

Jakintza-arloa: KIMIKA

Elektrolito-disoluzio kontzentratuen eroankortasuna: kontzentrazio eta tenperaturarekiko menpekotasunaren azterketa

Egilea: ALBERTO DE DIEGO RODRIGUEZ

Urtea: 1996

Zuzendaria: JUAN MANUEL MADARIAGA MOTA

Unibertsitatea: UPV/EHU

ISBN: 978-84-8438-697-1



Hitzaurrea

Orain dela 24 urte defendatu nuen Doktorego-Tesia, nik dakidanez, Euskal Herriko Unibertsitateko Zientzia Fakultateko (gaur egun Zientzia eta Teknologia Fakultateko) Kimika Analitikoa Sailean euskaraz idatzi eta aurkeztu zen bigarren Doktore-Tesia, hain zuzen. Harro, oso harro, sentitu nintzen, egia esan. Euskaraz bizitzeko urte batzuk lehenago hartu nuen erabakiak jaso zuen, nolabait, ondo merezitako ordaina. Hogeita lau urte beranduago Tesia gainbegiratu dudanean, neurri batean, harrituta geratu naiz. Gaur egun ez nuke oso modu diferentean idatziko garai hartan idatzitakoa. Eroaletasuna idatziko nuke eroankortasunaren orde, hori bai.

Lan horretatik atera zen nire lehen artikulua zientifikoa, euskaraz argitaratu nuena Elhuyar aldizkarian. Baita lehen kongresuan aurkeztutako komunikazioa ere, Donostian ospatu zen Euskal Kimikarien V. Bilera gogoangarri hartan. Beste argitalpen batzuk etorri ziren gero, batzuk euskaraz (bi) ere eta beste batzuk, berriz, ingeleraz (zazpi). Harritzeko eta harrotzeko beste motibo bat, bestalde, oraindik gaur egun aipatzen direlako lan horietako batzuk beste ikertzailearen artikuluetan. Ez bakarrik formaz, edukiaz ere pozik egoteko motiboa eman dit, hortaz, apalategi batean erdi ahaztuta urte gehiegi eman dituen Doktorego-Tesi honek.

Eskerrik asko, bukatzeko, Euskal Udako Unibertsitateari, Tesiker bere proiektuari esker lan hau berreskuratu, berrirakurri eta birbaloratzeko eman didan aukeragatik. Sikiera, apalategiz aldatu dut liburutzarra.

2020ko maiatzean Leioan

Alberto de Diego



EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA
UNIVERSIDAD DEL PAIS VASCO

Kimika Analitikoaren Saila
Departamento de Química Analítica

Elektrolito-disoluzio kontzentratuen eroankortasuna: kontzentrazio eta temperaturarekiko menpekotasunaren azterketa

izena duen txostena
Zientzi Kimikotan Doktore-Maila eskuratzeko

Alberto de Diego Rodriguez

1996ko Urtarrila

DOKTOREGO-TESIAREN IRAKURKETARAKO TRAMITEA

TESIAREN ZUZENDARIAREN ONESPENA BERORREN AURKEZPENERAKO

.....Juan Manuel Madariaga Mota..... Doktoreak,
.....Alberto De Diego Rodríguez..... Doktoregai Jaunak/Andreak
.....Kimika Analitikoaren..... Sailean buruturiko
.....Elektrolito-disoluzio kontzentratuen eroankortasuna: kontzentrazio eta
tenperaturarekiko menpekotasunaren azterketa..... Doktorego-Tesiaren Zuzendari gisa,
aipatu Doktorego-Tesiaren aurkezpena baimentzen dut, berorren defentsarako
beharrezkoak diren baldintzak betetzen ditu eta.

....Leioa.....(e)n, 19 .95... .ekoAbendu.....aren ...21...(e)an

TESIAREN ZUZENDARIA



Sinaturik: ..J.M. Madariaga Mota Doktorea.....

V Inprimakia

SAILAREN ADOSTASUNA

Sailak, 19 .95. .eko ...Abendu...aren ..21...(e)an eginiko bileran, jarraian aipaturiko izenburua duen Doktorego-Tesiaren irakurketa tramiterako onartzea erabaki da:
...Elektrolito-disoluzio kontzentratuen eroankortasuna: kontzentrazio eta tenperaturarekiko menpekotasunaren azterketa.....
.....Juan Manuel Madariaga Mota..... Doktoreak zuzendua eta
.....Alberto De Diego Rodriguez..... Jaunak/Andreak Sail honen aurrean aurkeztua.

...Leioa.....(e)n, 19 ...95. .ekoAbendu.....aren21...(e)an

O. E. SAILAREN ZUZENDARIA

SAILAREN IDAZKARIA

Sinaturik: J.M. MADARIAGA

Sinaturik: R.M. ALONSO

VII Inprimakia

DOKTORE-GRADUAREN AKTA
DOKTOREGO-TESIAREN DEFENTSAREN AKTA

..Alberto De Diego Rodriguez..... DOKTOREGAI JAUNA/ANDREA
TESIAREN IZENBURUA:Elektrolito-disoluzio kontzentratuen
eroankortasuna: kontzentrazio eta tenperaturarekiko menpekotasunaren azterketa.....

Errektore Jaunak goian aipaturiko Doktorego-Tesia kalifikatzeko izendaturiko
Epaimahaiak, Akta hau izenpetzen duten partideek datako egunean osatua, doktoregaiak
defentsa egin eta formulatu zaizkion objektzioak entzun ondoren,
.....z kalifikazio hau eman du:

.....(e)n, 19ekoaren(e)an

Mahaiburua

Idazkaria

Sin.:

Sin.:

1. Mahaikidea,

2. Mahaikidea,

3. Mahaikidea,

Sin.:

Sin.:

Sin.:

Doktoregaiak,

Sin.:

..Alberto De Diego Rodriguez..... DOKTOREGAI JAUN/ANDREAREN
..Elektrolito-disoluzio kontzentratuen eroankortasuna: kontzentrazio eta
..tenperaturarekiko menpekotasunaren azterketa
TITULUAREN IZENBURUA

EPAIMAHAI KALIFIKATZAILEAREN OSAKETA

Behean adieraziriko partaideak bildurik, Unibertsitatearen Errektoreak izendatuak
Doktorego-Batzordearen proposamenaz, eta honekin batera eransten diren aurkezturiko
txostenak ikusirik, goian aipaturiko Doktorego-Tesiaren defentsa onartzea
..... (1).

185/1985 Erret Dekretuaren 9. artikulua (85/02/16ko E.B.O.a), Doktorego-Tesiak
epaitu behar dituzten Epaimahaiak ezartzen dituen betez, bertan dauden partaideek
aipatu artikuluan ezarritako betebeharrak betetzen dituztela adierazten dute.

Eta horrela ager dadin bilduriko guztiek Akta hau sinatzen dute(e)n,
mila bederatziehun etaaren
.....(e)an.

MAHAIBURUA,

IDAZKARIA,

Sin.:

Sin.:

1. MAHAIKIDEA

2. MAHAIKIDEA

3. MAHAIKIDEA

Sin.:

Sin.:

Sin.:

(1) Erabakitzen da

Ez da erabakitzen

Creo que la relación con el euskera.
sea ésta estrecha o no lo sea tanto, es lo más característico
de nuestro comportamiento y de nuestro modo de vivir.
algo por lo que sí merece la pena esforzarse.
algo que no podemos perder sin perdernos.
al menos un poco, a nosotros mismos.

Bernardo Atxaga
Alfabeto sobre la Cultura Vasca

Gurasoei
eta anaiari

ESKERRONAK:

Lan honen zuzendaria izan den Juan Manuel Madariagari, azken urte hauetan zehar eskeinitako etengabeko sostengu zientifiko eta pertsonalagatik.

Bigarren zuzendaria izan balitz bezala jokatu duen Eduardo Chapelari ere eskerrik beroenak, lana aurrera ateratzeko egindako ahalegin guztiengatik.

Kimika Analitikoaren Sailaren lan-taldea osotzen duen jende guztiari: Antonio, Goio, Gorka, Iagoba, Luis, Marian, Mónica, Nestor, Raúl, Rosario, Tzane eta Txus-i, beharrezkoa izan den edozein momentutan eskeinitako dohainiko laguntzagatik. Aipamen berezi bat Aresatzentzat, demostratutako laguntasunagatik.

Teo eta Antoniori, lana fotokopiatzeko eta enkuadernatzeko erakutsi duten pazientziagatik.

Gurasoei eta etxeko guztiei hainbat urtetan nirekin egin behar izan duten "lana" eskertu nahi nizkie.

Azkenez, Hortensiak ere merezi du aipamen berezia, txarrenetan ere eskeinitako laguntza eta adiskidetasunagatik

Lan honen garapena hurrengo ikerkuntza-proiektuen finantziaketari esker eraman ahal izan da aurrera:

.- "Fluorrezko eratorrien ekoizpen-erreakzioen monitorizazioa eroankortasun-neurketaren bidez". Ikertzaile nagusia: Francisca Vicente Doktorea; Derivados del Flúor, S.A. entpresak finantziatua.

Lehen fasea: 1991ko urtariletik abendurarte.

Bigarren fasea: 1992ko urtariletik abendurarte.

.- "Fluorrezko eratorrien ekoizpen-prozesuen kontrol automatikorako eskema baten garapena, eroankortasun-neurketan oinarrituta". Ikertzaile nagusia: Luis Angel Fernández Doktorea; CICYT-ek (PETRI programak) finantziatua.; 1992ko urtariletik abendurarte.

.- Eroankortasun eta temperaturaren neurketan oinarrituta, fluorrezko eratorrien kontzentrazioaren determinazioa". Ikertzaile nagusia: Juan Manuel Madariaga Doktorea; Derivados del Flúor, S.A. entpresak finantziatua; 1994ko urtariletik abendurarte.

Proiektuak finantziatu dituzten elkarteen, ikertzaile nagusien eta parte hartu duten lantalde desberdinen laguntza eskertu nahi da. Halaber, Espainiako Hezkuntza Ministeritzak "Ikerkuntza-Zentruen eta Entrepresa Pribatuen arteko hartu-emanak bultzatzeko programa"-ren barnean emandako diru-laguntza eskertu nahi da.

AURKIBIDEA

Hitzaurrea.....	1
I. Sarrera.....	5
I.1. Elektrolito-disoluzioen eroankortasunaren neurketa esperimentalak	8
I.2. Elektrolito-disoluzioen eroankortasunaren datuen eskuragarritasuna	12
I.3. Elektrolito-disoluzioen (κ , c , T) datuen interpolaziorako eredu enpirikoak	15
I.4. Elektrolito-disoluzioen kontzentrazioarekiko eroankortasuna azaltzeko eredu kimiko-fisikoak	19
Bibliografia	23
II. Helburuak	29
III. Eroankortasun altuen neurketa esperimentalak laborategi mailan	33
III.1. Eroankortasun altuak neurtu behar dituzten gailuen kalibraziorako metodologia berria.....	33
III.2. Eroankortasuna neurtzeko sistema esperimentalak	42
III.3. Ondorioak	58
Bibliografia	61
IV. Hainbat sistema elektrolitikoren eroankortasun-azterketa.....	65
IV.1. Elektrolito bakarreko ur-disoluzioak	66
IV.2. Aplikazio orokorreko eredu enpirikoaren proposamena	98

IV.3. Bi elektolitoren nahasketen ur-disoluzioa	111
IV.4. Ondorioak	128
Bibliografia.....	135
 V. Elektrolito-disoluzioen eroankortasuna estimatzeko modelaketa	
kimikoan oinarritutako eredu fisiko-kimiko baten garapena.....	141
V.1. Elektrolito sendo bakarreko disoluzioen (Λ , c) datuak doitzeko ereduak	144
V.2. 1:1 elektrolito bakarreko ur-disoluzio kontzentratuen (Λ , c) datuak doitzeko ekuazioen arteko gonbaraketa kritikoa	164
V.3. Elektrolito sendo bakarreko disoluzio kontzentratuen (Λ , c) datuak doitzeko eroankortasun ionikoen kalkulaketan oinarritutako eredu baten garapena	192
V.4. 1:1 elektrolito-disoluzioen konposizioarekiko eroankortasuna estimatzeko eredu baten proposamena	201
V.5. Ondorioak	205
Bibliografia.....	209
 VI. NaF-HF-H ₂ O sistema elektrolitikoaren eroankortasun-azterketa	215
VI.1. Sistema kimikoaren deskribapena.....	216
VI.2. Sistema kimikoaren azterketa konduktimetrikoa.....	221
VI.3. Ondorioak	244
Bibliografia.....	247
 VII. Ondorioak.....	251
 Eranskinak	259

HITZAURREA

HITZAURREA

Elektrolito-disoluzioen eroankortasunaren neurketa, beste aplikazioren artean, sistema elektrolitiko anitzen egitura aztertzeko, Kimika-Fisika alorrean, eta hainbat sustantziaren analisisa eroankortasun-balorazioren bidez egiteko, Kimika Analitikoaren eremuan, aspaldian askotan erabilitako teknika bezala ezaguna zen Leioako Zientzi Fakultateko Kimika Analitikoaren Sailan. Baina, aldi berean, bere selektibitate-falta dela eta, gaur egun nolabait alboratuta dagoen teknikatzat hartua zen gure lan-taldean, akaso, mundu zientifikoan jarrera nagusia ematen duenari jarraituz. Horrexegatik harridura izan zen hasierako erreakzioa Derivados del Flúor, S.A. enpresak 1991. urtearen hasieran hurrengo itaunari erantzuna eman behar zitzaion ikerkuntza-proiektua proposatu zigunean: posible al da disoluzioen eroankortasunaren neurketa erabiltzea industri prozesuen kontrolean?

Apustua arriskutsua zen, batez ere, eroankortasunaren arloan momentu historiko horretan lan-taldeak zuen eskarmentua minimoa zela kontutan hartzen bada. Hala eta guztiz ere, eta Unibertsitatearen eta Industri munduaren arteko zubiak eta hartu-emanak sendotzearen premiaz erabat oharturik, onartu zen enbitea.

Industrian berehalako aplikazioa eduki behar duen ikerkuntza-prozesua, aldez aurretik ondo finkatutako abiapuntu eta helburu garbiak dituen oinarritzko ikerkuntza-proiektua baino desberdina izan behar da, halabeharrez. Lehen kasuan hasierako puntua da gauza zihur bakarra. Helburuak, hasieran, orokorrak dira, oso zabalak, eta etorkizunean ikerkuntzak har ditzakeen bideak anitzak. Hortik aurrera egun bateko lanak markatuko du hurrengoarena eta momentu batean jarraitu behar den bide argia errebuelatz beteko da pixka bat haruntzago. Hala eta guztiz ere, prozesu dinamiko honetan, bai Ikerkuntza-Zentroak, bai Industriak ateratzen dituzte etekinak. Lehenak jakin-arlo batetan dituen ezaguera zabalduz, kontaktu berriak eginez eta

industriango eguneroko lanean aurki daitezkeen arazoak mamituz eta hurbiletik bizitzeko aukera gozatuz. Bigarrenak, berriz, bere ekoizpen-prozesuak garatuz eta Ikerkuntz-Zentroak eskeintzen dizkion jakintza-fluxua zein ikerkuntzarako ezinbestekoak diren baliobide materialak eta aldeko filosofia aprobetxatuz.

Lau urte t'erdiko elkarlanaren ondoren balantzea erabat positiboa da, gure lan-taldearen aldetik, behintzat. Hitzaurre honen bidez, alde batetik, Ikerkuntza-Zentruen eta Industrien arteko elkarlanaren beharrezkotasuna eta egokitasuna azpimarratu nahi da. Beste aldetik, mota honetako lankidetzak ahalbideratzen dituzten erakunde guztien lana eskertu nahi da, bide berdinetik jarraitzeko animatuz. Derivados del Flúor, S.A. entpresak emandako sostengu ekonomikoa eta teknikoa, Kimika Analitikoaren Sailak eskeinitako laguntza zientifiko sakona eta Espainiako Hezkuntza Ministeritzak "Ikerkuntza-Zentruen eta Entrepresa Pribatuen arteko hartu-emanak bultzatzeko programa"-ren barnean emandako diru-laguntza eskertu nahi dira. Denen artean posible egin dute Tesi honen idazketa.

SARRERA

I.: SARRERA

Gatz ez-organikoek, uretan disolbatzerakoan, elektrolitoen ur-disoluzioak osatzen dituzte. Sistema kimiko hauek oso inportanteak dira, ez bakarrik ikerkuntza-laborategietan eta industrietan baizik eta Naturan ere, sistema geotermiko eta izaki bizidunen prozesu biologiko anitzetan hartzen baitute parte [Horvath, 1985].

Izaki bizidunetan bizitza posible egiten duten hainbat erreakzio biologiko uretan disolbaturiko elektrolitoen arteko elkar harremanak dira. Beste aldetik, isurketa biologiko gehienak elektrolitoen nahasketen ur-disoluzioak baino ez dira. Biologian zein medikuntzan horrelako sistema kimikoen ezaugarrien ezagutzari ematen zaion garrantzia berebizikoa da.

Geologoen artean ere elektrolito-disoluzioen ezaugarrien eskakizuna zabala da oso. Aktibitate hidrotermikoari buruzko ikerketek, minerale askoren deskonposaketa eta osaketaren azterketek, hainbat sistema geotermikoren bidezko energi ekoizpenerako araketek, beste arloen artean, elektrolito-disoluzioen ezaugarri fisiko eta termodinamikoen ezagupena eskatzen dute.

Ingurugiroaren teknologian ere garrantzi handia dauka elektrolitoen uretango jokabideak. Ur naturaletan hainbat metale kutsatzaile agertzen dira giza-ihardueraren ondorioz. Horrelako ur kutsatuen garbiketarako prozesuen diseinaketan ezinbestekoa suertatzen da elektrolito-disoluzioen egitura eta ezaugarriei buruzko informazio zehatza eta osoa.

Industri kimikoan, azkenez, elektrolito-disoluzioak ekoizpen-prozesu askoren oinarria dira. Horrelako prozesuen diseinu, optimizazio, kontrol eta automatizazioa ezinezkoa suertatuko lirateke elektrolito-disoluzioen kontzentrazio, tenperatura eta presioarekiko ezaugarriei buruzko daturik gabe.

Gizarteak izugarritzko dirutza gastatu behar izaten du urtero elektrolitoen ur-disoluzioen portaeraz eta ezaugarriez daukan ezagutza murrizta dela eta. Industria elektrikoaren arloan soilik sistema elektrolitikoaren ezaugarrien ezagutze-gabetasunak ekartzen duen ondorio ekonomikoa ingeles liberetako milioi batzutan estimatu zuen Turner-rek [Turner, 1980].

Kimikariek eta ingeniariak gehien eskatzen dituzten elektrolito-disoluzioen ezaugarriak dentsitatea, biskositatea, garraio-zenbakiak, difusio- eta aktibitate-koefizienteak eta eroankortasun elektrikoa dira [Lobo, 1986]. Hauen artean datu esperimentalen bildumetan [Weast, 1979; Horvath, 1985; Lobo, 1989] gehien aipatzen dena eroankortasun elektrikoa da.

Cavendish [Cavendish, 1776] izan zen elektrolito-disoluzioek korrante elektrikoa eroateko duten ahaltasunaz erreparatu zen lehenengoa. "Torpedo delako arrainak egiten duena" erreproduzitzeko bere ahaleginetan, elektrolito-disoluzioen korrante elektrikoa eroateko ahalmena beste materiale batzuk dutenarekin gonbaratu zuen eta, garai hartan eskura zituen baliabideak aintzakotzat hartuta, ondo asmatu ere. Korrante elektrikoa eroateko elektrolito-disoluzioek duten ahalmenaren gainean kontzentrazioaren eraginaz ere konturatu zen, bere ikerketaren ondorioz eman zuen eroale-ahalmenaren taulan ageri den legez.

XIX. mendearen bukaeran eta XX. mendearen lehen erdialdean elektrolito disoluzioen eroankortasunaren alorrean egindako lana ugaria da oso. Hittorf, Kolhrausch, Arrhenius, Ostwald, Onsager eta beste batzuk aurrerapen handiak egin zituzten eroankortasunaren neurketa zehatzaren garapenean eta eroankortasunak kontzentrazioarekiko duen menpekotasunaren azterketan [Robinson, 1959].

Garai horretako ikerkuntzek eroankortasunaren neurketaren hainbat aplikazio ekarri zituzten, haietako aipagarrienak elektrolito-disoluzioen egituraren beraren azterketa eta balorazio konduktimetrikoen bidezko hainbat laginen analisisa direlarik. Ordurarte eroankortasun-

balorazioetan oinarritutako analisi-prozedurarik garrantzitsuenak Kolthoff-ek bildu zituen hainbat bilduma desberdinatan [Kolthoff, 1923].

Hurrengo urteetan, eroankortasunaren neurketaren teknika esperimentalak alboratuta gelditu zen bi arrazoi nagusirengatik. Alde batetik, disoluzioan disolbatuta dagoen edozein ioi elektrizitatea eroateko gai denez, ikuspuntu analitikotik teknikaren selektibitate-falta nabaria da. Beste aldetik, teknika klasikoak dituen arazoak direla eta, eroankortasun altuen neurketen zehazgabetasuna handia da [Lobo, 1986].

Azken hamarkadetan, ordea, eroankortasun baxuen neurketa erabiltzen duteneko aplikazio berriak garatu dira. Aplikazio hauen artean, kromatografia ionikoaren detektore konduktimetrikoen garapena [Fritz, 1980; Okada, 1983 ;Wiesiollek, 1994; Okada, 1995] eta energi altuko bateriei buruzko ikerkuntza [Barthel, 1983] aipa daitezke. Eroankortasunaren neurketa erabiltzen da, halaber, disolbatzaileen purutasuna kontrolatzeko [Schuppan, 1984], bai laborategi-mailan, bai industri mailan, disoluzioan ez-purutasun bezela dagoen edozein ioi eroankortasunaren gorakada garrantzitsua ekartzen baitu.

Gainera, eroankortasun altuak neurtzeko teknika berriak garatu izan dira [Stock, 1984], industri mailako aplikazio berriak ahalbideratu dituenak. Eroankortasunaren neurketa askotan erabili izan da azken urte hauetan, adibidez, ekoizpen-prozesu industrialen kontrolean [Shaw, 1982; Rademacher, 1989; Fisher, 1991].

I.1.: Elektrolito-disoluzioen eroankortasunaren neurketa esperimental

Elektrolito-disoluzioak beste edozein eroale bezala jotzen du, korrontearen ibilbidean nolabaiteko erresistentzia aurkeztuta. Kuprezko harian korronte elektrikoaren garraioa burutzen dutenak elektroiak diren bitartean, disoluzioen kasuan ioiak dira eginkizun honen arduradunak. Edozein eroaleren kasuan Ohm-en legea den I.1 ekuazioa betetzen da, baldin eta boltagea (E, voltio) eta maiztasuna (ω , Hertzio) oso altuak ez diren bitartean:

$$I = E \cdot R \quad (I.1)$$

non I eroandako korrontearen intentsitatea (Amperio) den.

