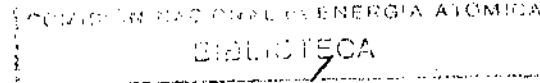


C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1984



03.84.06

An. Asoc. Quím. Argent. 72 (4), 277-286 <sup>ago</sup> (1984)

ISSN 0365-0375

Anales de la  
Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749, 1425 Buenos Aires, Argentina.  
Teléfonos: 83-4886, 824-4096

Directora: Dra. Alicia B. Pomilio

Secretarios: Dra. Rosa Erra Balsells, Dr. Osvaldo E. Troccoli y Dr. Raúl A. Cadenas.

Redactores: Drs. Julia F. P. de Albinati, Alejandro J. Arvia, Pedro J. Aymonino, María H. Bertoni, Héctor H. Bertorello, Ursula C. E. Böhm, Rodolfo R. Brenner, Mercedes C. Cabaleiro, Carlos E. Cardini, Jorge H. Capaccioli, José R. Catoggio, Antonio T. D'Arcangelo, Héctor R. Juliani, Rosa M. de Lederkremer, Pedro W. Lobo, Norma S. Nudelman, Eduardo F. Recondo, Eduardo H. Staricco.  
Comité Asesor: Drs. Venancio Deulofeu, Pedro Cattáneo, Andrés O. M., Stoppani, Jorge H. Cornin, Adolfo Frasca, Eduardo G. Gros e Inge M. E. Thiel.

Registro Nacional de la Propiedad Intelectual N° 966.121

Publicado con el apoyo del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, de la Secretaría de Ciencia y Tecnología y de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires. Los mismos no asumen la responsabilidad sobre las opiniones de los autores de las comunicaciones.

Asociación Química Argentina  
Comisión Directiva

Presidente: Dr. Mario A. Crivelli; Vicepresidente: Dr. Juan M. Castagnino; Secretario: Dr. César Roitman; Prosecretario: Dr. Charles Della Paolera; Tesorero: Dr. Guillermo Cacioli; Protesorero: Dr. Omar Cavatorta; Bibliotecaria: Dra. Ana Cotello; Vocales Titulares: Dra. Noemí Abiusso; Dra. Julia F.P. de Albinati; Dr. Jorge Cervini; Dr. José Richter; Dr. O. Saggese; Dr. Juan Huguet; Dra. Inés Keszler; Dr. Roberto Beltramino; T. Q. N. Juan C. Espector; Dr. Emilio Etcheagaray; Dr. Ariel Guerrero; Dr. Jaime Mazar Barnett; Dr. Alfredo Rembado; Dr. Evaristo Buezas; Dr. Rogelio Rodríguez; Vocal Suplente: Ing. Jorge A. Gazzo; Vocal Adherente: Sr. Gustavo Lascalea.

El envío de los Anales de la Asociación Química Argentina es gratuito para los socios que deseen recibir la revista (se debe solicitar su envío a la Asociación Química Argentina). La suscripción anual para los no socios es de cuatrocientos pesos argentinos (\$a 400.-).

Toda correspondencia y pedidos referentes a suscripciones, colecciones, tomos o números sueltos, debe ser dirigida a Fernando García Cambeiro, Cochabamba 244 - 1150 - Buenos Aires. Único distribuidor autorizado.

Subscriptions should be addressed to Fernando García Cambeiro, Cochabamba 244 - 1150 - Buenos Aires, Argentina.

ESTIMACION DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE SOLUCIONES  
ACUOSAS DE ELECTROLITOS A ALTAS TEMPERATURAS  
II) Modelos de interacción ion-solvente

H.R. CORTI

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA, Departamento de Química de Reactores.  
Avda. Libertador 8250 - 1429 Capital Federal - Argentina

**SUMMARY** *The applicability of ion-solvent interaction models for estimating hydration thermodynamic properties of electrolytes in aqueous solutions at high temperatures is examined. Some of these models are used in order to calculate the hydration entropy of the hydrogen ion in water up to 573 K. The results are discussed in relation with the behaviour of individual ionic properties at high temperatures.*

**RESUMEN:** *Se ha examinado la aplicabilidad de modelos de interacción ion-solvente para estimar propiedades termodinámicas de hidratación de soluciones acuosas de electrolitos a alta temperatura. Algunos de estos modelos se usaron para calcular la entropía de hidratación del ion hidrógeno en agua hasta 573 K. Se discuten los resultados en relación con el comportamiento de las propiedades iónicas individuales a altas temperaturas.*

En la primera parte de este trabajo (1) se analizaron métodos semiempíricos para la estimación de propiedades termodinámicas de electrolitos acuosos hasta 573 K. Todos estos métodos tienen en común la necesidad de conocer algunas propiedades del sistema en estudio a alguna temperatura de referencia cercana a 298 K. Cuando se quiere prescindir de esta información, o bien ésta es inaccesible experimentalmente, se recurre al cálculo de estas propiedades a partir de modelos de interacción ión-solvente.

