

UNIVERSITAT JAUME I

ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA I CIENCIES

EXPERIMENTALS

DEPARTAMENT DE CIENCIES EXPERIMENTALS



**POTENCIAL ELECTRICO
OBSERVABLE EN
DISOLUCIONES NO EN
EQUILIBRIO**

**TESIS DOCTORAL
M^a LIDON LOPEZ PERIS
Castellón, 1995**

D. JAVIER GARRIDO ARILLA, Catedrático de Física Aplicada del departamento de Termodinámica de la Universidad de Valencia y D. VICENTE COMPAÑ MORENO, Profesor Titular de Física Aplicada del departamento de Ciencias Experimentales de la Universidad Jaime I

CERTIFICAN Que la presente memoria "Potencial eléctrico observable en disoluciones no en equilibrio" ha sido realizada bajo nuestra dirección en el departamento de Ciencias Experimentales de la Universidad Jaime I y constituye su Tesis Doctoral para optar al grado de Doctor en Física.

Y para que así conste, en cumplimiento de la legislación vigente, firmamos el presente certificado en Castellón, a 29 de Mayo de mil novecientos noventa y cinco.

Fdo. Javier Garrido Arilla

Fdo. Vicente Compañ Moreno

A mis padres,

Agradecimientos

El trabajo recogido en la presente memoria ha sido realizado en el departamento de Ciencias Experimentales de la Universidad Jaime I.

Deseo expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que lo han hecho posible .

En primer lugar a mis directores, Vicente y Javier, sin cuyas enseñanzas, apoyo constante y eficaz dirección hubiera sido imposible la realización del trabajo .

Doy las gracias a mi hermano, José Luis por compartir parte de su tiempo conmigo. Deseo agradecer todo el amor que he recibido de mis padres José Luis y Teresa, así como su ejemplo y comprensión .

Hago extensivo mi agradecimiento a todas las personas del departamento de Ciencias Experimentales de la universidad de Castellón y del departamento de Termodinámica de la Universidad de Valencia. En especial a Vicente Aguilera, Patricio Ramírez, Pilar Utrillas, José Fernández y Andrés Andrio. Aprovecho esta ocasión para agradecer a los dos directores del departamento de Ciencias Experimentales, Vicente Climent y Juan Andrés la dedicación y el tiempo invertido en nuestro departamento.

Deseo agradecer, al Profesor Torben S. Sørensen de la Universidad Técnica de Dinamarca sus aportaciones y comentarios en la interpretación de los resultados experimentales. A toda la familia Sørensen, su acogida y hospitalidad durante mi estancia en Dinamarca. A los profesores de la Universidad Técnica de Finlandia, Kyöti Konttruri y Lasse Murtomäki, el permitirnos realizar en su laboratorio parte del trabajo experimental

recogido en esta memoria. Al departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universidad politécnica de Valencia el habernos proporcionado las membranas estudiadas en la parte experimental del trabajo.

Durante la realización de este trabajo de investigación , nuestro grupo de trabajo recibió soporte económico por parte del Ministerio de Educación Y Ciencia, del Institut Valencià d'Estudis i Investigació y la Fundació Caixa Castelló a través del Conveni Bancaixa-Universitat Jaume I. Asimismo, gracias a dicho convenio disfruté los dos primeros años de la realización de la Tesis doctoral de una beca de formación de personal investigador y de una ayuda durante mi estancia en la Universidad Técnica de Dinamarca. Conste pues mi agradecimiento a dichas instituciones.

Por último deseo recordar a todas aquellas personas que creyeron e hicieron realidad el proyecto de la Universidad Jaime I.

Castellón, Mayo 1995.

Índice

	pag
Introducción	1
1 Potencial eléctrico observable en disoluciones con ión común	
1.1 Potencial eléctrico en termodinámica	5
1.2 Electrodifusión en disoluciones con ión común	
1.2.1 Introducción	7
1.2.2 Descripción del sistema	8
1.2.3 Función disipación	8
1.2.4 Ecuaciones fenomenológicas	14
1.2.5 Relación entre coeficientes fenomenológicos y magnitudes experimentales	15
1.2.6 Potenciales eléctricos no observables	22
1.3 Cálculo del potencial eléctrico observable en la unión líquida del sistema ternario NaCl-MgCl₂-H₂O	
1.3.1 Introducción	24
1.3.2 Condiciones de trabajo	24
1.3.3 Números de transporte	27

1.3.4	Perfil de concentraciones en referencia molal	31
1.3.5	Derivada de los potenciales químicos	35
1.3.6	Potencial eléctrico observable	39
2	Potencial eléctrico observable en disoluciones sometidas a campos rotacionales o gravitacionales	
2.1	Introducción	43
2.2	Descripción del sistema	44
2.3	Función disipación	45
2.4	Potencial eléctrico observable	49
2.5	Equilibrio de sedimentación	54
2.6	Pilas gravitacionales y rotacionales	56
3	Obtención del número de transporte en membranas asimétricas a partir de medidas de diferencias de potencial en el instante inicial	
3.1	Generalidades	
3.1.1	Membranas asimétricas compuestas	61
3.1.2	Membranas asimétricas compuestas formadas por inversión de fase	62
3.1.3	Aplicación de la formulación de TPI en membranas	63
3.1.4	Números de transporte en membranas a partir de medidas de diferencias de potencial en el instante inicial	71

3.2	Material y dispositivos experimentales	
3.2.1	Membranas	77
3.2.2	Electrodos y disoluciones	78
3.2.3	Dispositivo experimental	78
3.3	Resultados experimentales	80
3.4	Interpretación de los resultados experimentales	
3.4.1	Modelo para calcular los números de transporte	95
3.4.2	Números de transporte obtenidos a partir de las medidas experimentales	97
3.4.3	Análisis variacional	105
3.5	Discusión de los resultados experimentales	109
	Conclusiones	113
	Apéndice	
A	Cálculo de la derivada del coeficiente de actividad respecto de las concentraciones en referencia molal	117
	Referencias	127

Introducción

Bien conocidas son las dificultades para definir adecuadamente el potencial eléctrico en una disolución de electrolitos. En esta memoria nos planteamos profundizar en esta variable, no presentando una teoría general, sino analizando tres casos bien diversos, que consideraremos suficientemente significativos para elaborar en el futuro un desarrollo más completo, de aplicación general.

Un primer límite que imponemos es el de considerar el sistema en equilibrio mecánico y térmico.

En estas condiciones la variable que proponemos adquiere independencia de los electrodos, elementos necesarios de la observación.

También haremos siempre referencia a disoluciones de electrolitos en las que tengamos un ión común. Si esto no fuera así el estudio tendría que presentar importantes cambios.

En las ecuaciones fenomenológicas aparecerán bien patentes el coeficiente de actividad del electrolito, concentraciones de los constituyentes iónicos, conductividad eléctrica específica, números de transporte, coeficiente de difusión del electrolito,... en general variables bien definidas y relativamente sencillas de medir experimentalmente.

Por el contrario en nuestro desarrollo, veremos que no es necesario utilizar variables tales como el grado de disociación del electrolito, coeficiente de actividad iónica, coeficientes de difusión de las especies iónicas....

El formalismo que obtendremos no nos permitirá evaluar el potencial eléctrico en un punto del sistema. Siempre tendremos presente que vamos a

determinar diferencias en el potencial eléctrico entre dos puntos, y no valores absolutos.

El marco teórico de nuestro estudio se incluye en la Termodinámica de los Procesos Irreversibles (T.P.I.). Para abordar el estudio de procesos en las proximidades del equilibrio, la T.P.I. divide el sistema en pequeños subsistemas localmente en equilibrio y obtiene un formalismo a través de las tres siguientes etapas, [Mi 95].

a) El cambio de entropía en un subsistema se puede subdividir en el cambio de entropía debido al intercambio con el exterior y el cambio de entropía debido a procesos internos. De acuerdo con la segunda ley de la termodinámica, este último tiene que ser mayor o igual que cero. La variación de la entropía en un elemento de volumen en un tiempo diferencial recibe el nombre de producción de entropía. El producto de la producción de entropía por la temperatura es la función disipación. Función que puede escribirse como producto de fuerzas de arrastre y flujos.

b) Postular la existencia de relaciones lineales entre las fuerzas de arrastre y los flujos, (ley de ohm, ley de Fick ...). Los coeficientes de dichas relaciones lineales dependen de las magnitudes intensivas del sistema y reciben el nombre de coeficientes fenomenológicos.

c) Las leyes de reciprocidad de Onsager, que afirman que cuando escribimos la función disipación en función de flujos y fuerzas independientes, los coeficientes de las relaciones lineales son simétricos.

El trabajo desarrollado se muestra en la memoria distribuido en tres capítulos. En el primero se estudian disoluciones en ausencia de campos externos. En el segundo capítulo ampliamos nuestra formulación para el caso de campos rotacionales o gravitacionales. En el tercer capítulo abordamos la electrodifusión para sistemas de membrana.

En todos los capítulos se ha desarrollado una nueva formulación de la T.P.I. basada en variables directamente observables. Esto nos permite obtener de un modo directo las relaciones entre los coeficientes fenomenológicos y las magnitudes que se miden experimentalmente. Por otra parte un problema latente en la bibliografía al estudiar la electrodifusión es el de caracterizar el estado eléctrico; en esta memoria intentamos resolverlo definiendo el potencial eléctrico observable (OEP) y considerando sus gradientes como una de las fuerzas de arrastre.

En cada capítulo se ha estudiado el potencial eléctrico observable para un caso práctico. En el primer capítulo se estudia la unión líquida de un sistema ternario. En el segundo capítulo se estudian pilas gravitacionales y rotacionales. Por último en el tercer capítulo se elabora un modelo que nos permite calcular el número de transporte a partir de medidas del potencial eléctrico observable en el instante inicial.

Se ha juzgado conveniente a fin de facilitar la lectura incluir un apéndice al final de la tesis. En dicho apéndice, se dan detalles del cálculo del potencial eléctrico en una unión líquida.

Capítulo 1

Potencial eléctrico observable en disoluciones con ión común

1.1 POTENCIAL ELECTRICO EN TERMODINAMICA

El objeto de estudio en la presente memoria va a ser la electrodifusión en disoluciones no en equilibrio. La Termodinámica de Procesos Irreversibles obtiene para la función disipación de estos sistemas un sumatorio, en donde cada uno de los términos es el producto de los potenciales electroquímicos, que son las fuerzas generalizadas, y los flujos de las especies iónicas.

El formalismo que directamente se desarrolla a partir de esta función disipación ha sido elaborado por diversos autores entre los que resaltamos a Miller [Mi 56], [Mi 58], [Mi 60], [Mi 66], [Mi 67], [Mi 84], [Mi 94]. En las citadas referencias encontramos un estudio completo de la electrodifusión, cuyo objetivo es relacionar los coeficientes fenomenológicos con magnitudes experimentales.

No obstante, Ekman [Ek 78], apunta que los iones no son las componentes desde el punto de vista termodinámico de un sistema eléctricamente neutro. Se plantea usar como flujos generalizados los de los constituyentes neutros. Estos flujos describen perfectamente la difusión, pero dejan sin explicar el flujo de carga. Se plantea pues, la necesidad de caracterizar eléctricamente el sistema. Una solución posible sería postular como flujo independiente la densidad de corriente eléctrica y coger como

potencial la fuerza generalizada conjugada. La definición de dichos flujos no queda sin embargo clara en dicho trabajo. Además deja sin resolver el problema del potencial eléctrico a utilizar.

El mismo tipo de solución es la de Forland et al., [Fø 88], [Fø 92], [He 90a], [He 90b]. Estos autores hacen una deducción atípica de la función disipación que puede ser la causante de que la función disipación no coincida con la obtenida por los métodos tradicionales. Critican el concepto de campo y carga así como el uso de potenciales eléctricos.

Ambos formalismos no definen con precisión lo que entienden por flujo de un componente neutro en una disolución de electrolitos cuando ya no estamos en el caso de difusión pura.

Aunque el potencial electroquímico nos permite estudiar termodinámicamente las disoluciones con electrolitos, sigue latente la necesidad de caracterizar el estado eléctrico de cada punto. Una solución ya clásica ha sido dividir el potencial electroquímico en un potencial químico y un potencial eléctrico, [Gu 29], [Gu 67].

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \psi^+ \quad (1.1)$$

Este potencial eléctrico, ψ^+ , sólo es observable cuando la concentración en la disolución es uniforme, ya que entonces se cumple

$$\tilde{\mu}_i^\alpha - \tilde{\mu}_i^\beta = z_i F \left((\psi^+)^{\alpha} - (\psi^+)^{\beta} \right) \quad (1.2)$$

Cuando escogemos un potencial eléctrico no observable surge a su vez el problema de que los potenciales químicos de las especies iónicas no son observables. En esta memoria de modo equivalente a lo ya desarrollado en otros trabajos [Ga 88], [Ga 89], [Co 88], [Ga 90a], [Ga 90b], [Ga 90c], hemos escogido como potencial eléctrico áquel cuya diferencia de potencial podríamos medir con unos electrodos reversibles a un ión de la disolución. Nuestro nuevo conjunto de fuerzas generalizadas será por tanto el potencial

eléctrico observable y los potenciales químicos de las especies neutras [Ga 94]. Para obtener los flujos conjugados recurriremos a la matriz de transformación que nos relaciona nuestra formulación con la formulación que tiene como fuerzas generalizadas los gradientes de los potenciales electroquímicos.

1.2 ELECTRODIFUSION EN DISOLUCIONES CON ION COMUN

1.2.1 Introducción

Vamos a presentar en esta sección una nueva formulación, que describe adecuadamente los procesos que tienen lugar en disoluciones electrolíticas no en equilibrio bajo la perspectiva de la Termodinámica de los Procesos Irreversibles.

Para alcanzar este objetivo tendremos que deducir las relaciones entre los gradientes de los potenciales electroquímicos de los constituyentes iónicos con los gradientes de los potenciales químicos de las especies neutras y del potencial eléctrico observable. Estas expresiones nos permitirán establecer la matriz generadora de la nueva formulación.

En una segunda etapa analizaremos las ecuaciones fenomenológicas de la nueva formulación, mostrando sus principales características. Obtendremos las expresiones que relacionan los coeficientes fenomenológicos con magnitudes experimentales directas (conductividad eléctrica específica, números de transporte, coeficientes de difusión). En este análisis se evidenciará la potencia y la simplicidad de la nueva formulación.

Por último se finalizará el apartado con un análisis de la relación existente entre nuestro potencial eléctrico observable y los potenciales eléctricos de otras formulaciones.

1.2.2 Descripción del sistema

El sistema que vamos a estudiar a continuación está formado por una disolución de $k-1$ electrolitos fuertes con ión común y un componente que no se disocia, mayoritario, que consideramos como el disolvente.

Durante todo este capítulo la notación empleada en los subíndices será la siguiente :

$1, \dots, k-1$	Especies iónicas características de cada electrolito.
k	Especie iónica común en todos los electrolitos.
$k+1, k+i, \dots, 2k-1$	Electrolitos con ión no común i e ión común k .
$2k$	Disolvente neutro.

Las condiciones de trabajo serán ausencia de campos gravitatorios o centrífugos, equilibrio térmico $\vec{\nabla} T = 0$ y equilibrio mecánico $\vec{\nabla} P = 0$

1.2.3 Función disipación

Bajo las condiciones de trabajo mencionadas en el apartado anterior la función disipación que deduce la Termodinámica de los Procesos Irreversibles para el sistema descrito en el apartado anterior es [Ha 90]:

$$\Psi = - \sum_{i=1}^k \vec{j}_i^0 \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i - j_{2k}^0 \vec{\nabla} \mu_{2k} \quad (1.3)$$

Donde \vec{j}_i^0 son los flujos en el sistema de referencia laboratorio

$\vec{\nabla} \tilde{\mu}_i$ es el potencial electroquímico de la especie i .

$\vec{\nabla} \mu_{2k}$ es el potencial químico del disolvente.

Las fuerzas termodinámicas de la función disipación anterior no son independientes ya que están relacionadas por la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$\sum_{i=1}^k c_i \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i + c_{2k} \vec{\nabla} \mu_{2k} = 0 \quad (1.4)$$

Siendo c_i y c_{2k} las concentraciones de la especie química i y del disolvente, respectivamente.

Introducimos (1.4) en la función de acción dada por la ecuación (1.3) para obtener otra expresión en la que todas las fuerzas termodinámicas son independientes.

$$\Psi = - \sum_{i=1}^k \vec{j}_i \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i \quad (1.5)$$

En donde:

$$\vec{j}_i = \vec{j}_i^0 - \frac{c_i}{c_{2k}} \vec{j}_{2k}^0 \quad (1.6)$$

son las densidades de los flujos en referencia Hittorf. En esta referencia la densidad de flujo del disolvente es siempre cero :

$$\vec{j}_{2k} = 0 \quad (1.7)$$

Dado que queremos caracterizar el estado eléctrico del sistema, dividimos el potencial electroquímico, en potencial eléctrico y potencial químico.

Con esta elección queda planteada inmediatamente la siguiente pregunta:

¿Qué potencial eléctrico deberíamos utilizar?.

La electrostática no nos dice nada respecto a un sistema termodinámico no en equilibrio. Por otra parte desde 1929 [Gu29], la bibliografía siempre ha recogido la imposibilidad de medir diferencias de potenciales entre puntos termodinámicamente no-homogéneos: es decir, que difieran en cuanto a la naturaleza, concentración, presión y / o temperatura.

La solución, la vamos a buscar en lo que llamamos potenciales eléctricos observables, OEP. Entendemos por estos potenciales los que se pueden medir

con electrodos en equilibrio local con la disolución y reversibles a una de las especies iónicas de la disolución.

Los sistemas que estudiamos en la presente memoria, disoluciones de electrolito con ión común, tienen un ión relevante, el común. Tomaremos, por tanto como OEP:

$$z_k F \vec{\nabla} \psi = \vec{\nabla} \tilde{\mu}_k \quad (1.8)$$

Siendo ψ el potencial eléctrico observable, F la constante de Faraday y z_k la carga de la especie iónica k .

Obsérvese que el potencial eléctrico observable está relacionado directamente con la fuerza generalizada de la especie iónica k .

Nos planteamos en este momento buscar una función transformación de la función disipación anterior en otra en la que las fuerzas sean el conjunto:

$$\vec{\nabla} \mu_{k+1} \quad \vec{\nabla} \mu_{k+2} \quad \cdots \quad \vec{\nabla} \mu_{2k-1} \quad \vec{\nabla} \psi$$

En donde aparecen los gradientes de los potenciales de los electrolitos y un gradiente de potencial eléctrico observable. Esta propuesta equivale a suponer que una disolución de $k-1$ electrolitos con ión común en equilibrio estaría termodinámicamente bien descrita si conociéramos los gradientes de los potenciales químicos añadiendo además un gradiente de potencial eléctrico si admitiéramos la posibilidad de introducir electrodos de trabajo en el sistema.

Vamos a demostrar que en el caso que nos ocupa ahora el potencial eléctrico observable definido por (1.8) no es más que la diferencia de potencial que se mide al introducir en la disolución dos electrodos que interaccionen reversiblemente con la especie iónica k . Para demostrarlo partiremos de analizar la siguiente reacción química que tiene lugar en los electrodos



Si admitimos que los electrodos tienen un comportamiento reversible a la especie k , se cumple la siguiente relación entre los potenciales electroquímicos:

$$\mu_x = \tilde{\mu}_k + z_k \tilde{\mu}_e \quad (1.10)$$

Donde el subíndice e está asociado a los electrones y X es la especie química de los electrodos.

Si tomamos gradientes en esta expresión, admitiendo que no varíe la concentración de la especie química X , es decir que los electrodos son químicamente idénticos y cumpliéndose las condiciones de equilibrio térmico $\vec{\nabla} T = 0$ y equilibrio mecánico $\vec{\nabla} P = 0$; vemos que el potencial definido por la ecuación (1.8) no es más que el potencial medido por los electrodos reversibles a la especie química k ($-\vec{\nabla} \tilde{\mu}_e = F \vec{\nabla} \psi$).

El siguiente paso será el expresar los gradientes de potencial electroquímico de las especies iónicas en función del gradiente de potencial eléctrico observable y los gradientes de potencial electroquímico de los electrolitos. Estos últimos se relacionan, según se deduce de la ecuación de Euler para la entropía libre, mediante la ecuación:

$$\mu_{i+k} = v_i \tilde{\mu}_i + v_k^i \tilde{\mu}_k \quad i=1\dots k-1; \quad (1.11)$$

Donde v_i y v_k^i son los coeficientes estequiométricos de la especie iónica i y de la especie iónica k en el electrolito $i+k$, respectivamente.

Tomando gradientes y despejando $\vec{\nabla} \tilde{\mu}_i$ en (1.11) con la ayuda de (1.8) y la condición de electroneutralidad obtenemos:

$$\vec{\nabla} \tilde{\mu}_i = \frac{1}{v_i} \vec{\nabla} \mu_{i+k} + z_i F \vec{\nabla} \psi \quad i=1\dots k-1; \quad (1.12)$$

Expresión en la que nos aparecen los gradientes de los potenciales electroquímicos de las especies iónicas en función de magnitudes directamente observables.

Para obtener la nueva función de energía se recurrirá a la notación matricial.

En nomenclatura matricial el problema lo planteamos en los siguientes términos. Vamos a buscar una matriz M que nos transforme las matrices de las fuerzas viejas X en la de las nuevas X' , de modo que se cumpla :

$$\begin{pmatrix} \vec{X} \end{pmatrix} = M^T \begin{pmatrix} \vec{X}' \end{pmatrix} \quad (1.13)$$

Donde el superíndice T indica matriz transpuesta.

Siendo la matriz de las nuevas fuerzas generalizadas :

$$\begin{pmatrix} \vec{X}' \end{pmatrix}^T = \begin{pmatrix} \vec{\nabla} \mu_{k+1} & \vec{\nabla} \mu_{k+2} & \cdots & \vec{\nabla} \mu_{2k-1} & \vec{\nabla} \psi \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

Y la matriz de las antiguas fuerzas generalizadas :

$$\begin{pmatrix} \vec{X} \end{pmatrix}^T = \begin{pmatrix} \vec{\nabla} \tilde{\mu}_1 & \vec{\nabla} \tilde{\mu}_2 & \cdots & \vec{\nabla} \tilde{\mu}_{k-1} & \vec{\nabla} \tilde{\mu}_k \end{pmatrix} \quad (1.15)$$

A partir de las ecuaciones (1.8) y (1.12) se deduce que la matriz de transformación es :

$$M = \begin{bmatrix} \frac{1}{v_1} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{v_2} & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \frac{1}{v_{k-1}} & 0 \\ z_1 F & z_2 F & \cdots & z_{k-1} F & z_k F \end{bmatrix} \quad (1.16)$$

De la función disipación se obtiene que si la relación entre las fuerzas es (1.13) la relación que deben cumplir los flujos generalizados es :

$$\left(\vec{Y}' \right) = M \left(\vec{Y} \right) \quad (1.17)$$

Si los flujos eran

$$\left(\vec{Y} \right)^T = \left(\vec{j}_1 \quad \vec{j}_2 \quad \cdots \quad \vec{j}_{k-1} \quad \vec{j}_k \right) \quad (1.18)$$

Los nuevos flujos serán

$$\left(\vec{Y}' \right)^T = \left(\frac{1}{v_1} \vec{j}_1 \quad \frac{1}{v_2} \vec{j}_2 \quad \cdots \quad \frac{1}{v_{k-1}} \vec{j}_{k-1} \quad \vec{i} \right) \quad (1.19)$$

Donde \vec{i} es la densidad de la corriente eléctrica:

$$\vec{i} = \sum_{i=1}^k z_i \vec{j}_i F \quad (1.20)$$

La función disipación de nuestra formulación de variables observables será por tanto :

$$\Psi = - \sum_{i=1}^{k-1} \frac{1}{v_i} \vec{j}_i \vec{\nabla} \mu_{i+k} - \vec{i} \vec{\nabla} \psi \quad (1.21)$$

1.2.4 Ecuaciones fenomenológicas

En las proximidades del equilibrio podemos escribir los flujos generalizados como una función homogénea de primer orden de todas las fuerzas generalizadas, recibiendo estas ecuaciones el nombre de ecuaciones fenomenológicas.

Las k ecuaciones fenomenológicas que se obtienen a partir de la ecuación (1.21) son :

$$k-1 \text{ Ecuaciones} \quad \frac{1}{v_i} \vec{j}_i = - \sum_{j=1}^{k-1} l_{ij} \vec{\nabla} \mu_{j+k} - l_{ik} \vec{\nabla} \psi \quad i=1\dots k-1; \quad (1.22)$$

$$1 \text{ Ecuación} \quad \vec{i} = - \sum_{j=1}^{k-1} l_{kj} \vec{\nabla} \mu_{j+k} - l_{kk} \vec{\nabla} \psi \quad (1.23)$$

La distinción entre equilibrio de distribución y equilibrio eléctrico es una característica de estas ecuaciones fenomenológicas. Los gradientes de potencial químico nos indican que el sistema no posee equilibrio de distribución, mientras que un gradiente en el potencial eléctrico observable nos expresa que no se ha alcanzado el equilibrio eléctrico.

Los coeficientes fenomenológicos, l_{ij} cumplen las leyes de reciprocidad de Onsager

$$l_{ij} = l_{ji} \quad \forall i, j = 1\dots k; \quad (1.24)$$

Quedando por tanto reducido a $k(k+1)/2$ el número de coeficientes fenomenológicos independientes.

Vamos a continuación a ver que propiedades cumplen estos coeficientes fenomenológicos.

Si introducimos las ecuaciones fenomenológicas en la función disipación, teniendo presente que la función disipación es siempre mayor que cero para procesos irreversibles, obtenemos una forma cuadrática definida positiva, cumpliéndose por tanto que todos los menores complementarios de la matriz formada por los coeficientes fenomenológicos son mayores que cero:

$$l_{ii} > 0 \quad \forall i=1\dots k \quad (1.25a)$$

$$l_{ii}l_{jj}-l_{ij}^2 > 0 \quad \forall i \neq j; i, j=1\dots k; \quad (1.25b)$$

$$\dots\dots\dots$$

$$\begin{vmatrix} l_{11} & \dots & l_{1k} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ l_{k1} & \dots & l_{kk} \end{vmatrix} > 0 \quad (1.25c)$$

1.2.5 Relación entre coeficientes fenomenológicos y magnitudes experimentales

Ahora que ya tenemos las ecuaciones fenomenológicas de nuestra formulación vamos a ver como se pueden expresar los coeficientes fenomenológicos en función de $k(k+1)/2$ magnitudes experimentales. En nuestro caso, la electrodiffusión, estas magnitudes pueden ser, [Mi 66], [Mi 67], conductividad eléctrica específica, $k-1$ números de transporte y $k(k-1)/2$ coeficientes de difusión.

Conductividad Eléctrica Específica

En conducción eléctrica pura la relación entre la densidad de corriente y potencial eléctrico observable viene dada por la ley de Ohm,

$$\vec{i} = -l_{kk} \vec{\nabla} \psi \quad (1.26)$$

Números de Transporte

Por definición el número de transporte en referencia Hittorf de un ión i , es la fracción de corriente transportada por ese ión en una disolución de concentración uniforme, [Sm 68]

$$\tau_i \vec{i} = F \vec{j}_i \quad i=1\dots k-1; \quad (1.27)$$

Donde τ_i , es el número de transporte reducido, del ión i cuya relación con el número de transporte, t_i viene dada por la ecuación

$$\tau_i = \frac{t_i}{z_i} \quad i=1\dots k-1; \quad (1.28)$$

Sustituyendo (1.22) y (1.23) (particularizadas al caso de concentración uniforme) en (1.27) y despejando obtenemos el número de transporte reducido en función de los coeficientes fenomenológicos:

$$\tau_i = \frac{l_{ik}}{l_{kk}} v_i F \quad i=1\dots k-1; \quad (1.29)$$

Por otra parte bajo la condición de corriente nula, podemos escribir el potencial eléctrico observable como combinación lineal de las $k-1$ fuerzas generalizadas restantes :

$$F \vec{\nabla} \psi = - \sum_{i=1}^{k-1} F \frac{l_{ki}}{l_{kk}} \vec{\nabla} \mu_{i+k} \quad (1.30)$$

Admitiendo que se cumplen las leyes de reciprocidad de Onsager, es decir, los coeficientes fenomenológicos son simétricos, podemos reescribir la ecuación anterior como

$$F \vec{\nabla} \psi = - \sum_{i=1}^{k-1} \frac{\tau_i}{v_i} \vec{\nabla} \mu_{i+k} \quad (1.31)$$

La expresión anterior nos permite obtener experimentalmente los números de transporte a partir de medidas de diferencia de potencial en ausencia de electrodos de trabajo ($i = 0$).

Esta expresión será una pieza fundamental en el desarrollo de la presente memoria. Constituirá el punto de partida en la próxima sección de este capítulo para evaluar el potencial eléctrico observable en la unión líquida de un sistema ternario. En el Capítulo 2 obtendremos una expresión análoga a ésta que sirve de base para determinar experimentalmente los números de transporte de las disoluciones. Volveremos también sobre esta ecuación en el Capítulo 3, tomándola como punto de partida para calcular el número de transporte de una membrana en una disolución binaria.

Coefficientes de difusión

En las experiencias de difusión las condiciones de trabajo son :

- a) Gradientes de concentración no-nulos.
- b) Las experiencias se realizan en ausencia de electrodos de trabajo, cumpliéndose por tanto que la corriente eléctrica es nula.

Las ecuaciones fenomenológicas en nuestra formulación bajo las condiciones de trabajo arriba mencionadas son:

$$\frac{1}{v_i} \vec{j}_i = - \sum_{j=1}^{k-1} l_{ij} \vec{\nabla} \mu_{j+k} - l_{ik} \vec{\nabla} \psi \quad i=1\dots k-1; \quad (1.32)$$

$$0 = - \sum_{j=1}^{k-1} l_{kj} \vec{\nabla} \mu_{j+k} - l_{kk} \vec{\nabla} \psi \quad (1.33)$$

El hecho de que la corriente sea nula impone una relación a los flujos iónicos, existiendo por tanto $k-1$ flujos de difusión independientes, en difusión la elección más habitual de flujos independientes son los flujos de los electrolitos

$$\frac{1}{v_i} \vec{j}_i = \vec{j}_{i+k} \quad i=1\dots k-1; \quad (1.34)$$

Si despejamos en (1.33) el gradiente de potencial en función de los gradientes de potencial químico e introducimos el resultado en (132)

$$\vec{j}_{i+k} = - \sum_{j=1}^{k-1} L_{ij} \vec{\nabla} \mu_{j+k} \quad i=1\dots k-1; \quad (1.35)$$

Donde L_{ij} , es la siguiente combinación de coeficientes fenomenológicos:

$$L_{ij} = l_{ij} - \frac{l_{ik} l_{kj}}{l_{kk}} \quad i, j=1\dots k-1; \quad (1.36)$$

Por otro lado, bajo estas condiciones de trabajo, la primera ley de Fick para la difusión viene dada por

$$\vec{j}_{i+k} = - \sum_{j=1}^{k-1} D_{ij} \vec{\nabla} c_{j+k} \quad i=1\dots k-1; \quad (1.37)$$

D_{ij} , coeficientes de difusión en referencia Hittorf.

