

APLICACIONES DEL PRODUCTE DE WALDEN A
L'ESTUDI DE LA SOLVATACIO DE L'ION LITI EN
MEDI METANOL-AIGUA

per J.M. Costa i J. Miró

Publicat a Anales de la Sección de Ciencias del Colegio Universitario de Gerona, Any IV, nº4, abril 1979.

APLICACIONES DEL PRODUCTE DE WALDEN A
L'ESTUDI DE LA SOLVATACIO DE L'ION LITI EN MEDI
METANOL - AIGUA

Per J.M. Costa* i J. Miró**

* Departament de Química física	** Secció de Ciències
Facultat de Ciències	Col·legi Universitari
Universitat Autònoma de Barcelona	de Girona
Bellaterra (Barcelona). Espanya.	Girona

Resum: La mesura de la conductivitat de les dissolucions de clorur de liti en medi metanol-aigua, mitjançant l'estudi de la variació del producte de Walden en funció de la composició del dissolvent, permet extreure conclusions sobre les transformacions de l'esfera de solvatació de l'ion liti en el medi esmentat.

APLICACIONES DEL PRODUCTO DE WALDEN AL ESTUDIO DE LA SOLVACION DEL ION LITIO EN MEDIO METANOL-AGUA. Resumen: A partir de medidas de conductividad de disoluciones de cloruro de litio en metanol-agua y mediante el estudio de la variación del producto de Walden en función de la composición de la mezcla disolvente, se sugiere una interpretación de las variaciones experimentadas por la esfera de solvatación del ion litio en dicho medio.

WALDEN PRODUCT APPLICATIONS TO THE STUDY OF THE LITHIUM ION SOLVATATION IN METHANOL-WATER MIXTURES. Summary: Variations of the Walden product in function of the solvent composition are explained by means of the lithium ion solvation shell changes.

I INTRODUCCIO

Si hom considera que el radi d'un ion solvatat no varia quan canvia el dissolvent, es compliria el producte de Walden

$$\Lambda_0 \eta = \text{constant}$$

on Λ_0 és la conductivitat equivalent límit i η la viscositat de la dissolució. Però, quan hom compara les dissolucions d'un electròlit en dos medis diferents, hom constata que l'esmentat producte no roman pas constant, la qual cosa constitueix un indicatiu de la variació del nombre de les molècules de dissolvent que formen l'esfera de solvatació dels ions. Hom interpreta aquestes variacions del producte de Walden en funció de les modificacions de l'estructura del dissolvent motivades per les interaccions ion-dissolvent (1, 2). L'estudi de l'esmentat producte de Walden per a sals de liti en medis hidroalcohòlics ha estat fet a partir dels canvis estructurals de les mescles (3).

En d'altres treballs, el comportament polarogràfic, tant en medi aquós (4) com en medi hidroalcohòlic (5, 6, 7), i l'estudi de les variacions del coeficient B de l'equació de Jones i Dole (8) de les dissolucions de clorur de liti han suggerit una explicació de les variacions que tenien lloc en l'esfera de solvatació de l'ion liti en funció de la composició del dissolvent. En aquest treball, ens proposem, mitjançant el producte de Walden, completar amb mesures conductimètriques l'estudi de la solvatació preferent que presenta el

dit ion en medis hidroalcohòlics.

II PART EXPERIMENTAL

Les mesures de conductivitat han estat fetes mitjançant un conductímetre Radiometer CDM3, el límit d'error del qual era del $\pm 0.3\%$. La cel.la de mesura era del tipus d'immersió Radiometer CDC304, i la seva constant de cel.la valia $1.00 \cdot 10^{-2} \text{ m} \pm 10\%$

L'aparell utilitzat per a les mesures de viscositat era un viscosímetre Fica 52, provist d'un tub viscosimètric Ubbelohde termostatat.

El clorur de liti era de la Casa Carlo Erba, reactiu per a l'anàlisi. El clorur de liti era desecat previament a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ i conservat en un desecador.