Eroale baten erresistentzia absolutoa (R, ohm) bere luzera (L, cm) eta azaleraren (A, cm²) arabera defini daiteke:

$$R = \rho \cdot \left(\frac{L}{A} \right) \quad (I.2)$$

proportzionaltasun-konstantea erresistentzia espezifikoa delakoa (ρ , adimentsionala) izanik. Eroankortasun espezifikoa (κ , S·cm⁻¹), berriz, erresistentzia espezifikoren alderantzizkoa da:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \left(\frac{L}{A} \right) \quad (I.3)$$

Elektrolito-disoluzioen eroankortasunari buruzko azterketetan esperimentalki neurtzen den ezaugarria disoluzioen erresistentzia absolutoa da eta, hortik abiatuta, disoluzioari dagokion

eroankortasun espezifikoa I.3 adierazpenaren bidez kalkulatzeko da. Disoluzioaren erresistentzia neurtzeko, elkarren artean luzera finkoan (L-n) dauden azalera finkoko (A-ko) bi elektrodoz osotutako zelula erabiltzen du teknika klasikoak. Ondorioz, eroankortasun-zelulari dagokion zelula-konstantea (L/A , cm^{-1}) finkatu behar da. Zelularen geometriak eta tenperaturak soilik dute eragina zelula-konstantearen gainean [Robinson, 1959]. Kasu bakoitzean zelula-konstantearen balioa finkatzeko lan-tenperaturatik ahalik eta gertuen ekin behar zaio zelularen kalibrazioari. Parker eta Parker-en [Parker, 1924] estandarren ordeztu, gaur arte onartu izan diren eroankortasunerako KCl-zko estandarrek proposatu zituzten Jones eta Bradshaw-ek [Jones, 1933] eroankortasun-zelulen kalibrazioarako. Kontzentrazio desberdineko KCl-zko hiru disoluzioen eroankortasunak zorrotasun handiz neurtu zituzten, proposatutako balioak I.1 taulan ikus daitezke larrik:

I.1. Taula: Jones eta Brandshaw-ek emandako KCl-zko estandarren eroankortasunak

Kontzentrazioa ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	g KCl 1000 g dis-ko.	κ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)		
		0°C	18°C	25°C
1	71.1352	0.065176	0.097838	0.111342
0.1	7.41913	0.0071379	0.0111667	0.0128560
0.01	0.745263	0.00077364	0.00122052	0.0014087

Disoluzioen erresistentzia neurtzeko erabili zen lehen teknikak korronte zuzenaren erabilpena ekartzen du, metalen eroankortasuna emaitza onez neurtu ohi deneko teknika bera, hain zuzen. Zoritzarrez, elektrodo eta disoluzioaren arteko interfasean gertatzen diren polarizazio-efektuek oso errore handiak ekartzen dizkiote neurketari. "Elektrodoetango polarizazio-efektuak" izenaren azpian, disoluzioaren erresistentziari erresistentzia puru bezala jokatzeko ekiditzen dioten prozesu guztiak biltzen dira, besteak beste, balizko elektrolisiaren

ondorioz elektrodoen azaletan gertatzen diren metalen deposizioak edo elektrodo eta disoluzioaren arteko interfasean korrantea eroaten duten espezie kargatuen agorpena [Stock, 1984]. Polarizazio-efektuak disoluzioaren eroankortasunaren menpe daude: ahalik eta eroankortasun altuago orduan eta polarizazio handiago, korrontearen dentsitatea gero eta handiagoa baita.

Elektrodoetango polarizazio-efektuak minimizatzeko asmoz Kolhrausch-ek [Kolhrausch, 1898], alde batetik, audimaiztasunezko (~ 1000 Hz-zko) korrante alfernoa erabiltzen duen teknika deskribatu zuen. Korrante alfernoaren kasuan intentsitatearen zeinua etengabe ari da aldatzen, elektrodoetan gertatzen den polarizazio-efektu orokorra minimizatuz. Korrante alfernoaren erabilketak, aitzitik, zirkuitu elektrikoa asko konplikatzen du. Beste aldetik, platino beltzazko elektrodoen erabilera ere proposatu zuen Kolhrausch-ek [Kolhrausch, 1897]. Platinozko elektrodoen "beltzaketa" azido kloroplatinozko elektrolisiaren bidez lor daiteke. Prozedura honen bidez, elektrodoen azalera izugarri handitzen da, korrante-dentsitatea minimizatuz. Kolhrausch-ek deskribatutako teknika gaur egun gehien erabiltzen diren konduktimetroen oinarria da. Neurtu behar den eroankortasuna oso altua ez bada, elektrodoetango polarizazio-efektuak arbuigarriak suertatzen dira. Elektrolito-disoluzioei buruzko bilduma klasikoetan [Harned, 1958; Robinson, 1959] hainbat gairen azterketa sakona aurki daiteke, hots, elektrodoen platinizazioak eragiten duen polarizazioaren gutxiagoketa, teknikak erakusten dituen arazorik nagusienak eta platinizazioa egiteko Jones eta Bollinger-ek [Jones, 1935] gomendatu zuten prozedura.

Gaur egun, disoluzioen eroankortasunaren neurketa zorroztasun handiz egin daiteke. Eroankortasun baxuak ($\kappa < 200 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) neurtzeko platinozko bi elektrodoen zelulak dira gehien erabiltzen direnak. Eroankortasun altuagoak neurtzerakoan, berriz, lau elektrodozko zelulen erabilera da joerarik hedatuena. Kasu bietan korrante alfernoa erabiltzen da eta elektrodoen berplatinizazioari ekin behar zaio periodikoki.

Elektrolito-disoluzioen eroankortasun-datu esperimentalen bildumak [Weast, 1979; Horvath, 1985; Lobo, 1989] kontsultatuz gero, bi ondorio nagusi atera daitezke: i) elektrolito-disoluzioen kontzentrazioarekiko eroankortasunaren neurketa sistematikoaren aldetik egin izan den lan gehiena disoluzio diluituei dagokie eta ii) elektrolito-disoluzio kontzentratuen eroankortasuna neurtu dutenen artean, emandako emaitzen arteko desadostasunak nabariak dira [Lobo, 1986]. Honek eroankortasun altuak neurtzerakoan teknika esperimentalak dituen defizientziak adierazten ditu. Elektrolito-disoluzio kontzentratuen eroankortasun altuak neurtzerakoan elektrodo eta disoluzioaren arteko kontaktuak ekar ditzakeen arazoak erabat kontrolaturik ez daudela ematen du.

Disoluzioen eroankortasuna neurtzeko elektrodo eta disoluzioen arteko kontakturik eskatzen ez duen teknika berria aurkeztu zuen Relis-ek [Relis, 1947, 1951]. "Elektrodorik gabeko eroankortasuna" edo "eragindako eroankortasuna" izena eman zaion teknikaren kasuan, elektrodo klasikoen ordez, disoluzioarekin kontaktuan ez dauden bi toroide erabiltzen dira. ≈ 20 KHz-zko korrante alfernoa sortzen duen oszilagailuari dago lotuta lehen toroidea. Honek disoluzioan sortzen duen eragindako korrantea bigarren toroideak jasotzen du. Eragindako korrantearen intentsitatea disoluzioaren eroankortasunaren arabeakoa da. Posizio ko-axialean eraikitzen dira bi toroideak eta kimikoki geldoa den epoxi-motako edo fluorokarbonozko eratorriren batez estalita daude, toroide eta disoluzioaren arteko kontaktua galerazita suertatzen delarik. Polarizazio-efektuak erabat galerazita suertatzen dira. Ondorioz, "elektrodorik gabeko eroankortasuna" delako teknika oso aproposa suertatzen da eroankortasun altuak neurtzeko.

"Eragindako eroankortasuna" teknikak, halabaina, bi arazo nagusi aurkezten ditu. Alde batetik, erabili behar den zunda handi samarra da eta, beste aldetik, oso eroankortasun baxuak ($\kappa < 10 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) neurtzeko ez da oso teknika aproposa [Light, 1989]. Honen ondorioz, teknikaren aplikaziorik garrantzitsuenak industri mailan deskribatu dira [Shaw, 1982; Rademacher, 1989; Fisher, 1991]. Adibide modura [Stock, 1984], NaOH-ren bidezko fruituaren zuriketarako prozesu

industrialean, NaOH disoluzioaren kontzentrazioa automatikoki kontrolatzen da "eragindako eroankortasuna" teknikaren bidez. Prozesuan erabiltzen den NaOH disoluzioa nahikoa kontzentratua da - %12-%20 bitartekoa - eta temperatura altutan mantentzen da - 60°C eta 90°C-ren artean - . Egoera honetan neurtu behar den eroankortasuna altua da - 600 eta 1200 mS·cm⁻¹-ekoa - eta Foxboro konpainiaren patentean [Foxboro] erabiltzen den neurgailua Relis-ek proposatutako "elektrodorik gabeko erankortasuna" teknikan oinarrituta dago.

Gaur egun merkatuan dauden "elektrodorik gabeko eroankortasuna" teknikan oinarritutako neurgailuen sondak askoz txikiagoak badira ere [Light, 1989], teknikaren laborategi-mailako aplikaziorik ez da aurkitu bibliografian.

I.2.: Elektrolito-disoluzioen eroankortasunaren datuen eskuragarritasuna

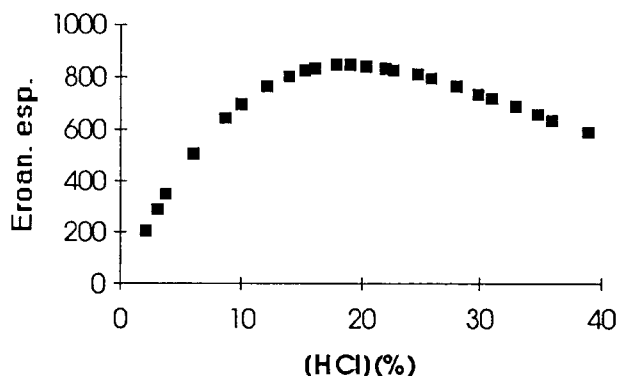
Elektrolito-disoluzioek aurkezten duten eroankortasunaren gainean eragina handia dute bai tenperaturak (T-k), bai kontzentrazioak (c-k).

Kasu gehienetan, tenperaturaren igoerak eroankortasunaren igoera ekartzen du. Portaera orokor honen erantzulerik garrantzitsuena disoluzioaren biskositatearen beherakada da. Sistema kimiko banaka batzutan, eta oso kontzentrazio-tarte murrizetan, halabaina, tenperaturarekiko kontrako joera behatu da [Barthel, 1985a] Elektrolito-disoluzioen eroankortasunaren tenperaturarekiko menpekotasuna "tenperatura-koefiziente" delakoaren bidez adieraz daiteke. Disoluzio bakoitzari dagokion tenperatura-koefizientea (ΔT) 1.4 ekuazioaren bidez kalkula daiteke:

$$\Delta T = \frac{(\kappa_{T_1} - \kappa_{T_2}) / (T_1 - T_2)}{\kappa_{T_2}} \cdot 100 \quad (I.4)$$

non T_1 edozein temperatura eta T_2 erreferenziazat hartzen den temperatura (25°C , normalean) diren. Elektrolito batetik bestera (eta elektrolito berdinarekin kasuan, kontzentrazio batetik bestera) temperatura-koefizientea desberdina da.

Eroankortasuna, edo elektrolito-disoluzioen beste edozein garraio-ezaugarria, aztertuta, ezaugarriaren gainean kontzentrazioak duen eragina atzeman daiteke. Oso kontzentrazio baxutan ($c < 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) ioiek era independentean jokatzeko dutela esan daiteke; kontzentrazio horretatik gora, ioien arteko elkarrakzioak izan behar dira kontutan. Hau da, oso disoluzio diluituetan disolbatzaile-disolbatzaile eta ioi-disolbatzaile elkarrakzioak dira nagusi eta kontzentrazio altuagotan ioi-disolbatzaile eta ioi-ioi indarrek hartzen dute garrantzia [Robinson, 1959]. Kontzentrazioaren tarte bakoitzean nagusi ez diren elkarrakzioak nagusiekiko arbuia garriak dira. Guztionen ondorioz, elektrolito-disoluzioen kontzentrazioarekiko eroankortasun espezifikoaren irudikapenak maximoa erakusten du. HCl disoluzioen kontzentrazioarekiko eroankortasun espezifikoa [Haase, 1965] ikus daiteke I.1 irudian. Maximoaren agerpena joera orokorra da elektrolito guztien kasuan, gehieneko disolbagarritasunak onartzen duen bitartean. Maximoaren agerpenaren interpretazio asko proposatu dira. Batzuen ustez, kontzentrazioarekiko dentsitate ionikoaren handitzea eta mugikortasun ionikoaren txikitzea soilik kontutan hartuta azal daiteke [Molénat, 1969]. Beste batzuren aburuz, hidratazio ionikoaren eta asoziazio ionikoaren arteko lehiaren ondorioa da, disoluzioaren egituraren desegiketa ekartzen duen prozesu batean [Valyashko, 1974a, b]. Jasinski-k [Jasinski, 1971], berriz, eroankortasun maximoaren agerpenaren garrantzi gehien duen fenomenoaren asoziazio ionikoa dela iragarri du, gainontzeko faktoreak bigarren mailakoak izanik.



I.1. Irudia: HCl disoluzioen kontzentrazioarekiko eroankortasun espezifikoak 25° C-tan [Haase, 1965].

Ikertzaile askok neurtu dute sistematikoki elektrolito-disoluzioen kontzentrazio eta tenperaturarekiko eroankortasuna. Zehaztasun handiz egindako neurketa esperimental ugariak bilduma desberdinetan [Weast, 1979; Horvath, 1985, Lobo, 1989] aurki daitezke. Eroankortasun-informazioaren multzo horren zatirik nagusia, halabaina, giro-tenperaturango disoluzio diluituei dagokiela konproba daiteke. Sistema elektrolitiko kontzentratuen (κ , c, T) datuen neurketa helburutzat duten lanak urriak dira eta, gehien bat, aztertzen dituzten tenperatura-tarteak ez dira oso zabalak. Gainera, kontzentrazio altuko elektrolito-disoluzio berdinari dagokionez autore desberdinek emandako eroankortasun-datuak aztertuz gero, ur-disoluziotan nolabaiteko lan sistematikoa egin izan dutenen artean [Campbell, 1955a, 1955b, 1958, 1959; Molenat, 1969; Postler, 1970a, 1970b; Isono, 1980, 1985] desberdintasunak, kasu batzuetan nabariak, aurki daitezke [Lobo, 1986] (ik. I.2 taula). Gauza bera azpimarratu du Barthel-ek [Barthel, 1985a] disolbatzaile organikozko elektrolito-disoluzioei dagokienez. Lehenago dagoeneko aipatua izan denez, bat etortze-ezaren arrazoirik nagusia elektrodo eta disoluzioaren

kontaktuaren ondorioz sortzen diren polarizazio-efektuak arras eliminatzen dituen tresneria egokiaren faltan bilatu behar da, seguru aski.

Elektrolito-disoluzio kontzentratuen eroankortasunaren neurketa esperimentalaren arloan, beraz, hutsune garrantzitsua dela baieztatu daiteke. Ikerkuntza-laborategietan ohizkoak diren elektrolitoen hainbat kasutan (κ , c , T) datuen sorta osoak eta fidagarriak bibliografian aurkitzea zaila suertatzen da. Tesi honetan aurkezten den lana fluorrezko eratorrien ekoizpenerako enpresa pribatu batekin edukitako elkarlanaren ondorioa da. Mota horretako industrietan askotan erabiltzen diren elektrolito-disoluzio "arraroen" (azido fluoroboriko, fluorosiliziko, fluorotitaniko eta haien arteko nahasketak, besteak beste) eroankortasunari buruzko informaziorik ere ez da eskuragarria bibliografian.

I.3.: Elektrolito-disoluzioen (κ , c , T) datuen interpolaziorako eredu enpirikoak

Elektrolito-disoluzioen sistema kimikoak, batzuk konplexotasun handikoak, beste batzuk oso bakunak, ekoizpen-prozesu industrial anitzen oinarria dira. Industrian, jeneralean, erabiltzen diren sistema elektrolitikoak kontzentratuak dira. Kasu gehienetan, gainera, elektrolito-disoluzioaren kontzentrazioa sistema kimikoari dagokion eroankortasun maximoarekin bat egiteko aukeratzen da [Smedley, 1980].

Hainbat kasutan ekoizpen-prozesuaren oinarria den sistema elektrolitikoaren eroankortasun elektrikoaren informazio zehatza eta fidagarria lagungarri izan daiteke prozesuaren kontrolerako prozedurak diseinatzerakoan edo funtzionamendu-baldintzarik egokienak hautatzerakoan. Dagoeneko aipatua izan denez, sistema elektrolitiko kontzentratuen eroankortasunari buruz bibliografian aurki daitekeen informazioa urria da oso. Ondorioz,

gehienetan, intereseko sistema elektrolitikoaren (κ , c , T) datuak laborategian sortu behar dira esperimentalki.

Esperimentalki sortutako (κ , c , T) datuen aldakortasuna azaltzeko analisi matematikoa oinarritutako eredu enpirikoen eskaera handia dago kimikari eta injenierien artean, eroankortasunaren datuak intereseko kontzentrazio eta tenperaturaren baldintzetara interpolatu, edo estrapolatu ere, ahal izateko [Horvath, 1985]. Horrelako ereduak hainbat ezaugarri nagusi aurkeztu behar dituzte: i) ahalik eta sinpleena izan behar da, ii) interpolazio zehatzak ahalbideratu behar ditu kontzentrazio- eta tenperatura-tarte zabaletan, iii) interpolazio fidagarriak egin ahal izateko behar duen datu esperimentalen kopurua ahalik eta txikiena izan behar da eta iv) ereduak aplikagarria izan behar da ahalik eta elektrolito-disoluzio gehienetan.

Azpimarratu behar da (κ , c , T) datuen aldakortasuna azaltzeko elektrolito-disoluzioen artean aplikazio orokorrekoa den eredurik ez dela aurkitu bibliografian. Sistema kimiko jakin batzuetan hainbat autore egindako ahaleginak, halabaina, aipagarriak dira. Fedotov-ek [Fedotov, 1971] eta Maksimova-k [Maksimova, 1974], hurrenez hurren, kontzentrazio eta tenperaturaren tarte zabaletan NiSO_4 eta KOH ur-disoluzioen eroankortasunaren datu esperimentalak doitzeko kontzentrazio eta tenperaturatan ekuazio polinomiko mistoak erabili zituzten. Török-ek [Török, 1993], beste aldetik, zenbait sistema elektrolitiko ternario kontzentratuak - $\text{HCl-LaCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ eta $\text{HCl-MCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ (M : Mn , Cu , Cd) - aztertu zituen esperimentalki, tenperatura eta konposizio desberdinetako biskositatea, dentsitatea eta eroankortasuna neurtu zituelarik. Eroankortasunaren datuen aldakortasuna azaltzeko parametro doigarri anitzeko oso ekuazio konplikatu proposatu zuen. Ekuazio guzti hauek konplikatu samarrak dira, parametro doigarri asko aurkezten dituzte eta, larriena dena, aplikazio partikularrekoak baino ez dira.

$(\kappa, c)_T$ motako datuen doiketa da gehien jorratu den bidea. MgCl_2 ur-disoluzioen kontzentrazioarekiko eroankortasuna azaltzeko baliogarria den I.5 ekuazioa proposatu zuen Amis-ek [Amis, 1969]:

$$\kappa = \kappa_{\max} \cdot e^{-A \cdot (c - c_{\max})^2} \quad (\text{I.5})$$

non $\kappa_{\max}$ lan-temperaturan aurki daitekeen eroankortasunik altuena, $c_{\max}$ eroankortasunaren maximoa gertatzen deneko kontzentrazioa eta A parametro doigarria diren. I.5 ekuazioaren aplikagarritasuna beste elektrolito-disoluzioetara zabaltzeko asmoz, Casteel-ek eta Amis-ek [Casteel, 1972] ondoko hedapena proposatu zuten:

$$\frac{\kappa}{\kappa_{\max}} = \left(\frac{c}{c_{\max}} \right)^x \cdot \exp \left[y \cdot (c - c_{\max})^2 - \frac{x}{c_{\max}} \cdot (c - c_{\max}) \right] \quad (\text{I.6})$$

x eta y , berriro, esangura fisikorik gabeko parametro doigarriak dira. Casteel-Amis ekuazioa den I.6 adierazpena sistema desberdinatan - ur-disoluziotan [Casteel, 1972] zein disolbatzaile organikozko sistematan [Gores, 1980; Werblan, 1993, 1994] - jarri da frogatan, orokorrean, oso emaitza onak lortuz. Casteel-Amis ekuazioa da orain arte arrakastatsuen suertatu den adierazpena.

Kontzentraziotango eredu polinomikoak - I.7 ekuazioa - ere erabili izan dira $(\kappa, c)_T$ motako datuak doitzeko:

$$\kappa = \sum_{i=0}^i a_i \cdot c^i \quad (\text{I.7})$$

"i" eroankortasunaren kontzentrazioarekiko menpekotasunaren konplexotasunaren arabera aukeratzen da eta " a_i " parametro doigarriak dira. Oro har, zehaztasun handiko ereduak izaten

badira ere, Casteel-Amis ekuazioak estrapolazio-ahaltasun handiagoa duela baieztatu du Barthel-ek [Barthel, 1985b]. Gainera, I.6 ekuazioak I.7 ekuazioak baino datu esperimental gutxiago behar du interpolazio fidagarriak egin ahal izateko.

Elektrolito-disoluzioen ezaugarriak teorikoki interpretatzeko baliogarria den eredu elektrostático-hidrodinamikoan oinarrituta, sistema elektrolitiko diluituen kontzentrazioarekiko eroankortasuna adierazteko ekuazioak proposatu dira [Onsager, 1927; Falkenhagen, 1952]. Ekuazio hauen hedapen enpirikoak ere planteiatu dira [Hamer, 1970; Moron, 1993] sistema kontzentratuen $(\kappa, c)_T$ datuen aldakortasuna azaltzeko. Helburua lortzeko parametro doigarri asko erabili behar dira, gero eta ekuazio konplikatuagoak lortuz.

$(\kappa, T)_c$ datuen azterketari dagokionez, berriz, oso informazio gutxi aurki daiteke bibliografian. Sistema kontzentratutan [Surova, 1973; Sears, 1968; Valyashko, 1974a, b] eta kontzentrazio moderatuko sistematan [Rebagay, 1974; Casteel, 1975] inoiz erabili den adierazpen enpirikoa honako ekuazio polinomiko hau da:

$$\ln \kappa = \sum_{i=0}^i a_i \cdot T^{-i} \quad (I.8)$$

kasu honetan ere "a_i" parametro doigarriak dira eta "i" eroankortasunaren tenperaturarekiko menpekotasunaren konplexotasunaren arabera aukeratu behar da.

I.4.: Elektrolito-disoluzioen kontzentrazioarekiko eroankortsuna azaltzeko eredu kimiko-fisikoak

Elektrolito-disoluzioen eroankortasunari buruzko lan teorikoetan tradizionalki erabili izan den parametroa eroankortasun baliokidea (Λ , S·bal⁻¹·cm²) izan da, eroankortasun espezifikoarekin I.9 ekuazioak adierazten duen harremana daukana:

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{N} \quad (I.9)$$

"N"-k kontzentrazio baliokidea adierazten du (bal·dm⁻³). Dena den, gaur egun kontzentrazio baliokidearen ordez, kontzentrazio molarren erabilera gomendatzen da eta, ondorioz, eroankortasun baliokidearen ordez, eroankortasun molarra ere [Smedley, 1980]. Lan honetan " Λ " sinboloaz eroankortasun molarra adieraziko da. I.2 irudian HCl disoluzioen kontzentrazioarekiko eroankortasun molarra [Haase, 1965] irudikatu da. Irudian beha daitekeen joera antzekoa da gainontzeko elektrolito gehienek kasuan.

Mende honen lehen erdialdean elektrolito-disoluzioen egitura ikuspuntu kimiko-fisikotik argitzeko egin ziren lanak oso ugariak dira. Horri buruzko informazio zehatza beste inon aurki daiteke [Harned, 1958; Robinson, 1959]. Disoluzio diluituen eroankortasunaren neurketa esperimentalak oso emaitza zehatzak aurkezten ditu. Ondorioz, askotan erabili da eroankortasun elektrikoa elektrolito-disoluzioen egitura azaltzen saiatzeko proposatu diren eredu teorikoen egokitasuna konprobatzeko. Sistema diluituen kontzentrazioarekiko eroankortasuna adierazteko garai horretan garatutako eredu kimiko-fisikoak, beraz, anitzak dira [Debye, 1923; Onsager, 1927; Shedlovsky, 1932a, b; Gorin, 1939]. Eredu guzti hauetatik osotuena Falkenhagen-ek [Falkenhagen, 1952] proposatu zuen I.10 ekuazioa da:

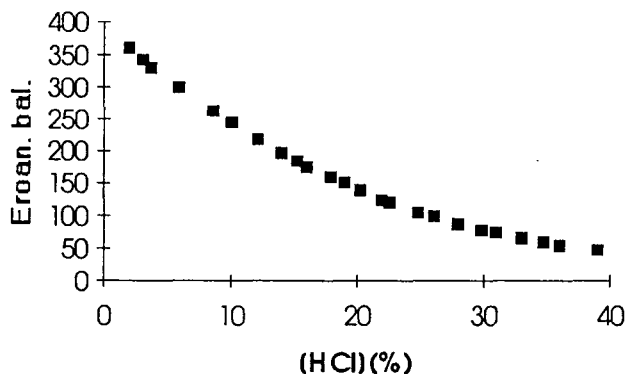
$$\Lambda = \left[\Lambda^0 - \frac{B_2 \cdot \sqrt{c}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{c}} \right] \cdot \left[1 - \frac{B_1 \cdot \sqrt{c}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{c}} \cdot F(c) \right] \quad (\text{I.10})$$

non B , B_1 eta B_2 elektrolito, disolbatzaile eta tenperaturaren arabera konstanteak diren. " $F(c)$ " kontzentrazioaren arabera funtzioa da. " a "-k ioien arteko gehienezko hurbilketa adierazten du eta elektrolito bakoitzarako parametro karakteristikoa eta doigarria da. " Λ " eroankortasun molarra da eta " Λ^0 " diluzio infinituango eroankortasun molarra (hainbat elektrolitoetarako taularatuta dagoen parametroa [Robinson, 1959; Weast, 1979]) da. Eroankortasun limitearen izena ere jasotzen duen " Λ^0 "-a elektrolitoa osotzen duten ioien eroankortasun limite ionikoen (λ^0) baturaren bidez kalkula daiteke, Kohlrausch-en ioien migrazio independentearen legea den I.11 ekuazioa jarraiturik:

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (\text{I.11})$$

Eroankortasun limite ionikoak ere taularatuta daude ioi anitzen kasuan.