Si comparamos (1.35) y (1.37) deducimos la siguiente relación entre los coeficientes fenomenológicos y los coeficientes de difusión en referencia Hittorf

$$D_{in} = \sum_{j=1}^{k-1} L_{ij} \mu'_{jn} \quad i, n=1\dots k-1; \quad (1.38)$$

Donde μ'_{ij} es la derivada parcial del potencial químico de la especie $i+k$ respecto de la concentración $j+k$

$$\mu'_{ij} = \left(\frac{\partial \mu_{i+k}}{\partial c_{j+k}} \right)_{c_{m+k}} \quad (1.39)$$

$$j \neq m; i, j, m=1\dots k-1;$$

$$\mu'_{ij} = \left(\frac{\partial \mu_{i+k}}{\partial c_{j+k}} \right)_{c_{m+k}} = RT \left[v_{i+k} \frac{\partial f_{i+k}}{\partial c_{j+k}} + \delta_{ij} \frac{v_i}{c_{i+k}} + \frac{v_k^i v_k^j}{\sum_{n=1}^{k-1} v_k^n c_{n+k}} \right] \quad (1.40)$$

$$j \neq m; i, j, m = 1 \dots k-1;$$

Siendo f_{i+k} los coeficientes de actividad en referencia molar de la especie química $i+k$.

δ_{ij} la delta de kronecker

R constante de Avogrado

T temperatura absoluta

Y v_{i+k} nos viene dado por la siguiente suma de coeficientes estequiométricos

$$v_{i+k} = v_i + v_k^i \quad i=1 \dots k-1 \quad (1.41)$$

Si invertimos la expresión (1.38)

$$L_{ij} = \sum_{n=1}^{k-1} D_{in} (\mu'_{nj})^{-1} \quad i, j=1 \dots k-1; \quad (1.42)$$

Donde μ'_{ij}^{-1} es el elemento ij de la inversa de la matriz formada por los μ'_{ij} .

En notación matricial, las ecuaciones (1.38) y (1.42) tomarían la forma siguiente

$$[D] = [L] [\mu'] \quad (1.43)$$

$$[L] = [D] [\mu']^{-1} \quad (1.44)$$

Siendo las matrices D , L , μ las matrices formadas por D_{ij} , L_{ij} y μ'_{ij} y μ'^{-1} la matriz inversa de μ' , respectivamente.

Los D_{ij} en el sistema de referencia Hittorf están relacionados con los coeficientes de difusión en el sistema de referencia Fick $(D_{ij})_V$, que son los que se miden experimentalmente, mediante [Ki 60], [Wo 62]:

$$D_{ij}^0 = \sum_{n=1}^{k-1} \left(\delta_{in} + \frac{c_{i+k} \bar{V}_{n+k}}{c_{2k} \bar{V}_{2k}} \right) (D_{nj})_V \quad (1.45)$$

D_{ij}^0 son unos coeficientes de difusión en el sistema de referencia Hittorf cuya relación con los coeficientes D_{ij} habituales es la siguiente

$$D_{ij} = \frac{D_{ij}^0}{1000} \quad (1.46)$$

Donde \bar{V}_{i+k} es el volumen molar parcial de la especie $i+k$, $i=1\dots k$;

Como habíamos comentado al principio de este apartado existen $1/2(k-1)(k-2)$ relaciones entre los coeficientes de difusión lo que reduce a $1/2(k)(k-1)$ el número de coeficientes de difusión independientes. Dichas relaciones, como veremos a continuación son una consecuencia de la simetría directa de las leyes de reciprocidad de Onsager. Para obtener las relaciones que cumplen los coeficientes de Fick partimos de la siguiente igualdad

$$L_{ij} = L_{ji} \quad i, j=1, \dots, k-1; \quad (1.47)$$

y teniendo en cuenta (1.42), (1.45) y (1.46) la relación entre L_{ij} y los coeficientes de difusión en el sistema de referencia de Fick $(D_{ij})_V$ que obtenemos es

$$\frac{L_{ij}}{1000} = \sum_{\bar{n}=1}^{k-1} \sum_{n=1}^{k-1} \varepsilon_{in} (D_{n\bar{n}})_V (\mu_{\bar{n}j})^{-1} \quad i, j=1, \dots, k-1; \quad (1.48)$$

Las relaciones que cumplen los coeficientes de difusión que se miden experimentalmente son

$$\sum_{\tilde{n}=1}^{k-1} \sum_{n=1}^{k-1} \varepsilon_{in} (D_{n\tilde{n}})_V (\mu_{\tilde{n}j})^{-1} = \sum_{p=1}^{k-1} \sum_{m=1}^{k-1} \varepsilon_{jm} (D_{mp})_V (\mu_{pi})^{-1} \quad (1.49)$$

$i, j=1 \dots k-1;$

Donde ε_{ij}

$$\varepsilon_{ij} = \delta_{ij} + \frac{c_{i+k}}{c_{2k}} \frac{\bar{V}_{j+k}}{\bar{V}_{2k}} \quad i, j=1, k-1; \quad (1.50)$$

Expresión que coincide con la dada por R. Haase [Ha 90], pag 283.

Expresión de los coeficientes fenomenológicos en función de magnitudes experimentales

Una vez tenemos relacionadas las magnitudes experimentales con los coeficientes fenomenológicos, la inversión de estas relaciones es inmediata a partir de (1.26), (1.29) y (1.42), obteniéndose las siguientes expresiones:

$$l_{kk} = \chi \quad (1.51)$$

$$l_{ik} = l_{ki} = \frac{\chi \tau_i}{v_i F} \quad i=1 \dots k-1; \quad (1.52)$$

$$l_{ij} = \sum_{n=1}^{k-1} D_{in} (\mu'_{nj})^{-1} + \frac{\tau_i \tau_j \chi}{v_i v_j F^2} \quad i, j=1 \dots k-1; \quad (1.53)$$

Donde χ es la conductividad eléctrica específica.

Si comparamos nuestras relaciones de los coeficientes fenomenológicos con las existentes en la bibliografía, [Mi 66], [Mi 67], observamos que las expresiones obtenidas con nuestra formulación observable, [Ga 94], son mucho más sencillas. El proceso de obtención ha sido a su vez mucho menos laborioso. Como ya se había apuntado en la introducción este hecho práctico refuerza las ventajas que presenta nuestra formulación. Por otra parte se puede demostrar fácilmente que las expresiones de las referencias [Mi 66], [Mi 67]

son equivalentes a las recogidas en la presente memoria utilizando la matriz transformación que nos relaciona ambas formulaciones.

1.2.6 Potenciales eléctricos no observables

Abordaremos en este apartado la relación de nuestro potencial eléctrico observable con dos potenciales eléctricos de carácter bien distinto. En primer lugar se trabajará con un potencial eléctrico proveniente de una formulación basada en la Termodinámica de Procesos Irreversibles. Después analizaremos el caso del potencial eléctrico de la formulación de Nernst-Planck-Poisson.

La formulación basada en las ecuaciones fenomenológicas que vamos a tratar aquí se basa en el desdoblamiento del potencial electroquímico en dos términos, el potencial químico y el potencial eléctrico no observable [Gu 29]

$$\vec{\nabla} \tilde{\mu}_i = \vec{\nabla} \mu_i^+ + z_i F \vec{\nabla} \psi^+ \quad i=1,..k; \quad (1.54)$$

Donde

$$\vec{\nabla} \mu_i^+ = RT \vec{\nabla} \ln c_i + RT \vec{\nabla} \ln f_i \quad i=1,..k; \quad (1.55)$$

Siendo f_i , los coeficientes de actividad en referencia molar de la especie iónica i .

Si particularizamos esta expresión para el ión k y comparamos con la ecuación que nos define nuestro potencial eléctrico observable obtenemos la relación que andábamos buscando

$$\vec{\nabla} \psi^+ = \vec{\nabla} \psi - \frac{1}{z_k F} \vec{\nabla} \mu_k^+ \quad (1.56)$$

Podremos obtener los valores del potencial eléctrico no observable a partir del observable sólo si postulamos los valores del coeficiente de actividad

iónico de la especie k . No obstante, ambos potenciales coincidirán en ausencia de gradientes de concentración.

Pasamos ahora a estudiar una posible relación entre nuestro potencial y el potencial del formalismo de Nernst-Planck-Poisson. En dicho formalismo se describe la evolución del sistema mediante las ecuaciones fenomenológicas, [Ho 92], [Ri 92], [Ma 93]

$$\vec{j}_i = -D_i^* \left(\vec{\nabla} c_i + \frac{z_i c_i F}{RT} \vec{\nabla} \psi^* \right) \quad i=1\dots k; \quad (1.57)$$

Cumpliendo dicho potencial

$$\nabla^2 \psi^* = -\frac{F}{\epsilon} \sum_{i=1}^k z_i c_i \quad (1.58)$$

Donde

D_i^* son los coeficientes de difusión de los electrolitos.

ϵ constante dieléctrica del medio.

A simple vista vemos que no es posible obtener una relación entre nuestro potencial eléctrico y el potencial de Nernst-Planck-Poisson.

Ya que los coeficientes de difusión de los electrolitos son magnitudes que no pueden ser medidas experimentalmente, sólo podremos evaluar este potencial eléctrico si postulamos perfiles de concentración de estos coeficientes de difusión con la concentración.

1.3 CALCULO DEL POTENCIAL ELECTRICO OBSERVABLE EN LA UNION LIQUIDA DEL SISTEMA TERNARIO NaCl-MgCl₂-H₂O

1.3.1 Introducción

En este apartado vamos a evaluar el potencial eléctrico observable en la unión líquida del sistema ternario NaCl-MgCl₂-H₂O como aplicación de la formulación desarrollada en el apartado anterior.

Este sistema ternario presenta un particular interés tanto desde el punto de vista práctico, es el principal componente del agua del mar, como desde el punto de vista teórico, su mezcla de valencias lo hace idóneo para ser utilizado como test de las teorías que estudian el transporte de electrolitos no-binarios.

Es por ello que a partir de 1984 [Ma 90b] surgió una colaboración internacional cuya misión era recoger datos experimentales necesarios para obtener los coeficientes fenomenológicos de este sistema termodinámico.

Nosotros en este trabajo hemos tomado como fuente principal de datos experimentales los surgidos de dicha colaboración y como base teórica la formulación desarrollada en el apartado 1.2

1.3.2 Condiciones de trabajo

El sistema a estudiar (NaCl-MgCl₂-H₂O) tiene como disolvente neutro el agua y como solutos el cloruro sódico y el cloruro de magnésico, que son dos electrolitos fuertes que tienen como ión común el cloro. Los subíndices 1, 2, 3, 4, 5, 6, corresponden a Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NaCl, MgCl₂ y H₂O, respectivamente, siendo k=3.

La disolución de trabajo es la formada por la unión de dos subsistemas cuyas concentraciones iniciales se indican en la Tabla 1.1.

TABLA 1.1 Condiciones iniciales de la unión líquida en la serie AM-2, Experiencia 4, [Ma 90b]

t=0	x < 0	x > 0
c ₄	0, 10245	0, 40819
c ₅	0, 33299	0, 40819

La coordenada x=0 es donde se unen las dos disoluciones en el instante inicial.

Al poner en contacto las disoluciones se forma una unión líquida, siendo los perfiles de concentraciones[Fu 56]:

$$c_{i+k} = c_{i+k}(0) + c_{i+k}(1) f(aY) + c_{i+k}(2) f(bY), \quad i=1, 2; k=3 \quad (1.60)$$

Donde los parámetros a, b y c_{i+k} toman los valores dados en la Tabla 1.2 mientras la variable Y viene dada por la expresión

$$Y = \frac{x}{2\sqrt{t}} \quad (1.61)$$

y f(q) es la función error:

$$f(q) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^q e^{-z^2} dz \quad (1.62)$$

TABLA 1.2 Parámetros del perfil de concentraciones

c ₄ (0) = 0, 12501	c ₄ (1) = -0, 01298	c ₄ (2) = 0, 03554
c ₅ (0) = 0, 37059	c ₅ (0) = 0, 02309	c ₅ (0) = 0, 01451
a = 3, 2822 10 ⁴		b = 2, 8055 10 ⁴

En la figura 1.1 mostramos el perfil de concentraciones en función de la variable Y.

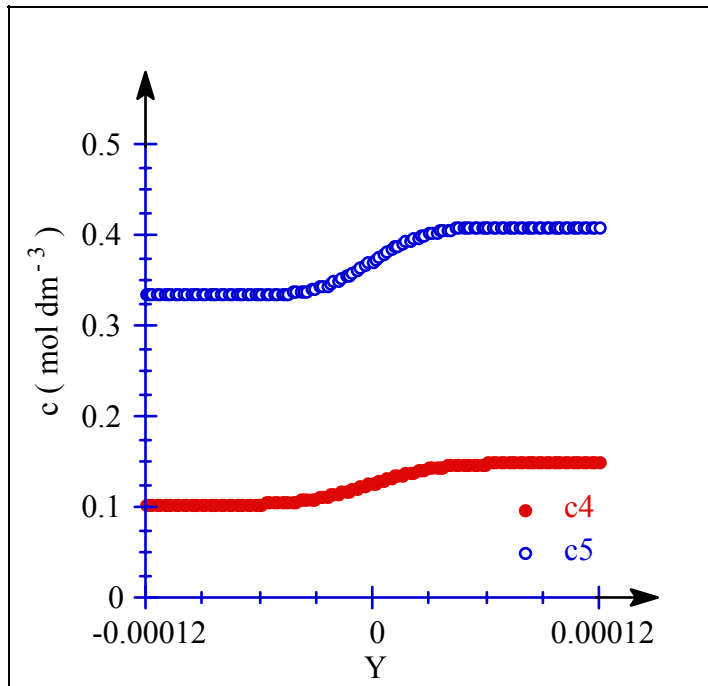


FIGURA 1.1 Perfiles de concentraciones en función del parámetro Y.

Al igual que en el apartado anterior trabajamos en equilibrio térmico, $\vec{\nabla}T = 0$ siendo la temperatura de trabajo 25°C y equilibrio mecánico, en ausencia de campos rotacionales y gravitacionales, $\vec{\nabla}P = 0$. Exigimos además la condición de corriente nula, $\vec{i} = 0$, es decir, difusión pura.

En estas condiciones de trabajo podemos escribir el gradiente de potencial eléctrico en función de los gradientes de potencial electroquímico de los solutos

$$F \vec{\nabla} \psi = - \sum_{i=1}^2 \tau_i \vec{\nabla} \mu_{i+k} \quad (1.63)$$

Para integrar esta expresión se requiere conocer los números de transporte reducidos en cada punto de la disolución así, como los gradientes de los potenciales químicos de los electrolitos. En consecuencia los pasos previos a acometer serán:

1) Determinar las funciones $t_i = t_i(c_4, c_5)$ para los constituyentes iónicos $i=1, 2$.

2) Calcular los gradientes de los potenciales químicos de los electrolitos, a partir de sus expresiones

$$\mu_{i+k} = \mu_{i+k}^0 + RT \ln \left\{ m_{i+k}^{v_i} \left(\sum_{j=1}^2 m_{j+k} v_k^j \right)^{v_k^i} \gamma_{i+k}^{v_{i+k}} \right\} \quad i=1, 2; \quad k=3; \quad (1.64)$$

en donde γ_{i+k} son los coeficientes de actividad en referencia molal.

μ_{i+k}^0 potencial químico de referencia de la especie química $i+k$.

Hemos utilizado la referencia molal para el potencial químico ya que los datos experimentales de que disponemos para el coeficiente de actividad vienen en referencia molal. Tendremos pues, que obtener para la unión líquida los perfiles de concentración en referencia molal

$$m_{i+k} = m_{i+k}(Y) \quad i=1, 2; \quad k=3; \quad (1.65)$$

1.3.3 Números de transporte

En la ecuación (1.63) nos aparecen los números de transporte reducidos cuya relación con los números de transporte para el sistema ternario estudiado (NaCl-MgCl₂-H₂O) son

$$\tau_1 = t_1 \quad (1.66-a)$$

$$\tau_2 = t_2 / 2 \quad (1.66-b)$$

Dado que no existen datos experimentales de $t_i = t_i(c_4, c_5)$, ($i=1, 2, 3$) en el intervalo de concentraciones en que trabajamos, recurrimos a la aproximación de Van Rysselberghe [Ry 33] que deduce éstos a partir de los

números de transporte t_i^* en disoluciones binarias. Miller [Mi 67] presenta esta aproximación de la siguiente forma

$$t_k = \frac{\prod_{i=1}^2 (1 - t_i^*)}{\sum_{j=1}^2 x_j (1 - t_m^*)} \quad m=1, 2; j \neq m; k=3; \quad (1.67)$$

$$t_i = \frac{x_i t_i^* t_k}{(1 - t_i^*)} \quad i=1,2; k=3; \quad (1.68)$$

En donde t_1^* , t_2^* son los números de transporte en la disolución binaria a la concentración molal N

$$N = \sum_{i=1}^2 m_{i+k} |z_i| \quad i=1, 2; \quad (1.69)$$

$$x_i = N_i / N \quad i=1, 2; \quad (1.70)$$

$$N_i = m_{i+k} |z_i| \quad i=1, 2; \quad (1.71)$$

Para nuestro sistema

$$N = m_4 + 2m_5 \quad (1.72)$$

$$x_1 = \frac{m_4}{m_4 + 2m_5}; \quad x_2 = \frac{2m_5}{m_4 + 2m_5} \quad (1.73)$$

Por lo tanto para obtener los $t_i^*(N)$, que nos aparecen en la expresión (1.68), debemos de hacer la siguiente transformación en las relaciones funcionales de las disoluciones binarias $t_i^*(m_{i+k})$: es decir sustituir m_4 por N en t_1^* ; m_5 por $N/2$ en $t_2^*(m_5)$

A fin de simplificar la expresión (1.68) introducimos un nuevo parámetro Q :

$$Q = \sum_{j=1}^2 x_j (1 - t_n^*) \quad j, n=1,2; j \neq n; \quad (1.74)$$

Para finalmente obtener

$$t_i = \frac{x_i t_i^* (1 - t_m^*)}{Q} \quad i \neq m; i, m=1,2; \quad (1.75)$$

Necesitamos, por tanto, datos experimentales de los números de transporte de las disoluciones binarias. Estos los hemos extraído de las referencias [Mi 66] y [Mi 84] para el NaCl y MgCl₂, respectivamente.

TABLA 1.3 Datos experimentales de los números de transporte de las disoluciones binarias en función de las molalidades.

m_{NaCl}	t_{NaCl}	m_{MgCl_2}	t_{MgCl_2}
0	0,3962	0	0,4112
0,0001	0,3957	0,0001	0,4081
0,0005	0,3951	0,0005	0,4047
0,001	0,3947	0,001	0,4023
0,005	0,3930	0,005	0,3938
0,01	0,3918	0,01	0,3892
0,0502	0,3878	0,0501	0,3725
0,1005	0,3853	0,1004	0,3612
0,2013	0,3817	0,2012	0,3470
0,5062	0,3753	0,5061	0,3221
0,7114	0,3725	0,7116	0,3095
1,0222	0,3691	1,0236	0,2932

Estos datos experimentales son ajustados a la función

$$t_i^*(m_{i+k}) = \frac{A_i^*}{1 + B_i^* \sqrt{m_{i+k}}} - 1 \quad i=1, 2; k=3; \quad (1.76)$$

Obteniendo los resultados dados en la Tabla 1.4.

TABLA 1.4 Parámetros de ajuste de las funciones (1.76)

$A_1^* = 1,3951$	$B_1^* = 0,01974$
$A_2^* = 1,4038$	$B_2^* = 0,08692$

En las Figuras 1.2, 1.3 podemos ver los números de transporte en la disolución ternaria en función de las molalidades.

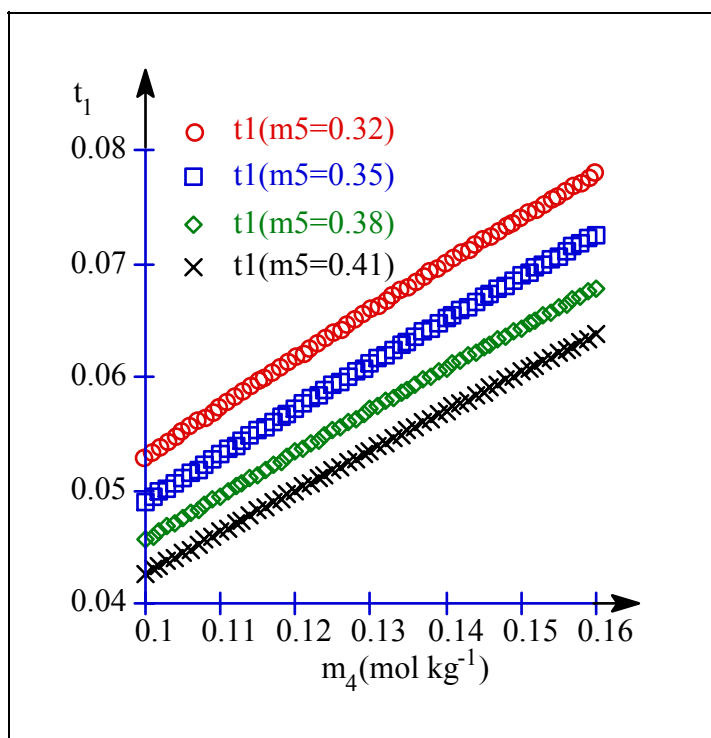


FIGURA 1.2 Perfiles del número de transporte del ión sodio en la disolución NaCl-MgCl₂-H₂O

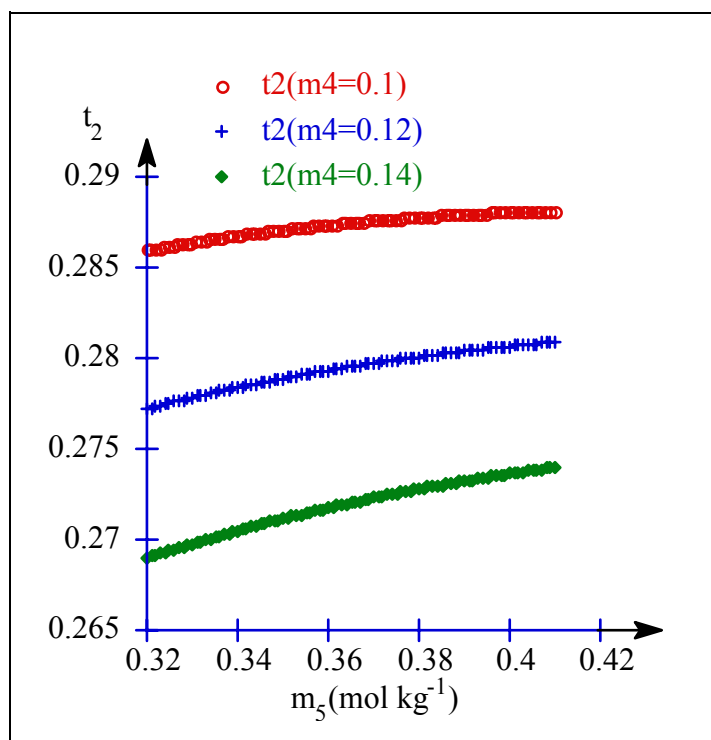


FIGURA 1.3 Perfiles del número de transporte del ión magnesio en la disolución NaCl-MgCl₂-H₂O

1.3.4 Perfil de concentraciones en referencia molal

Como se ha comentado en la introducción, dado que los datos experimentales que disponemos se hallan en referencia molal, es necesario obtener la relación entre molaridades y molalidades para la disolución NaCl-MgCl₂-H₂O. El punto de partida será la ecuación (A5) de referencia [Du 59], es decir

$$m_{i+k} = \frac{c_{i+k}}{J} \quad i=1,2;k=3; \quad (1.77)$$

En donde J viene dada por

$$J = d - \sum_{j=1}^2 \frac{M_{j+k} c_{j+k}}{1000} \quad j=1, 2; k=3; \quad (1.78)$$

M_{j+k} es la masa de un mol del compuesto químico, $i+k$ en gramos, y d es la densidad de la disolución ternaria en g/cm^3 .

Para las masas molares tomamos los valores [Al 89]

$$M_4 = 58.443 \text{ g/mol}$$

$$M_5 = 95.211 \text{ g/mol}$$

La densidad de la disolución ternaria d se obtiene a partir de las densidades de las disoluciones binarias d_{i+k}^* $i=1, 2$, haciendo uso de la regla de Young modificada por Albright [Al 89]:

$$d = \sum_{i=1}^2 Y_{i+k} d_{i+k}^* + B I_c \prod_{j=1}^2 Y_{j+k} \quad i, j=1, 2; k=3; \quad (1.79)$$

en donde I_c es la fuerza iónica molar, Y_{i+k} es la fracción de la fuerza iónica y B un parámetro de ajuste.

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 z_i^2 c_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 (z_i^2 v_i + z_3^2 v_k^i) c_{i+k} = \sum_{i=1}^2 I_{i+k} \quad (1.80)$$

Y_{i+k} son las fracciones de fuerza iónica

$$Y_{i+k} = \frac{I_{i+k}}{I_c} \quad i=1, 2; k=3; \quad (1.81)$$

La densidades de las disoluciones binarias d_{i+k}^* que se introducen en la ecuación (1.79), corresponden a disoluciones binarias que tienen la fuerza iónica de la disolución ternaria.

Los datos experimentales de las densidades de las disoluciones binarias se ajustan en función de las molaridades mediante la expresión

$$d_{i+k}^* = d_o + \sum_{j=2}^7 B_{i+k,j} (c_{i+k})^{j/2} \quad i=1, 2; k=3; j=2...7; \quad (1.82)$$

donde $d_o = 0,997045 \text{ g/cm}^3$ es la densidad del agua a 25°C y $B_{i+k,j}$ parámetros de ajuste.

En el caso del NaCl hemos tomado los datos de Gonçalves [Go 77] en el intervalo de molalidades 0,00784-1,458 g/mol y presentados en la Tabla 1.5. Previamente a la realización del ajuste se han transformado las molalidades en molaridades, con la ayuda de la ecuación:

$$c_4 = \frac{d_4^* m_4}{1 + m_4 \frac{M_4}{1000}} \quad (1.83)$$

Los B_{4j} resultantes del ajuste son presentados en la Tabla 1.6.

TABLA 1.5. Densidad de la disolución NaCl en función de la molalidad.

m_{NaCl} (mol / kg)	d_{NaCl} (gr / cm ³)
0, 00784	0, 99734
0, 01285	0, 99756
0, 01598	0, 99769
0, 02027	0, 99784
0, 06177	0, 99955
0, 11094	1, 00158
0, 23631	1, 00663
0, 56874	1, 01970
0, 85382	1, 03071
1, 47458	1, 05353

TABLA 1.6 . Parámetros de la densidad d_4^* en la ecuación (1.82).

$B_{42}= 0, 036539$	$B_{43}=0, 035828$	$B_{44}=-0, 103029$
$B_{45}= 0, 132322$	$B_{46}=-0, 079593$	$B_{47}= 0, 017951$

Para la disolución MgCl₂ hemos tomado directamente los coeficientes dados por Miller en la referencia [Mi 84], Tabla II, y que transcribimos en la Tabla 1.7.

TABLA 1.7 . Parámetros de la densidad d_5^* en la ecuación (1.82).

$B_{52}= 0, 082947$	$B_{53}= -0, 018765$	$B_{54}= 0, 026803$
$B_{55}=-0, 024314$	$B_{56}= 0, 009889$	$B_{57}=-0, 001481$

Como se ha mencionado anteriormente d_4^* y d_5^* son densidades de disoluciones binarias con la misma fuerza iónica que la ternaria. Por lo tanto

en las ecuaciones (1.79) y (1.82) hemos de sustituir c_{i+k} por I_c/α_i , donde α_i :

$$\alpha_i = \frac{I_{i+k}}{c_{i+k}} = \frac{1}{2} (z_i^2 v_i + z_3^2 v_i^k) \quad i=1,2;k=3; \quad (1.84)$$

Es decir tenemos que reemplazar c_4 por I_c y c_5 por $I_c/3$ en la ecuación (1.82).

El único parámetro que todavía no ha sido ajustado es el B. Se calcula a partir de un dato experimental de la densidad de la disolución ternaria. Se ha recurrido en el presente trabajo al presentado por Mathew en la serie experimental AM-2 [Ma 90b], tal como se muestra en la Tabla 1.8. Con los valores de d_4^* d_5^* , obtenidos a partir de la ecuación (1.82), deducimos el siguiente valor para el parámetro B:

$$B = -0,00014907$$

TABLA 1.8. Densidad de la disolución ternaria de concentraciones c_4 y c_5

$c_4= 0,12522$	$c_5= 0,37509$	$d=1,03089$
----------------	----------------	-------------

1.3.5 Derivadas de los potenciales químicos

En este apartado vamos a hacer un breve esquema de los pasos que hemos seguido para calcular las derivadas de los potenciales químicos de los electrolitos respecto de las molalidades, tomando como punto de partida la expresión (1.64).

Si derivamos dicha expresión respecto de las molalidades obtenemos

$$\left(\frac{\partial \mu_{i+k}}{\partial m_{j+k}} \right)_{m_{\tilde{n}}} = RT \left\{ \frac{v_i}{m_{i+k}} \delta_{ij} + \frac{v_k^i v_k^j}{2 \sum_{n=1} m_{n+k} v_k^n} + v_{i+k} \left(\frac{\partial \ln \gamma_{i+k}}{\partial m_{j+k}} \right)_{m_{\tilde{n}}} \right\}$$

$i, j, \tilde{n}=1, 2; j \neq \tilde{n}; k=3;$ (1.85)

En vista de la ecuación anterior el cálculo de la derivada del potencial químico respecto de la molalidad queda reducido al cálculo de la derivada del logaritmo neperiano del coeficiente de actividad respecto de las molalidades. Por su extensión se omitirán los detalles de los pasos seguidos en el presente capítulo, postergándolos éstos al apéndice A y se dará en este apartado un breve apunte de los cálculos realizados .

