

COEFICIENTS B DE VISCOSITAT DE DISSOLUCIONS IÒNIQUES EN MEDI ALCOHOL-AIGUA

J.M. Costa ¹, J. Miró ², C. Pibernat.

¹ Departament de Química. Universitat de Barcelona. ² Departament de Química. Universitat de Girona

RESUM

Estudi dels coeficients - B de viscositat de dissolucions iòniques en medi alcohol-aigua. La viscositat de dissolucions de clorur de liti en medi alcohol-aigua s'ha mesurat, a diferents temperatures, per tal de determinar el coeficient - B de l'equació de Jones i Dole. Els valors del coeficient - B en la mescla de dissolvent s'analitzen en termes de fenomen de solvatació i es discuteixen en el context d'un model proposat prèviament en relació amb el comportament polarogràfic.

RESUMEN

Estudio de los coeficientes - B de viscosidad de disoluciones iónicas en medio alcohol-agua. La viscosidad de disoluciones de cloruro de litio en medio alcohol-agua se ha medido, a distintas temperaturas, para determinar el coeficiente - B de la ecuación de Jones y Dole. Los valores del coeficiente - B en la mezcla de disolvente se analizan en términos de fenómeno de solvatación y se discuten en el contexto de un modelo previamente propuesto relativo a la conducta polarográfica.

SUMMARY

On the viscosity B-coefficients of alcohol-water ionic solutions. The viscosity of solutions of lithium chloride in alcohol-water mixtures has been measured, at different temperatures, in order to determine B-coefficients of the Jones-Dole equation. The values of the B-coefficient in the mixed solvent are analysed in terms of solvation phenomena and discussed in the context of a previously proposed picture related to polarographic behaviour.

INTRODUCCIÓ

L'estudi de la viscositat de les dissolucions iòniques pot ajudar a caracteritzar les propietats i l'estructura de les dissolucions. El coeficient de viscositat de la dissolució, η , depèn de la concentració del solut, tant per a dissolvents purs com per a mescles de dissolvents. La variació de la viscositat amb la concentració, en el cas de les dissolucions iòniques, pot ser representada per l'equació de Jones i Dole

$$\eta/\eta_0 = 1 + Ac^{1/2} + Bc$$

on η i η_0 representen les viscositats de la dissolució i del dissolvent pur, respectivament, i c la concentració. A i B són constants. Ambdues constants depenen de la temperatura i de la composició del dissolvent. El terme elevat a 1/2 correspon, segons la interpretació habitual, a la contribució a la viscositat de les interaccions

electrostàtiques, mentre que el darrer terme de l'equació representa la contribució de les interaccions ió-dissolvent (1). Aquesta és una versió simplificada de l'equació, ja que podem incloure més termes, en particular una contribució més: $Cc^{3/2}$, que no s'ha considerat necessària en aquest treball.

El coeficient B ha estat relacionat amb la variació d'entropia del procés de dissolució i els seus valors són molt sensibles als canvis estructurals en les esferes de solvatació. Els valors positius molt grans del coeficient B s'atribueixen a la presència d'interaccions ió-dissolvent fortes.

En altres treballs (2,3), s'havia observat que el comportament polarogràfic i conductimètric de l'ió liti era afectat per les característiques de la seva solvatació. Els resultats obtinguts en mescles alcohol-aigua suggeriren un model de solvatació preferencial de l'ió liti en aquests tipus de medis. D'altra banda, altres autors ja havien detectat, treballant amb dissolucions de liti en medis aquosos (4) i no aquosos (5), l'existència de fortes interaccions ió-dissolvent, relacionades amb l'estructura de la dissolució en les solucions de sals de liti.

Ens proposem examinar l'aplicació de mesures de viscositat destinades a esbrinar el fenomen de la solvatació de dissolucions de clorur de liti en medi alcohol-aigua i discutir l'estructura de la dissolució en funció dels coeficients B, determinats a partir d'aquestes mesures.

PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

Les mesures de viscositat s'han realitzat mitjançant un viscosímetre FICA, model 52. La cel·la era del tipus Ubbelohde, convenientment termostatada. La lectura es realitzava amb cronòmetre electrònic, pel pas de la superfície de separació detectada per dues cel·les fotoelèctriques instal·lades a altures diferents al voltant del tub capil·lar.

Les mesures de densitat es van realitzar amb picnòmetres convencionals.

El clorur de liti era de qualitat analítica, fornit per Carlo Erba. Prèviament, era dessecat a l'estufa, a 150 °C, i conservat en un ambient sec. Els alcohols (metanol, etanol, 1-propanol i 2-propanol), de qualitat analítica, eren de la casa Merck. El contingut en aigua d'aquests alcohols va ser determinat mitjançant el mètode Karl Fischer.

