



MODELACIÓN DE DATOS DE CONDUCTIVIDAD MOLAR DEL ELECTROLITO SIMÉTRICO Bu_4NI EN MEZCLAS DE TOLUENO ACETONITRILLO A 25 °C MEDIANTE LA ECUACIÓN DE FUOSS-HSIA

Eliseo Amado González¹, Luis Hernando Blanco² y Ludis Morales Alvarez³.

1 Grupo de Energía y Transformación Química. I.B.E.A.R., Universidad de Pamplona.
e-mail: eamado@unipamplona.edu.co

2 Departamento de Química .LIB. Universidad Nacional de Colombia.
e-mail: lhblanco@ciencias.ciencias.unal.edu.co

3 Departamento de Bioquímica, Facultad de Ciencias, Pontificia Universidad Javeriana,
Cra. 7, No. 43-82, Bogotá, D.C.
e-mail: ludis.morales@javeriana.edu.co

RESUMEN

Se determinan las conductividades molares de la sal Bu_4NI (Yoduro de tetra-butil-amonio) en mezclas de tolueno acetónitrilo en un rango de fracción molar de 0,0 a 0,6 de tolueno a 25 °C. La ecuación extendida de Fuoss-Hsia es usada para ajustar los datos y evaluar la formación de pares y tripletas iónicas. Los datos obtenidos se comparan con datos de literatura.

Palabras clave: Conductividad molar, sal de tetra-butil-amonio, modelo de Fuoss-Hsia, modelo de Lee-Wheaton, solventes polares.

ABSTRACT

The molar conductance of Bu_4NI (tetra-butyl-ammonium iodide) in toluene-acetonitrile mixtures between the molar fractions 0,0 to 0,6 at 25°C are determined. The Fuoss- Hsia extended equation, a chemical model, is used to fit the data and to evaluate pair and triplets ionic formation. The results are compared to data from the literature.

Key words: Molar conductivity, tetra-butyl-ammonium salt, Fuoss - Hsia Model, Lee -Wheaton Model, Polar solvents.

INTRODUCCIÓN

La disminución de la conductividad molar con el aumento de la concentración de un electrolito como un resultado de los efectos de disminución de la movilidad de los iones libres y de la concentración relativa de los iones libres ha sido analizada por

distintas teorías (Robinson y Stokes, 1959). Una de las principales características de la teoría de conductividad electrofítica es el modelo de iones de carga $\pm e$ en un espacio de carga continua. Inicialmente la teoría sólo tenía en cuenta las interacciones iónicas de largo alcance e ignoraba todas las interacciones de corto alcance (ion-ion

y ion-solvente), los cuales solo se pueden describir mediante parámetros específicos para cada sistema (Fuoss, 1975).

Las medidas conductimétricas permiten obtener datos con excelente reproducibilidad y exactitud, su aplicación en el comportamiento de electrolitos con grupos hidrofóbicos en medios no acuosos es un instrumento útil para esclarecer los fenómenos relacionados con la estructura de las soluciones iónicas (Fuoss-Kraus, 1935). La hipótesis de Fuoss-Kraus supone que la presencia de un mínimo en la curva de conductividad concentración en solventes de baja constante dieléctrica, se debe a la formación de tripletas iónicas del tipo (+++) o (-+-), formadas por un par iónico neutro o dipolo y un ion simple donde las distintas especies se mantienen en equilibrio sometidas a la ley de acción de masas y , por tanto, la conductividad total es el resultado de sumar las conductividades parciales debidas a los iones libres y a las tripletas iónicas.

La investigación conductimétrica de sales de tetra-alquil-amonio (TAAX) en mezclas de solventes se inició con el estudio del bromuro de tetra-butil-amonio (Bu_4NBr) en MeOH (metanol)- CCl_4 y EtOH (etanol)- CCl_4 . Los resultados analizados mediante la teoría electrostática sugieren que las interacciones entre el soluto y un solvente son específicas para el par solvente polar-ion. Además, que la suma de los radios hidrodinámicos calculados a partir de la conductividad límite mediante una modificación de la ley de Stokes, es igual que los valores obtenidos a partir de las constantes de asociación o los calculados a partir del coeficiente del campo de relajación. (Sadek y Fuoss, 1959).