En el caso de una disolución ternaria con ión común el coeficiente de actividad en referencia molal viene expresado por [Wu 68]

$$\ln \gamma_{i+k} = \ln \gamma_{i+k}^* + \left[\frac{(v_i z_i^2 + v_k^i z_k^2)(v_j + v_k^j)}{(v_j z_j^2 + v_k^j z_k^2)(v_i + v_k^i)} (\phi_{j+k}^* - 1) - (\phi_{i+k}^* - 1) \right] y_{j+k} + \frac{1}{2} \frac{v_i z_i^2 + v_k^i z_k^2}{v_i + v_k^i} \left[\{ \beta_0 + (-1)^j \beta_1 \} y_{j+k} + \{ B_0 - \beta_0 + (-3)^j (B_1 - \beta_1) \} y_{j+k}^2 + (-2)^{j+1} \{ \beta_0 + (-1)^j \beta_1 \} y_{j+k}^3 \right]$$

$i, j = 1, 2; i \neq j; k=3$ (1.86)

donde:

γ_{i+k}^* y ϕ_{i+k}^* son los coeficientes de actividad y los coeficientes osmóticos de las disoluciones binarias con la fuerza iónica de las ternarias. En este trabajo hemos utilizado los valores dados por Hamer para el NaCl [Ha72] y los dados por Rard para el MgCl₂. [Ra 81].

y_{i+k} es la fracción de fuerza molal, es decir $y_{i+k} = I_{i+k} / I_m$, siendo I_m la fuerza iónica molal definida por:

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 z_i^2 m_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 (z_i^2 v_i + v_k^i) m_{i+k} = \sum_{i=1}^2 I_{i+k} \quad (1.87)$$

$\beta_0, \beta_1, B_0, B_1$ son funciones polinómicas de la fuerza iónica molal cuyos coeficientes son combinaciones de los parámetros de Scatchard. En nuestros cálculos hemos utilizado los parámetros dados por Rard y Miller [Ra 87].

En las Figuras 1.4 y 1.5 mostramos los perfiles de los coeficientes de actividad de la disolución ternaria $\gamma_4(m_4, m_5)$ y $\gamma_5(m_4, m_5)$ en el intervalo de concentraciones de la unión líquida que estamos estudiando.

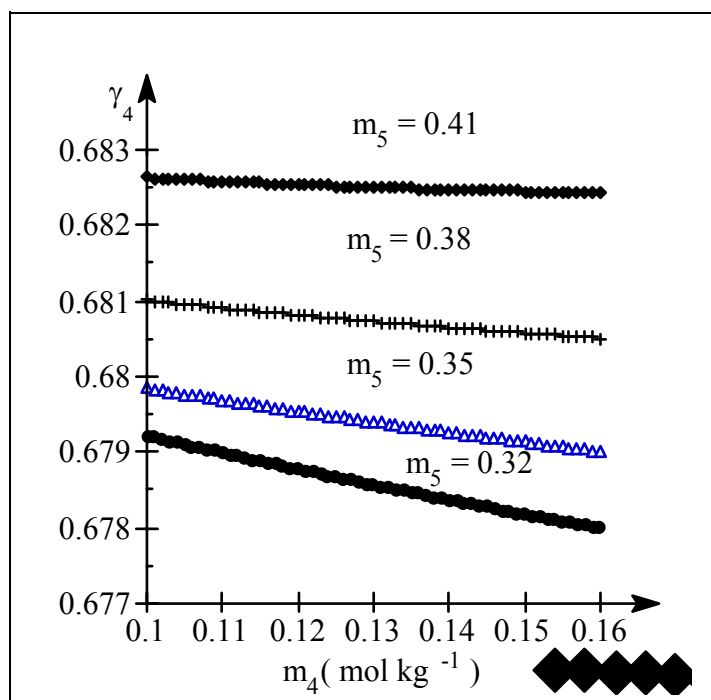


FIGURA 1.4 Perfil del coeficiente de actividad del NaCl en función de las concentraciones molales de NaCl

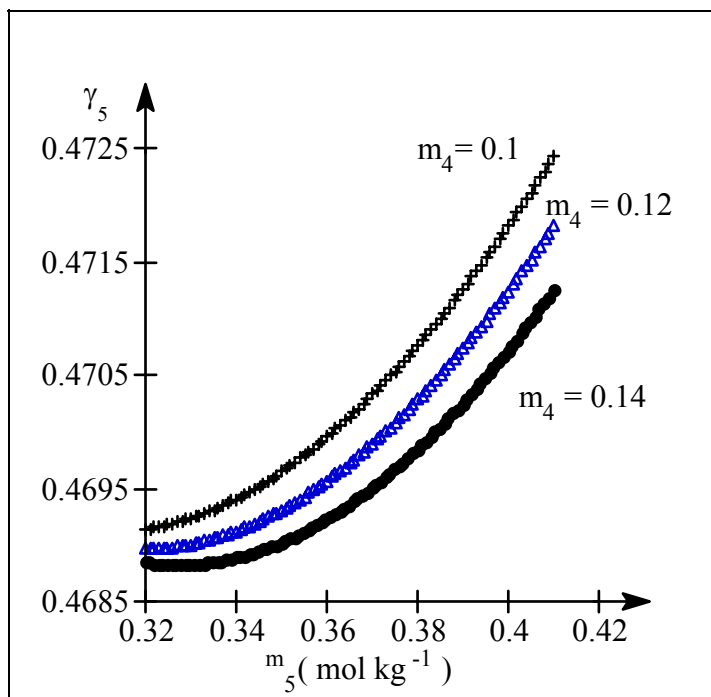


FIGURA 1.5 Perfil del coeficiente de actividad del MgCl_2 en función de las concentraciones molales de MgCl_2

En el cálculo de las derivadas parciales de los $\ln \gamma_{i+k}$ respecto de las molalidades hemos tenido en cuenta la siguiente relación

$$\frac{\partial \ln \gamma_{i+k}}{\partial m_{j+k}} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_{i+k}}{\partial I_m} \right)_{m_{l+k}} \frac{\partial I_m}{\partial m_{j+k}} \quad i, j, = 1, 2; l \neq j; k=3; \quad (1.88)$$

que facilitará nuestra tarea al utilizarla en la evaluación de las derivadas de los $\ln \gamma_{i+k}$ respecto de las molalidades. Como ya se había mencionado anteriormente en el apéndice A se ha hecho el desarrollo completo del algoritmo utilizado.

1.3.6 Potencial eléctrico observable.

La diferencia de potencial eléctrico observable entre los puntos (") y (') de la unión líquida NaCl-MgCl₂-H₂O vendrá expresada por la integral

$$\psi'' - \psi' = -\frac{1}{F} \int_{'}'' \sum_{i=1}^2 \tau_i d\mu_{i+k} \quad k=3; \quad (1.89)$$

Que abordaremos haciendo uso de las variables H_{i+k}

$$H_{i+k} = \sum_{j=1}^2 \tau_j \frac{\partial \mu_{j+k}}{\partial m_{i+k}} \quad i=1, 2; k=3; \quad (1.90)$$

es decir

$$\psi'' - \psi' = -\frac{1}{F} \int_{'}'' \left(\sum_{i=1}^2 H_{i+k} \frac{d m_{i+k}}{d Y} \right) dY \quad k=3; \quad (1.91)$$

Consideramos que (') es un punto cualquiera de la disolución diluida, alejado de la unión líquida, ($Y \rightarrow -\infty$), y asignamos arbitrariamente valor cero a su potencial eléctrico. En estas condiciones el valor del potencial eléctrico observable ψ en cualquier otro punto de la disolución vendrá dado por

$$\psi = -\frac{1}{F} \int_{-\infty}^Y \left(\sum_{i=1}^2 H_{i+k} \frac{d m_{i+k}}{d Y} \right) dY \quad k=3; \quad (1.92)$$

Este potencial es el que será medido con electrodos reversibles al ión Cl⁻, por ejemplo de Ag/AgCl.

Al efectuar el cálculo de esta integral tenemos presente que en los apartados anteriores hemos abordado la evaluación de los números de transporte y de las derivadas del potencial químico respecto de las molalidades, es decir tenemos ya perfectamente determinadas las variables H_{i+k} . Por lo

tanto sólo nos resta hallar las derivadas de la molalidad con respecto al parámetro Y.

En la ecuación (1.77) hemos expresado la concentración en referencia molar como cociente entre la concentración en referencia molal y una función que hemos denotado por J. Al derivar J respecto de Y obtenemos

$$\frac{d J}{d Y} = \sum_{i=1}^2 (J'_0 \alpha_i + J'_{i+k}) \frac{d c_{i+k}}{d Y} \quad k=3; \quad (1.93)$$

donde α_i , se había definido anteriormente en (1.84) y J'_0 , J'_{i+k} , son :

$$J'_0 = \sum_{j=1}^2 \left[Y_{j+k} \left(\frac{d d_{j+k}^*}{d I_c} \right) - \left(\frac{d_{j+k}^*}{I_c} \right) \right] - B \prod_{j=1}^2 Y_{j+k} \quad k=3; \quad (1.94)$$

$$J'_{i+k} = \frac{\alpha_i}{I_c} d_{i+k}^* + \frac{c_{m+k} B}{I_c} \left(\prod_{j=1}^2 \alpha_j \right) - \frac{M_{i+k}}{1000} \quad i, m=1, 2; i \neq m; k=3; \quad (1.95)$$

Para obtener finalmente

$$\frac{d m_{i+k}}{d Y} = \sum_{j=1}^2 \left\{ \frac{1}{J} \delta_{ij} - \frac{c_{i+k}}{J^2} (J'_0 \alpha_j + J'_{j+k}) \right\} \frac{d c_{j+k}}{d Y} \quad i, j=1, 2; k=3; \quad (1.96)$$

La Figura 1.6 muestra el resultado de la integración, es decir, nos da el potencial eléctrico observable para cualquier punto de la unión líquida en función del parámetro Y.

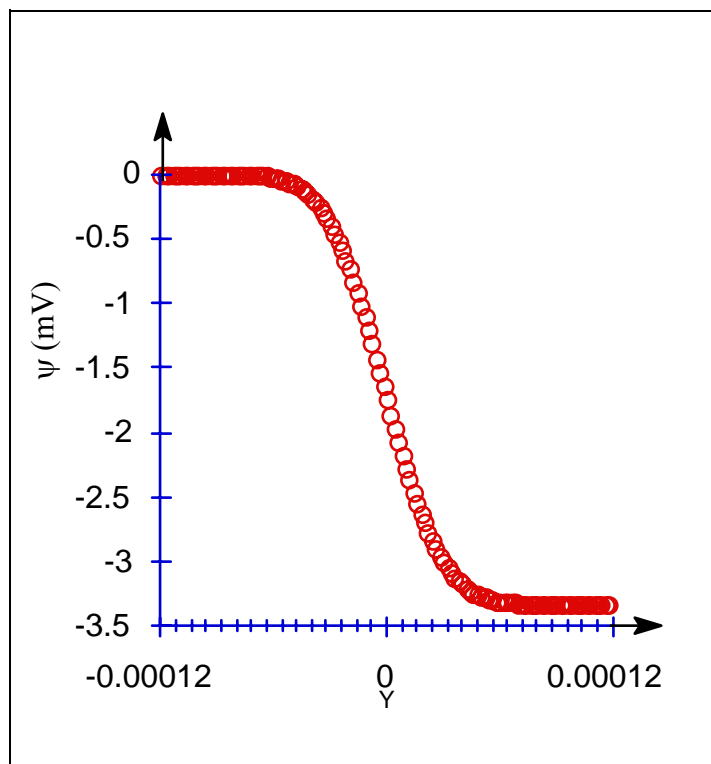


FIGURA 1.6 Perfil de ψ en función del parámetro Y

Capítulo 2

Potencial eléctrico observable en disoluciones sometidas a campos rotacionales o gravitacionales

2.1 INTRODUCCION

En este capítulo vamos a estudiar disoluciones de electrolitos fuertes con ión común en presencia de un campo gravitatorio o un campo centrífugo.

Este trabajo tiene para nosotros un interés teórico, ya que nos permitirá comprobar la solidez de la formulación desarrollada en el capítulo anterior. Así como un interés práctico, ya que tanto el campo gravitatorio como los campos centrífugos se utilizan para separar pequeñas partículas, proteínas y ácidos nucleicos. Por otra parte cabe destacar la utilización de estos campos en la purificación y preparación de membranas [Ti 90], [Il 90].

Al igual que ocurría en las disoluciones, sigue planteándose la necesidad de caracterizar el estado eléctrico [Om 91]. Encontramos en la bibliografía teorías que usan potenciales no observables para caracterizar el estado eléctrico. Estas teorías recurren a métodos indirectos, como postular coeficientes de actividad y volúmenes molares parciales de especies iónicas o usar puentes salinos para evaluar dichos potenciales, [Ba 92].

Para evitar este problema, seguiremos el camino establecido en el capítulo anterior, donde tomábamos como gradiente de nuestro potencial eléctrico la fuerza generalizada de la especie iónica k dividida por el factor F y la carga de la especie iónica k . Veremos que nuestro potencial eléctrico lo podemos expresar en función de magnitudes directamente observables. La diferencia de potencial será la diferencia de potencial medida entre los electrodos menos la diferencia de potencial que el campo genera en los electrodos.

2.2 DESCRIPCION DEL SISTEMA

El sistema que vamos a estudiar en el presente capítulo está, al igual que en el capítulo anterior, formado por una disolución de $k-1$ electrolitos fuertes con ión común y un componente que no se disocia, mayoritario, que consideramos como el disolvente. A diferencia del capítulo anterior vamos a trabajar ahora en presencia de un campo gravitatorio o un campo centrífugo.

Durante todo este capítulo la notación empleada en los subíndices será la misma que en el capítulo anterior:

1..., $k-1$	Especies iónicas características de cada electrolito.
k	Especie iónica común en todos los electrolitos.
$k+1, \dots, k+i, \dots, 2k-1$	Electrolitos con ión no común i e ión común k .
$2k$	Disolvente neutro.

Las condiciones de trabajo serán ahora:

$$\vec{\nabla} T = 0 \quad \text{Equilibrio térmico} \quad (2.1)$$

Dado que estamos en presencia de un campo gravitatorio o centrífugo, cuando se alcance el equilibrio mecánico el gradiente de presiones ya no será nulo, cumpliéndose

$$\vec{\nabla} P = \rho \gamma \vec{k} \quad \text{Equilibrio mecánico (2.2)}$$

Donde: γ viene dada por la siguiente expresión:

$$\gamma = \begin{cases} -g & \text{Campo gravitatorio} \\ \Omega^2 z & \text{Campo centrífugo} \end{cases} \quad (2.3)$$

ρ Es la densidad media de la disolución, que consideraremos en todo el capítulo como constante

g Es la intensidad de la gravedad

Ω Es la velocidad angular

z Es la altura en el caso de un campo gravitatorio, o la distancia al eje de rotación en el caso de un campo centrífugo

\vec{k} Es un vector unitario en la dirección z

2.3 FUNCION DISIPACION

Bajo las condiciones de trabajo arriba mencionadas la función disipación nos vendrá dada según la Termodinámica de los Procesos Irreversibles por :

$$\Psi = - \sum_{i=1}^k \vec{j}_i \cdot \vec{X}_i \quad (2.4)$$

Donde :

\vec{j}_i Son flujos iónicos en referencia Hittorf o disolvente

\vec{X}_i Son las fuerzas generalizadas, que cuando trabajamos en presencia de un campo gravitatorio o centrífugo adoptan la forma siguiente [Ha 90]:

$$\vec{X}_i = \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i - M_i \gamma \vec{k} \quad i=1\dots k; \quad (2.5)$$

Ecuación que podemos reescribir con la ayuda de (2.2)

$$\vec{X}_i = \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i - \frac{M_i}{\rho} \vec{\nabla} P \quad i=1\dots k; \quad (2.6)$$

Siendo M_i la masa de un mol de la especie química i que cumple la siguiente relación:

$$M_{i+k} = v_i M_i + v_k^i M_k \quad i=1,\dots,k-1; \quad (2.7)$$

Donde M_{i+k} es la masa de un mol del electrolito $i+k$.

Como ocurría en el capítulo anterior todas las fuerzas generalizadas que aparecen en (2.4) pueden expresarse en función de una fuerza de arrastre eléctrica y de los gradientes de las fuerzas generalizadas de los electrolitos. En este capítulo vamos a seguir pasos similares a los seguidos entonces para resolver el problema. Buscaremos en primer lugar un conjunto de fuerzas generalizadas nuevas que sean magnitudes directamente observables. Seguidamente hallaremos la matriz de transformación que nos relaciona las nuevas fuerzas generalizadas con las viejas. Matriz que emplearemos para obtener los nuevos flujos.

La fuerza de arrastre eléctrica $\vec{\nabla} \psi$ la definimos por medio de la ecuación:

$$\vec{\nabla} \psi = \frac{1}{z_k F} \vec{X}_k \quad (2.8)$$

En ausencia de campos rotacionales o gravitacionales (2.8) nos reproduce la expresión (1.8).

Posponemos para otro momento la deducción de como este potencial se relaciona con el potencial eléctrico medido con unos electrodos reversibles a la especie iónica k .

Vamos ahora a hallar la matriz transformación que nos relaciona las fuerzas y flujos antiguos con los nuevos.

Las fuerzas de arrastre de los electrolitos son \vec{X}_{i+k} :

$$\vec{X}_{i+k} = \vec{\nabla} \mu_{i+k} - M_{i+k} \gamma \vec{k} \quad i=1, \dots, k-1; \quad (2.9)$$

Los potenciales químicos de las especies neutras, cuando tenemos gradientes de presión y de concentración no nulos, los podemos dividir en dos términos. Uno depende del gradiente de presiones y el otro es función del gradiente de concentraciones

$$\vec{\nabla} \mu_{i+k} = \bar{V}_{i+k} \vec{\nabla} P + \vec{\nabla} \mu_{i+k}^c \quad i=1, \dots, k-1; \quad (2.10)$$

Donde μ_{i+k}^c es la parte del potencial químico que depende de las concentraciones

y \bar{V}_{i+k} es el volumen molar parcial de la especie $i+k$.

Los volúmenes molares parciales cumplen una relación análoga a (2.7).

$$\bar{V}_{i+k} = v_i \bar{V}_i + v_k^i \bar{V}_k \quad i=1 \dots k-1; \quad (2.11)$$

Las fuerzas generalizadas de los electrolitos están relacionadas con las fuerzas generalizadas de las especies iónicas mediante la expresión

$$\vec{X}_{i+k} = v_i \vec{X}_i + v_k^i \vec{X}_k \quad i=1 \dots k-1; \quad (2.12)$$

Si llevamos la ecuación (2.12) a (2.8) y aplicamos la condición de electroneutralidad obtenemos la siguiente relación entre las fuerzas generalizadas primitivas y las nuevas:

$$\vec{X}_i = \frac{1}{v_i} \vec{X}_{i+k} + z_i F \vec{\nabla} \psi \quad i=1 \dots k-1; \quad (2.13)$$

Esta ecuación y la ecuación (2.8) nos relacionan las primitivas fuerzas generalizadas

$$\left(\vec{X}\right)^T = \left(\vec{X}_1 \quad \vec{X}_2 \quad \cdots \quad \vec{X}_{k-1} \quad \vec{X}_k\right) \quad (2.14)$$

con la matriz de las fuerzas generalizadas nuevas

$$\left(\vec{X}'\right)^T = \left(\vec{X}_{k+1} \quad \vec{X}_{k+2} \quad \cdots \quad \vec{X}_{2k-1} \quad \vec{\nabla} \psi\right) \quad (2.15)$$

La matriz M de la relación $\vec{X} = M^T \vec{X}'$ será por tanto:

$$M = \begin{bmatrix} \frac{1}{v_1} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{v_2} & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \frac{1}{v_{k-1}} & 0 \\ z_1 F & z_2 F & \cdots & z_{k-1} F & z_k F \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

Matriz que coincide con la matriz obtenida para el mismo sistema en ausencia de campos gravitatorios y centrífugos.

Los nuevos flujos serán por tanto los mismos que en el capítulo anterior :

$$\left(Y'\right)^T = \left(\frac{1}{v_1} \vec{j}_1 \quad \frac{1}{v_2} \vec{j}_2 \quad \cdots \quad \frac{1}{v_{k-1}} \vec{j}_{k-1} \quad \vec{i}\right) \quad (2.17)$$

Siendo las ecuaciones fenomenológicas :

$$k-1 \text{ Ecuaciones} \quad \frac{1}{V_i} \vec{j}_i = - \sum_{j=1}^k l_{ij} \vec{X}_{j+k} - l_{ik} \vec{\nabla} \psi \quad i=1\dots k-1; \quad (2.18)$$

$$1 \text{ Ecuación} \quad \vec{i} = - \sum_{j=1}^k l_{kj} \vec{X}_{j+k} - l_{kk} \vec{\nabla} \psi \quad (2.19)$$

Cumpliendo los coeficientes fenomenológicos las leyes de reciprocidad de Onsager:

$$l_{ij} = l_{ji} \quad \forall i, j=1\dots k; \quad (2.20)$$

Así como las relaciones (1.25).

A la vista de las ecuaciones fenomenológicas (2.18) y (2.19) los sistemas anteriormente descritos poseerán las siguientes propiedades en el equilibrio

$$\vec{\nabla} T = 0 \quad \text{Equilibrio térmico} \quad (2.21)$$

$$\vec{\nabla} P = \rho \gamma \vec{k} \quad \text{Equilibrio mecánico} \quad (2.22)$$

$$\vec{X}_{i+k} = 0 \quad \text{Equilibrio de distribución} \quad (2.23)$$

$$\vec{\nabla} \psi = 0 \quad \text{Equilibrio eléctrico} \quad (2.24)$$

Más adelante comentaremos con detalle los equilibrios de distribución y eléctrico. Veremos como el equilibrio de distribución se identifica con el equilibrio de sedimentación. Una vez establecido éste, el equilibrio eléctrico obliga a que la densidad de corriente eléctrica sea nula en todas las partes del sistema.

2.4 POTENCIAL ELECTRICO OBSERVABLE

En el apartado anterior hemos establecido las bases de una nueva formulación para sistemas sometidos a campos rotacionales o gravitacionales

cuyas fuerzas generalizadas son las fuerzas de arrastre correspondientes a los electrolitos más un gradiente de un potencial eléctrico. En el capítulo anterior el gradiente de dicho potencial era el medido por unos electrodos reversibles a la especie química k .

En este apartado abordaremos la siguiente cuestión:

¿ Qué significado físico tiene el potencial definido por la ecuación (2.8)?

Seguiremos los mismos pasos que en el primer capítulo. Allí analizábamos la reacción que tiene lugar en los electrodos :



Al igual que entonces asumimos un comportamiento reversible de dichos electrodos, es decir $\mu_x = \tilde{\mu}_k + z_k \tilde{\mu}_e$. Si desplazamos uno de estos electrodos en el interior del sistema, apreciaremos unos gradientes, $\vec{\nabla} \mu_x$, $\vec{\nabla} \tilde{\mu}_k$, $\vec{\nabla} \tilde{\mu}_e$, que se relacionan según

$$\vec{\nabla} \mu_x = \vec{\nabla} \tilde{\mu}_k + z_k \vec{\nabla} \tilde{\mu}_e \quad (2.26)$$

Si tenemos en cuenta que:

$$M_x = M_k + z_k M_e \quad (2.27)$$

Deduciremos que en presencia de campos gravitatorios o centrífugos se cumplirá la siguiente relación entre las fuerzas en los electrodos

$$\vec{X}_x = \vec{X}_k + z_k \vec{X}_e \quad (2.28)$$

Donde :

$$\vec{X}_x = \vec{\nabla} \mu_x - M_x \gamma \vec{k} \quad (2.29)$$

$$\vec{X}_e = \vec{\nabla} \tilde{\mu}_e - M_e \gamma \vec{k} \quad (2.30)$$

Si despejamos el gradiente de nuestro potencial de (2.8) con la ayuda de la ecuación (2.28) se obtiene

$$\vec{\nabla} \psi = \frac{1}{z_k F} \left\{ \vec{X}_x - z_k \vec{X}_e \right\} \quad (2.31)$$

Esta expresión jugará el mismo papel en este capítulo que la ecuación (1.10).

Hagamos primero un análisis de \vec{X}_x . Este vector nos viene determinado por la naturaleza de los electrodos. En la gran mayoría de ellos el componente X se encuentra en fase pura (p.e. Z_n en electrodos de Z_n , AgCl-Ag en electrodos de Ag/AgCl), su concentración no varía, luego

$$\vec{\nabla} \mu_x^c = 0 \quad (2.32)$$

Y por lo tanto

$$\vec{X}_x = \left(v_x - \frac{M_x}{\rho} \right) \vec{\nabla} P \quad (2.33)$$

Donde v_x es el volumen de un mol de la especie química x .

Para evaluar el vector \vec{X}_e recurrimos a la variable auxiliar E

$$E = \left(\tilde{\mu}_e - \frac{M_e}{\rho} P \right) \quad (2.34)$$

Las variables ρ y P hacen referencia a la disolución.

Inmediatamente vemos que se cumple

$$\vec{X}_e = \vec{\nabla} E \quad (2.35)$$

Para poder efectuar el análisis de $\vec{\nabla} E$ introducimos en la disolución electrodos reversibles a la especie iónica k , tal como muestra la Figura 2.1.

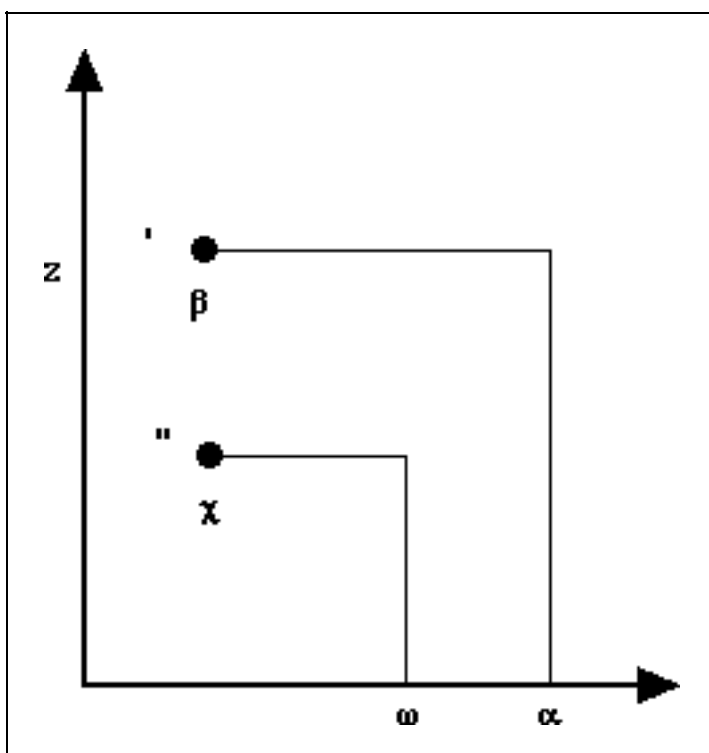


FIGURA 2.1 Las sondas β , χ están en equilibrio con los elementos de la disolución (') y (''). Los conductores metálicos α - β y χ - ω están aislados de la disolución. El potenciómetro está conectado a los terminales α y ω .

Analizaremos ahora la disolución, electrodos y conductores metálicos de la figura 2.1. Consideramos que los electrodos β y χ están separados una cantidad elemental dz . En la tabla 2.1 indicamos los subíndices que vamos a utilizar para designar a los diferentes elementos.

TABLA 2.1 Subíndices empleados para designar los elementos del circuito de los electrodos.

Elemento	Subíndice
$\omega-\chi$	1
$\chi-\beta$	2
$\beta-\alpha$	3
$\alpha-\omega$	4

Por ser E una variable de estado se cumplirá

$$dE_1 + dE_2 + dE_3 + dE_4 = 0 \quad (2.36)$$

Los conductores metálicos están en equilibrio ya que trabajamos con un potenciómetro. En ellos se cumple $\vec{X}_e = 0$ y por tanto

$$dE_i = 0 \quad i=1 \text{ y } 3; \quad (2.37)$$

En el elemento $\alpha-\omega$ tanto la posición z , como la presión no varían. Por tanto

$$dE_4 = -d\tilde{\mu}_e \quad (2.38)$$

$$dE_4 = Fd\phi \quad (2.39)$$

Donde ϕ es el potencial eléctrico medido en el potenciómetro.

De las ecuaciones (2.36)-(2.39) deducimos

$$dE_2 = -Fd\phi \quad (2.40)$$

$$\vec{k} dE_2 = \vec{\nabla} E dz \quad (2.41)$$

$$-F \vec{k} d\phi = \vec{\nabla} E dz \quad (2.42)$$

y por lo tanto deducimos que en el elemento diferencial de espacio limitado por las sondas de los electrodos

$$\vec{X}_e = -F \vec{\nabla} \phi \quad (2.43)$$

Cuando llevamos las ecuaciones (2.33) y (2.43) a (2.31) obtenemos la relación entre nuestra fuerza generalizada $\vec{\nabla} \psi$ y el gradiente de potencial eléctrico medido entre los terminales de los electrodos $\vec{\nabla} \phi$

$$\vec{\nabla} \psi = \frac{1}{z_k F} \left\{ v_x - \frac{M_x}{\rho} \right\} \vec{\nabla} P + \vec{\nabla} \phi \quad (2.44)$$

En la referencia [Ga 93] se llega a obtener una relación equivalente a (2.44) siguiendo un desarrollo ligeramente diferente. Dicha referencia utiliza como herramienta básica el potencial electroquímico del electrón. Divide la diferencia de potencial medida en los electrodos en tres contribuciones, la contribución de los terminales, la contribución de la interfase electrodo-disolución y la contribución de la disolución. El método seguido en la presente memoria guarda sin embargo mayor unidad con los desarrollos del capítulo anterior.

