sub>4</sub>	17,69
	0,13472	0,555 <sub>4</sub>	17,89
	0,26643	1,091 <sub>1</sub>	18,18
	0,60419	2,444 <sub>3</sub>	18,70
25,01	0,02476	0,103 <sub>4</sub>	17,48
	0,04678	0,194 <sub>8</sub>	17,60
	0,14124	0,584 <sub>2</sub>	17,90
	0,23835	0,980 <sub>7</sub>	18,12
	0,49893	2,333 <sub>0</sub>	18,55
30,00	0,02425	0,101 <sub>6</sub>	17,48
	0,07475	0,311 <sub>7</sub>	17,70
	0,14556	0,604 <sub>0</sub>	17,92
	0,27482	1,133 <sub>3</sub>	18,19
	0,50801	2,077 <sub>6</sub>	18,56

Redlich y Meyer sugirieron el uso de otra ecuación:

$$\bar{\Phi}_V = \bar{\Phi}_V^0 + S_V c^{1/2} + b_V c$$

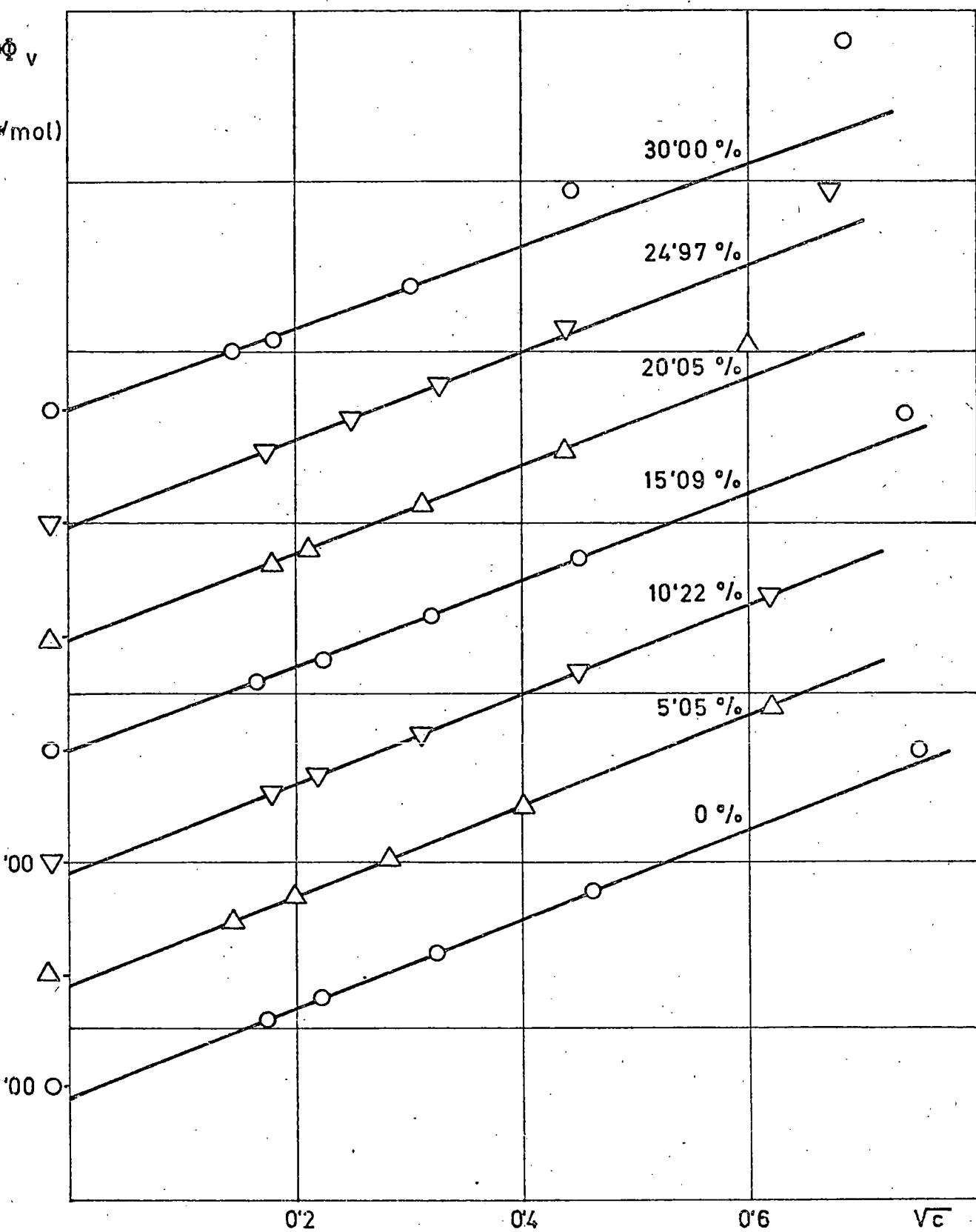
siendo  $S_V$  la pendiente teórica y  $b_V$  una constante empírica determinada a partir de los datos experimentales. Resultados de numerosos estudios en disoluciones acuosas han confirmado, a diversas temperaturas, la independencia de  $S_V$  con la naturaleza del electrolito excepto por su tipo de valencia.(52)

Otra ecuación más completa y sofisticada es la de Owen-Brinkley que incluye el parámetro  $\bar{a}$  ó tamaño iónico:

$$\bar{\Phi}_V = \bar{\Phi}_V^0 + S_V \tau (\alpha \bar{a}) \sqrt{c} + \frac{1}{2} w_V \theta (\alpha \bar{a}) c + \frac{1}{2} k_V c$$

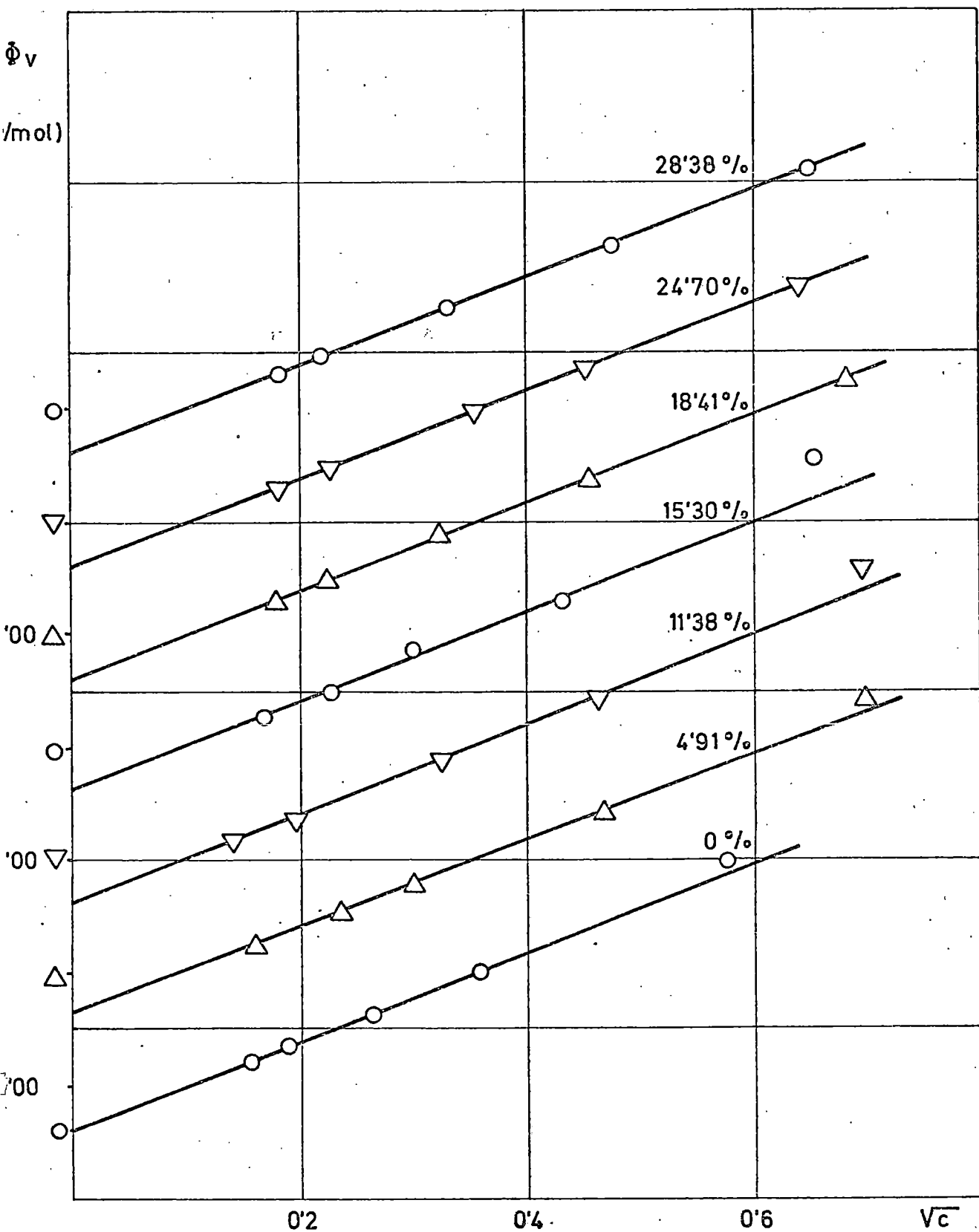
Los valores de  $\tau$ ,  $\theta$ ,  $w_V$  y  $k_V$  son función de este tamaño iónico. Los dos últimos son también función de las propiedades del disolvente y  $\tau$  y  $\theta$  se aproximan ambos a la unidad cuando  $c$  disminuye. El valor de  $\bar{a}$  se puede calcular a partir de medidas de conductividad (distancia más cercana de aproximación de los iones) y aunque  $w_V$  parece posible calcularlo teóricamente, de hecho lo hace imposible una expresión:  $\partial \ln \bar{a} / \partial P$ .  $k_V$  también puede calcularse por vía experimental.

En las GRAFICAS DI-3 y DII-3 vemos las desviaciones de los puntos de concentraciones altas, valores de  $\bar{\Phi}_V$  que no se han tomado en cuenta en el cálculo de las pendientes. (TABLAS DI-4 y DII-4).

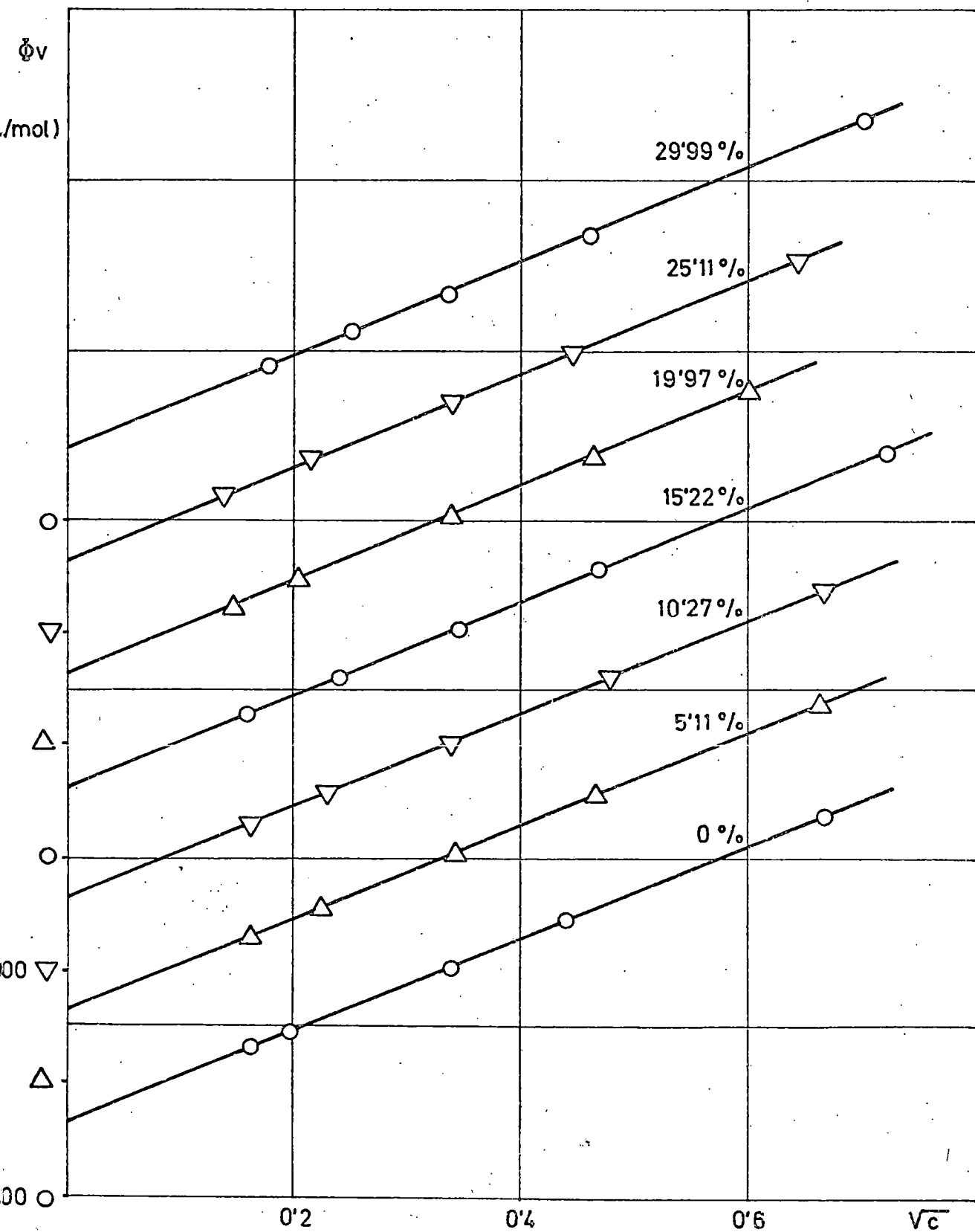


GRAFICA DI-3

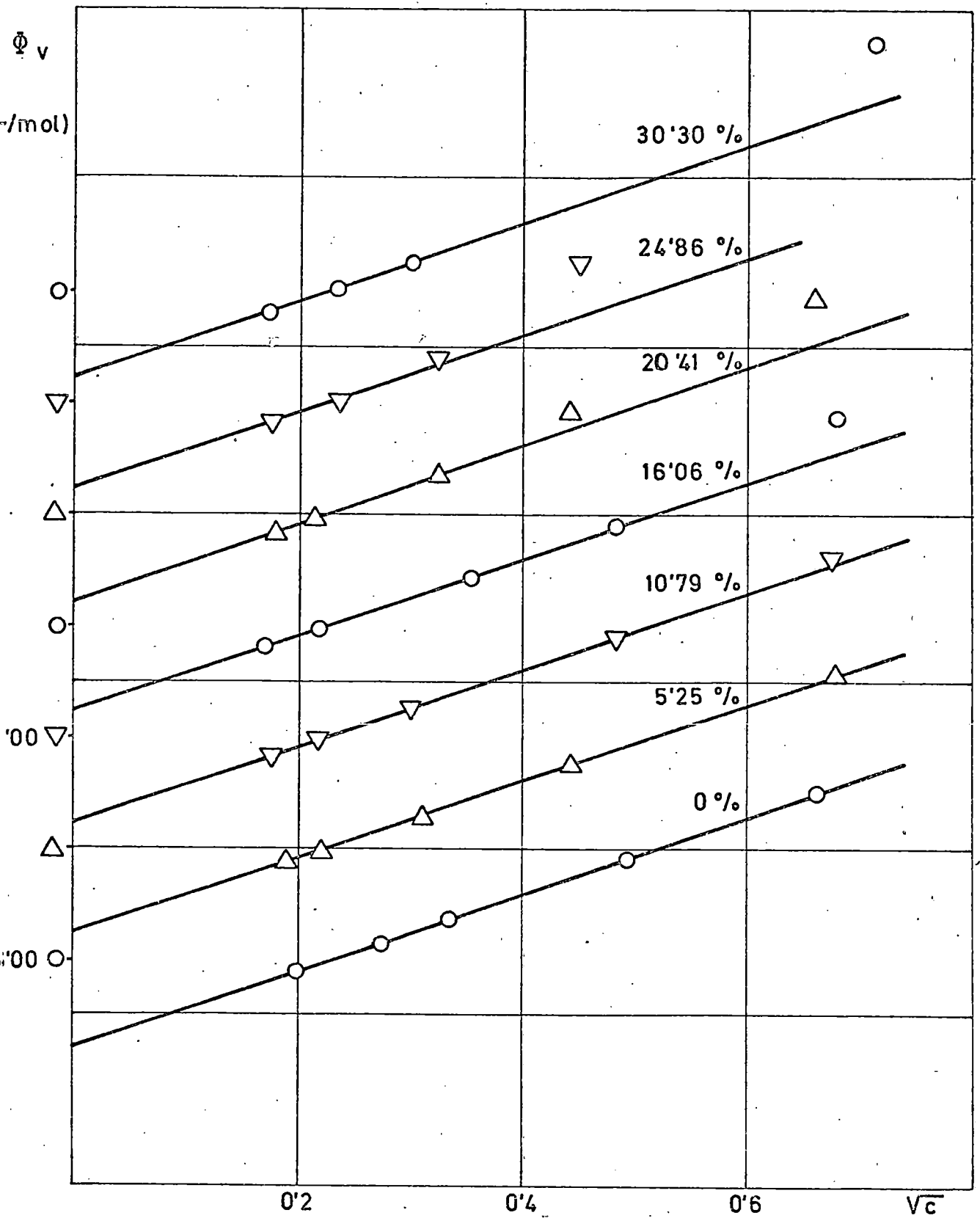




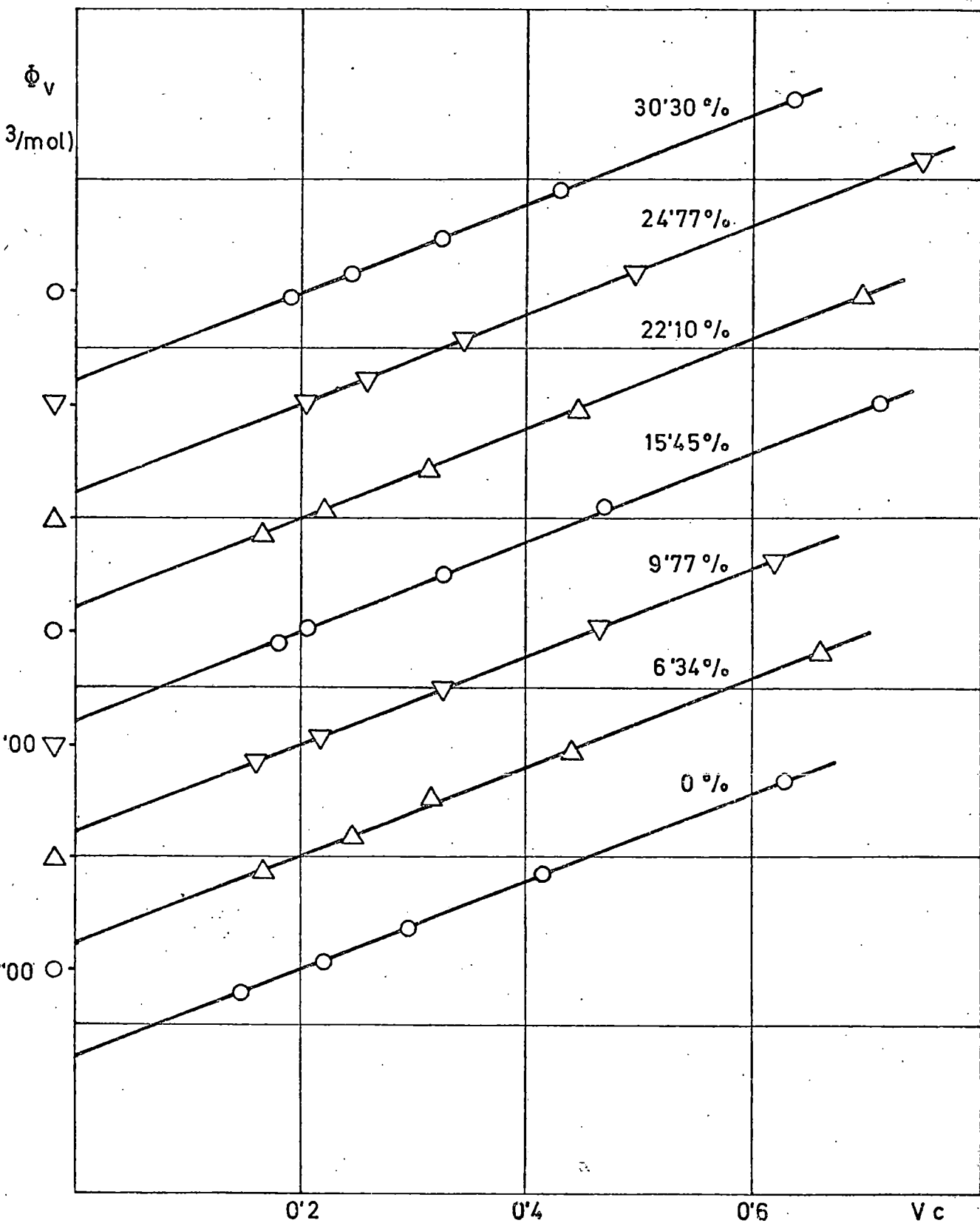
GRAFICA DI-3



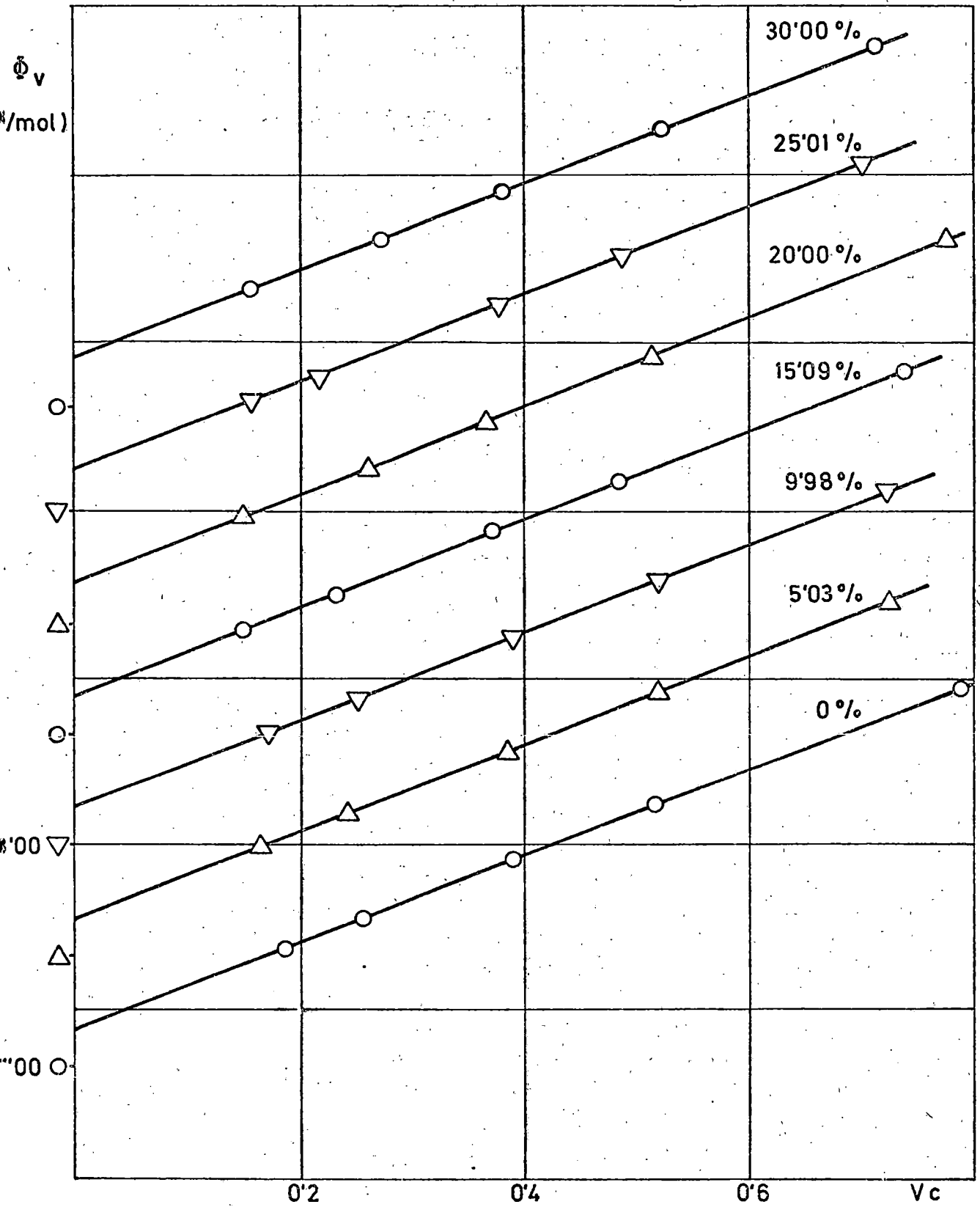
GRAFICA DI-3



GRAFICA DII-3



GRAFICA DII-3



GRAFICA DII-3

TABLA DI-4

Volumen molar parcial del KCl en % de mezclas a dilución infinita.