Falkenhagen-en ekuazioaren (I.10 ekuazioaren) hedapen anitz [Wishaw, 1954; Gellings, 1956; Postler, 1970a, 1970b; Goldsack, 1976; Della Monica, 1984; Islam, 1991] aurkeztu dira elektrolito-disoluzio kontzentratuen kontzentrazioarekiko eroankortasuna adierazteko. Oinarri fisiko-kimiko sendoak dituzten eredu hauek sinple xamarak dira, gehienek parametro doigarri bakarra dutelarik. Ekuazio guztien aplikagarritasuna, halabaina, elektrolito bakarreko disoluzioetara mugatuta dago.



I.2. Irudia: HCl disoluzioen kontzentrazioarekiko eroankortasun molarrak 25° C-tan [Haase, 1965].

Ekuazio bakoitza proposatu duen ikertzaileak berak jarri du frogatan bere eredua hainbat sistema elektrokimikotan. Campbell-ek [Campbell, 1955a, 1955b, 1958, 1959], beste aldetik, Wishaw-Stokes-en ekuazioa [Wishaw, 1954] erabili zuen elektrolito-disoluzio kontzentratu anitzen eroankortasun-datu esperimentalen tratatzeko. Artikulu guztiak aztertu eta gero, eredu hauek aplikazio orokorrekoak ez direla ondoriozta daiteke, hots, hainbat elektrolitoren kasuan ondo funtzionatzen badute ere, beste elektrolito batzuren joera konduktimetrikoaren azalpena emateko gai ez dira. Dena den, Bibliografian ez da aurkitu ekuazioen arteko benetazko gonbaraketa kritikoa eta osoa.

Industrian erabiltzen diren sistema elektolitikoak, orokorrean, bi edo elektrolito gehiagoko ur-nahasketak izaten dira. Horrelako sistema konplexuen joera konduktimetrikoa, beraz, ezin da Falkenhagen-en ekuazioaren hedapenen bidez azaldu. Prozesu industrialetan parte hartzen duten elektrolito-disoluzio konplexuen konposizioarekiko eroankortasuna *aurreateko* herraminta baten garapena oso interesgarritzat jo da inoiz Derivados del Flúor, S.A. (hemendik aurrera D.D.F.)

entrepresaren pertsonalaren aldetik [Chapela, 1993]. Eroankortasuna auresateko eredu horrek prozesu industrial baten eroankortasunaren bidezko kontrolaren posibilitateak aztertzeko lehen hurbilketa ahalbideratuko luke. Lehen hurbilketa horren ondorioz erabaki daiteke, inolako neurketa esperimentalik egin gabe, sistema elektrolitikoaren eroankortasunaren azterketa esperimental sakonagoa egitea merezi duen ala ez. Oinarri kimiko-fisikoa eduki beharko lukeen horrelako eredu teorikoa inoiz ez da garatu eta oso interesgarria suertatuko litzateke, industri arloan ezezik, zientzi eta injenieritzaren beste hainbat alorretan ere.

BIBLIOGRAFIA

- Amis, E.S.; Than, A.; J. Inorg. Nucl. Chem. **1969**, 31, 1685.
- Barthel, J.; Gores, H.J.; Schemeer, G.; Wachter, R. *Topics in Current Chemistry*, 111, 33-144; Springer: Heidelberg, **1983**.
- Barthel, J. *Transport Properties of Electrolytes from Infinite Dilution to Saturation*. Pure Appl. Chem. **1985a**, 57, 355-367.
- Barthel, J.; Gores, H.J. *Data on Transport Properties of Electrolyte Solutions for Applied Research and Technology*. Pure Appl. Chem. **1985b**, 57, 1071-1082.
- Campbell, A.N.; Kartzmark, E.M. *The Electrical Conductance of Strong Electrolytes: a Test of Stokes' Equation*. Can. J. Chem. **1955a**, 33, 887-894.
- Campbell, A.N.; Debus, G.H.; Kartzmark, E.M. *Conductances of Aqueous Lithium Nitrate Solutions at 25.0°C and 110.0°C*. Can. J. Chem. **1955b**, 33, 1508-1514.
- Campbell, A.N.; Paterson, W.G. *The Conductances of Aqueous Solutions of Lithium Chlorate at 25.00°C and at 131.8°C*. Can. J. Chem. **1958**, 36, 1004-1012.
- Campbell, A.N.; Friesen, R.J. *Conductance in the Range of Medium Concentration*. Can. J. Chem. **1959**, 37, 1288-1293.
- Casteel, J.F.; Amis, E.S. *Specific Conductance of Concentrated Solutions of Magnesium Salts in Water-Ethanol System*. J. Chem. Eng. Data **1972**, 17, 55-59.
- Casteel, J.F.; Angel, J.R.; McNeeley H.B.; Sears, G.P.; J. Electrochem. Soc. Electrochem. Sci. Technol. **1975**, 122, 319.
- Cavendish, H.; Phil. Trans., **1776**, 46, 196.
- Chapela, E. *Komunikazio pertsonala*, **1993**.
- Debye, P.; Hückel, E. *Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und Verwandte Erscheinungen*. Physik. Z. **1923**, 24, 185-206.

- Della Monica, M. *Conductance Equation for Concentrated Electrolyte Solution*. *Electrochim. Acta* **1984**, 29, 159-160.
- Falkenhagen, H.; Leist, M.; Kelbg, G. *Zur Theorie der Leitfähigkeit Starker Nicht Assoziierender Elektrolyte bei Höheren Konzentrationen*. *Ann. Physik*. **1952**, 6, 51-59.
- Fedotov, N.V.; Maksimova, I.N. *Viscosity, Density and Conductivity of Nickel Sulfate Solutions at Elevated Temperatures*. *J. Appl. Chem. USSR* **1971**, 44, 2019-2022.
- Fisher, K.; Schmidt, I.; Tappi J., **1991**, 74, 181.
- Foxboro Analytical, Product Application Data B2030-011:Plymouth Mass.
- Fritz, J.S.; Gjerde, D.J.; Becher, R.M.; *Anal. Chem.*, **1980**, 52, 1519.
- Harned, S.H.; Owen, B.B: *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*. 3rd ed; Reinhold Publishing Corporation: New York, **1958**.
- Gellings, P.J. *The Electrical Conductivity of Concentrated Aqueous Electrolytic Solutions*. *Recueil*, **1956**, 75, 209-219.
- Goldsack, D.G.; Franchetto, R; Franchetto, A. *Solvation Effects on the Conductivity of Concentrated Electrolyte Solutions*. *Can. J. Chem.* **1976**, 54, 2953-2967.
- Gores, H.J.; Barthel, J. *Conductance of Salts at Moderate and High Concentrations in Propylene Carbonate - Dimethoxyethane Mixtures at Temperatures from -45°C to 25°C*. *J. Solution Chem.* **1980**, 9, 939-954.
- Gorin, M.H.: *J. Chem. Phys.* **1939**, 7, 405-414.
- Haase, R.; Sauermann, P.F.; Dücker, K.H. *Conductivities of Concentrated Electrolyte Solutions. IV. Hydrochloric Acids*. *Z. Physik. Chem. N. F.*, **1965**, 47, 224-245.
- Hamer, W.J.; De Wane, H.J. *Electrolytic Conductance and the Conductances of the Halogen Acids in Water*. *NSRDS-NBS 33*, **1970**.
- Horvath, A.L. *Handbook of Electrolyte Solutions. Physical Properties, Estimation and Correlation Methods*; Ellis Horwood Limited: Chichester, **1985**.

- Islam, S.S.; Gupta, R.L.; Ismail, K. *Extension of the Falkenhagen-Leist-Kelbg Equation to the Electrical Conductance of Concentrated Aqueous Solutions*. J. Chem. Eng. Data **1991**, 36, 102-104.
- Isono, T. *Measurement of Density, Viscosity and Electrolytic Conductivity of Concentrated Aqueous Solutions. I. LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, MgSO₄, ZnSO₄ and NiSO₄*. Rikagaku Kenkyusho Hokoku **1980**, 56, 103-114.
- Isono, T. *Densities, Viscosities and Electrolytic Conductivities of Concentrated Aqueous Solutions of 31 Solutes in the Temperature Range 15-55°C and Empirical Equations for the Relative Viscosity*. Rikagaku Kenkyusho Hokoku **1985**, 61, 53.
- Jasinski, R. *Advances of Electrochemistry and Electrochemical Engineering* (Ed. Delahay, P. & Tobias, Ch. W.); Wiley: New York, **1971**.
- Jones, G.; Bradshaw, B.C. J. Amer. Soc., **1933**, 55, 1780.
- Jones, G.; Boliinger, D.M.; J. Am. Chem. Soc., **1935**, 57, 280.
- Kohlrausch, F.; Wied. Ann., **1897**, 60, 315.
- Kohlrausch, F.; Holborn, L. *Das Leirvermögen der Elektrolyte*; Teubner: Leipzig, **1898**.
- Kolthoff, I.M. *Konduktometrische Titration*; Steinkopf: Dresden, **1923**.
- Light, T.S.; McHale, E.J.; Fletcher, K.S. *Electrodoless Conductivity*. Talanta **1989**, 36, 235-241.
- Lobo, V.M.M. *Electric Conductivity in Electrolyte Solutions. 2. Disponibility and Reliability of Data*. Corr. Prot. Mater. **1986**, 5, 1-8.
- Lobo, V.M.M. *Handbook of Electrolyte Solutions: Literature Data on Thermodynamic and Transport Properties*; Elsevier: Amsterdam, **1989**.
- Maksimova, I.N.; Sergeev, S.V.; J. Appl. Chem. USSR **1974**, 47, 1712-1714.
- Molenat, J.; *Systematic Study of the Conductivity of the Concentrated Solutions of Alkali Halides at 25°C*. J. Chim. Phys. **1969**, 66, 825-833.
- Moron, Z. *Useful Formulae Enabling Interpolation of Experimental Conductance Data of Electrolyte Solutions, Over a Wide Range of Concentrations*. Electrochim. Acta **1993**, 38, 799-805.

- Okada, T.; Kuwamoto, T.; Anal. Chem., **1989**, 55, 1001.
- Okada, T. *Chromatographic Separations of Ions: A Review on Separation Mechanisms*. Bunsehi Kagaku, **1995**, 44, 579-601.
- Onsager, L.; Phys. Z. **1927**, 28, 277.
- Parker, H.C.; Parker, E.W.; J. Am. Chem. Soc., **1924**, 46, 312.
- Postler, M. *Conductance of Concentrated Aqueous Solutions of Electrolytes. I. Strong Univalent Electrolytes*. Collec. Czech. Chem. Commun. **1970a**, 35, 535-544.
- Postler, M. *Conductance of Concentrated Aqueous Solutions of Electrolytes. II. Strong Polyvalent Electrolytes*. Collec. Czech. Chem. Commun. **1970b**, 35, 2244-2249.
- Rebagay, T.V.; Casteel, J.F.; Sears, P.G.; J. Electrochem. Soc. Electrochem. Sci. Technol. **1974**, 121, 977.
- Relis, M.J. *MS Thesis*, Massachusetts Institute of Technology, **1947**. U.S. Patent 2 542 057, **1951**.
- Robinson, R.A.; Stokes, R.H. *Electrolyte Solutions*; Butterworths: London, **1959**.
- Schuppan, J.; Wiss. Z. Tech. Leuna-merseburg, **1984**, 26, 38.
- Sears, P.G.; Dawson, R.L.; J. Chem. Eng. Data **1968**, 13, 124.
- Shaw, R.; Light, T.S. *On-line Analysis of Oleum Using Electrodeless Conductivity*. ISA Trans., **1982**, 21, 63-70.
- Shedlovsky, T.; J. Am. Chem. Soc., **1923a**, 54, 1405-1411.
- Shedlovsky, T.; J. Am. Chem. Soc., **1923b**, 54, 1411-1428.
- Smedley, S.I. *The Interpretation of Ionic Conductivity in Liquids*; Plenum Press: New York, **1980**.
- Stock, J.T. *Two Centuries of Quantitative Electrolytic Conductivity*. Anal. Chem. **1984**, 56, 560A-570A.
- Surova, M.D.; Zhdanov, S.I.; Elektrokhimiya **1973**, 9, 350.
- Török, T.I.; Rard, J.A.; Miller, D.G. *Viscosities, Electrolytic Conductivities and Volumetric Properties of HCl-MCl_x-H₂O as a Function of Temperature up to High Molal Ionic Strengths*. Fluid Phase Eq. **1993**, 88, 263-275.

- Turner, D.J. *The Industrial Use of Thermochemical Data*; Chemical Society Special Publ. No. 34, Chemical Society London, 197-214, **1980**.
- Valyashko, V.M.; Ivanov, A.A. *Electrical Conductivity of Concentrated Solutions of Alkali Metal Sulphates at Temperatures up to 75°C*. Russ. J. Inorg. Chem. **1974a**, 19, 1628.
- Valyashko, V.M.; Ivanov, A.A.; Russ. Zh. Neorg. Khim. **1974b**, 19, 2978.
- Weast, R.C. (Ed.) *Handbook of Chemistry and Physics*, 59th edition, CRC Pres: Boca Ratón, **1979**.
- Werblam, L.; Balkowska, A. *Concentrated Electrolyte Solutions in Organic Solvents. Their Specific Conductance and Analysis of Casteel-Amis Equation*. J. Electroanal. Chem. **1993**, 354, 25-38.
- Werblam, L.; Balkowska, A.; Warycha, S.; Romiszowski, P.; Cai, W.D. *Conductivity of Dilute and Concentrated LiAsF₆ Solutions in Acetonitrile + Ethylene Carbonate and Ethylene Carbonate + Propylene Carbonate Mixtures. Some Thermodynamic Properties of Pure Acetonitrile + Ethylene Carbonate Mixtures*. J. Electroanal. Chem. **1994**, 374, 141-147.
- Wieisiolek, R.; Bachmann, K. *Electrolytic Conductivity Detector for Selective Detection of Chlorine-Containing Compounds in Liquid Chromatography*. Journal of Chromatography. **1994**, A676:2, 277-285.
- Wishaw, B.F. *The Diffusion Coefficients and Conductances of Some Concentrated Electrolyte Solutions at 25°C*. J. Am. Chem. Soc. **1954**, 76, 2065-2071.

HELBURUAK

II.: HELBURUAK

Sarreran aipatutako guztia aintzakotzat hartuz, ondorengo helburu nagusiak planteiatu dira Tesi honetan:

- 1.- *Disoluzioen eroankortasun altuak laborategian experimentalki neurtzeko prozedura egokia garatzea.* Lehen helburu hau betetzeko, alde batetik, "elektrodorik gabeko eroankortasuna" teknika berezian oinarritutako sistema automatizatu prestatuko da, eroankortasun-balorazioak automatikoki egitea ahalbideratuko duena. Beste aldetik, eroankortasun altuak neurtu behar dituzten gailuen kalibrazioarako metodologia aproposa deskribatuko da. Guztionen ondorioz, elektrolito-disoluzio kontzentratuen (κ , c , T) informazio osoa era azkar eta garbiaz laborategian sortzeko herraminta fidagarria eta zehatza diseinatzen saiatuko da.
- 2.- *Fluorrezko eratorrien ekoizpenerako industrian askotan erabiltzen diren hainbat sistema elektrolitiko kontzentratuen (κ , c , T) informazio osoa, zehatza eta fidagarria experimentalki sortu.* Aztertuko diren elektrolito-disoluzioak, alde batetik, azido fluoroboriko (HBF_4), fluorosiliziko (H_2SiF_6) eta fluorotitaniko (H_2TiF_6) ur-sistema binarioak eta, beste aldetik, azido fluorhidriko (HF) eta H_2SiF_6 -aren arteko nahasketen ur-sistema ternarioa izango dira. Gainera, horrelako sistema kimikoen eroankortasuna aztertuko diren kontzentrazio- eta temperatura-tarteetan interpolatu ahal izateko ekuazio enpiriko zehatzak saiatuko da garatzen.

3.- *Elektrolito bakarreko ur-disoluzioen (κ , c , T) datu esperimentalen aldakortasuna azaltzeko eredu enpirikoa proposatu.* (κ , c)_T motako datuen tratamenduan egokiak diren bibliografian topatutako ekuazio enpirikoak (Casteel-Amis ekuazioa, eredu polinomikoak) izango dira azterketa honen abiapuntua. Garatu nahi den ereduak interpolaziorako ahalitasun handia erakutsi behar du kontzentrazio- eta tenperatura-tarte zabaletan ahalik eta elektrolito gehien kasuan.

4.- *Sistema elektrolitiko kontzentratuen konposizioarekiko eroankortasuna 25° C-tan estimatzeko modelaketa kimikoan eta eroankortasun ionikoen kalkulaketan oinarritutako metodologia berria garatu.* Helburua orokorra lortzeko hainbat urrats eman behar izango dira: i) elektrolito bakarreko ur-disoluzioen eroankortasunak kontzentrazioarekiko duen menpekotasuna adierazteko oinarri fisiko-kimikoak dituen eredu teorikoaren garapena, ii) eredu horren eta bibliografian aurkitutako antzeko ekuazioen arteko gonbaraketa kritikoa, 1:1 estekiometriako elektrolito anitzen eroankortasun-datu esperimentalak erabilita, iii) kontzentrazioarekiko eroankortasun ionikoen kalkulaketarako ereduaren proposamena eta iv) sistema elektrolitikoaren konposizioarekiko eroankortasun osoa estimatzeko metodologiaren garapena.

Proposatuko den metodologiaren baliogarritasuna NaF-HF-H₂O sistema ternarioaren eroankortasunaren azterketaren bidez konprobatuko da. Aukeratutako sistema elektrolitikoa D.D.F.-ren ekoizpen-prozesu interesgarri baten oinarria da.

SISTEMA ESPERIMENTALA

III.: EROANKORTASUN ALTUEN NEURKETA ESPERIMENTALA **LABORATEGI MAILAN**

Sarreran ikusi den legez, bibliografian aurki daitezkeen elektrolito-disoluzio kontzentratuen eroankortasunaren informazioa urria da eta, hainbat kasutan, zehaztasun gutxikoa. Teknika experimentalaren hutsuneak izan daitezke horren erantzulerik nagusienak. Atal honetan eroankortasun altuak neurtzeko aproposa den "Elektrodorik gabeko eroankortasuna" teknika (E.G.E.) laborategiko lanetara egokitu da. Eroankortasun-balorazioak egiteko sistema automatizatua garatu ezezik, laborategiko mailan eroankortasun altuak neurtzeko lan-metodologia orokorra ere deskribatuko da. Lan-metodologia honetan eroankortasun altuak neurtuko dituzten konduktimetroen kalibraziorako prozedura egokia ere proposatu da.

III.1.:Eroankortasun altuak neurtu behar dituzten gailuen kalibraziorako metodologia berria.

Kalitatezko eroankortasun-neurketak egiterakoan, erabili behar den sistema experimentalaren kalibrazio egokia ezinbestekoa suertatzen da. Konduktimetroen kalibrazioan disoluzio estandarrak erabiltzen dira, zeinen eroankortasunak (κ_{estan}) zehaztasun handiz aldezturik finkatu diren. Kalibratu nahi den konduktimetroaz disoluzio estandarren eroankortasuna neurtzerakoan lortzen diren balioak (κ_{esp}) aldezturik onartutakoen berdina izan behar dira. Horretarako faktore (K) egokiaz biderkatu behar da esperimentalki neurtutako eroankortasuna, hurrengo adierazpena beteko delarik:

$$\kappa_{\text{estan}} = K \cdot \kappa_{\text{esp}} \quad (\text{III.1})$$

Platinozko elektrodoen teknika klasikoan aipatutako faktore biderkatzailea zelula-konstante delakoarekin bat dator. Erabilitako teknika "elektrodorik gabeko eroankortasuna" (E.G.E.) bada zundaren geometria ezezik, bere posizioa erreaktore barruan eta disoluzioa irabiatzen deneko abiadura bezalako aldagaiek ere badute eraginik faktore biderkatzailearen zenbatekoan.

Sarreran dagoeneko aipatua izan denez, elektrodoetan polarizazio-prozesuak ager daitezten posibilitatea askoz altuagoa da eroankortasun altuak neurtzerakoan. Horiek bezalako balizko arazoen detektaketa ez da posible izango kalibrazio-prosezuan, patroï modura, KCl disoluzioak erabiltzen badira. Gaur egungo joerarik nagusia hori izanda, bibliografian ez da aurkitu eroankortasun altuagoa erakusten duten disoluzio estandarretan oinarritutako kalibraziorako metodologiarik. Hori izango da, hain zuzen, azpiatal honen helburua.

III.1.1.1.: Patroï modura aritzeko elektrolito egokiaren hautaketa.

Kalibraziorako metodologia berriaren garapenean eman behar den lehen urratsa hainbat baldintza bete behar duen disoluzio estandarrik egokienaren aukeraketa da. Alde batetik, kalibrazio-prozedura ahalik eta eroankortasun-tarterik zabalenera hedatu behar da; ondorioz, aukeratu behar den elektrolitoaren disoluzioek eroankortasun altuak erakutsi behar dituzte. Bibliografian ondo definituta egon behar da elektrolitoaren kontzentrazioarekiko eroankortasuna, posible bada, temperatura anitzetan. Beste aldetik, patroïaren kontzentrazioa zehaztasun handiz ezagutu behar denez, bere titulaziorako prozedura ahalik eta sinpleena izan behar da. Gainera, laborategian maneiatzeko arazorik aurkeztuko ez duen elektrolito sinple eta merkea aukeratzea komenigarria litzateke.

Elektrolitoen artean kontzentrazioarekiko eroankortasunik altuena erakusten dutenak azido mineralen disoluzioak dira. HF, HBr eta HI-k, arrazoi bat edo besterengatik, arazoak aurkezten dituzte laborategian maneiatzeko orduan. H_2SO_4 -aren sistema kimikoa HNO_3 edo HCl-arenak baino konplikatuagoa da. Azken bi azido hauen artean HCl disoluzioak dira, baldintza berdinsuetan, korrante gehien eroaten dutenak. Ondorioz, HCl disoluzioen kontzentrazioarekiko eroankortasuna da lan honetan proposatzen den kalibraziorako metodologian estandar modura aritzeko aukeratu dena.

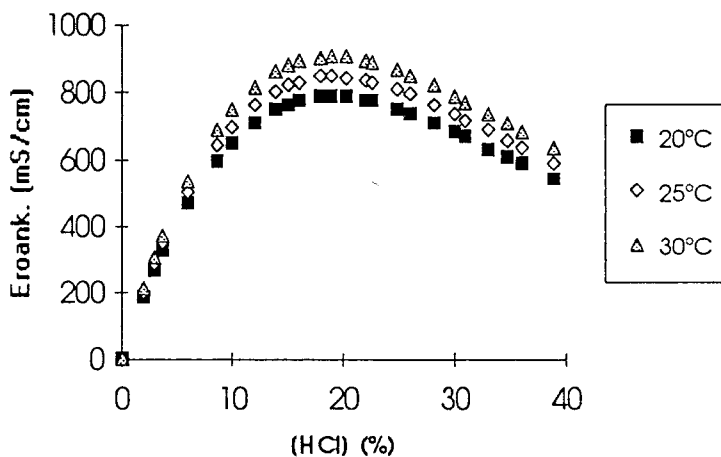
III.1.2.: HCl disoluzioen kontzentrazioarekiko eta tenperaturarekiko eroankortasun datuak.