2.5 EQUILIBRIO DE SEDIMENTACION

Un sistema no en equilibrio sometido a campos gravitatorios o centrífugos constantes y aislado de otras interacciones (térmica, mecánica, eléctrica o másica) evoluciona hacia el equilibrio. Cumpliendo en ese estado todas las propiedades del equilibrio (equilibrio térmico, mecánico, de distribución y eléctrico). Ese estado recibe el nombre de equilibrio de

sedimentación. A continuación obtendremos la expresión teórica del potencial eléctrico ϕ cuando se ha alcanzado este equilibrio.

Ya que en dicho estado (denotado con el subíndice ∞) todos los flujos y las fuerzas se anulan, i.e. se cumplirá

$$\vec{\nabla} \psi_{\infty} = 0 \quad (2.45)$$

Es decir, que el gradiente del potencial observado en el potenciómetro valdrá en el equilibrio de sedimentación:

$$\vec{\nabla} \phi_{\infty} = -\frac{1}{z_k F} \left\{ v_x - \frac{M_x}{\rho} \right\} \vec{\nabla} P \quad (2.46)$$

En la ecuación anterior $\vec{\nabla} \phi_{\infty}$ expresa el efecto del campo de fuerzas sobre los electrodos. Depende de la naturaleza de los electrodos. Si introducimos la ecuación anterior en (2.44) se obtiene

$$\vec{\nabla} \psi = \vec{\nabla} \phi - \vec{\nabla} \phi_{\infty} \quad (2.47)$$

Esta ecuación nos permite comprender mejor el sentido físico del potencial $\vec{\nabla} \psi$. Este gradiente es el que medimos con el potenciómetro, $\vec{\nabla} \phi$, una vez que hayamos descontado el gradiente del potencial eléctrico $\vec{\nabla} \phi_{\infty}$, que el campo de fuerzas genera en los electrodos.

En la Tabla 2.2 damos los valores del gradiente del potencial eléctrico observado en equilibrio de sedimentación.

TABLA 2.2 Expresiones teóricas de $\vec{\nabla} \phi$ en el caso de equilibrio de sedimentación en presencia de un campo gravitatorio o un campo centrífugo. $\vec{\nabla} \mu_{I_2}^c$ es la parte del potencial químico de I_2 dependiente de la concentración.

Electrodo	$X_k^{z_k}$	$F \vec{\nabla} \phi_{\square}$
Zn	Zn^{2+}	$(M_{Zn}/\rho - \nu_{Zn}) \vec{\nabla} P / 2$
Ag, AgCl	Cl^-	$-(M_{Cl}/\rho - \nu_{AgCl} + \nu_{Ag}) \vec{\nabla} P$
Pt, I_2	I^-	$-\left\{ (M_{I_2}/\rho - \bar{\nu}_{I_2}) \vec{\nabla} P - \vec{\nabla} \mu_{I_2}^c \right\} / 2$
Ag	Ag^+	$(M_{Ag}/\rho - \nu_{Ag}) \vec{\nabla} P$

2.6 PILAS GRAVITACIONALES Y ROTACIONALES

Estas pilas tienen importancia desde el punto de vista práctico ya que han sido utilizadas ampliamente para calcular los números de transporte a partir de medidas de la fuerza electromotriz [Gr 42], [Ma 49], [Ma 52], [Ra 58].

Analizaremos como se podrían obtener los números de transporte a partir de medidas de la diferencia de potencial con unos electrodos reversibles a la especie química k en el instante inicial y cuando se alcanza el equilibrio de sedimentación.

Estos sistemas cumplen la condición de que la densidad de corriente eléctrica es nula en todas partes, es decir

$$0 = \sum_{i=1}^{k-1} I_{ki} \vec{X}_{i+k} + I_{kk} \vec{\nabla} \psi \quad (2.48)$$

La condición $\vec{i} = 0$ se alcanza fácilmente, basta con no introducir electrodos de trabajo.

De la definición de número de transporte reducido en referencia Hittorf

$$\tau_i \vec{i} = F \vec{j}_i \quad \text{cuando} \quad \vec{X}_{j+k} = 0 \quad \forall j = 1, 2, \dots, k-1 \quad i=1 \dots k-1; \quad (2.49)$$

se deduce la siguiente relación entre los coeficientes fenomenológicos y los números de transporte:

$$\tau_i = v_i F \frac{l_{ik}}{l_{kk}} \quad i=1 \dots k-1; \quad (2.50)$$

Si llevamos (2.50) a (2.48) obtenemos

$$F \vec{\nabla} \psi = - \sum_{i=1}^{k-1} \frac{\tau_i}{v_i} \vec{X}_{i+k} \quad (2.51)$$

Relación que juega el mismo papel que (1.31) para el caso de ausencia de campos gravitatorios y centrífugos.

En el instante inicial, cuando la concentración es uniforme se cumple

$$\left(\vec{\nabla} \mu_{i+k} \right)_0 = \bar{V}_{i+k} \vec{\nabla} P \quad (2.52)$$

Donde el subíndice cero nos indica el instante inicial

y por tanto la fuerza de arrastre eléctrica

$$F \vec{\nabla} \psi_0 = - \sum_{i=1}^{k-1} \frac{\tau_i}{v_i} \left(\bar{V}_{i+k} - \frac{M_{i+k}}{\rho} \right) \vec{\nabla} P \quad (2.53)$$

Particularizando para el instante inicial (2.47)

$$\vec{\nabla} \psi_0 = \vec{\nabla} \phi_0 - \vec{\nabla} \phi_\infty \quad (2.54)$$

deducimos con la ayuda de (2.46) la siguiente expresión para el gradiente del potencial eléctrico medido en los terminales en el instante inicial

$$F \vec{\nabla} \phi_0 = - \sum_{i=1}^{k-1} \frac{\tau_i}{\nu_i} \left(\bar{V}_{i+k} - \frac{M_{i+k}}{\rho} \right) \vec{\nabla} P - \frac{1}{z_k} \left(\nu_x - \frac{M_x}{\rho} \right) \vec{\nabla} P \quad (2.55)$$

En el caso de una disolución binaria

$$F \vec{\nabla} \phi_0 = \frac{\tau_1}{\nu_1} \left(\frac{M_3}{\rho} - \bar{V}_3 \right) \vec{\nabla} P - \frac{1}{z_2} \left(\nu_x - \frac{M_x}{\rho} \right) \vec{\nabla} P \quad (2.56)$$

Donde el índice 1, indica el ión no reversible a los electrodos y el índice 3 el electrolito. Se ha supuesto $\vec{\nabla} \mu_x^c = 0$.

Vamos ahora a obtener el gradiente del potencial eléctrico observado en el instante inicial para cuatro pilas diferentes. Los electrodos utilizados serán los descritos en la Tabla 2.2 .

TABLA 2.3 Características de las pilas rotacionales y gravitacionales estudiadas en el presente trabajo.

n°	Electrodo	X ^{Z_k}	Disolución
1	Zn	Zn ²⁺	H ₂ O + ZnCl ₂
2	Ag, AgCl	Cl ⁻	H ₂ O + KCl
3	Pt, I ₂	I ⁻	H ₂ O + KI + I ₂
4	Ag	Ag ⁺	AgNO ₃ + AgCl

Las pilas tercera y cuarta no se ajustan a las condiciones de trabajo estudiadas en el presente capítulo. A pesar de ello se puede seguir aplicando básicamente la formulación hasta aquí desarrollada si tenemos presente las puntualizaciones que damos a continuación.

En la tercera pila tenemos una disolución ternaria con tres componentes, (H₂O + IK + I₂). La función disipación tendrá pues un término más

$$\Psi = \vec{j}_{I^-} \cdot \vec{X}_{KI} + \vec{j}_{I_2} \cdot \vec{X}_{I_2} + \vec{i} \cdot \vec{\nabla} \psi \quad (2.57)$$

La cuarta pila es un sistema con dos electrolitos fundidos sin disolvente. En este trabajo hemos escogido como referencia Hittorf para los flujos el ión NO₃⁻. La función disipación tendría en este caso la misma forma que en una disolución binaria siendo las fuerzas generalizadas la fuerza debida a la sal fundida AgCl y nuestro potencial eléctrico.

TABLA 2.4 Expresiones teóricas de $\vec{\nabla} \phi$ en el instante inicial. $\vec{\nabla} \mu_{i+k}^c = 0$; $i = 1, 2, k-1$; para las pilas rotacionales y gravitacionales de la Tabla 2.3.

n°	$F \vec{\nabla} \phi_o$
1	$\left\{ M_{Zn} / \rho - \nu_{Zn} + \tau_{Cl^-} \left(M_{ZnCl_2} / \rho - \bar{V}_{ZnCl_2} \right) \right\} \vec{\nabla} P / 2$
2	$-\left\{ \left(M_{AgCl} - M_{Ag} \right) / \rho - \left(\nu_{AgCl} - \nu_{Ag} \right) - \tau_{K^+} \left(M_{KCl} / \rho - \bar{V}_{KCl} \right) \right\} \vec{\nabla} P$
3	$-\left\{ \left(M_{I_2} / \rho - \bar{V}_{I_2} \right) / 2 - \tau_{K^+} \left(M_{KI} / \rho - \bar{V}_{KI} \right) - \tau_{I_2} \left(M_{I_2} / \rho - \bar{V}_{I_2} \right) \right\} \vec{\nabla} P$
4	$\left\{ M_{Ag} / \rho - \nu_{Ag} + \tau_{Cl^-} \left(M_{AgCl} / \rho - \bar{V}_{AgCl} \right) \right\} \vec{\nabla} P$

Si comparamos las expresiones de la Tabla 2.4 con las de la bibliografía vemos que hay un buen acuerdo. Cabe destacar no obstante algunas diferencias. No nos aparecen en nuestras tablas la densidad de los terminales [Sh 61], [Ri 70] y [Ha 91]. En nuestro estudio no se han despreciado ni la masa ni el volumen molar del electrón [Mi 56]. Por último hay que resaltar sin embargo una diferencia importante en la cuarta pila [To 71].

Capítulo 3

Obtención del número de transporte en membranas asimétricas a partir de diferencias de potencial en el instante inicial

3.1 GENERALIDADES

3.1.1 Membranas asimétricas compuestas

Dada la diversidad de membranas es muy difícil encontrar una definición capaz de englobarlas a todas. Una definición que nos da una idea clara de la función de las membranas es la dada por Lonsdale [Lo 87] :

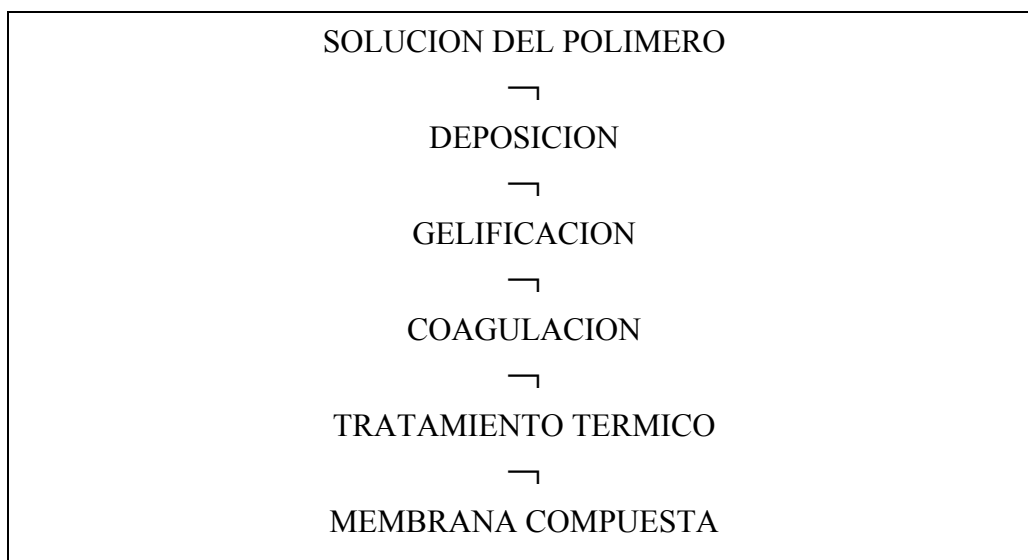
"Una membrana es una capa delgada, frecuentemente polimérica, que muestra permselectividad, siendo ésta la propiedad de una membrana que se caracteriza por exhibir una permeabilidad mayor a unas especies que a otras".

En la presente memoria hemos trabajado con membranas asimétricas fabricadas para ser utilizadas en procesos de ósmosis inversa. Estas membranas están formadas por una fina capa de polímero, sobre otra capa de mayor porosidad [Lo 89a]. Pueden ser de dos tipos integrales y compuestas. Las

primeras que se elaboraron fueron las integrales y se fabrican mediante el proceso de inversión de fase con formación de una capa ultrafina más densa sobre una capa microporosa. Las membranas compuestas tienen una capa ultrafina densa y una estructura microporosa sobre un material diferente, soporte. Gracias al soporte es posible reducir considerablemente la capa microporosa. Las membranas estudiadas en el presente trabajo han sido membranas asimétricas compuestas formadas por el método de inversión de fase. La inversión de fase se ha conseguido mediante la técnica de precipitación por inmersión.

3.1 .2 Membranas asimétricas compuestas formadas por inversión de fase

A continuación presentamos una breve descripción del proceso seguido para fabricar las membranas que hemos utilizado en nuestra parte experimental [Lo 89c].



Esquema del proceso seguido en la fabricación de membranas compuestas por inversión de fase.

El primer paso de este proceso es formar una solución homogénea del polímero, coloidón. A continuación esta solución se deposita sobre un soporte poroso. La función del soporte es proporcionar a la membrana mejores propiedades mecánicas. En el caso que nos ocupa, inversión por fase se necesitan soportes de alta porosidad, recomendándose poliamidas y poliéster [Lo 89b]. Después de introducir el polímero en el agente coagulante se elimina parte del disolvente mediante un proceso de evaporación. Una vez conseguido mediante este procedimiento una cierta gelación en el polímero se introduce éste en un agente precipitante del mismo. El coagulante más utilizado es el agua. Un factor muy importante es la temperatura del baño de coagulación puesto que tiene gran influencia en la densidad de las estructuras resultantes. Finalmente en algunos casos se someten las membranas a un tratamiento térmico para mejorar las propiedades selectivas.

3.1.3 Formulación de T.P.I en membranas

Vamos a continuación a aplicar la formulación desarrollada en el capítulo primero a la electrodifusión en membranas.

El sistema que vamos a estudiar está formado por una disolución de $k-1$ electrolitos fuertes con ión común y un componente que no se disocia, mayoritario, que consideramos como el disolvente, en el interior de una membrana, permeable a todos los componentes.

Durante todo este capítulo la notación empleada en los subíndices será la siguiente :

- | | |
|-------------------------|---|
| $1, \dots, k-1$ | Especies iónicas características de cada electrolito. |
| k | Especie iónica común en todos los electrolitos. |
| $k+1, k+i, \dots, 2k-1$ | Electrolitos con ión no común i e ión común k . |

2k Disolvente neutro.

Las condiciones de trabajo serán ausencia de campos gravitatorios o centrífugos, equilibrio térmico, $\vec{\nabla} T = 0$, equilibrio mecánico, $\vec{\nabla} P = 0$ y ausencia de equilibrio de distribución, $\vec{\nabla} \tilde{\mu}_i \neq 0 \quad i=1, \dots, k$.

Respecto a la disolución que empapa la membrana distinguiremos entre la vena central de los poros y la lateral, en contacto con la fase sólida de la membrana. Admitiremos que las concentraciones de las especies iónicas en la vena central cumplen

$$c_i = v_i c_{k+i} \quad i=1, \dots, k-1; \quad (3.1)$$

$$c_k = v_k^i c_{k+i} \quad i=1, \dots, k-1; \quad (3.2)$$

es decir, podemos considerarla como una disolución normal, como la que tenemos en los subsistemas masa en contacto con la membrana. Por lo tanto la carga eléctrica queda excluida de la vena central, en continuidad con las disoluciones masa con las que está en contacto. No imponemos las ecuaciones anteriores a la disolución que rodea esta vena central; la posible carga eléctrica de esta región lateral será un factor más de la interacción sobre la vena central, que quedará recogida en los valores de los coeficientes fenomenológicos.

La función disipación que estudia la producción de entropía en el sistema formado por la membrana más las disoluciones vendrá dada por

$$\Psi = - \sum_{i=1}^k \vec{j}_i^0 \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i - j_{2k}^0 \vec{\nabla} \mu_{2k} \quad (3.3)$$

Donde \vec{j}_i^0 son las densidades de los flujos de materia en el sistema de referencia membrana. Suponemos que trabajamos con una membrana previamente empapada, por lo que el sistema de referencia de la membrana coincide con el sistema de referencia de laboratorio.

Como estamos en ausencia de gradientes de presiones, podemos aplicar la ecuación de Gibbs-Duhem en la forma de la ecuación (1.4). Ecuación que nos relaciona los gradientes de todos potenciales químicos entre sí. Tendremos por tanto sólo k fuerzas generalizadas independientes. Cuando reescribimos con la ayuda de la ecuación de Gibbs-Duhem la función disipación en función de las k fuerzas generalizadas independientes, obtenemos

$$\Psi = - \sum_{i=1}^k \vec{j}_i \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i \quad (3.4)$$

En donde :

$$\vec{j}_i = \vec{j}_i^0 - \frac{c_i}{c_{2k}} \vec{j}_{2k}^0 \quad (3.5)$$

son las densidades de los flujos en referencia Hittorf. En esta referencia la densidad de flujo del disolvente es siempre cero :

$$\vec{j}_{2k} = 0 \quad (3.6)$$

Busquemos ahora la transformación de las fuerzas generalizadas que aparecen en (3.4) , los gradientes electroquímicos de las especies iónicas, en un nuevo conjunto de fuerzas generalizadas

$$\vec{\nabla} \mu_{k+1} \quad \vec{\nabla} \mu_{k+2} \quad \cdots \quad \vec{\nabla} \mu_{2k-1} \quad \vec{\nabla} \psi \quad (3.7)$$

Donde $\vec{\nabla} \mu_{i+k}$ $i = 1, \dots, k-1$; representa el potencial químico de los electrolitos en la vena central de los poros de la membrana.

y $\vec{\nabla} \psi$ es el potencial eléctrico definido por

$$\vec{\nabla} \psi = \frac{1}{z_k F} \vec{\nabla} \tilde{\mu}_k \quad (3.8)$$

Este potencial, no es más que el potencial eléctrico medido con unos electrodos reversibles a la especie iónica k , siendo por tanto un potencial eléctrico observable (OEP).

Detengámonos un momento a reflexionar sobre este potencial eléctrico. El sistema a estudiar se ha esquematizado en la Figura 3.1. En dicha figura, la membrana separa dos disoluciones de diferente concentración. Suponemos que las disoluciones masa están convenientemente agitadas a fin minimizar la polarización por concentración, que despreciaremos en nuestro modelo, y para que podamos considerar homogéneos ambos compartimentos. Los electrodos introducidos en cada uno de los subsistemas masa son reversibles a la especie iónica k .

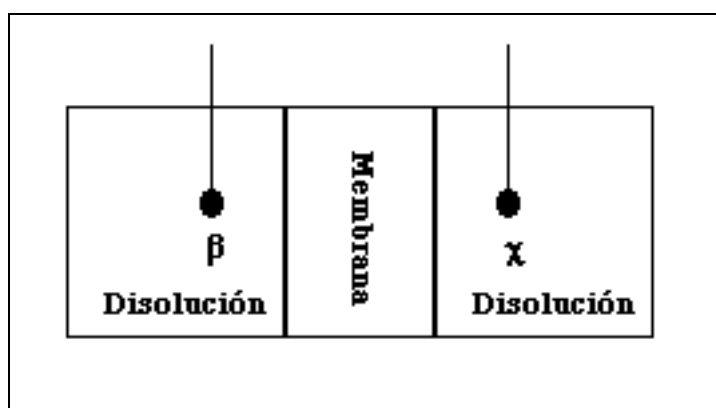


FIGURA 3.1 Sistema formado por una membrana entre dos disoluciones que tienen idénticos componentes

Al integrar la ecuación (3.8) obtenemos una relación entre el potencial que nosotros hemos definido y el potencial electroquímico.

$$\psi = \frac{1}{z_k} (\tilde{\mu}_k) + \text{cte} \quad (3.9)$$

Nuestro potencial eléctrico seguirá, pues, las evoluciones del potencial electroquímico.

En la Figura 3.2 mostramos el perfil de nuestro potencial eléctrico en el sistema de membrana. Suponemos que los electrodos no suministran al sistema una corriente eléctrica; por lo tanto el potencial eléctrico adquiere en cada subsistema un valor, cuya diferencia es medida por los electrodos. Los

potenciales electroquímicos de todas las especies iónicas en el interior de la membrana varían de un modo continuo. Del mismo modo, es decir, sin discontinuidades, variará también el potencial eléctrico observable.

En la Figura 3.3 mostramos el perfil del potencial eléctrico obtenido al descomponer el potencial electroquímico en un potencial químico y un potencial eléctrico no observables

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \psi^+ \quad i=1\dots k; \quad (3.10)$$

Las discontinuidades se producen en las interfases membrana-disolución (potencial Donnan) y en las interfases disolución-electrodos (potencial de Nernst).

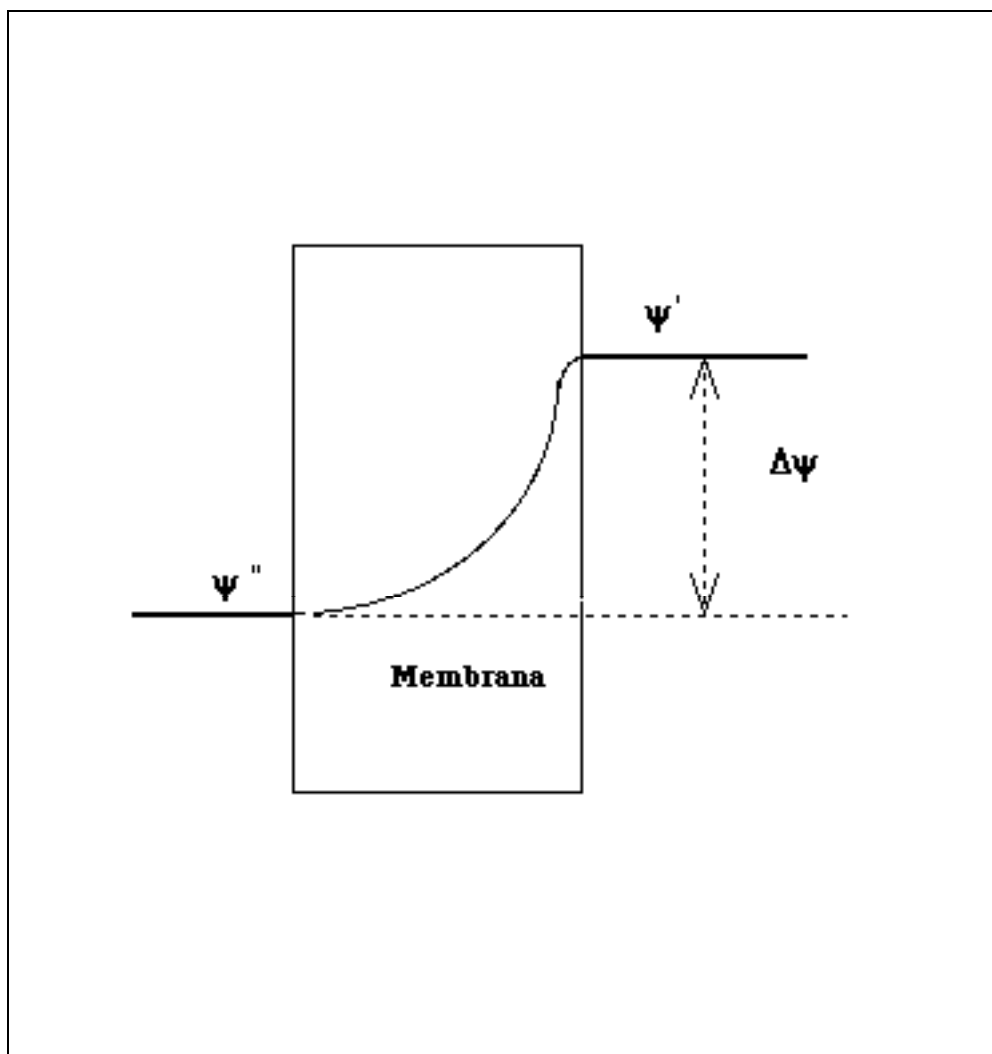


FIGURA 3.2 Gráfica de un perfil hipotético del potencial observable en una membrana.

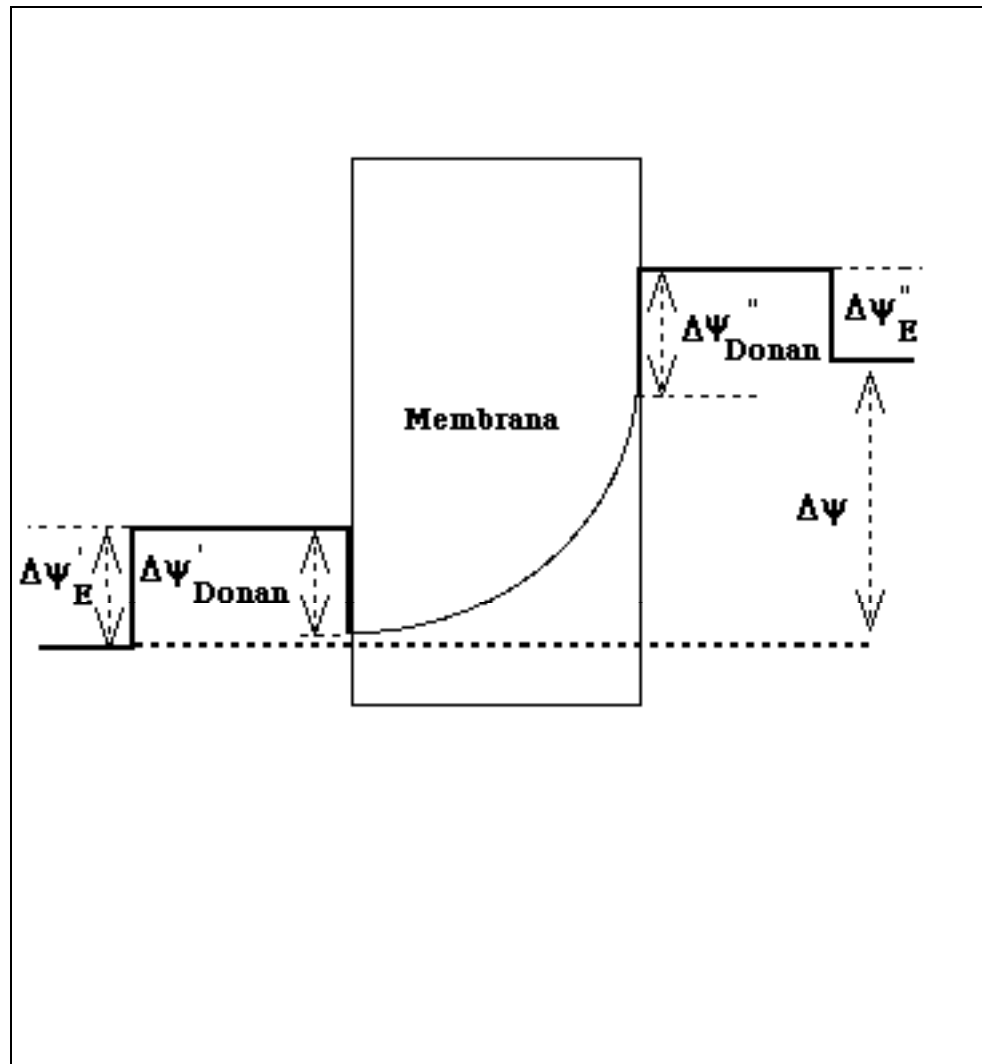


FIGURA 3.3 Gráfica de un perfil hipotético del potencial no observable en una membrana.

Después de haber analizado el sentido físico del potencial eléctrico vamos a obtener el conjunto de los nuevos flujos.

Para determinar el conjunto de flujos conjugados tenemos primero que obtener la matriz de transformación que nos relaciona las fuerzas generalizadas

viejas con las nuevas. Esta matriz ya se había calculado en el primer capítulo. Por tanto, tendremos que los nuevos flujos serán

$$\frac{1}{v_1} \vec{j}_1 \quad \frac{1}{v_2} \vec{j}_2 \quad \cdots \quad \frac{1}{v_{k-1}} \vec{j}_{k-1} \quad \vec{i} \quad (3.11)$$

y la función disipación adquiere la forma

$$\Psi = - \sum_{i=1}^{k-1} \frac{1}{v_i} \vec{j}_i \vec{\nabla} \mu_{i+k} - \vec{i} \vec{\nabla} \psi \quad (3.12)$$

Las k ecuaciones fenomenológicas del sistema membrana son

$$k-1 \text{ Ecuaciones} \quad \frac{1}{v_i} \vec{j}_i = - \sum_{j=1}^{k-1} l_{ij} \vec{\nabla} \mu_{j+k} - l_{ik} \vec{\nabla} \psi \quad i=1 \dots k-1; \quad (3.13)$$

$$1 \text{ Ecuación} \quad \vec{i} = - \sum_{j=1}^{k-1} l_{kj} \vec{\nabla} \mu_{j+k} - l_{kk} \vec{\nabla} \psi \quad (3.14)$$

Donde los coeficientes fenomenológicos cumplen las leyes de reciprocidad de Onsager.

Estas ecuaciones serán aplicadas tanto a la disolución masa como a la contenida en la vena central de los poros. En las disoluciones masa los coeficientes fenomenológicos tienen las propiedades de las variables intensivas, es decir, dependen del conjunto de variables $P, T, c_{k+1}, \dots, c_{2k-1}$. En las disoluciones contenidas en los poros tenemos que añadir una nueva variable independiente, la posición, que denotaremos por x y que recoge la interacción entre la membrana y la disolución. Admitiremos por tanto

$$l_{ij} = l_{ij}(T, P, c_{k+1}, \dots, c_{2k-1}, x) \quad i, j=1, \dots, k; \quad (3.15)$$

siendo x , la distancia en la dirección perpendicular de la membrana.

La necesidad de incluir la dependencia en x se ha mostrado útil para explicar el potencial de asimetría [Ga 92]. En caso contrario no desaparecerían las inconsistencias observadas [Kö 68], [Ka 74], [Ta 86].