%EtOH	t°C	$\Phi_v^0$	$S_v^*$
0	15	25,971	1,697
	25	26,810	1,865
	35	27,310	2,046
5,05	15	25,979	1,698
	25	26,810	1,864
	35	27,315	2,049
10,22	15	25,973	1,693
	25	26,809	1,863
	35	27,320	2,050
15,09	15	25,963	1,697
	25	26,810	1,861
	35	27,319	2,050
20,05	15	25,950	1,703
	25	26,824	1,860
	35	27,320	2,050
24,97	15	25,961	1,708
	25	26,810	1,862
	35	27,320	2,049
30,00	15	25,972	1,699
	25	26,808	1,865
	35	27,320	2,050

TABLA DII-4

Volumen molar parcial del NaCl en % de mezclas a dilución infinita.

%EtOH	t°C	$\bar{V}_V^0$	S <sub>V</sub> *
0	15	15,620	1,697
	25	16,611	1,868
	35	17,167	2,047
5,25	15	15,610	1,698
	25	16,610	1,858
	35	17,169	2,046
10,79	15	15,610	1,697
	25	16,609	1,869
	35	17,169	2,047
16,06	15	15,593	1,698
	25	16,610	1,865
	35	17,170	2,049
20,41	15	15,591	1,697
	25	16,614	1,865
	35	17,173	2,050
24,86	15	15,542	1,703
	25	16,615	1,869
	35	17,175	2,049
30,30	15	15,303	1,710
	25	16,617	1,860
	35	17,176	2,050

Un intento de obtención de los valores de  $b_v$  en orden a ajustar los datos experimentales, se hizo a través de la ecuación transformada de Riedlich y Meyer:

$$\bar{\Phi}_v - S_v^* c^{1/2} = \bar{\Phi}_v^0 + b_v c$$

y la representación gráfica de  $\bar{\Phi}_v - S_v^* c^{1/2}$  frente a  $c$ , siendo  $S_v^*$  los valores de las pendientes experimentales. La propia linealidad de los puntos será una confirmación de estos valores de  $S_v^*$ . Las TABLAS DI-5 y DII-5 son los números de las GRAFICAS DI-5 y DII-5. Las TABLAS DI-6 y DII-6, trasladan los resultados obtenidos para las ordenadas y las pendientes de estas gráficas, es decir, los valores de  $\bar{\Phi}_v^0$  y los de  $b_v$  que ajustan los datos experimentales según la ecuación de Riedlich-Meyer. En ellas también se prueba una ulterior confirmación de los volúmenes molares de las dos sales a las tres temperaturas en las distintas mezclas.

Las variaciones que hemos observado en algunos datos y sólo atribuibles a errores experimentales, nos hizo fijar la atención en la influencia que puede tener sobre los volúmenes molares parciales un error en la concentración o en la densidad. No es extraño que para obtener valores reales de  $\bar{\Phi}_v^0$  sea necesario medir la densidad, o, mejor dicho, las diferencias de densidad entre el disolvente puro y la disolución  $\Delta\rho = \rho^0 - \rho$ , con una gran precisión, sobre todo si tenemos en cuenta que ambas densidades en disoluciones diluidas tienen un valor muy parecido y la diferencia apenas deja cifras significativas con que trabajar. Se puede examinar el probable error en  $\bar{\Phi}_v$  debido a la incertidumbre en  $c$  ó en  $\rho$ , (45) diferenciando la ecuación (II) frente a la concentración a  $\rho$  constante y frente a  $\rho$  a  $c$  constante:



TABLA DI-5

KCl

%EtOH	t°C	c	$S_v^*$	$\Phi_v - S_v^* \sqrt{c}$
0	15	0,03089	1,697	25,982
		0,04939		25,983
		0,10686		25,985
		0,21777		26,030
		0,56603		26,210
0	25	0,02499	1,865	26,810
		0,03725		26,813
		0,07141		26,817
		0,13083		26,819
		0,33404		26,822
0	35	0,02705	2,046	27,313
		0,03924		27,315
		0,11597		27,318
		0,19623		27,320
		0,44820		27,322
5,05	15	0,02107	1,698	25,973
		0,04303		25,980
		0,07941		25,980
		0,16392		26,040
		0,38552		26,110
4,91	25	0,02609	1,864	26,811
		0,05709		26,814
		0,09180		26,815
		0,22640		26,823
		0,53855		26,827

%EtOH	t°C	c	$S_V^*$	$\bar{P}_V - S_V^* \sqrt{c}$
5,11	35	0,02692	2,049	27,313
		0,05160		27,314
		0,11924		27,317
		0,21847		27,319
		0,44262		27,320
10,22	15	0,03192	1,693	25,977
		0,04757		25,981
		0,10033		26,020
		0,20278		26,047
		0,38100		26,110
11,38	25	0,02079	1,863	26,811
		0,04123		26,812
		0,11266		26,815
		0,22106		26,820
		0,49006		26,825
10,27	35	0,02671	2,050	27,315
		0,05260		27,319
		0,11670		27,320
		0,23267		27,320
		0,44735		27,329
15,09	15	0,02760	1,697	25,978
		0,05053		25,978
		0,10263		25,986
		0,20301		26,045
		0,54290		26,212

%EtOH	t°C	c	$S_V^*$	$\bar{D}_V - S_V^* \sqrt{c}$
15,30	25	0,02951	1,861	26,810
		0,05266		26,813
		0,10625		26,818
		0,18908		26,821
		0,65724		25,540
15,22	35	0,02508	2,050	27,305
		0,05821		27,305
		0,11801		27,309
		0,22782		27,316
		0,52193		27,318
20,05	15	0,03268	1,703	25,972
		0,04499		25,979
		0,09867		25,985
		0,19190		26,060
		0,36430		26,220
18,41	25	0,03272	1,860	26,813
		0,05048		26,817
		0,10631		26,818
		0,21005		26,824
		0,47215		26,830
19,97	35	0,02108		27,310
		0,04767		27,312
		0,11718		27,313
		0,21653		27,316
		0,38054		27,315

%EtOH	t°C	c	$S_V^*$	$\bar{\Phi}_V - S_V^* \sqrt{c}$
24,97	15	0,03043	1,708	25,970
		0,06115		25,977
		0,10660		25,982
		0,19477		26,070
		0,45588		26,300
24,70	25	0,03350	1,862	26,809
		0,05216		26,815
		0,12750		26,819
		0,20827		26,824
		0,41664		26,829
25,11	35	0,01877	2,049	27,309
		0,04649		27,312
		0,11803		27,313
		0,19920		27,320
		0,41673		27,320
30,00	15	0,02080	1,699	25,974
		0,03284		25,982
		0,09460		25,997
		0,19778		26,084
		0,46605		26,340
28,38	25	0,03477	1,865	26,812
		0,04952		26,815
		0,11259		26,819
		0,23114		26,821
		0,42608		26,827

%EtOH	t°C	c	$S_v^*$	$\bar{\Phi}_v - S_v^* \sqrt{c}$
29,99	35	0,03126	2,050	27,307
		0,06265		27,309
		0,11283		27,311
		0,21325		27,320
		0,50061		27,319

TABLA DII-5

NaCl

%EtOH	t°C	c	$s_v^*$	$\bar{\Phi}_v - s_v^* \sqrt{c}$
0	15	0,03979	1,697	15,610
		0,07609		15,613
		0,11256		15,617
		0,24756		15,620
		0,43904		15,624
0	25	0,02154	1,868	16,610
		0,04856		16,610
		0,08802		16,612
		0,17385		16,621
		0,39612		16,644
0	35	0,03442	2,047	17,160
		0,06457		17,160
		0,15197		17,152
		0,26683		17,150
		0,62299		17,134
5,25	15	0,03627	1,698	15,611
		0,04881		15,614
		0,09776		15,617
		0,19695		15,619
		0,46493		15,622
6,34	25	0,02762	1,868	16,610
		0,05842		16,610
		0,09921		16,611
		0,19272		16,630
		0,43485		16,660

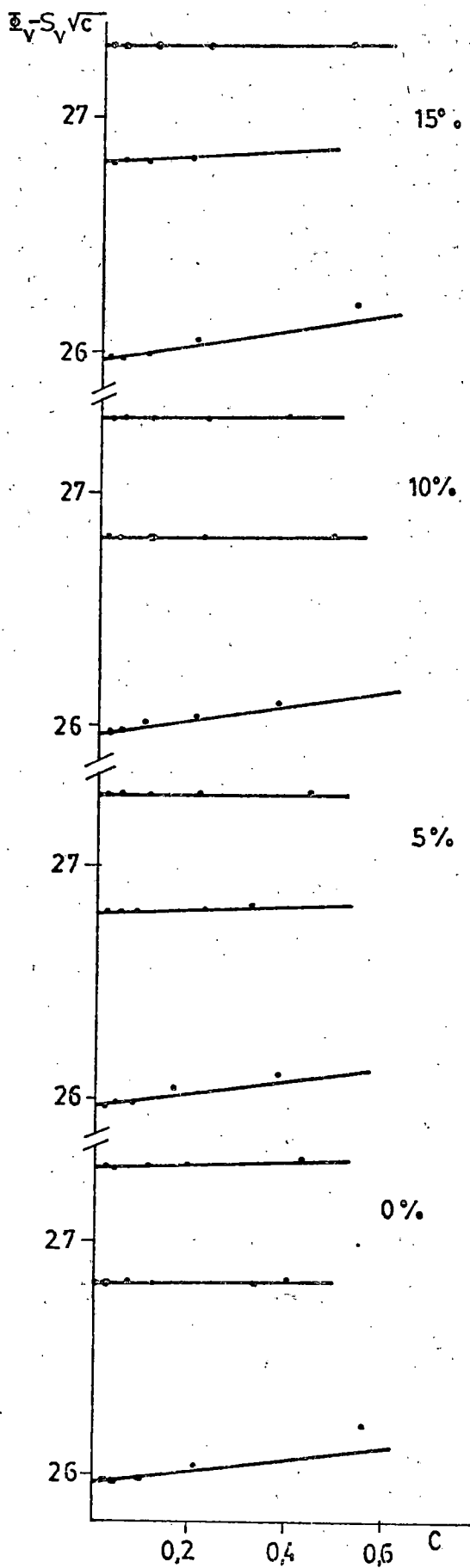
%EtOH	t°C	c	$S_v^*$	$\bar{\Phi}_v - S_v^* \sqrt{c}$
5,03	35	0,02629	2,046	17,158
		0,06041		17,157
		0,14816		17,152
		0,26926		17,138
		0,47910		17,118
10,79	15	0,03044	1,697	15,614
		0,04678		15,615
		0,08939		15,617
		0,23601		15,620
		0,45538		15,625
9,77	25	0,02571	1,869	16,610
		0,04724		16,613
		0,10641		16,620
		0,21558		16,630
		0,38343		16,650
9,98	35	0,02973	2,047	17,157
		0,06436		17,155
		0,15176		17,152
		0,27098		17,123
		0,52244		17,110
16,06	15	0,03019	1,698	15,610
		0,04870		15,611
		0,12632		15,614
		0,23695		15,620
		0,46224		15,670

%EtOH	t°C	c	$S_V^*$	$\Phi_V - S_V^* \sqrt{c}$
15,45	25	0,03208	1,865	16,610
		0,04241		16,615
		0,12006		16,590
		0,22722		16,640
		0,50754		16,670
15,09	35	0,02226		17,154
		0,05380		17,150
		0,13820		17,138
		0,23595		17,124
		0,54679		17,105
20,41	15	0,03178		15,610
		0,04638		15,614
		0,10576		15,617
		0,20201		15,637
		0,44015		15,780
22,10	25	0,02748		16,611
		0,04887		16,611
		0,09852		16,614
		0,19495		16,646
		0,48778		16,660
20,00	35	0,02257		17,162
		0,06717		17,158
		0,13472		17,142
		0,26643		17,120
		0,60419		17,106

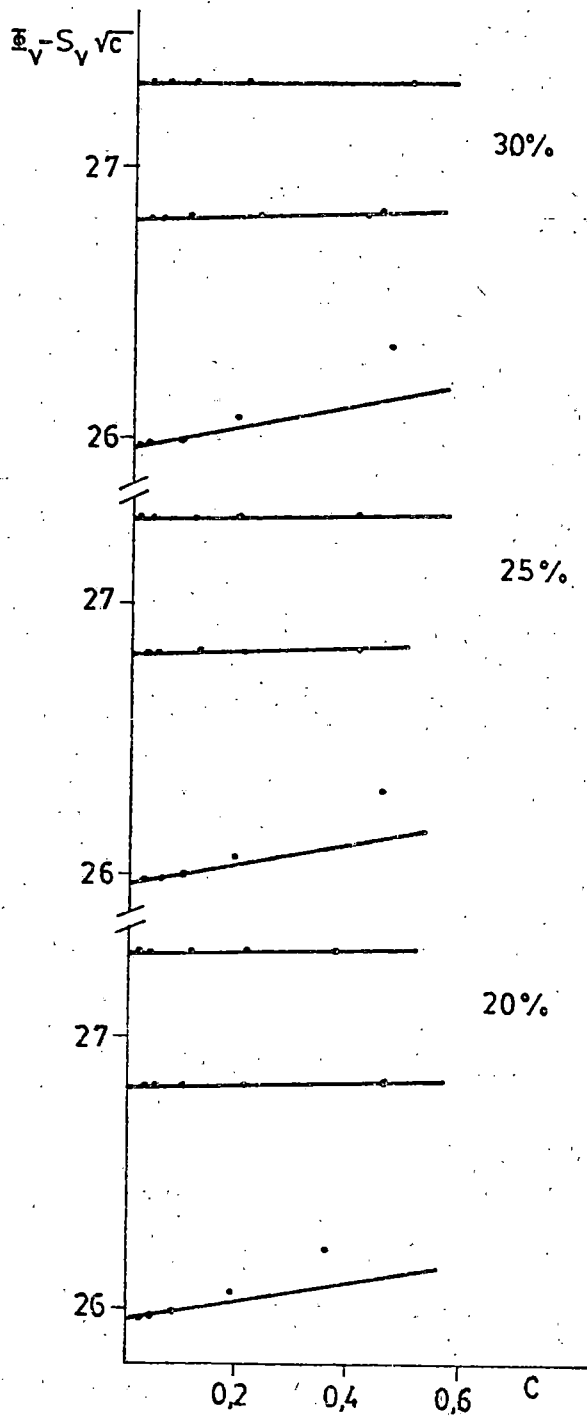


%EtOH	t°C	c	$S_v^*$	$\bar{\Phi}_v - S_v^* \sqrt{c}$
24,86	15	0,03106	1,703	15,609
		0,07108		15,570
		0,10662		15,614
		0,19925		15,630
		0,50823		15,830
24,77	25	0,04242	1,869	16,610
		0,06854		16,610
		0,11881		16,616
		0,24744		16,640
		0,56493		16,660
25,01	35	0,02476	2,049	17,157
		0,04678		17,157
		0,14124		17,130
		0,23835		17,124
		0,49893		17,103
30,30	15	0,03031	1,710	15,612
		0,05427		15,613
		0,09321		15,613
		0,19469		15,630
		0,48125		15,870
30,30	25	0,03574	1,860	16,610
		0,05767		16,613
		0,10611		16,614
		0,18742		16,640
		0,40836		16,670

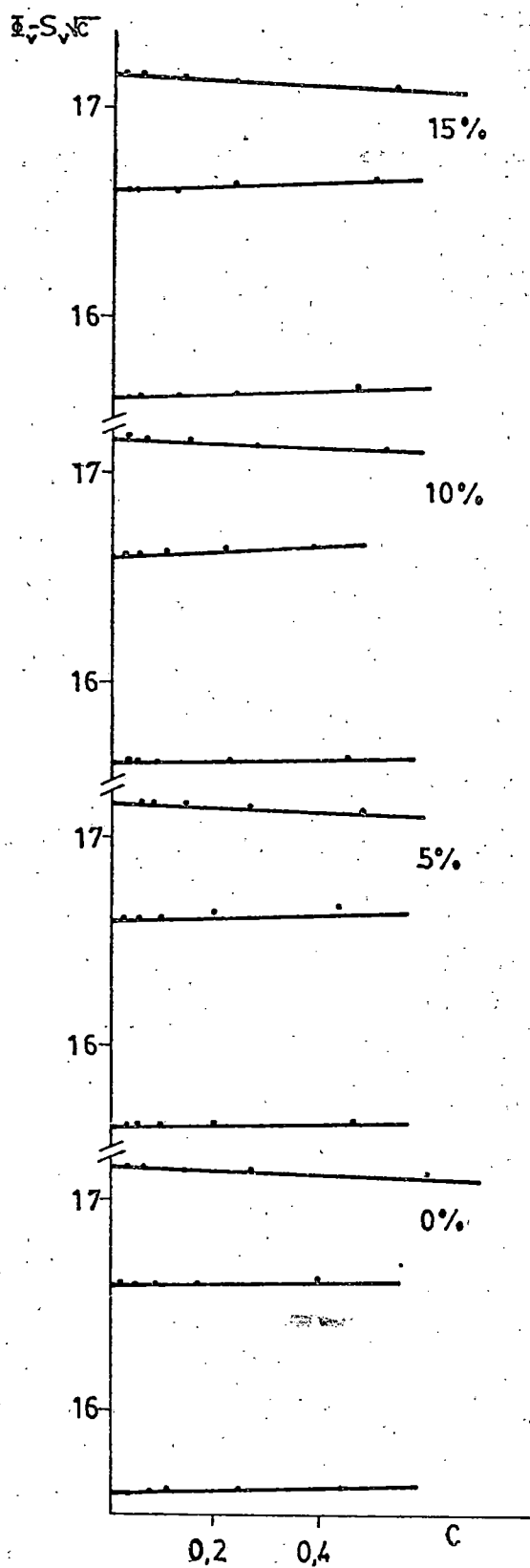
EtOH	t°C	c	$s_v^*$	$\bar{\Phi}_v - s_v^* \sqrt{c}$
30,00	35	0,02425	2,050	17,161
		0,07475		17,140
		0,14556		17,138
		0,27482		17,115
		0,50801		17,100



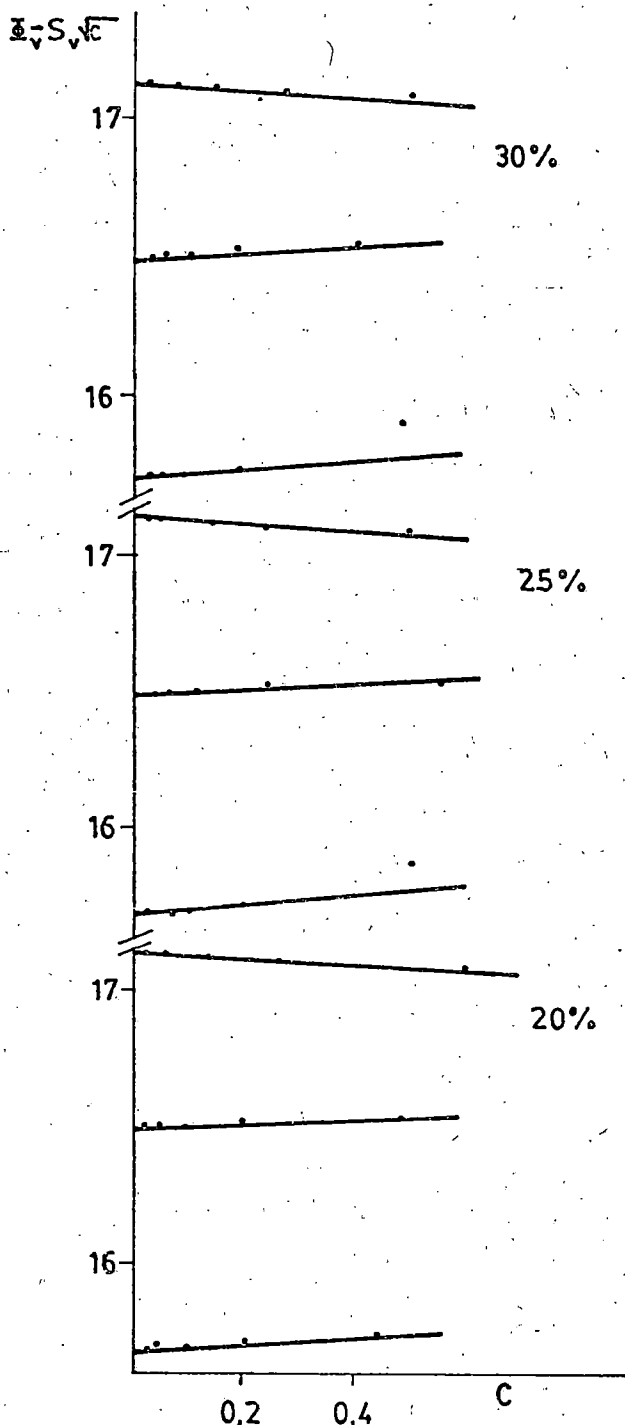
K Cl



GRAFICA DI-5



Na Cl



GRAFICA DII-5

TABLA DI-6

KCl

<u>t°C</u>	<u>%EtOH</u>	<u><math>\bar{V}_v^{\circ}</math></u>	<u>bv</u>
15	0	25,950	0,444
	5,05	25,962	0,391
	10,22	25,969	0,375
	15,09	25,952	0,115
	20,05	25,968	0,171
	24,97	25,922	0,154
	30,00	25,970	0,289
25	0	26,810	0,143
	4,91	26,812	0,060
	11,38	26,811	0,043
	15,30	26,809	0,047
	18,41	26,812	0,056
	24,70	26,810	0,061
	28,38	26,810	0,082
35	0	27,312	0,050
	5,11	27,312	0,043
	10,27	27,317	0,030
	15,22	27,306	0,027
	19,97	27,310	0,028
	25,11	27,310	0,035
	29,99	27,306	0,048

TABLA DII-6

NaCl

$t^{\circ}\text{C}$	%EtOH	$\bar{\rho}_v^{\circ}$	$b_v^{\circ}$
15	0	15,606	0,096
	5,25	15,609	0,087
	10,79	15,614	0,051
	16,06	15,600	0,041
	20,41	15,605	0,082
	24,86	15,567	0,121
	30,30	15,578	0,431
25	0	16,605	0,095
	6,34	16,603	0,131
	9,77	16,607	0,111
	15,45	16,599	0,137
	18,10	16,609	0,114
	24,77	16,606	0,100
	30,30	16,603	0,051
35	0	17,161	-0,091
	5,03	17,162	-0,091
	9,98	17,161	-0,095
	15,09	17,153	-0,093
	20,00	17,159	-0,097
	25,01	17,163	-0,161
	30,00	17,161	-0,179

$$d\Phi_v = - \left[ 10^3 (\rho^0 - \rho) / \rho^0 \right] \cdot dc / c^2 ;$$

$$d\Phi_v = - \left[ 10^3 / c \rho^0 \right] d\rho ;$$

En disoluciones diluídas  $\Phi_v$  no está fuertemente influenciado por errores en  $c$ , pero los errores en  $\rho$  vemos que causan una gran incertidumbre en  $\Phi_v$ . ( $c = 0,01M$ , un error de 1 ppm en  $\rho$  causa un error de  $0,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$  en  $\Phi_v$ ).