En el presente trabajo se midieron las conductividades molares del Bu_4NI (yoduro de tetra-butil-amonio) a 25°C en mezclas de tolueno – acetónitrilo, datos que

se utilizaron para evaluar la formación de pares y tripletas iónicas mediante la ecuación de Fuoss-Hsia modificada y ampliada por Salomón y Uchiyama (1987). Los resultados se comparan con los obtenidos por Papadopoulus y Ritzoulis (1987) para la ecuación de Lee-Wheaton .

TEORÍA

En solventes de baja constante dieléctrica, y en los cuales la formación de cuadrupletas iónicas podría ser despreciable, las concentraciones de electrolitos 1:1, puede ser descrita mediante el siguiente equilibrio en términos de los iones libres, pares iónicos y tripletas iónicas (Salomon y Uchiyama, 1987).



Donde, K_A , K_t^+ , y K_t^- son las respectivas constantes de equilibrio ($\text{dm}^3.\text{mol}^{-1}$)

En un medio de baja constante dieléctrica, donde la energía potencial electrostática de un anión y un catión en contacto es mayor que la energía térmica promedio, lo cual da origen a la formación de pares iónicos no conductores (Fuoss y Hsia, 1967; Hsia y Fuoss, 1968) El modelo de Fuoss-Hsia considera la formación de tripletas iónicas a partir de un dipolo, eléctricamente neutro, y un ion libre. Los balances de carga, se asumen a partir de la hipótesis de formación asimétrica de tripletas iónicas, en términos carga electrostática. Por tanto:

$$[M^+] = [X^-] \quad [4]$$

$$[M_2X^+] = [MX_2^-] \quad [5]$$

$$K_{t2}^+ = K_{t2}^- = K_t \quad [6]$$

La fracción de iones libres (μ):

$$\mu = [M^+]/c = 1 - \mu^2 c y_{\pm}^2 K_A - 3\mu^3 c^2 y_{\pm}^2 K_A K_t \quad [7]$$

La fracción de tripletas iónicas (μ_3) se calcula:

$$\mu_3 = [M_2 X^+]/c = \mu^3 c^2 y_{\pm}^2 K_A K_t \quad [8]$$

La ecuación de Fuoss-Hsia modificada permite calcular la conductividad total mediante la ecuación:

$$\Lambda_T = \Lambda_1 + \Lambda_3 = \mu\Lambda + \mu_3\Lambda_3 \quad [9]$$

El primer término de la ecuación [9] corresponde a:

$$\mu\Lambda = \Lambda_0 - S(\mu c) + E \ln(\mu c)^{0.5} + J_1(R_1) \mu c - J_2(R_2)(\mu c)^{1.5} - \Lambda_i \mu c y_{\pm}^2 K_A - 3\Lambda_i \mu y_{\pm} K_A K_t \quad [10]$$

Donde S es el coeficiente de la ley límite de Onsager y E depende solo de las propiedades del solvente, de la carga de los iones y de J_1 y de J_2 , así como de la distancia de aproximación más cercana de los iones R_2 (Salomón, 1985).