Konduktimetroen kalibraziorako metodologia klasikoan kontzentrazio zehatza duten KCl-ko hiru disoluzioen 25°C -ko eroankortasunak erabiltzen dira patroi modura. Lan honetan proposatzen den metodologia, berriz, HCl disoluzioen kontzentrazio eta tenperaturarekiko eroankortasuna ekuazio matematiko baten bidez adierazi da. Ondorioz, ikertzaile bakoitzak, alde batetik, erabili behar dituen disoluzio patroien kontzentrazioa aukera dezake kontzentrazioaren tarte zabalean; beste aldetik, ez du lan-tenperatura hain zorrozkiki kontrolatu behar izango.

Estandar modura ariko den ekuazioaren garapenean, aurrena, ekuazioaren parametro doigarriak kalkulatzeko erabili diren (κ , c_{HCl} , T) motako datuak bibliografian aukeratu dira. Gero, aukeratutako eroankortasun datuak egokitzeko $\kappa = f(c_{\text{HCl}}, T)$ motako eredu egokia proposatu da. Hurrena, (κ , c_{HCl} , T) datuen aldakortasuna hoberen azaltzen dituen parametro doigarrien sorta kalkulatu da.

Hamer eta De Wane-k [Hamer, 1970] NBS (National Bureau of Standards) elkartek ontzat ematen duen lana burutu zuten. Bertan bibliografian ordurarte agertutako azido halogenatuen disoluzioen eroankortasun datuak aztertu zituzten. HCl-aren kasuan, eta kontzentrazioaren alde kontzentratua aztertzerakoan, Haase-k [Haase, 1965] eta Owen-ek [Owen, 1941] neurtutako eroankortasun esperimentalak dira ontzat ematen zituzten balioak.

Lan honetan HCl disoluzioen kontzentrazio eta temperaturarekiko eroankortasunak adierazteko proposatu den eredu enpirikoaren parametro doigarriak kalkulatzeko Haase-ren datu esperimentalak erabiliko dira, alde batetik, kontzentrazio- eta temperatura-tarte zabala aztertzen dutelako eta, beste aldetik, Owen-en datuekin gonbaratuta berriagoak direlako. Aztertu diren kontzentrazio- eta temperatura-tarteak, hurrenez hurren, % 0tik % 40ra eta 20°C-tik 30°C-ra dira. Tarte horietan Haase-ren eroankortasun-datuen irudikapena III.1 irudian ikus daiteke.



III.1. Irudia: Haase-k [Haase, 1965] emaniko HCl-ren kontzentrazioarekiko eroankortasun espezifikokoak hiru temperatura desberdinetan.

IV. atalean ikus ahal izango denez, sistema elektrolitikoaren (κ , c , T) datuen aldakortasuna ekuazio polinomikoen bidez azal daiteke. HCl disoluzioetarako Haase-k emaniko datuak doitzeko hurrengo ekuazioa erabili da:

$$\kappa_{\text{es tan}} = (a_1 + b_1 \cdot T) \cdot c_{\text{HCl}} + (a_2 + b_2 \cdot T) \cdot c_{\text{HCl}}^2 + (a_3 + b_3 \cdot T) \cdot c_{\text{HCl}}^3 + (a_4 + b_4 \cdot T) \cdot c_{\text{HCl}}^4 \quad (\text{III.2})$$

non a_1 , b_1 , a_2 , b_2 , a_3 , b_3 , a_4 eta b_4 parametro doigarriak diren.

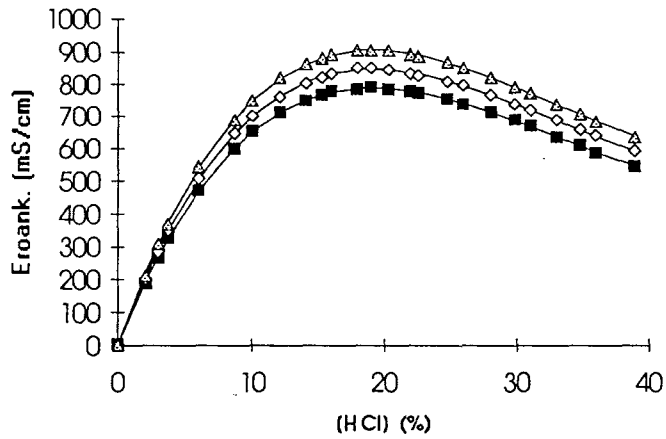
Haase-ren datu bibliografiko eta III.2 ekuazioaren bidez kalkulaturakoen artean errorerik txikienak ekartzen dituen parametro doigarrien sorta NONLIN [Sherrod, 1992] programaren bidez kalkulatu da. NONLIN karratu txikien metodoan oinarritutako aldagai anitzeko erregresiorako programa da. Kasu honetan minimizatu den balioa hurrengo ekuazioa adierazten duen errore absolutu karratuen batura izan da:

$$U = \sum_i^{N_p} (\kappa_{\text{es tan}} - \kappa_{\text{bibl}})^2 \quad (\text{III.3})$$

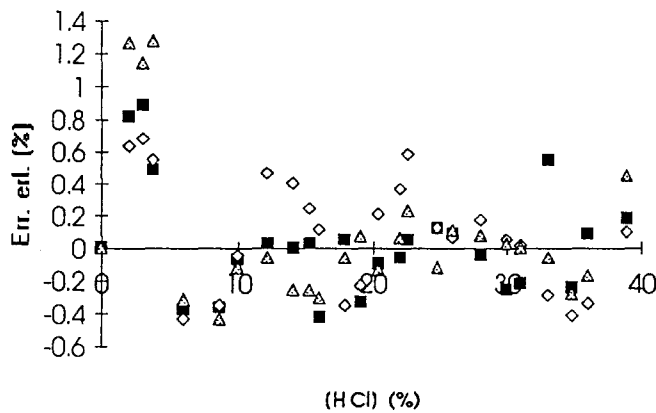
non N_p datuen kopurua, κ_{estan} III.2 ekuazioaren bidez kalkulaturako eroankortasuna eta κ_{bibl} Haase-k emaniko eroankortasuna diren.

U funtzioa minimizatzen duen parametroen sorta hurrengoa da:

$$\begin{array}{ll} a_1 = 70.43 \pm 1.32 & a_3 = (3.99 \pm 0.75) \cdot 10^{-2} \\ b_1 = 1.546 \pm 0.052 & b_3 = (1.16 \pm 0.30) \cdot 10^{-3} \\ a_2 = -2.89 \pm 0.18 & a_4 = (-1.6 \pm 1.0) \cdot 10^{-4} \\ b_2 = (-6.83 \pm 0.70) \cdot 10^{-2} & b_4 = (-7.0 \pm 3.9) \cdot 10^{-6} \end{array}$$



III.2. Irudia: Haase-ren datuak (puntuak) eta III.2 ekuazioak, parametro doigarrien sortarik hoberena erabilita, kalkulaturakoen (marren) kontzentrazioarekiko errepresentazioa aztertutako hiru tenperatura desberdinetan.



III.3. Irudia: Eroankortasun bibliografiko eta kalkulatuaren arteko errore erlatiboaren sakabanaketa.

Doiketaren kalitatea adierazten duten hainbat parametro estadistiko ondorengoak dira:

Errore erlatibo karratuen batuketa:
$$U = \sum_i^{N_p} \left(\frac{\kappa_{\text{es tan}} - \kappa_{\text{bibl}}}{\kappa_{\text{bibl}}} \right)^2 = 0.00114 \quad (\text{III.4})$$

Desbiderazio estandarra:
$$\sigma = \sqrt{\frac{U}{N_p - 1}} = 4.13 \cdot 10^{-3} \quad (\text{III.5})$$

Desbiderazio estandar erlatiboa:
$$\% \text{ RSD} = \sqrt{\frac{U}{\sum_i^{N_p} \kappa_{\text{bibl}}^2}} = 0.41 \quad (\text{III.6})$$

III.2 ekuazioaren bidez kalkulaturako eroankortasunak Haase-k emandakoekin gonbaratu dira III.2 irudian. Haien arteko errore erlatiboak, berriz, III.3 irudian ikus daitezke.

III.1.3.: Faktore biderkatzailearen kalkulaketa.

Dagoeneko aipatua izan denez, disoluzio patroirako onartzen den eroankortasun estandar (κ_{estan}) eta kalibratu nahi den konduktimetroaz neurtutako eroankortasunaren (κ_{esp} -ren) artean hurrengo erlazioa bete behar da:

$$\kappa_{\text{es tan}} = K \cdot \kappa_{\text{esp}} \quad (\text{III.1})$$

Disoluzio estandar bakarra erabilia, beraz, kalkula daiteke "K" faktore biderkatzailea. Baina puntu anitzeko kalibrazioa egiteak bi abantail nagusi erakusten ditu: i) eroankortasun altuak neurtzerakoan balizko polarizazio-prozesuen detektaketa erreza eta ii) "K" faktore biderkatzaile zehatzagoen kalkulaketa.

Hau guztiau kontutan hartuta, lan honetan kontzentrazio desberdineko HCl disoluzio anitzetan oinarritutako kalibrazioa proposatzen da, eman beharreko urratsak hurrengoak direlarik:

- 1.- Kalibratu nahi den sistema esperimentalak neurtuko dituen eroankortasunak kontutan hartuta, kalibrazioa indarrean egongo deneko eroankortasun-tartea aukeratu. Horren arabera, tarte osoa aztertzen duten kontzentrazio desberdineko HCl disoluzio anitz prestatu eta, egokia den metodo analitikoari [Jeffery, 1989] jarraituz, haien kontzentrazioa zehaztasun handiz determinatu.
- 2.- Prestatutako disoluzioen eroankortasuna kalibratu nahi den konduktimetroaz esperimentalki neurtu (κ_{esp}). Eroankortasunaren neurketa egin deneko tenperatura (T) 20°C eta 30°C artean egon behar da eta zorrozki neurtu behar da.
- 3.- Aztertutako HCl disoluzio bakoitzari dagokion κ_{estan} balioa kalkulatu III.2 ekuazioaren bidez.
- 4.- Horrela lortutako (κ_{estan} , κ_{esp}) datuak III.1 ekuaziora egokitu, maldaren balioaz "K" faktore biderkatzailea kalkulatu.

III.1.4.: Kalibrazioa egin behar deneko maiztasuna.

Eroankortasuna neurtzeko sistema experimentalaren deskalibrazioa arrazoi anitzengatik gerta daiteke. Platinozko elektrodoak erabiltzen dituen teknikaren kasuan, polarizazio-prosezuak minimizatzeko platino beltzez estalitako elektrodoak erabiltzen dira. Denborarekin platino beltza alperrik galduz doa pixkanaka. Galera honek sistemaren deskalibrazioa ekar dezake eta elektrodoen berplatinizazioa eskatzen du. E.G.E. teknikaren kasuan, berriz, erreaktore barruan zundaren kokapena edo eta disoluzioaren irabiaketaren abiadura aldatzen badira, kalibrazioaren prozesuan kalkulaturako "K" faktorea ere aldatu egingo da, seguru aski.

Sistema experimental, beraz, periodikoki berkalibratu behar da. Laborategi-mailan bi egoera bereiz daitezke. Konduktimetroaren erabilera egunerokoa bada, eta konportamendu arrarorik somatzen ez den bitartean, sistema experimentalaren kalibrazioa sei hilabetero egitea nahikoa izan daiteke. Hala eta guztiz ere, konprobaziorako neurketa bat hilabetero egitea oso komenigarritzat jo daiteke. Konduktimetroaren erabilera, berriz, puntuala izan behar bada, sistema experimentalaren kalibrazioa neurketak egin baino lehen eta bukatu ondoren burutzea gomendagarria da.

Industri mailan gehien erabiltzen den teknika E.G.E. da. Arestian aipaturako aldagairen baten (zundaren kokapena edo irabiaketaren abiaduraren) aldaketaren aurrean, sistemaren berkalibrazioa burutzea litzateke zentzuzkoena. Aldaketarik somatzen ez bada, laborategi-mailako lanetarako gomendaturakoa izan daiteke aplikagarria kasu honetan ere, beti enpresaren lan-erritmoetara egokituta.

III.2.: Eroankortasuna neurtzeko sistema experimentalaren deskribapena.

III.2.1.: Sistema experimentalaren deskribapena.

Kimika Analitikoaren Saila eta Derivados del Flúor enpresaren (D.D.F.-ren) arteko ikerkuntza-proiektuaren helburu garrantzitsuenetakoa industri prozesuen kontrolaren arloan eroankortasunaren neurketak izan dezakeen erabilgarritasuna arakatzeko da. Elektrolito-disoluzioak parte hartzen duteneko ekoizpen-prozesu industrialetan disoluzio kontzentratuak erabiltzen dira jeneralean. Dentsitate ioniko altuaren ondorioz, elektrolito-disoluzio kontzentratuek erakusten duten eroankortasuna altua izaten da. Eroankortasun altuak neurtzerakoan gerta daitezkeen arazoez luze berba egin da, dagoeneko, sarreran. Ondorioz, ekoizpen-prozesu batean parte hartzen duen sistema elektrolitikoaren eroankortasun-azterketa egin behar bada, eroankortasun altuak arazorik gabe neurtzeko teknikarik egokiena aukeratu behar da.

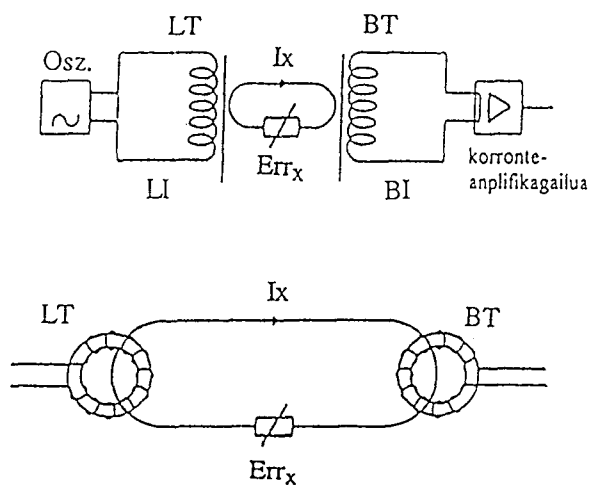
Horrelako ikerketak, beste aldetik, aztertzen ari den sistema elektrolitikoaren (κ , c, T) motako informazio osoa eskatzen du, hau da, kontzentrazio eta tenperatura-tarte zabaletan sortu behar dira eroankortasunaren datu anitz. Aipatutako esperimentazioa "batch" moduan egin ahal daiteke edota kasu bakoitzean baloratzailerik egokia erabiltzen duen eroankortasun-balorazioa diseina daiteke, aztertu nahi diren konposizio desberdinak balorazio-zelulan bertan sortuz. Honela edo horrela, horrelako esperimentazioa egiteak eskatzen duen denbora luzea da oso, sistema experimentalaren automatizazioa gomendatzen duena.

D.D.F.-k mahai gainean jarri zituen sistema elektrolitikoaren azterketak arestian aipatutako ezaugarri guztiak betetzen ditu. Ondorioz, eroankortasun-balorazioak egiteko "elektrodorik gabeko eroankortasuna" teknikan oinarrituta dagoen sistema automatizatua garatu da Kimika Analitikoaren Sailaren laborategietan [de Diego, 1994].

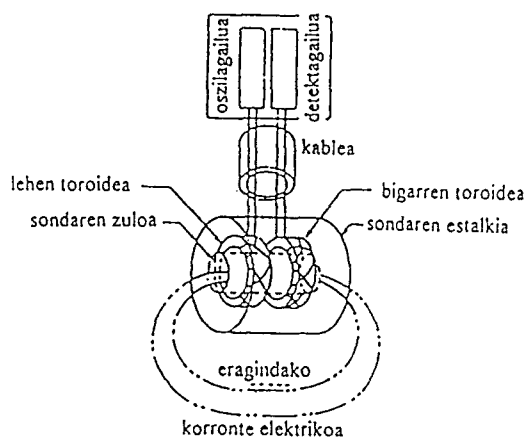
"Elektrodorik gabeko eroankortasuna" teknika (E.G.E.).

Dagoeneko aipatua izan denez, balizko polarizazio-efektuek sor ditzaketen arazoak direla eta, platinozko elektrodoak erabiltzen dituen teknika klasikoaren erabilpena ez da eroankortasun altuak ($\kappa > 200 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) neurtzeko gomendagarria. Relis-ek [Relis, 1947] disoluzio eta elektrodoen arteko kontaktua galerazten duen E.G.E. delako teknika garatu zuen. Aplikagarritasun-tartea oso eroankortasun altutara zabaltzen badu ere, eroankortasun baxuak ($\kappa < 10 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) neurtzeko ez da oso teknika aproposa. Teknikak daukan beste abantaila zundak mantenimendu berezirik behar ez izatean datza. Teknika klasikoaren elektrodoak, aitzitik, periodikoki berplatinizatu behar dira polarizazio-efektuak minimizatzeko. E.G.E. teknikaren oinarria labur daiteke III.4 irudiaren laguntzaz.

Oszilagailuari (Osz-ri) lotuta dagoen toroideak (LT-ak) eremu elektrikoa (LI-a) sortzen du. Sortutako eremu elektriko honek disoluzioan korrante alferno txikia (I_x -a) eragiten du, korrante alfernoaren magnitudea disoluzioaren erresistentziaren (Err_x -en) araberakoa delarik. Lehenengo toroidetik gertu dagoen bigarren toroideak (BT-ak) eragindako korrantea (BI-a) jasotzen du, seinalea anplifikagailurantz bidaltzen duelarik. Anplifikagailutik detektagailura heltzen deneko seinalea eroankortasunaren proportzionala da. Oszilagailuak igorritako korrantearen maiztasuna 20 KHz ingurukoa da.



III.4. Irudia "Elektrodorik gabeko eroankortasuna" teknikaren oinarria.

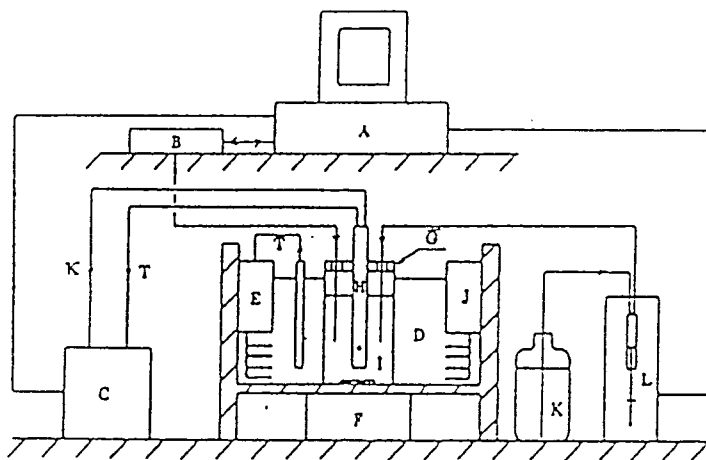


III.5 Irudia: "Elektrodorik gabeko eroankortasuna" teknikan oinarritutako zundaren eskema.

Bi toroideak kimikoki geldoa eta eroankorra ez den materialez (fluorokarbonozko eratorriaz) estalita daude, disoluzioaren eta toroideen arteko kontaktua galerazia suertatzen delarik. Teknika klasikoan polarizazio efektuak ekartzen dituen elektrodo eta disoluzioaren arteko kontaktu zuzena ekiditzen da, zentzu honetan sortzen diren arazoak desagertzen direlarik. Zunda estandar baten itxura III.5 irudian ikus daiteke.

Teknikari buruzko zehaztasun gehiago beste inon aurki daiteke [Light, 1989; de Diego, 1993].

E.G.E. teknikan oinarritutako eroankortasun-balorazioak egiteko sistema automatizatuaren deskribapena.



III.6. Irudia: Sistema automatikoaren eskema. A: ordenagailua; B: korronte zuzenaren iturria; C: konduktimetroa; D: parafina-oliozko bainua; E: termostatoa; F: irabiagailua; G: teflonezko errektorea; H: zunda; I: luginaren disoluzioa; J: hozkailua; K: errektiboa; L: autobureta; T: temperatura seinalea; κ : eroankortasun seinalea.

III.6 irudian garatutako sistema automatizatuaren eskema eskeini da. Sistema automatizatua osotzen duten "hardware" elementuak ondorengoak dira:

- .- Ordenagailua: PC-AT (intel 80286) 16 MHz, 640 Kb-eko RAM memoriaduna.
- .- Konduktimetroa: eroankortasuna neurtzeko E.G.E. teknikan oinarritutako zunda (8332 modeloa) erabiltzen duen Polymetron Monec 8921 konduktimetroa. Zundaren barruan dagoen platinozko termobikoteak (PT100 motakoak) tenperatura neurtzea ahalbidertzen du. Neurgailuaren zehazgabetasuna $\pm 0.01 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ eta $\pm 0.1^\circ\text{C}$ da eta ordenagailuari dago lotuta RS-232-C interfasearen bidez.
- .- Korrante-iturria: errektiboen errektorerako gehiketa Coulombimetrikoa posible egiten duen Advantest korrante zuzenaren iturria. Iturriaren prezisioa $\pm 10 \mu\text{A}$ da eta IEEE-48 interfasearen bidez konekta dakioke ordenagailuari. Lan honetan egindako esperimentazioan erabili behar izan ez den elementua da.
- .- Autobureta: errektibo likidoen errektorerako gehiketak egiteko CRISON micro BU2031 autobureta. Lan honetan autobureta bakarra erabili bada ere, hamar autobureta ere lotu daiteke elkarri RS-323-C interfasearen bidez. Honek saiakuntza berdinean errektibo desberdinen errektorerako gehiketa ahalbidertzen du.
- .- Irabiagailua: teflonezko errektorearen barruan dagoen disoluzioa irabiatzeko SBS A-05/B irabiagailu magnetikoa.

- .- Termostatoa eta hozkailua: Erreaktorea sartuta dagoeneko parafina olioazko bainuaren tenperatura konstante mantentzen duten LAUDA MT termostatoa eta SELECTA etxeko hozkailua.

Deskribatu den sistema experimental erabilia eroankortasun-balorazioak automatikoki egin ahal izateko esperimentazio guztia kontrola dezaketen bi programa informatiko idatzi ziren Kimika Analitikoaren Sailan, esperimentazio analitikoaren automatizazioari buruz martxan dagoen beste Doktorego Tesi baten barruan [Cazallas, 1993]. QUICKBASIC 4.5-az idatzita dauden CONTIE eta CONDUCTO programen berezitasunik garrantzitsuenak segidan laburbilduko dira:

- .- CONTIE programa.

Programa honek konduktimetroak neurtzen dituen eroankortasun espezifiko eta tenperaturaren seinaleen denborarekiko jarraipena egiten du. Erreaktore barruan konposizio edo tenperaturaren aldaketa gertatua, aztertzen ari den sistema kimikoa egonkortasun kimiko eta termikora noiz helduko den jakitea da programa honen erabilerarik garrantzitsuenak. Sistema erabat egonkortuta dagoeneko momentuan, eroankortasun eta tenperaturaren denborarekiko seinaleak konstante mantenduko dira.

- .- CONDUCTO programa.

Programa hau balorazio konduktimetrikoa bere baitan burutzeko eginikoa da. Balorazioak burutzeko posibilitate desberdinak eskeintzen ditu, ondokoak direlarik:

- .- Erreaktiboen gehiketak autoburetan bidez, korrante-iturriaz edo eta eskuz egin daitezke.
- .- Balorazio berean hamar autobureta desberdin erabiltzea posible da, posibilitate honek erreaktibo desberdinen errektorerako gehiketa ahalbideratzen duelarik.
- .- Balorazio bakoitza hamar fase desberdinetan bana daiteke, fase bakoitzean erreaktibo- edo gehiketa-mota definitzea zilegi delarik.
- .- Gehiketa bakoitzaren bolumena konstantea edo konduktimetroan batzen den seinale elektrokimikoarekiko proportzionalki aldakorra izan daiteke.
- .- Aldi berean bi balorazio desberdinen kontrola eraman ahal izateko posibilitatea.