La variación de las pendientes  $S_v^*$  con la temperatura ya fue intentada mediante una ecuación polinómica de cuatro parámetros por Riedlich y Meyer (49) en el intervalo de  $0^\circ$  a  $70^\circ\text{C}$ ; Para un intervalo menor ( $15^\circ$  a  $35^\circ\text{C}$ ) se pueden probar polinomios de  $2^\circ$  grado, según los procedimientos ya descritos (Apéndice VII). La variación de las pendientes  $S_v^*$  en las mezclas acuo-alcohólicas es muy pequeña y simplemente confirmamos la ecuación en disolución acuosa:  $S_v^* = a + bt + ct^2$ , donde los parámetros  $a$ ,  $b$  y  $c$  valen respectivamente:  $1,46937$ ,  $0,0142$  y  $6,5 \cdot 10^{-5}$  para el KCl y  $1,455$ ,  $0,0155$  y  $4 \cdot 10^{-5}$  para las disoluciones acuosas de NaCl.

En las mezclas agua-etanol si bien se pueden hallar los volúmenes molares aparentes del EtOH y del agua según

$$\Phi_v(\text{EtOH}) = \left[ M(\text{EtOH}) / \rho \right] + \left[ 10^3 / m(\text{EtOH}) \right] \left( 1/\rho - 1/\rho^0(\text{H}_2\text{O}) \right) ;$$

hemos seguido otro procedimiento, calculando los volúmenes molares parciales en función de los porcentajes en peso de etanol.

Ya que el volumen del disolvente mezcla viene expresado por  $V = (n_1 M_1 + n_2 M_2) / \rho$  siendo el subíndice 1 referido al agua y el 2 al alcohol, y  $\rho$  la densidad experimental de la mezcla, el volumen molar parcial del agua será:

$$\bar{V}_1 = \left( \partial V / \partial n_1 \right)_{P,T,n_2} = M_1 / \rho - \left[ (n_1 M_1 + n_2 M_2) / \rho^2 \right] \left( \partial \rho / \partial n_1 \right) ;$$

Llamando  $P_2$  el porcentaje en peso de EtOH:

$$P_2 = \frac{n_2 M_2}{n_1 M_1 + n_2 M_2} \times 100 ; \left( \frac{\partial P_2}{\partial n_1} \right) = - \frac{n_2 M_2 \times 100}{(n_1 M_1 + n_2 M_2)^2} \cdot M_1 ;$$

$$\bar{V}_1 = \frac{M_1}{\rho} + \left[ \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{\rho^2} \right] \left[ \frac{n_2 M_2 \times 100 \times M_1}{(n_1 M_1 + n_2 M_2)^2} \right] \left( \frac{\partial \rho}{\partial P_2} \right) \text{ al ser:}$$

$$\left( \frac{\partial \rho}{\partial n_1} \right) = \left( \frac{\partial P_2}{\partial n_1} \right) \left( \frac{\partial \rho}{\partial P_2} \right) ;$$

$$\bar{V}_1 = \frac{M_1}{\rho} \left( 1 + \frac{P_2}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial P_2} \right) = \frac{M_1}{\rho} \left( 1 + P_2 \frac{\partial \ln \rho}{\partial P_2} \right) ;$$

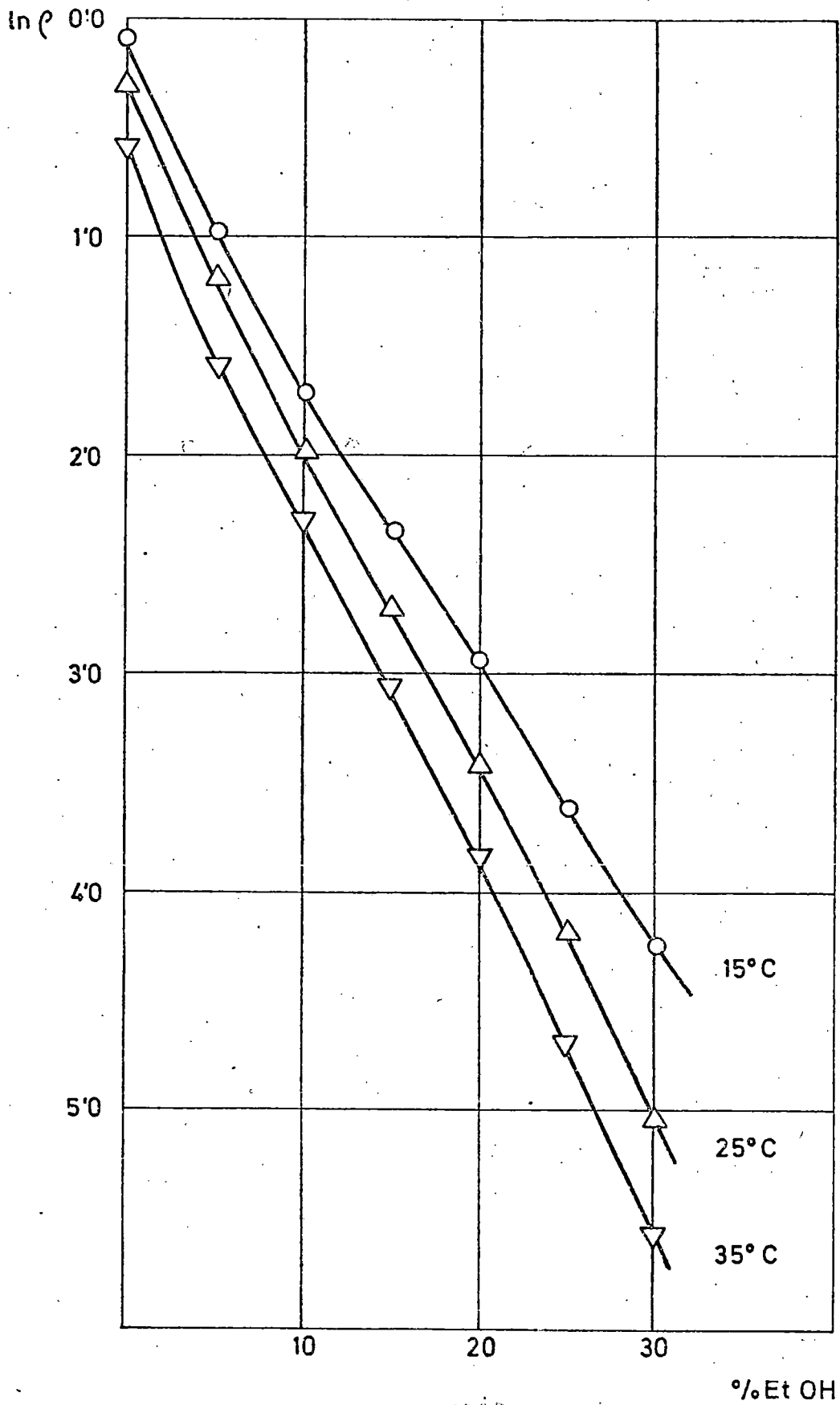
Por el mismo proceso:

$$\bar{V}_2 = \frac{M_2}{\rho} \left( 1 - P_1 \frac{\partial \ln \rho}{\partial P_2} \right) ;$$

Haciendo las representaciones gráficas a cada temperatura (GRAFICA D-2), de las pendientes, calculamos ya los volúmenes molares parciales  $\bar{V}_1$  y  $\bar{V}_2$ . La TABLA D-2 traslada además los volúmenes molares parciales relativos.

La variación de los  $\bar{V}_i$  con la temperatura y en cada mezcla siguen también ecuaciones polinómicas  $P_n(t)$  y los coeficientes correspondientes con vistas a interpolaciones se han incorporado en la TABLA D-3.





GRAFICA D-2

TABLA D-2

t°C	%EtOH	$\partial \ln \rho / \partial P_2$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\overline{\Delta V_1} \cdot 10^2$	$\overline{\Delta V_2}$
	0	-0,2286	18,031	58,052		
	5	-0,1640	18,042	53,769	1,079	-4,283
	10	-0,1510	18,049	53,233	1,779	-4,819
15	15	-0,1510	18,025	53,218	-0,621	-4,834
	20	-0,1510	17,992	53,175	-3,921	-4,877
	25	-0,1730	17,867	53,958	-16,421	-4,094
	30	-0,1730	17,821	53,890	-21,021	-4,162
	0	-0,1920	18,068	58,680		
	5	-0,1667	18,077	53,999	0,864	-4,681
	10	-0,1435	18,112	53,061	4,364	-5,619
25	15	-0,1435	18,110	53,104	4,164	-5,576
	20	-0,1435	18,106	53,144	3,764	-5,536
	25	-0,1600	18,033	53,801	-3,535	-4,879
	30	-0,1875	17,880	54,809	-18,836	-3,871

$t^{\circ}\text{C}$	%EtOH	$\partial \ln \rho / \partial P_2$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\overline{\Delta V}_1 \cdot 10^2$	$\overline{\Delta V}_2$
	0	-0,1943	18,123	59,338		
	5	-0,1600	18,156	53,920	3,289	-5,418
	10	-0,1354	18,185	52,889	6,189	-6,449
35	15	-0,1304	18,211	52,766	8,789	-6,572
	20	-0,1227	18,260	52,570	13,689	-6,768
	25	-0,1314	18,262	53,045	13,889	-6,293
	30	-0,1333	18,285	53,252	16,189	-6,086

TABLA D-3

Coeficientes válidos para la interpolación de  $\bar{V}_i^0$  en las mezclas agua-etanol, en el intervalo 15° - 35°C, mediante la ecuación:

$$\bar{V}_i = a_0 + a_1 t + a_2 t^2$$

%EtOH	$a_0$	$a_1$	$a_2$
0	59,213	-0,0836	$2,49 \cdot 10^{-3}$
5	52,844	0,0848	$-1,54 \cdot 10^{-3}$
10	53,491	-0,0172	0
15	52,969	0,0334	$-1,12 \cdot 10^{-3}$
20	52,203	0,1055	$-2,71 \cdot 10^{-3}$
25	53,070	0,1041	$-2,99 \cdot 10^{-3}$
30	47,869	0,5871	-0,01

%H <sub>2</sub> O	$a_0$	$a_1$	$a_2$
100	18,009	$1 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$
95	18,072	$-5,3 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$
90	17,973	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$
85	17,927	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$
80	17,896	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$
75	17,736	$4 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$
70	18,381	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$

E. DISCUSSION

Un concepto nuevo de estructura se va a introducir como fundamental en este capítulo de la Tesis, aunque la cuestión descansa en si hay algún principio, físicamente válido, que evite la ambigüedad, empirismo y apoyo únicamente cualitativo que este concepto llevará consigo. Los cambios energéticos debidos a efectos puramente estructurales, son muy pequeños en comparación a los efectos electrostáticos. El hecho de colocar un ion en disolución, incluso a dilución infinita, implica cambios en las estructuras, así como también evidentes interacciones eléctricas. Cuando aumenta la concentración, es probable que para iones con campos intensos, las interacciones eléctricas y las fuerzas de corto rango, varíen mucho más que las atribuidas enteramente a la estructura del medio.

Como en otros efectos, es muy difícil hacer cálculos directos de estructuras de disoluciones a partir de principios básicos, y los resultados siempre proceden de estudios cualitativos y empíricos. Debemos señalar que son muy pocos los trabajos que se han hecho de forma semiempírica, y entre ellos cabe destacar los efectos entrópicos asociados a procesos puramente estructurales (53), aunque desde luego muchas consideraciones teóricas, sobre la termodinámica de disoluciones de electrolitos, han confirmado la existencia de una estructuración natural en el agua (31).

Un tratamiento cuantitativo debe considerar la geometría, las correlaciones y las fuerzas del sistema, y en este sentido, la estructura será fundamental en cualquier discusión.

En el aspecto experimental, estas estructuras son discutidas para las disoluciones salinas, en función de los calores específicos, entropías o viscosidad de las di-

soluciones. Así por ejemplo, incrementos en la viscosidad son tomados como evidencia de una mayor estructura de la disolución. Generalmente se habla de aumentos o decrecimientos en la estructura, mas bien que de un tipo específico de organización. Son conceptos pues carentes de precisión, en evidente contraste con los habituales de la química de sólidos o cristalográfica, donde las estructuras se refieren a ángulos y relaciones espaciales de los átomos y enlaces, y dan origen a los tipos de redes.

Aquí, para un líquido, el concepto de estructura debe ser esencialmente distinto al del sólido. Ya que son grandes las diferencias, es importante entender exactamente lo que significa para disoluciones electrolíticas, y legitimar su uso sobre los resultados de las medidas que efectuemos.

En un grupo aislado de moléculas de agua en cercana proximidad, es claro que las partículas no pueden tener posiciones al azar, y que el efecto conjunto de las fuerzas atractivas y repulsivas determinará una relación espacial más o menos definida. Estas posiciones, que vendrán dadas por una función de distribución radial, son una media y no fijan la posición de ninguna partícula específica; pero, sin embargo, hay una implicación de estructura u orden más que de desorden.

Cuando la temperatura aumenta, el grado de este orden decrece, y en este sentido, la estructura tiende a desaparecer o a fundirse.

Estas ideas generales se pueden aplicar específicamente, a las disoluciones iónicas, acuosas o no. Para las mezclas agua-etanol, el problema será más complejo por la introducción del componente orgánico. Según Frank y Wen (54), las propiedades del agua se deben atribuir a la existencia de una estructura en grupos tridimensionales unidos por

enlaces de hidrógeno, y con tiempos de vida de alrededor de  $10^{-11}$  seg. Estas entidades son voluminosas y hacen del agua un líquido de estructura abierta, lleno de huecos o cavidades. En equilibrio con este agua existe otra forma no enlazada por hidrógeno y de menor densidad, y se necesitará un balance dinámico orden-desorden para explicar las propiedades del agua líquida. En una detallada revisión, Franks y Ives (31), examinaron la estructura de las mezclas agua-alcohol. En principio el grupo hidrocarburo (hidrofóbico) está en oposición al hidroxílico (hidrofílico), ya que este último puede formar enlaces de hidrógeno con las moléculas del disolvente (en este caso el agua) actuando como donador o aceptor. Todos los alcoholes líquidos, igual que el agua, están enlazados por hidrógeno, aunque está claro que no podrán formar estructuras abiertas como ella.

Refiriéndonos específicamente a las mezclas con etanol, hay una región esencialmente acuosa, en la zona de los primeros porcentajes, caracterizada por una resistencia a la despolimerización de los racimos o grupos, o sea una tendencia hacia la conservación de esta estructura, y que, con la introducción de etanol, aumenta este grado de estructura a través de un efecto cooperativo, en el que el enlace de hidrógeno es el principal responsable.

Las moléculas de alcohol parecen tener una cierta afinidad por el agua, y se incorporan a los racimos tridimensionales o clatratos, en los huecos que éstos dejan. Con una mayor cantidad de etanol, sin embargo, este tipo de asociación no es viable, lo que origina una pérdida de estructuración de la mezcla. La situación aún se complicará considerablemente con la introducción de iones. Será necesario considerar la configuración de las moléculas de disolvente adyacentes a cada ión; así como también el efecto del ión sobre las funciones de correlación de las moléculas



más distantes. Bajo el punto de vista clásico de la hidratación, si consideramos el agua como único disolvente, las moléculas de ésta, formarán un tetraedro o un octaedro alrededor del ion, con el extremo del dipolo orientado hacia el centro geométrico del ion. Para iones de gran densidad de carga superficial, la libertad de movimiento de cada molécula de agua, adyacente a él, será muy limitada y las moléculas vecinas alrededor de los iones, tendrán solamente un estrecho rango de configuraciones disponible. Habrá entonces un estado muy estructurado, ya que las posiciones de los dipolos en este caso estarán estrechamente determinadas en las cuatro o seis direcciones de los poliedros, y es impensable que tal configuración sea compatible con la estructura ordenada de enlaces de hidrógeno del agua. Las moléculas solvatadas con respecto a las exteriores disminuirán su correlación, y habrá una región intermedia de menor estructura.

Si la densidad de carga disminuye, el ion distorsionará, pero no necesariamente romperá, la estructura que exista en ese momento. La capa de solvatación no estará tan ordenada como se ha referido anteriormente, pero existirá algún tipo de ordenación semejante al comentado. Si el ión o los iones producen campos eléctricos comparables en fuerza a los producidos por los dipolos de las moléculas del disolvente, se pueden producir muchas situaciones. La fuerza orientada sobre una molécula de disolvente, adyacente a un ion, se debe a la suma de los campos eléctricos del ion y de las moléculas de disolvente vecinas. Si estos campos están en oposición y se cancelan, habrá muy poca correlación en las posiciones y ángulos de la molécula vecina, ya sea con el ion o con el resto de las moléculas adyacentes. El desorden será grande y el grado estructural pequeño, y las moléculas de disolvente vecinas al ion se podrán difundir más libremente que en el disol-

vente puro. Para campos muy débiles, como el de los grandes iones alquilamonio donde las fuerzas debidas a los iones son pequeñas, las moléculas adyacentes de disolvente continúan en sus posiciones y aún sería posible pensar en estructuras clatráticas.

Hasta ahora hemos considerado solamente a los iones aislados (dilución infinita), pero a concentraciones finitas tendremos también que tener en cuenta las mutuas interacciones entre los iones. El ion aislado, con únicamente moléculas de disolvente alrededor, podríamos considerarlo como un estado estándar, pero las propiedades estudiadas experimentalmente, son precisamente los cambios del estado estandar. Desde el punto de vista estructural, esos cambios reflejan el grado de interferencia de las coesferas iónicas. Hay varias posibles interacciones ion-disolvente, donde pueden ocurrir muchos y complejos fenómenos de interacción.(55).

Una de las preguntas que nos podemos hacer es qué ocurre cuando solapan dos de las zonas donde las funciones de correlación han sido significativamente perturbadas por iones vecinos. En sentido general podremos contestar que para las esferas (iones solvatados), con un alto grado de correlación, el solapamiento dará como resultado un desordenamiento o pérdida de estructura del sistema, ya que el volumen total perturbado por los iones es ahora más pequeño y el volumen perturbado tiene una baja entropía. De modo semejante, el solapamiento de esferas desordenadas, hará decrecer la entropía, es decir, aumentará su orden, ya que el volumen total del desorden extra es ahora más pequeño también. Aunque estos estudios se llevan normalmente vía termodinámica a partir de funciones de exceso entálpicas y entrópicas, la viscosidad, que no es una propiedad termodinámica, sino de transporte, es muy importante para sugerir la validez en estos conceptos estructurales. Las

relaciones de viscosidad de disoluciones electrolíticas, son normalmente muy complicadas, pero se pueden obtener razones cualitativas de fácil interpretación. Igual nos podremos referir a las densidades en su aplicación más directa de los volúmenes molares de los electrolitos.

La viscosidad es una medida de la fricción entre planos paralelos adyacentes y en movimiento de un líquido. El aumento de interacciones entre los planos, hace mayor la fricción y más grande será entonces la viscosidad.

Si se colocan esferas sólidas y grandes en el líquido, los planos actuarán más juntos y aumentará la viscosidad. Si aumenta el grado medio de enlaces (tipo enlaces de hidrógeno en el sistema agua-etanol) entre los planos, aumentará la fricción y por ende la viscosidad. El aumento en el grado medio de enlaces de hidrógeno en la vecindad de un ión denominado "hacedor" o "promotor" de estructuras, tendrá un efecto similar al de las esferas y al del aumento de enlaces. Un ión con una gran coesfera rígida, actuará del mismo modo que una esfera sólida colocada en un líquido, incrementando la fricción interplanar. Luego, un ión que extiende el grado de enlaces de hidrógeno o equivalentemente, el grado de correlación entre las moléculas adyacentes, aumentará también la viscosidad. Los iones llamados "rompedores" o "destructores" de estructuras, disminuirán la viscosidad al actuar contrariamente.

Cuando consideremos estos efectos estructurales, será siempre necesario recordar la complejidad de estas interacciones, ya que bien se solapan, se balancean, o tienen prioridad. Hay grandes fuerzas eléctricas entre los iones, y también entre los iones y el disolvente, no siendo siempre posible separarlas o diferenciarlas.