El segundo término, en la expresión de la ecuación [9], cuantifica la contribución de la tripleta iónica a la conductividad total que corresponde a:

$$\mu_3\Lambda_3 = \mu_3[\Lambda_0^3 - S_3(\mu_3 c)^{1/2} + E_3 \ln(\mu_3 c) + J_{13}(R_2)\mu_3 c - J_{23}(R_2)(\mu_3 c)^{3/2}] \quad [11]$$

Las constantes J_1 y J_2 corresponden a las siguientes expresiones:

$$J_1 = \sigma_1 \Lambda_0 + \sigma_2 \quad [12]$$

$$J_2 = \sigma_3 \Lambda_0 + \sigma_4 \quad [13]$$

La definición de las variables internas es:

$$\sigma_1 = [(kR_2 b)^2 / 24c] [1,8147 + 2 \ln(kR^2/c^{0.5}) + (2/b^3)(2b^2 + 2b - 1)] \quad [14]$$

$$\sigma_2 = \alpha\beta + \beta(kR_2/c^{0.5}) - \beta[(kR^2\beta) / 16c^{0.5}] [1,5337 + (4/3\beta) + 2 \ln(kR^2/c^{0.5})] \quad [15]$$

$$\sigma_3 = [b^2(kR_2)^3 / 24c^{1.5}] [0,6094 + 4,4748/b + (3,8284/b^2)] \quad [16]$$

$$\sigma_4 = [b(kR_2 b) / 24c] [(2/b^3)(2b^2 + 2b - 1) - 1,9384] + \alpha\beta(kR_2/c^{0.5}) + [b(kR_2 b)^2 / c] - [bb(kR_2 b)^2 / 16c] [1,5405 + (2,2761/b)] - (\beta^2 k R_2 b / 16 \Lambda_0 c^{0.5}) [(4/3b) - 2,2149] \quad [17]$$

De acuerdo con el tratamiento de Fuoss-Hsia, los términos a y b cuantifican los efectos electroforético y el campo de relajación, el término b corresponde a la distancia crítica de Bjerrum, Q_{BJ} (Justice, 1975), el término β corresponde a la constante β_1 de la ecuación de Onsager.

$$R_y = b/2 \quad [18]$$

$$b = (ze)^2 / DkT \quad [19]$$

Donde:

k : (1,380257x10⁻¹⁶ erg/K molécula)

T: temperatura absoluta (K)

E: carga del electrón (4,80223c10⁻¹⁰ ues)

z: número de oxidación

R representa la distancia máxima para la cual dos iones de carga opuesta pueden ser considerados como un par no conductor (Barthel, et.al., 1990)

Para el cálculo de las tripletas iónicas J_{13} y J_{23} se definen:

$$J_{13} = \sigma_1 \Lambda_{03} + \sigma_2 \quad [20]$$

$$J_{23} = \sigma_3 \Lambda_{03} + \sigma_4 \quad [21]$$

Donde Λ_{03} se define como

$$\Lambda_{03} = 2/3 \Lambda_0 \quad [22]$$

La fracción de iones, μ , es calculada de la ley de acción de masas para el equilibrio entre iones libres y pares iónicos de acuerdo con la relación:

$$K_A \mu^2 c_{\pm}^2 = (1-\mu) \quad [23]$$

La relación [23] es un instrumento conceptual (Fuoss, 1975) utilizado para explicar el equilibrio entre los iones libre y los pares iónicos, y K_A es la constante de asociación.

$$\ln y_{\pm} = -A(I)^{0.5} / (I + BR_y(I)^{0.5}) \quad [24]$$

Donde A: 0,5115 y $10^{-8}B:0.3291$ (Robinson y Stokes, 1959). La fuerza iónica (I) es igual a:

$$I = (\mu + \mu_3) c \quad [25]$$

En la determinación de la constante de asociación para el par iónico en contacto, la distancia mínima, R_2 , es simplemente la suma de los radios iónicos ($r^+ + r^-$) y, para un par iónico separado por una capa de moléculas de solvente y en tal caso, R_2 es la suma de los radio iónicos y el diámetro de la molécula de solvente (Fuoss, 1975)

En el desarrollo de las ecuaciones [9] y [10] y subsiguientes, los parámetros de distancia, R_2 y R_y , se igualan a la distancia de Bjerrum. Sin embargo, a través del desarrollo del modelo se calcula una distancia mínima (R_2) y una distancia máxima, que corresponde al valor inicial de la distancia de Bjerrum. El concepto de Bjerrum es simplemente una forma conveniente de tomar en cuenta las interacciones de corto alcance entre iones.