Deskribatutako sistema esperimentalaz posible da eroankortasun-balorazioen saioak automatikoki burutzea. Ikertzaileak egin behar duen lana balorazioaren aurreko konduktimetroaren zero-seinalearen zuzenketa, tenperaturaren seinalearen kalibrazioa eta balorazioaren prestaketa (baloratuko den eta baloratzaila izango den disoluzioaren prestaketa eta prestatutako disoluzioak errektorean eta autoburetan, hurrenez hurren, egokitzea) da. Ondoren, balorazioaren ezaugarrien arabera CONDUCTO programaren "INPUT"-a idatzi behar da. Puntu horretatik aurrera balorazioa automatikoki burutuko da CONDUCTO programaren kontrolpean.

CONDUCTO programak kontrolatuko duen balorazioaren ezaugarriak deskribatzeko "INPUT"-ean eman behar diren parametririk garrantzitsuenak ondorengoak dira:

- .- Baloratu behar den disoluzioaren hasierako bolumena: B_h
- .- Erreferentziazko tenperatura: T_h ($^{\circ}\text{C}$)
- .- Gehiketa bakoitzaren bolumena: B_b ml.
- .- Gehiketa bakoitza egin ondorengo itxaron-denbora: t_1 min.

- .- Tenperaturaren tarte onargarria: $T_h \pm \sigma(T)$
- .- Irakurketen arteko itxaron-denbora: t_2 s.
- .- Eroankortasunaren neurketen egonkortasunerako irispidea: $\pm \%$.
- .- Eroankortasunaren neurketen faktore biderkatzailea: K
- .- Baloratzailaren gehiketen kopurua: G

"INPUT" honen arabera CONDUCTO programak hurrengo urratsak emango ditu: baloratu behar den disoluzioaren B_h ml-en gainean baloratzailaren B_b ml. gehituko dira. Hortik t_1 minutura programak konduktimetroak bidaltzen dion tenperatura neurtuko du. $T_h \pm \sigma(T)$ tartean badago eroankortasuna ere neurtuko da, bestela, t_2 segunduro aztertuko du programak tenperaturaren seinalea aipatutako tartearen barruan egon arte. Tenperaturarako onargarritasun-irispidea betetzean, eroankortasuna neurtuko da t_2 segunduro. Azken lau eroankortasunen zehazgabetasuna euren batazbestekoaren $\%$ baino txikiagoa denean, eroankortasunaren seinalea egonkorra dela onargarritzat emango da. Azken lau tenperatura eta eroankortasunen batazbestekoa eta zehazgabetasuna gordeko dira fitxategi batean eta baloratzailaren hurrengo gehiketa aginduko da. Deskribatutako prozedura errepikatuko da baloratzailaren G gehiketak bete arte. Konduktimetroak igortzen duen eroankortasuna K faktoreaz biderkatuko du CONDUCTO programak.

Sistema automatikoaren osagaien arteko loturaz edo eta kontrol programei buruzko informazio gehiago (eroankortasun eta tenperaturaren seinaleen egonkortasunerako irispideak, gehiketen ondorengo eta irakurketen arteko itxaron denbora eta beste) aurki daitezke beste inon [De Diego, 1994]. Artikulu honetan sistema automatikoa balidatzeko egindako hainbat balorazio sinpleen adibideak ere aurki daitezke.

III.2.2.: Deskribatutako sistema experimentalaren kalibrazioa.

Urte t'erdian zehar sistema elektrolitiko anitzen kontzentrazio eta tenperaturarekiko eroankortasunak (tartean lan honen IV. eta VI. atalean aurkezten direnak) etengabe neurtu izan dira esperimentalki.

Erabilitako sistema experimentalaren kalibrazioa III.2.1. atalean deskribatutakoa izan da. Lan honetan proposatu den kalibrazioarako metodologiari jarraituz, sei hilabeteko errepikatu da sistema experimentalari dagokion faktore biderkatzailearen kalkulaketa. Kalibrazio bakoitzean kontzentrazio desberdineko 36 HCl disoluzioak erabili dira. Gainera, zortzi puntuko konprobaketa egin da bi hilabeteko. Inolako neurketarik egin gabe bost hilabete inguruko epea igaro ondoren, VI.2.2 atalean bildu diren eroankortasun-datuak sortzeko erabili zen berriro sistema experimentalaren kalibrazioa neurketak egin baino lehen eta bukatu ondoren errepikatu zen. Kasu honetan ere, 36 HCl disoluzio desberdinen datuak erabili ziren faktore biderkatzailearen kalkulaketan.

Sistema experimentalaren kalibrazio bakoitzean kontzentrazio desberdineko HCl disoluzioen (κ_{esp} , c_{HCl} , T) datuak sortu dira. Kontzentrazio-tarte zabalagoa betetzeko asmoz hiru eroankortasun-balorazio desberdin egin dira:

- 1.- Kontzentrazio altuko ($c_{\text{HCl}} \approx \% 38$) HCl "stock" disoluzioa urez baloratu da.
- 2.- Lehen balorazioa bukatuta, erreaktorean gelditu den HCl disoluzioa diluituagoa baloratzailerako modura ura erabilia baloratu da.

3.- Aurrean aipatutako HCl "stock" disoluzioa baloratzailer modura, ura baloratu da.

Horrela, kontzentrazio desberdineko HCl disoluzio anitz prestatu beharrean, HCl disoluzioaren kontzentrazioa erreaktorean bertan aldatu egin da zuzenean.

Balorazio bakoitza definitzerakoan ondoko parametroak sartu dira CONDUCTO programaren INPUT-ean (ik. III.2.1. atala):

- .- $B_h = 300.00 \pm 0.75$ ml inguru (erabilitako pipetaren kalibrazioaren arabera).
- .- $T_h = 25.0^\circ\text{C}$ inguru.
- .- $B_b = 20.00 \pm 0.10$ ml (autoburetaren kalibrazioaren arabera).
- .- $t_1 = 120$ min.
- .- $T_h \pm \sigma(T) = \pm 0.3^\circ\text{C}$.
- .- $t_2 = 600$ s.
- .- $\pm \% \kappa = \pm \% 0.2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.
- .- $K = 1$.
- .- $G = 12$.

Lehenengo bi balorazioen puntu bakoitzean erreaktorearen barruan dagoen HCl disoluzioaren kontzentrazioa hurrengo ekuazioaren bidez kalkulatu da:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{B_{\text{HCl}}^0 \cdot \rho_{\text{HCl}}^0 \cdot A_{\text{HCl}}^0}{\left(B_{\text{HCl}}^0 \cdot \rho_{\text{HCl}}^0 + B_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \right)} \quad (\text{III.7})$$

- non c_{HCl} : erreaktorean dagoen HCl-aren kontzentrazioa (%).
- B^0_{HCl} : baloratu behar den disoluzioaren hasierako bolumena (ml).
- ρ^0_{HCl} : baloratu behar den disoluzioaren dentsitatea ($\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$).
- A^0_{HCl} : baloratu behar den disoluzioaren kontzentrazioa (%).
- $B_{\text{H}_2\text{O}}$: balorazioaren puntu bakoitzean gehitutako uraren bolumen osoa (ml.).
- $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$: uraren dentsitatea 25°C -tan ($\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$).

Azken balorazioaren kasuan, berriz, erreaktoreango HCl disoluzioaren kontzentrazioa ondorengo ekuazioaz kalkulatu da:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{B_{\text{HCl}} \cdot \rho_{\text{HCl}} \cdot A_{\text{HCl}}}{(B_{\text{HCl}} \cdot \rho_{\text{HCl}} + B^0_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (\text{III.8})$$

- non B_{HCl} : balorazioaren puntu bakoitzean gehitutako HCl disoluzioaren bolumen osoa (ml).
- ρ_{HCl} : baloratzailerik bezala erabilitako HCl disoluzioaren dentsitatea ($\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$).
- A : baloratzailerik bezala erabilitako HCl disoluzioaren kontzentrazioa (%).
- B^0 : baloratu behar den uraren hasierako bolumena (ml).

Lehen esanenez, sistema experimentalak urte t'erdian etengabe funtzionatzen egon izan den tartean bi hilabeteko egin dira konprobaziorako neurketak. Horrelakoetan eroankortasun balorazio bakarra egin da, aurrean azaldutako hirugarrena, hain zuzen. Balorazio honen CONDUCTO programaren INPUT-a arestian deskribatutakoa da, bi aldatetekin: gehiketa bakoitzaren bolumena 30.00 ± 0.10 ml-koa izan da eta egindako gehiketa-kopurua 8 izan da.

Balorazio guzti hauetan Fluka, p.a. kalitatezko HCl eta milliQ (millipore Quality System) kalitatezko ura erabili dira. HCl "stock" disoluzioaren titulaketa NaCO_3 -zko (Merck, p.a.) azido-base balorazioaren bidez burutu da, adierazle gisa metilo-laranja (Merck, p.a.) erabilirik [Jeffery, 1989]. Kristalezko pipetak eta autobureta periodikoki kalibratu dira, uraren bolumen ezagunaren pisua Mettler AJ150 (± 0.0001 g) balantzaz tenperatura konstantetan neurtuz.

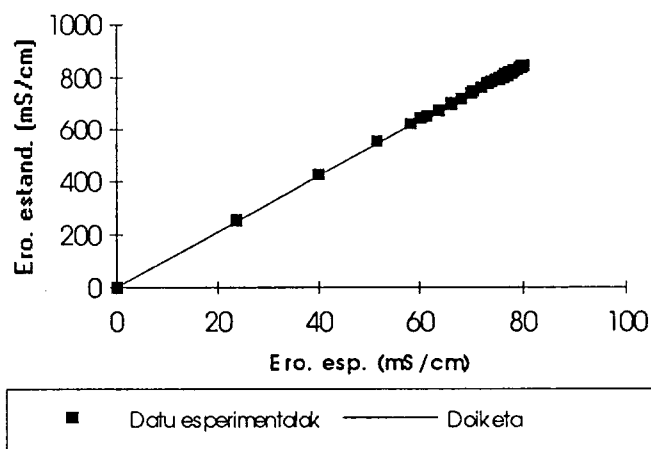
Horrela neurtutako (κ_{esp} , c_{HCl} , T) datu bakoitzari dagokion κ_{estan} balioa kalkulatu da III.2 ekuazioaren bidez. (κ_{esp} , κ_{estan}) datu guztiak III.1 ekuazio bezalakora egokitu dira, zuzenaren maldaren arabera kalibrazio bakoitzari dagokion "K" faktore biderkatzailea kalkulaturik.

Sistema esperimentalararen "K" faktore biderkatzailearen kalkulaketaren adibide modura VI.2.2 atalean aurkeztuko den NaF-HF- H_2O sistema elektrolitikoaren eroankortasun-azterketa egin baino lehen betetako kalibrazio-prozedura adieraziko da. Gainontzeko kalibrazioetan lortutako emaitzak antzekoak dira. Kasu horretan esperimentalki sortutako (κ_{esp} , c_{HCl} , T) datuak III.1 taulan bildu dira, bakoitzari dagokion κ_{estan} balioekin batera. (κ_{esp} , κ_{estan}) datuen III.1 ekuaziorako doiketa III.7 irudian adierazi da grafikoki. "K" faktorerik egokienaren kalkulaketa lehen azaldutako NONLIN programaren bidez egin da. Doiketaren emaitzaz lortutako K faktore biderkatzailea eta hainbat parametro estadistiko (ik. III.1.2. atala) hurrengoak dira:

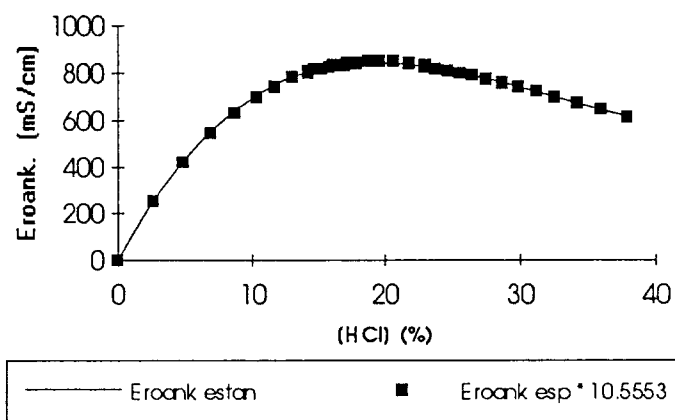
- .- $K = 10.5553 \pm 0.0077$
- .- $U = 0.0012$
- .- $\sigma = 0.0056$
- .- $\% \text{RSD} = 0.56$

III.1. Taula: Sistema experimentalaren kalibrazioa: esperimentalak neurtutako eroankortasunak eta III.2 ekuazioak kalkulatuak eroankortasunak.

Bal. →	1				2				3			
	c_{HCl} (%)	Temp (°C)	κ_{esd}	κ_{estan}	c_{HCl} (%)	Temp (°C)	κ_{esd}	κ_{estan}	c_{HCl} (%)	Temp (°C)	κ_{esd}	κ_{estan}
0	37.83	24.9	58.24	619.75	23.03	24.6	78.85	827.15	0	24.4	0	0
1	35.91	24.8	61.32	646.71	21.79	24.6	79.72	836.20	2.62	24.5	23.63	253.77
2	34.17	24.8	63.88	673.53	20.68	24.6	80.19	841.65	4.90	24.5	40.10	429.42
3	32.59	24.8	66.13	698.63	19.67	24.5	80.33	842.93	6.90	24.5	51.85	552.76
4	31.15	24.7	68.22	720.61	18.76	24.5	80.26	842.93	8.67	24.4	60.17	639.38
5	29.84	24.8	70.19	742.42	17.93	24.4	79.89	839.74	10.25	24.4	66.05	701.82
6	28.63	24.8	71.89	760.92	17.16	24.3	79.51	834.90	11.67	24.7	70.32	749.68
7	27.51	24.6	73.30	774.99	16.47	24.4	78.99	831.06	12.95	24.9	73.88	783.98
8	26.48	24.6	74.61	789.10	15.82	24.3	78.34	823.82	14.10	24.8	76.19	805.73
9	25.52	24.5	75.66	800.11	15.23	24.3	77.69	816.88	15.16	24.8	77.64	821.72
10	24.63	24.6	76.76	811.53	14.67	24.4	77.03	810.38	16.12	24.8	78.67	832.64
11	23.80	24.6	77.60	820.13	14.16	24.4	76.13	802.20	17.01	24.7	79.33	838.60
12	23.03	24.6	78.32	827.18	13.68	24.3	75.31	792.49	17.83	24.7	79.72	842.87

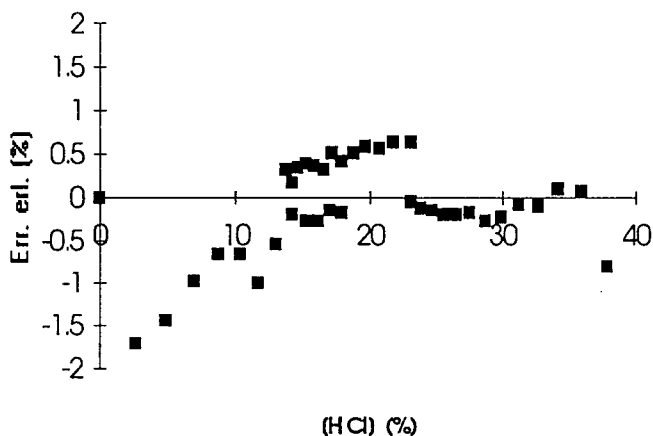


III.7. Irudia: Sistema experimentalaren kalibrazioari dagozkion (κ_{estan} , κ_{esp}) datuen zuzen batetarako doiketa.



III.8. Irudia: Eroankortasun estandar eta kalkulaturako faktoreaz biderkatutako eroankortasun experimentalen errepresentazio grafikoa.

Eroankortasun estandar eta kalkulatu den faktoreaz biderkatutako eroankortasun esperimentalen arteko akordioa III.8 irudian beha daiteke. Bien arteko errore erlatiboak, berriz, III.9 irudian ikus daitezke.



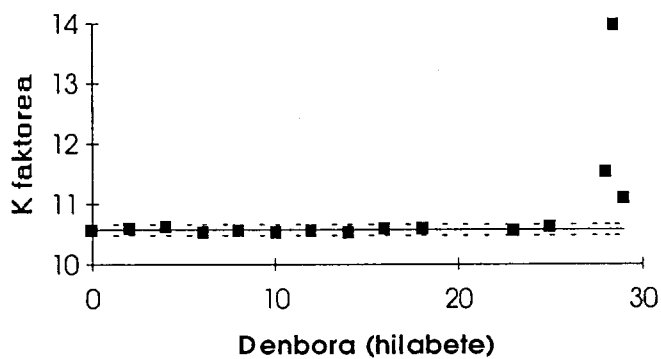
III.9. Irudia: Eroankortasun estandar eta kalkulatu den faktoreaz biderkatutako eroankortasun esperimentalen arteko errore erlatiboaren sakabanaketa.

Egindako kalibrazio-prozesu eta konprobaziozko neurketa guztietan lortutako "K" faktore biderkatzaileak III.2 taulan bildu dira. Lehen kalibrazioari zero denbora eman zaio. Ikus daitekenez, sistema esperimentalak martxan egon izan den denboran zehar, kalkulatu den faktoreen zehaztasunak kontutan hartuz, faktore biderkatzailea konstante mantendu dela esan daiteke.

Konstante biderkatzaileen denborarekiko errepresentazioa III.10 irudian ikus daiteke.

III.2. Taula: Sistema esperimentalaren kalibrazio desberdinetan lortutako faktore biderkatzaileak.

Hilabete	K faktorea	Plus-minusa
0	10.561	0.011
2	10.5723	0.0084
4	10.6185	0.0069
6	10.527	0.019
8	10.5436	0.0075
10	10.531	0.018
12	10.5613	0.0095
14	10.5253	0.0096
16	10.5936	0.0084
18	10.581	0.015
23	10.5553	0.0077
25	10.617	0.017
28	11.525	0.025
28.5	13.962	0.034
29	11.090	0.26



III.10 Irudia: Sistema esperimentalaren kalibrazioetan lortutako emaitzen jarraipen historikoa.

III.2 taularen azken hiru datuak eman dira hau bezalako segimendu historikoaren garrantziaz ohartzeko. NaF-HF-H₂O sistema elektrolitikoaren eroankortasun-azterketa bukatuta, hiru hilabete inguru igaro ziren neurketarik egin gabe. Sistema esperimentalak berriro martxan jartzeko asmoz kalibrazio berriari ekin zitzaion. Lortutako faktorea (28. hilabeteari dagokiona), ordurarte lortutakoekin gonbaratuta, altuegia da. Kalibrazioa bi aldi gehiagotan errepikatu zen, azken hiru faktoreen arteko diferentziak nabariak direlarik. Arazo honen zergatia garai horretan laborategiaren maila orokorrean detektatutako korrante elektrikoaren alimentazioango fluktuazioetan egon daiteke.

III.3.: Ondorioak

Garatutako sistema automatizatuak elektrolito-disoluzioen kontzentrazioekiko eta tenperaturarekiko eroankortasunaren neurketa zehatza eta fidagarria ahalbideratzen du. Prozedura esperimental osoa kontutan hartuz, %0.5 inguruko zehaztasuna espero daiteke eroankortasunaren neurketan.

Eroankortasun altuak neurtu behar dituzten konduktimetroen kalibraziorako metodologian HCl disoluzio estandarren eroankortasuna III.2 ekuazioaren bidez kalkulatzeko proposatzen da. Azpimarratu behar da kalkulaketa honen batazbesteko zehaztasuna %0.41 dela (ikusi III.1.2 atala), sistema esperimentalaz lor daitekeen errorea baino txikiagoa. Kalibraziorako metodologia berri honek, KCl disoluzioak erabiltzen dituen prozedura klasikoarekin konparatuta, izugarri erretzen du laborategian ikertzaileak egin behar duen lana. Gainera, askoz eroankortasun-tarte zabalagoetan eskeintzen ditu emaitza fidagarriak. Metodologia, E.G.E. tekniaren kasuan ezezik, eroankortasuna neurtzeko beste edozein teknikaren kasuan ere aplikagarria da. Elektrodo

klasikoak erabiltzen dituzten gailuen kasuan eroankortasun altuak neurtzerakoan sor daitezkeen arazoen detektaketa erraza ahalbideratzen du.

Atal honetan garatutako prozedura "elektrodorik gabeko eroankortasuna" teknika laborategiko lanetara egokitzeko egin den lehen saioa da. Industri mailan, batez ere ekoizpen-prozesuen kontrolaren arloan, emaitza positiboak eman dituen teknika hau elektrolito-disoluzio kontzentratuen eroankortasun altuak zehaztasun handiz laborategian neurtzeko ere erabili ahal izango da, orain arte eginkizun honetan erabili izan diren sistema esperimentalen alternatiba egokia bihurtuz.

BIBLIOGRAFIA

Cazallas, R. *Komunikazio pertsonala*, 1993.

de Diego, A.; Cazallas, R.; Etxeberria, N.; Madariaga, J.M.; Fernández, L.A. "*Elektrodorik Gabeko Eroankortasuna*": *Polarizazio-Prosezuak Galerazten Dituen Teknika*. Elhuyar, 1993, 1-2, 51-58.

de Diego, A.; Cazallas, R.; Etxebarria, N.; Madariaga, J.M.; Fernández, L.A. *Automatic System Based on "Electrodeless Conductivity" Technique*. *Quim. Anal.* 1994, 13, 36-41.

Haase, R.; Sauermann, P.F.; Dücker, K.H. *Conductivities of Concentrated Electrolyte Solutions. IV. Hydrochloric Acids*. *Z. Physik. Chem. N. F.*, 1965, 47, 224-245.

Hamer, W.J.; De Wane, H.J. *Electrolytic Conductance and the Conductances of the Halogen Acids in Water*. NSRDS-NBS 33, 1970.

Jeffery, G.H.; Bassett, J.; Mendham, J.; Denney, R.C. *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, 5th Edition.*; Longman Scientific and Technical: Essex, 1989.

Light, T.S.; McHale, E.J.; Fletcher, K.S.; Talanta 1989, 36, 235-241.

Owen, B.B.; Sweeton, F.H.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 63, 2811.

Relis, M.J. *MS Thesis*, Massachusetts Institute of Technology, 1947. U.S. Patent 2 542 057, 1951.

Sherrod, P.H. *NONLIN: Nonlinear Regression Analysis Program*. Copyright (c) 1992-1994 by Sherrod, P.H.

ESPERIMENTALA

IV.: HAINBAT SISTEMA ELEKTROLITIKOREN EROANKORTASUN- AZTERKETA

Industri prozesu jakin baten eroankortasunaren bidezko balizko kontrola aztertzekotan, prozesu horren oinarria den sistema kimikoaren konportamendu konduktimetrikoa ezagutu behar da. Ezaguera intereseko konposizio eta tenperatura-tarteetara hedatu behar da. Hau da, sistema kimikoaren (κ , c , T) informazio osoa edukitzea behar beharrezkoa suertatzen da. Ekoizpen-prozesu anitzetan erabiltzen diren elektrolito-disoluzio kontzentratuen artean hori bezalako informazioa oso murrizta da bibliografian. Ondorioz, gehienetan, sistema elektrolitikoaren kontzentrazio eta tenperaturarekiko eroankortasunaren datu esperimentalak sortu behar izaten dira laborategian. Horrelako lana betetzeak hurrengo urratsak ematea eskatzen du:

- 1.- Intereseko kontzentrazio eta tenperatura-tarteetan aukeratutako hainbat kontzentrazio eta tenperatura batzuetan sistema kimikoari dagozkion eroankortasunak neurtzea, (κ , c , T) datu esperimental sorta errepresentatiboa sorturik.
- 2.- Esperimentalki sortutako (κ , c , T) datuen aldakortasuna azaltzeko kapaza den $\kappa = f(c, T)$ motako ekuazio egokia garatzea. Ekuazio hori aztertutako kontzentrazio eta tenperatura-tarte osoan eroankortasun-datuak interpolatzeko gai izan behar da.

Sistema kimikoa bi elektrolito edo gehiagoren nahasketa denean, nagusiak ez diren gainontzeko elektrolitoen kontzentrazio aldakorrarek disoluzioaren eroankortasunaren gainean duten eragina ere hartu behar da aintzakotzat arestian deskribatutako prozeduran.