Es con estas ideas como vamos a intentar, a través

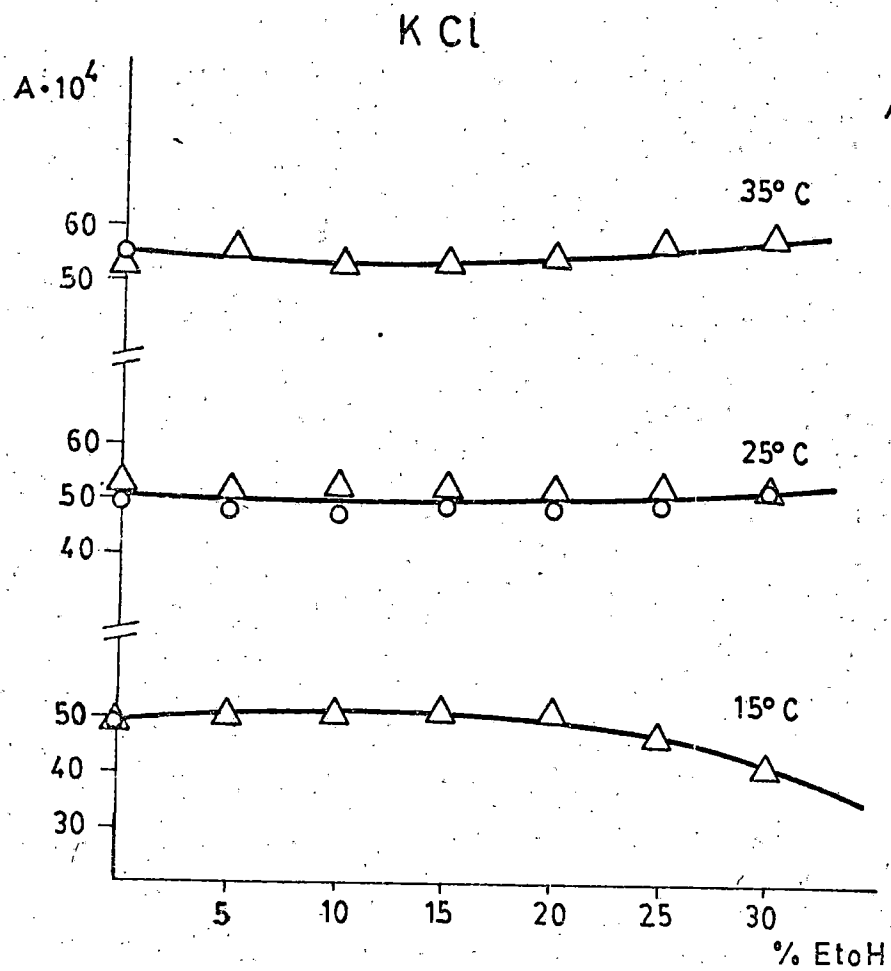
de los resultados obtenidos de viscosidades y volúmenes molares, dar una visión de los sistemas de las mezclas agua-etanol con los electrolitos KCl y NaCl.

En 1.929 la teoría de atracción interiónica desarrollada por Debye-Hückel (56) ganó una aceptación general. Partiendo de ella Jones y Dole, supusieron correctamente que la dependencia de la viscosidad con la concentración, era debida en disoluciones diluídas, a las fuerzas culómbicas de largo alcance entre los iones, formulando la relación:  $\eta = \eta^{\circ}(1 + A \sqrt{c})$  (I)

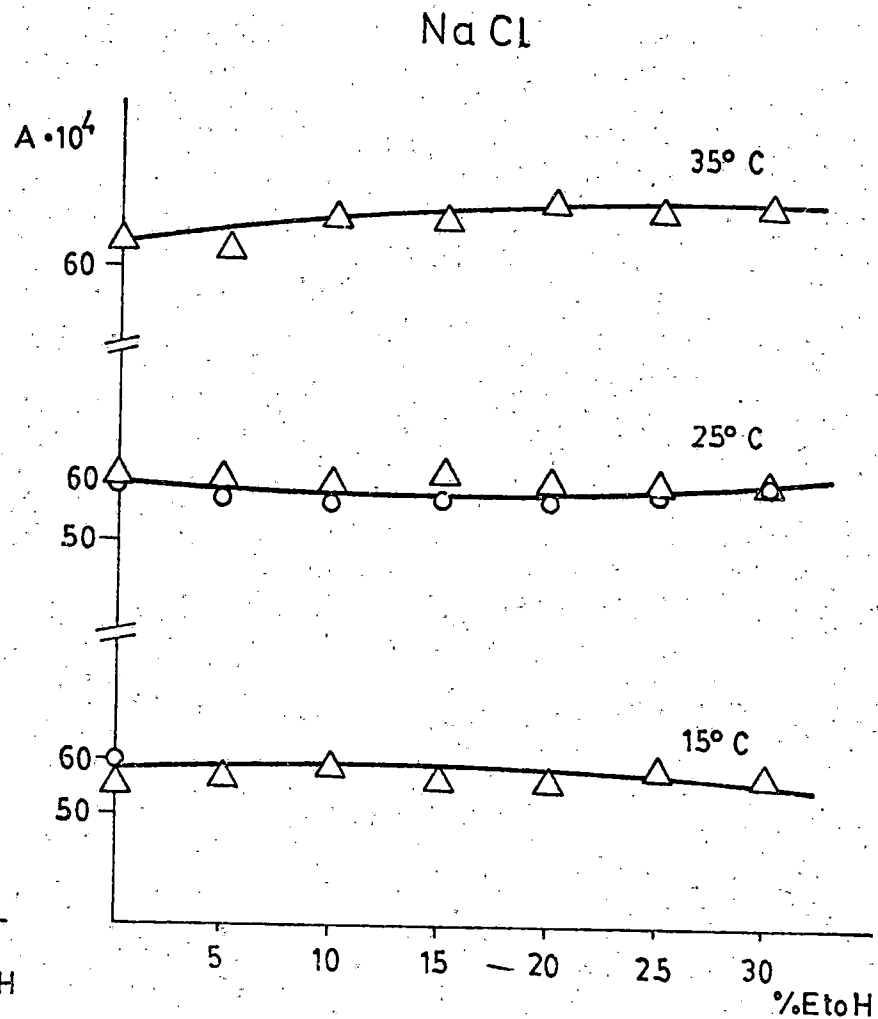
En ese mismo año, Falkenhagen y colb. (57) iniciaron el cálculo teórico de la constante A, mediante la teoría interiónica de equilibrio. Una amplia gama de experimentos, sirvió para comprobar esta contribución de largo alcance en la viscosidad de los electrolitos, al hacer coincidir los resultados empíricos con los ya previstos teóricamente (38). La aplicabilidad de la ecuación se limitaba a disoluciones diluídas con límite superior en la concentración, de aproximadamente  $2 \cdot 10^{-3}$  M. A concentraciones mayores, la variación lineal de la viscosidad con la concentración en las disoluciones de electrolitos ionóforos, fue la que obligó a la introducción de otro término, y la ecuación empírica de Jones-Dole quedó establecida según:  $\eta_r = 1 + Ac^{1/2} + Bc$  (II)

definiéndose B como una constante obtenible a partir de la experimentación, y cuya interpretación cualitativa se viene desarrollando, desde entonces, en términos de la interacción ion-disolvente.

Las representaciones EI-1 y EII-1 son el traslado gráfico de las TABLAS DI-2b y DII-2b. En ellas y para 25°C, dónde fue posible el cálculo teórico de A, a través de la ecuación de Falkenhagen-Vernon, vemos el acuerdo existente entre ambos parámetros. Los A teóricos (puntos circulares), presentan valores levemente inferiores a



GRAFICA EI-1



GRAFICA EII-1

los obtenidos vía experimentación, pero dentro de lo que podemos considerar el margen de error experimental, teniendo en cuenta que su valor es el de una ordenada en el origen. En ambas sales la constancia de la interacción ion-ion, de largo alcance, se mantiene en las diversas mezclas a cada temperatura, como era de esperar en disolventes donde la estructura se debe alterar en grado menor, y la solvatación iónica es del mismo orden en cada electrolito. Los aumentos en los valores de A con la temperatura siguen el régimen ya previsto para los haluros en disolución acuosa, donde apenas son significativos.

A concentraciones superiores, entre  $0,002M < c < 0,1M$  para disoluciones acuosas y algo menores en las mezclas, el valor de este parámetro no es el único factor que incide en la relación viscosidad-concentración, sino que necesita además el coeficiente B, siendo éste en valor absoluto muy superior al de interacción ion-ion. La ecuación de Jones-Dole se aproxima en estos casos, al ser  $A/B \ll 1$ , a  $\eta_r \approx 1 + Bc$  (III)

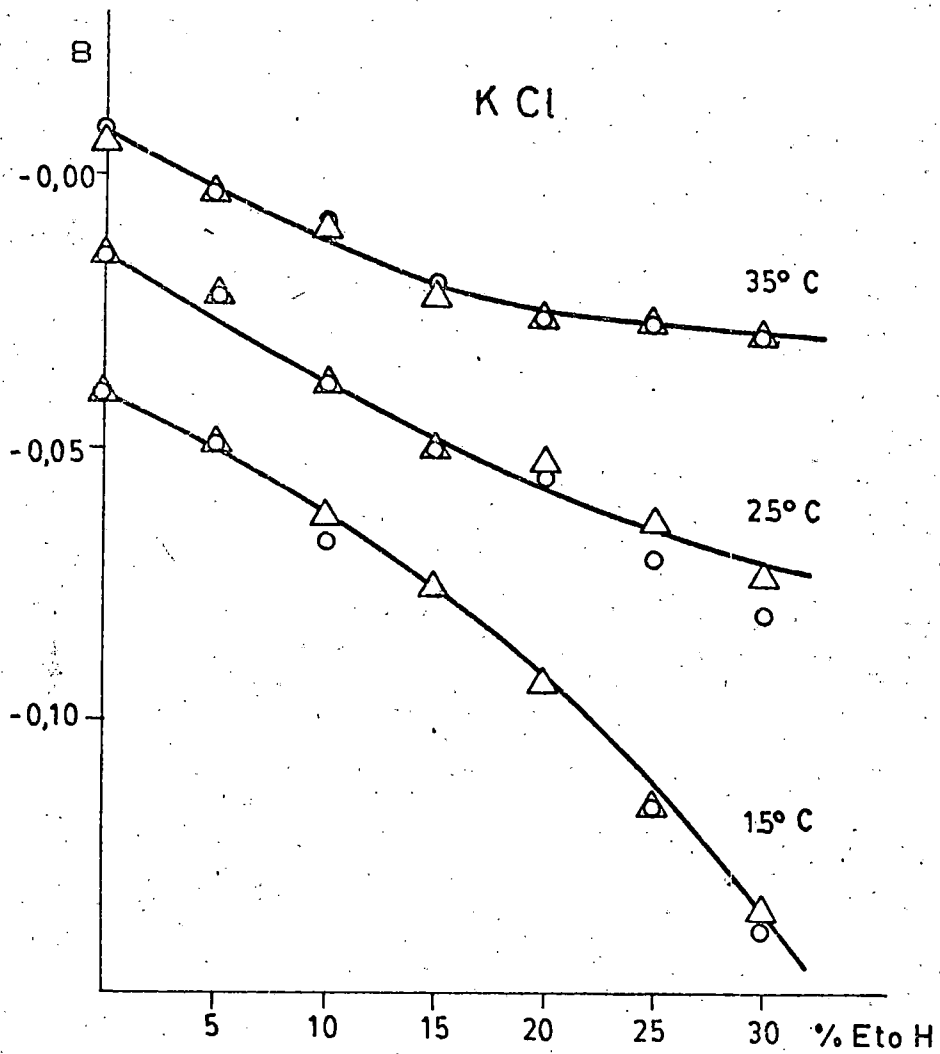
A concentraciones aún mayores dijimos se hacía necesario, en orden a fijar las curvas experimentales, añadir otro término a la ecuación a través de un nuevo parámetro D. La influencia que este parámetro ejerce sobre los valores de A y B puede comprobarse en las tablas DI-2b y DII-2b y las DIII-1 y DIII-2. La variación, refiriéndonos al parámetro de interacción ion-disolvente B, es muy poco significativa para las sales estudiadas y en nuestro rango de concentración ( $0,02 < c < 0,5M$ ), que quizás no es lo suficientemente elevado, y esta influencia no se ve reflejada.

Sí bien los parámetros D obtenidos han servido para fijar las curvas, su significado es incierto y su valor, 1/10 de los valores de B, no ejercen realmente in-

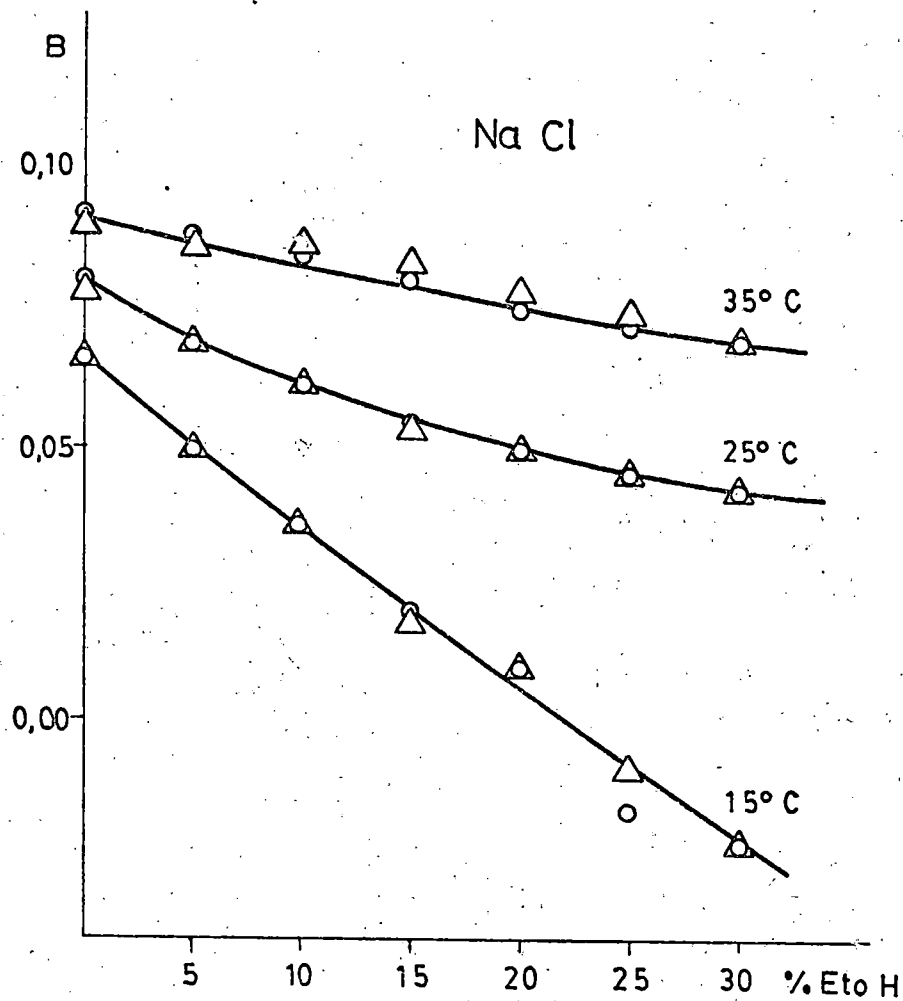
flujo notorio. Tampoco los D siguen ninguna relación ya sea con la proporción de mezcla o con la temperatura. En conclusión, los valores de B que nos señalan la interacción del electrolito con el disolvente, serán los calculados a partir de las gráficas DI-2b y DII-2b, trasladados en las tablas correspondientes. Por otro lado en las GRÁFICAS EI-2 y EII-2, representamos la variación de estos coeficientes B frente al tanto por ciento de etanol en las diversas mezclas y a las tres temperaturas. Señalamos mediante los puntos indicados por triángulo, los valores de B interferidos con la introducción del coeficiente D en la ecuación de Jones-Dole.

Los casos de KCl en 25 y 30% de etanol a 25°C y 10% de etanol a 35°C, y de NaCl en 25% de etanol a 35°C, representan una desviación que alcanza un máximo valor del 8%. En las demás mezclas y temperaturas la variación no llega a ser del 1%, y para la mayoría de los puntos hay coincidencia, lo que confirma que aquellas discrepancias deben ser debidas a errores operativos más que a otros efectos, precisamente en puntos dispares y sin relación alguna.

Estas gráficas pueden interpretarse bajo dos puntos de vista: 1º) Las líneas isotérmicas marcan el decrecimiento de los valores de B con la disminución de la constante dieléctrica, o aumento de contenido alcohólico del medio, decrecimiento algo más acentuado en el KCl que en el NaCl, si bien esta dependencia de los valores de B con la composición del disolvente es del mismo tipo para los dos haluros estudiados. La disminución de viscosidad debida al efecto denominado "rompedor de estructuras" de un ion, es más compensante que el aumento en viscosidad esperado por el volumen molar del mismo, decrecimiento que se ve balanceado en aproximadamente el 15% de la mezcla, en ambas sales. A partir de aquí a mayor cantidad de



GRAFICA EI-2



GRAFICA EII-2



etanol, la disminución de D tiende a estabilizarse, excepto a la temperatura de 15°C, donde la pendiente hace aún menor su valor, interpretándose por una mayor estructuración del disolvente a esta temperatura, en la que será mayor el efecto rompedor de cualquier soluto.

2º) El efecto de aumentar la temperatura es, por otro lado, paralelo o similar al hecho de aumentar el contenido de etanol. Aumentando la temperatura se rompen los enlaces de hidrógeno, dejando el agua o la mezcla alcohólica, menos estructurada, para poder ser mejor influenciada por el soluto iónico. Con menos estructuración presente, a más altas temperaturas, hay un relativo decremento traducido en una disminución del coeficiente. Si bien la viscosidad de las mezclas aumenta con el contenido de etanol (Gráfica BVIII) y disminuye con la temperatura, a 35°C, por ejemplo, este aumento de viscosidad es ligero y de ahí la poca variación en el descenso del valor de B en ambos electrolitos.

Estos argumentos, en los que el aumento o disminución en la viscosidad, por la adición de soluto, que nos indican que el soluto es formador o destructor de estructuras, es algo superficial, y muchas veces contradictorio por lo que tendremos que recurrir a otros razonamientos. Para ello aplicamos las ideas de Stokes y Mills (23).

Según estos autores la viscosidad de una disolución diluída de un electrolito puede ser igualada a la viscosidad del disolvente  $\eta^0$ , más la contribución de otras cuatro fuerzas:  $\eta = \eta^0 + \eta^* + \eta^E + \eta^A + \eta^D$  donde  $\eta^*$  es el incremento positivo causado por la interacción culómbica, (el coeficiente A en Jones-Dole);  $\eta^E$ , el aumento de viscosidad producido por la forma y tamaño iónico, relacionado con el denominado efecto Einstein, que siempre es positivo y aumenta generalmente con el tamaño iónico;  $\eta^A$  es el incremento debido al alineamiento

u orientación de las moléculas polares por el campo iónico, y puesto que la libertad de movimiento de esas moléculas está generalmente restringida, da como resultado un incremento positivo; y  $\eta^D$  es el cambio de viscosidad asociado con la distorsión de la estructura del disolvente, dando origen a una mayor fluidez. Es también la lucha entre fuerzas competitivas: por un lado, la estructura del disolvente en el seno de la disolución, y por otro, el campo iónico y/o las moléculas orientadas asociadas a los iones. Siempre es un parámetro negativo.

Si simplificamos e igualamos a partir de la ecuación de Jones-Dole:  $\eta^0 \cdot B_c = \eta^E + \eta^A + \eta^D$   
Esta ecuación nos permitirá discutir los coeficientes B a cada concentración, en términos de estos efectos viscosos particulares.

Como cualquier sal simple, el KCl y el NaCl serán, en principio, distorsionadores de estructura. El coeficiente B en el KCl es negativo, no sólo en disolución acuosa, sino también en las mezclas. Y el ion  $K^+$  en disolución acuosa ha quedado bien establecido que es un "rompedor" (58). Igual el  $K^+$  que el  $Cl^-$  tienen, relativamente, grandes radios iónicos ( $r_{K^+} = 1,33\text{\AA}$ ,  $r_{Cl^-} = 1,81\text{\AA}$ ), y por tanto, pequeña densidad de carga superficial. Los valores de  $\eta^E$  y  $\eta^A$  serán pequeños. Sin embargo, debe haber considerable distorsión en la estructura del disolvente en la vecindad de estos iones, que conduce a grandes valores de  $\eta^D$ ;  $\eta^D > \eta^E + \eta^A$ , ya que ésta es la única manera de que los coeficientes B sean negativos en el agua. La adición del EtOH en pequeñas cantidades, sabemos exalta la propia estructura del agua y da como origen la aparición de un disolvente más compacto (31). De aquí que los iones responsables de la roturas, den valores mucho más grandes de  $\eta^D$  en las mezclas agua-etanol que en agua,  $\eta^D \gg \eta^E + \eta^A$ , y justifica valores más negativos de B.

Con una mayor adición de etanol, se rompe la estructura primaria del agua (la de la mezcla) y el cambio en  $\eta^D$ , será menor que anteriormente,  $\eta^D \approx \eta^E + \eta^A$ , en consecuencia B se hace menos negativo y tiende a estabilizarse.

En el NaCl se pueden aplicar las mismas ideas aunque teniendo en cuenta que el  $\text{Na}^+$  ( $r_{\text{Na}^+} = 0,97\text{\AA}$ ) puede considerarse un "hacedor". En disolución acuosa orienta las moléculas de agua y posee una capa de solvatación que lo convierte realmente en una entidad ion más n-moléculas de agua (4 ó 6), que se mueve conjuntamente;  $\eta^E$  será grande entonces. Es probable además que a las temperaturas de estudio, las moléculas de agua, en el exterior de esta especie solvatada, estén orientadas en alguna extensión, dando valores positivos de  $\eta^A$ . La suma  $\eta^E + \eta^A$  tiende a compensar el valor de  $\eta^D$ , que será pequeño para este ion, y el valor de B es grande y positivo. Ante la adición de EtOH, que exalta al principio la propia estructura del agua, y donde las moléculas del alcohol ocupan las cavidades vacías, en las redes tipo clatrato (31), los valores de  $\eta^E$  irán disminuyendo y los de  $\eta^D$  aumentando. El efecto compensante se manifiesta en esta disminución de B, aunque siempre se mantengan sus valores mayores que cero. A  $15^\circ\text{C}$ . y a contenidos superiores al 20%, a pesar de que la región estructurada del disolvente es menos caótica que a las otras temperaturas, los efectos aditivos de  $\eta^E + \eta^A$  son menores que el valor de  $\eta^D$ , el cual es cada vez más alto aunque disminuya el desorden térmico, llegándose a alcanzar valores negativos de B.

En 1.911, Einstein (58) desarrolló para el caso de suspensiones diluídas, una ecuación similar a la de Jones-Dole (III), donde la viscosidad relativa en suspensiones de partículas, en forma de esferas rígidas, es

$$\eta_r = 1 + 2,5 \psi \quad (\text{IV})$$

siendo  $\psi$  la fracción de volumen de las partículas. Esta ecuación está basada en consideraciones hidrodinámicas solamente y es estrictamente válida para partículas (esferas rígidas) en el caso límite de dilución infinita.

Son muchos los autores que han intentado relacionar esta ecuación con la (III), aunque el principal inconveniente es, y ha sido siempre, el cálculo de  $\psi$ . FUOSS Y REYNOLD (59) miden las viscosidades y densidades de una serie de electrolitos considerando los volúmenes aditivos, y a partir de los volúmenes específicos del soluto, disolvente y disolución, obtienen, a través de las densidades respectivas, un volumen efectivo de soluto en la disolución que iguala a  $\psi$ . El hecho de considerar simplemente los volúmenes molares aditivos, elimina inconvenientes simplificando el problema, aunque esto no sea una representación real cuantitativa de la fracción de volumen de las partículas en disolución.

También se intentó la relación: (III)  $\equiv$  (IV) mediante la transformación,  $\psi = cV$ , donde  $V$  es un volumen molar estimado de las moléculas de soluto en disolución. El coeficiente  $B$  puede entonces relacionarse con  $V$  mediante:  $B = 2,5V$ . Si conocemos  $B$  experimentalmente, este sería el procedimiento idóneo de calcular los volúmenes reales de los solutos, que lógicamente deben incluir las moléculas de solvatación que posean. Su inconveniente es el factor 2,5, que limita la validez a sólo esferas rígidas (no iones) y en un medio continuo.