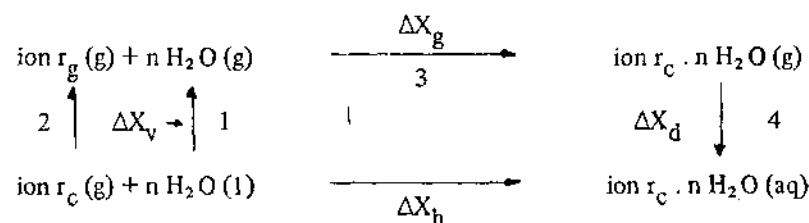
Coble (2) reconoció que un modelo sencillo de solvatación como el de Born (3), donde el solvente se considera como un continuo con una dada constante dieléctrica, es capaz de predecir los fuertes efectos exotérmicos encontrados al medir entalpías de hidratación de electrolitos alrededor de 573 K. Existen sin embargo efectos específicos no electrostáticos, en la solvatación iónica que no están incluidos en este modelo primitivo.

En esta parte del trabajo se discuten algunos modelos microscópicos de interacción de un ion con las moléculas de agua que lo rodean, en relación a su capacidad para predecir propiedades de estas soluciones a altas temperaturas. También se discute la asignación de propiedades termodinámicas de especies iónicas individuales, tomando como ejemplo el caso del ion hidrógeno.

A pesar que aun no hay acuerdo sobre la validez de las suposiciones extratermodinámicas empleadas para asignar estas propiedades a 298 K, el problema no es necesariamente más complicado a alta temperatura. La particular estructura del agua y su modificación al aumentar la temperatura pueden simplificar algunos de estos modelos en ese límite.

**MODELOS DE INTERACCION ION-SOLVENTE A ALTA TEMPERATURA:** Los modelos de interacción ion-solvente separan, como lo hace Helgeson, las contribuciones electrostáticas de las no-electrostáticas. La primera es calculable mediante la ecuación de Born o de la descripción detallada del ion y los dipolos polarizables de agua que lo rodean. Es en la parte no-electrostática donde se encuentran las mayores diferencias.

Independientemente de la temperatura, los cálculos de propiedades termodinámicas de hidratación se basan en el ciclo:



La etapa 1 involucra la vaporización de  $n$  moléculas de agua que formarán parte de la esfera de hidratación primaria del ion. En algunos modelos  $n$  se considera un parámetro ajustable de modo de lograr un buen acuerdo con  $\Delta X_h$  experimental (4). Es más frecuente sin embargo asignar un número de hidratación que oscila entre 4 y 6 según el tamaño del ion.

La etapa 2 tiene en cuenta la energía necesaria para comprimir el ion gaseoso desde su radio  $r_g$  al radio cristalográfico  $r_c$ . A veces esta etapa no se considera en el cálculo. Stokes ha sugerido que el radio del ion en fase gaseosa es mucho mayor que en solución, por lo que la contribución de la etapa 2 es muy importante, especialmente para iones di y trivalentes. (4).

La etapa 3 es sin duda la más complicada de evaluar. Goldman y Bates (5) han calculado su contribución a 25°C considerando cada molécula de agua como una esfera rígida con un dipolo no-centrado que interactúa con el ion. Incluyen además fuerzas de dispersión y un término repulsivo del tipo Lennard-Jones. La contribución entrópica a la energía libre se obtiene considerando la función de partición total para el hidrato iónico gaseoso, con una descripción detallada de los modos de vibración de esta "molécula".

Como existen datos experimentales (6) para la energía involucrada en la etapa 3 es

posible una "calibración" del método ajustando la distribución de carga en la molécula de agua y su tamaño.

La etapa 4 considera la introducción del hidrato en el seno del solvente, utilizando la expresión de Born más un término no-electrostático que tiene en cuenta la formación de uniones hidrógeno entre el agua del hidrato y el agua que lo rodea.