La temperatura es mantenia constant mitjançant un sistema format per un termòstat i un criostat Colora acoblats. La temperatura es conservava constant dins un marge de +/- 0.1 °C.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

Es van determinar sistemàticament les viscositats de dissolucions de clorur de liti per a un interval de concentracions de 0.0001 M a 0.1 M en diferents mescles de metanol-aigua, etanol-aigua, 1-propanol-aigua i 2-propanol-aigua, tot variant la fracció molar d'aigua en cada cas. Els experiments es van fer a les temperatures de 15, 25 i 35 °C.

En general, la viscositat de la dissolució augmenta amb la proporció d'aigua del dissolvent, fins a assolir un valor màxim que depèn de la temperatura i de la naturalesa dels components. Les dades de viscositat van permetre calcular els valors dels coeficients B emprant una expressió modificada de l'equació de Jones i Dole

$$(\eta/\eta_0 - 1)/c^{1/2} = A + Bc^{1/2}$$

Taula 1: Valors del coeficient B per a dissolucions de clorur de liti en medi metanol-aigua.

Fracció molar d'aigua	Coeficients B		
	15 °C	25 °C	35 °C
0.002	0.81	0.68	0.32
0.25	0.50	0.34	0.14
0.50	0.22	0.12	0.07
0.73	0.14	0.08	0.06
0.85		0.12	
1.00	0.14	0.14	0.14

Taula 2: Valors del coeficient B per a dissolucions de clorur de liti en medi etanol-aigua.

Fracció molar d'aigua	Coeficients B		
	15 °C	25 °C	35 °C
0.20	0.83	0.79	0.76
0.40	0.44	0.71	0.46
0.60	0.29	0.28	0.28
0.75	0.18	0.20	0.20
0.80	0.15	0.18	0.18
0.85	0.11	0.11	0.12
1.00	0.14	0.14	0.14

Taula 3: Valors del coeficient B per a dissolucions de clorur de liti en medi 1-propanol-aigua.

Fracció molar d'aigua	Coeficients B		
	15 °C	25 °C	35 °C
0.002	0.40	1.09	1.46
0.25	0.07	0.25	0.24
0.52	0.02	0.07	0.15
0.77	0.04	0.04	0.04
1.00	0.14	0.14	0.14

Taula 4: Valors del coeficient B per a dissolucions de clorur de liti en medi 2-propanol-aigua.

Fracció molar d'aigua	Coeficients B		
	15 °C	25 °C	35 °C
0.004	0.79	0.64	0.25
0.26	0.44	0.26	0.16
0.52	0.03	0.04	0.04
0.78	0.10	0.09	0.08
1.00	0.14	0.14	0.14

El coeficient assolix un valor mínim determinat, característic de cada mescla de dissolvents, per a una composició determinada de la mescla. Per a les dissolucions en medi metanol-aigua (taula 1) el mínim es presenta a fraccions molars d'aigua del dissolvent compreses entre 0.6 i 0.8 (Fig. 1). En medi etanol-aigua (taula 2) la fracció molar que correspon al mínim és aproximadament 0.9 (Fig. 2). En 1-propanol-aigua (taula 3) la fracció molar del mínim és entre 0.5 i 0.6, com s'esdevé també aproximadament en el cas de les mescles 2-propanol-aigua (taula 4).

Tret del cas de les mescles etanol-aigua, l'interval del mínim correspon a la zona on s'havia detectat una regió de comportament singular en fer l'estudi polarogràfic, treball que s'havia dedicat a examinar les característiques d'una ona polarogràfica que es presentava abans que s'iniciés la reducció del catió liti.

Aquest comportament pot ser explicat en funció de les reestructuracions microscòpiques de la dissolució. En efecte, considerem que les interaccions ió-dissolvent fan que les molècules de dissolvent, en aquests casos de dos tipus diferents, competeixin al voltant de l'ió amb un alt grau de desordre evident. Per tant, cal recórrer a la variació de la viscositat del dissolvent amb la composició, sense electròlit, per interpretar correctament els canvis estructurals. Per a les mescles metanol-aigua, el màxim de la viscositat es presenta dins el mateix marge de composicions que el mínim del coeficient B, és a dir, una fracció molar d'aigua entre 0.6 i 0.8. De manera que no podem, estrictament, separar la influència de les interaccions ió-dissolvent de la influència de les interaccions dissolvent-dissolvent. El mateix raonament es pot aplicar analògicament en el cas de les mescles etanol-aigua.

En 1-propanol-aigua (Fig. 3) i 2-propanol-aigua (Fig. 4) el màxim de viscositat es presenta a una fracció molar d'aigua igual a 0.8, mentre que el mínim del coeficient B correspon a l'interval de fracció molar 0.5 a 0.6. Per consegüent, hom pot distingir la interacció ió-dissolvent de la interacció dissolvent-dissolvent.