Otro procedimiento está basado en el cálculo de los radios cristalográficos de los iones. Esta aproximación es usada aún para obtener grados de hidratación (60).

Aunque se han efectuado muy pocos trabajos en el área de las disoluciones concentradas de electrolito, sí se hizo un considerable esfuerzo, teórico y empírico, con

respecto a la determinación de las viscosidades de suspensiones concentradas (61). Las ecuaciones que resultan pueden generalmente ser expresadas en forma polinómica:

$$\eta_r = 1 + 2,5\psi + A\psi^2 + B\psi^3 + \dots$$

Vand (62) demostró que la adición de términos de orden superior a la ecuación de Einstein, eran debidas a interacciones entre las partículas de diversos tipos. Thomas (63) aplicó una ecuación de segundo grado que correlaciona los datos experimentales en un 98%, para valores de  $\psi$  iguales o menores que 0,25 l/mol:  $\eta_r = 1 + 2,5\psi + 10,05\psi^2$ . Si en esta ecuación sustituimos  $\psi$  por  $cV_e$ , obtendremos

$\eta_r = 1 + 2,5cV_e + 10,05c^2V_e^2$ , ecuación de segundo grado que conduce a

$$V_e = \frac{-2,5c + \sqrt{(2,5c)^2 - 4(10,05c^2)(1 - \eta_r)}}{2 \cdot 10,05c^2}$$

A partir de parejas de datos,  $\eta_r$  y  $c$ , se puede obtener el volumen molar rígido efectivo  $V_e$ , como función de la concentración.

El análisis de una serie de electrolitos en el rango de concentraciones 0,1M a 1M o mayor, llevó a Bresleu y Miller (64), a considerar que la variación de  $V_e$  con la concentración no sigue ninguna relación determinada, y que el rango de desviación era más pronunciado en las sales donde el  $\bar{V}_e$  (medio) era bajo.

Como una conclusión razonable podemos suponer que existe un único valor  $\bar{V}_e$ , (media aritmética de los valores de  $V_e$ ), y considerarlo independiente de la concentración y representativo del volumen del soluto en este rango de concentraciones. Con esta hipótesis  $\bar{V}_e$  puede ser la mejor aproximación al verdadero volumen rígido efectivo de cada sal en las mezclas. Los valores de estos  $\bar{V}_e$  junto con los correspondientes volúmenes efectivos de cada concentra-

ción, están recogidas en las TABLAS EI-1 y EII-1.

Si realmente estos  $\bar{V}_e$  representan los volúmenes reales medios, en el rango de concentración estudiado, dado que  $B = 2,5 \bar{V}_e$ , podremos ver el comportamiento medio de los solutos en las diversas mezclas y a tres temperaturas. La representación gráfica de B frente a  $\bar{V}_e$  deberá dar líneas rectas que pasen por el origen y de pendiente 2,5, en el caso de que los electrolitos se comporten según Einstein. La GRAFICA EI-3 y EII-3 muestran linealidad pero la ordenada en el origen no es cero. Mediante mínimos cuadrados (Apéndice V) obtenemos los valores de las pendientes, ordenadas e índices de correlación entre los puntos, valores trasladados a la Tabla que sigue, y que cumplen la ecuación  $B = a + b\bar{V}_e$ .

Sal	t°C	a(l/mol)	b	correlación
KCl	15	-0,017	2,40	0,9993
	25	-0,018	2,53	0,9993
	35	-0,019	2,55	0,9977
NaCl	15	-0,022	2,53	0,9993
	25	-0,025	2,65	0,9999
	35	-0,028	2,83	0,9970

En el desarrollo de la ecuación de Einstein (IV), están implícitas una serie de suposiciones: a) disolución infinitamente diluida, b) partículas esféricas moviéndose en un continuo y c) partículas rígidas. Las variaciones en el flujo del disolvente, causadas por la presencia de las partículas o iones aumentan con la concentración de soluto, y se llega a alcanzar un punto, donde las perturbaciones en la viscosidad del disolvente no se puede tratar con independencia de los iones, como ocurriría en disoluciones infinitamente diluidas. Esto obligó a la extensión

TABLA EI-1

KCl

15°C

<u>%EtOH</u>	<u>c (M/l)</u>	<u>V<sub>e</sub> (l/mol)</u>	<u><math>\bar{V}_e</math> (l/mol)</u>
0	0,03089	-0,0044	-0,0091
	0,04939	-0,0068	
	0,10686	-0,0971	
	0,21777	-0,0115	
	0,56603	-0,0130	
5,05	0,02107	-0,0704	-0,0127
	0,04303	-0,0102	
	0,07941	-0,0129	
	0,16392	-0,0149	
	0,38552	-0,0184	
10,22	0,03912	-0,0136	-0,0194
	0,04757	-0,0166	
	0,10033	-0,0196	
	0,20278	-0,0231	
	0,38100	-0,0237	
15,09	0,02760	-0,0158	-0,0240
	0,05053	-0,0211	
	0,10263	-0,0240	
	0,20301	-0,0277	
	0,54290	-0,0314	
20,05	0,03268	-0,0256	-0,0314
	0,04499	-0,0287	
	0,09867	-0,0312	
	0,19190	-0,0356	
	0,36430	-0,0361	

%EtOH	c (M/l)	$V_e$ (l/mol)	$\bar{V}_e$ (l/mol)
24,97	0,03043	-0,0391	-0,0456
	0,06115	-0,0434	
	0,10660	-0,0449	
	0,19477	-0,0473	
	0,45588	-0,0531	
30,00	0,02080	-0,0439	-0,0502
	0,03284	-0,0467	
	0,09460	-0,0496	
	0,19778	-0,0540	
	0,46605	-0,0565	



<u>KCl</u> <u>25°C</u>			
%EtOH	c (M/l)	$V_e$ (l/mol)	$\bar{V}_e$ (l/mol)
0	0,02499	0,0075	0,0026
	0,03725	0,0052	
	0,07141	0,0022	
	0,13083	0,0001	
	0,33404	-0,0020	
4,91	0,02609	0,0046	-0,0019
	0,05709	0,0009	
	0,09180	-0,0020	
	0,22640	-0,0043	
	0,53855	-0,0089	
11,38	0,02079	0,0020	-0,0071
	0,04123	-0,0041	
	0,11266	-0,0072	
	0,22106	-0,0103	
	0,49006	-0,0120	
15,30	0,02951	-0,0090	-0,0122
	0,05266	-0,0111	
	0,10625	-0,0138	
	0,18908	-0,0153	
	0,65724	-0,0114	
18,41	0,03272	-0,0096	-0,0144
	0,05048	-0,0107	
	0,10631	-0,0144	
	0,21005	-0,0173	
	0,47215	-0,0201	

%EtOH	c (M/l)	$V_e$ (l/mol)	$\bar{V}_e$ (l/mol)
24,70	0,03350	-0,0143	-0,0201
	0,05216	-0,0168	
	0,12750	-0,0215	
	0,20827	-0,0228	
	0,41664	-0,0252	
28,38	0,03477	-0,0189	-0,0239
	0,04952	-0,0211	
	0,11259	-0,0245	
	0,23114	-0,0277	
	0,42608	-0,0272	

		<u>KCl</u>	<u>35°C</u>	
%EtOH	c (M/l)	$V_e$ (l/mol)	$\bar{V}_e$ (l/mol)	
0	0,02705	0,0172	0,0116	
	0,03924	0,0147		
	0,11597	0,0103		
	0,19623	0,0088		
	0,44820	0,0071		
5,11	0,02692	0,0123	0,0065	
	0,05160	0,0088		
	0,11924	0,0050		
	0,21847	0,0036		
	0,44262	0,0027		
10,27	0,02671	0,0099	0,0042	
	0,05260	0,0059		
	0,11670	0,0030		
	0,23267	0,0014		
	0,44735	0,0008		
15,22	0,02508	0,0051	0,0006	
	0,05821	0,0009		
	0,11801	-0,0017		
	0,22782	-0,0033		
	0,52193	-0,0039		
19,97	0,02108	0,0043	-0,0014	
	0,04767	0,0024		
	0,11718	-0,0035		
	0,21653	-0,0052		
	0,38054	-0,0053		

$\%EtOH$	$c$ (M/l)	$V_e$ (l/mol)	$\bar{V}_e$ (l/mol)
25,11	0,01877	0,0049	-0,0023
	0,04649	-0,0009	
	0,11803	-0,0044	
	0,19920	-0,0058	
	0,41673	-0,0056	
29,99	0,03126	0,0035	-0,0032
	0,06265	-0,0019	
	0,11283	-0,0037	
	0,21325	-0,0056	
	0,50061	-0,0082	

TABLA EII-1

NaCl

15°C

%EtOH	c (M/l)	$V_e$ (l/mol)	$\bar{V}_e$ (l/mol)
0	0,03979	0,0380	0,0332
	0,07609	0,0340	
	0,11256	0,0331	
	0,24756	0,0309	
	0,43904	0,0298	
5,25	0,03627	0,0329	0,0288
	0,04881	0,0312	
	0,09776	0,0276	
	0,19695	0,0268	
	0,46493	0,0255	
10,79	0,03044	0,0278	0,0227
	0,04678	0,0263	
	0,08939	0,0224	
	0,23601	0,0189	
	0,45538	0,0183	
16,06	0,03019	0,0210	0,0160
	0,04870	0,0189	
	0,12632	0,0143	
	0,23695	0,0131	
	0,46224	0,0128	
20,41	0,03178	0,0162	0,0116
	0,04638	0,0150	
	0,10576	0,0104	
	0,20201	0,0088	
	0,44015	0,0076	

%EtOH	c (M/l)	$V_e$ (l/mol)	$\bar{V}_e$ (l/mol)
24,86	0,03106	0,0075	0,0028
	0,07108	0,0030	
	0,10662	0,0009	
	0,19925	0,0013	
	0,50823	0,0015	
30,30	0,03031	0,0041	0,0001
	0,05427	0,0010	
	0,09321	-0,0015	
	0,19469	-0,0018	
	0,48125	-0,0014	

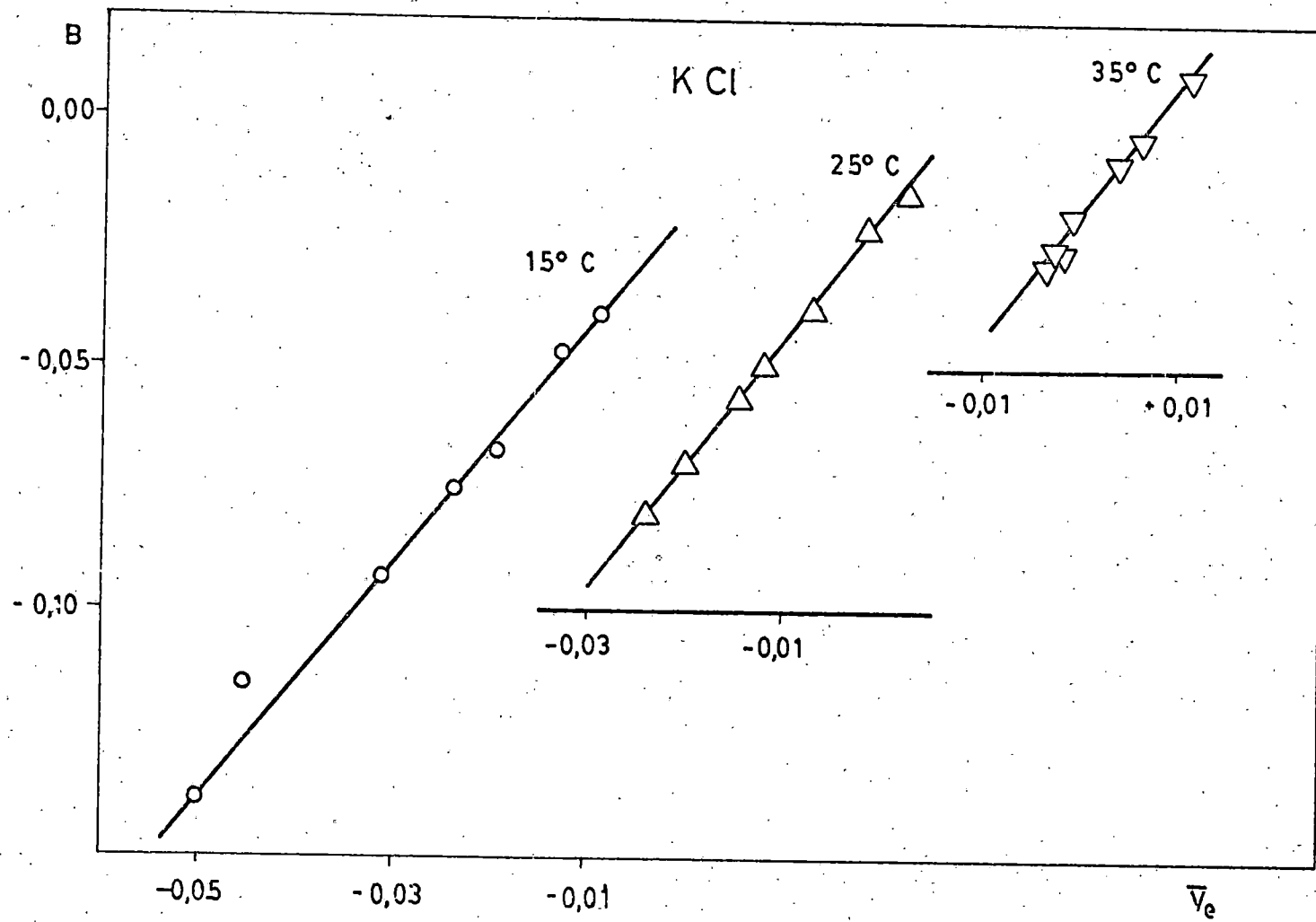
	<u>NaCl</u>	<u>25°C</u>	
<u>%EtOH</u>	<u>c (M/l)</u>	<u>V<sub>e</sub> (l/mol)</u>	<u><math>\bar{V}_e</math> (l/mol)</u>
0	0,02154	0,0482	0,0403
	0,04856	0,0423	
	0,08802	0,0392	
	0,17385	0,0370	
	0,39612	0,0348	
6,34	0,02762	0,0408	0,0348
	0,05842	0,0367	
	0,09921	0,0344	
	0,19272	0,0323	
	0,43485	0,0299	
9,77	0,02571	0,0380	0,0323
	0,04724	0,0352	
	0,10641	0,0309	
	0,21558	0,0285	
	0,38343	0,0287	
15,45	0,03208	0,0338	0,0281
	0,04241	0,0323	
	0,12006	0,0251	
	0,22722	0,0257	
	0,50754	0,0239	
22,10	0,02748	0,0330	0,0271
	0,04887	0,0296	
	0,09852	0,0266	
	0,19495	0,0243	
	0,48778	0,0217	

$\%EtOH$	$c$ (M/l)	$V_e$ (l/mol)	$\bar{V}_e$ (l/mol)
24,77	0,04242	0,0291	0,0245
	0,06854	0,0267	
	0,11881	0,0245	
	0,24744	0,0221	
	0,56493	0,0201	
30,30	0,03574	0,0288	0,0240
	0,05767	0,0263	
	0,10611	0,0237	
	0,18742	0,0217	
	0,40836	0,0195	

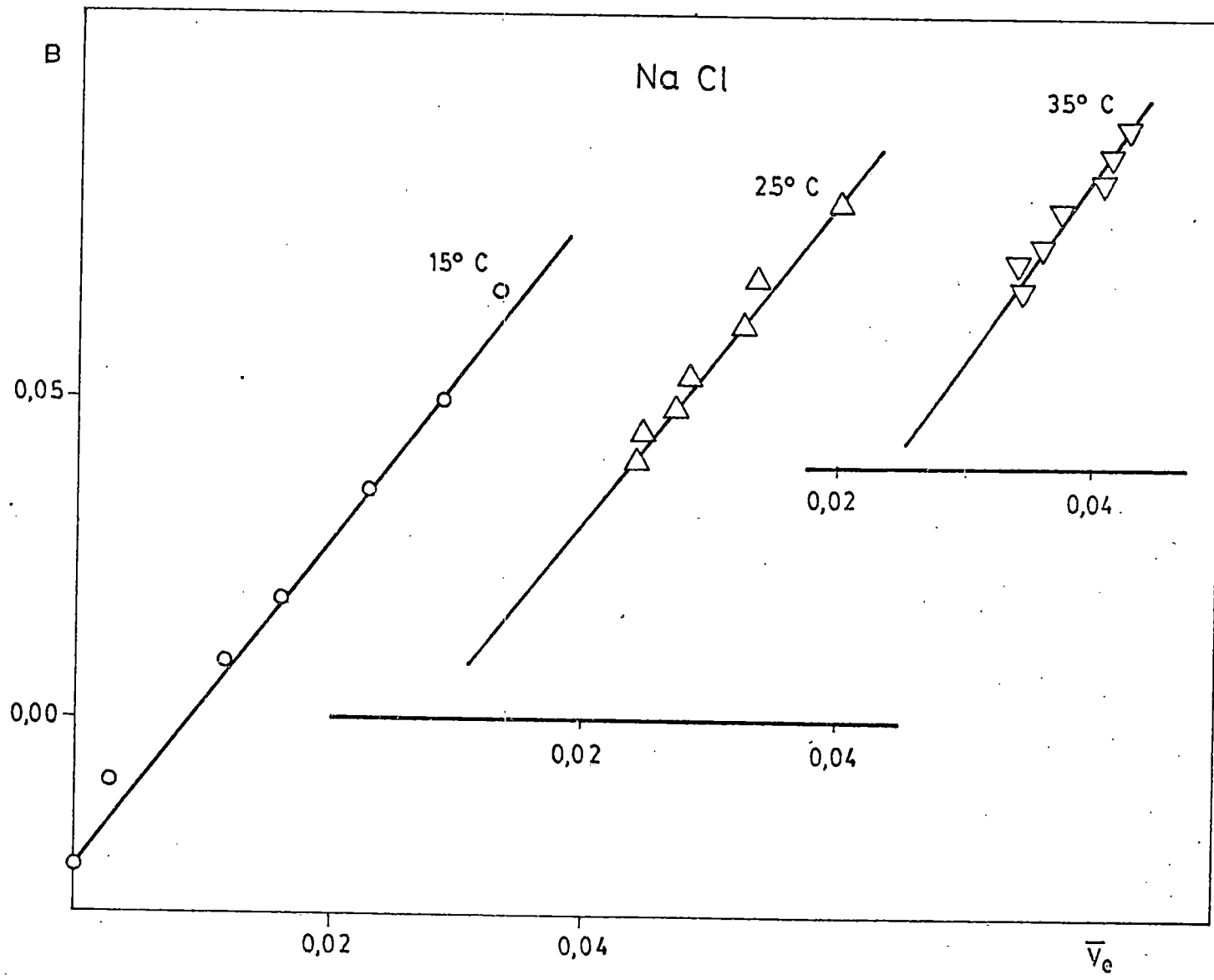


		<u>NaCl</u>	<u>35°C</u>		
%EtOH	c (M/l)	$V_e$ (l/mol)		$\bar{V}_e$ (l/mol)	
0	0,03442	0,0498		0,0431	
	0,06457	0,0460			
	0,15197	0,0420			
	0,26683	0,0401			
	0,62299	0,0375			
5,03	0,02629	0,0491		0,0416	
	0,06041	0,0442			
	0,14816	0,0404			
	0,26926	0,0383			
	0,47910	0,0364			
9,98	0,02973	0,0494		0,0409	
	0,06436	0,0444			
	0,15176	0,0386			
	0,27098	0,0371			
	0,52244	0,0353			
15,09	0,02226	0,0455		0,0379	
	0,05380	0,0407			
	0,13820	0,0352			
	0,23595	0,0356			
	0,54679	0,0327			
20,00	0,02257	0,0463		0,0363	
	0,06717	0,0371			
	0,13472	0,0343			
	0,26643	0,0329			
	0,60419	0,0306			

%EtOH	c (M/l)	$V_e$ (l/mol)	$\bar{V}_e$ (l/mol)
25,01	0,02476	0,0397	0,0339
	0,04678	0,0365	
	0,14124	0,0332	
	0,23835	0,0303	
	0,49893	0,0298	
30,00	0,02425	0,0445	0,0345
	0,07475	0,0347	
	0,14556	0,0331	
	0,27482	0,0313	
	0,50801	0,0291	



GRAFICA EI-3



GRAFICA EII-3

polinómica de potencias en la ecuación de Einstein, y es la base de la de Thomas, a partir de la cual se obtiene  $\bar{V}_e$ . Por otra parte, las restricciones de rigidez y medio continuo (es decir, que el radio de la partícula suspendida sea grande en comparación a la de la molécula de disolvente) continúan manteniéndose aún; pero a nivel microscópico, los iones, no satisfacen estas condiciones, ya que, no solamente son de tamaño similar al disolvente, sino que no son rígidos y se mueven con deslizamientos apreciables. El significado de  $\bar{V}_e$  es entonces el de un "ficticio" volumen efectivo, o sea, el volumen en donde un mol de partículas de soluto se comportan, por razones puramente hidrodinámicas, como esferas rígidas macroscópicas.

Una partícula que tenga un efecto mayor sobre las vecinas de disolvente, a partir de consideraciones físicas solamente, deberá esperarse tengan un valor  $\bar{V}_e$  más alto que otra con menor efecto. Ya que los B son una medida empírica del grado de interacción ion-disolvente, tendrá que existir una relación con pendiente positiva cuando enfrentamos B vs.  $\bar{V}_e$ . Efectivamente, para cada disolvente a cada temperatura hay una correlación como vimos en las GRAFICAS EI-3 y EII-3.

Sin embargo, no es razonable suponer que  $B = b\bar{V}_e$ , ya que si relacionamos  $\eta_r = 1 + Bc$  con  $\eta_r = 1 + 2,5\varphi$ , que equivale a  $\eta_r = 1 + 2,5c\bar{V}_e$ , se comparan ecuaciones lineales del mismo orden y válidas para el mismo rango de concentración. Pero en nuestro caso, hemos comparado una ecuación de segundo orden con otra de primer orden y válidas en rangos distintos de concentración:

$$\eta_r = 1 + Bc \quad (\sim 0,002M < c < 0,2M) \text{ y}$$

$$\eta_r = 1 + 2,5c\bar{V}_e + 10,05c^2\bar{V}_e^2 \quad (V) \quad (c > 0,25M)$$

y como los coeficientes del término cuadrático son posi-

tivos, será  $B > 2,5\bar{V}_e$ , pudiendo aparecer, como ocurre en nuestro caso, una ordenada, o valor de  $a$ , negativa.

Las ecuaciones  $B = a + b\bar{V}_e$  sí que pueden ser válidas para obtener valores de viscosidad a diferentes concentraciones, ya que con el sólo conocimiento del coeficiente  $B$  se puede obtener el  $\bar{V}_e$  correspondiente, en el rango de concentración de interés, y a partir de  $(V)$ , el valor de  $\eta_r$  a cualquier concentración.