El metanol era de la Casa Merck, reactiu per a l'anàlisi. Hom determinava el seu contingut en aigua pel mètode de Karl Fischer.

L'aigua havia estat destil.lada en un aparell convencional.

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

III RESULTATS I DISCUSSIO

Hom ha estudiat dissolucions de clorur de liti, de concentracions compreses entre 10^{-1} M i 10^{-4} M , en mescles metanol - aigua de composició variable, a les temperatures de 15, 25 i $35 \text{ }^\circ\text{C}$. A partir d'aquestes dades, s'ha fet el càlcul de la conductivitat equivalent límit del clo-

rur de liti en aquests medis, el valor de la qual apareixen representats en la figura 1. El comportament de la conductivitat equivalent límit per a les tres temperatures de treball és anàleg.

Les mesures de la viscositat del dissolvent, també per a les tres temperatures, apareixen representades en la figura 2, observant-se la presència d'un màxim de la viscositat per a una fracció molar d'aigua aproximadament de 0.7.

Cal remarcar que la manipulació del producte de Walden té limitacions, però en certa manera el raonament aplicat dona suport a la interpretació que ja s'havia fet del comportament polarogràfic com resultat de modificacions ocorregudes en l'esfera de solvatació de l'ion liti. En efecte, els valors del producte de Walden no són constants, ans varien en funció de la composició del dissolvent, quelcom que pot referir-se als canvis de solvatació de l'ion. En la figura 3, la qual representa la variació de $\Lambda_0 \eta$ en funció de la fracció molar d'aigua del dissolvent, veiem que el producte de Walden minva quan augmenta el contingut en metanol de la dissolució i que aquesta variació és més pronunciada en medi predominantment aquós. L'esmentada variació està relacionada amb transformacions produïdes en l'estructura i dimensions de l'esfera de solvatació iònica, lligades a variacions del radi hidrodinàmic de l'ion. El màxim poc pronunciat que apareix en la figura 3, l'aparició del qual ja ha estat assenyalada per a d'altres electròlits dissolts en mesclures hidroalcohòliques, estaria relacionat amb les interaccions ion - di - ssolvent.

Tot això ens porta a concloure que la suggerència fornida en els treballs polarogràfics sobre una possi-