EXPERIMENTAL

Bu_4NI (Sigma, puriss analytical, p.a.) fue recrystalizado dos veces en mezclas de

etanol-acetona y secado al vacío sobre P_2O_5 . Acetonitrilo (Merck, Puriss p.a.) se pasó a través de tamiz molecular de 3 Å (ángstrom) y se destiló. Tolueno (Merck, extra puro) se agitó con H_2SO_4 frío concentrado para remover trazas de tiofenos, luego con agua y finalmente con una solución acuosa de $NaHCO_3$ al 5% y luego con agua de nuevo. Se secó con $CaSO_4$ y P_2O_5 y se destiló. La mitad de la fracción fue usada.

Las medidas se realizaron con conductímetro LKB 3216 con una precisión de 0,05 %. Las muestras se colocaron en un baño termostataado a 298,15 K controlado a 0,02 K. Las soluciones se prepararon por pesada. Detalles específicos del equipo y de las medidas de viscosidad y densidad del sistema tolueno acetonitrilo se han descrito (Blanco y Amado, 1995).

RESULTADOS

En la Tabla 1 se resumen las propiedades de las mezcla tolueno acetonitrilo a 25 °C

El cálculo de los parámetros de la ecuación de Fuoss-Hsia se realizó mediante el programa SYM1B mediante un método de aproximaciones sucesivas para la determinación de los valores finales. La desviación estándar se calculó de acuerdo a la ecuación [26]:

El programa SYM1B calcula los parámetros de la ecuación de Fuoss - Hsia con su respectiva desviación estándar:

$$\sigma_{\Lambda} = [s/n-1]^{0.5} \quad [26]$$

Donde la suma del error al cuadrado, s, es:

$$s = \sum (\Lambda_{obsd} - \Lambda_{calcd})^2 \quad [27]$$

El coeficiente de actividad medio molar, utilizado en el cálculo del factor de corrección g^{\ominus} , se obtuvo mediante la ecuación [24], a partir de un R_y obtenido median-

te el método interactivo dentro de una subrutina del programa SYM1B, y se comparó contra el coeficiente de actividad medio molar, calculado a partir de un valor de λ , mediante el programa GEA-001.

En la tabla 2 se resumen los resultados de los datos de conductividad molar de la sal Bu_4NI en las mezclas de tolueno acetonitrilo a 25°C en el rango de fracción molar de 0,0 a 0,6 de tolueno en acetonitrilo.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIÓN

En la Tabla 3, se presentan los datos correspondientes a conductividad molar a dilución infinita para los iones (Λ_0) y las tripletas iónicas (Λ_3), las cuales disminuyen con el aumento en la fracción molar. En la Figura 1, se observa el comportamiento de los datos correspondientes a las conductividades a dilución infinita para los pares y tripletas iónicas. Los datos obtenidos mediante el modelo de Fuoss-Hsia para las fracciones molares 0,5 y 0,6 presentan la mayor divergencia de la tendencia de las gráficas.

En la Tabla 4, se resumen los parámetros de la ecuación de Fuoss-Hsia para el cálculo de la conductividad en las distintas fracciones molares de tolueno acetonitrilo, donde el valor de distancia de Bjerrum Q_{BJ} aumenta con la concentración de tolueno, es decir, en forma inversa con la variación de la constante dieléctrica, desde $7,85 \text{ \AA}$ a $29,72 \text{ \AA}$, lo cual sugiere la formación de complejos. Kozak, Knight y Kauzmann (1968) analizan el comportamiento de iones con grupos hidrofóbicos en agua y en solventes no polares, y llegan a la conclusión que los grupos no polares formarían estructuras tipo Clusters, como podría ser el caso en el interior de moléculas de proteína. Los iones con grupos no polares, interactuarían formando pares y tripletas iónicas para disminuir la energía libre de