Ante la incertidumbre del valor de  $\varphi$ , y para poder establecer unos resultados que marquen el comportamiento de las disoluciones, definimos sólo de forma cualitativa una razón  $R$  tal que nos represente las desviaciones del comportamiento ideal (Einstein), siendo

$R = \frac{B}{B_0}$ , y  $B_0 = 2,5\varphi$ . Esta razón vendrá determinada por el valor de  $\varphi$ , que es el volumen real del soluto tomando en cuenta las moléculas de solvatación de disolvente. Si  $R = 1$ ,  $B = B_0$  y el coeficiente 2,5 será el correcto. Si  $R < 1$ , hay una disminución efectiva de viscosidad,  $B < B_0$ , y el coeficiente sería inferior a 2,5. Este es el caso de los iones denominados "rompedores de estructura". Si  $R > 1$ ,  $B > B_0$  y será el caso de iones, que exaltan la estructura del disolvente, los denominados "hacedores de estructuras".

Sustituir  $\varphi$  por  $\phi_v^0 \equiv \bar{V}^0$  será aplicable con aquellos iones de baja densidad de carga, iones grandes monovalentes, como los tetra-alquilamonio, que prácticamente existen en disolución como iones desnudos, sin solvatar. En nuestro caso será más real en el KCl (dentro de la aproximación que supone) que en el NaCl, por su mayor densidad superficial de carga.

La TABLA DI-4 y DII-4 muestra la pequeña variación que existe en los volúmenes molares aparentes, de las sales a dilución infinita en las diversas mezclas, algo no

muy extraño, ya que una cosa es el cambio de volumen que presenta el disolvente ante la adición de un mol de soluto a dilución infinita ( $\Phi_v^0$ ), y otra el volumen real en cada mezcla, aunque éstas sean similares en estructura.

La TABLA E-2 traslada los resultados de la razón

$$R = \frac{B}{2,5\varphi} = \frac{B}{2,5\Phi_v^0/10^3} = \frac{400B}{\Phi_v^0}, \text{ para ambas sales en}$$

las diversas mezclas y temperaturas. En ella vemos unas razones, concretas cualitativamente, y su representación (GRAFICA E-II) señala las desviaciones respecto a la unidad. El KCl se comporta como un rompedor de la organización del disolvente en todas las mezclas y temperaturas, un comportamiento igual que en las disoluciones acuosas. El NaCl presenta una transición en las mezclas superiores al 5% a 15°C. Ya se previó una exaltación de la estructura en los primeros contenidos de alcohol y que, con bajas temperaturas, aunque típicamente "hacedor", su propia introducción rompe la mayor estructuración del disolvente, y a esta temperatura (15°C), por electrostricción y/o diferente solvatación, hace descender la viscosidad. Es muy difícil compaginar una estructura tetraédrica en el disolvente, con una solvatación centrosimétrica alrededor del ion, y la desorganización es grande.

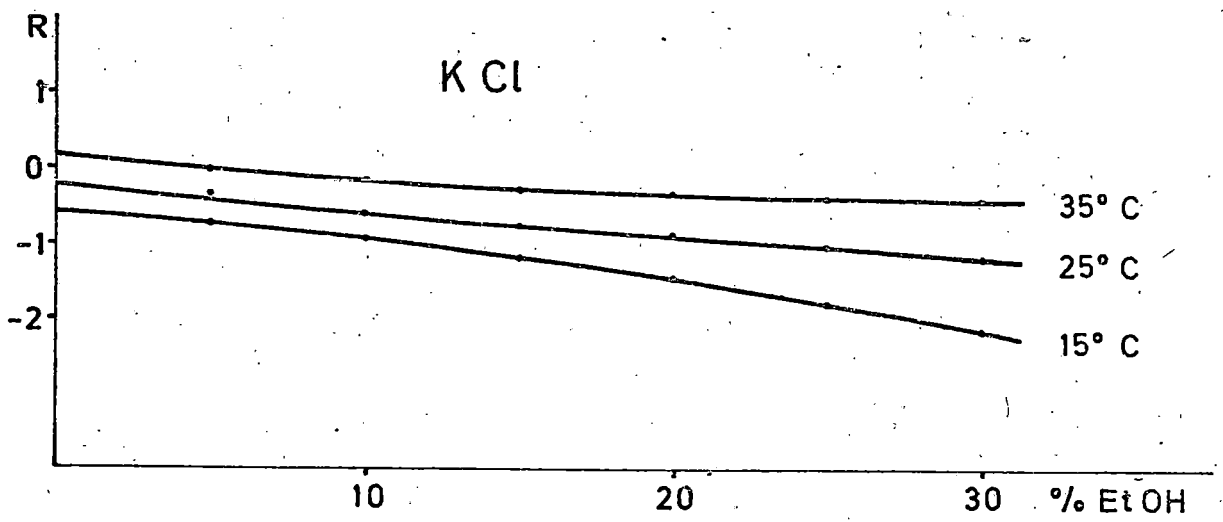
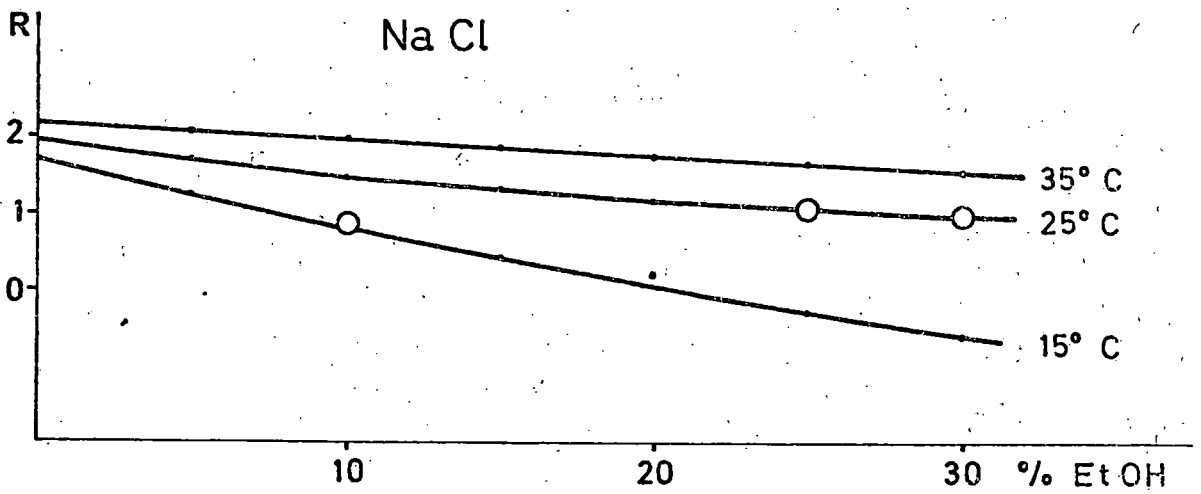
Los valores de R mayores que la unidad para el NaCl confirman la mayor solvatación de esta sal frente al KCl, ya que los iones solvatados en una mayor cantidad, serán más grandes y tendrán un valor superior de B que de  $B_0$ .

TABLA E-2

$$R = \frac{400 B}{\Phi^{\circ}}$$

%EtOH	t°C	R(KCl)	R(NaCl)
0	15	-0,60	1,71
	25	-0,21	1,95
	35	0,14	2,16
5	15	-0,72	1,28
	25	-0,33	1,66
	35	-0,04	2,07
10	15	-1,03	0,92
	25	-0,56	1,49
	35	-0,12	1,98
15	15	-1,15	0,48
	25	-0,73	1,30
	35	-0,28	1,86
20	15	-1,43	0,23
	25	-0,83	1,18
	35	-0,38	1,75
25	15	-1,77	-0,25
	25	-1,04	1,08
	35	-0,38	1,68
30	15	-2,12	-0,59
	25	-1,19	0,98
	35	-0,42	1,58





GRAFICA E-II

La variación de los  $\bar{\Phi}_V^0$  con la temperatura (TABLAS DI-4 y DII-4) es de tipo lineal en ambas sales. Ello se debe atribuir, en principio, a un incremento en la solvatación. En el caso de las mezclas agua-etanol, los iones inorgánicos no parecen ser preferentemente solvatados por el EtOH cuando aumenta el contenido de este, sino que sustituye en las capas de solvatación a algunas moléculas del agua. La variación con la temperatura nos debe indicar simplemente la rotura de estructuras por efecto térmico, y el aumento en las capas de solvatación iónica de los complejos asociados H<sub>2</sub>O-EtOH. En presencia del electrolito siempre hay una competición entre el etanol y la sal en su asociación con las moléculas de agua. Las pendientes  $S_V^*$  que muestran la interacción ion-ion, son máximas a 35°C. Su aumento con la temperatura se debe a incrementos en la solvatación de los iones, lo que está de acuerdo con los valores más grandes de los  $\bar{\Phi}_V^0 \equiv V_2^0$  o volúmenes molares parciales de las sales solvatadas.

No hay que olvidar que a partir de la ecuación de Riedlich y Meyer (49) obtuvimos la constante empírica  $b_V$  que nos muestra las desviaciones de la ley límite de Mason, desviaciones positivas a 15° y 25°C y negativas ( $b_V < 0$ ) a 35°C y que, aunque hasta ahora no se ha podido ofrecer ninguna explicación teórica para este cambio de signo de  $b_V$  con la temperatura, es bien cierto que este parámetro sirve para introducir una corrección en la pendiente  $S_V^*$ , indicándonos que la interacción ion-ion no es la única a considerar y debe tenerse en cuenta, además, las del ion con el disolvente. El comportamiento de ambas sales no es el mismo ya que en el KCl, soluto netamente rompedor de estructuras, los valores de  $b_V$  presentan a las tres temperaturas un mínimo en la región del 15% de contenido alcohólico, región donde ya sabíamos que empezaba el máximo desorden en la reorganización del di-

solvente al ir añadiendo el EtOH, sustituyendo estas moléculas a las del agua en las redes tridimensionales. Los valores de  $b_V$  disminuyen además según aumenta la temperatura en cualquiera de las mezclas, lo que nos indica el menor efecto de las interacciones ion-ion, al disminuir la temperatura; y es a partir de estas primeras mezclas cuando aparecen otros efectos debidos a los cambios de estructura y propiedades físicas del disolvente.

En el NaCl, a temperaturas altas, los valores negativos de  $b_V$  marcan un cambio de comportamiento imprevisto pues a 15°C presentan también un mínimo. Como soluto típicamente exaltador o hacedor de estructuras en el disolvente, esta sal se comporta a 15°C similarmente al KCl, tomando para las  $S_V^*$  valores análogos. Los términos  $b_V$  corrigen solamente las pendientes a esta temperatura, pendientes que dependen tan solo de los tipos de valencia de los iones y no de la naturaleza o propiedades del disolvente. A 25° y 35°C, según aumenta el contenido alcohólico, aparece un máximo, precisamente también en la zona del 15-20% en los valores de  $b_V$  y a temperatura más alta, 35°C, incluso se vuelven negativos, influyendo en el volumen parcial aparente que, consecuentemente, debe alcanzar un máximo. La interacción soluto-disolvente juega ahora el principal papel.

La mayoría de los trabajos sobre la viscosidad de los electrolitos se ha desarrollado en disoluciones acuosas, donde los cambios de viscosidad en función de los coeficientes B tienen dos orígenes: cambios en la estructura tridimensional del agua, debidos a la presencia física de las partículas, y cambios en la estructura del agua cerca de los iones. Pero en el sistema agua-etanol, los coeficientes B miden los cambios producidos en la viscosidad de una serie de disolventes de estructuras similares, pero diferentes. Esto que en principio parece

una complicación nos va a servir de ayuda en el cálculo de los coeficientes de viscosidad iónicos individuales  $B_i$ . COX y WOLFENDEN (65) indicaron que los coeficientes  $B$ , en las disoluciones acuosas de electrolitos, eran suma de dos términos, uno característico del catión y otro del anión, y sobre la base de las movilidades de los iones  $\text{Li}^+$  y  $\text{IO}_3^-$ , asignaron proporcionalmente valores a los  $B_i$ . GURNEY (66) calculó coeficientes iónicos  $B_i$  en disoluciones acuosas, pero asignándole iguales contribuciones al  $\text{K}^+$  y al  $\text{Cl}^-$  a partir del coeficiente  $B$  del  $\text{KCl}$  a  $25^\circ\text{C}$ . KAMINSKY (67) extendió este tratamiento al rango de temperaturas de  $15^\circ-45^\circ\text{C}$ . Estas distribuciones están basadas en el hecho de que el coeficiente  $B$  para el  $\text{KCl}$  es pequeño, y las movilidades del  $\text{K}^+$  y del  $\text{Cl}^-$  son muy similares en este margen de temperaturas, lo que implica que sus efectos sobre la estructura del agua son también comparables.

Esta división en mitades ha recibido ciertas críticas. Así NIGHTINGALE (68) al considerar la división bajo el punto de vista de las movilidades únicamente, indica que otras sales como el  $\text{RbCl}$  o el  $\text{CsCl}$  serían más apropiadas. Sin embargo, si tomamos en cuenta los dos factores: pequeña distorsión en la organización del disolvente y equivalencia en sus conductividades, el  $\text{KCl}$  nos parece la mejor elección. En disoluciones acuosas, además, se han conseguido buenas correlaciones en propiedades termodinámicas, basándose en este tipo de división (23), del  $\text{KCl}$ .

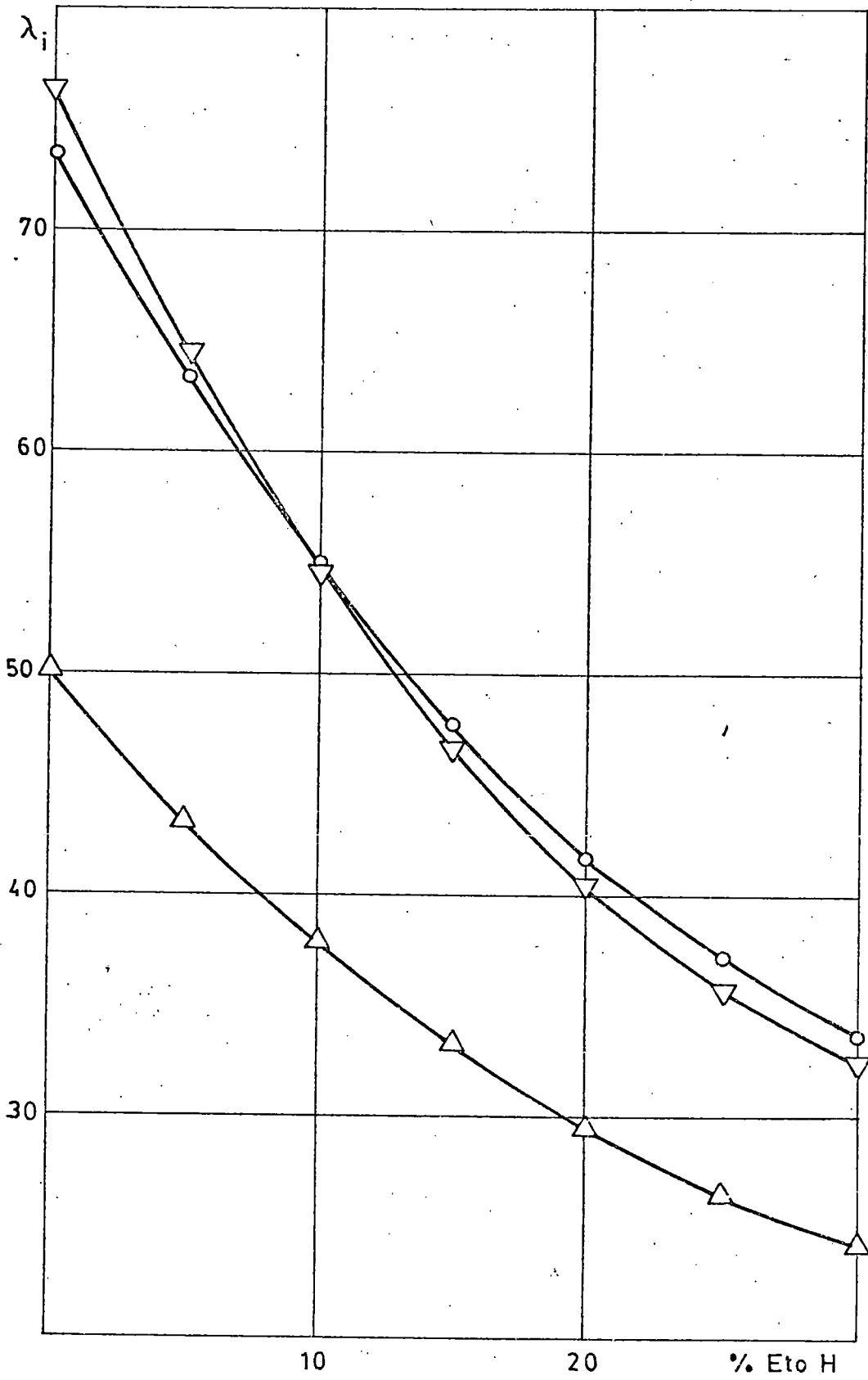
En las mezclas agua-etanol los efectos perturbadores de los electrolitos sobre la estructura de los disolventes a las tres temperaturas, ya vimos que eran similares (GRAFICAS EI-1 y EII-1), cada uno en su carácter destructor o exaltador de la propia estructura de la mezcla, y las distorsiones reales hasta el tanto por

ciento de mezcla estudiado, no se agudizan. Pero si contamos con la movilidad como factor principal en la asignación de proporcionalidades, la aproximación de Gurney puede aplicarse con mucho mayor motivo. La TABLA E-3 nos indica la diferencia de movilidades de ambos iones, el  $K^+$  y el  $Cl^-$ .

TABLA E-3

%EtOH	t°C	$\Delta\lambda = \lambda^{\circ}_{K^+} - \lambda^{\circ}_{Cl^-}$	$\alpha_{KCl}$	$\alpha_{NaCl}$
	15	-1,7		
0	25	-2,8		3,21
	35	-4,0		
5	25	-1,2	3,05	3,17
10	25	0,3	2,85	3,09
15	25	0,9	3,08	3,18
20	25	1,3	2,90	2,88
25	25	1,3	2,55	2,97
30	25	1,1	2,66	3,08

Comprobamos que estas movilidades llegan a igualarse en la mezcla del 8% aproximadamente (GRAFICA E-III). En todas las mezclas las desviaciones de las movilidades del catión respecto del anión son menores que en el agua. La TABLA E-4 traslada los valores de los coeficientes B iónicos, deduciéndose también los valores del  $Na^+$  a partir del ion  $Cl^-$ . En esta sal la contribución debida a la movilidad afecta mucho menos. Es decir, si bien los efectos rompedores de estructuras de los iones  $K^+$  y  $Cl^-$  pueden considerarse similares, - recuérdese que sus tamaños lo son- en el  $NaCl$ , el carácter hacedor del ion  $Na^+$  contribuye en forma completamente distinta a como lo hace el anión, lo que señala muy claramente que en esta sal no se podrán igualar las movilidades aún en el caso de



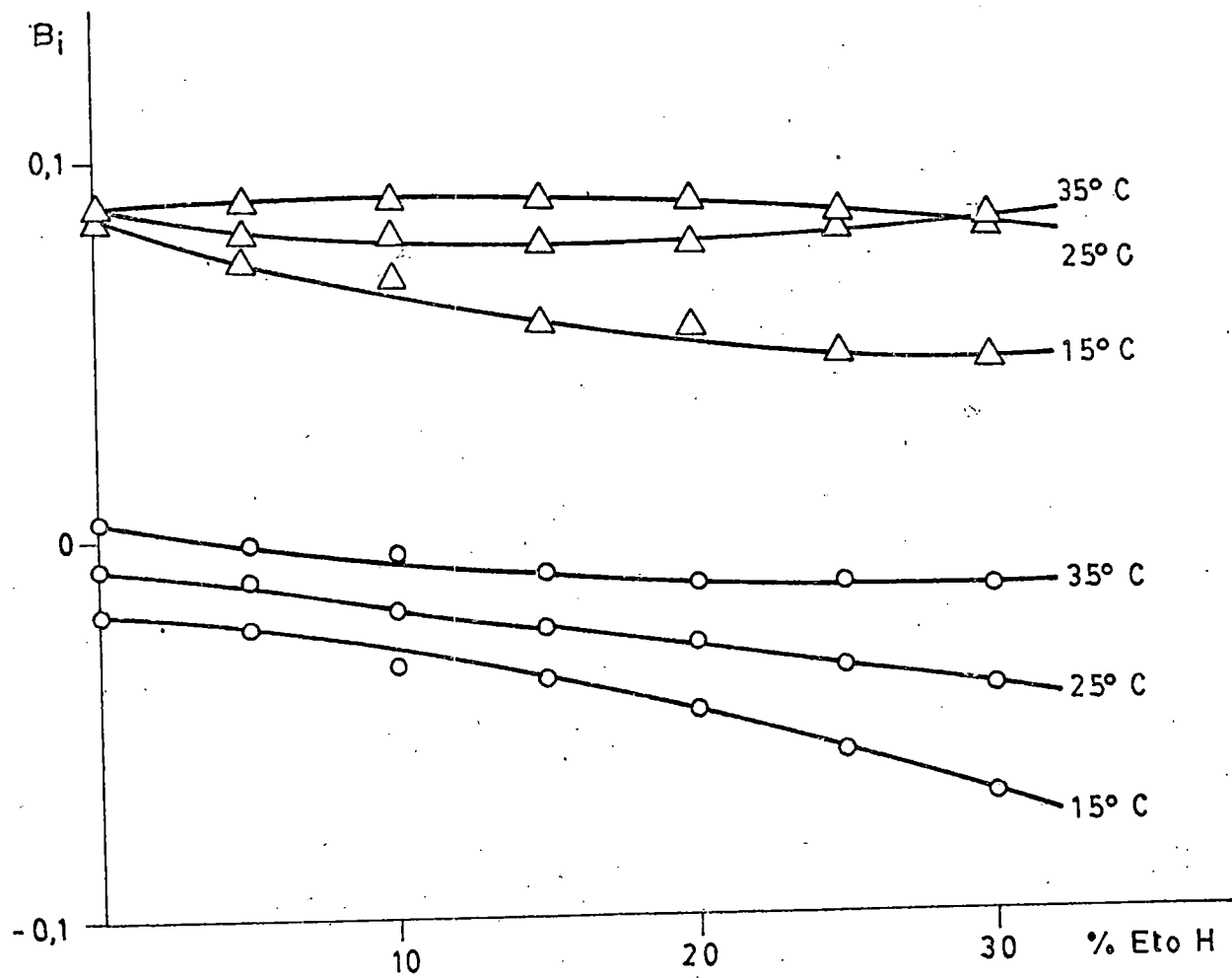
GRAFICĂ E-III

que hubiera similitud en ellas.

TABLA E-4

%EtOH	t°C	$B_{K^+} = B_{Cl^-} = \frac{B_{KCl}}{2}$	$B_{Na^+} = B_{NaCl} - B_{Cl^-}$
0	15	-0,019	0,086
	25	-0,007	0,088
	35	+0,005	0,088
5	15	-0,023	0,073
	25	-0,011	0,080
	35	-0,001	0,090
10	15	-0,033	0,069
	25	-0,019	0,081
	35	-0,004	0,089
15	15	-0,037	0,056
	25	-0,024	0,078
	35	-0,009	0,089
20	15	-0,046	0,055
	25	-0,028	0,077
	35	-0,013	0,088
25	15	-0,057	0,047
	25	-0,035	0,080
	35	-0,013	0,085
30	15	-0,069	0,046
	25	-0,040	0,081
	35	-0,014	0,082

Fijándonos en la Tabla anterior comprobamos, en primer lugar, que los iones más pequeños aumentan la viscosidad, lo que se hace manifiesto en los valores,



GRAFICA E-IV



$B_{Na^+} > B_{K^+} \equiv B_{Cl^-}$  a cualquier temperatura y mezcla.