Tremaine y Goldman (7) extendieron sin mayores dificultades este modelo a temperaturas mayores de 250°C con la suposición de que el número de hidratación primaria,  $n$ , deducido del valor empírico de entropía de hidratación a 250°C, es invariante con la temperatura. En la Figura 1 se muestran las funciones de energía libre para cationes alcalino-térreos, calculadas por este modelo, junto con los valores experimentales y los estimados a través del principio de correspondencia.

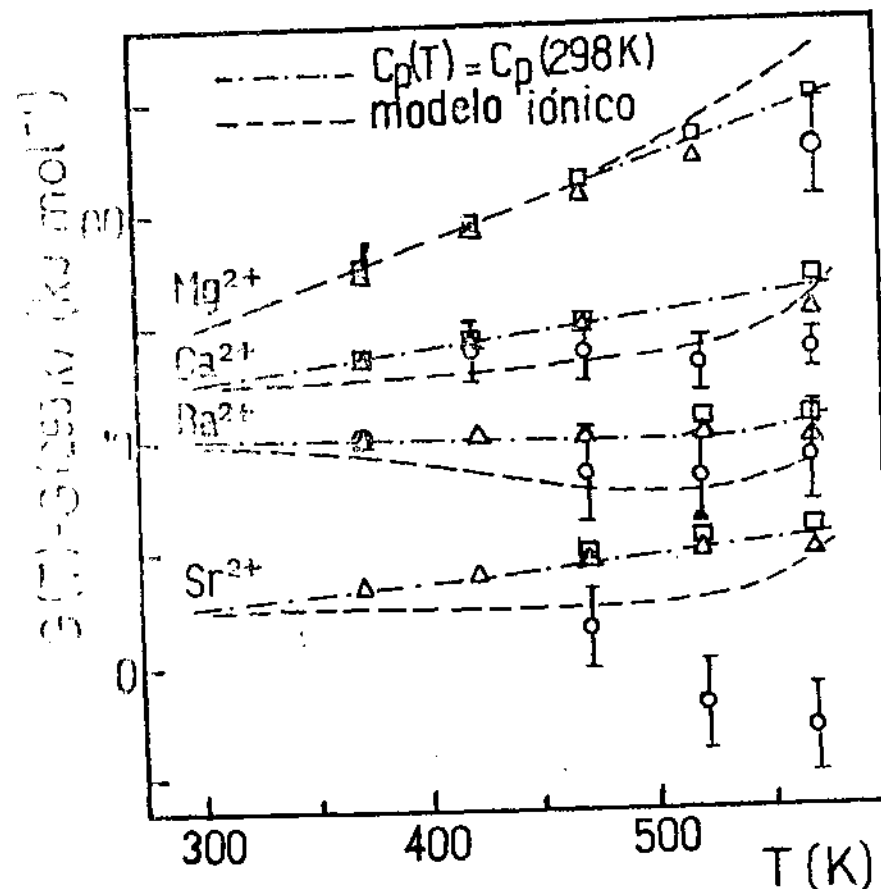


FIGURA 1: Energía libre de metales alcalino-térreos, escala convencional (O) experimental, (Δ) estimados a través del principio de correspondencia, (□)  $C_p(T) = T/298C_p(298)$  (ref. 7).

Las predicciones del principio de correspondencia son más confiables que las del modelo iónico a temperaturas menores de 180°C, pero, en el intervalo entre 180 y 300°C es este último el que da mejores resultados. Por encima de 300°C se producen fuertes divergencias que pueden atribuirse a que es poco probable que no se modifique el valor de  $n$  en esta región.

El procedimiento de Tremaine y Goldman, aunque de utilidad limitada, tiene la virtud de reconocer que la aplicación de modelos semicontinuos al cálculo de propiedades termodinámicas a alta temperatura puede ser un procedimiento muy provechoso si se debe prescindir de cualquier tipo de información experimental a alta temperatura.

Otros modelos, como el de Sen (8,9), consideran el proceso de solvatación de un ion en dos etapas: primero, la formación de una cavidad en el seno del solvente del tamaño adecuado para alojar al ion y segundo, el proceso de cargar dicha cavidad con la carga eléctrica correspondiente. Así por ejemplo la entalpía libre de solvatación viene expresada por:

$$\Delta G_s^0 = G_c^0 + G_i^0 + RT \ln RT/V_1 \quad (1)$$

donde  $G_c^0$  es el término de cavidad y  $G_i^0$  el de interacción que se toma como la entalpía libre de Born para cargar una esfera de diámetro  $d_1$  en un medio dieléctrico continuo. El tercer término da cuenta del cambio de estado estándar de gas hipotético a 1 bar a fracción molar unitaria en solución. Los efectos específicos que no se incluyen a priori surgirán por comparación con el valor experimental.