Kimika Analitikoaren Saila eta Derivados del Flúor enpresaren arteko ikerkuntza proiektuaren barruan, hainbat prozesuren eroankortasunaren bidezko kontrola arakatu ahal

izateko HBF_4 , H_2SiF_6 eta H_2TiF_6 ur-disoluzioen (sistema binarioak direnak), alde batetik, eta H_2SiF_6 eta HF nahasketen ur-disoluzioen (sistema ternarioaren) konportamendu konduktimetrikoa aztertzea komenigarria dela definitu zen. Bibliografian sistema kimiko hauen eroankortasunari buruzko informaziorik aurki ahal izan ez daitekenez, deskribatu den bezalako ikerketa esperimentalari ekin zitzaion Kimika Analitikoaren Sailaren laborategietan. Egindako lana atal honetan laburbilduko da.

IV.1.: Elektrolito bakarreko ur-disoluzioak.

Azpiatal honetan $\text{HBF}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SiF}_6\text{-H}_2\text{O}$ eta $\text{H}_2\text{TiF}_6\text{-H}_2\text{O}$ sistema binarioen esperimentalki neurtutako (κ , c, T) datuen berri emango da. Gainera, kasu bakoitzean datu esperimentalen aldakortasuna azaltzen duten bi ekuazio enpirikoak aurkeztuko dira. Bietako bat hainbat elektrolitoren ur-disoluzioen artean aplikazio orokorrekoa dela erakutsiko da. Bukatzeko, eroankortasunaren bidezko industri prozesuen kontrolaren arloan interesgarriak izan daitezkeen eroankortasun maximoaren kokapenari buruzko hainbat behaketa aurkeztuko dira.

Azido fluoroborikoaren erabilerarik nagusienak hurrengoak dira [Standen, 1980]: i) erreakzio organikoen katalizadore modura, ii) fluoroborato metaliko askoren ekoizpena, iii) galbanizaziorako fluoroboratozko bainuen pH-a doiketa eta iv) osagai elektrikoetarako Sn-Pb aleazioak eta beste metale batzuen garbiketa. Beste aldetik, azido-base sistema konplikatua duen azido sendotzat hartzen da. Hala eta guztiz ere, hainbat hidroxofluoroboratozko espezie desberdin izan dira deskribatuta bere hidrolisiaren sisteman. Guzti honi buruzko eta HBF_4 ur-disoluzioen ezaugarri termodinamiko eta fisiko-kimikoei buruzko informazio gehiago beste inon [Ryss, 1956] aurki daiteke. Sistema kimikoaren eroankortasunari dagokionez, bibliografian aurki daitezkeen datu banakek [Kilpatrick, 1954; Christian, 1948] azidoaren hidrolisi-prozesu konplikatu

ebazpena izan dute helburu. Edozein kasutan, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ baino kontzentrazio altuagoko disoluzioak inoiz ez dira aztertu konduktimetrikoki.

Azido fluorosilizikoa ur edatekoaren fluoratzaile eta, orokorrean, desinfektatzaile modura erabili izan da. Industri mailan, berriz, fluorosilikato eta fluoruro metalikoen ekoizpenean, beirazko azalen tratamenduan, operazio elektrokimiko anitzetan, larru naturalen hasierako tratamenduan eta egurraren kontserbazioan hartzen du parte [Standen, 1980]. Karbonato, oxido eta hidroxido metalikoekin azido diprotiko bezala erreakzionatzen duen azido sendoa da. Fluorosilikato anioia (SiF_6^{-2}), berez, ez da esistitzen disoluzioan. Azidoaren hidrolisiaren prozesuei buruzko detaile gehiago aurki daiteke Ryss-en bilduman [Ryss, 1956]. Azidoaren kontzentrazioarekiko eroankortasunari buruzko azterketarik ez da inoiz argitaratu.

Fluorotitanato metalikoen ekoizpena da azido fluorotitanikoaren erabilerarik garrantzitsuenak [Derivados, 1995]. Azido diprotiko honen hidrolisiari buruzko informazio kuantitatibo gutxi dago eta gauza bera baieztatu daiteke ur-disoluzioen ezaugarriei dagokienez [Ryss, 1956]. Bibliografian ez da aurkitu sistema kimiko honen eroankortasun-daturik.

Fluorrezko eratorrien ekoizpenerako industrian prozesu anitzetan parte hartzen duten azidoak dira hiruak, elikagai, erdi-produktu, azpi-produktu edo produktu bukatu modura [Derivados, 1995]. D.D.F.-ren ekoizpen-prozesuak aztertuta, egin beharreko eroankortasun-azterketa IV.1 taulan bildu diren kontzentrazio eta temperatura-tarteetara hedatu da.

IV.1. Taula: Aztertutako kontzentrazio eta temperaturaren tarteak.

Sistema elektrolitikoa	Kontzentrazio-tartea (%)	Temperatura-tartea ($^{\circ}\text{C}$)
$\text{HBF}_4\text{-H}_2\text{O}$	$10 < c_{\text{HBF}_4} < 50$	$15 < T < 45$
$\text{H}_2\text{SiF}_6\text{-H}_2\text{O}$	$10 < c_{\text{H}_2\text{SiF}_6} < 45$	$15 < T < 45$
$\text{H}_2\text{TiF}_6\text{-H}_2\text{O}$	$12 < c_{\text{H}_2\text{TiF}_6} < 60$	$15 < T < 45$

IV.1.1.: Prozedura esperimentalaren diseinaketa.

Aztertutako hiru sistema kimikoen kasuan egindako esperimentazioa antzekoa izan da. Intereseko kontzentrazio-tartea baloratzaille modura ura erabili direneko eroankortasun-balorazioen bidez aztertu da. Eroankortasun-balorazioak egiteko III.2. atalean deskribaturiko sistema automatizatua erabili da. Zunda eta erreaktorearen neurriek ekartzen dituzten bolumenaren limitazioak direla eta, hiru balorazio desberdin egin behar izan dira kontzentrazio-tarte osoa aztertzeko. Lehen balorazioan, kasu bakoitzean kontzentrazio egokia duen azidoaren disoluzio "stock"-a baloratu da. Bigarren eta hirugarren balorazioetan, berriz, aurreko balorazioa bukatuta erreaktorean gelditu den disoluzio diluituagoa baloratu da. Hiruretan, arestian esan den legez, ura izan da baloratzaillea.

Deskribatutako balorazioak 15, 25, 35 eta 45°C inguruko tenperaturatan errepikatu dira intereseko tenperatura-tartea aztertzeko.

Edozein balorazioa egin baino lehen konduktimetroaren eroankortasunaren zero-seinalea zuzendu da eta PT100 motako temobikoteaz neurtutako tenperaturaren seinalea kalibratu da, aurrekalibratutako merkuriozko termometroaren laguntzaz. Eroankortasun eta tenperaturaren seinaleen denborarekiko egonkortasuna CONTIE programaz konprobatu da.

Balorazio bakoitza automatikoki burutu da CONDUCTO programaren kontrolpean. Programaren "INPUT"-ean definitu diren ezaugarriak garrantzitsuenak (ik. III.2.1. atala) ondokoak dira:

$B_h = 300 \pm 0.75$ ml inguru (erabilitako pipetaren kalibrazioaren arabera).

$T_h = 15, 25, 35$ eta 45°C inguru (aztertutako tenperaturaren arabera).

$B_b = 20.00 \pm 0.10$ ml inguru (autoburetaren kalibrazioaren arabera).

$t_1 = 120$ min.

$T_h \pm \sigma(T) = \pm 0.3^\circ\text{C}$.

$t_2 = 300$ s.

$\pm \% \kappa = \pm \% 0.2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

$K = 10.57$ inguru (indarrean dagoen kalibrazioaren arabera)

$G = 12$

"INPUT" honen arabera CONDUCTO programak eragiten duen balorazioaren deskribapena ere III.2.1. atalean azaldu da.

Balorazioetan zehar errektore barruan dagoen disoluzioaren kontzentrazioa hurrengo adierazpenaren bidez kalkula daiteke:

$$c_h = \frac{B_h \cdot \rho_h \cdot c_h^0}{B_h \cdot \rho_h + B_b \cdot \rho_b} \quad (\text{IV.1})$$

c_h : errektore barruko disoluzioaren kontzentrazioa (%).

B_h : baloratu behar den disoluzioaren hasierako bolumena (ml).

ρ_h : baloratu behar den disoluzioaren dentsitatea ($\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$).

c_h^0 : baloratu behar den disoluzioaren kontzentrazioa (%).

B_b : balorazioaren puntu bakoitzean gehitutako uraren bolumen osoa (ml).

ρ_b : uraren dentsitatea lan-tenperaturatan ($\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$).

Erreaktorearen barruko azidoaren disoluzioaren kontzentrazioa IV.1 ekuazioaren bidez kalkulatzeko beharrezkoak diren dentsitateak bolumen ezagunaren pisua Mettler AJ150 balantzaz (± 0.0001 g) lan-temperaturatan neurtuz estimatu dira.

Prozedura esperimental osoa kontutan hartuz, $\pm 0.5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ inguruko zehaztasuna estima daiteke egindako eroankortasunaren neurketetan.

IV.1.2.: Disoluzio "stock"-en prestaketa.

IV.1.1 atalean deskribatutako balorazioetan erabili diren azido desberdinen disoluzio "stock"-ak D.D.F. enpresako laborategietan prestatu eta analizatu dira.

D.D.F.-n ekoizten den HF anhidroa Mattison-ek [Mattison, 1972] deskribatutako prozesuaren antzekoaren bidez purifikatu zen kalitate handiko % 70 inguruko HF disoluzioa lortuz. Disoluzio honen analisiaren ondorioz, HF disoluzioetan tipikoak diren hainbat ez-purutasunek oso kontzentrazio baxuak eskeini zuten:

$$[\text{HF}] = 68.8 \pm 0.1\%$$

$$[\text{H}_2\text{SiF}_6] < 0.0005\%$$

$$[\text{Cl}^-] < 0.0005\%$$

$$\text{Sulfatoak} < 0.0001\%$$

$$\text{Sulfitoak} < 0.0002\%$$

$$\text{Metale astunak (Pb)} < 0.00005\%$$

$$[\text{Fe}] < 0.0001\%$$

$$\text{Fosfatoak} < 0.0001\%$$

$$[\text{Cu}] < 0.0001\%$$

$$[\text{As}] < 0.000005\%$$

Horrela karakterizatutako HF disoluzioa erabili da HBF_4 , H_2SiF_6 eta H_2TiF_6 ur-disoluzio "stock"-ak prestatzeko.

% 68.8ko HF disoluzioa birkristaltzearen bidez bitan purifikatutako H_3BO_3 Merck, p.a.-aren kantitate estekiometrikoarekin nahastu zen HBF_4 disoluzio "stock"-a sortzeko. Horrela prestatutako HBF_4 disoluzioaren analisiak [Booth, 1949] hurrengo emaitzak eman zituen:

$$[\text{HBF}_4] = 49.3 \pm 0.1 \% \quad [\text{H}_3\text{BO}_3] < 0.1 \% \quad \rho = 1.378 \pm 0.002 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$$

% 45 inguruko H_2SiF_6 eta % 60 inguruko H_2TiF_6 disoluzio "stock"-ak prestatzeko, berriz, SiO_2 Merck, p.a. eta TiO_2 Merck, p.a., hurrenez hurren, demasian disolbatu ziren % 68.8ko HF disoluzioan, bi oxidoen soberakinak iragazketaren bidez bereiztu zirelarik. Disoluzioen kontzentrazioak ura gehituz doitu ziren intereseko kontzentrazioetara. H_2SiF_6 disoluzio "stock"-aren analisia [Standen, 1980] burutu zen, lortutako emaitzak ondokoak izanik:

$$[\text{H}_2\text{SiF}_6] = 45.2 \pm 0.1 \% \quad [\text{HF}] < 0.1 \% \quad \rho = 1.445 \pm 0.002 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$$

H_2TiF_6 disoluzio "stock"-aren analisiak [Ryss, 1956], berriz, ondoko emaitzak eskeini zituen:

$$[\text{H}_2\text{TiF}_6] = 59.0 \pm 0.1 \% \quad [\text{HF}] < 0.1 \% \quad \rho = 1.616 \pm 0.002 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$$

Disoluzio "stock"-en prestaketan eta IV.1.1 atalean deskribatutako balorazioetan $\kappa < 0.05 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ -eko eroankortasun espezifikoa duen milliQ kalitatezko ura (Millipore Water Purification System) erabili izan da.

IV.1.3.: Datu esperimentalen tratamendua: (κ , c , T) datuak doitzeko eredu enpirikoen proposamena.

Elektrolito-disoluzio kontzentratuen eroankortasunaren kontzentrazioarekiko menpekotasuna azaltzeko eredu gutxi aurki daiteke bibliografian [Horvath, 1985; Barthel, 1979a]. Hiru bide nagusi jorratu izan dira aipatutako menpekotasuna finkatzeko asmoz [Barthel, 1985a]: i) disoluzio diluituetan zilegiak diren eredu teorikoen hedatze enpirikoa, ii) analisi matematikoaren bidezko ekuazio enpirikoen garapena eta iii) elektrolito urtuetarako eredu teoriko-enpirikoen kontzentrazio baxuetarako estrapolazioak. Intepolazio eta estrapolazioaren helbururekin industrian gehien erabiltzen diren ekuazioak bigarren bideari jarraituz garatutakoak dira. Haien artean eredurik garrantzitsuenak Casteel-Amis ekuazioa eta eredu polinomikoak dira, hurrengo adierazpen bidez, hurrenez hurren, azal daitezkeenak:

$$\left(\frac{\kappa}{\kappa_{\max}} \right) = \left(\frac{c}{c_{\max}} \right)^x \cdot \exp \left[y \cdot (c - c_{\max})^2 - \frac{x}{c_{\max}} \cdot (c - c_{\max}) \right] \quad (\text{IV.2})$$

$$\kappa = \sum_{i=1}^n a_i \cdot c^i = a_1 \cdot c + a_2 \cdot c^2 + a_3 \cdot c^3 + \dots + a_n \cdot c^n \quad (\text{IV.3})$$

non " $\kappa_{\max}$ " tenperatura jakin batean sistema elektrolitikoari dagokion eroankortasun maximoa, " $c_{\max}$ " eroankortasun maximoa gertatzen deneko kontzentrazioa eta " x ", " y " eta " a_i " esangura fisikorik gabeko parametro doigarriak diren. Bien artean estrapolazio fidagarriak egin ahal izateko datu-kopuru gutxien behar duena Casteel-Amis ekuazioa da [Barthel, 1985b].

IV.2 eta IV.3 ekuazioek bi muga nagusi erakusten dituzte, halabaina: i) elektrolito bakarreko disoluzioen eroankortasun-datuak tratatzeko ahalmena dute soilik eta ii) ez dute

tenperaturaren eragina kontutan hartzen. IV.2 eta IV.3 ekuazioetan tenperaturaren eragina gehitzeko parametro doigarrien tenperaturarekiko menpekotasuna zuzena dela proposatzen da lan honetan. Ondorioz, (κ , c , T) datuen aldakortasuna aztertzeke lan honetan proposatzen diren bi eredu enpirikoak ondorengoak dira:

$$\left(\frac{\kappa}{\kappa_{\max}} \right) = \left(\frac{c}{c_{\max}} \right)^{x'} \cdot \exp \left[y' \cdot (c - c'_{\max})^2 - \frac{x'}{c_{\max}} \cdot (c - c'_{\max}) \right] \quad (\text{IV.4})$$

$$\kappa'_{\max} = \kappa_{\max_1} + \kappa_{\max_2} \cdot T \quad (\text{IV.5})$$

$$c'_{\max} = c_{\max_1} + c_{\max_2} \cdot T \quad (\text{IV.6})$$

$$x' = x_1 + x_2 \cdot T \quad (\text{IV.7})$$

$$y' = y_1 + y_2 \cdot T \quad (\text{IV.8})$$

$$\kappa = (a_{11} + a_{12} \cdot T) \cdot c + (a_{21} + a_{22} \cdot T) \cdot c^2 + (a_{31} + a_{32} \cdot T) \cdot c^3 + \dots + (a_{n1} + a_{n2} \cdot T) \cdot c^n \quad (\text{IV.9})$$

IV.4 eta IV.9 ekuazioak erabili dira HBF_4 , H_2SiF_6 eta H_2TiF_6 ur-disoluzioen kontzentrazio eta tenperaturarekiko eroankortasuna adierazten saiatzeko. Kasu bakoitzean, esperimentalki neurtutako (κ , c , T) datu esperimentalen aldakortasuna hoberen azaltzen duten bi ekuazioen parametro doigarrien sortarik hoberenak kalkulatu dira. Kalkulaketa karratu txikien metodo delakoaren bidez burutu da NONLIN programaren laguntzaz. Kasu honetan minimizatu den balioa datu esperimental eta kalkulaturakoen arteko errore absolutu karratuen batuketa izan da.

Horrelako doiketen kalitatea adierazteko "azaldutako bariantzaren portzentaia ($\Delta\sigma^2$)" delakoa erabil daiteke [Sherrod, 1992]. % 100eko $\Delta\sigma^2$ duen doiketaren kasuan datu esperimentalak eta ereduaren arabera kalkulaturakoak bat etorriko lirateke. % 0ko azaldutako bariantza lortuko litzake, ordea, ereduaren parametro guztiei zero balioa emango balitzaie. Eredu bat onartua izateko, lan honetan " $\Delta\sigma^2 \geq \% 99.9$ " irizpidea nolabaiteko malgutasunez erabili da.

IV.4 eta IV.9 ekuazioak ($n = 4$ egiten bada) zortzina parametro doigarri dituzte. Eredu sinpleagoak aurkitzeko asmoz, sistema kimiko bakoitzaren kasuan, datu esperimentalen aldakortasuna azaltzerakoan IV.4 eta IV.9 ekuazioen parametro doigarri bakoitzak duen benetazko garrantzia edo pisu estadistikoa aztertu da. Azterketa hau hurrengo eran defini daitekeen "t" adierazle estadistikoan oinarrituta dago:

$$t = \frac{P}{\sigma(P)} \quad (IV.10)$$

non "P" karratu txikien metodoaren bidez kalkulaturako parametro doigarria eta $\sigma(P)$ parametroari dagokion errore estadistikoa diren.

Doiketaren prozesuan parametroa zein zehazgabetasunez definitu ahal izan den adierazten du "t" adierazleak. Edo beste era batean esanda, parametro horrek zero izateko duen posibilitatea nolabait neurtzen du [Sherrod, 1992]. Horrela "t" adierazlearen balio baxua erakusten duen parametro doigarriak oso pisu estadistiko gutxi dauka datu esperimentalen aldakortasunaren azalpenean. Hori bezalako parametroa eredutik kenduz gero, doiketaren kalitatea antzekoa izango da. Lan honetan " $t > 20$ " irizpidea erabili da parametro doigarrien onarpenerako, beti ere malgutasunez maneiatuz.

Hau guztiau kontutan harturik, (κ , c , T) datuak doitzeko erabili diren IV.4 eta IV.9 ekuazioak parametro doigarri gutxiagoko adierazpen sinpleago bihurtzeko hurrengo urratsak eman dira:

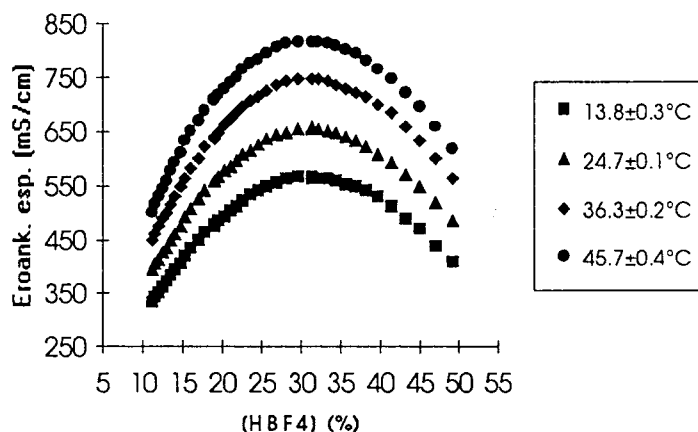
- 1.- Sistema elektrolitiko bakoitzaren (κ , c , T) datu esperimental guztiak aldi berean doitu dira IV.4 edo IV.9 ekuazioetara.
- 2.- " t " adierazlerik baxuena ($t < 20$ bada soilik) erakusten duen parametro doigarriaren eredutik bereiztu da, ekuazio sinpleagoa lortuz.
- 3.- (κ , c , T) datuen aldibereko doiketa berria egin da 2. puntuan lortutako ekuazio sinpleagoa erabiliz.
- 4.- Bigarren puntura bueltatu da.

Egindako azken doiketari egokitu zaion $\Delta\sigma^2$ % 99.9 baino txikiagoa izan denean edo lortutako ereduaren parametro doigarri guztiek 20 baino altuagoko " t " adierazlea erakutsi dutenean eman zaio bukaera zikloari. Jeneralean, horrela lortutako ekuazio sinplagoek baldintza biak bete dituzte.

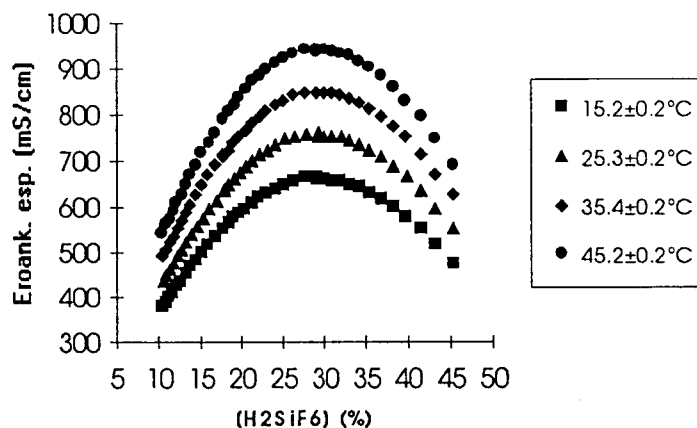
Deskribatutako prozedura aztertutako sistema kimiko desberdinen (κ , c)_T datuak IV.3 ekuazioaz tratatzerakoan ere erabili da.

IV.1.4.: Emaitzak.

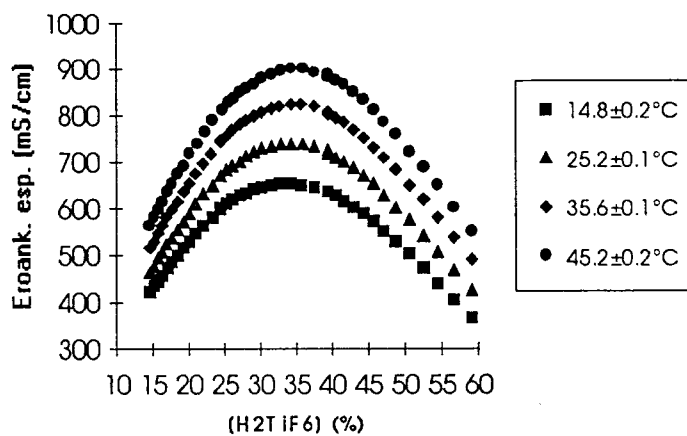
IV.1.1 atalean deskribatutako prozedurari jarraiturik, HBF_4 , H_2SiF_6 eta H_2TiF_6 ur-disoluzioen eroankortasun konportamendua aztertu da. Kasu bakoitzean lortutako (κ , c, T) datu esperimentalak I eranskinean bildu diren tauletan beha daitezke. Sistema kimiko bakoitzaren datu esperimentalak IV.1 (HBF_4), IV.2 (H_2SiF_6) eta IV.3 (H_2TiF_6) irudietan errepresentatu dira. Sistema desberdinen datuen arteko gonbaraketa egin ahal izateko IV.4 irudian errepresentatu dira denak batera.



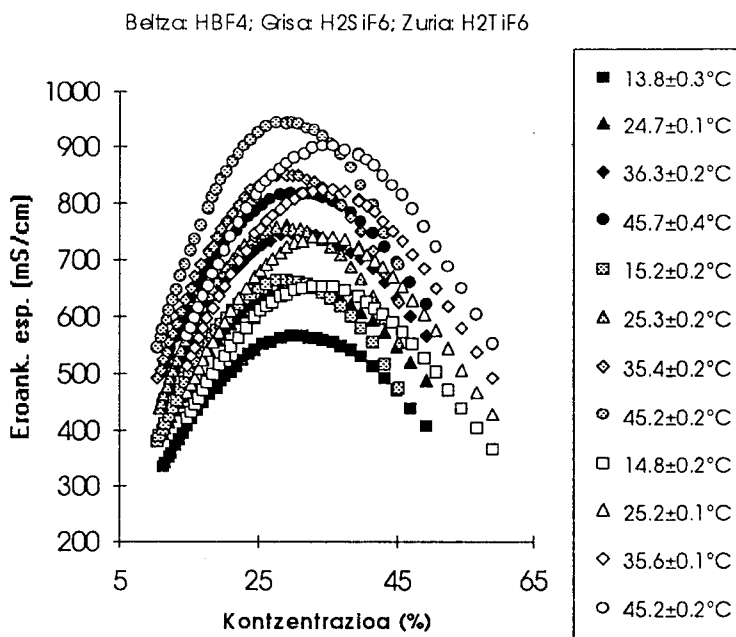
IV.1. Irudia: HBF_4 ur-disoluzioak: kontzentrazio eta tenperaturarekiko eroankortasun esperimentalak.