La proporcionalidad directa de los  $B_i$ , con la temperatura, también es evidente incluso en disolución acuosa. Pequeños valores negativos del  $B_{K^+}$  se hacen positivos. Los coeficientes de temperatura ( $\partial B_i / \partial T$ ) son función directa del tamaño iónico. En el ion  $K^+$ , estos coeficientes, desde un valor próximo a cero en la disolución acuosa, aumentan según el contenido de etanol a  $1,8 \cdot 10^{-3}$ . El ion  $Na^+$ , parte, ya de un coeficiente positivo,  $1,2 \cdot 10^{-3}$ , alcanzando sólo  $2,75 \cdot 10^{-3}$  en el 30%.

La GRAFICA E-IV muestra la interacción ion-disolvente provocada por cada ion en las diversas mezclas. La contribución del ion  $Na^+$  a 25° y 35°C es prácticamente constante, lo que parece indicar un mismo tipo de interacción y/o solvatación, actitud que ya previmos en los estudios de los  $\Phi_v^0$ , donde las correcciones  $b_v$  (interacción ion-disolvente) a las pendientes  $S_v^*$  (electrostricción) cambiaban de signo.

Quedó claro anteriormente que cualquiera de los iones de ambas sales no se comportan como esferas rígidas, y que el empleo del coeficiente 2,5 de Einstein no refleja la situación. Los campos alrededor de los iones son evidentemente lo suficiente fuertes para producir solvatación y distorsión sobre el disolvente, y un comportamiento Stokes-Einstein sólo quedaría cumplido cuando  $R \simeq 1$ . En estos pocos casos que se limitan al NaCl, en las mezclas del 25% y 30% a 25°C y del 10% a 15°C, se deben compensar los efectos y, por la propia estructura del disolvente y solvatación iónica a esas temperaturas, el único efecto sobre la viscosidad es el término de volumen de Einstein  $2,5 \varphi$ ; y se podrán calcular los radios iónicos a partir de la ecuación:

$$B_c = 2,5 \varphi = 2,5 \left( \frac{4}{3} \pi \cdot \frac{Nc}{10^3} \right) ( r_+^3 + r_-^3 ).$$

Contando con la aditividad de los B iónicos

$B_i = 2,5 \left( \frac{4}{3} \pi \frac{N_c}{10} \right) r_i^3$ , y los valores que se consiguen en Å (angstrom) son:

%EtOH	t°C	$r_{Na^+}$	$r_{Cl^-}$	Å
10	15	2,22	1,73	-
25	25	2,33	1,77	2,97
30	25	2,34	1,85	3,08

La última columna es la "distancia más cercana de aproximación de los iones", obtenida a partir de medidas precisas de conductividad (1), es decir, la suma de  $r_{Na^+} + r_{Cl^-}$  en la disolución, y representa la suma de los radios de los iones sin solvatar. Por otra parte, la suma de los radios cristalográficos es  $0,97 + 1,81 = 2,78\text{Å}$ . A  $25^\circ\text{C}$  y en las mezclas del 25% y 30%, la diferencia entre los valores procedentes de medidas de conductividad y los de medidas cristalográficas, es muy pequeño. El valor de  $r_{Cl^-}$  obtenido a partir del  $B_{Cl^-}$  y el cristalográfico es muy semejante, y nos permite comparar el valor aproximado de  $0,97\text{Å}$ , con el también aproximado de  $2,3\text{Å}$ , el cual representa un gran incremento (dos veces y media) en el radio del ion sodio solvatado como unidad cinética en estas disoluciones.

Intentar calcular números de hidratación, o mejor dicho, de solvatación, a partir de este aumento de volumen, no está a nuestro alcance pues, si aproximadamente se puede calcular el volumen de una molécula de agua o de etanol, no sabemos que complejo coordinado acuo-etanólico solvata al ion. En estos tantos por ciento de mezcla, la rotura en la estructura acuosa del disolvente va en aumento, y las moléculas de alcohol tienden, como hemos dicho,

La sustituir a las del agua en las coesferas iónicas.

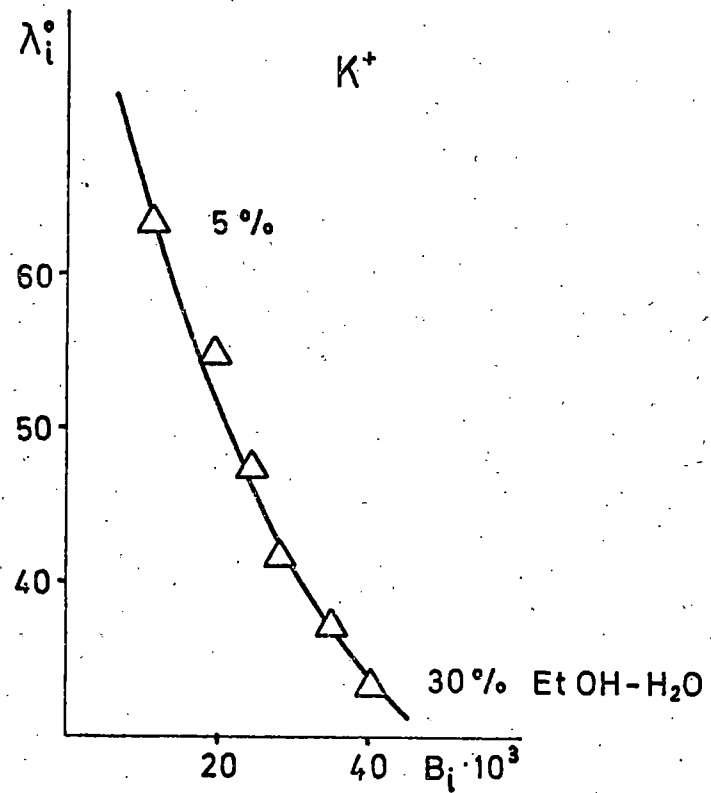
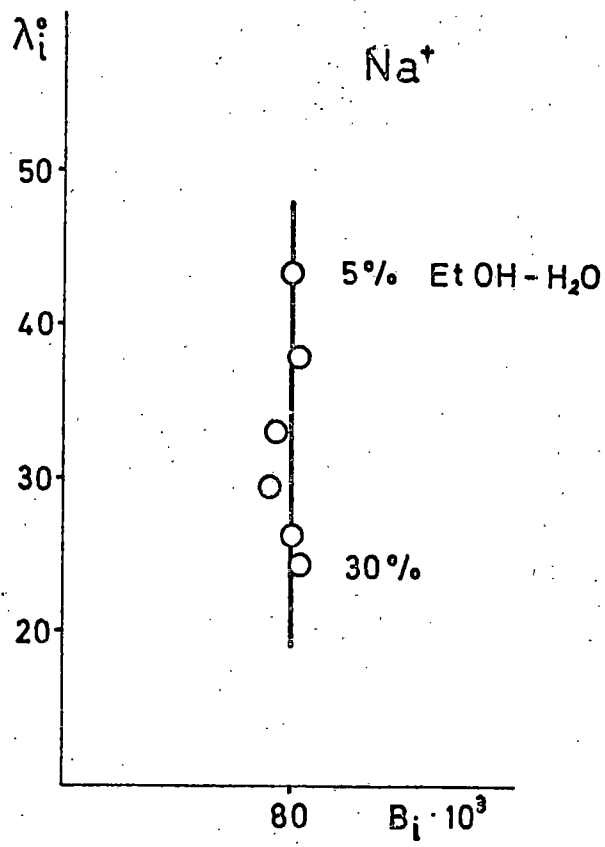
Tiene interés referir, aunque brevemente la correlación que se encontró entre las movilidades de los iones y la viscosidad del medio en el que se mueven. Se hizo evidente por el aumento de la conductividad con la temperatura, que cada disolvente, ofrecía un paralelismo en el incremento de su fluidez. Walden (69), como resultado de sus estudios con iones alquilamonio propuso la regla que lleva su nombre, en donde el producto de la conductividad límite y la viscosidad del disolvente, debe ser constante para todas las temperaturas y disolventes de un electrolito dado,  $\Lambda^{\circ} \eta^{\circ} = \text{const.}$

Este producto como se vió después, se cumple, exactamente sólo para los iones de gran tamaño con poca densidad de carga. El producto  $\lambda_i^{\circ} \eta^{\circ}$  en disolventes mixtos o no acuosos, e incluso para iones relativamente pequeños como  $K^+$  o  $Cl^-$ , y más aún el ion  $Na^+$ , muestra variaciones dos o tres veces superiores a su valor, según disminuye la polaridad del disolvente (70).

La aplicación de Walden viene en función de la viscosidad propia del disolvente, ya que la movilidad a dilución infinita, representa la existencia de los iones separados a distancia donde la interacción ion-ion es nula. El papel principal lo juega la interacción ion-disolvente, y la movilidad vendrá determinada por este efecto.

Veamos ahora si hay una relación entre la conductividad iónica y los coeficientes  $B$  iónicos. La Gráfica E-IV muestra las variaciones en función de los porcentajes de etanol, (refiriéndonos solamente a la temperatura de  $25^{\circ}C$  donde poseemos valores de  $\lambda_i^{\circ}$ ) de las movilidades y los  $B$  iónicos. Ambos parámetros van disminuyendo en el  $K^+$  y  $Cl^-$ , pasando por un mínimo los  $B_{Na^+}$  en la zona del 15-20%. Nuevamente debemos recordar el cambio de signo de los coeficientes  $b_v$  precisamente en esta zona de mezcla.

Hemos representado para una mejor comprensión los valores de  $B_i$  frente a los de  $\lambda_i$  en las seis mezclas a 25°C (GRAFICA E-V). La razón de los  $B_i$  con respecto a las movilidades, va en aumento con el contenido de EtOH en el caso del ion  $\text{Na}^+$ , atribuible netamente al aumento de viscosidad del disolvente, ya que la contribución  $B_{\text{Na}^+}$  es casi constante en todas las mezclas, como ya indicamos, y la entidad  $\text{Na}^+$  solvatado se desplaza con una velocidad dependiente únicamente de la fluidez del medio. En el ion  $\text{K}^+$  esta razón disminuye de una manera más suave, casi lineal, pero ahora aparece la influencia del coeficiente  $B_{\text{K}^+}$  sobre la conductividad, y la interacción aumenta según disminuye la polaridad, entrando en competencia su propia interacción con la distorsión ejercida por el EtOH.



GRAFICA E-V

F. CONCLUSIONES

Como resultado de esta investigación, presentamos las siguientes conclusiones:

1.- Uno de los propósitos básicos en esta Tesis, fue desarrollar unas técnicas, tanto para medidas de densidad como de viscosidad, sencillas y precisas. Creemos que la balanza hidrostática y la medida de tiempos mediante células fotoeléctricas cumplen, respectivamente, este objetivo.

2.- Se tabulan datos de densidades, viscosidades absolutas y volúmenes molares de las mezclas agua-etanol del 0% al 30% a tres temperaturas, confirmándose ecuaciones empíricas a efectos de interpolación.

3.- Se han medido densidades de disoluciones de KCl y NaCl en las mezclas mixtas y a las temperaturas de 15°, 25° y 35°C, proponiendo ecuaciones que satisfacen los valores experimentales en los rangos de concentración y disolventes estudiados, a cada temperatura.

4.- Se confirma el empleo de la ecuación sencilla de Jones-Dole en las viscosidades de las disoluciones electrolíticas de los haluros de sodio y potasio, no necesitando usar a efectos interpretativos la ecuación "extendida".

5.- Se calculan, mediante las densidades, los volúmenes molares aparentes del KCl y NaCl en las diversas mezclas, comprobándose la ecuación de Redlich-Meyer y se tabulan pendientes y volúmenes molares a dilución infinita.

6.- Se plantea como válido el concepto de estructura de una disolución y se discuten los efectos de interacción de los solutos.

7.- Se tabulan coeficientes B iónicos, según la teoría de aditividad de Gurney, razonando su aplicación en las mezclas agua etanol.

8.- Se definen como "destructores" de estructuras los iones  $K^+$  y  $Cl^-$  y como "hacedor" el ion  $Na^+$ , discutiéndose sus diversos efectos con el cambio de temperatura.

9.- Se razonan los cambios estructurales bajo el punto de vista de la movilidad iónica, y se confirma la exaltación estructural en los primeros contenidos alcohólicos de la mezcla.

10.- Se aporta un total de 47 tablas y 39 gráficas con datos rigurosos cuyo análisis puede contribuir a un mejor conocimiento de las mezclas agua-etanol y de sus disoluciones electrolíticas.



· G. BIBLIOGRAFIA

- (1) A. AREVALO, A. VIVO, M. A. ESTESO, M. A. CABRERA,  
y M. L. LLORENTE. An. Quím. 73, 15  
(1.977) y 73, 195 (1.977).
- (2) I.C.T. Vol. I pág. 75.
- (3) O. KRATKY, H. LEOPOLD y H. STIBINGER. Angew. Phys.  
27, 273 (1.969).
- (4) G.V. WARD y F.L. MILLERO. J. Sol. Chem. 3, 417.  
(1.974).
- (5) A. B. LAMB. y R. E. LEE. J. Am. Chem. Soc. 2,  
1.666. (1.913)
- (6) M. MENACHE. Cahiers Oceanographiques. 17, 625.  
(1.965).
- (7) P. CHAPPUIS. Trav. Mem. Bur. Intern. Poids et Me-  
sures. 13, D1 (1.907).
- (8) M. THIESEN, K. SCHEEL y H. DIESSELHORST. Wiss.  
Abhandl, Physik-Techn Reichsaus-  
talt. 3, 1. (1.900).
- (9) I.C.T. Vol. III, pág. 24.
- (10) P.H. BIGG, Brit. J. Appl. Phys. 18, 521 (1.967).
- (11) G.S. KELL. J. Chem. Eng. Data, 12, 66 (1.967).
- (12) F.J. MILLERO. J. Phys. Chem. 74, 356 (1.970).
- (13) POISEUILLE. Mem. Savants Etrangers. 7, 105 (1.841)  
9, 433 (1.846).
- (14) L.R. WILBERFORCE. Phil. Mag. 31, 407 (1.891).
- (15) E. HAGENBACH. Poog. Ann. 109, 385 (1.860) (Ann.  
Phys. Lpz).
- (16) O. REYNOLDS. Phil. Trans. 174, 925 (1.883).
- (17) G. BARR. "Monograph on Viscometry". Oxford. Univ.  
Press. London (1.931).

- (18) J. F. SWINDELLS. *J. Colloid. Sc.* 2, 183 (1.947).
- (19) M. R. CANNON, R.E. MANNING y J. D. BELL. *Anal. Chem.* 32,355 (1.960).
- (20) CAW and WYLIE. *Brit. J. Appl. Phys.* 12, 94 (1.961).
- (21) J. F. SWINDELLS, R. ULLMAN, H. MARK. "Techniques of Organic Chemistry" (A. Weisberger ed.) 3rd. ed. Inters. Publ. N. Y. (1.959) Vol. I. Part. I. pág. 689.
- (22) J. F. SWINDELLS, J. R. COE, T. B. GODFREY. *J. Res. Natl. Bur. Std.* 48, 1, (1952)
- (23) R. H. STOKES, R. MILLS. "Viscosity of Electrolytes and Related Properties". Pergamon Press. Oxford (1.965). pág. 74.
- (24) A. KOROSI, B. M. FABUSS. Second Report on the Properties of saline water system. U. S. Office of Saline Water. RDPR. 249 (1.967), y *Anal. Chem.* 40,157 (1.968).
- (25) F. FRANKS ed. "Water, a comprehensive treatise". Vol. I. pág. 405 y pág 109.
- (26) F. H. SPEDDING, M. J. PIKAL. *J. of Phys. Chem.* 70, 2.430 (1.966).
- (27) I.C.T. Vol. III, pág. 116.
- (28) PETER and WAGNER. *Z. Phys. Chem. (N.F.)* 17, 199 (1.958)
- (29) I.C.T. Vol. V, pág. 10 y 22.
- (30) CANNON and FENSKE. *Industr. Engng. Chem. (Anal)* 10, 297 (1.938).

- (31) R. L. KAY, G. P. CUNNINGHAM and D.F. EVANS. "Hydrogen-bonded solvent system" A. K. Covington and P. Jones ed. (1.968), pág. 255.
- F. FRANKS and D. J. G. IVES. Quar. Rews. 20, 1 (1.966).
- (32) D. T. HAWKINS. J. Sol. Chem. 4, 625 (1.975).
- (33) D. MENDELEEF. Phil. Mag. 33, 99 (1.892).
- (34) L. W. TILTON, J. K. TAYLOR. J. Res. Natl. Bur. Stds. 18, 205 (1.937).
- (35) GRÜNEISEN, WISS. Abhandl Physik-tech, Reichaus-talt. 4, 239 (1.905).
- (36) JONES and DOLE. J. Am. Chem. Soc. 51, 2.950 (1.929).
- (37) ONSAGER and FUOSS. J. Phys. Chem. 36, 2.689 (1.902).
- (38) FALKENHAGEN and VERNON. Phyl. My. 14, 537 (1.932).
- (39) G. JONES, S. K. TALLEY. J. Am. Chem. Soc. 55, 4.124 (1.933).
- (40) M. KAMINSKY. Z. Phys. Chem. 12, 206 (1.957).
- (41) W. ADOLPH y W. SIEDEL. Z. Phys. Chem. 93, 173 (1.974).
- (42) R. T. BICKNELL, K. G. LAWRENCE, M.A. SEELEY, D. FEAKINS, I. WERBLAN. J. Chem. Soc. Faraday. I, 72, 307 (1.976).
- (43) N. MARTINUS, C. D. SINCLAIR y C. A. VICENT. Elec-trochim. Act 22, 1.183 (1.977).
- (44) H. O. SPIREI, T. SKEDLOVSKY. J. Phys. Chem. 71, 2.165 (1.967).

- A.R. GORDON and Colb. J. Phys. Chem. 8,418 (1940)  
 Ibid. 10, 124 (1.942).  
 Ibid. 13, 473 (1.945).
- (45) R.A. HORNE (ed.) " Water and Aqueous Solutions".  
 John Wily and Sons. Inc. (1.972).
- (46) H. S. HARNED and B. B. OWEN. "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions"  
 (3rd ed) 1.958. Reinhld publ.Cr.
- (47) G.N. LEWIS, M. RANDALL. "Thermodynamics" 2nd ed.  
 Mc.Graw-Will, New-York 1.961.  
 N. BAUER, S. Z. LEWIN. "Techniques of Organic Chemistry". ed. A. Weissberger  
 2nd ed. Vol. I. part. I.Chap. 6.  
 Interscience, New York (1.959).  
 F. J. MILLERO. Rev. Sc. Instr. 38, 1.441 (1.967)
- (48) D.O. MASSON. Phil. Mag. 8, 218 (1.929).
- (49) O. REDLICH, D. M. MEYER. Chem. Rev. 64, 221  
 (1.964).  
 O. REDLICH, D. M. MEYER. Phys. Chem. 67, 496  
 (1.963).
- (50) B. B. OWEN, S. R. BRINKLEY. Ann N. Y. Acad. Sc.  
 51, 753 (1.949).
- (51) O. REDLICH, P. ROSENFELD. Z. Electrochem. 37,705  
 (1.931).
- (52) O. REDLICH. Naturwiss. 19,251 (1.901).
- (52) O. REDLICH, J. BIGELÉISEN. J. Am. Chem. Soc. 64,  
 758 (1.942)  
 O. REDLICH, J. BIGELÉISEN. Chem. Rev. 30, 171  
 (1.942)  
 J. E. DESNOYERS, M. AREL. Canad. J. Chem. 45,359  
 (1.967).

- F. FRANKS, H. J. SMITH. *Trans. Farad. Soc.* 63, 2.586 (1.967).
- (53) H. S. FRANK, M. W. EVANS. *J. Chem. Phys.* 13, 507 (1.945).
- (54) H. S. FRANK, W. Y. WEN. *Disc. Faraday Soc.* 24, 133 (1.957).
- (55) J. E. DESNOYER, M. ARIL, G. PERRON, C. JOLICOEUR. *J. Phys. Chem.* 73, 3346 (1.969).
- (56) DEBYE, HUCKEL. *Phys. Z.* 24, 185-305 (1.929).  
T. KURUCSEV, A. M. SARGESON. B. O. WEST. *J. Phys. Chem.* 68, 2.998 (1.964).
- (57) FALKENHAGEN, DOLE. *Phys. Z.* 30, 611 (1.929).
- (58) EINSTEIN. *Ann. Phys. Lpz.* 19.289 (1.906). 34, 591 (1.911).
- (59) R. M. FUOSS, A. F. REYNOLDS. *Israel J. Chem.* 11, 2-3 (1.973).
- (60) R.A. ROBINSON, R.H. STOKES. "Electrolytic Solutions" 2nd ed. Butterworth, London (1.959).
- (61) T. F. FORD. *J. Phys. Chem.* 64, 1.168 (1.960).
- (62) V. VAND. *J. Phys. Colloid Chem.* 52, 277 (1.948).
- (63) D. G. THOMAS. *J. Colloid. Sc.* 20, 267 (1.966).
- (64) B. R. BRESLAU, I. F. MILLER. *J. Phys. Chem.* 74, 1.056 (1.970).
- (65) W. M. COX, J. H. WOLFENDEN. *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A.* 145, 475. (1.934).
- (66) R. W. GURNEY. "Ionic Process in Solution" Mc Graw Will Book Co. Inc. New York (1.953) Cap. 9.

- (67) M. KAMINSKY. Discuss. Faraday Soc. 24,171 (1957).
- (68) J. NIGHTINGALE. J. Phys. Chem. 63, 1.381 (1.959).
- (69) WALDEN. Z. Elektrochem. 12, 77 (1.906) Z. Phys.  
Chem. 55, 207 (1.906).
- (70) ACCASCINA, PETRUCCI, FUOSS. J. Am. Chem. Soc. 81,  
1.301 (1.959).