solución. Coté, Perron y Desnoyers (1998) han encontrado que el comportamiento de K_A para sales de tipo R_4NX sugiere la formación de pares iónicos, especialmente para los cationes grandes como Bu_4N^+ en solventes apróticos. Evans y Kay (1966) concluyen que una característica importante de las conductividades iónicas de cationes con grandes grupos apolares es que varían con su tamaño y la temperatura, lo cual indica una dependencia definitiva de la estructura tridimensional en agua como en solventes orgánicos, es decir, como se ha encontrado con la variación de la constante dieléctrica.

Slusher y Cummings (1997), mediante estudios de simulación molecular de haluros de tetra-alkil-amonio, encuentran en la medida en que el ion con grupo no polar es de mayor tamaño, la probabilidad de formar puentes de hidrógeno con el solvente es menor. Aparentemente, los puentes de hidrógeno tendrían una tendencia a un comportamiento ideal dentro de la primera esfera de solvatación alrededor del catión.

El tamaño de la cavidad iónica varía debido a la competencia de las moléculas del solvente y el ion por la capa solvatada de moléculas de solvente, para el acetonitrilo se ha calculado mediante la ecuación de Born que el tamaño de la cavidad iónica para iones como el Me_4N^+ es de $0,96 \text{ \AA}$ y de $1,08 \text{ \AA}$ para el Et_4N^+ (Qureshi y Kamoponpuri, 1991).

Acetonitrilo ($D=35,96$) es prácticamente un solvente isodieléctrico. Por tanto, no es sorprendente que las constantes de asociación de sus electrólitos en solución sean del mismo orden de magnitud (tabla 3). Sin embargo, en la medida en que aumenta la concentración de tolueno, el valor de la constante de asociación se hace grande. Las desviaciones al comportamiento puramente electrostático en la mezcla de solventes podrían atribuirse a diferentes tipos de fuer-

zas de corto alcance, tales como las interacciones de hidrógeno, las cuales tendrían diferentes efectos competitivos de solvatación de los iones y de asociación.

Debbie y Fuoss (1963) encontraron que los radios de los cationes, en el caso de las sales de tetra-alquil-amonio podrían presentar variaciones debido al medio, lo cual se ha atribuido a fenómenos de electrostricción. Posiblemente esta podría ser una de las causas de la variación de R_2 .

En la tabla 5 se comparan los resultados de ajuste de los datos para los dos modelos, de acuerdo con la desviación estándar obtenida se obtiene un mejor ajuste de los datos para la ecuación de Lee-Wheaton, especialmente en las fracciones más altas. En el caso de la fracción molar 0,6, los parámetros obtenidos para el ajuste de la ecuación de Fuoss-Hsia no son aceptables.

En el modelo de Lee-Wheaton (1978) al igual que para Fuoss (1975) no se considera que los iones se muevan en un medio dieléctrico sin estructura. En el modelo de Lee-Wheaton los iones se encuentran rodeados de tres regiones. En la primera región, la más cercana al ión, las moléculas de agua están totalmente orientadas por el ion, así que la constante dieléctrica efectiva debería ser la del agua dieléctricamente saturada, debido al campo eléctrico del ion. Afuera de la primera región, la influencia del campo del ión es debida solo a las fuerzas coulómbicas de largo alcance que en general determinan las propiedades de las soluciones iónicas. Para el modelo de Fuoss-Hsia ampliado (Salomón, 1987) no existe tal estructura alrededor del ión. En vez de esto, usa el concepto de aproximación media esférica de la mecánica estadística, lo cual hace de este modelo un instrumento de análisis de las soluciones iónicas con una base teórica sólida. Además de considerar al ion como un ente esférico e incompresible.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la colaboración del Profesor Mark Salomon por el préstamo del programa SYM!B y el material bibliográfico relacionado.