IV.2. Irudia: H_2SiF_6 ur-disoluzioak: kontzentrazio eta tenperaturarekiko eroankortasun esperimentalak.



IV.3. Irudia: H_2TiF_6 ur-disoluzioak: kontzentrazio eta tenperaturarekiko eroankortasun esperimentalak.



IV.4. Irudia: HBF_4 , H_2SiF_6 eta H_2TiF_6 ur-sistema kimikoen (κ , c , T) datu esperimentalak.

Lan-tenperatura bakoitzean lortutako (κ , c)_T datuak IV.2 eta IV.3 ($n = 4$) bezalako ekuazioetara doitu dira. Kasu bakoitzean datu esperimental eta kalkulaturakoen artean errorerik baxuenak ekarri dituen parametro sortak IV.2 (HBF_4), IV.3 (H_2SiF_6) eta IV.4 (H_2TiF_6) tauletan bildu dira. Parametro doigarri bakoitzari egokitu zaion "t" adierazle estadistikoa eta egindako doiketa bakoitzaren $\Delta\sigma^2$ balioak ere ikus daitezke aipaturako tauletan.

IV.2. Taula: HBF_4 ur-disoluzioak: $(\kappa, c)_T$ datuak hoberen doitzen dituzten parametro sortak.

$\text{HBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$				
$\left(\frac{\kappa}{\kappa_{\max}} \right) = \left(\frac{c}{c_{\max}} \right)^x \cdot \exp \left\{ y(c - c_{\max})^2 - \frac{x}{c_{\max}}(c - c_{\max}) \right\}$				
T	13.8±0.3 °C	24.7±0.1 °C	36.3±0.2 °C	45.7±0.4 °C
$\kappa_{\max}$	567.01±0.55 (1036)	654.68±0.44 (1475)	747.00±0.40 (1852)	818.30±0.69 (1186)
$c_{\max}$	31.051±0.055 (566)	30.887±0.042 (742)	30.949±0.035 (896)	30.758±0.056 (549)
x	0.626±0.033 (18.79)	0.709±0.023 (30.47)	0.770±0.018 (41.76)	0.746±0.029 (25.72)
y	(-7.23±0.24) 10 ⁻⁴ (29.81)	(-6.08±0.17) 10 ⁻⁴ (35.81)	(-5.32±0.13) 10 ⁻⁴ (39.66)	(-5.10±0.21) 10 ⁻⁴ (24.28)
$\Delta\sigma^2$	99.94	99.97	99.98	99.94
$\kappa = a_1 c_{\text{HBF}_4} + a_2 c_{\text{HBF}_4}^2 + a_3 c_{\text{HBF}_4}^3 + a_4 c_{\text{HBF}_4}^4$				
T	13.8±0.3 °C	24.7±0.1 °C	36.3±0.2 °C	45.7±0.4 °C
a_1	35.82±0.24 (149)	42.79±0.29 (148)	49.74±0.20 (249)	57.67±0.28 (206)
a_2	-0.511±0.026 (19.65)	-0.660±0.032 (20.62)	-0.830±0.022 (37.73)	-1.162±0.030 (38.73)
a_3	(-3.22±0.87)·10 ⁻³ (3.70)	(-3.2±1.0)·10 ⁻³ (3.20)	(-1.65±0.71)·10 ⁻³ (2.32)	(4.73±0.98)·10 ⁻³ (4.83)
a_4	(4.58±0.90)·10 ⁻⁵ (5.04)	(6.2±1.1) 10 ⁻⁵ (5.64)	(5.53±0.74)·10 ⁻⁵ (7.47)	(5.6±10)·10 ⁻⁶ (0.56)
$\Delta\sigma^2$	99.95	99.94	99.98	99.96

IV.3.Taula: H_2SiF_6 ur-disoluzioak: $(\kappa, c)_T$ datuak hoberen doitzen dituzten parametroen sortak.

$H_2SiF_6 \cdot H_2O$				
$\left(\frac{\kappa}{\kappa_{\max}} \right) = \left(\frac{c}{c_{\max}} \right)^x \cdot \exp \left\{ y(c - c_{\max})^2 - \frac{x}{c_{\max}}(c - c_{\max}) \right\}$				
T	15.2±0.2 °C	25.3±0.2 °C	35.4±0.2 °C	45.2±0.2 °C
$\kappa_{\max}$	664.39±0.65 (1015)	759.56±0.63 (1215)	851.25±0.78 (1093)	945.83±0.78 (1206)
$c_{\max}$	28.948±0.048 (601)	29.026±0.042 (696)	29.115±0.046 (627)	29.090±0.042 (696)
x	0.591±0.035 (16.72)	0.647±0.030 (21.39)	0.600±0.033 (18.21)	0.635±0.030 (21.20)
y	(-9.54±0.30) 10 ⁻⁴ (31.76)	(-8.85±0.25)·10 ⁻⁴ (34.75)	(-8.90±0.28) 10 ⁻⁴ (31.96)	(-8.83±0.25) 10 ⁻⁴ (34.88)
$\Delta\sigma^2$	99.94	99.96	99.94	99.96
$\kappa = a_1 c_{H_2SiF_6} + a_2 c_{H_2SiF_6}^2 + a_3 c_{H_2SiF_6}^3 + a_4 c_{H_2SiF_6}^4$				
T	15.2±0.2	25.3±0.2	35.4±0.2	45.2±0.2
a_1	42.26±0.21 (199)	47.93±0.30 (157)	55.83±0.27 (209)	60.42±0.32 (189)
a_2	-0.475±0.025 (19.25)	-0.493±0.35 (13.98)	-0.769±0.31 (24.86)	-0.697±0.037 (187.85)
a_3	(-9.69±0.89)·10 ⁻³ (10.90)	(-1.32±0.13)·10 ⁻² (10.42)	(-7.8±1.1)·10 ⁻³ (7.00)	(-1.35±0.13)·10 ⁻² (10.17)
a_4	(1.03±0.10)·10 ⁻⁴ (10.27)	(1.47±0.14)·10 ⁻⁴ (10.25)	(9.3±1.3)·10 ⁻⁵ (7.43)	(1.52±0.15)·10 ⁻⁴ (10.11)
$\Delta\sigma^2$	99.98	99.97	99.98	99.98

IV.4. Taula: H_2TiF_6 ur-disoluzioak: $(\kappa, c)_T$ datuak hoberen doitzen dituzten parametroen sortak.

$H_2TiF_6 \cdot H_2O$				
$\left(\frac{\kappa}{\kappa_{\max}} \right) = \left(\frac{c}{c_{\max}} \right)^x \cdot \exp \left\{ y(c - c_{\max})^2 - \frac{x}{c_{\max}} (c - c_{\max}) \right\}$				
T	14.8±0.2 °C	25.2±0.1 °C	35.6±0.1 °C	45.2±0.2 °C
$\kappa_{\max}$	65451±0.26 (2532)	74013±0.39 (1911)	823.35±0.52 (1576)	900.90±0.55 (1631)
$c_{\max}$	33.727±0.026 (1299)	34.135±0.034 (999)	34.456±0.042 (820)	34.826±0.042 (838)
x	0.691±0.018 (38.25)	0.754±0.024 (31.60)	0.789±0.029 (27.52)	0.773±0.028 (27.80)
y	(-7.038±0.089)·10 ⁻⁴ (79.02)	(-6.76±0.12)·10 ⁻⁴ (57.78)	(-6.37±0.14)·10 ⁻⁴ (45.48)	(-6.16±0.13)·10 ⁻⁴ (45.73)
$\Delta\sigma^2$	99.99	99.98	99.97	99.97
$\kappa = a_1 c_{H_2TiF_6} + a_2 c_{H_2TiF_6}^2 + a_3 c_{H_2TiF_6}^3 + a_4 c_{H_2TiF_6}^4$				
T	14.8±0.2	25.2±0.1	35.6±0.1	45.2±0.2
a_1	30.75±0.16 (198)	32.66±0.23 (144)	36.21±0.30 (123)	40.58±0.27 (151)
a_2	(7.5±1.4)·10 ⁻² (5.54)	0.214±0.020 (10.81)	0.220±0.026 (8.55)	0.128±0.023 (5.50)
a_3	(-1.742±0.037)·10 ⁻² (47.41)	(-2.226±0.054)·10 ⁻² (41.42)	(-2.382±0.070)·10 ⁻² (35.09)	(-2.259±0.063)·10 ⁻² (35.69)
a_4	(1.543±0.031)·10 ⁻⁴ (48.98)	(1.921±0.046)·10 ⁻⁴ (41.69)	(2.048±0.060)·10 ⁻⁴ (34.19)	(1.941±0.054)·10 ⁻⁴ (35.78)
$\Delta\sigma^2$	99.98	99.97	99.96	99.97

Casteel-Amis ekuazioari (IV.2 ekuazioari) dagokionez, kalkulaturako parametro doigarri egokien "t" adierazleak altuak dira oso eta $\Delta\sigma^2$ balio guztiak % 99,9 baino altuagoak dira. HBF_4 , H_2SiF_6 eta H_2TiF_6 -ri dagozkien $(\kappa, c)_T$ datuak tratatzeko orduan ere Casteel-Amis ekuazioaren egokitasuna adierazten du honek. Eredu polinomikoari dagokionez, berriz, ezin da gauza bera baieztatu. Azaldutako bariantzaren portzentaiak altuak diren bitartean, parametro doigarri guztien "t" adierazle estadistikoak ez dira 20 baino altuagoak. $(\kappa, c)_T$ datuak doitzeko eredu polinomiko sinpleagoak lortzeko posibilitatea arakatzeko asmotan, IV.1.3 atalean deskribatu den prozedura iteratiboari ekin zitzaion. Kalkulaketen adibide modura, H_2SiF_6 kasuan egindako "t" adierazleen azterketan oinarritutako prozedura laburbildu da IV.5 taulan. Letra beltzez idatzitako zutabeek tenperatura bakoitzean datuen aldakortasuna azaltzeko aukeratutako ereduak adierazten dituzte. Antzeko kalkulaketak egin dira gainontzeko azidoekin, kasu bakoitzean aukeratutako ereduak IV.6 taulan bildu direlarik.

Sistema elektrolitiko bakoitzaren (κ, c, T) datu esperimental guztiak aldi berean doitu dira, beste aldetik, IV.4 eta IV.9 ekuazioak ($n=4$) erabiliz. Errorerik txikienak ekartzen dituzten parametro doigarrien sortak IV.7 (HBF_4), IV.8 (H_2SiF_6) eta IV.9 (H_2TiF_6) tauletan bildu dira, "t" eta " $\Delta\sigma^2$ " adierazle estadistikoekin batera. Ikus ahal daitekenez, datuen aldakortasuna azaltzen saiatzeko erabilitako ekuazio bien kasuan, azaldutako bariantza altua da oso, baino "t" adierazle baxudun parametro doigarri anitz dago. Honek eredu sinpleagoak aurkitzeko posibilitatea iradokitzen du. Ondorioz, parametro doigarrien pisu estadistikoaren azterketari ekin zitzaion, IV.1.3 atalean azaldutako prozedurari jarraituz. Azido fluoroborikoaren kasuan eta IV.9 ekuazioari dagokionez, egindako kalkulaketen laburpena erakutsi da IV.10 taulan. Letra beltzez idatzitako zutabea da HBF_4 ur-disoluzioen (κ, c, T) datuen aldakortasuna azaltzeko aukeratutako eredu polinomikoa adierazten duena. Gainontzeko kasuetan egindako antzeko kalkulaketen ondorioz, sistema elektrolitiko bakoitzerako aukeratutako ereduak IV.11 taulan bildu dira.

IV.5. Taula: H_2SiF_6 ur-sistema kimikoaren (κ , c)_T datuen tratamendua eredu polinomikoaz (IV.3 ekuazioaz): "t" adierazle estadistikoan oinarritutako analisia.

$\text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$						
$\kappa = a_1 c_{\text{H}_2\text{SiF}_6} + a_2 c_{\text{H}_2\text{SiF}_6}^2 + a_3 c_{\text{H}_2\text{SiF}_6}^3 + a_4 c_{\text{H}_2\text{SiF}_6}^4$						
T	15.2±0.2 °C			25.3±0.2 °C		
a₁	42.26 (199)	44.29 (286)	44.778±0.065 (694)	47.93 (157)	50.84 (232)	51.063±0.081 (634)
a₂	-0.475 (19.25)	-0.723 (66.45)	0.7587±0.0019 (390)	-0.493 (13.98)	-0.844 (54.87)	-0.8615±0.0024 (355)
a₃	-9.69·10 ⁻³ (10.90)	-6.06·10 ⁻⁴ (3.37)	-----	-1.32·10 ⁻² (10.42)	-2.82·10 ⁻⁴ (1.11)	-----
a₄	1.03·10 ⁻⁴ (10.27)	-----	-----	1.47·10 ⁻⁴ (10.25)	-----	-----
Δσ²	99.98	99.92	99.89	99.97	99.87	99.87
T	35.4±0.2 °C			45.2±0.2 °C		
a₁	55.83 (209)	57.63 (508)	57.335±0.060 (952)	60.42 (189)	63.41 (278)	63.539±0.083 (765)
a₂	-0.769 (24.86)	-0.983 (168)	-0.9669±0.0018 (532)	-0.697 (18.85)	-1.06 (66.15)	-1.0705±0.0025 (427)
a₃	-7.79·10 ⁻³ (7.00)	-----	-----	-1.35·10 ⁻² (10.17)	-1.58·10 ⁻⁴ (0.60)	-----
a₄	9.34·10 ⁻⁵ (7.43)	5.78·10 ⁻⁶ (2.95)	-----	1.52·10 ⁻⁴ (10.11)	-----	-----
Δσ²	99.98	99.95	99.94	99.98	99.91	99.91

IV.6. Taula: HBF_4 , H_2SiF_6 eta H_2TiF_6 ur-sistema kimikoen (κ , c) $_T$ -datuen aldakortasuna azaltzeko proposatu diren eredu polinomialen sinpleenak.

EKUAZIO POLINOMIKOA (IV.3; $n = 4$)						
Elektrolitoa	T	a_1	a_2	a_3	a_4	$\Delta\sigma^2$
HBF_4	13.8 ± 0.3	36.692 ± 0.080 (459)	-0.6075 ± 0.0038 (160)	----	$(1.23 \pm 0.11) \cdot 10^{-5}$ (11.2)	99.93
	24.7 ± 0.1	43.67 ± 0.093 (470)	-0.7566 ± 0.0044 (172)	----	$(2.85 \pm 0.12) \cdot 10^{-5}$ (23.8)	99.93
	36.3 ± 0.2	50.180 ± 0.060 (836)	-0.8795 ± 0.0029 (303)	----	$(3.822 \pm 0.081) \cdot 10^{-5}$ (47.2)	99.98
	45.7 ± 0.4	57.81 ± 0.10 (578)	-1.1780 ± 0.0066 (178)	$(5.26 \pm 0.10) \cdot 10^{-3}$ (52.60)	----	99.96
H_2SiF_6	15.2 ± 0.2	44.778 ± 0.065 (694)	0.7587 ± 0.0019 (390)	----	----	99.89
	25.3 ± 0.2	51.063 ± 0.081 (634)	-0.8615 ± 0.0024 (355)	----	----	99.87
	35.4 ± 0.2	57.335 ± 0.060 (952)	-0.9669 ± 0.0018 (532)	----	----	99.94
	45.2 ± 0.2	63.539 ± 0.083 (765)	-1.0705 ± 0.0025 (427)	----	----	99.91

IV.6. Taula: jarraipena.

H_2TiF_6	14.8±0.2	31.601±0.032 (988)	----	(-1.5402±0.0059)·10 ⁻² (262)	(1.3722±0.0091)·10 ⁻⁴ (151)	99.97
	25.2±0.1	35.086±0.072 (487)	----	(-1.1649±0.013)·10 ⁻² (126)	(1.434±0.020)·10 ⁻⁴ (70.6)	99.87
	35.6±0.1	38.696±0.079 (492)	----	(-1.788±0.014)·10 ⁻² (125)	(1.547±0.022)·10 ⁻⁴ (69.9)	99.88
	45.2±0.2	42.036±0.056 (757)	----	(-1.913±0.010)·10 ⁻² (105)	(1.649±0.016)·10 ⁻² (105)	99.95

IV.7.Taula: HBF_4 ur-disoluzioak: (κ , c , T) datuak hoberen doitzen dituzten parametroen sortak.

$\text{HBF}_4 - \text{H}_2\text{O}$			
$\kappa = (a_{11} + a_{12} \cdot T) \cdot c_{\text{HBF}_4} + (a_{21} + a_{22} \cdot T) \cdot c_{\text{HBF}_4}^2 + (a_{31} + a_{32} \cdot T) \cdot c_{\text{HBF}_4}^3 + (a_{41} + a_{42} \cdot T) \cdot c_{\text{HBF}_4}^4$		$\left(\frac{\kappa}{\kappa_{\max}}\right) = \left(\frac{c}{c_{\max}}\right)^x \cdot \exp\left[y \cdot \left(c - c_{\max}\right)^2 - \frac{x}{c_{\max}} \cdot \left(c - c_{\max}\right)\right]$	
a_{11}	27.74±0.46 (60.44)	$\kappa_{\max 1}$	459.21±0.93 (494)
a_{12}	0.620±0.014 (43.81)	$\kappa_{\max 2}$	7.895±0.029 (276)
a_{21}	-0.384±0.049 (7.81)	$c_{\max 1}$	31.453±0.088 (357)
a_{22}	(-1.34±0.015)·10 ⁻² (8.83)	$c_{\max 2}$	-0.0146±0.0026 (5.64)
a_{31}	(-1.3±1.6)·10 ⁻³ (0.81)	x_1	0.457±0.051 (8.92)
a_{32}	(1.8±5.0)·10 ⁻⁵ (0.37)	x_2	0.0078±0.0014 (5.42)
a_{41}	(0.7±1.7)·10 ⁻⁶ (0.40)	y_1	(-8.74±0.37)·10 ⁻⁴ (23.33)
a_{42}	(1.13±0.52)·10 ⁻⁶ (2.14)	y_2	(9.0±1.1)·10 ⁻⁶ (8.45)
$\Delta\sigma^2$	99.96	$\Delta\sigma^2$	99.96

IV.6. Taula: jarraipena.

H_2TiF_6	14.8±0.2	31.601±0.032 (988)	----	(-1.5402±0.0059)·10 ⁻² (262)	(1.3722±0.0091)·10 ⁻⁴ (151)	99.97
	25.2±0.1	35.086±0.072 (487)	----	(-1.1649±0.013)·10 ⁻² (126)	(1.434±0.020)·10 ⁻⁴ (70.6)	99.87
	35.6±0.1	38.696±0.079 (492)	----	(-1.788±0.014)·10 ⁻² (125)	(1.547±0.022)·10 ⁻⁴ (69.9)	99.88
	45.2±0.2	42.036±0.056 (757)	----	(-1.913±0.010)·10 ⁻² (105)	(1.649±0.016)·10 ⁻² (105)	99.95

IV.7.Taula: HBF_4 ur-disoluzioak: (κ , c , T) datuak hoberen doitzen dituzten parametroen sortak.

$\text{HBF}_4 - \text{H}_2\text{O}$			
$\kappa = (a_{11} + a_{12} \cdot T) \cdot c_{\text{HBF}_4} + (a_{21} + a_{22} \cdot T) \cdot c_{\text{HBF}_4}^2 + (a_{31} + a_{32} \cdot T) \cdot c_{\text{HBF}_4}^3 + (a_{41} + a_{42} \cdot T) \cdot c_{\text{HBF}_4}^4$		$\left(\frac{\kappa}{\kappa_{\max}}\right) = \left(\frac{c}{c_{\max}}\right)^x \cdot \exp\left[y \left(c - c_{\max}\right)^2 - \frac{x}{c_{\max}} \left(c - c_{\max}\right)\right]$	
a_{11}	27.74±0.46 (60.44)	$\kappa_{\max 1}$	459.21±0.93 (494)
a_{12}	0.620±0.014 (43.81)	$\kappa_{\max 2}$	7.895±0.029 (276)
a_{21}	-0.384±0.049 (7.81)	$c_{\max 1}$	31.453±0.088 (357)
a_{22}	(-1.34±0.015)·10 ⁻² (8.83)	$c_{\max 2}$	-0.0146±0.0026 (5.64)
a_{31}	(-1.3±1.6)·10 ⁻³ (0.81)	x_1	0.457±0.051 (8.92)
a_{32}	(1.8±5.0)·10 ⁻⁵ (0.37)	x_2	0.0078±0.0014 (5.42)
a_{41}	(0.7±1.7)·10 ⁻⁶ (0.40)	y_1	(-8.74±0.37)·10 ⁻⁴ (23.33)
a_{42}	(1.13±0.52)·10 ⁻⁶ (2.14)	y_2	(9.0±1.1)·10 ⁻⁶ (8.45)
$\Delta\sigma^2$	99.96	$\Delta\sigma^2$	99.96

IV.8. Taula: H_2SiF_6 ur-disoluzioak: (κ , c , T) datuak hoberen doitzen dituzten parametroen sortak.

$H_2SiF_6 - H_2O$			
$\kappa = (a_{11} + a_{12} \cdot T) \cdot c_{H_2SiF_6} + (a_{21} + a_{22} \cdot T) \cdot c_{H_2SiF_6}^2 + (a_{31} + a_{32} \cdot T) \cdot c_{H_2SiF_6}^3 + (a_{41} + a_{42} \cdot T) \cdot c_{H_2SiF_6}^4$		$\left(\frac{\kappa}{\kappa_{max}}\right) = \left(\frac{c}{c_{max}}\right)^x \cdot \exp\left[y \left(c - c_{max}\right)^2 - \frac{x}{c_{max}} \left(c - c_{max}\right)\right]$	
a_{11}	34.32±0.41 (84.12)	κ_{max1}	520.85±0.98 (530)
a_{12}	0.574±0.013 (45.40)	κ_{max2}	9.39±0.030 (308)
a_{21}	-0.516±0.047 (10.87)	c_{max1}	29.01±0.067 (435)
a_{22}	$(-3.58 \pm 1.5) \cdot 10^{-3}$ (2.44)	c_{max2}	$(2.7 \pm 1.9) \cdot 10^{-3}$ (1.38)
a_{31}	$(-2.30 \pm 1.7) \cdot 10^{-3}$ (1.34)	x_1	0.480±0.048 (9.91)
a_{32}	$(-2.68 \pm 0.53) \cdot 10^{-4}$ (5.05)	x_2	$(3.9 \pm 1.4) \cdot 10^{-3}$ (2.78)
a_{41}	$(1.8 \pm 1.9) \cdot 10^{-5}$ (0.95)	y_1	$(-1.042 \pm 0.041) \cdot 10^{-3}$ (25.30)
a_{42}	$(3.23 \pm 0.60) \cdot 10^{-6}$ (5.38)	y_2	$(4.1 \pm 1.2) \cdot 10^{-6}$ (3.48)
$\Delta\sigma^2$	99.99	$\Delta\sigma^2$	99.97

IV.9. Taula: H_2TiF_6 ur-disoluzioak: (κ , c , T) datuak hoberen doitzen dituen parametroen sortak.