3.1.4 Números de transporte en membranas a partir de medidas de diferencias de potencial en el instante inicial

En el apartado 3.1.3, por paralelismo con los capítulos anteriores se ha trabajado con k electrolitos fuertes con ión común. A partir de ahora vamos a restringirnos al caso que luego abordaremos experimentalmente, un sistema binario.

La notación que vamos a emplear será

El índice 1 corresponderá al ión no reversible a los electrodos.

El índice 2 corresponderá al ión reversible a los electrodos.

Y por último, el índice 3 corresponderá al electrolito.

En las condiciones del apartado anterior y en ausencia de electrodos de trabajo, densidad de corriente nula, al despejar el potencial de la última ecuación fenomenológica, obtenemos

$$\vec{\nabla} \psi = -\frac{l_{21}}{l_{22}} \vec{\nabla} \mu_3 \quad (3.16)$$

Vamos ahora a intentar expresar estos coeficientes en función de magnitudes experimentales.

Al igual que en el primer capítulo, en ausencia de gradientes del potencial electroquímico, el número de transporte nos vendrá dado por

$$\tau_1 \vec{i} = F \vec{j}_1 \quad (3.17)$$

y en esas condiciones al dividir las ecuaciones (3.13) y (3.14) obtenemos

$$\tau_1 = \frac{l_{12}}{l_{22}} v_1 F \quad (3.18)$$

Si aplicamos las leyes de reciprocidad de Onsager, podemos reescribir (3.16)

$$\vec{\nabla} \psi = -\frac{1}{v_1 F} \tau_1 \vec{\nabla} \mu_3 \quad (3.19)$$

Integramos ahora entre los extremos de la membrana, que denotamos con X_L y X_R , si hacemos la hipótesis de que la fuerza generalizada y el potencial son perpendiculares a la superficie de la membrana, llegamos a la expresión

$$\Delta \psi = - \int_{X_L}^{X_R} \frac{1}{v_1 F} \tau_1(x, c) \frac{\partial \mu_3}{\partial x} dx \quad (3.20)$$

Siendo x , la dirección perpendicular a la superficie de la membrana.

La misma expresión que hemos obtenido aquí directamente, se obtiene en [He 62] si sumamos los distintos potenciales no observables: los dos potenciales Nernstianos de las interfases electrodo-disolución, los dos potenciales de Donnan de las interfases membrana-disolución y el potencial de difusión a lo largo de la membrana. Parece pues innecesario dividir el potencial observable en potenciales no observables como se hace por ejemplo en la teoría TMS. Además de una mayor simplicidad y de tratar con cantidades accesibles a la medida, cuando trabajamos con el potencial observable, como ya se ha apuntado anteriormente, se evita el problema de la discontinuidad del potencial en las interfases.

Analicemos más detalladamente la expresión (3.20). En dicha expresión, el número de transporte depende, tanto del perfil de concentraciones, como de la posición, x . Para poder hacer la integral que nos aparece en (3.20)

deberíamos, por tanto conocer el perfil de concentraciones y el perfil de los números de transporte a lo largo de la membrana.

Es patente la dificultad de conocer ambos perfiles en el interior de la membrana. Esto nos ha llevado a plantearnos un objetivo más limitado: medir los números de transporte en cada uno de los extremos de la membrana.

Para alcanzar este objetivo seguiremos el siguiente método operativo. En primer lugar equilibramos la membrana con una disolución binaria, de un electrolito de concentración, c' . El perfil del potencial químico del soluto cuando se ha alcanzado el equilibrio corresponde al mostrado en la Figura 3.4

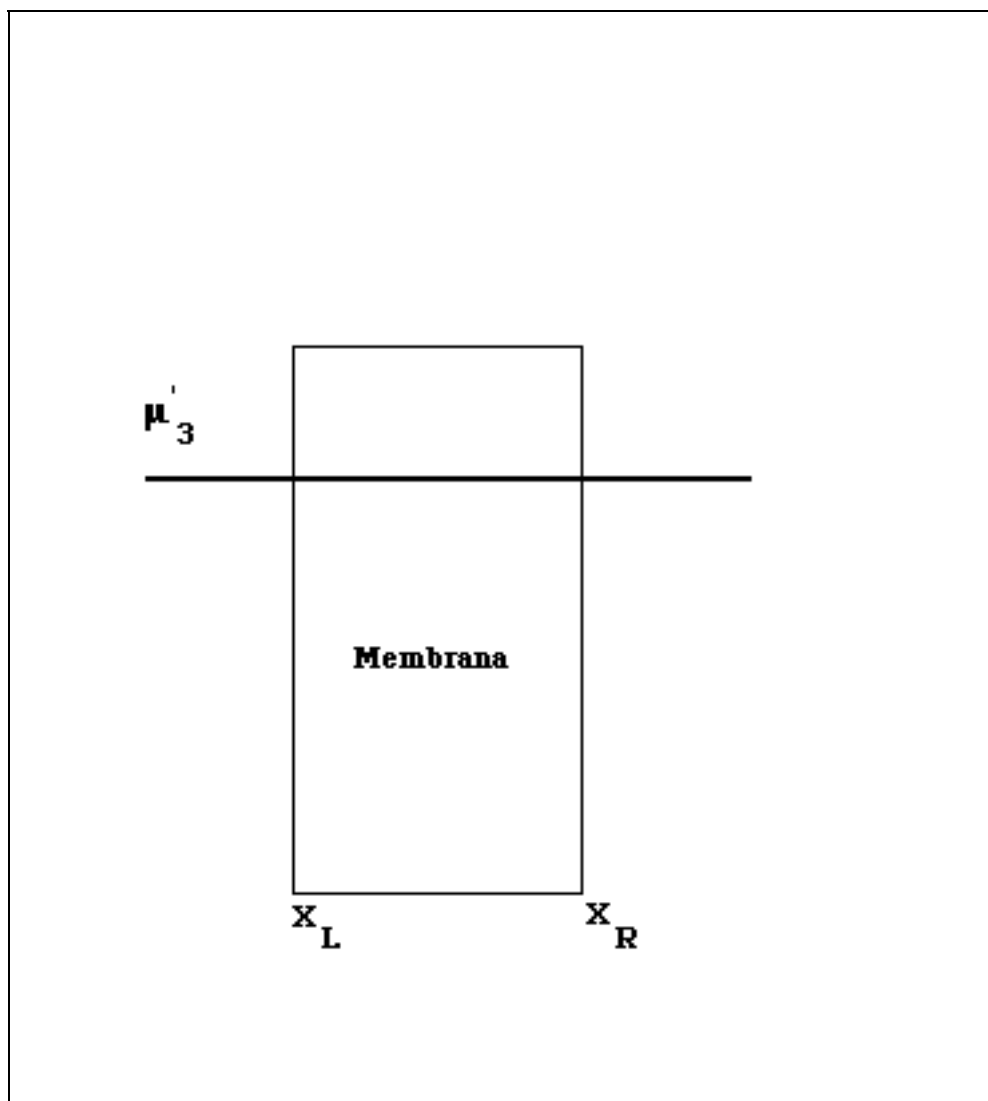


FIGURA 3.4 Perfil del potencial químico del soluto en equilibrio, cuando colocamos la membrana en contacto con dos disoluciones binarias de la misma concentración, una vez que ha alcanzado el equilibrio.

A continuación cambiamos la disolución en uno de los subsistemas, por ejemplo el derecho, por una disolución del mismo electrolito pero concentración c'' , $c'' < c'$.

En los instantes iniciales la difusión produce cambios sólo en una franja estrecha de la membrana. En consecuencia es de preveer que el perfil del potencial químico del soluto adquiera la forma dada en la Figura 3.5. En los electrodos, en esos instantes iniciales, mediremos una diferencia de potencial que denotaremos por $\Delta\psi_R$.

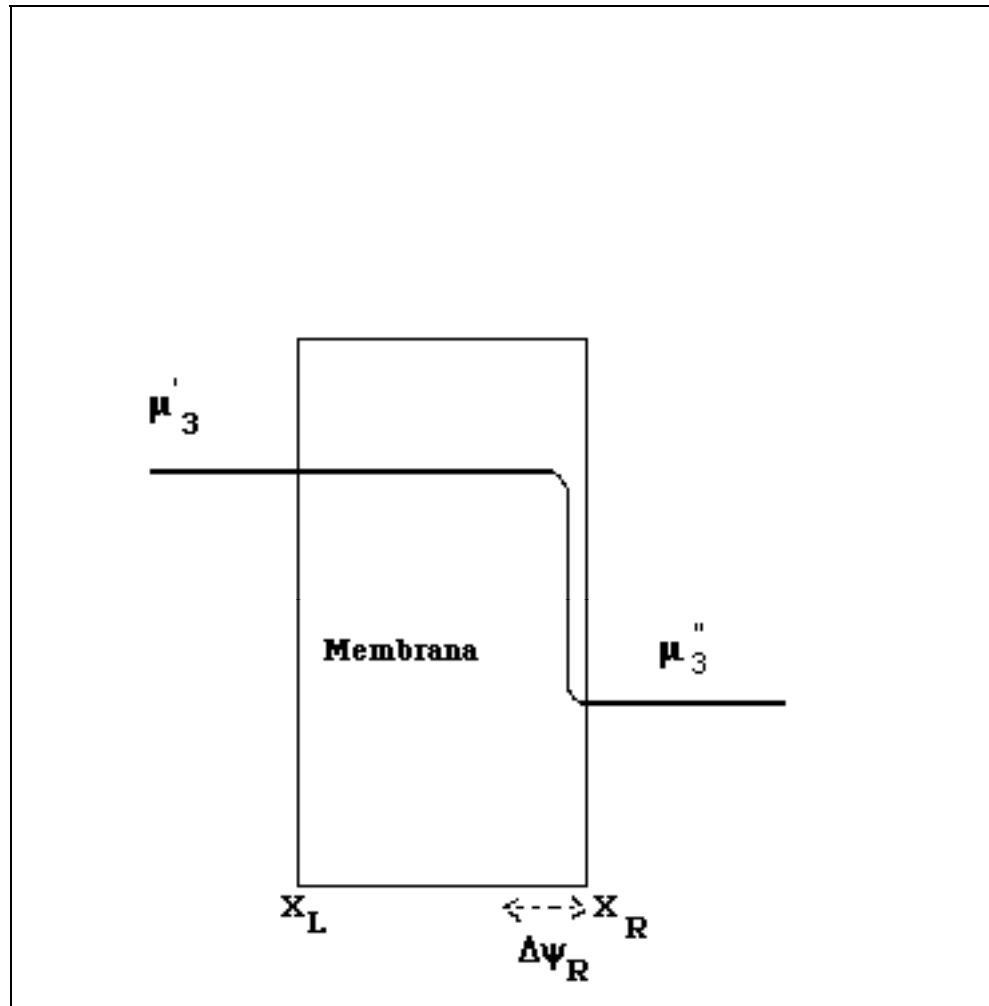


FIGURA 3.5 Perfil del potencial químico del soluto en el instante inicial en las medidas en la cara derecha

Si repetimos el proceso desde el equilibrio, cambiando la concentración del subsistema izquierdo, el perfil del potencial químico en los instantes

iniciales se corresponderá con el de la Figura 3.6. La diferencia de potencial observada en los instantes iniciales será denotada por, $\Delta\psi_L$.

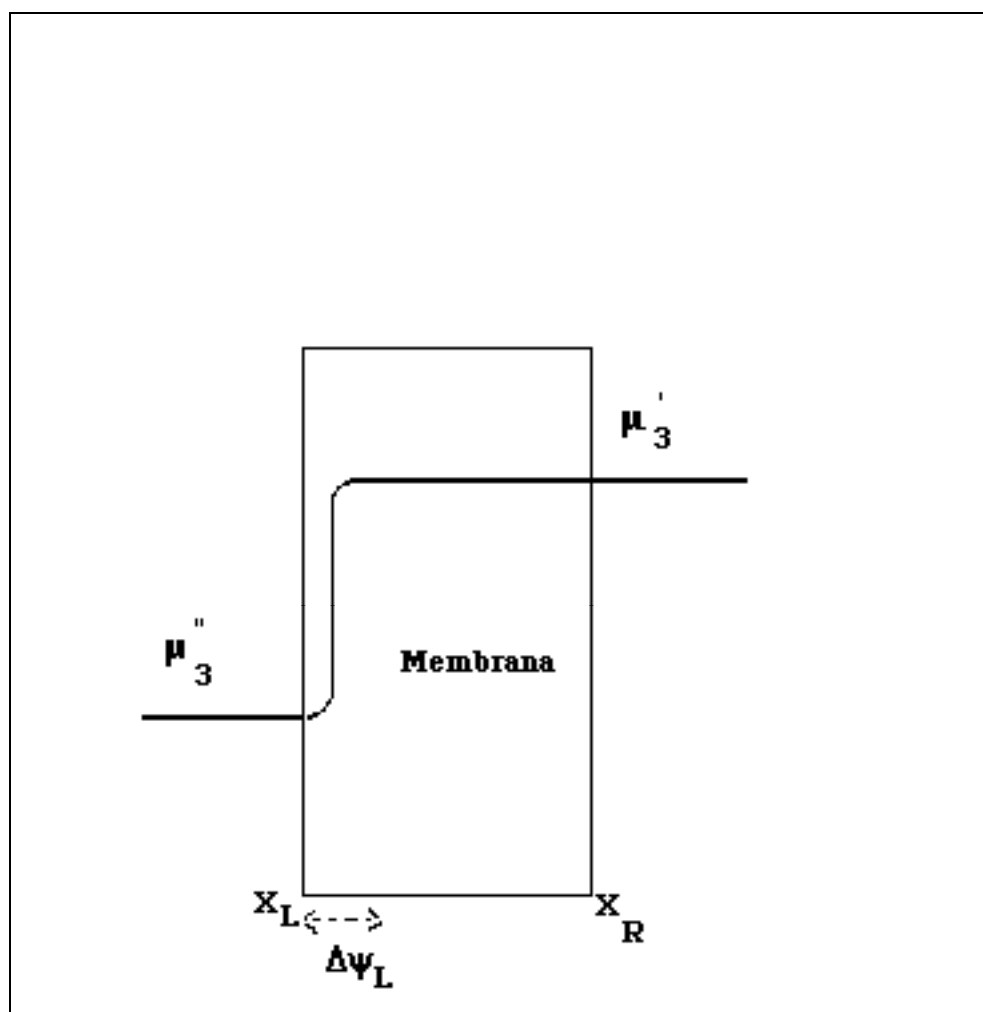


FIGURA 3.6 Perfil del potencial químico del soluto en el instante inicial en las medidas en la cara derecha.

Siendo $\Delta\psi_L$ la diferencia de potencial eléctrico medida en el instante inicial.

Estas diferencias de potencial eléctrico son consecuencias de las diferencias de potencial químico en la interfase en contacto con la disolución que hemos cambiado. Es decir debido al gradiente de potencial químico

(gradiente de concentraciones) en la zona inmediatamente adyacente a la disolución que se ha cambiado.

Si en las condiciones de las figuras 3.5 y 3.6 hacemos la aproximación de tomar el número de transporte constante en la zona donde se ha producido la difusión, podríamos sacar este fuera de la integral, obteniendo

$$\Delta\psi_R = \frac{-\tau_{IR} (\mu_3'' - \mu_3')}{v_1 F} \quad (3.21)$$

$$\Delta\psi_L = \frac{\tau_{IL} (\mu_3'' - \mu_3')}{v_1 F} \quad (3.22)$$

Dónde τ_{IR} y τ_{IL} , son los números de transporte de la especie iónica no reversible a los electrodos en las caras de la membrana en contacto con la disolución.

Las expresiones (3.21) y (3.22) nos permitirán alcanzar nuestro objetivo de calcular los números de transporte en ambas caras de la membrana, a partir de medidas de diferencias de potencial eléctrico en el instante inicial.

3.2 MATERIAL Y DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

3.2.1 Membranas

Las medidas de las diferencias de potencial eléctrico recogidas en esta memoria se llevaron a cabo con dos membranas asimétricas compuestas fabricadas en el departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universidad Politécnica de Valencia. El proceso de fabricación de ambas membranas fue el mismo, inversión de fase descrito en la sección 3.1.2, pero se utilizaron diferentes soportes y polímeros. Como polímeros se emplearon el acetato de celulosa y la polisulfona. El disolvente utilizado fue la dimetil

acetamida. La temperatura del baño de coagulación fue de 10 °C y el tiempo de inmersión 10 minutos. Como agente coagulante se empleó el agua.

Para la obtención de la membrana de acetato de celulosa el coloidón empleado fue una disolución de acetato de celulosa 25 % y dimetil acetamida. El soporte de la membrana era de poliéster de la casa comercial Freundenberg. La permeabilidad al aire del soporte era de $250 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 2 mbar de presión

Para la obtención de la membrana polisulfónica el coloidón empleado fue una disolución de polisulfona 10 % y dimetil acetamida. El soporte era de poliéster de la casa comercial Hollytex. La permeabilidad al aire del soporte era de $600 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 2 mbar de presión.

3.2.2 Electrodo y disoluciones

Los electrodos utilizados en los trabajos experimentales fueron electrodos Ag/AgCl, reversibles al ión cloro. Los dos electrodos tenían forma de espiral. Ambos electrodos fueron fabricados en laboratorio de Químico-Física y Electroquímica de la Universidad Técnica de Helsinki clorando plata pura. Cuando la asimetría de los electrodos era mayor que 0, 2mV se volvía clorar los electrodos utilizando una disolución 0, 1 molar de HCl y una corriente de $I=5 \text{ mA/cm}^2$.

Las disoluciones empleadas se elaboraron a partir de disoluciones para análisis de la casa Merck y agua purificada mediante un sistema Milli-Q de Millipore©.

3.2.3 Dispositivo experimental

Las medidas experimentales fueron llevadas a cabo en el laboratorio de Químico-Física y Electroquímica de la Universidad Técnica de Helsinki.

La celda empleada de la casa comercial Oxford electrodos modificada convenientemente, [Al 87], [Ma 90a]. La celda estaba sumergida en un vaso

termostatzado con un recirculador Haake D8-L. Los electrodos empleados se han descrito en el apartado anterior. Un electrodo se introducía en la celda de difusión y el otro electrodo se introducía en el vaso. El área efectiva de la membrana era de $0,95 \text{ cm}^2$.

La temperatura de trabajo $T=295,5 \text{ K}$

El voltímetro utilizado fue un Ph-metro de alta impedancia ($10^{14} \Omega$)

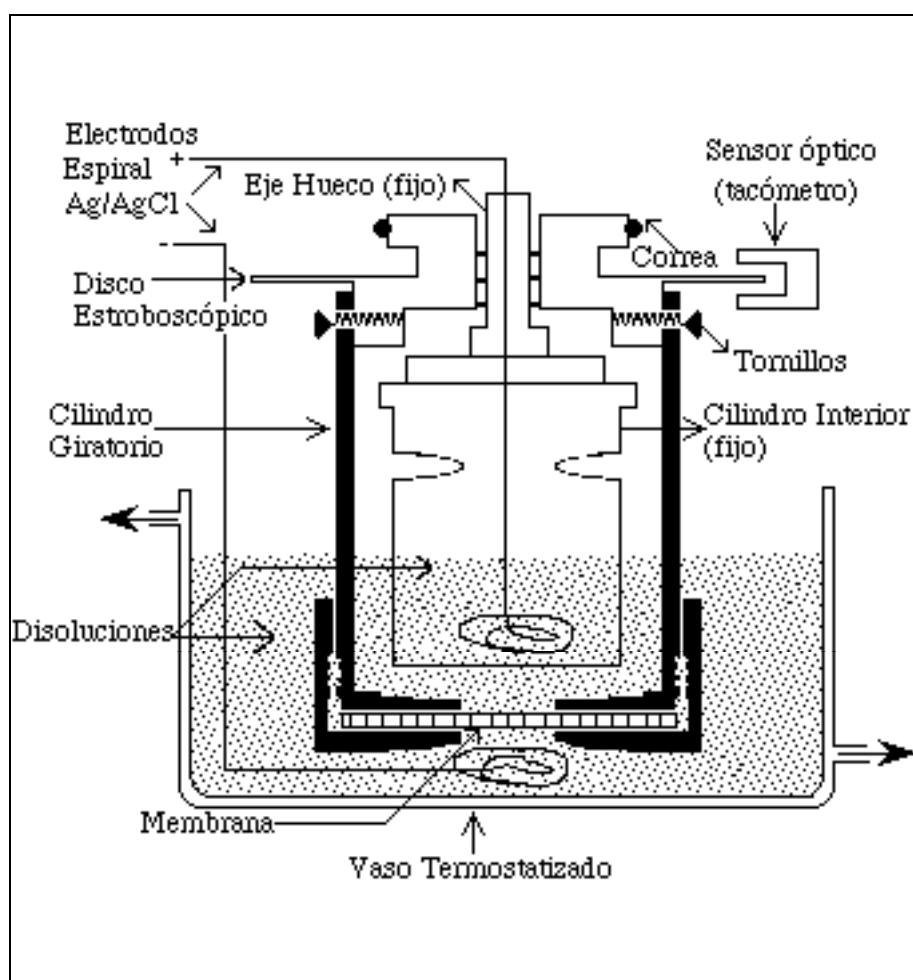


FIGURA 3.7 Esquema del dispositivo experimental

3.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este apartado presentamos los resultados experimentales obtenidos siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 3.1. Se equilibraba previamente la membrana con una disolución c' . Se cambiaba la concentración en un compartimento por una concentración menor, c'' , midiendo la diferencia de potencial en los instantes iniciales con un electrodo sumergido en cada uno de los compartimentos. Después de tomar medidas, se volvía a equilibrar la membrana con la disolución c' . Una vez alcanzado el equilibrio se cambiaba la disolución en el compartimento en contacto con la otra cara de la membrana.

Este proceso se ha repetido para diferentes concentraciones c'' y c' , pero manteniendo siempre constante la diferencia de concentraciones, $\Delta c = c' - c''$.

Puesto que tanto las concentraciones, las actividades y los coeficientes de actividad están referidos al electrolito prescindiremos del subíndice 3. Así mismo prescindiremos del subíndice 1 cuando nos refiramos a los números de transporte, entendiéndose que son los de la especie iónica no reversible a los electrodos.

Los datos que se dan a continuación son los del potencial eléctrico medido con los electrodos reversibles, inmediatamente después de cambiar la disolución en uno de los compartimentos. Se ha trabajado con diferencias de concentración $\Delta c = 0,02$, $0,04$, $0,002$, $0,004$ mol/l para la membrana polisulfónica y diferencias de concentración $\Delta c = 0,02$, $0,002$, $0,004$ mol/l para la membrana de acetato de celulosa. La notación $\Delta\psi_R$ se refiere a las medidas de la diferencia de potencial cuando se había cambiado la concentración en el compartimento en contacto con la cara de la membrana que denotábamos como cara derecha. Análogamente la notación $\Delta\psi_L$ se refiere a las medidas en las

que se cambiaba la concentración en el compartimento en contacto con la cara izquierda de la membrana.

Como se ha trabajado experimentalmente con concentraciones en referencia molar necesitamos las actividades en referencia molar para las concentraciones en las que se ha trabajado experimentalmente. Para conseguir este propósito, ajustamos en primer lugar, con coeficientes de actividad en referencia molal de la bibliografía en función de la concentración. Después con la ayuda de la expresión [Ne 90]

$$f = \gamma \frac{d_0}{d - M c} \quad (3.23)$$

Donde d_0 es la densidad del agua

M es la masa de un mol de cloruro sódico

d es la densidad de la disolución que ya se había ajustado en función de la concentración en el apartado 1.3

γ es el coeficiente de actividad en referencia molal del cloruro sódico

f es el coeficiente de actividad en referencia molar del cloruro sódico

se han calculado los coeficientes de actividad en referencia molar en función de la concentración molar.

Los datos de los coeficientes de las densidades y de los coeficientes de actividad en referencia molal del cloruro de sodio se han obtenido de las mismas referencias que en el apartado 1.3, [Ha 72] y [Go 77].

En la tabla 3.1 podemos ver los coeficientes de actividad para cada una de las concentraciones con las que se ha trabajado experimentalmente.

TABLA 3.1 Coeficientes de actividad en referencia molar, f , de las concentraciones utilizadas en el presente trabajo.

c (mol /l)	$\log \gamma$	γ	f
0,002	-0,0214	0,952	0,952
0,004	-0,0295	0,934	0,934
0,006	-0,0355	0,922	0,922
0,008	-0,0403	0,911	0,911
0,01	-0,0444	0,903	0,903
0,02	-0,0596	0,872	0,872
0,03	-0,0701	0,851	0,851
0,04	-0,0784	0,835	0,835
0,05	-0,852	0,822	0,823
0,06	-0,0911	0,811	0,812
0,07	-0,0963	0,801	0,802
0,08	-0,101	0,793	0,794
0,10	-0,109	0,779	0,780
0,12	-0,115	0,767	0,768

Los resultados experimentales se muestran en las tablas 3.2-3.8.

TABLA 3.2 Resultados experimentales de la diferencia de potencial en el instante inicial, membrana de acetato de celulosa, para una diferencia de concentración entre ambas caras de la membrana, $\Delta c=0,02$ mol/l.

c'' (mol /l)	f''	c' (mol /l)	f'	$\ln(a''/a')$	$\Delta\psi_R$ (mV)	$\Delta\psi_L$ (mV)
0,01	0,903	0,03	0,851	-1,039	20,5	-22,6
0,02	0,872	0,04	0,835	-0,650	13,1	-14,0
0,03	0,851	0,05	0,823	-0,477	9,5	-9,9
0,04	0,835	0,06	0,812	-0,378	6,8	-7,7
0,05	0,823	0,07	0,802	-0,311	5,6	-6,3
0,06	0,812	0,08	0,794	-0,266	4,6	-5,1

TABLA 3.3 Resultados experimentales de la diferencia de potencial en el instante inicial, membrana de acetato de celulosa, para una diferencia de concentración entre ambas caras de la membrana, $\Delta c=0,002$ mol/l.

c'' (mol /l)	f''	c' (mol /l)	f'	$\ln(a''/a')$	$\Delta\psi_R$ (mV)	$\Delta\psi_L$ (mV)
0,002	0,952	0,004	0,934	-0,674	14,3	-14,5
0,004	0,934	0,006	0,922	-0,393	9,0	-8,5
0,006	0,922	0,008	0,912	-0,277	6,0	-5,7
0,008	0,912	0,010	0,903	-0,213	4,2	-3,9

TABLA 3.4 Resultados experimentales de la diferencia de potencial en el instante inicial, membrana de acetato de celulosa, para una diferencia de concentración entre ambas caras de la membrana, $\Delta c=0,004$ mol/l.

c'' (mol /l)	f''	c' (mol /l)	f'	$\ln(a''/a')$	$\Delta\psi_R$ (mV)	$\Delta\psi_L$ (mV)
0,002	0,952	0,006	0,922	-1,066	25,9	-21,2
0,004	0,934	0,008	0,912	-0,669	13,3	-11,8
0,006	0,922	0,010	0,903	-0,490	9,8	-7,7

TABLA 3.5 Resultados experimentales de la diferencia de potencial en el instante inicial, membrana polisulfónica, para una diferencia de concentración entre ambas caras de la membrana, $\Delta c=0,02$ mol/l.

c'' (mol /l)	f''	c' (mol /l)	f'	$\ln(a''/a')$	$\Delta\psi_R$ (mV)	$\Delta\psi_L$ (mV)
0,01	0,903	0,03	0,851	-1,039	25,2	-23,1
0,02	0,872	0,04	0,835	-0,650	15,0	-14,2
0,04	0,835	0,06	0,812	-0,378	8,0	-7,5
0,05	0,823	0,07	0,802	-0,311	6,3	-6,0
0,06	0,812	0,08	0,794	-0,266	5,0	-4,8
0,08	0,794	0,10	0,780	-0,205	3,5	-3,1
0,10	0,780	0,12	0,768	-0,167	1,2	-1,0

TABLA 3.6 Resultados experimentales de la diferencia de potencial en el instante inicial, membrana polisulfónica, para una diferencia de concentración entre ambas caras de la membrana, $\Delta c=0,04$ mol/l.

c'' (mol /l)	f''	c' (mol /l)	f'	$\ln(a''/a')$	$\Delta\psi_R$ (mV)	$\Delta\psi_L$ (mV)
0,02	0,872	0,06	0,812	-1,027	22,9	-20,5
0,03	0,851	0,07	0,802	-0,788	16,2	-14,6
0,04	0,835	0,08	0,794	-0,642	12,2	-10,6
0,06	0,812	0,10	0,779	--0,469	8,5	-7,4
0,08	0,793	0,12	0,768	-0,374	5,0	-4,5

TABLA 3.7 Resultados experimentales de la diferencia de potencial en el instante inicial, membrana polisulfónica, para una diferencia de concentración entre ambas caras de la membrana $\Delta c=0,002$ mol/l.

c'' (mol /l)	f''	c' (mol /l)	f'	$\ln(a''/a')$	$\Delta\psi_R$ (mV)	$\Delta\psi_L$ (mV)
0,002	0,952	0,004	0,934	-0,674	15,2	-13,5
0,004	0,934	0,006	0,922	-0,393	8,4	-7,4
0,006	0,922	0,008	0,912	-0,277	5,8	-5,2
0,008	0,912	0,010	0,903	-0,213	4,3	-3,8

TABLA 3.8 Resultados experimentales de la diferencia de potencial en el instante inicial, membrana polisulfónica, para una diferencia de concentración entre ambas caras de la membrana, $\Delta c=0,004$ mol/l.

c'' (mol /l)	f''	c' (mol /l)	f'	$\ln(a''/a')$	$\Delta\psi_R$ (mV)	$\Delta\psi_L$ (mV)
0,002	0,952	0,006	0,922	-1,066	25,2	-22,0
0,004	0,934	0,008	0,912	-0,669	15,0	-14,0
0,006	0,922	0,010	0,903	-0,490	10,5	-9,8

Veamos a continuación las gráficas obtenidas al realizar la representación de las diferencias de potencial frente al cociente del logaritmo de las actividades.

En la totalidad de las gráficas se observa un comportamiento lineal. Para mayor claridad se incluyen al pie de cada gráfica los resultados obtenidos al realizar el ajuste por mínimos cuadrados.