El valors positius elevats del coeficient B que apareixen en el cas de les mescles riques en alcohol han estat explicats per l'increment del radi hidrodinàmic de l'ió. El valors de B baixos, altrament, suggereixen que un augment del desordre en l'estructura del dissolvent a la vora dels ions (8).

D'altra banda, s'ha observat que el producte de Walden varia amb la composició del dissolvent. Malgrat les limitacions que implica la interpretació del paràmetre esmentat, hom pot atribuir aquestes variacions a canvis en l'estructura de solvatació; almenys en primera aproximació, poden ser una indicació de modificacions del

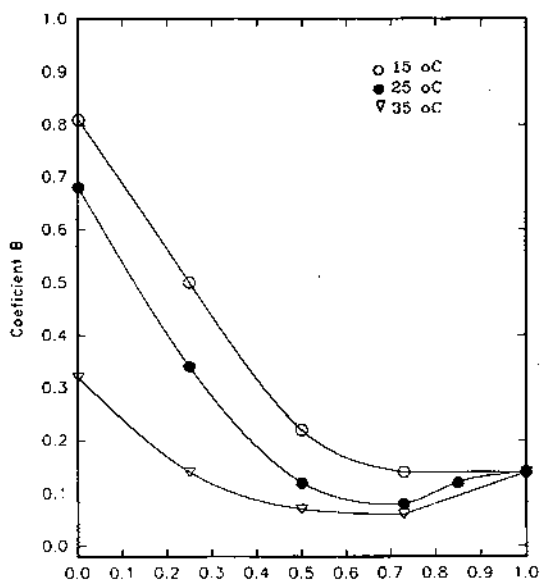


Figura 1. Coeficients B de dissolucions de clorur de liti en medi metanol-aigua en funció de la composició del dissolvent.

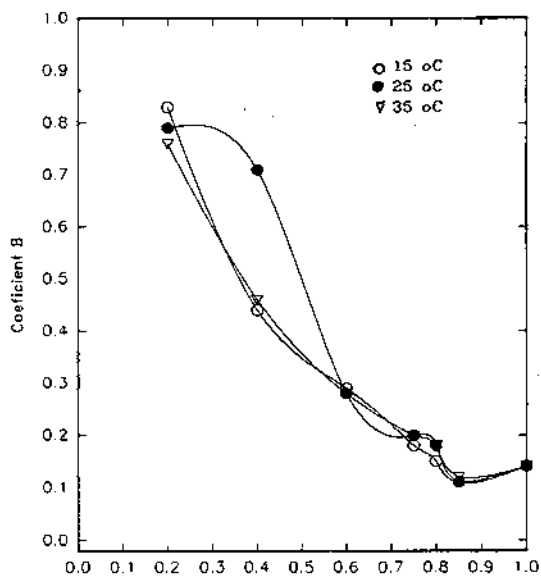


Figura 2. Coeficients B de dissolucions de clorur de liti en medi etanol-aigua en funció de la composició del dissolvent.

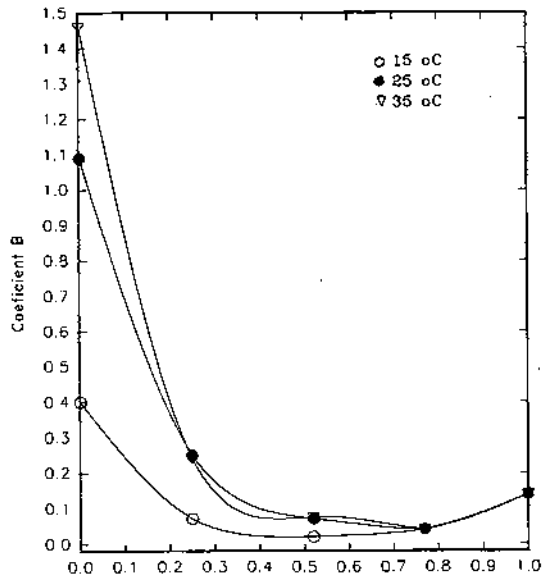


Figura 3. Coeficients B de dissolucions de clorur de liti en medi 1-propanol-aigua en funció de la composició del dissolvent.