H. APENDICES



**INSTRUCCIONES**

Registro 1		Registro 2		Registro F		Registro E		Registro D	
1	AV	25		49		73		97	
2	S1	26		50		74		98	
3	B/↑	27		51		75		99	
4	S2	28		52		76		100	
5	↓	29		53		77		101	
6	B/-	30		54		78		102	
7	B↕	31		55		79		103	
8	S3	32		56		80		104	
9	↓	33		57		81		105	
10	B/-	34		58		82		106	
11	B :	35		59		83		107	
12	B↕	36		60		84		108	
13	B↓	37		61		85		109	
14	CX	38		62		86		110	
15	C/+	39		63		87		111	
16	B↕	40		64		88		112	
17	C/X	41		65		89		113	
18	B↕	42		66		90		114	
19	B -	43		67		91		115	
20	/◇	44		68		92		116	
21	A◇	45		69		93		117	
22	/◇	46		70		94		118	
23	V	47		71		95		119	
24		48		72		96		120	

GRÁFICAS SIGU. - 8457a

**Constantes en Tarjeta:**


**Descripción del Programa:**

Cálculo de la densidad, con picnómetro, corregida a vacío,  $\rho_{\text{corr}}$ :

$$\rho_{\text{corr.}} = D \rho_2 + \rho_1 (1 - D)$$

$$D = \frac{S_3 - S_1}{S_2 - S_1} = \text{densidad sin corregir}$$

$S_1$  = peso picnómetro vacío

$S_2$  = peso picnómetro + agua

$S_3$  = peso picnómetro + disolución

Se utilizan siete cifras

**Ordenes:**

1. Pulsar V
  2. Introducir  $S_1$
  3. Pulsar S
  4. Introducir  $S_2$
  5. Pulsar S
  6. Introducir  $S_3$
- A  $\diamond$  densidad corregida

**Datos a Registrar:**

C/  $\rho_1$ , 0,00114 gr/cm<sup>3</sup>  
(densidad del aire a 20°C y 60% de humedad)

C  $\rho_2$ , 0,997047 ( del agua a 25°C  
0,999101 a 15°C  
0,994035 a 35°C)

## INSTRUCCIONES

Registro 1		Registro 2		Registro F		Registro E		Registro D	
1	AV	25	S	49		73		97	
2	S	26	-	50		74		98	
3	↓	27	D/X	51	AV	75		99	
4	S	28	B ↓	52	A ◊	76		100	
5	B/↑	29	S	53	W	77		101	
6	-	30	↓	54		78		102	
7	E/X	31	S	55		79		103	
8	B/↓	32	-	56		80		104	
9	S	33	CX	57		81		105	
10	-	34	B+	58		82		106	
11	DX	35	B/↓	59		83		107	
12	B/+	36	B ↓	60		84		108	
13	B/↓	37	A/↑	61		85		109	
14	B/:	38	R/S	62		86		110	
15	C ↓	39	RS	63		87		111	
16	B/↓	40	RS	64		88		112	
17	C/:	41	D ↓	65		89		113	
18	C ↓	42	X	66		90		114	
19	/◊	43	S	67		91		115	
20	A ◊	44	X	68		92		116	
21	/◊	45	B/:	69		93		117	
22	AW	46	E:	70		94		118	
23	S	47	/◊	71		95		119	
24	↓	48	A ◊	72		96		120	

GRÁFICAS SIGU. - 8457b

## Constantes en Tarjeta:


### Descripción del Programa:

Cálculo de % de EtOH, c(molaridad) y  $\sqrt{c}$

$$c = \frac{10^3 \rho \cdot P \text{ sal}}{P \text{ disoluc. M}}$$

$P_1$  = peso frasco vacío

$P_2$  = peso frasco + agua

$P_3$  = peso frasco + agua + etanol

$P_4$  = peso cápsula vacía

$P_5$  = peso cápsula + sal

$P_6$  = peso frasco vacío

$P_7$  = peso frasco + disolvente

$\rho$  = densidad

Se utilizan siete cifras

#### Ordenes:

1. pulsar V
2. introducir  $P_3$ , pulsar S
3. introducir  $P_2$ , pulsar S
4. introducir  $P_1$ , pulsar S
- A % de etanol
5. pulsar W
6. introducir  $P_5$ , pulsar S
7. introducir  $P_4$ , pulsar S
8. introducir  $P_7$ , pulsar S
9. introducir  $P_6$ , pulsar S
10. " " " S
- A  $\diamond$  molaridad  $\rho$  " S
- A  $\diamond$   $\sqrt{c}$

#### Datos a Registrar:

D/(factor sal) KCl: 1,000439  
 NaCl: 1,000391  
 D (factor  $H_2O$ ): 1,001006  
 E/(factor EtOH): 1,001307  
 E (Peso Molecular):  
 KCl: 74,556  
 NaCl: 58,443  
 C/ Peso mezcla sin corregir

**INSTRUCCIONES**

Registro 1		Registro 2		Registro F		Registro E		Registro D	
1	AV	25		49		73		97	
2	S1	26		50		74		98	
3	↓	27		51		75		99	
4	S2	28		52		76		100	
5	X	29		53		77		101	
6	C/:	30		54		78		102	
7	C:	31		55		79		103	
8	B/↑	32		56		80		104	
9	/◇	33		57		81		105	
10	B/◇	34		58		82		106	
11	/◇	35		59		83		107	
12	S3	36		60		84		108	
13	B↑	37		61		85		109	
14	B↓	38		62		86		110	
15	A:	39		63		87		111	
16	:	40		64		88		112	
17	B/↑	41		65		89		113	
18	B:	42		66		90		114	
19	B/-	43		67		91		115	
20	A◇	44		68		92		116	
21	/◇	45		69		93		117	
22	V	46		70		94		118	
23		47		71		95		119	
24		48		72		96		120	

GRÁFICAS SIGU. - 84570

**Constantes en Tarjeta:**


**Descripción del Programa:**

Cálculo de la viscosidad relativa  $\eta_r$  y de  $(\eta_r - 1)/\sqrt{c}$

$$\eta_r = \rho \cdot t / \rho^{\circ} \cdot t^{\circ}$$

$\rho^{\circ}$  = densidad del disolvente

$t^{\circ}$  = tiempo medido para el disolvente

$\rho$  = densidad de la disolución

$t$  = tiempo medido para la disolución

Se utilizan siete cifras

**Ordenes:**

- 1. Pulsar V
- 2. Introducir  $\rho$
- 3. Pulsar S
- 4. Introducir  $t$
- 5. Pulsar S
- B/◇ densidad relativa
- 6. Introducir  $\sqrt{c}$
- A ◇  $(\eta_r - 1)/\sqrt{c}$

**Datos a Registrar:**

- C/  $\rho^{\circ}$  (agua o mezcla)
- C  $t^{\circ}$  (agua o mezcla)

## INSTRUCCIONES

Registro 1		Registro 2		Registro F		Registro E		Registro D	
1	AV	25	E/-	49		73		97	
2	S	26	A $\diamond$ D/X	50		74		98	
3	D $\uparrow$	27	D/X	51		75		99	
4	$\downarrow$	28	E:	52		76		100	
5	D/X	29	F/ $\downarrow$	53		77		101	
6	B/ $\downarrow$	30	C $\downarrow$	54		78		102	
7	C $\downarrow$	31	E/:	55		79		103	
8	DX	32	F/+	56		80		104	
9	B $\downarrow$	33	/ $\diamond$	57		81		105	
10	S	34	A $\diamond$	58		82		106	
11	E/ $\uparrow$	35	/ $\diamond$	59		83		107	
12	$\downarrow$	36	V	60		84		108	
13	D/x	37		61		85		109	
14	B-	38		62		86		110	
15	B/ $\downarrow$	39		63		87		111	
16	B/:	40		64		88		112	
17	/ $\diamond$	41		65		89		113	
18	A $\diamond$	42		66		90		114	
19	/ $\diamond$	43		67		91		115	
20	C/x	44		68		92		116	
21	D/x	45		69		93		117	
22	E/X	46		70		94		118	
23	E $\downarrow$	47		71		95		119	
24	C/ $\downarrow$	48		72		96		120	

Gráficas SIGU. - 8457b

Constantes en Tarjeta:


**Descripción del Programa:**

Cálculo de  $m$  (molalidad),  $\rho^{\circ} - \rho$ , y  $\Phi_v$  (volumen molar aparente)

$$m = \frac{10^3 c}{10^3 \rho - c M_2} ; \quad v = \frac{10^3 (\rho^{\circ} - \rho)}{m \rho \rho^{\circ}} + \frac{M_2}{\rho}$$

$c$  (molaridad)

$m$  (molalidad)

$\rho^{\circ}$  (densidad disolvente puro)

$\rho$  (densidad disolución)

$M_2$  (peso molecular sal)

Se utilizan siete cifras

**Ordenes:**

1. Pulsar V
2. Introducir  $c$
3. Pulsar S
4. Introducir
5. Pulsar S

A  $\diamond$  molalidad

A  $\diamond$   $\rho^{\circ} - \rho$

A  $\Phi_v$

**Datos a Registrar:**

C/  $\rho$  (densidad disolvente)

C (peso molecular sal),  $M_2$

D/  $10^3$



**INSTRUCCIONES**

Registro 1		Registro 2		Registro F		Registro E		Registro D	
1	V	25	Ax	49		73		97	
2	F*	26	↓	50		74		98	
3	E*	27	E↓	51		75		99	
4	D*	28	+	52		76		100	
5	C*	29	E↓	53		77		101	
6	B/*	30	B+	54		78		102	
7	B*	31	B↓	55		79		103	
8	BY	32	A/↑	56		80		104	
9	S	33	D/↓	57		81		105	
10	B/↓	34	↓	58		82		106	
11	+	35	D+	59		83		107	
12	B/↓	36	D↓	60		84		108	
13	↓	37	CY	61		85		109	
14	Ax	38	AZ	62		86		110	
15	↓	39	B/↓	63		87		111	
16	F↓	40	Bx	64		88		112	
17	+	41	C↓	65		89		113	
18	F↓	42	Dx	66		90		114	
19	S	43	C-	67		91		115	
20	x	44	C↓	68		92	-	116	
21	↓	45	B/↓	69		93		117	
22	C↓	46	Ax	70		94		118	
23	+	47	F↓	71		95		119	
24	C↓	48	W	72		96		120	

GRAFICAS FIGU. - 8457b

**Constantes en Tarjeta:**


**Descripción del Programa:**

Cálculo de coeficiente de correlación, pendiente y ordenada en el origen por mínimos cuadrados.

Se trabaja con siete cifras.

x = valor de la abscisa

y = valor de la ordenada

**Ordenes:**

- 1. Pulsar V
- 2. Introducir x
- 3. Pulsar S
- 4. Introducir y
- 5. Pulsar S

Así con todos los valores de x e y, sin volver a pulsar V.

- 6. Pulsar Z

- A ◊ Coeficiente de correl.
- A ◊ Pendiente
- A ◊ Ordenada en el origen.

**Datos a Registrar:**

APENDICE VI.

Tablas compiladas, basadas en los trabajos de Weber  
y Fritz (30).

t(seg)	Capilar n <sup>o</sup>						
	O	Oc	Oa	I	Ic	Ia	II
40	-	-	-	-	(1,03)*	0,45	0,15
50	-	-	-	(3,96)*	0,66	0,29	0,10
60	-	-	-	(2,75)*	0,46	0,20	0,07
70	-	-	-	(2,02)*	0,34	0,15	0,05
80	-	-	(4,78)*	1,55	0,26	0,11	0,04
90	-	-	(3,78)*	1,22	0,20	0,09	-
100	-	(7,07)*	(3,06)*	0,99	0,17	0,07	-
110	-	(5,84)*	(2,53)*	0,82	0,14	0,06	-
120	-	(4,91)*	2,13	0,69	0,12	0,05	-
130	-	(4,18)*	1,81	0,59	0,10	0,04	-
140	-	(3,61)*	1,56	0,51	0,08	0,04	-
150	-	(3,14)*	1,36	0,44	0,07	-	-
160	-	2,76	1,20	0,39	0,06	-	-
170	-	2,45	1,06	0,34	0,06	-	-
180	-	2,18	0,94	0,31	0,05	-	-
190	-	1,96	0,85	0,28	0,05	-	-
200	(10,38)*	1,77	0,77	0,25	0,04	-	-
225	(8,20)*	1,40	0,60	0,20	-	-	-
250	(6,64)*	1,13	0,49	0,16	-	-	-
275	(5,47)*	0,93	0,40	0,13	-	-	-
300	(4,61)*	0,79	0,34	0,11	-	-	-
325	3,90	0,66	0,29	0,09	-	-	-
350	3,39	0,58	0,25	0,08	-	-	-
375	2,95	0,50	0,22	0,07	-	-	-
400	2,59	0,44	0,19	0,06	-	-	-
425	2,30	0,39	0,17	0,05	-	-	-
450	2,05	0,35	0,15	0,05	-	-	-
475	1,84	0,31	0,13	0,04	-	-	-
500	1,66	0,28	0,12	0,04	-	-	-
550	1,37	0,23	0,10	-	-	-	-
600	1,15	0,20	0,09	-	-	-	-
650	0,98	0,17	0,07	-	-	-	-
700	0,85	0,14	0,06	-	-	-	-
750	0,74	0,13	0,05	-	-	-	-
800	0,65	0,11	0,05	-	-	-	-
850	0,57	0,10	0,04	-	-	-	-
900	0,51	0,09	0,04	-	-	-	-
950	0,46	0,08	0,03	-	-	-	-
1000	0,42	0,07	0,03	-	-	-	-

Novbr. 1. 1974

APENDICE VII.

Resolución por la regla de Cramer de un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas.

Programa en calculadora Casio fx-201P.

Registro.

AC

ENT 1:2:3:

0 = K35 x 1:

7 = K42 x 2:

8 = K15 x 3:

4 = 0 - 7 + 8 ÷ K8:

0 = K5 x 2:

7 = K3 x 1:

8 = K2 x 3:

5 = 0 - 7 - 8 ÷ K10:

0 = K2 x 2:

6 = 3 - 0 + 1 ÷ K200:

ANS 4:5:6:

Datos.

$\rho_{15} = 0,999101; 1$

$\rho_{25} = 0,997047; 2$

$\rho_{35} = 0,994035; 3$

$a_0; 4$

$a_1; 5$

$a_2; 6$

$$\rho_t = a_0 + a_1 t + a_2 t^2$$

Introduciendo  $\ln \rho_t$  en vez de  $\rho_t$

$$\ln \rho_{15} = -8,994042 \cdot 10^{-4}$$

$$\ln \rho_{25} = -2,957369 \cdot 10^{-3}$$

$$\ln \rho_{35} = -5,982862 \cdot 10^{-3}$$

$$\ln \rho_t = a_0 + a_1 t + a_2 t^2$$

APENDICE VIII

Programa: cálculo de la desviación standard para dos valores en calculadora Casio fx - 201P.

Registro.

AC

ENT 1:2:

3 = 1 + 2 ÷ K2:

4 = 1 - 3:

5 = 2 - 3:

6 = 4 x 4:

7 = 5 x 5:

8 = 6 + 7 ÷ K2:

0 = 8 √ :

ANS 0:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n}}$$

$$d_i = x_i - \bar{x}$$

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

APENDICE IX.

Programa POLRG que utiliza las subrutinas G DATA, ORDER, MINV, MULTR, PLOT, y que acepta un máximo de 50 observaciones para ajustarlas a un polinomio de grado máximo 6.

$$y = 1 + ax + bx^2 + cx^3 + \dots$$

Calculadora IBM:30.

El método utilizado es el de B. OSTLE, dado en: "Statistics in Research" (The Iowa State College Press, 1.954, cap. 6).

APENDICE X.

PAGE 1

Regla de Cramer en programadora IBM.

// JOB

LOG DRIVE	CART SPEC	CART AVAIL	PHY DRIVE
0000	0005	0005	0000

V2 M11 ACTUAL 8K CONFIG 8K

// FOR

\*IOCS(CARD,TYPEWRITER,KEYBOARD,1132 PRINTER,DISK,PLOTTER)

\*ONE WORD INTEGERS

\*EXTENDED PRECISION

\*LIST SOURCE PROGRAM

DIMENSION A(10),B(10),D(10),E(10),F(10),ET(10),DE(10),X(10)

45 READ(2,1) N

1 FORMAT(I1)

READ(2,2)(X(I),E(I),I=1,N)

2 FORMAT(F4.1,2X,F6.4)

WRITE(3,102)

102 FORMAT(1H1,//////)

A(I)=1.000000

B(I)=X(I)

D(I)=B(I)\*\*2

10 F(I)=E(I)

LL=0

I=1

J=2

K=3

11 LL=LL+1

$$DI = A(I)*B(J)*D(K) + A(J)*B(K)*D(I) + A(K)*D(J)*B(I) - A(K)*B(J)*D(I) - A(I)*B(K)*D(J) - A(J)*B(I)*D(K)$$

$$DSA = F(I)*B(J)*D(K) + F(J)*B(K)*D(I) + F(K)*B(I)*D(J) - F(K)*B(J)*D(I) - F(I)*B(K)*D(J) - F(J)*B(I)*D(K)$$

$$DSB = A(I)*F(J)*D(K) + A(J)*F(K)*D(I) + A(K)*F(I)*D(J) - A(K)*F(J)*D(I) - A(I)*F(K)*D(J) - A(J)*F(I)*D(K)$$

$$DSD = A(I)*B(J)*F(K) + A(J)*B(K)*F(I) + A(K)*B(I)*F(J) - A(K)*B(J)*F(I) - A(I)*B(K)*F(J) - A(J)*B(I)*F(K)$$

DA=DSA/DI

DB=DSB/DI

DD=DSD/DI

SDE=0.

DO 12 L=1,N

ET(L)=DA\*A(L)+DB\*B(L)+DD\*D(L)

DE(L)=F(L)-ET(L)

SDE=SDE+DE(L)

12 CONTINUE

WRITE(3,103) I,J,K,DA,DB,DD

PAGE 2

```
103 FORMAT(//,10X,I1,2X,I1,2X,I1,12X,E12.5,5X,E12.5,5X,E12.5)
WRITE(3,104)(DE(I),I=1,N)
104 FORMAT(5(4X,F10.7))
WRITE(3,105) SDE
105 FORMAT(55X,E12.5)
IF(LL-2)31,32,33
31 I=1
   J=2
   K=4
   GO TO 11
32 I=1
   J=2
   K=5
   GO TO 11
33 IF(LL-4)34,35,36
34 I=1
   J=3
   K=4
   GO TO 11
35 I=1
   J=3
   K=5
   GO TO 11
36 IF(LL-6)37,38,39
37 I=1
   J=4
   K=5
   GO TO 11
38 I=2
   J=3
   K=4
   GO TO 11
39 IF(LL-8)40,41,42
40 I=2
   J=3
   K=5
   GO TO 11
41 I=2
   J=4
   K=5
   GO TO 11
42 IF(LL-10)43,44,44
43 I=3
   J=4
   K=5
   GO TO 11
```



---

PAGE 3

44 CONTINUE  
GO TO 45  
500 STOP  
END

UNREFERENCED STATEMENTS

10 500

FEATURES SUPPORTED

ONE WORD INTEGERS  
EXTENDED PRECISION  
IOCS

CORE REQUIREMENTS FOR

COMMON 0 VARIABLES 288 PROGRAM 822

END OF COMPILATION

### INSTRUCCIONES

Registro 1		Registro 2		Registro F		Registro E		Registro D	
1	AV	25	E/↓	49		73		97	
2	S <sub>1</sub>	26	E-	50		74		98	
3	↓	27	B↕	51		75		99	
4	S <sub>2</sub>	28	B↓	52		76		100	
5	X	29	BX	53		77		101	
6	AV	30	C:	54		78		102	
7	S <sub>3</sub>	31	E/:	55		79		103	
8	X	32	E:	56		80		104	
9	A:	33	F/:	57		81		105	
10	:	34	B/↕	58		82		106	
11	C/X	35	B/-	59		83		107	
12	D↕	36	DX	60		84		108	
13	S <sub>4</sub>	37	/◇	61		85		109	
14	E/↑	38	A◇	62		86		110	
15	S <sub>5</sub>	39	/◇	63		87		111	
16	E↑	40	V	64		88		112	
17	E/↓	41		65		89		113	
18	E+	42		66		90		114	
19	F/↕	43		67		91		115	
20	F/↓	44		68		92		116	
21	D/x	45		69		93		117	
22	E/:	46		70		94		118	
23	E:	47		71		95		119	
24	B/↕	48		72		96		120	

GRÁFICAS SIGU. - 84570

Constantes en Tarjeta:


**Descripción del Programa:**

Cálculo del coeficiente A de la ecuación de Jones-Dole por:

$$A = \frac{1,45}{\eta^{\circ} \sqrt{2DT}} \frac{\Lambda^{\circ}}{4\lambda_1^{\circ} \lambda_2^{\circ}} - \frac{(\lambda_1^{\circ} - \lambda_2^{\circ})^2}{(3+2\sqrt{2}) \lambda_1^{\circ} \lambda_2^{\circ} \Lambda^{\circ}}$$

(Falkenhagen-Vernon)

D(constante dieléctrica)

T(temperatura en grados Kelvin)

$\eta^{\circ}$ (viscosidad del disolvente)

$\lambda_1^{\circ}$ (conductividad de uno de los iones)

$\lambda_2^{\circ}$ (conductividad de otro ion)

Se utilizan siete cifras

**Ordenes:**

1. Pulsar V
2. Introducir D, pulsar S
3. Introducir T, pulsar S
4. Introducir  $\eta^{\circ}$ , pulsar S
5. Introducir  $\lambda_1^{\circ}$ , pulsar S
6. Introducir  $\lambda_2^{\circ}$ , pulsar S

A  $\diamond$  A de Falkenhagen

**Datos a Registrar:**

C/ 1,0253

C 5,8284

D/ 0,25

## INSTRUCCIONES

Registro 1		Registro 2		Registro F		Registro E		Registro D	
1	AV	25	D/÷	49		73		97	
2	S	26	A/↑	50		74		98	
3	B/↑	27	D/↑	51		75		99	
4	S	28	÷	52		76		100	
5	B↑	29	A∅	53		77		101	
6	F↓	30	D+	54		78		102	
7	B/-	31	D↓	55		79		103	
8	C/↓	32	V	56		80		104	
9	E↓	33	AW	57		81		105	
10	Bx	34	D↓	58		82		106	
11	C↓	35	A/↑	59		83		107	
12	E/↓	36	D/-	60		84		108	
13	Bx	37	÷	61		85		109	
14	Bx	38	A∅	62		86		110	
15	D/↓	39	D*	63		87		111	
16	D/↓	40	V	64		88		112	
17	C/x	41	W	65		89		113	
18	F/x	42		66		90		114	
19	B/↓	43		67		91		115	
20	C↓	44		68		92		116	
21	Cx	45		69		93		117	
22	B/-	46		70		94		118	
23	AV	47		71		95		119	
24	C-	48		72		96		120	

GRAFICAS SIGU. - 04370

## Constantes en Tarjeta:

E/	10.05	F	1
E	2.5		
F/	4		

**Descripción del Programa:**

Cálculo del volumen molar efectivo rígido  $V_e$  y del valor medio  $V_e$ .

$$r = 1 + 2,5cV_e + 10,05c^2V_e^2$$

$$V_e = \frac{-2,5c + \sqrt{(2,5c)^2 - 4 \cdot 10,05c^2(1 - \eta_r)}}{2 \cdot 10,05c^2}$$

$\eta_r$  = viscosidad relativa

$c$  = molaridad

Se utilizan diez cifras decimales

**Ordenes:**

1. Pulsar V
2. Introducir  $\eta_r$
3. Pulsar S
4. Introducir  $c$
5. Pulsar S

A  $\diamond$   $V_e$

Así hasta los cinco valores de  $\eta_r$  y  $c$

6. Pulsar W

A  $\diamond$   $\overline{V_e}$

**Datos a Registrar:**

E/ 10,05

E 2,5

F/ 4

F 1

La presente Tesis fué leída en La Laguna ante el Tribunal formado por Drs. Aquilino Arevalo Medina (Presidente) José M<sup>e</sup> Costa Torres, José M<sup>e</sup> Hernandez Huélmo, Francisco García Moulisoux (Vocales) y Andrés Viro Serrano (Ponente y Secretario)

mereciendo la calificación de Sobresaliente "Cum Laude"

La Laguna, 16 de Marzo de 1979.