LITERATURA CITADA

- BARTHEL, J., IBERL, L., ROSSMAIER, H., GORES J., KAUKAL, B. *Conductance of 1,1-Electrolytes in Acetonitrile solutions from -40° to 35° C.* J. Sol. Chem., 1990, 18, 4, 321-337.
- BLANCO, L., AMADO, E. *Conductance of asymmetric Iodides of Butyl-triethylammonium in toluene-acetonitrile mixtures at 25°C.* Phys. Chem. Liq., 1995, 30, 213-226.
- COTE, F., PERRON, G., DESNOYERS, J. *Application of the Bjerrum model to Electrolyte Solutions. III Temperature and Pressure dependence of association constants.* J. Sol. Chem., 1998, 27, 8, 707-718.
- DEBBIE, F., FUOSS, R. *Electrostriction in polar solvents.* J. Phys. Chem., 1963, 1343-1317.
- EVANS, F., KAY, R. *The conductance Behavior of the Symmetrical Tetraalkylammonium Halides in Aqueous Solution at 25 and 10°.* J. Phys. Chem. 1966, 70, 2, 366-374.
- FUOSS, R. *Conductance-concentration function for associated symmetrical electrolytes.* J. Phys. Chem., 1975, 79, 5, 525-540.
- FUOSS, R., HSIA, K. *Association of 1-1 salts in water.* Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1967, 57, 1550-1557.
- HSIA, K., FUOSS, R. *Conductance of the Alkali Halides. XI. Cesium Bromide and Iodide in Water at 25.* J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 3055-3060.

- FUOSS, R., KRAUS, C. *Properties of Electrolytic Solutions XV. Thermodynamic properties of very weak electrolytes.* J. Am. Chem. Soc., 1935, 57,1-4.
- KOZAK, J., KNIGHT W., KAUFMANN, W. *Solute-solute Interactions in Aqueous Solutions.* J. Chem. Phys., 1968, 48, 2, 675-690.
- JUSTICE, J. *The Debye-Bjerrum treatment of dilute ionic solutions.* J. Phys. Chem., 1975, 79, 5, 454-458.
- LEE, W. H., WHEATON, R.J. *Analysis of Conductance Data for Associated Unsymmetrical Electrolytes.* J. Phys. Chem., 1978, 82, 5, 605- 608.
- PAPADOPOULUS, N., RITZOULIS, G. *The Conductance of tetra-butylammonium iodide in toluene acetonitrilo mixture at 15, 25, and 35 °C.* J. Sol. Chem., 1987, 16, 1, 31-37.
- QURESHI, P., KAMOPONPURI, I. *Ion solvation.* J. Chem. Educ., 1991,68,2, 109.
- ROBINSON, R., STOKES, R. *Electrolyte solutions.* Butterworths, London, 1959. pp. 87-118.
- SADEK, H., FUOSS, R. *Electrolyte-Solvent Interaction. VII. The Conductance of Tetrabutylammonium Bromide in Mixed Solvents.* J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 4507- 4512.
- SALOMON, M. *Ion association in 2(Chloromethyl) tetrahydrofuran.* Electrochem Acta, 1985, 30, 8, 1021-1026.
- Comunicación personal: SALOMON, M. Simple Symmetric triple Ion Formation using the F-H Equation. Program Sym1B. US Army Elect. Tech. Dv. Lab., Power Sources Division, 1992.
- SALOMON, M., UCHIYAMA, M. *Treatment of triple ion formation.* J. Sol. Chem., 1987, 16, 1, 21-30.
- SLUSHER, J., CUMMINGS, P. *Molecular Simulation study of tetraalkylammonium halides. I. Solvation structure and hydrogen bonding in aqueous solutions.* J. Phys. Chem. B. 1997, 101, 3818-3826.
- Recibido: 5-08-2004**
Aceptado: 2-02-2005

TABLA 1. Propiedades de Tolueno acetonitrilo a 25°C

Fracción molar (x)	ρ (g cm ⁻³)	η (cP)	D
0,000	0,77664	0,3525	35,68
0,102	0,79289	0,3696	29,08
0,193	0,80528	0,3887	23,93
0,298	0,81737	0,4127	18,83
0,401	0,82764	0,4378	14,71
0,492	0,83562	0,4599	11,81
0,597	0,84302	0,4682	9,31

D: Constante dieléctrica.