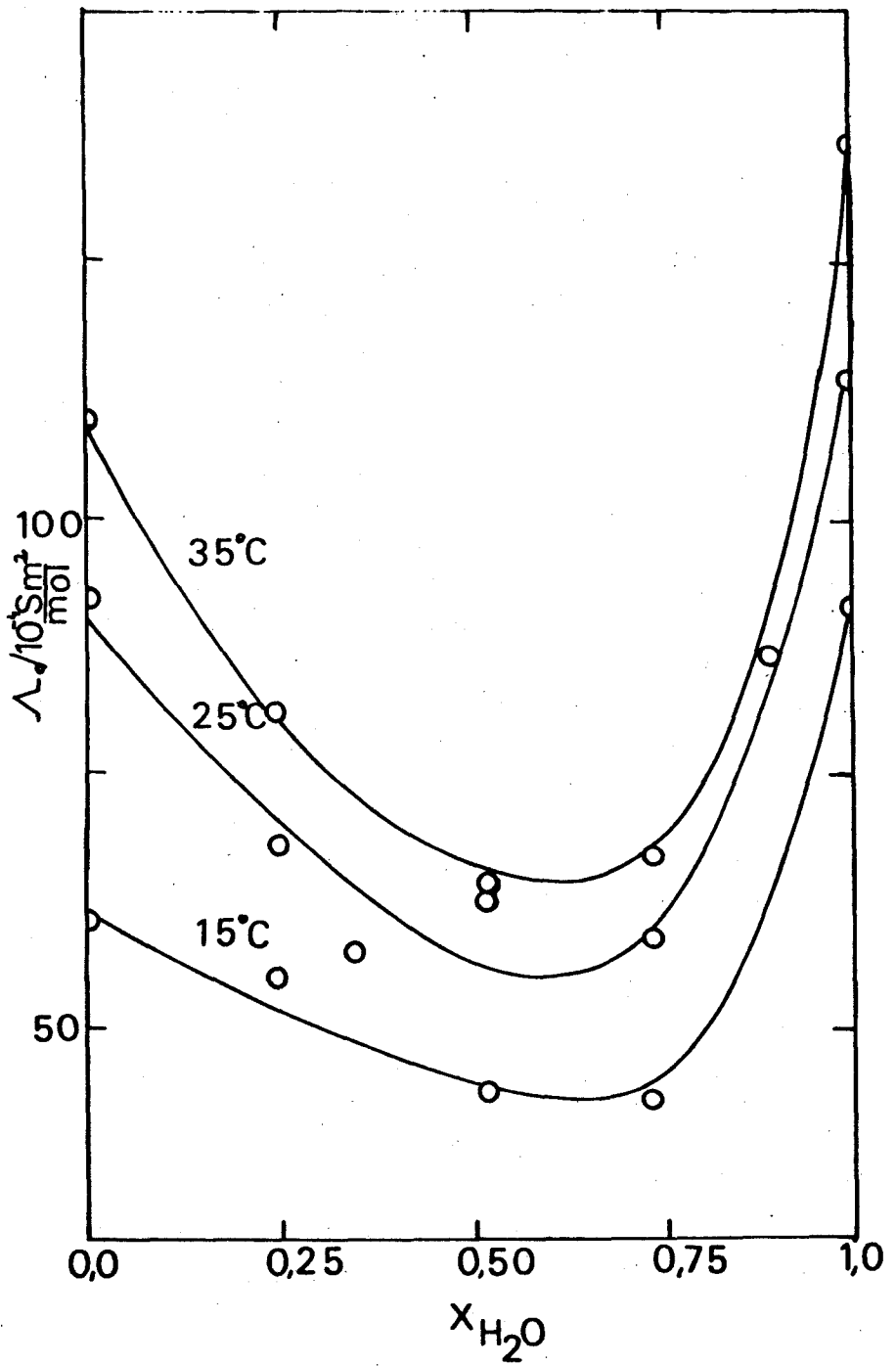


Figura 1. Variació de la conductivitat en funció de la fracció

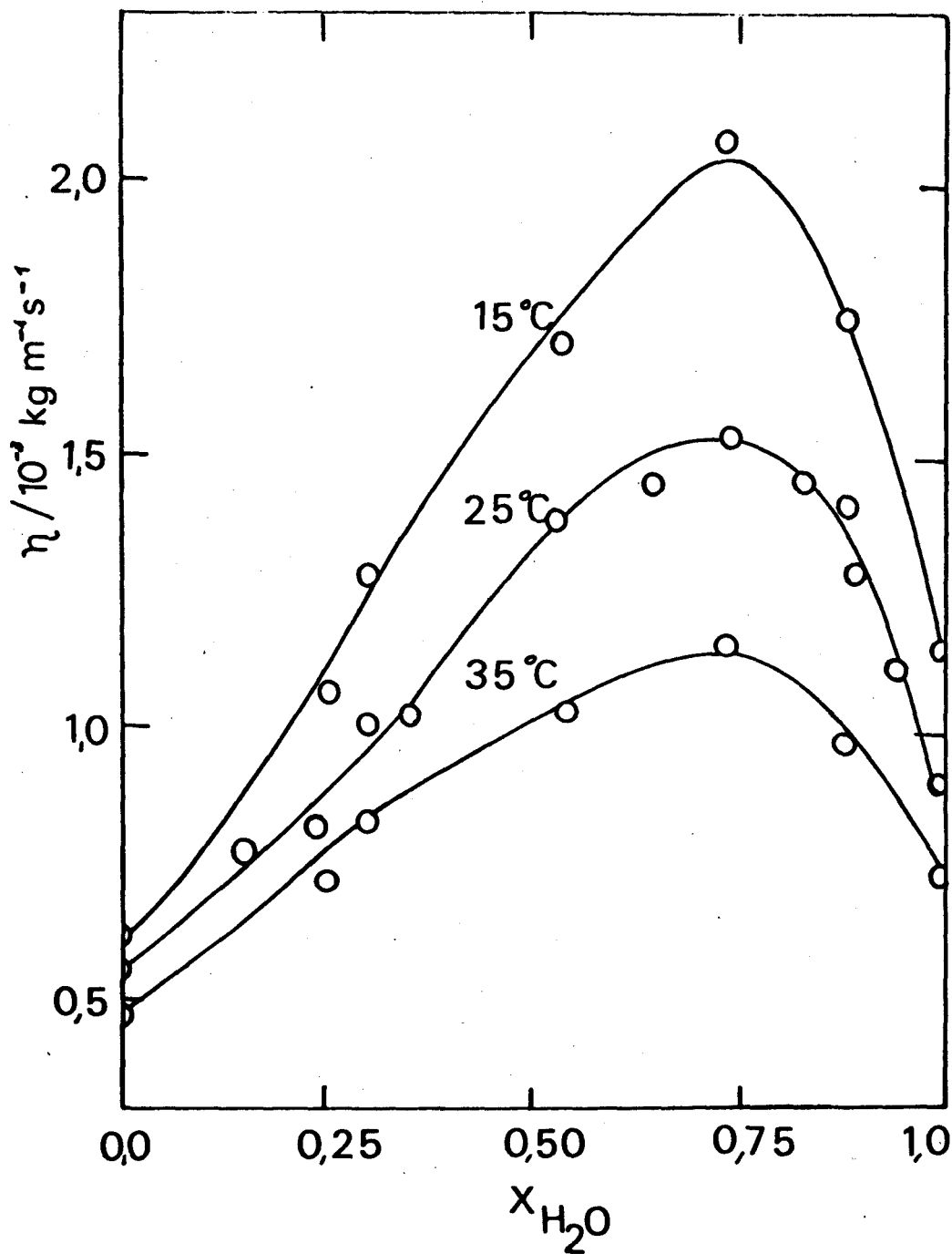


Figura 2. Variació de la viscositat en funció de la fracció

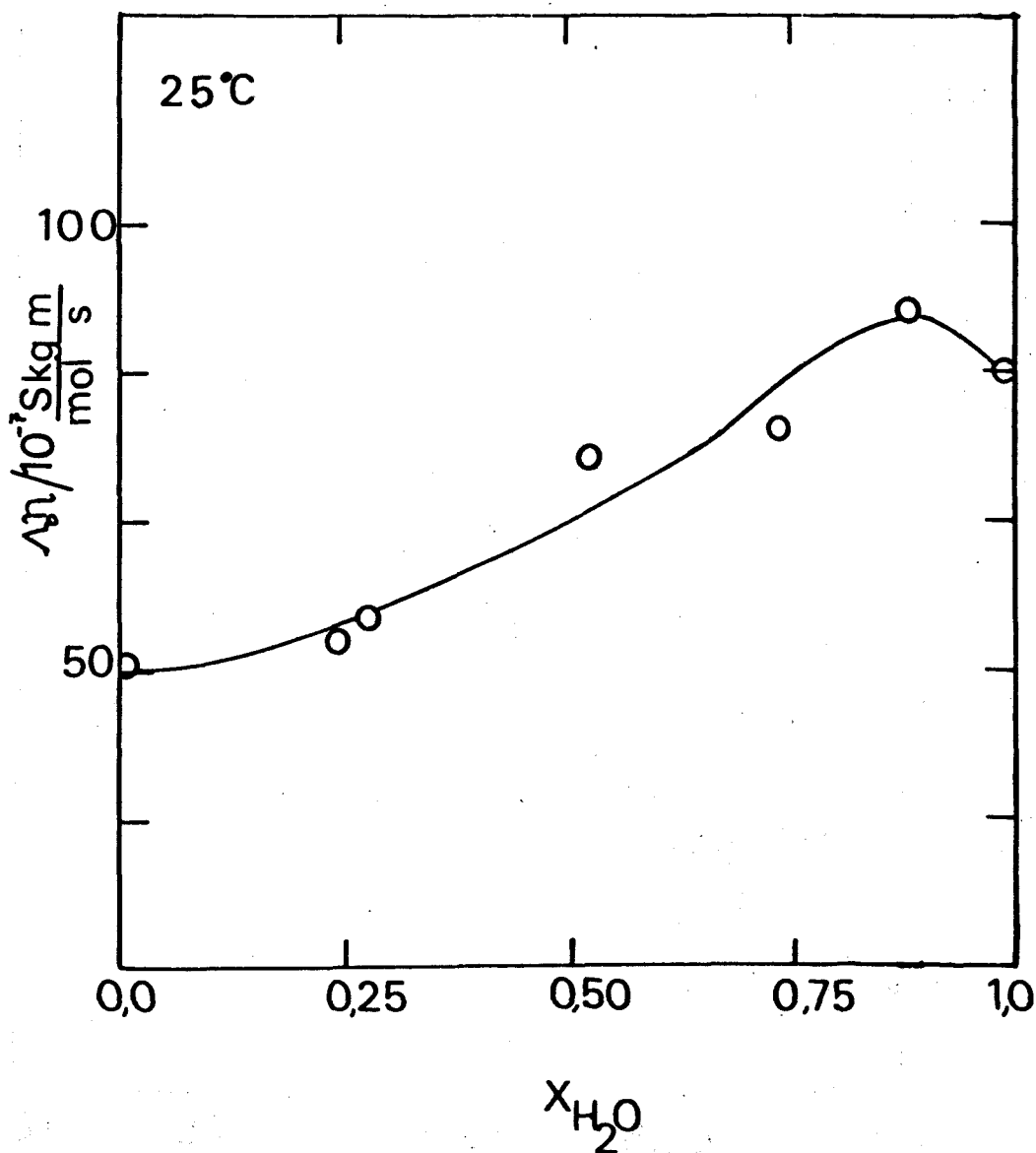


Figura 3. Variació del producte de Walden en funció de la fracció molar d'aigua del dissolvent.

ble incorporació de molècules d'alcohol en l'esfera de solvatació de l'ion liti a mida que augmenta la quantitat d'alcohol de la mescla dissolvent quedaria confirmada per l'estudi de les variacions del producte de Walden. De l'estudi polarogràfic hom havia deduït que tenia lloc una progressiva substitució de les molècules