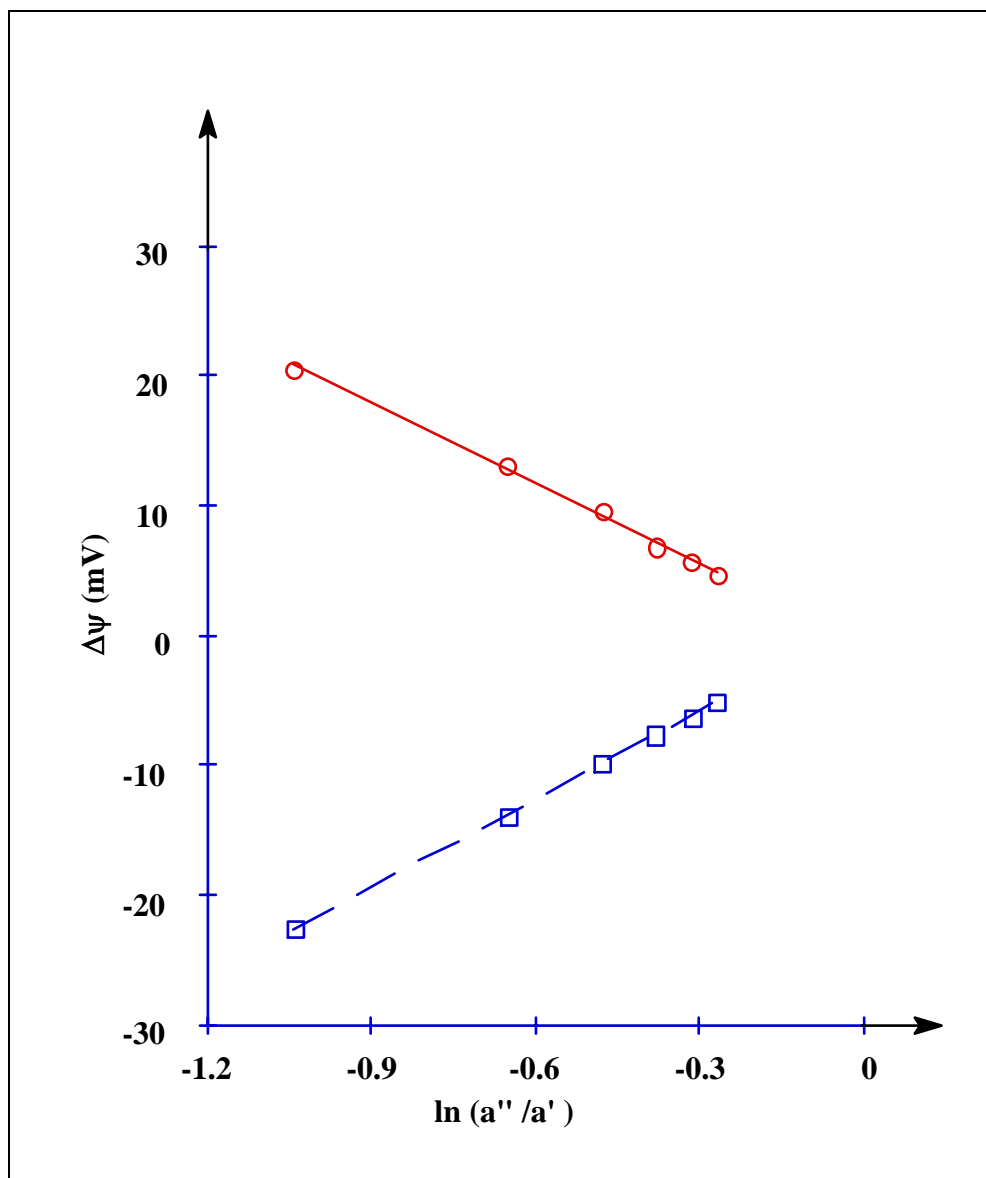


FIGURA 3.8 Medidas de la diferencia de potencial eléctrico observable en el instante inicial para la membrana de acetato de celulosa y diferencia de concentración, $\Delta c = 0,02$ mol/l.

O Diferencia de potencial para la cara derecha.

□ Diferencia de potencial para la cara izquierda.

$$\Delta\psi_R = -20,69 \ln(a''/a') - 0,74; \quad r = 0,99867$$

$$\Delta\psi_L = 22,58 \ln(a''/a') + 0,81; \quad r = 0,9999$$

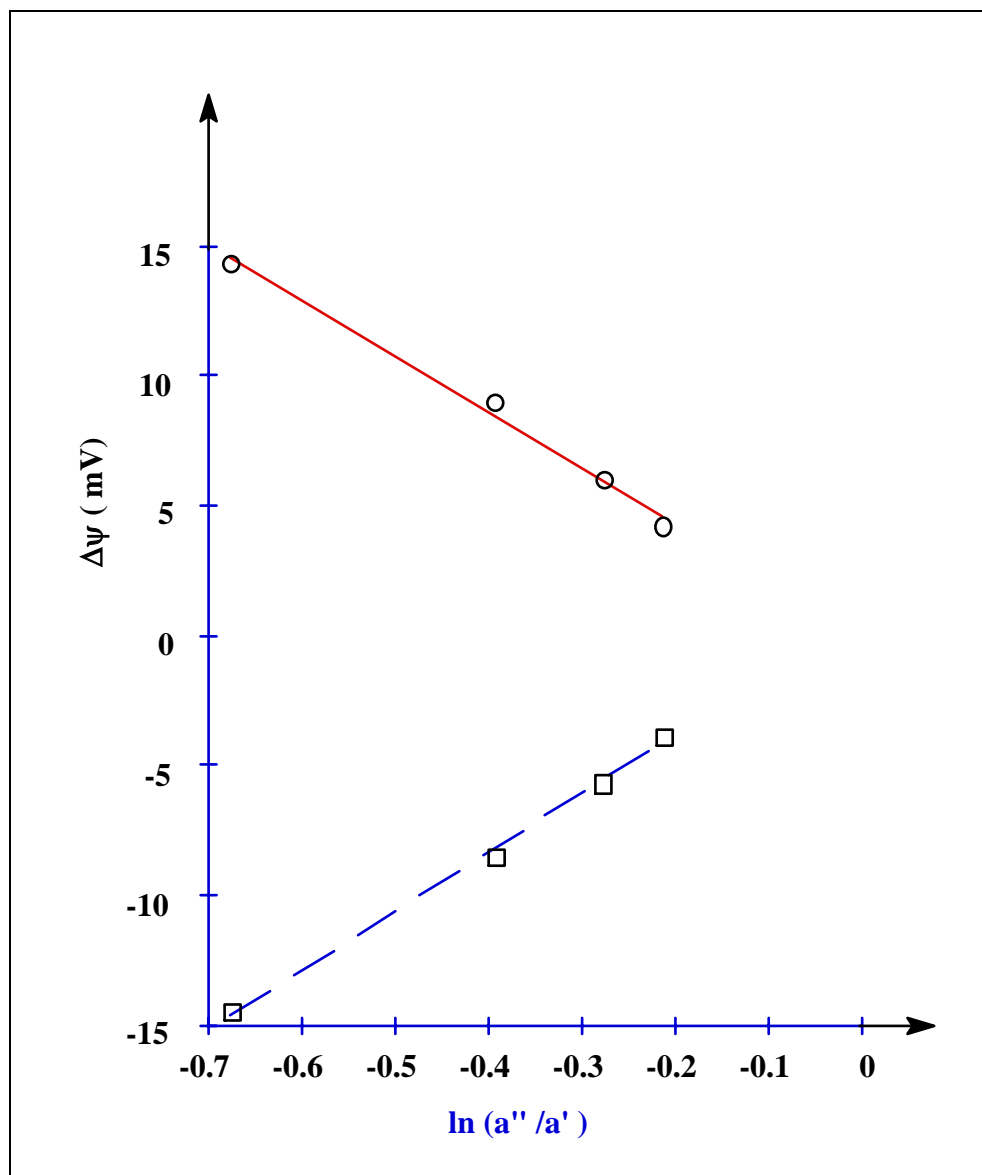


FIGURA 3.9 Medidas de la diferencia de potencial eléctrico observable en el instante inicial para la membrana de acetato de celulosa y diferencia de concentración, $\Delta c=0,002$ mol/l.

○ Diferencia de potencial para la cara derecha.

□ Diferencia de potencial para la cara izquierda.

$$\Delta\psi_R = -21,57 \ln(a''/a') - 0,02; \quad r=0,99572$$

$$\Delta\psi_L = 22,71 \ln(a''/a') + 0,69; \quad r=0,99873$$

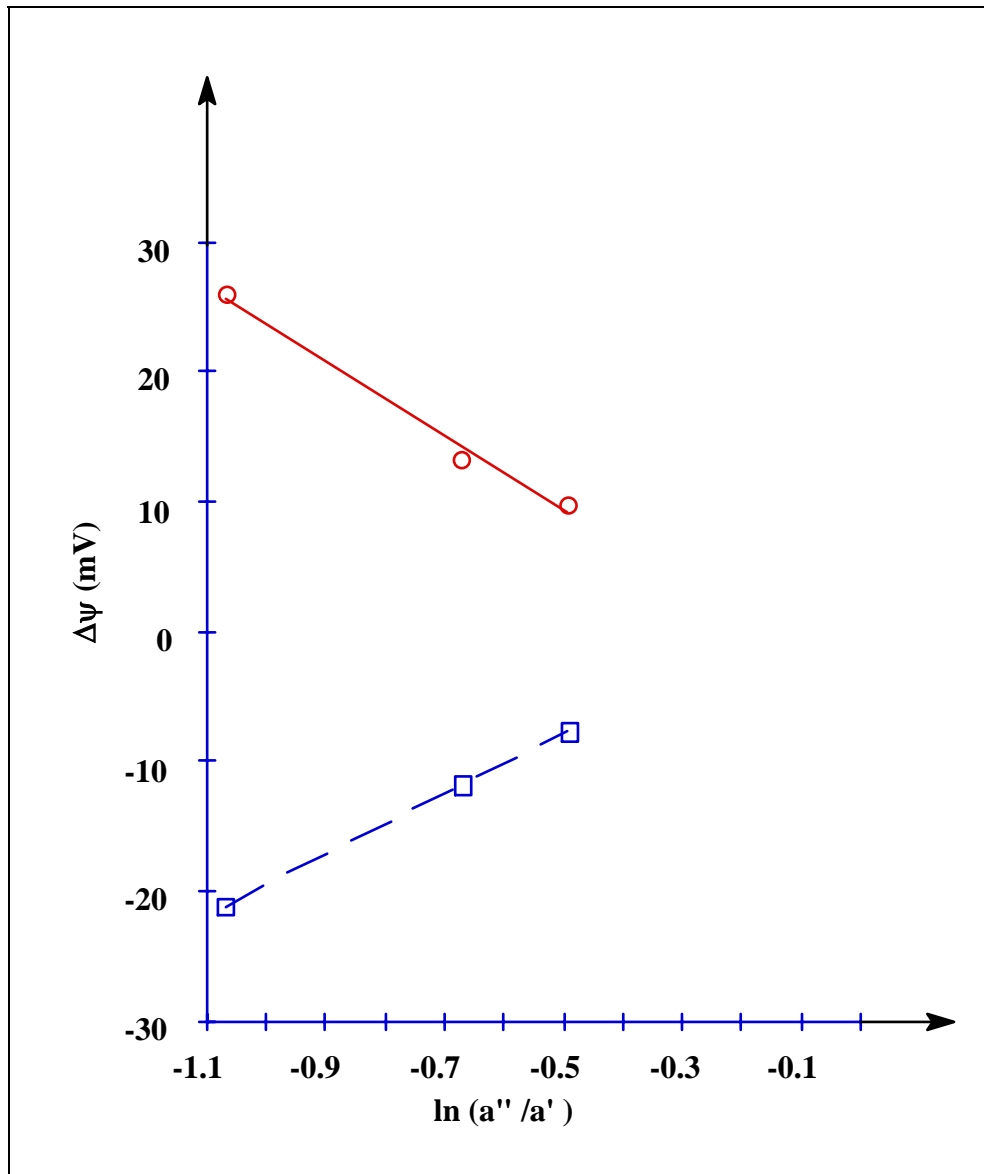


FIGURA 3.10 Medidas de la diferencia de potencial eléctrico observable en el instante inicial para la membrana de acetato de celulosa y diferencia de concentración $\Delta c = 0,004$ mol/l.

○ Diferencia de potencial para la cara derecha.

□ Diferencia de potencial para la cara izquierda.

$$\Delta\psi_R = -28,55 \ln(a''/a') - 4,85; \quad r = 0,99495$$

$$\Delta\psi_L = 23,46 \ln(a''/a') + 3,84; \quad r = 0,99997$$

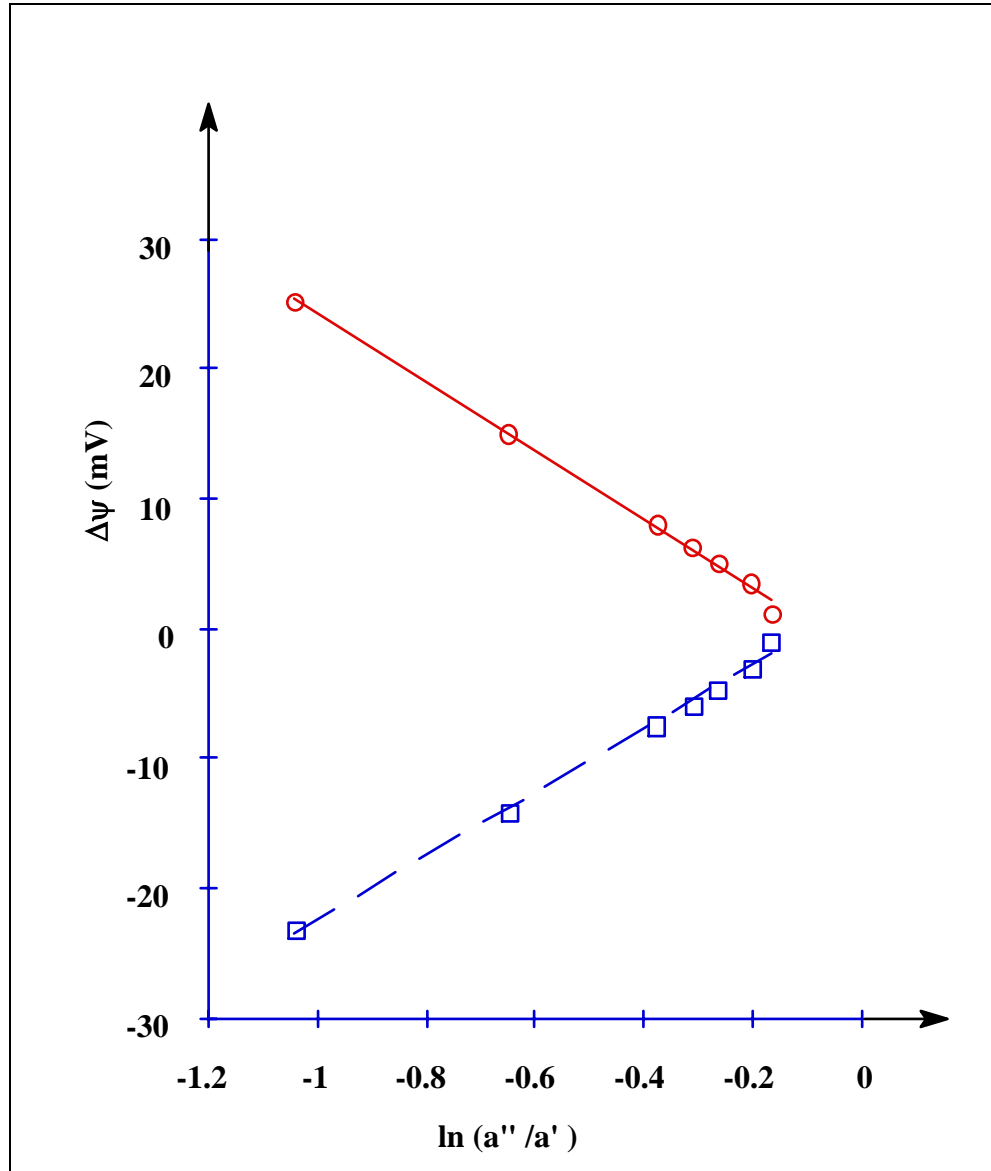


FIGURA 3.11 Medidas de la diferencia de potencial eléctrico observable en el instante inicial para la membrana polisulfónica y diferencia de concentración $\Delta c=0,02$ mol/l.

○ Diferencia de potencial para la cara derecha.

□ Diferencia de potencial para la cara izquierda.

$$\Delta\psi_R = -26,623 \ln(a''/a') - 4,63; \quad r=0,99845$$

$$\Delta\psi_L = 24,02 \ln(a''/a') + 4,35; \quad r=0,9984$$

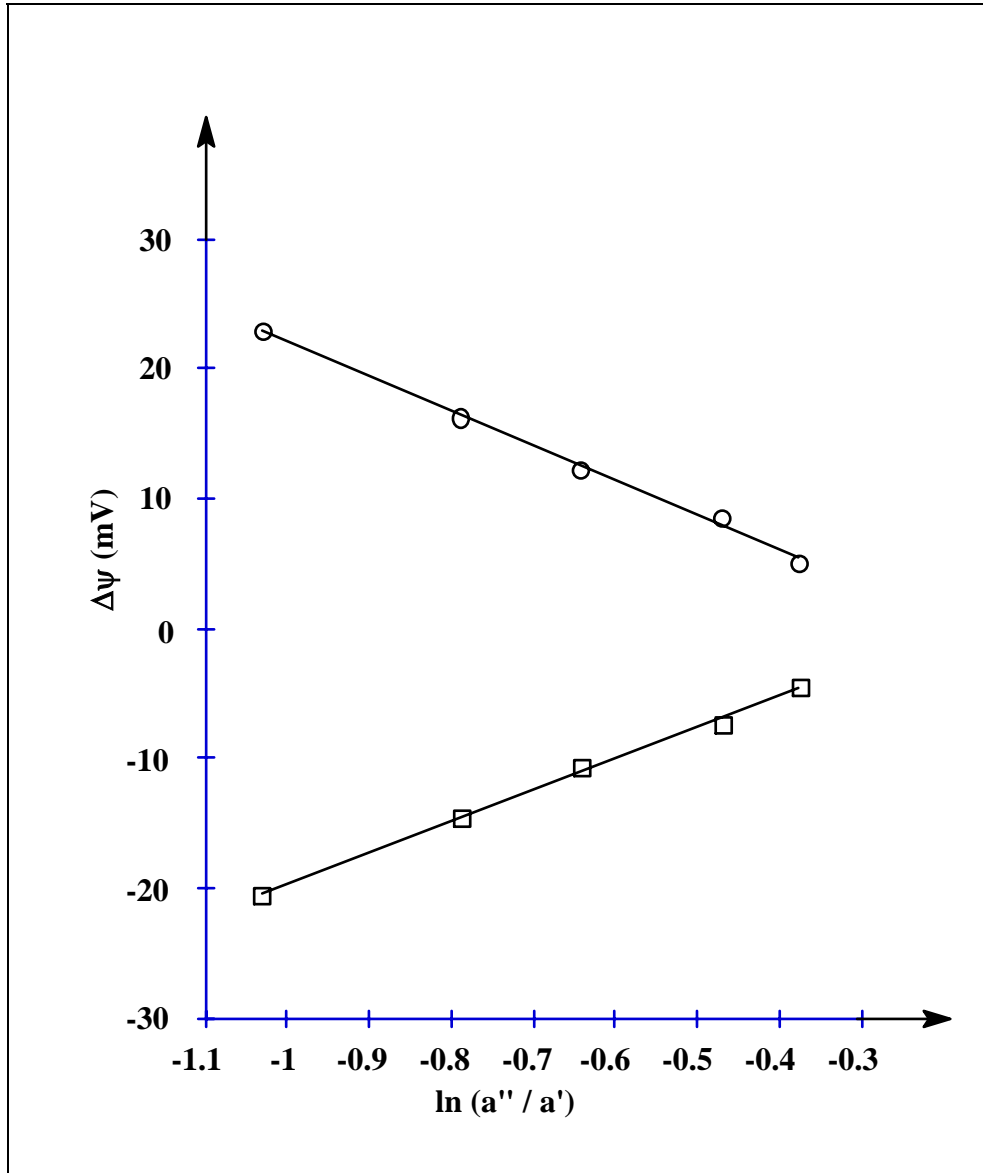


FIGURA 3.12 Medidas de la diferencia de potencial eléctrico observable en el instante inicial para la membrana polisulfónica y diferencia de concentración $\Delta c=0,04$ mol/l.

○ Diferencia de potencial para la cara derecha.

□ Diferencia de potencial para la cara izquierda.

$$\Delta\psi_R = -26,58 \ln(a''/a') - 2,29; \quad r=0,99846$$

$$\Delta\psi_L = 24,50 \ln(a''/a') + 2,03; \quad r=0,99755$$

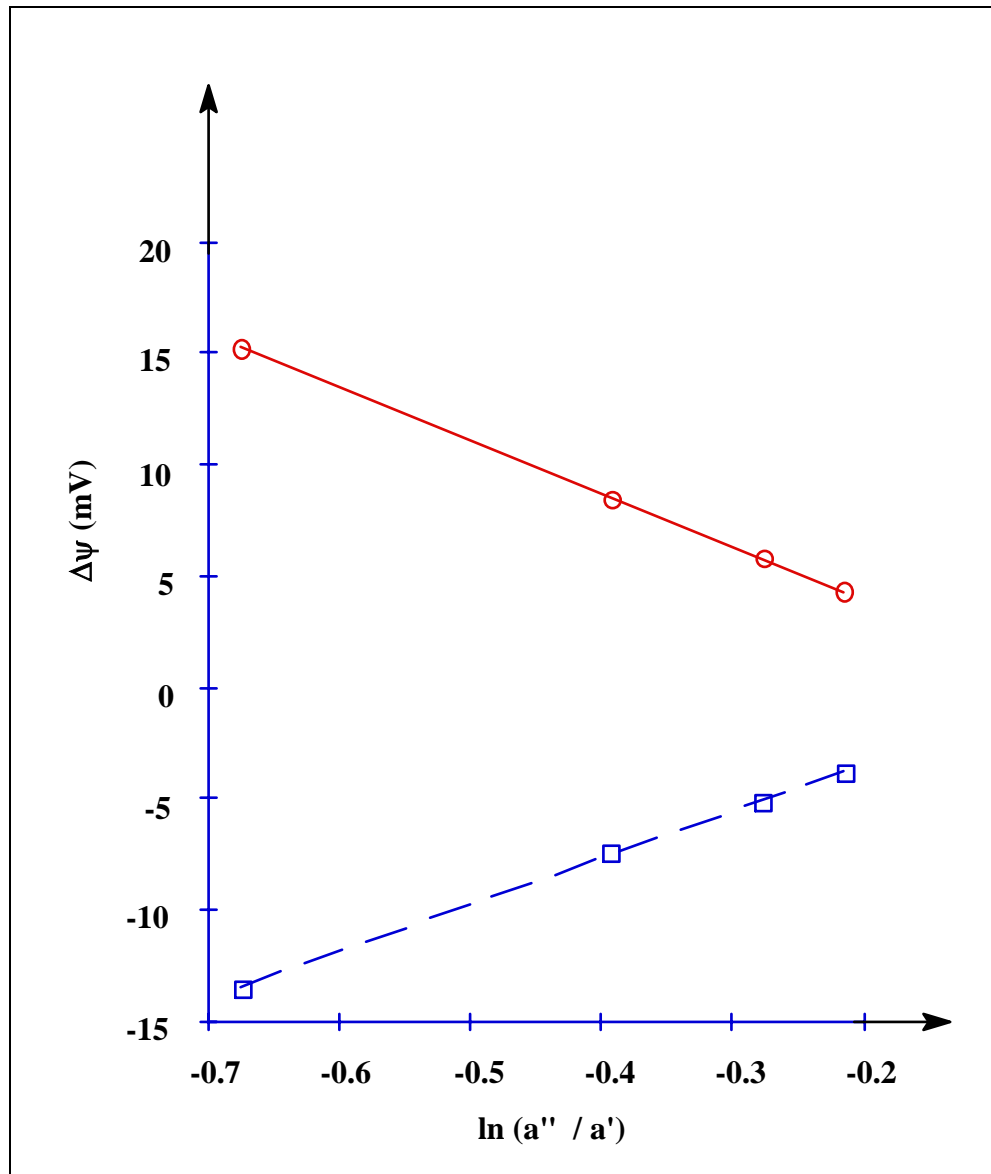


FIGURA 3.13 Medidas de la diferencia de potencial eléctrico observable en el instante inicial para la membrana polisulfónica y diferencia de concentración $\Delta c=0,002$ mol/l.

○ Diferencia de potencial para la cara derecha.

□ Diferencia de potencial para la cara izquierda.

$$\Delta\psi_R = -23,69 \ln(a''/a') - 0,80; \quad r=0,99991$$

$$\Delta\psi_L = 21,02 \ln(a''/a') + 0,71; \quad r=0,99973$$

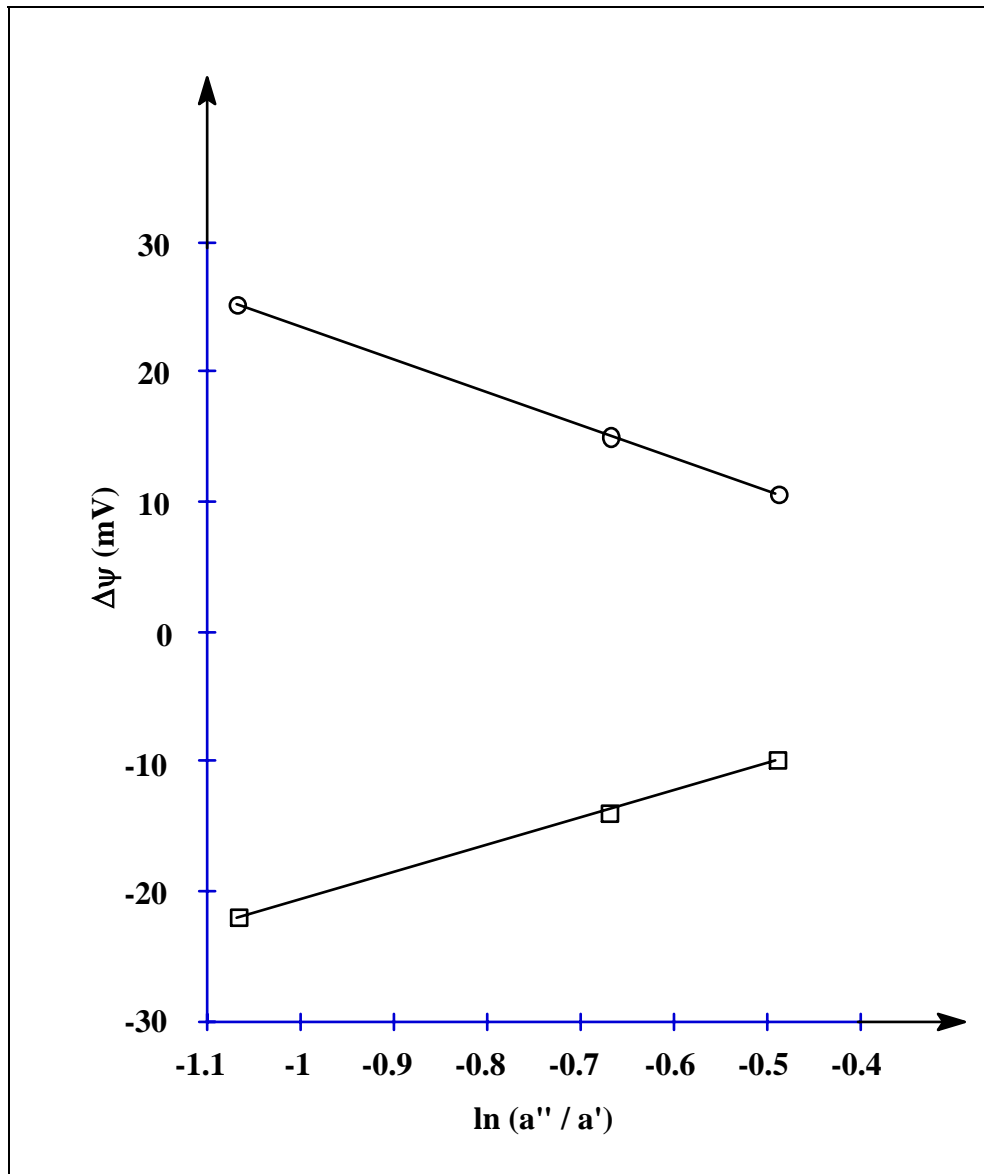


FIGURA 3.14 Medidas de la diferencia de potencial eléctrico observable en el instante inicial para la membrana polisulfónica y diferencia de concentración $\Delta c = 0,004$ mol/l.

○ Diferencia de potencial para la cara derecha.

□ Diferencia de potencial para la cara izquierda.

$$\Delta\psi_R = -25,53 \ln(a''/a') - 2,04; \quad r = 0,99999$$

$$\Delta\psi_L = 20,99 \ln(a''/a') + 0,31; \quad r = 0,99932$$

3.4 INTERPRETACION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.4.1 Modelo para calcular los números de transporte

Procedamos ahora a calcular los números de transporte de las dos caras en contacto con la disolución para cada membrana.

En los fundamentos teóricos del modelo utilizábamos la hipótesis de considerar los números de transporte constantes en la zona de difusión cuando trabajábamos tomando medidas de diferencias de potencial eléctrico en el instante inicial. El comportamiento teórico predicho por el modelo era

$$\left[\frac{F}{2RT} \right] \Delta\psi_R \approx -\tau_R \ln(a''/a') \quad (3.24)$$

$$\left[\frac{F}{2RT} \right] \Delta\psi_L \approx \tau_L \ln(a''/a') \quad (3.25)$$

Cuando hacíamos los ajustes de las medidas obtenidas se observaba en todos los casos un comportamiento lineal. Ahora bien, las extrapolaciones de dichas rectas no pasan por el origen. Sin embargo, la diferencia de potencial debería ser nula en el caso de que las disoluciones en ambos compartimentos fueran iguales, puesto que la membrana estaba equilibrada con anterioridad a esa concentración. Es previsible pues que en las proximidades del origen las rectas dejarán de ser lineales. Los resultados obtenidos sólo serán aplicables por tanto a la zona experimental no siendo extrapolables a todos los rangos de concentraciones, especialmente para disoluciones muy diluídas.