El término  $G_c^0$  es calculable, usando la teoría de la partícula escalada (TPE) (10), en términos del diámetro de solvente ( $d_1$ ) y del ión ( $d_2$ ), que se calcula con el radio de Pauling.

$$G_c^0 = K_0 + K_1 \cdot d_{12} + K_2 \cdot d_{12}^2 + K_3 \cdot d_{12}^3 \quad (2)$$

$d_{12}$  es la media entre el diámetro de soluto y solvente y los coeficientes  $K_i$  son funciones del tamaño del solvente y del factor de ocupación del mismo ( $y = \pi N d_1 / 6 \bar{V}_1$ ), que es una medida de la fracción de volumen ocupada por moléculas de solvente, consideradas como esferas rígidas a la temperatura considerada.

Se ha efectuado un cálculo de  $\Delta G_s^0$  para una serie de iones en el rango de 25°C a 100°C, encontrando que los efectos específicos dados por la diferencia entre el valor experimental y el calculado se mantienen constantes en todo el intervalo de temperaturas. La entropía de formación de la cavidad no incluye entonces efectos específicos y es calculable con ayuda de la expresión (3) para la entalpía:

$$H_c^0 = B_0 + B_1 \cdot d_2 + B_2 \cdot d_2^2 + B_3 \cdot d_2^3 \quad (3)$$

donde los coeficientes  $B_i$  son también funciones de  $d_1$  e  $y$ .

El acuerdo obtenido con este modelo y los valores experimentales es mejor a altas temperaturas. Este hecho llevó a extender los cálculos hasta 350°C para un gran número de electrólitos. Las estimaciones así obtenidas son tan buenas como las que resultan del principio de correspondencia.

En la tabla I se muestran los valores de entropía de hidratación de NaCl y BaCl<sub>2</sub> en-

tre 100°C y 300°C, calculadas con el modelo de Sen, junto con los valores experimentales y los estimados usando el principio de correspondencia.

TABLA I: Entropía de hidratación de NaCl (aq) y BaCl<sub>2</sub> (aq)<sup>a</sup>

T (°C)	NaCl			BaCl <sub>2</sub>		
	$-\Delta S_h^0$ (calc)	$-\Delta S_h^0$ (exp)	$-\Delta S_h^0$ (PC)	$-\Delta S_h^0$ (calc)	$-\Delta S_h^0$ (exp)	$-\Delta S_h^0$ (PC)
100	197,9	210,0	210,9	406,7	424,3	429,3
125	199,6	218,4	220,9	416,7	446,9	455,2
150	202,9	228,4	230,5	433,5	468,2	480,7
175	210,9	239,3	238,9	459,8	492,9	507,1
200	222,6	252,7	246,0	495,8	522,6	531,4
225	243,5	268,6	256,5	556,5		558,1
250	274,5	290,8	261,5	643,1		579,1
275	328,0	320,1	274,9	788,3		613,0
300	425,5	354,4	284,5	1046,0		643,1

<sup>a</sup> Datos de ref. 11; unidades: J (K.mol)<sup>-1</sup>

Una característica importante de este modelo es que la entropía de formación de la cavidad contribuye menos que la entropía de Born a medida que la temperatura aumenta. Este modelo que el modelo continuo de Born es un límite útil a altas temperaturas.

Esta idea había sido expuesta por Cobble et al. (1,2) en relación con el comportamiento general de electrólitos con la temperatura. A medida que crece la temperatura se entra en una región dominada por los efectos de estructura del agua a una zona donde predomina el efecto del campo eléctrico del ion, que, dada la disminución en la constante dieléctrica del solvente, es capaz de afectar una cantidad mayor de moléculas de agua.

Las entropías iónicas calculadas por este modelo a una temperatura  $T$  muestran una relación de correspondencia lineal con las correspondientes a la temperatura de referencia  $T_0$  pero, a diferencia de lo que ocurre con el principio de correspondencia de Criss y Cobble, los cationes y aniones se ubican sobre una recta común.