TABLA 2 Datos de conductividad molar de la sal Bu_4NI en mezclas de tolueno acetonitrilo a 25°C

10^4C	Λ												
X: 0,0		0,1		0,2		0,3		0,4		0,5		0,6	
2,73	158,432	0,76	149,824	0,35	137,161	0,41	127,912	2,91	97,251	2,08	73,704	0,82	35,402
2,13	158,093	1,20	148,652	1,06	134,272	0,76	125,613	4,32	91,371	3,18	67,425	1,59	29,504
4,17	156,654	2,05	147,054	1,67	132,453	1,48	122,254	6,57	85,095	5,28	59,362	1,59	21,031
5,65	155,531	3,51	145,053	2,46	130,671	4,37	114,685	9,56	78,941	6,02	56,791	4,29	20,902
7,55	154,170	5,12	143,212	3,66	128,342	5,60	111,686	10,72	77,063	7,62	52,630	5,21	18,995
12,11	151,105	6,62	141,661	4,01	127,761	6,59	109,852	26,78	64,832	7,14	53,735	35,72	10,495
10,36	152,253	9,18	139,563	6,21	124,533	7,64	108,283	30,14	64,263	8,21	51,433	14,91	11,403
17,07	148,615	14,30	136,224	9,94	120,245	8,76	106,351	30,72	64,041	8,51	50,831	65,10	16,662
19,64	147,432	18,77	133,742	9,71	105,360	15,04	42,073	72,90	15,401	20,72	38,601	79,01	14,693

Λ : $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$

C: mol dm^{-3}

X: Fracción molar

TABLA 3. Parámetros calculados para la ecuación de Fuoss Hsia para el sistema Bu₄NI en tolueno acetonitrilo a 25°C

Parámetro							
X	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
D	35,93	28,96	22,94	18,69	14,74	11,50	9,42
Λ_0	164,20	153,64	140,47	132,31	126,44	122,26	101,52
Λ_{03}	109,46	102,42	93,64	88,21	84,29	81,51	67,68
K_A	10,00	41,00	107,80	277,00	1327	6163	96200
K^1	124,78	1,51	83,75	72,05	71,60	156,35	13,78
K^{12}	1247,84	62,12	8961,05	19957,00	95010	96305	1,32e06
$R_2/\text{Å}$	7,52	3,60	6,88	6,51	4,79	5,50	7,80
σ_A	0,077	0,081	0,045	0,164	0,312	0,54	1,72

D: Constante dieléctrica.

TABLA 4. Parámetros calculados para iones y iones complejos mediante la ecuación de Fuoss Hsia para el sistema Bu₄NI a 25°C

Parámetro							
X	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
Parámetro							
Iones							
J ¹	3,12E03	5,51E03	1,40E04	2,00E04	4,16E04	9,10E04	1,44E05
J ²	7,55E03	1,64E03	1,51E04	1,60E04	8,13E03	2,00E04	1,99E04
S	3,51E02	3,93E02	4,90E02	5,24E02	6,40E02	8,06E02	8,85E02
E	2,91E02	5,32E02	1,35E03	1,91E03	3,86E03	8,10E03	1,23E04
Iones complejos							
J ¹³	2,11E03	3,71E03	9,26E03	1,21E04	2,71E04	5,93E04	9,39E04
J ²³	5,89E03	1,17E03	1,08E04	1,08E04	2,82E03	5,83E04	-2925,09
S	3,10E02	3,42E02	4,04E02	4,37E02	5,21E02	6,39E02	6,98E02
E	1,57E02	3,03E02	8,13E02	1,16E03	2,40E03	5,13E03	7,81E03
Q ^{Bj}	7,85	9,60	13,19	14,98	18,99	24,35	29,72

D: Constante dieléctrica.