Puesto que de los ajustes que hemos realizado de las diferencias de potencial en función del del logaritmo neperiano del cociente de las actividades a ambos lados de la membrana hemos obtenido rectas que no pasan por el origen, la expresión teórica de las diferencias de potencial vendrá dada por:

$$\left[\frac{F}{2RT} \right] \Delta\psi_R \approx -\alpha_R \ln(a''/a') - \beta_R \quad (3.26)$$

$$[F/\{2RT\}]\Delta\psi_L \approx \alpha_L \ln(a''/a') + \beta_L \quad (3.27)$$

Donde $\alpha_R, \beta_R, \alpha_L, \beta_L > 0$

Que los ajustes sean lineales no significa que los números de transporte sean constantes para ambas caras de la membrana. En efecto, si despejamos el número de transporte de (3.24) y (3.25) con la ayuda de (3.26) y (3.27) obtenemos

$$\tau_R(a_{\text{media}}) = \alpha_R + \beta_R / \ln(a''/a') \quad (3.28)$$

$$\tau_L(a_{\text{media}}) = \alpha_L + \beta_L / \ln(a''/a') \quad (3.29)$$

Donde a_{media} es la actividad media de las concentraciones en ambas caras de la membrana :

$$a_{\text{media}} = \frac{a'' + a'}{2} \quad (3.30)$$

Se ha hecho la suposición en nuestro modelo que el número de transporte correspondería al número de transporte de la actividad media.

Una interpretación geométrica del problema la podemos ver en la figura siguiente

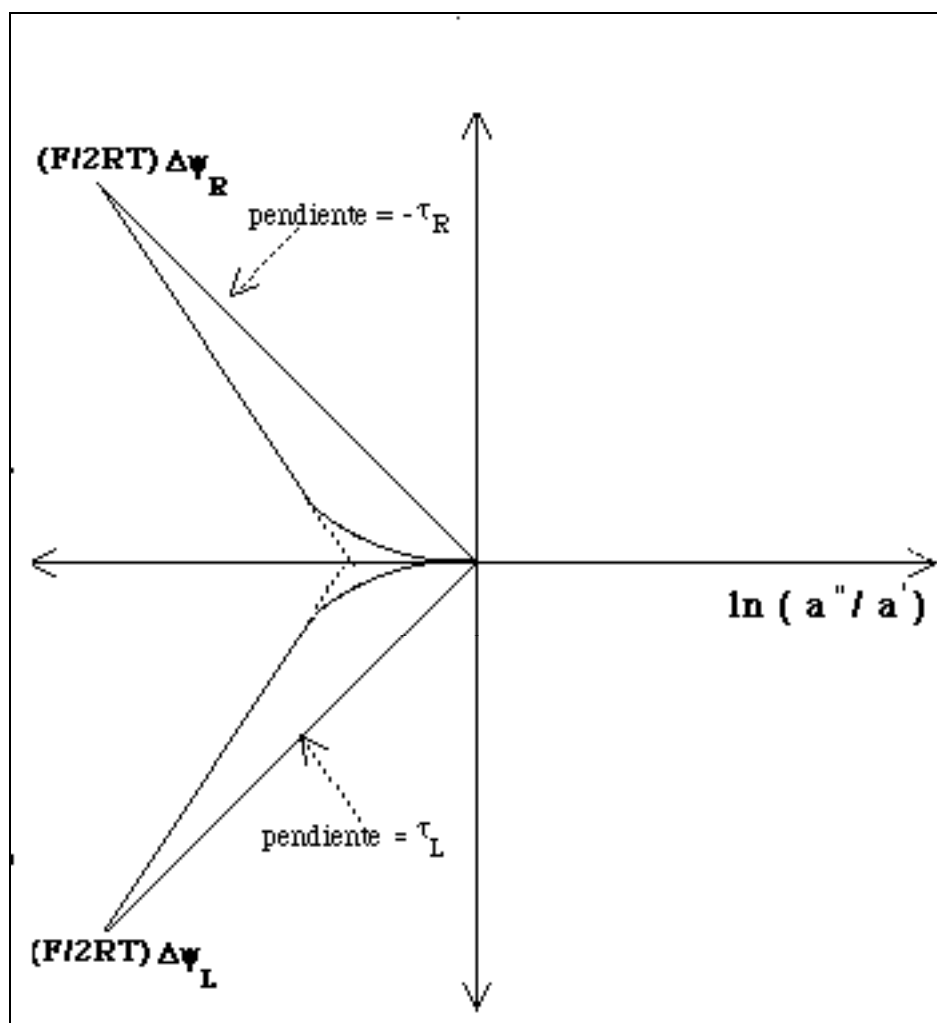


FIGURA 3.15 Construcción geométrica para la obtención de los números de transporte de la actividad media a partir de la representación de las diferencias de potencial en función de $\ln(a''/a')$.

3.4.2 Números de transporte obtenidos a partir de las medidas experimentales

En las tablas que se dan a continuación se pueden ver los valores de los números de transporte, calculados siguiendo el método expuesto anteriormente.

De la simple inspección de estas tablas vemos que los números de transporte calculados para las diferencias de concentración $\Delta c = 0,02 - 0,04$ mol/l en la membrana polisulfónica son perfectamente compatibles. Se observan sin embargo, incongruencias en las diferencias de concentración $\Delta c = 0,002 - 0,004$ mol/l tanto para la membrana de acetato de celulosa como para la membrana polisulfónica. Esto puede ser debido a que en dicho rango de concentraciones ya es importante la difusión del ión H^+ . Se hará un análisis más detallado de este problema en el apartado de discusión de los resultados experimentales obtenidos.

En las tablas 3.9-3.11 de los números de transporte se observa claramente una asimetría en los números de transporte en ambas caras de la membrana tanto para la membrana de acetato de celulosa como para la membrana polisulfónica.

TABLA 3.9 Números de transporte Na^+ , obtenidos para una membrana de acetato de celulosa y diferencia de concentración $\Delta c = 0,02 \text{ mol/l}$.

a_{media} (mol / l)	c_{media} (mol / l)	τ_R $\Delta c = 0,02$	τ_L $\Delta c = 0,02$	$\Delta\tau$ ($\tau_R - \tau_L$)
0,0173	0,02	0,393	0,429	-0,036
0,0254	0,03	0,384	0,419	-0,035
0,0333	0,04	0,376	0,410	-0,034
0,0411	0,05	0,368	0,402	-0,034
0,0486	0,06	0,360	0,393	-0,033
0,0561	0,07	0,352	0,384	-0,032

TABLA 3.10 Números de transporte Na^+ , obtenidos para membrana polisulfónica y diferencias de concentración, $\Delta c = 0,02$ y $\Delta c = 0,04$ mol/l.

a_{media} (mol / l)	c_{media} (mol / l)	τ_{R} $\Delta c=0,02$	τ_{L} $\Delta c=0,02$	τ_{R} $\Delta c=0,04$	τ_{L} $\Delta c=0,04$	$\Delta\tau$ ($\tau_{\text{R}}-\tau_{\text{L}}$)
0,0173	0,02	0,479	0,443			0,036
0,0254	0,03	0,453	0,420			0,033
0,0331	0,04			0,435	0,389	0,046
0,0408	0,05			0,408	0,364	0,044
0,0411	0,05	0,404	0,376			0,028
0,0485	0,06			0,382	0,339	0,043
0,0486	0,06	0,378	0,353			0,025
0,0561	0,07	0,353	0,331			0,022
0,0633	0,08			0,329	0,290	0,039
0,0708	0,09	0,304	0,287			0,017
0,0778	0,10			0,280	0,244	0,036
0,0851	0,11	0,254	0,243			0,011

TABLA 3.11 Inconsistencia en los números de transporte Na^+ , obtenidos para una membrana polisulfónica y diferencias de concentración, $\Delta c = 0,002$ y $\Delta c = 0,004$ mol/l.

a_{media} (mol / l)	c_{media} (mol / l)	τ_{R} $\Delta c = 0,002$	τ_{L} $\Delta c = 0,002$	τ_{R} $\Delta c = 0,004$	τ_{L} $\Delta c = 0,004$
0,00282	0,003	0,424	0,426		
0,00372	0,004			0,472	0,390
0,00463	0,005	0,423	0,412		
0,00552	0,006			0,419	0,348
0,00641	0,007	0,423	0,398		
0,00728	0,008			0,367	0,307
0,00816	0,009	0,422	0,383		

TABLA 3.12 Inconsistencia en los números de transporte Na^+ , obtenidos para una membrana polisulfónica y diferencias de concentración, $\Delta c = 0,002$ y $\Delta c = 0,004$ mol/l.

a_{media} (mol / l)	c_{media} (mol / l)	τ_{R} $\Delta c = 0,002$	τ_{L} $\Delta c = 0,002$	τ_{R} $\Delta c = 0,004$	τ_{L} $\Delta c = 0,004$
0,00282	0,003	0,442	0,392		
0,00372	0,004			0,464	0,407
0,00463	0,005	0,426	0,378		
0,00552	0,006			0,442	0,404
0,00641	0,007	0,409	0,363		
0,00728	0,008			0,420	0,400
0,00816	0,009	0,392	0,348		

Para estudiar el comportamiento de los números de transporte hemos hecho una representación gráfica de dichos valores frente a la actividad media. Tanto para la membrana de acetato de celulosa $\Delta c = 0,02$ mol/l, como para la membrana polisulfónica $\Delta c = 0,02 - 0,04$ mol/l las figuras obtenidas son líneas rectas.

Presentamos a continuación las gráficas obtenidas. Al igual que en las gráficas anteriores se ha optado por incluir el resultado de los ajustes al pie de página.

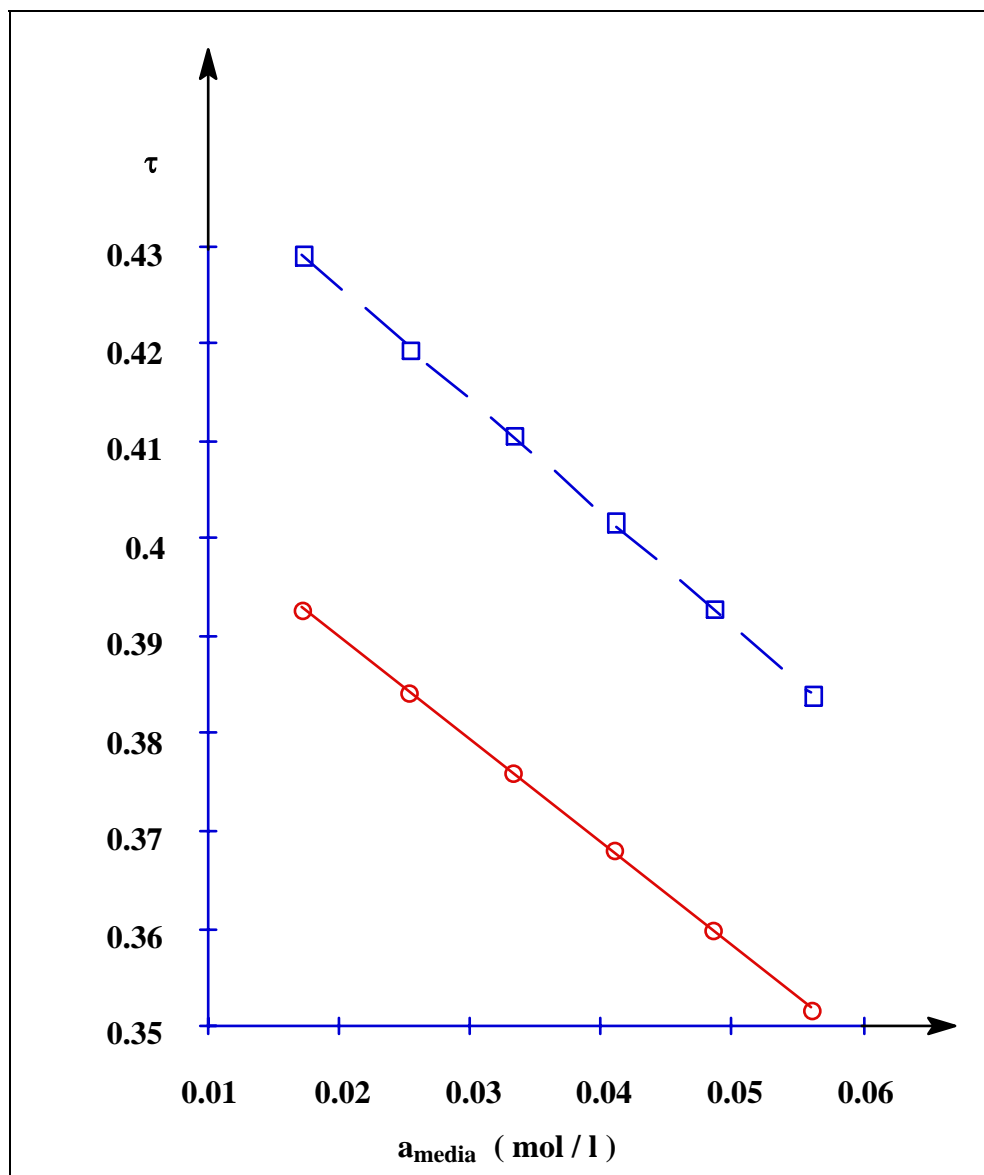


FIGURA 3.16 Variación lineal del número de transporte de Na^+ con la actividad media, para la membrana de acetato de celulosa y diferencia de concentración $\Delta c = 0,02$ mol/l.

○ Número de transporte para la cara derecha.

□ Número de transporte para la cara izquierda.

$$\tau_R(a_{media}) = 0,492 - 2,879 a_{media}; \quad r = 0,99993$$

$$\tau_L(a_{media}) = 0,536 - 3,238 a_{media}; \quad r = 0,99993$$

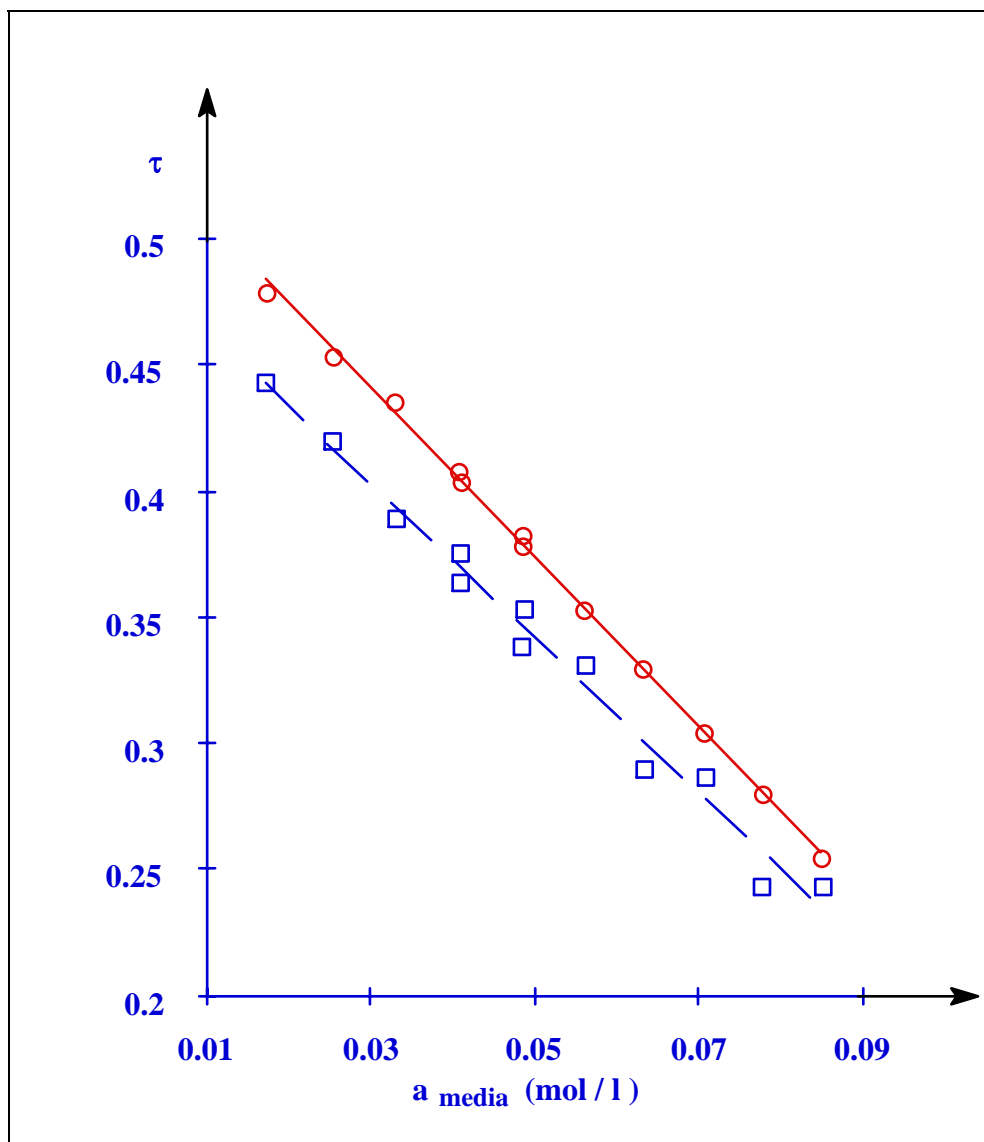


FIGURA 3.17 Variación lineal del número de transporte de Na^+ con la actividad media, para la membrana polisulfónica y diferencias de concentración $\Delta c = 0,02$ y $\Delta c = 0,04$ mol/l.

○ Número de transporte para la cara derecha.

□ Número de transporte para la cara izquierda.

$$\tau_R(a_{media}) = 0,541 - 2,351 a_{media}; \quad r = 0,99928$$

$$\tau_L(a_{media}) = 0,495 - 3,063 a_{media}; \quad r = 0,99179$$

3.4.3 Análisis variacional

Otra posible interpretación de nuestros datos experimentales la podríamos hacer mediante un análisis variacional. Para hacer este estudio partimos de (3.22), que corresponde a la cara izquierda de la membrana. La ecuación variacional a la que llegamos es

$$\left[\frac{F}{2RT} \right] \delta \Delta \psi_L = \tau_L(c'') \delta \ln a'' - \tau_L(c') \delta \ln a' \quad (3.31)$$

Donde

$$\delta \ln a = \left\{ \frac{\delta c}{c} \right\} + \left\{ \frac{\delta f}{f} \right\} \quad (3.32)$$

Si introducimos (3.32) en (3.31) teniendo presente que experimentalmente se ha trabajado siempre bajo la condición $\Delta c = \text{cte}$, es decir, $\delta c'' = \delta c'$ se obtiene

$$\left[\frac{F}{2RT} \right] \left[\frac{\partial \Delta \psi_L}{\partial c''} \right]_{\Delta c} = \tau_L(c'') \left[\frac{1}{c''} + \left\{ \frac{\partial \ln f}{\partial c} \right\}_{''} \right] - \tau_L(c') \left[\frac{1}{c'} + \left\{ \frac{\partial \ln f}{\partial c} \right\}_{'} \right] \quad (3.33)$$

Por otro lado de (3.32) se deduce

$$\left[\frac{\partial \ln(a''/a')}{\partial c''} \right]_{\Delta c} = \left[\frac{1}{c''} + \left\{ \frac{\partial \ln f}{\partial c} \right\}_{''} \right] - \left[\frac{1}{c'} + \left\{ \frac{\partial \ln f}{\partial c} \right\}_{'} \right] \quad (3.34)$$

Aplicando la regla de la cadena

$$\left[\frac{F}{2RT} \right] \left[\frac{\partial \Delta \psi_L}{\partial \ln(a''/a')} \right]_{\Delta c} = \frac{[C'' \tau_L(c'') - C' \tau_L(c')]}{[C'' - C']} \quad (3.35)$$

Donde C viene dada por la expresión

$$C = \left[\frac{1}{c} + \frac{\partial \ln f}{\partial c} \right] \quad (3.36)$$

Si hacemos el desarrollo en serie de la expresión (3.35), tanto para el numerador como para el denominador y simplificamos, llegamos a la expresión

$$\left[\frac{F}{2RT} \right] \left[\frac{\partial \Delta \psi_L}{\partial \ln(a''/a')} \right]_{\Delta c} \approx \tau_L(c'') - c'' \left\{ \frac{\partial \tau_L}{\partial c} \right\}_{c''} \text{Corr} \quad (3.37)$$

Donde Corr es un término corrector dado por

$$\text{Corr} = \left[1 + c'' \left\{ \frac{\partial \ln f}{\partial c} \right\}_{c''} \right] / \left[1 - c''^2 \left\{ \frac{\partial^2 \ln f}{\partial c^2} \right\}_{c''} \right] \quad (3.38)$$

Si hacemos la aproximación de tomar como 1 este término corrector, y tenemos en cuenta que la representación de la diferencia de potencial frente al logaritmo neperiano del cociente de las actividades tiene una pendiente constante α_L , obtenemos la siguiente ecuación diferencial

$$\tau_L(c'') - c'' \left\{ \frac{\partial \tau_L}{\partial c} \right\}_{c''} = \alpha_L \quad (3.39)$$

A partir de ella se predice un comportamiento lineal del número de transporte frente a la concentración

$$\tau_L(c'') = \alpha_L + \text{const}_L c'' \quad (3.40)$$

El mismo procedimiento se podría seguir para la cara derecha, partiendo de la expresión (3.21) en lugar de la (3.22).

Para ver si nuestros números de transporte cumplen el comportamiento predicho, hemos hecho la representación de los números de transporte a ambas caras de la membrana frente a la concentración media, figuras 3.18 y 3.19

En ambas figuras se aprecia que el perfil del número de transporte con la concentración es el predicho por el análisis experimental. Este hecho nos confirma en la validez de nuestro modelo teórico.

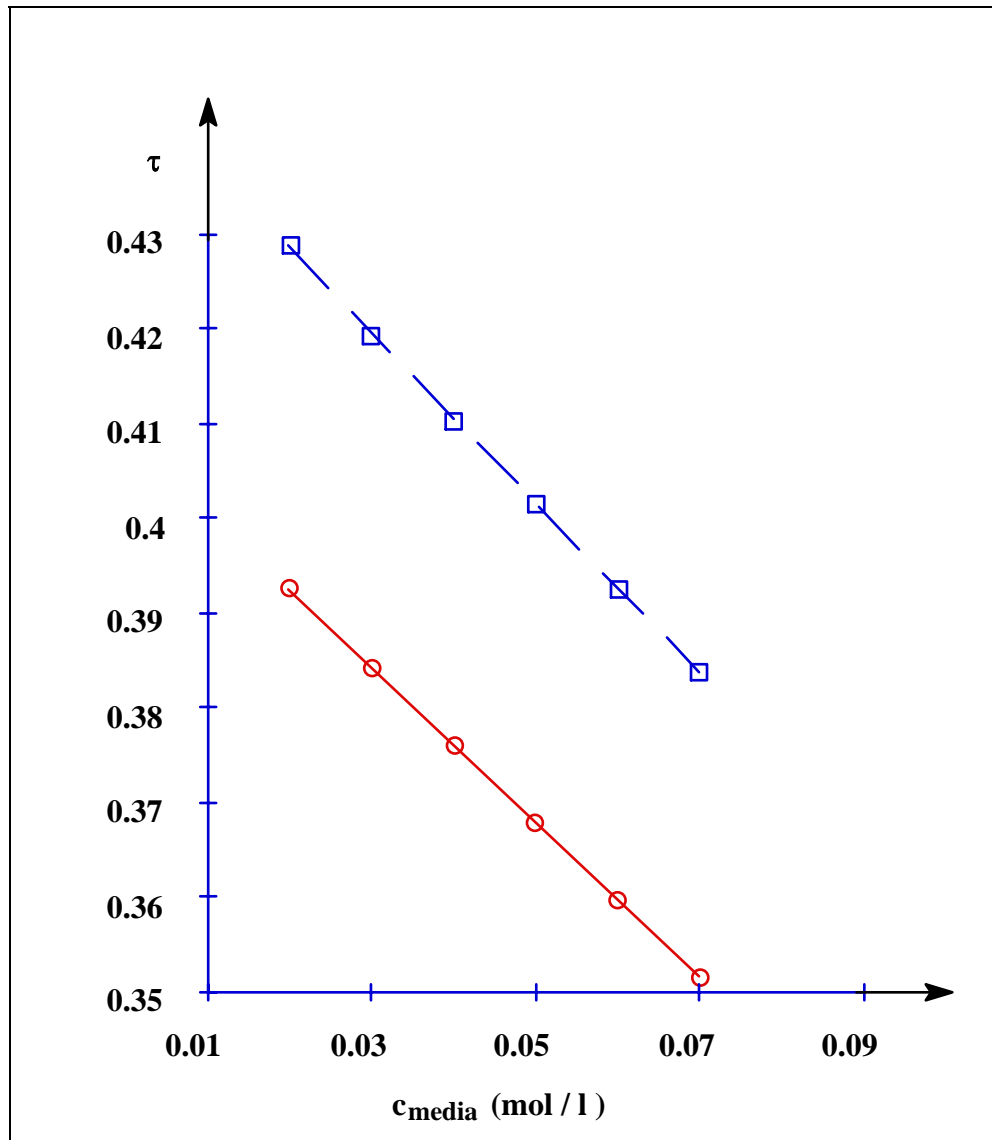


FIGURA 3.18 Variación lineal del número de transporte del Na^+ con la concentración media, para la membrana de acetato de celulosa y diferencia de concentración $\Delta c = 0,02$ mol/l.

○ Número de transporte para la cara derecha.

□ Número de transporte para la cara izquierda.

$$\tau_R(c_{media}) = 0,487 - 2,233 a_{media}; \quad r = 0,99998$$

$$\tau_L(c_{media}) = 0,529 - 2,512 a_{media}; \quad r = 0,99998$$

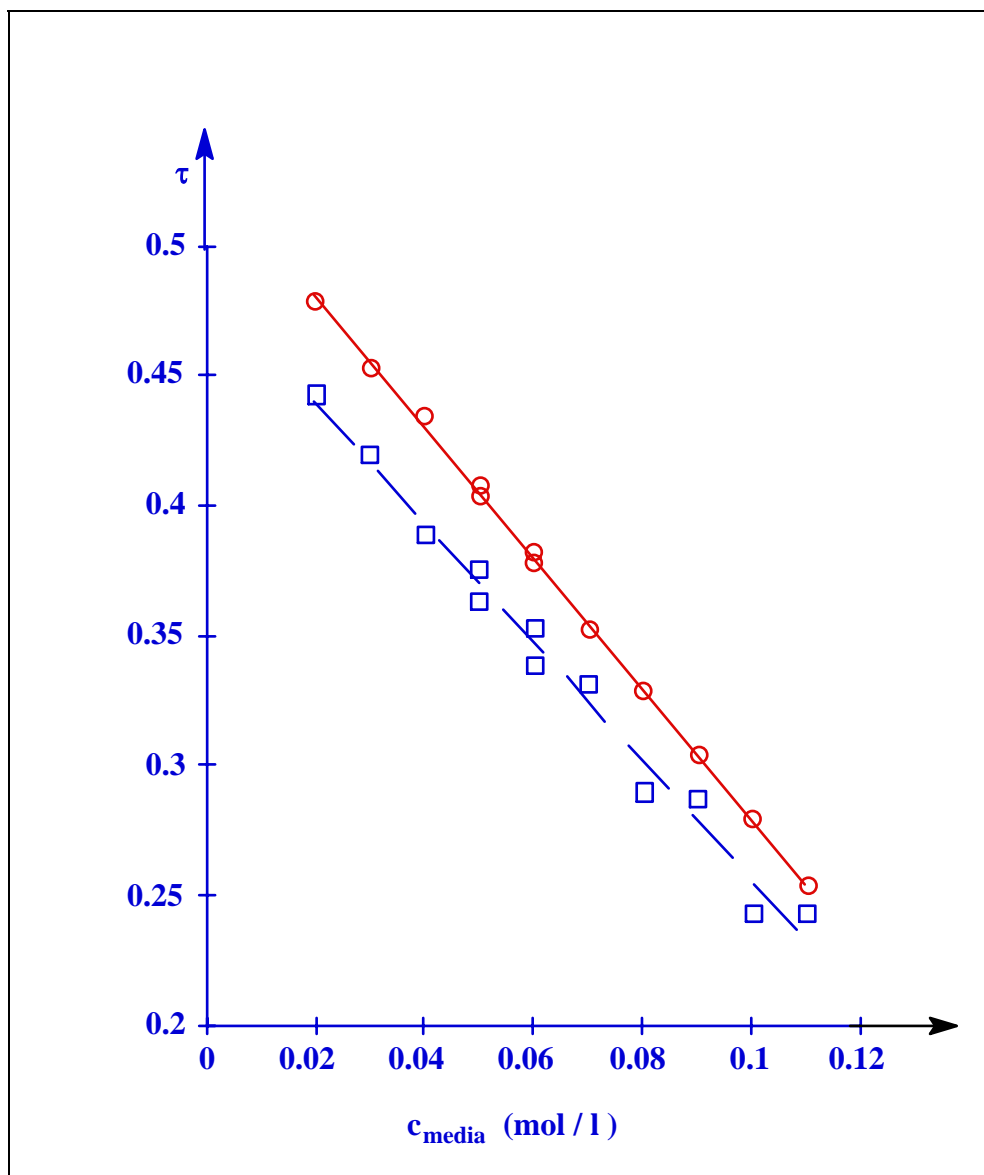


FIGURA 3.19 Variación lineal del número de transporte del Na^+ con la concentración media, para la membrana polisulfónica y diferencias de concentración $\Delta c = 0,02$ y $\Delta c = 0,04$ mol/l.

○ Número de transporte para la cara derecha.

□ Número de transporte para la cara izquierda.

$$\tau_R(c_{media}) = 0,531 - 2,516 a_{media}; \quad r = 0,99951$$

$$\tau_L(c_{media}) = 0,486 - 2,299 a_{media}; \quad r = 0,99187$$

3.5 DISCUSION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo hemos desarrollado un modelo sencillo para obtener los números de transporte en ambas caras de la membrana en función de las actividades medias. Este modelo es un modelo fenomenológico en el cual hemos considerado la membrana como una caja negra sin entrar en detalles de su estructura. Aunque permite predecir asimetrías de la superficies de las membranas en contacto con la disolución. Por otro lado, también podríamos efectuar, haciendo uso de algún modelo, la predicción del gradiente de actividades a fin de describir la convección del número de transporte dentro de la membrana. Trabajo que más adelante pretendemos llevar a cabo.