Las diferencias en la variación con la temperatura de la entropía y por lo tanto la capacidad calorífica de cationes y aniones se debe, según este modelo, al hecho de que el tamaño de los aniones es en general superior al de los cationes y esto tiene un efecto importante en la contribución del término de cavidad. En la figura 2 se muestra la variación con  $T$  de un catión típico de 1 Å de radio junto con la de un anión de 2 Å de radio. Los resultados son consecuencia de esta diferencia en la entropía de cavidad, una interpretación muy diferente a la de los modelos clásicos que atribuyen las diferencias a la distinta interacción electrostática de iones de carga opuesta con moléculas dipolares como el agua.

**LA ENTROPIA DEL PROTON Y SU VARIACION CON LA TEMPERATURA:** Es interesante evaluar la confiabilidad de modelos de interacción ion-solvente para asignar propiedades iónicas individuales. Para ello tomaremos como ejemplo el caso del cálculo de entropía y capacidad calorífica del protón en agua.

Para obtener la entropía del protón a varias temperaturas, Sen (11) recurre al siguiente procedimiento: sustrae de los valores experimentales de entropía de HCl (aq) y HBr (aq) los valores de entropía del ion cloruro y el ion bromuro calculados por el modelo descrito. Promedia los valores así obtenidos y los corrige por el efecto de potencial dipolar superficial. Se obtienen así valores que muestran una dependencia con la temperatura que es opuesta a la que predice el principio de correspondencia.

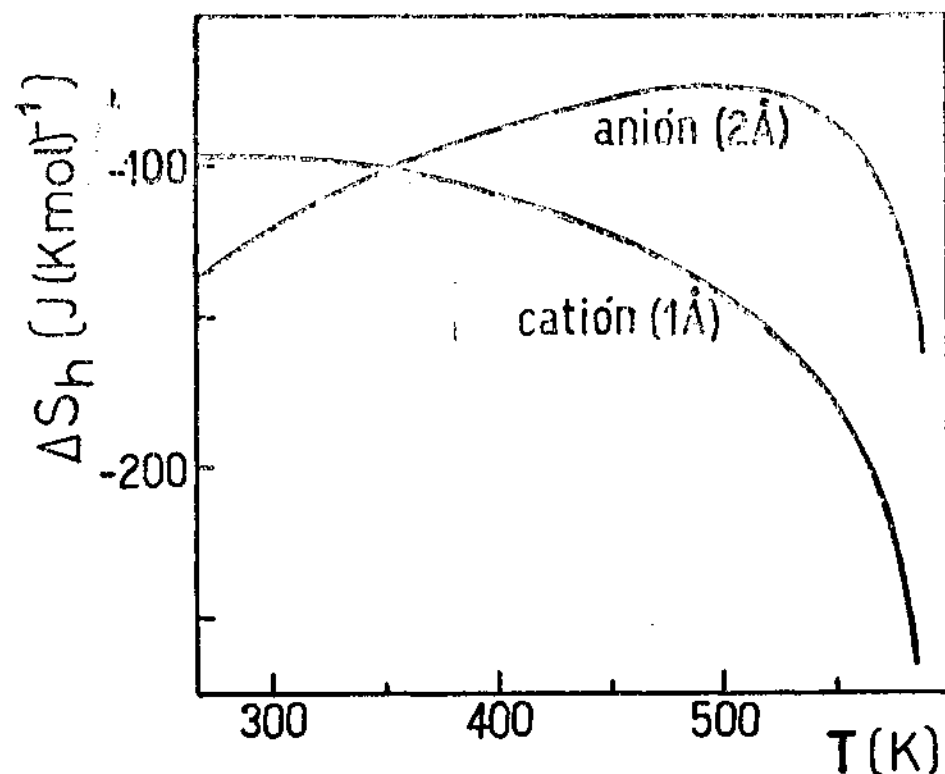


FIGURA 2: Entropía de hidratación de un catión de 1 Å y de un anión de 2 Å según Sen (ref. 11).

Conway (12) ha resumido los valores "experimentales" y asignados a  $S_{H^+}^0$  (25°C) y concluyó que el valor más probable es  $-22,2 \pm 1,4 \text{ J (K mol)}^{-1}$ . En un reciente trabajo, Tremaine et al. (13) muestran que la capacidad calorífica del protón a 25°C no está bien definida y puede fluctuar entre  $-57$  y  $+13 \text{ J (K mol)}^{-1}$ , según la hipótesis ex-

termodinámica que se utilice para separar las contribuciones iónicas a las propiedades de electrolitos acuosos.