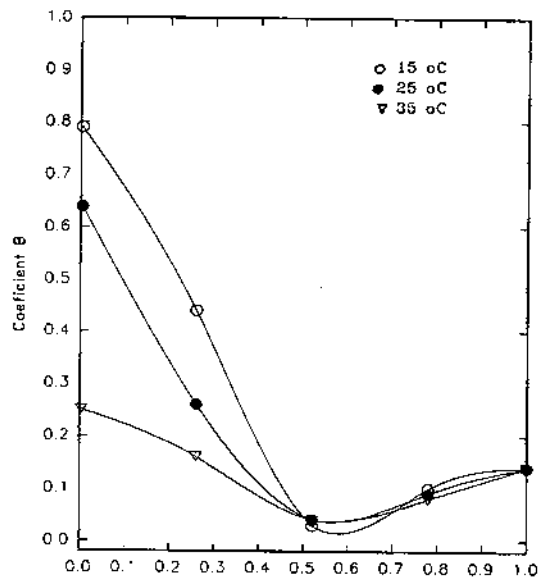


Figura 4. Coeficients B de dissolucions de clorur de liti en medi 2-propanol-aigua en funció de la composició del dissolvent.

radi de solvatació de l'ió liti que s'esdevenen en variar la composició del dissolvent. En augmentar el radi de l'ió solvatat per l'augment del nombre de molècules d'alcohol presents en el dissolvent, i per tant en l'entorn immediat de l'ió, el producte de Walden minva. A més, aquest producte presenta un valor màxim, ja detectat per altres autors (6,7), i el màxim és més important quan més elevat és el pes molecular de l'alcohol de la mescla. El màxim, en el cas esmentat (3), apareix en la mateixa regió d'interval de composició del dissolvent que el mínim del coeficient B. Generalment, el màxim del producte de Walden ha estat relacionat amb les interaccions ió-dissolvent.

Considerem que els mínims del coeficient B de l'equació de Jones i Dole indiquen un canvi en l'estructura de la solvatació iònica, que per al liti en mescles alcohol-aigua correspon preferentment a les molècules d'aigua. Evidentment, en medi aquós l'aigua conforma totes les capes de solvatació, mentre que en medi ric en alcohol, malgrat tot, les molècules d'aigua constitueixen preferentment l'esfera interna, ja que la seva interacció amb l'ió presenta característiques energètiques més favorables que no pas les de l'ió amb les molècules dels diferents alcohols. Aquesta conclusió era una de les que es podien derivar del treball polarogràfic (2,3) i conductimètric (4). En variar la composició del dissolvent i minvar la proporció de molècules d'aigua, l'esfera de solvatació es desordena. Les molècules d'alcohol substitueixen les molècules d'aigua de l'esfera més exterior, on encara poden instal·lar-se, sense afectar les molècules d'aigua de l'esfera més interior, la unió de les quals amb l'ió és més forta. El mínim del coeficient B va lligat a aquest efecte. En el cas del propanol, la transformació es presenta a fraccions molars d'aigua més baixes, quan la fracció molar d'alcohol és en conseqüència més alta, que per al metanol o l'etanol, ja que la mida de la molècula d'alcohol fa el fenomen més difícil. Els alcohols més lleugers no permeten distingir les interaccions ió-dissolvent de les interaccions dissolvent-dissolvent, molt intenses per la formació d'enllaços per pont d'hidrogen entre les molècules d'aigua i les de metanol o etanol, i per tant el màxim de viscositat de la mescla i el mínim del coeficient B apareixen per al mateix interval de composició, de manera que l'efecte del dissolvent oculta el de l'ió. No és així en el cas del propanol-aigua, on el màxim de viscositat apareix a fraccions molars d'alcohol molt baixes, és a dir a fraccions molars d'aigua pròximes a la unitat. El desordre estructural del medi afecta la solvatació de l'ió en un cas i en l'altre l'ió es troba en un medi més estructurat que desordena quan es modifiquen les capes de solvatació. L'efecte incideix en l'associació iònica en aquest mateix medi dissolvent (9).

Bibliografia

- (1) H.S. Frank, M.W. Evans, *J.Chem.Phys.*, **13** (1945) 507.
- (2) J.M. Costa, J. Miró, *An.Quím.*, **74** (1978) 342
- (3) J.M. Costa, J. Miró, *An.Secc.Cien.Col.Univ. Girona*, **4** (1979) 23.
- (4) J. Ibarz, J.M. Costa, M. Vilarrasa, *An.Quím.*, **65** (1969) 209.
- (5) J.M. Costa, M. Vilarrasa, *An.Quím.*, **65** (1969) 609.
- (6) J. Broadhead, P.J. Elving, *J.Electrochem.Soc.*, **118** (1971) 63.
- (7) T. Herkovits, T. Kelly, *J.Phys.Chem.*, **77** (1973) 381.
- (8) G. Petrella, M. Petrella, *Electrochem. Acta*, **27** (1982) 1733.
- (9) J.M. Costa, J. Miró, *Estudi General*, **1(2)** (1981) 223.