TABLA 5. Comparación de los parámetros calculados para el sistema Bu₄NI la ecuación de Fuoss - Hsia y la ecuación de Lee - Wheaton

MODELO DE FUOSS - HSIA				MODELO DE LEE – WHEATON ¹		
X	Λ_0	K_A	$\sigma \Lambda_0$	Λ_0	K_A	$\sigma \Lambda_0$
0,0	164,3	14,0	0,09	164,2	19,0	0,02
0,1	153,6	41,0	0,08	153,8	38,0	0,02
0,2	140,4	107,8	0,04	140,5	113,0	0,06
0,3	132,3	277,0	0,13	132,4	264,0	0,02
0,4	126,4	1327,0	0,31	123,8	850,0	0,07
0,5	122,4	6510,0	0,54	115,4	4480,0	0,05
0,6	101,5	96200	1,72	98,6	73170	0,10

¹ Parámetros calculados por Papadopoulos y Ritzoulis (1987).

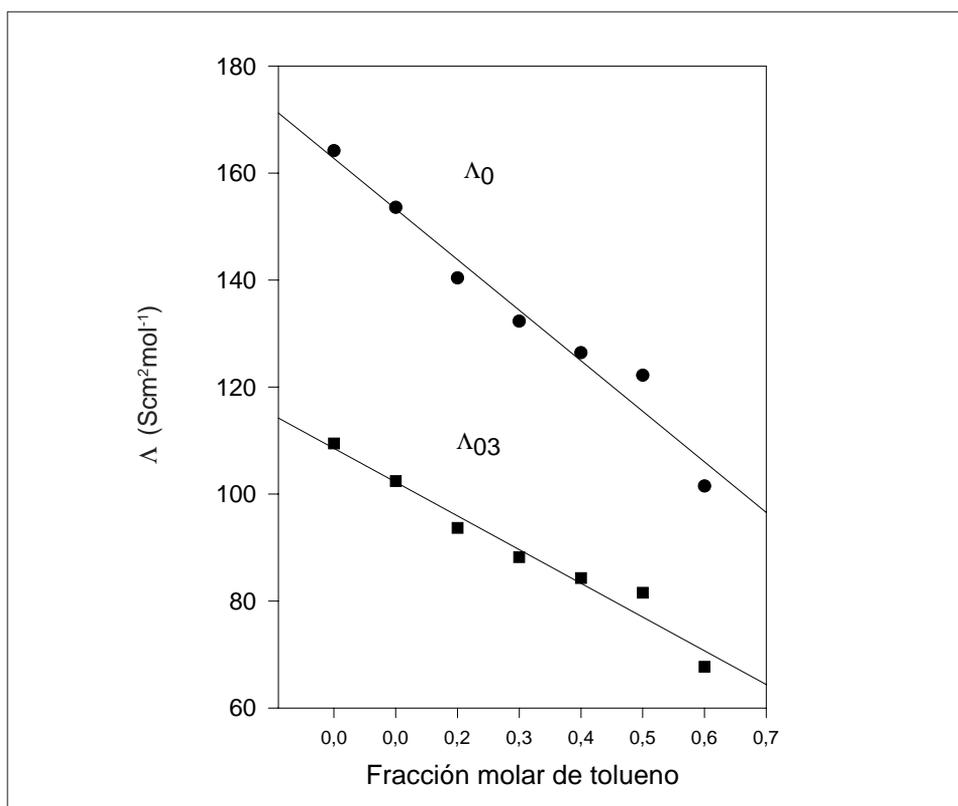


FIGURA 1. Gráfica de las conductividades a dilución infinita de los iones (Λ_0) y de las tripletas iónicas (Λ_{03}).