Esta incerteza en el valor de la capacidad calorífica impide cualquier tipo de estimación sobre la variación de la entropía del protón con la temperatura por encima de 25°C aunque es sabido que la capacidad calorífica de electrolitos acuosos, incluidos los ácidos, disminuye fuertemente a temperaturas mayores de 200°C.

Es interesante ver qué predice un modelo de interacción ion-solvente sobre las propiedades entrópicas del protón en un amplio intervalo de temperatura. Usaremos para esto un modelo de Turner (14) específico para el protón que ha sido empleado con éxito a 25°C. El modelo sigue básicamente el ciclo ya descrito aunque con ligeras diferencias en la forma de evaluar las distintas etapas que llevan a la entropía de hidratación.

Se considera el "cluster"  $H_9O_4^+$  ( $n=4$ ) y la entropía de la etapa 3, ( $\Delta S_3$ , se calcula usando toda la información experimental disponible para este hidrato. Como el valor a 25°C es concordante con el obtenido experimentalmente por Kebarle para la hidratación del  $H^+$  (6), permite asegurar que el cálculo puede extenderse a temperaturas mayores.

La etapa 4, la disolución del "cluster" en agua, tiene varias contribuciones:

$$\Delta S_d = S_c + S_B + \Delta S_r + \Delta S_s + \Delta S_m \quad (4)$$

Es un término de cavidad para el  $H_9O_4^+$  ( $d=6 \text{ Å}$ ), calculable por TPE.  $S_B$  es el término de Born de carga de la cavidad:

$$S_B = \frac{N(ze)^2}{2r} \cdot \frac{1}{\epsilon} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right) \quad (5)$$

donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del solvente.

Finalmente,  $\Delta S_s$  tiene en cuenta el cambio de estado estándar al pasar del gas a la solución.  $\Delta S_m$  representa la indistinguibilidad de las cuatro moléculas de agua en el  $H_9O_4^+$ , es un valor independiente de la temperatura ( $133,6 \text{ J (K mol)}^{-1}$ ).

En este trabajo se ha extendido el cálculo hasta 300°C, considerando que las frecuencias de libración y vibración no varían con la temperatura como así tampoco el radio de la especie  $H_9O_4^+$ .

En la tabla II pueden verse las distintas contribuciones a  $\Delta S_H$  entre 25°C y 300°C.

La entropía de protón se obtiene a partir de la entropía de hidratación si se calcula la entropía de ion gaseoso usando la fórmula de Sackur-Tetrode.

Es interesante ver los resultados que se obtienen al aplicar el modelo de Sen al protón. En la tabla III se resumen los valores obtenidos hasta 300°C. Se ha prescindido de la formación del hidrato en fase gaseosa y sólo se considera la formación del ión  $H_3O^+$  especie de la cual se posee información sobre la longitud de unión O-H ( $1,02 \text{ Å}$ ) y la distancia entre el centro de un  $H_3O^+$  y el de una molécula de agua vecina ( $2,52 \text{ Å}$ ) (15).

$\Delta S_g$  es calculable a partir de las entropías de las tres especies que participan en la reacción en fase gaseosa. La contribución vibracional a la entropía del  $H_3O^+$  (g) es despreciable ( $< 0,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) y la parte rotacional no fue tenida en cuenta ya que se cancela al disolver esta especie en agua (equivale a  $\Delta S_r$  del cálculo anterior).

**TABLA II:** Contribuciones a la entropía de hidratación del protón (modelo de Turner)<sup>a</sup>

T(°C)	4 ΔS <sub>v</sub>	ΔS <sub>g</sub>	S <sub>c</sub>	S <sub>B</sub>	ΔS <sub>f</sub>	ΔS <sub>s</sub>	ΔS <sub>H</sub>	S <sub>i</sub> <sup>0</sup> (aq)
25 <sup>b</sup>	473,9	-488,1	-135,0	-20,1	-59,5	-35,1	-130,3	-21,5
50	460,6	-489,3	-106,9	-22,5	-58,5	-35,8	-118,8	-6,7
100	435,6	-490,6	-64,7	-28,4	-56,7	-37,0	-108,2	10,0
150	411,4	-490,9	-30,3	-37,1	-55,2	-38,1	-106,6	16,8
200	386,4	-490,6	-4,5	-48,9	-53,8	-39,0	-116,8	11,3
250	358,9	-489,8	15,2	-71,4	-52,5	-39,8	-145,8	-13,5
300	325,3	-488,8	22,5	-124,7	-51,4	-40,6	-224,1	-88,0

(a) unidades: J (K mol)<sup>-1</sup>; (b) referencia 14.