d'aigua de la capa exterior de l'esfera de solvatació del liti quan minvava la fracció molar d'aigua de la dissolució (6). Aquest fenomen comportava una desordenació de la dissolució, lligada a les interaccions ion - dissolvent, que era important, per a la mescla estudiada, quan la fracció molar d'aigua del dissolvent valia aproximadament 0.7, la mateixa que en aquest treball presentava un màxim del producte de Walden de la dissolució. Els estudis de viscositat i els que s'han realitzat sobre l'entalpia lliure de transició del flux viscos (9) han demostrat que els arguments exposats tenen confirmació experimental per diversos procediments.

REFERENCIES

- (1) W.J. Hamer, *The Structure of Electrolytic Solutions*, J. Wiley, New York, 1959.
- (2) H.S. Harned, B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, 3^a ed., Reinhold Pub., New York, 1967.
- (3) R. de Lisi, M. Goffredi, *Electrochem. Acta*, 16 (1971) 2181.
- (4) J. Ibarz, J.M. Costa, M. Vilarrasa, *An. Quim.*, 65 (1969) 209.
- (5) J.M. Costa, M. Vilarrasa, *An. Quim.*, 65 (1969) 609.
- (6) J.M. Costa, J. Miró, *An. Quim.*, 74 (1978) 342.
- (7) J.M. Costa, J. Miró, en curs de publicació.
- (8) J.M. Costa, J. Miró, C. Pibernat, en preparació.
- (9) D. Feakins, D.J. Freemantle, K.G. Lawrence, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 70(5) (1974) 795-806.