Se ha englobado, en nuestro modelo toda la interacción de la disolución con las paredes de la membrana en la dependencia de los coeficientes fenomenológicos con la posición. Con este método se ha intentado, caracterizar la asimetría de la membrana a partir de la diferencia de los números de transporte de las caras de la membrana. Tratar de obtener una información más amplia sobre la estructura interna de la membrana es un objetivo que escapa a las características de este sencillo modelo. No obstante, los números de transporte obtenidos se podrían emplear para obtener más información mediante modelos que hacen hipótesis sobre la estructura de la membrana, complementando así el trabajo realizado en la presente memoria. Utilizando, por ejemplo la hipótesis de Nernst-Planck y con sólo postular algunos parámetros de la membrana como la carga fija, concentración de la disolución y coeficiente de partición de Donnan para la interfase membrana disolución, se puede llegar a estimar el cociente entre el coeficiente de difusión del ión sodio y del ión cloro.

Para alcanzar estos objetivos tendríamos que recurrir a hacer hipótesis sobre las micro-heterogeneidades de la membrana, lo cual escaparía del enfoque de esta memoria en la que siempre hemos trabajado bajo la perspectiva de la Termodinámica de los Procesos Irreversibles y utilizando siempre

variables observables. Se pueden ver detalles de la información adicional que se puede obtener en la referencia [Co 94] . En ella se calculan el cociente entre el coeficiente de difusión del ión cloro y del ión sodio así como se hace un estudio detallado de las causas de las incongruencias en los resultados de los números de transporte para bajas concentraciones.

Hechas estas consideraciones previas, pasaremos a estudiar la información que se desprende directamente de los resultados experimentales.

De la simple inspección de las gráficas del número de transporte del ión Na^+ en función de la concentración media se observa como este decrece cuando aumentamos la actividad media. Este hecho sería perfectamente compatible con la formulación de Nernst-Planck.

Otro hecho que se advierte al contemplar las gráficas es que el número de transporte del ión sodio en la membrana polisulfónica tiene una variación mayor con la concentración que para la membrana de acetato de celulosa. Esto es completamente lógico dado que la membrana polisulfónica es un intercambiadora de cationes más fuerte que la acetato de celulosa [Sø84] .

Por último hemos encontrado una asimetría menor en la membrana polisulfónica que en la membrana de acetato de celulosa.

Una limitación de este método es que nos puede promediar zonas adyacentes a la cara en contacto con la disolución pudiendo enmascarar parte de la asimetría existente. Aunque nos medirá fiablemente el número de transporte en una capa activa que sea lo suficientemente densa, como es el caso de las membranas de ósmosis inversa analizadas en este trabajo.

Para finalizar este apartado vamos a analizar las causas por las cuales nuestro método falla a bajas concentraciones.

Cuando tenemos incrementos de concentración más pequeños la fuerza de arrastre eléctrica, que es proporcional al logaritmo neperiano del cociente de las actividades sigue siendo no obstante, del mismo orden de magnitud. Por

tanto trabajar con gradientes de concentraciones más pequeños no significa pues, que estemos en presencia de fuerzas de arrastre menores, ver tablas 3.2-3.8. El fallo del modelo para bajas concentraciones habrá que atribuirlo por tanto a la magnitud de las concentraciones y no a la magnitud de las diferencias de concentración.

Otro problema existente en el estudio a bajas concentraciones radica en que ya no podemos seguir despreciando la influencia del ión H^+ . Nuestro problema pasa a ser un problema de tres especies iónicas en lugar de dos, en consecuencia no podemos ya seguir aplicando nuestro procedimiento para determinar números de transporte.

Conclusiones

En esta memoria se han estudiado los procesos de transporte en electrolitos con ión común bajo la perspectiva de la Termodinámica de los Procesos Irreversibles. Los resultados más relevantes alcanzados en la presente memoria son

- 1- La principal característica de la formulación presentada en esta memoria es la de separar el equilibrio de distribución del equilibrio eléctrico. Las fuerzas generalizadas son los gradientes de los potenciales químicos de los electrolitos y del potencial eléctrico observable. Este potencial eléctrico coincide con el potencial medido en la fase metálica de un electrodo en equilibrio con la especie iónica común de la disolución.
- 2- Los flujos del nuevo formalismo permiten describir todos los procesos del sistema, tanto la difusión como la conducción eléctrica pura, y en general cualquier proceso de electrodifusión. Estos flujos corresponden a los contribuyentes iónicos no comunes y a la densidad de corriente eléctrica.
- 3- Se han deducido las relaciones entre los coeficientes fenomenológicos de nuestra formulación y las magnitudes que se miden experimentalmente (conductividad eléctrica específica, números de transporte y coeficientes de difusión). Se han obtenido también las relaciones que cumplen los coeficientes de difusión a partir de las leyes de reciprocidad de Onsager.
- 4- Se han estudiado las posibilidades de relacionar el potencial eléctrico observable con otros potenciales eléctricos que aparecen en la bibliografía.

- 5- Hemos aplicado la formulación desarrollada para calcular el potencial en la unión líquida del sistema ternario $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$.
- 6- Posteriormente hemos ampliado la formulación desarrollada al caso de campos externos rotacionales o gravitacionales. El gradiente del potencial eléctrico observable coincide con el gradiente de potencial eléctrico medido con los electrodos reversibles a la especie iónica común menos el efecto del campo (gravitacional o rotacional) sobre las terminales de los electrodos.
- 7- En las expresiones del potencial de las pilas gravitacionales y rotacionales no hemos tenido que despreciar términos tales como el volumen molar parcial y la cantidad de sustancia del electrón. También hemos comprobado que es superfluo el término de la densidad de los electrodos que algunos autores introducen. Hay que destacar que a diferencia de la bibliografía cuando calculamos el potencial de una pila no nos aparecen términos no observables, ni densidades de los terminales.
- 8- Se ha aplicado la formulación en variables observables presentada a sistemas de membrana. Una de las ventajas de nuestro potencial eléctrico frente a los potenciales eléctricos de las formulaciones no observables es su continuidad en las interfases membrana disolución.
- 9- El efecto de la membrana sobre el transporte se ha englobado en la dependencia de los coeficientes fenomenológicos con la posición en el interior de la membrana.
- 10- Se ha elaborado un modelo para calcular los números de transporte de las dos capas de la membrana en contacto con la disolución a partir de medidas de diferencias de potencial eléctrico observable en el instante inicial para membranas asimétricas compuestas. La diferencia de ambos números de transporte nos permite caracterizar la asimetría de la membrana.

La continuación lógica del presente trabajo sería la profundización en la formulación de variables observables desarrollada en la presente memoria.

En la parte experimental se ampliará la caracterización a otros tipos de membranas.

Apéndice A

Cálculo de la derivada del coeficiente de actividad con respecto de las concentraciones en referencia molar

Habíamos señalado en el apartado 1.3 que posponíamos a este apéndice los detalles del cálculo de la derivada de los coeficientes de actividad. Recordemos que la disolución se encuentra en equilibrio térmico y mecánico ($\vec{\nabla} T = \vec{\nabla} P = 0$) y que los coeficientes 4 y 5 denotan los electrolitos NaCl y MgCl₂ respectivamente.

El punto de partida son los trabajos experimentales desarrollados por Wu, Rush y Scatchard [Wu 68] y Platford [Pl 68], que relacionan los coeficientes de actividad γ_4 y γ_5 de la disolución ternaria con los coeficientes de actividad de las disoluciones binarias γ_4^* y γ_5^* y los coeficientes osmóticos ϕ_4^* y ϕ_5^* , también de las disoluciones binarias. El fundamento teórico de estos trabajos es el elaborado por Scatchard [Sc 61] que deduce la siguiente relación entre disoluciones con la misma fuerza iónica molal, I_m :

$$\ln \gamma_{i+k} = \ln \gamma_{i+k}^* + \left[\frac{(v_i z_i^2 + v_k^i z_k^2)(v_j + v_k^j)}{(v_j z_j^2 + v_k^j z_k^2)(v_i + v_k^i)} (\phi_{j+k}^* - 1) - (\phi_{i+k}^* - 1) \right] y_{j+k} + \frac{1}{2} \frac{v_i z_i^2 + v_k^i z_k^2}{v_i + v_k^i} \left[\{\beta_0 + (-1)^j \beta_1\} y_{j+k} + \{\mathbf{B}_0 - \beta_0 + (-3)^j (\mathbf{B}_1 - \beta_1)\} y_{j+k}^2 + (-2)^{j+1} \{\beta_0 + (-1)^j \beta_1\} y_{j+k}^3 \right]$$

$$i \neq j; i, j = 1, 2; k=3; \quad (\text{A.1})$$

Donde :

- y_{i+k} es la fracción de la fuerza iónica molal:

$$y_{i+k} = \frac{I_{i+k}}{I_m} \quad i=1, 2; k=3; \quad (\text{A.2})$$

Viniendo dadas I_m e I_{i+k} por las expresiones :

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 z_i^2 m_i = \sum_{i=1}^2 (v_i z_i^2 + v_i^k z_k^2) m_{i+k} \quad k=3; \quad (\text{A.3})$$

$$I_{i+k} = \frac{1}{2} (v_i z_i^2 + v_k^i z_k^2) m_{i+k} \quad i=1, 2; k=3; \quad (\text{A.4})$$

En el caso particular que nos ocupa tenemos para la fuerza iónica y sus fracciones las siguientes expresiones:

$$y_4 = \frac{m_4}{m_4 + 3m_5} \quad (\text{A.2-a})$$

$$y_5 = \frac{3m_5}{m_4 + 3m_5} \quad (\text{A.2-b})$$

$$I_m = m_4 + 3m_5 \quad (\text{A.3-a})$$

-Los parámetros $\beta_0, \beta_1, \mathbf{B}_0, \mathbf{B}_1$ están relacionados con los parámetros de Scatchard, $b_{01}, b_{02}, b_{03}, b_{12}, b_{13}$, de la siguiente manera:

$$\beta^0 = b_{01} I_m + b_{02} I_m^2 + b_{03} I_m^3 \quad (\text{A.5})$$

$$\beta^1 = b_{12} I_m^2 + b_{13} I_m^3 \quad (\text{A.6})$$

$$B^0 = b_{01} I_m + \frac{1}{2} b_{02} I_m^2 + \frac{1}{3} b_{03} I_m^3 \quad (\text{A.7})$$

$$B^1 = \frac{1}{2} b_{12} I_m^2 + \frac{1}{3} b_{03} I_m^3 \quad (\text{A.8})$$

Y en cuanto a los parámetros de Scatchard para realizar nuestros cálculos hemos recurrido a los parámetros de Scatchard obtenidos por Rard y Miller para la disolución NaCl-MgCl₂-H₂O [Ra 87]:

$$b_{01}=0,0461430$$

$$b_{02}=-0,004793$$

$$b_{03}=0,0002520$$

$$b_{12}=-0,003009$$

$$b_{13}=0,0002050$$

-Por último, dado que la relación entre la disolución ternaria y una de las binarias sólo se establece cuando la fuerza iónica en ambas disoluciones es la misma tendremos que hacer las siguientes sustituciones en las expresiones de γ_{i+k}^* y ϕ_{i+k}^* : En las expresiones de γ_4^* y ϕ_4^* donde tengamos m escribiremos I_m y en las expresiones de γ_5^* y ϕ_5^* donde tengamos m escribiremos $I_m/3$.

Para los coeficientes de actividad y coeficiente osmótico del NaCl hemos seguido una modificación de la teoría de Debye-Hückel dada por Hamer y Wu [Ha72]:

$$\ln \gamma_4^*(I_m) = 2,3 \left\{ -\frac{C_1 \sqrt{I_m}}{1 + C_2 \sqrt{I_m}} + C_3 I_m + C_4 I_m^2 + C_5 I_m^3 \right\} \quad (\text{A.9})$$

$$\phi_4^*(I_m) = 1 - 2,3 \left[\frac{C_1}{C_2^3 I_m} \left\{ 1 + C_2 \sqrt{I_m} - 4,6 \log(1 + C_2 \sqrt{I_m}) - \frac{1}{1 + C_2 \sqrt{I_m}} \right\} - \frac{C_3}{2} I_m - \frac{2}{3} C_4 I_m^2 - \frac{3}{4} C_5 I_m^3 \right] \quad (\text{A.10})$$

Los primeros términos de las ecuaciones anteriores son los dados por la teoría de Debye-Hückel, mientras que los dos últimos términos se introducen para corregir las desviaciones a concentraciones altas.

En la tabla dada a continuación podemos ver los valores de los cinco parámetros que nos aparecen en (A.9) y (A.10); siendo cuatro de ellos C_2 , C_3 , C_4 , C_5 empíricos, mientras que C_1 está asociado a la interacción interiónica.

$C_1=0,5108$
$C_2=1,4495$
$C_3=2,044210^{-2}$
$C_4=5,792710^{-3}$
$C_5=-2,88610^{-4}$

En el caso de MgCl_2 utilizamos las siguientes expresiones obtenidas por Rard, a partir de medidas experimentales [Ra 81]:

$$\ln \gamma_5^*(I_m) = -\frac{A_0}{3^{0,5}} I_m^{0,5} + \sum_{i=1}^8 A_i \left(\frac{\frac{i+1}{2} + 1}{\frac{i+1}{2} + 3} \right) (I_m)^{\frac{i+1}{2}} \quad (\text{A.11})$$

$$\phi_5^*(I_m) = 1 - \frac{A_0}{3^{1,5}} I_m^{0,5} + \sum_{i=1}^8 \frac{A_i}{3^{\frac{i+1}{2}}} (I_m)^{\frac{i+1}{2}} \quad (\text{A.12})$$

En donde los coeficientes tienen los valores:

A ₀ = 4, 0744	
A ₁ = 5, 31595	A ₅ = 9, 784278
A ₂ =-11, 80327	A ₆ =-3, 550148
A ₃ = 17, 48381	A ₇ = 0, 7090234
A ₄ =-16, 412564	A ₈ =-0, 055938028

A continuación presentamos el algoritmo utilizado para abordar las derivadas del coeficiente de actividad. A los seis sumandos de la ecuación (A.1) los denotamos con las funciones auxiliares F_{ij}, es decir :

$$\ln \gamma_{i+k} = \sum_{j=1}^6 F_{i+k j} \quad i=1, 2; k=3; \quad (A.13)$$

En donde las F_{ij} vienen expresadas por:

$$F_{i+k 1} = \ln \gamma_{i+k}^* \quad i=1, 2; k=3; \quad (A.14)$$

$$F_{42} = -3L_4 m_5 \quad (A.15)$$

$$F_{43} = \frac{3}{2} L_5 m_5 \quad (A.16)$$

$$F_{44} = K_1 m_5 \quad (A.17)$$

$$F_{45} = -K_2 m_5^2 \quad (A.18)$$

$$F_{46} = 18b^{13} m_5^3 \quad (A.19)$$

$$F_{52} = 2L_4 m_4 \quad (A.20)$$

$$F_{53} = -L_5 m_4 \quad (A.21)$$

$$F_{54} = K_4 m_4 \quad (A.22)$$

$$F_{55} = K_5 m_4^2 \quad (A.23)$$

$$F_{56} = -\frac{2}{3} b^{13} m_4^3 \quad (A.24)$$

Como veremos a continuación los L_i, K_i que nos aparecen en las expresiones (A.17), (A.18), (A.19), (A.20) están definidos en las ecuaciones:

$$L_4 = \frac{\phi_4^*}{I_m} \quad (A.25)$$

$$L_5 = \frac{\phi_5^*}{I_m} \quad (\text{A.26})$$

$$K_1 = \frac{3}{2} \left\{ \frac{1}{I_m} + b_{01} + (b_{02} + b_{12})I_m + (b_{03} + b_{13})I_m^2 \right\} \quad (\text{A.27})$$

$$K_2 = \frac{9}{2} \left\{ \frac{1}{2} b_{02} + \frac{3}{2} b_{12} + \left(\frac{2}{3} b_{03} + 2b_{13} \right) I_m \right\} \quad (\text{A.28})$$

$$K_4 = \left\{ -\frac{1}{I_m} + b_{01} + (b_{02} - b_{12})I_m + (b_{03} - b_{13})I_m^2 \right\} \quad (\text{A.29})$$

$$K_5 = \left\{ -\frac{1}{2} b_{02} + \frac{3}{2} b_{12} + \left(-\frac{2}{3} b_{03} + 2b_{13} \right) I_m \right\} \quad (\text{A.30})$$

En el proceso de derivación de los coeficientes de actividad respecto de las molalidades hacemos uso de la fuerza iónica como variable intermedia, es decir:

$$\frac{\partial \ln \gamma_{i+k}}{\partial m_{j+k}} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_{i+k}}{\partial I_m} \right)_{m_{n+k}} \frac{\partial I_m}{\partial m_{j+k}} \quad j \neq n; i, j, n = 1, 2; k = 3; \quad (\text{A.31})$$

Que al particularizarla al caso que nos ocupa obtenemos:

$$\frac{\partial \ln \gamma_4}{\partial m_4} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_4}{\partial I_m} \right)_{m_5} \quad (\text{A.32})$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_4}{\partial m_5} = 3 \left(\frac{\partial \ln \gamma_4}{\partial I_m} \right)_{m_4} \quad (\text{A.33})$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_5}{\partial m_4} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_5}{\partial I_m} \right)_{m_5} \quad (\text{A.34})$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_5}{\partial m_5} = 3 \left(\frac{\partial \ln \gamma_5}{\partial I_m} \right)_{m_4} \quad (\text{A.35})$$

Para calcular estas cuatro derivadas recurrimos a un nuevo algoritmo

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{i+k}}{\partial I_m} \right)_{m_{j+k}} = \sum_{n=1}^6 G_{i+k \ j+k \ n}$$

$i, j=1, 2; k=3;$ (A.36)

$$G_{i+k \ j+k \ n} = \left(\frac{\partial F_{i+k \ n}}{\partial I_m} \right)_{m_{j+k}} \quad i,j=1,2; k=3; n=1,..6$$

(A.37)

Derivando (A.13) y teniendo en cuenta las funciones auxiliares definidas en (A.14)-(A.29) obtenemos las siguientes expresiones para $G_{i+k \ j+k \ n}$ cumpliendo por tanto el objetivo que nos marcábamos en el presente apéndice:

$$G_{i+k \ i+k \ 1} = G_{i+k \ j+k \ 1} = \left(\frac{\partial F_{i+k \ 1}}{\partial I_m} \right)_{m_{j+k}} = \frac{d \ln \gamma_{i+k}^*}{d I_m} \quad (A.38)$$

$i \neq j, j=1, 2;$

$$G_{442} = \left(\frac{\partial F_{42}}{\partial I_m} \right)_{m_4} = -3 \left(\frac{\partial [L_4 m_5]}{\partial I_m} \right)_{m_4} = -3 \left(L'_4 m_5 + \frac{1}{3} L_4 \right) \quad (B.39)$$

$$G_{452} = \left(\frac{\partial F_{42}}{\partial I_m} \right)_{m_5} = -3 \left(\frac{\partial [L_4 m_5]}{\partial I_m} \right)_{m_5} = -3 (L'_4 m_5) \quad (A.40)$$

$$G_{542} = \left(\frac{\partial F_{52}}{\partial I_m} \right)_{m_4} = 2 \left(\frac{\partial [L_4 m_4]}{\partial I_m} \right)_{m_4} = 2 (L'_4 m_4) \quad (A.41)$$

$$G_{552} = \left(\frac{\partial F_{52}}{\partial I_m} \right)_{m_5} = 2 \left(\frac{\partial [L_4 m_4]}{\partial I_m} \right)_{m_5} = 2 (L'_4 m_4 + L_4) \quad (A.42)$$

$$G_{443} = \left(\frac{\partial F_{43}}{\partial I_m} \right)_{m_4} = \frac{3}{2} \left(\frac{\partial [L_5 m_5]}{\partial I_m} \right)_{m_4} = \frac{3}{2} \left(L'_5 m_5 + \frac{1}{3} L_5 \right)$$

(A.43)

$$G_{453} = \left(\frac{\partial F_{43}}{\partial I_m} \right)_{m_5} = \frac{3}{2} \left(\frac{\partial [L_5 m_5]}{\partial I_m} \right)_{m_5} = \frac{3}{2} L'_5 m_5 \quad (\text{A.44})$$

$$G_{543} = \left(\frac{\partial F_{53}}{\partial I_m} \right)_{m_4} = - \left(\frac{\partial [L_5 m_4]}{\partial I_m} \right)_{m_4} = -L'_5 m_4 \quad (\text{A.45})$$

$$G_{553} = \left(\frac{\partial F_{53}}{\partial I_m} \right)_{m_5} = - \left(\frac{\partial [L_5 m_4]}{\partial I_m} \right)_{m_5} = - (L'_5 m_4 + L_5) \quad (\text{A.46})$$

$$G_{444} = \left(\frac{\partial F_{44}}{\partial I_m} \right)_{m_4} = K'_1 m_5 + \frac{1}{3} K_1 \quad (\text{A.47})$$

$$G_{454} = \left(\frac{\partial F_{44}}{\partial I_m} \right)_{m_5} = K'_1 m_5 \quad (\text{A.48})$$

$$G_{544} = \left(\frac{\partial F_{54}}{\partial I_m} \right)_{m_4} = K'_4 m_4 \quad (\text{A.49})$$

$$G_{554} = \left(\frac{\partial F_{54}}{\partial I_m} \right)_{m_5} = K'_4 m_4^2 + K_4 \quad (\text{A.50})$$

$$G_{445} = \left(\frac{\partial F_{45}}{\partial I_m} \right)_{m_4} = - \left(K'_2 m_5^2 + \frac{2}{3} K_2 m_5 \right) \quad (\text{A.51})$$

$$G_{455} = \left(\frac{\partial F_{45}}{\partial I_m} \right)_{m_5} = -K'_2 m_5^2 \quad (\text{A.52})$$

$$G_{545} = \left(\frac{\partial F_{55}}{\partial I_m} \right)_{m_4} = K'_5 m_4^2 \quad (\text{A.53})$$

$$G_{555} = \left(\frac{\partial F_{55}}{\partial I_m} \right)_{m_5} = K'_5 m_4^2 + 2m_4 K_5 \quad (\text{A.54})$$

$$G_{446} = \left(\frac{\partial F_{46}}{\partial I_m} \right)_{m_4} = 9b_{13} m_5^2 \quad (\text{A.55})$$

$$G_{456} = \left(\frac{\partial F_{46}}{\partial I_m} \right)_{m_5} = 0 \quad (\text{A.56})$$

$$G_{546} = \left(\frac{\partial F_{56}}{\partial I_m} \right)_{m_4} = 0 \quad (\text{A.57})$$

$$G_{556} = \left(\frac{\partial F_{56}}{\partial I_m} \right)_{m_5} = -2 b_{13} m_4^2 \quad (\text{A.58})$$

En donde los K_i' y los L_i' son :

$$K_i' = \frac{dK_i}{dI_m} \quad i=1, 2, 4, 5; \quad (\text{A.59})$$

$$L_i' = \frac{dL_i}{dI_m} \quad i=4, 5; \quad (\text{A.60})$$

Referencias

- [Al 87] Albery, W. J.; Choudhery, R. A.; Atay, N. Z.; Robinson, B. H., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 83 (1987) 2407.
- [Al 89] Albright, J. G.; Mathew, R.; Miller, D. G.; Rard, J. A., J. Phys. Chem., 93 (1989) 2176.
- [Ba 92] Bagg, J., J. Electrochim. Acta, 37 (1992) 719.
- [Co 88] Compañ, V.; Formulaciones Termodinámicas de los Procesos Electrocinéticos, Tesis doctoral, Universidad de Valencia, 1988.
- [Co 94] Compañ, V.; López, M.L.; Sørensen, T.S.; Garrido, J., J. Phys. Chem., 98 (1994) 9013.
- [Du 59] Dunlop, P. J.; Gosting, L., J. Phys. Chem., 63 (1959) 86.
- [Ek 78] Ekman, A.; Liukkonen, S.; Kontturi, K., Electrochim. Acta, 23 (1978) 243.
- [Fø 88] Førland, K. S.; Førland, T.; Ratkje, S. K., Irreversible Thermodynamics, John Wiley & Sons, New York 1988.
- [Fø 92] Førland, K. S.; Førland, T.; Ratkje, S. K., Advances in Thermodynamics, Vol 6, Taylor & Francis, New York, 1992.
- [Fu 56] Fujita, H.; Gosting, J., J. Am. Chem. Soc., 78 (1956) 1099.
- [Ga 88] Garrido, J.; Mafé, S.; Aguilera, V.M., Electrochim. Acta, 33 (1988) 1151.

- [Ga 89] Garrido, J.; Compañ, V., *Termodinámica de los Procesos Electrocinéticos*, Universidad de Murcia, 1989.
- [Ga 90a] Garrido, J.; Compañ, V.; Aguilera, V. M.; Mafé, S., *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 705.
- [Ga 90b] Garrido, J.; Compañ, V., *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 710.
- [Ga 90c] Garrido, J.; Compañ, V., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990) 2454.
- [Ga 92] Garrido, J.; Compañ, V., *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 2721.
- [Ga 93] Garrido, J.; Compañ, V.; López, M. L., *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 877.
- [Ga 94] Garrido, J.; Compañ, V.; López, M. L., *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 6003.
- [Go 77] Gonçalves, F. A.; Kestin, J., *J. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 81 (1977) 1156.
- [Gr 42] Grinell, S. W.; Koenig, F. O., *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (1942) 682.
- [Gu 29] Guggenheim, E. A., *J. Phys. Chem.*, 33 (1929) 842.
- [Gu 67] Guggenheim, E. A., *Thermodynamics*, North-Holland Publ., Amsterdam, 1967.
- [Ha 72] Hamer, W. J.; Wu, Y.C., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1 (1972) 1047.
- [Ha 90] Haase, R., *Thermodynamics of Irreversible Processes*, Dover Publ., New York, 1990.
- [Ha 91] Haase, R., *Z. Physik. Chem. N. F.*, 170 (1991) 223.
- [He 62] Helfferich, F., *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York, 1962.
- [He 90a] Hertz, H. G. ; Ratkje, S. K., *Acta Scand.*, 44 (1990) 542.

- [He 90b] Hertz, H. G. ; Ratkje, S. K., *Acta Scand.*, 44 (1990) 554 .
- [Ho 92] Horno, J.; Castilla, J.; González-Fernández, C. F., *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 854.
- [Il 90] Illsley, N. P.; Wang, Z.; Gray, A.; Sellers, M. C.; Jacobs, M. M., *Biochem. Biophys. Acta*, 1029 (1990) 218.
- [Ka 74] Kamo, N.; Kobatake, Y., *J. Colloid Interface Sci.*, 46 (1974) 85.
- [Ki 60] Kirwood, J. G.; Baldwin, R. L.; Dunlop, P. J.; Gosting, L. J.; Kegeles, G., *J. Chem. Phys.*, 33 (1960) 1505.
- [Kö 68] Körosy, F., *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 2591.
- [Lo 87] Lonsdale, H. K., *J. Membrane Sci.*, 34 (1987) 125.
- [Lo 89a] Lora, J. ; Soriano, E., *Ingeniería Química*, 6 (1989) 247.
- [Lo 89b] Lora, J. ; Arnal, M., *Ingeniería Química*, 7 (1989) 183.
- [Lo 89c] Lora, J. ; Alcaina, M.I.; Arnal, M., *Ingeniería Química*, 8 (1989) 131.
- [Ma 49] MacInnes; D. A.; Ray, B. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2987.
- [Ma 52] MacInnes; D. A.; Oakley, M. D., *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 1034.
- [Ma 90a] Manzanares, J. A.; Estudio de la corriente límite en membranas de intercambio iónico, Tesis doctoral, Universidad de Valencia, 1990.
- [Ma 90b] Mathew, R.; Albright, J. G.; Miller, D. G.; Rard, J. A., *J. Phys.Chem.*, 94 (1990) 6875.
- [Ma 93] Manzanares, J. A.; Murphy, W. D.; Mafé, S.; Reiss, H., *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 8524.
- [Mi 56] Miller, D. G., *Am. J. Physics*, 24 (1956) 595.

- [Mi 58] Miller, D. G., *J. Phys. Chem.*, 63 (1958) 570.
- [Mi 60] Miller, D. G., *Chem. Rev.*, 60 (1960) 15.
- [Mi 66] Miller, D. G., *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 2639.
- [Mi 67] Miller, D. G., *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 616.
- [Mi 84] Miller, D. G.; Rard, J. A.; Eppstein, L.B.; Albright, J.G., *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 5739.
- [Mi 94] Miller, D. G.; Paduano, R.; Sartorio, R.; Albright, J.G., *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 13754.
- [Mi 95] Miller, D. G., *J. Stat. Phys.*, 78 (1995) 563.
- [Ne 90] Newman, J., *Electrochemical Systems*, Pentrice.Hall, New Jersey, 1990.
- [Om 91] Oman, S., *J. Electrochim. Acta*, 36 (1991) 943.
- [Pl 68] Platford, R. F., *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 4053.
- [Ra 58] Ray, B. R.; Beeson, D. M.; Crandall, H. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1029.
- [Ra 81] Rard, J. A.; Miller, D. G., *J. Chem. Eng. Data*, 26 (1981) 38.
- [Ra 87] Rard, J. A.; Miller, D. G., *J. Chem. Eng. Data*, 32 (1987) 85.
- [Ri 70] Richert, J., *Z. Naturforsch*, 25a (1970) 1757.
- [Ri 92] Riveros, O. J., *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 6001.
- [Ry 33] Rysselberghe, P., *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 990.
- [Sc 61] Scatchard, G. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2636.
- [Sh 61] Shönert, H., *Z. Physik. Chem. N. F.*, 25 (1961) 52.

- [Sm 68] Smyrl, W. H.; Newman, J., *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 4660.
- [Sø 84] Sørensen, T. S.; Jensen, B. J., *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, 9 (1984) 1.
- [Ta 86] Takagi, R.; Nakagaki, M., *J. Membr. Sci.*, 27 (1986) 285.
- [Ti 90] Ti, Z. C.; Gooley, A. A.; Slade, M. B.; Bowers, V. M.; Williams, K. L., *J. Biotechnol.*, 16 (1990) 233.
- [To 71] Townsend, H. E.; Doby, P., *Electrochim. Acta*, 16 (1971) 1455.
- [Wo 62] Woolf, L.A.; Miller, D. G.; Gosting, L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 317.
- [Wu 68] Wu, Y.C.; Rush, R. M.; Scatchard, G., *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 4048.