ΔS<sub>d</sub> incluye como antes un término de cavidad (TPE), un término de Born y el cambio de estado estándar.

El acuerdo con el valor aceptado para S<sub>H</sub><sup>+</sup> (aq) a 25°C es muy bueno, lo que ratifica la correcta elección del tamaño del H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (d = 2, 24 Å). Las discrepancias con el modelo anterior se hacen notorias a temperaturas mayores, siendo la entropía del protón más negativa cuanto mayor es la temperatura. Este comportamiento, como ya se indicó, es contrario al asignado por el principio de correspondencia.

**TABLA III:** Contribuciones a la entropía de hidratación del protón (modelo de Sen)<sup>a</sup>

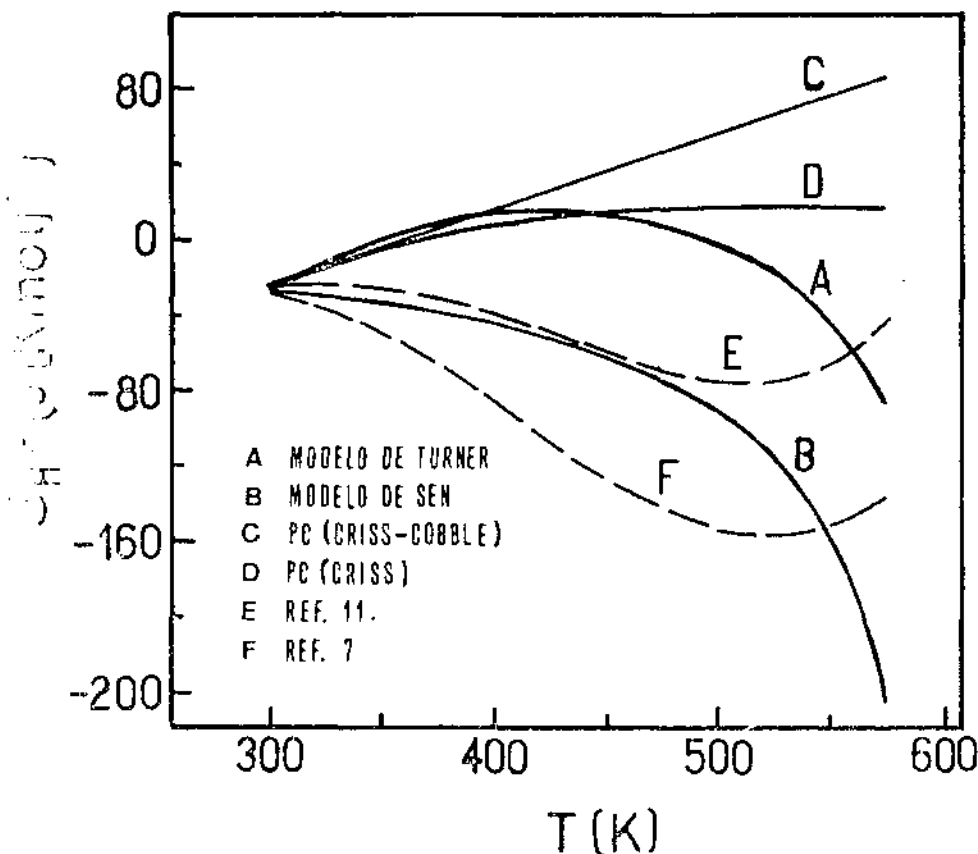
T(°C)	ΔS <sub>v</sub>	ΔS <sub>g</sub>	S <sub>c</sub>	S <sub>B</sub>	ΔS <sub>s</sub>	ΔS <sub>H</sub>	S <sub>i</sub> <sup>0</sup> (aq)
25	118,8	-151,9	-28,4	-36,1	-34,3	-131,9	-23,1
50	115,5	-156,3	-24,0	-40,2	-34,3	-139,3	-27,2
100	108,8	-163,5	-15,9	-51,2	-33,9	-155,7	-37,5
150	102,8	-169,7	-9,5	-66,3	-33,5	-176,2	-52,8
200	96,5	-174,7	-4,3	-87,8	-32,2	-202,5	-74,4
250	92,2	-178,1	-0,2	-127,7	-29,3	-245,8	-113,5
300	81,1	-179,9	1,5	-223,4	-21,8	-342,5	-206,4

(a) unidades: J (K mol)<sup>-1</sup>.

El modelo de Turner presenta un comportamiento intermedio. La entropía del protón aumenta con la temperatura, pero alrededor de los 150°C comienza a decrecer. La modificación de Criss de los parámetros de entropía implica una tendencia similar: un cambio más o menos brusco en la cercanía de 150°C que hace la capacidad calorífica mucho más negativa que la asignada por los parámetros originales (16).

En la figura 3 se comparan los distintos modelos y las asignaciones semiempíricas de Sen (11) y Tremaine (7). Este último utiliza el NaCl (aq) como base y calcula, según el modelo descrito, la entropía del ion Na<sup>+</sup> (aq). Con el valor obtenido para S<sub>Cl<sup>-</sup></sub>(aq) y los datos experimentales para HCl (aq) asigna valores al ion H<sup>+</sup> (aq).

Ambos modelos semiempíricos presentan un mínimo pronunciado alrededor de los 150°C, probablemente por una sobreestimación de la entropía del Cl<sup>-</sup> (aq) a alta temperatura.

**FIGURA 3:** Entropía del protón acuoso entre 25° y 300°C.

Podemos concluir de este análisis que la entropía del protón a alta temperatura debería disminuir al aumentar ésta en la forma que lo predicen los modelos de Turner y de Sen, aunque en este último el término de Born cobra una importancia indeseable en virtud del menor tamaño del H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> respecto del H<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>. El modelo de Born debe ser aplicable con mayor éxito a especies de gran tamaño pues, en este caso, es más lógica la visión del solvente como un dieléctrico continuo.

**CONCLUSIONES:** Los métodos de cálculo de interacción ion-solvente pueden extenderse a temperaturas mayores de 25°C con ciertas suposiciones adicionales. En ciertos casos

pueden dar resultados tan buenos o mejores que los métodos semicómpicos.

Cuando se trata del cálculo de propiedades de iones individuales es difícil decidir cuál es el modelo de microscópico más adecuado. La importancia relativa de las distintas contribuciones depende en gran medida del ciclo termodinámico utilizado en el cálculo. Para especies hidratadas de gran tamaño el término de cavidad es el dominante.

El término electrostático de Born es particularmente importante a altas temperaturas, dando cuenta de los cambios en la constante dieléctrica del solvente.

Ambas contribuciones representan en cierta forma los cambios en la estructura del agua al aumentar su temperatura. Estos cambios, y no los efectos específicos de la interacción ion-solvente, son los que parecen gobernar las tendencias observadas en el comportamiento de electrolitos acuosos a alta temperatura.

**AGRADECIMIENTOS:** Al Dr. R. Fernández Prini por haber sugerido la realización de estos trabajos y por la lectura e interesantes críticas de los manuscritos. A la Comisión Nacional de Energía Atómica donde se realizó este trabajo.

## BIBLIOGRAFIA

1. H.R. Corti, *An. Asoc. Quím. Argent.*, **72**, 173 (1984).
2. J.W. Cobble y R.C. Murray Jr., *Far. Discuss. Chem.*, **64**, 146 (1978).
3. M. Born, *Z. Phys.*, **1**, 45 (1920).
4. R.H. Stokes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 979 (1964).
5. S. Goldman y R. Bates, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 1476 (1972).
6. M. Arshadi, R. Yamdagni y P. Kebarle, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1475 (1970).
7. P.R. Tremaine y S. Goldman, *J. Phys. Chem.*, **82**, 2317 (1978).
8. U. Sen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 2531 (1979).
9. U. Sen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 2181 (1980).
10. R. Pierotti, *Chem. Rev.*, **76**, 717 (1976).
11. U. Sen, *J. Chem. Soc. Far. Trans. I*, **77**, 2883 (1981).
12. B.E. Conway, *J. Sol. Chem.*, **7**, 721 (1978).
13. P.R. Tremaine, N.H. Sagert y G.J. Wallace, *J. Phys. Chem.*, **85**, 1977 (1981).
14. D. Turner, *Annual Cong. Roy. Soc. Guildford (U.K)*, 1981.
15. P. Giguère, *J. Chem. Educ.*, **56**, 571 (1979).
16. C.M. Criss, *41st Int. Water Conf., Pittsburgh (USA)*, Octubre 1980.

Recibido: Junio 1983.

Aceptado: Octubre 1983.

ISSN 0365-0375

An. Asoc. Quím. Argent. **72** (4), 287-306 (1984) ago