$H_2TiF_6 - H_2O$			
$\kappa = (a_{11} + a_{12} \cdot T) \cdot c_{H_2TiF_6} + (a_{21} + a_{22} \cdot T) \cdot c_{H_2TiF_6}^2 + (a_{31} + a_{32} \cdot T) \cdot c_{H_2TiF_6}^3 + (a_{41} + a_{42} \cdot T) \cdot c_{H_2TiF_6}^4$		$\left(\frac{\kappa}{\kappa_{\max}} \right) = \left(\frac{c}{c_{\max}} \right)^x \cdot \exp \left[y \left(c - c_{\max} \right)^2 - \frac{x}{c_{\max}} \left(c - c_{\max} \right) \right]$	
a_{11}	25.89±0.52 (49.85)	$\kappa_{\max 1}$	536.42±0.94 (570)
a_{12}	0.305±0.016 (18.91)	$\kappa_{\max 2}$	8.06±0.03 (276)
a_{21}	(4.68±4.5)·10 ⁻² (1.04)	$c_{\max 1}$	33.35±0.09 (384)
a_{22}	(3.65±1.4)·10 ⁻³ (2.60)	$c_{\max 2}$	(3.08±0.25)·10 ⁻² (12.14)
a_{31}	(-1.46±0.12)·10 ⁻² (11.87)	x_1	0.583±0.060 (9.65)
a_{32}	(-2.29±0.38)·10 ⁻⁴ (6.00)	x_2	(5.70±1.75)·10 ⁻³ (3.26)
a_{41}	(1.30±0.10)·10 ⁻⁴ (12.35)	y_1	(-7.95±0.30)·10 ⁻⁴ (26.73)
a_{42}	(1.87±0.33)·10 ⁻⁶ (5.71)	y_2	(4.62±0.86)·10 ⁻⁶ (5.39)
$\Delta\sigma^2$	99.96	$\Delta\sigma^2$	99.96

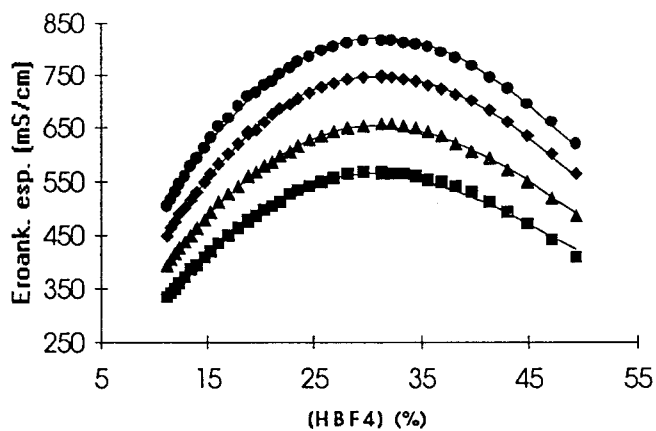
IV.10 Taula: HBF_4 ur-sistema kimikoaren (κ , c , T) datuen tratamendua eredu polinomikoaz (IV.9 ekuazioaz): "t" adierazle estadistikoan oinarritutako analisia.

HBF_4				
IV.9 ekuazioa				
a₁₁	27.74 (60.44)	27.88 (134)	27.90 (169)	28.541±0.067 (428)
a₁₂	0.620 (43.81)	0.615 (154)	0.615 (158)	0.6017±0.0024 (246)
a₂₁	-0.384 (7.81)	-0.401 (21.03)	-0.404 (37.87)	-0.4474±0.0019 (242)
a₂₂	$-1.34 \cdot 10^{-2}$ (8.83)	$-1.29 \cdot 10^{-2}$ (67.78)	$-1.29 \cdot 10^{-2}$ (69.98)	$(-1.2179 \pm 0.0090) \cdot 10^{-2}$ (135)
a₃₁	$-1.32 \cdot 10^{-3}$ (0.81)	$-7.69 \cdot 10^{-4}$ (1.28)	$-6.77 \cdot 10^{-4}$ (4.17)	-----
a₃₂	$1.85 \cdot 10^{-5}$ (0.37)	-----	-----	-----
a₄₁	$6.78 \cdot 10^{-7}$ (0.40)	$1.02 \cdot 10^{-6}$ (0.16)	-----	-----
a₄₂	$1.13 \cdot 10^{-6}$ (2.14)	$1.32 \cdot 10^{-6}$ (24.32)	$1.32 \cdot 10^{-6}$ (25.19)	$(1.117 \pm 0.021) \cdot 10^{-6}$ (53.18)
$\Delta\sigma^2$	99.96	99.96	99.96	99.96

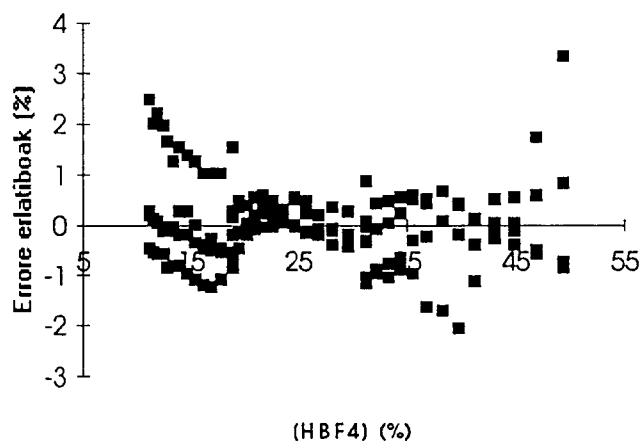
IV.11 taulak adierazten dituen ereduaren kalitatea grafikoki konprobatzeko, bai datu esperimentalak eta ereduaren bidez kalkulaturakoak, bai errore erlatiboen sakabanaketa IV.5 (HBF_4), IV.6 (H_2SiF_6) eta IV.7 (H_2TiF_6) irudietan irudikatu dira. IV.11 taularen ereduak erabilia aztertutako sistema kimiko bakoitzari dagokion kontzentrazioarekiko eroankortasun espezifikoa hainbat tenperatura desberdinetan kalkulatu da. IV.4 ekuazioan oinarrituta dagoen ereduez horrela interpolatutako datuak IV.8 irudian errepresentatu dira. Eredu polinomikoen bidezko interpolazioek antzeko emaitzak eskeini dituzte.

IV.11. Taula: HBF_4 , H_2SiF_6 eta H_2TiF_6 ur-sistema kimikoen (κ , c , T) datuen aldakortasuna azaltzeko proposatu diren eredurik sinpleenak..

IV. 4 ekuazioa										
Elektrolito	κ_{max1}	κ_{max2}	C_{max1}	C_{max2}	x_1	x_2	y_1	y_2	$\Delta\sigma^2$	
HBF_4	448.8 ± 1.0 (347)	8.222 ± 0.031 (265)	30.977 ± 0.050 (624)	(-)	0.716 ± 0.027 (26.53)	(-)	$(-5.77 \pm 0.20) \cdot 10^{-4}$ (29.30)	(-)	99.89	
H_2SiF_6	519.10 ± 0.74 (701)	9.447 ± 0.023 (411)	29.093 ± 0.023 (1265)	(-)	0.608 ± 0.017 (35.76)	(-)	$(-9.06 \pm 0.14) \cdot 10^{-4}$ (64.71)	(-)	99.96	
H_2TiF_6	530.45 ± 0.88 (600)	8.250 ± 0.027 (305)	33.080 ± 0.064 (516)	$(3.86 \pm 0.16) \cdot 10^{-2}$ (24.05)	0.774 ± 0.025 (31.46)	(-)	$(-6.41 \pm 0.12) \cdot 10^{-4}$ (53.39)	(-)	99.94	
IV. 9 ekuazioa (n = 4)										
Elektrolito	a_{11}	a_{12}	a_{21}	a_{22}	a_{31}	a_{32}	a_{41}	a_{42}	$\Delta\sigma^2$	
HBF_4	28.541 ± 0.067 (428)	0.6017 ± 0.0024 (246)	-0.4474 ± 0.0019 (242)	$(-1.2197 \pm 0.009) \cdot 10^{-2}$ (135)	(-)	(-)	(-)	$(1.117 \pm 0.021) \cdot 10^{-6}$ (53.18)	99.96	
H_2SiF_6	35.222 ± 0.100 (352)	0.6247 ± 0.0031 (202)	-0.5998 ± 0.0030 (200)	$(-1.0346 \pm 0.094) \cdot 10^{-2}$ (110)	(-)	(-)	(-)	(-)	99.95	
H_2TiF_6	26.42 ± 0.10 (255)	0.3464 ± 0.0032 (108)	(-)	(-)	$(1.333 \pm 0.019) \cdot 10^{-2}$ (70.68)	$(-1.307 \pm 0.059) \cdot 10^{-4}$ (22.34)	$(1.194 \pm 0.029) \cdot 10^{-4}$ (40.86)	$(1.038 \pm 0.091) \cdot 10^{-6}$ (11.43)	99.93	

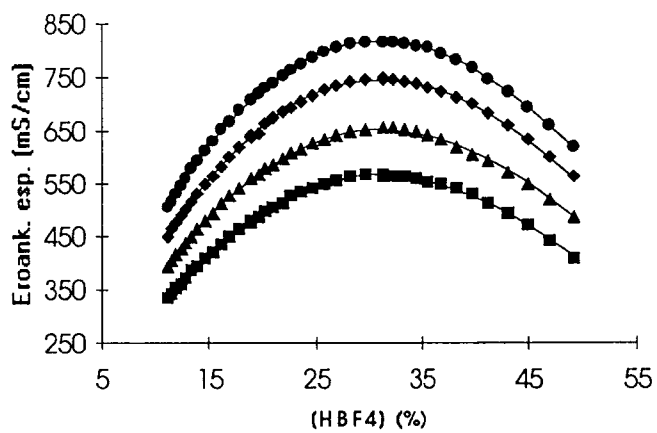


(a)

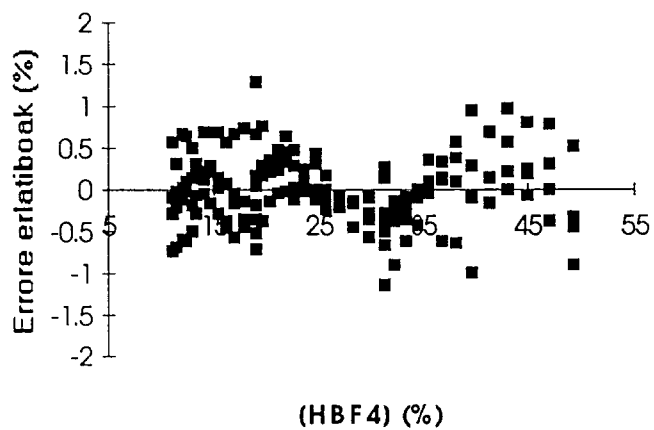


(b)

IV.5. Irudia: HBF₄ ur-sistema kimikoa: (κ , c , T) datu esperimental (puntuak) eta datu kalkulaturakoen (lerroen) arteko gonbaraketa eta errore erlatiboaren sakabanaketa: (a-b) Casteel-Amis ekuazio aldatua; (c-d) ekuazio polinomikoa.

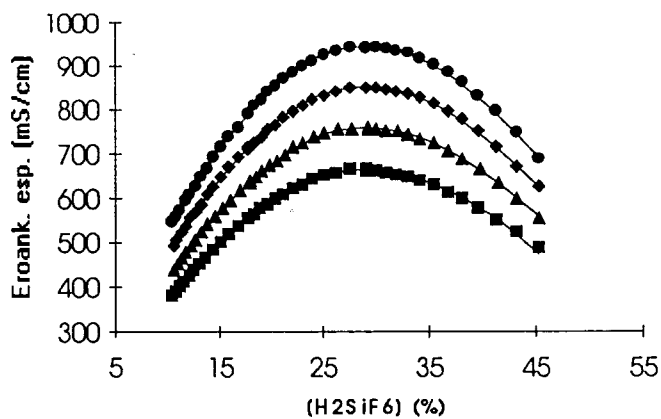


(c)

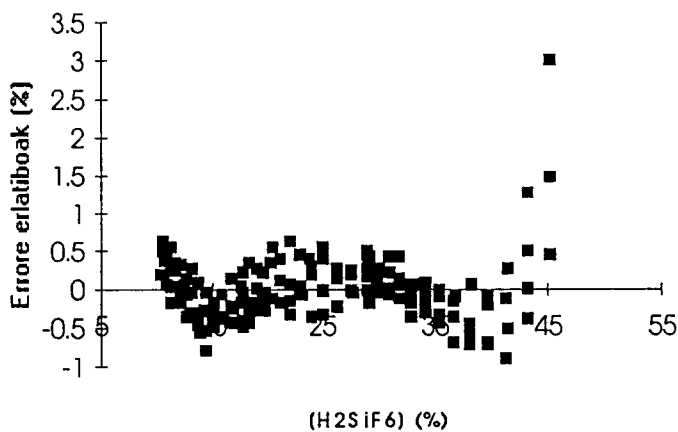


(d)

IV.5. Irudia: jarraipena.

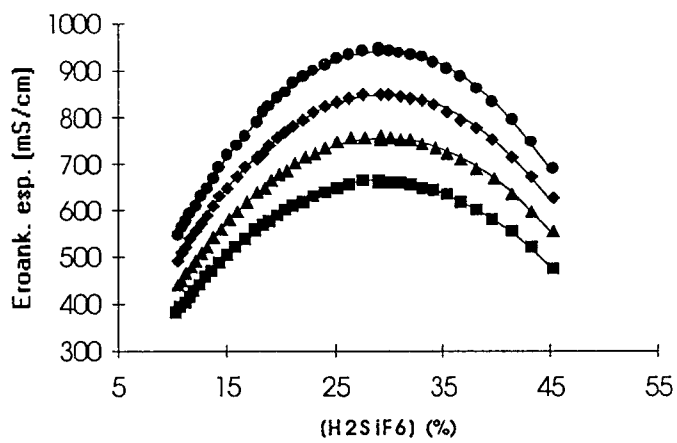


(a)

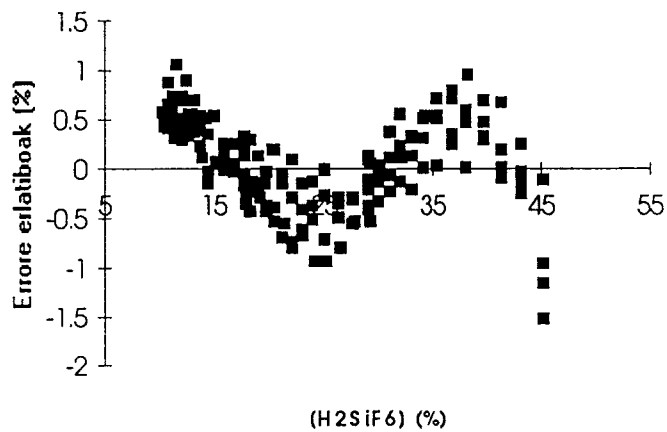


(b)

IV.6. Irudia: H_2SiF_6 ur-sistema kimikoa: (κ , c , T) datu esperimental (puntuak) eta datu kalkulaturakoen (lerroen) arteko gonbaraketa eta errore erlatiboaren sakabanaketa: (a-b) Casteel-Amis ekuazio aldatua; (c-d) ekuazio polinomikoa.

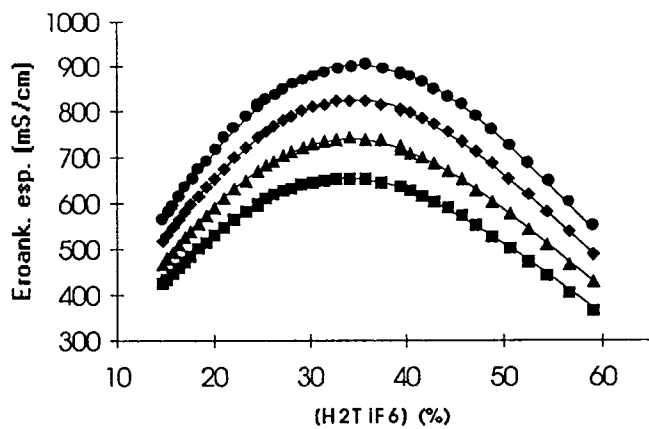


(c)

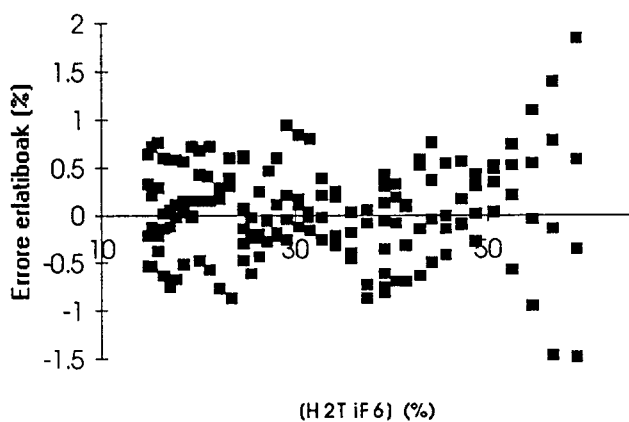


(d)

IV.6. Irudia: jarraipena.

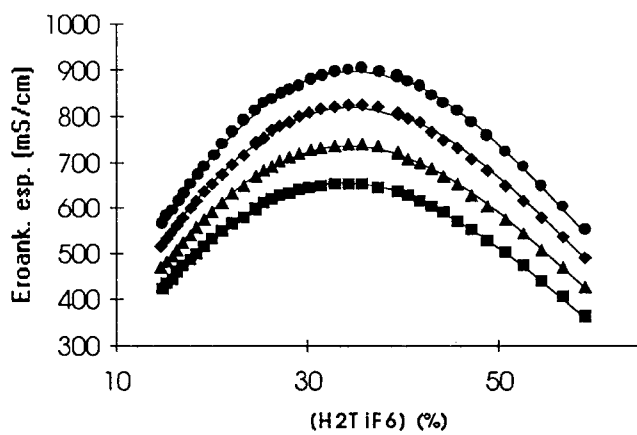


(a)

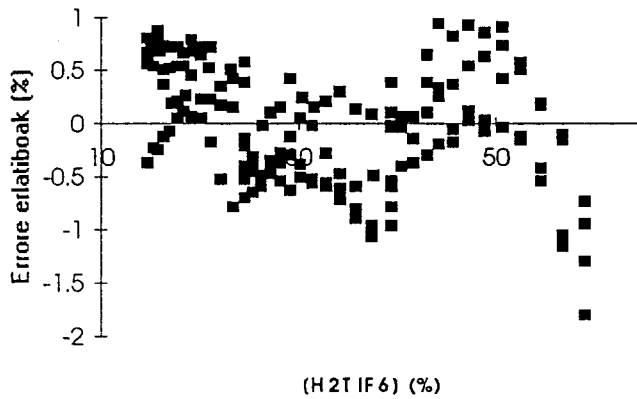


(b)

IV.7. Irudia: H_2TiF_6 ur-sistema kimikoa: (κ , c , T) datu esperimental (puntuak) eta datu kalkulaturakoen (lerroen) arteko gonbaraketa eta errore erlatiboaren sakabanaketa: (a-b) Casteel-Amis ekuazio aldatua; (c-d) ekuazio polinomikoa.



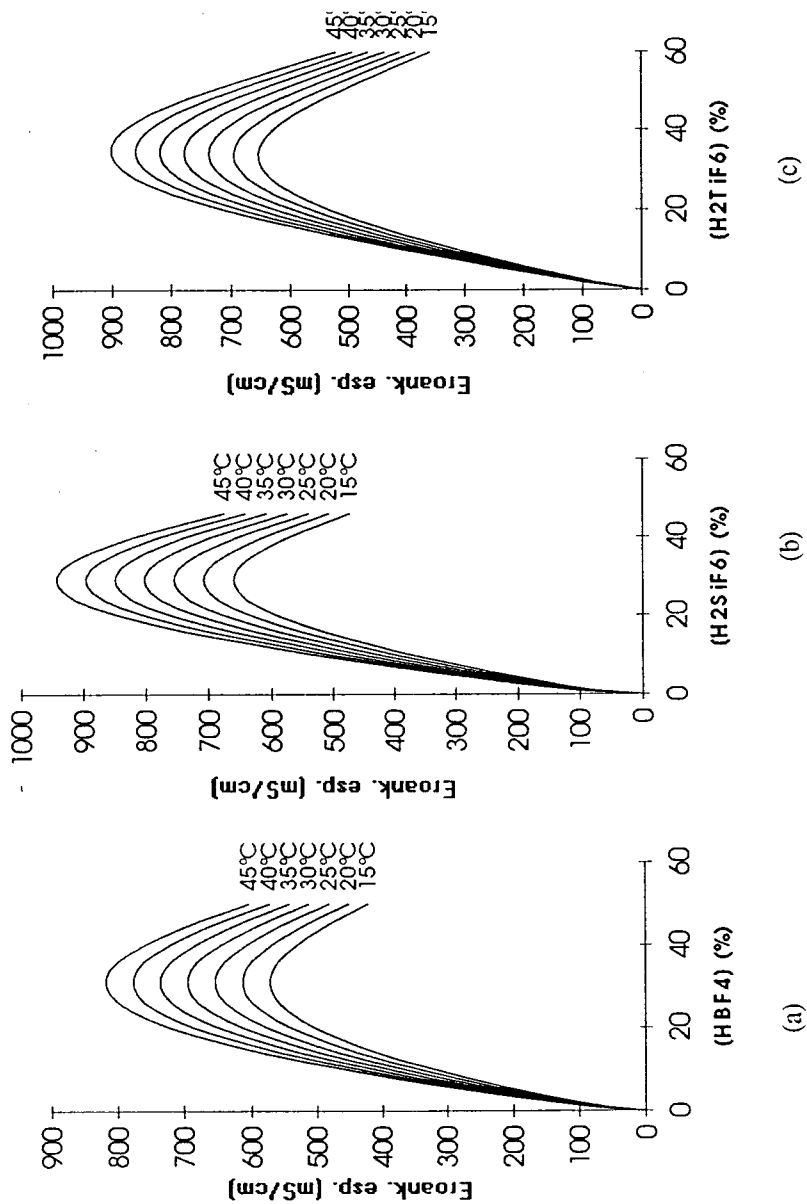
(c)



(d)

IV.7. Irudia: jarraipena.

IV.8. Irudia: HBF_4 , H_2SiF_6 eta H_2TiF_6 ur-sistema kimikoa: proposatutako Casteel-Amis aldatuen bidezko eroankortasunaren interpolazioa; (a) HBF_4 ; (b) H_2SiF_6 ; (c) H_2TiF_6 .



IV.2.: Aplikazio orokorreko eredu enpirikoaren proposamena

IV.2.1.: Elektrolito bakarrek disoluzioen (κ , c , T) datuak doitzeko aplikazio orokorreko eredu enpirikoa.

Dagoeneko aipatua izan den legez, industri prozesuen kontrolean eroankortasunaren neurketak eduki dezakeen posibilitatea aztertzeko, sistema elektrokimikoaren eroankortasunak kontzentrazio eta tenperaturarekin duen harremana zehazten duen eredu oso lagungarria da. Kontzentrazio eta temperatura-tarte zabaletan eroankortasunaren estimazioa ahalbideratzen duen aplikazio orokorreko $\kappa = f(c, T)$ eredurik ez da aurkitu bibliografian.

Aurreko atalean HBF_4 , H_2SiF_6 eta H_2TiF_6 ur-disoluzioen (κ , c , T) datuak doitzeko IV.4 eta IV.9 ekuazioak proposatu dira, hiru kasuetan aztertutako kontzentrazio eta tenperaturaren tartetan eredu bien baliogarritasuna konprobatu delarik.

Datu esperimentalak doitzeko IV.4 ekuazioaren parametro doigarri bakoitzak duen pisu estadistikoa aztertzerakoan, hiru azidoen kasuan amankomuna den hurrengo ezaugarria behatu da (ik. IV.11 taula): " x_2 " eta " y_2 " parametro doigarriek oso garrantzi gutxi dute datu esperimentalen aldakortasuna azaltzeko orduan. IV.11 bezalako ekuazio sinplea, beraz, elektrolito bakarrek ur-disoluzioen artean aplikazio orokorrekoa dela soma daiteke.

$$\left[\frac{\kappa}{(\kappa_{\max_1} + \kappa_{\max_2} \cdot T)} \right] = \left[\frac{c}{(c_{\max_1} + c_{\max_2} \cdot T)} \right]^{x_1} \quad (IV.11)$$

$$\exp \left\{ y_1 \cdot \left[c - (c_{\max_1} + c_{\max_2} \cdot T) \right]^2 - \frac{x_1}{(c_{\max_1} + c_{\max_2} \cdot T)} \cdot \left[c - (c_{\max_1} + c_{\max_2} \cdot T) \right] \right\}$$

$(\kappa, c)_T$ datuak doitzeko aproposa den Casteel-Amis ekuazioan (IV.2 ekuazioan) oinarrituta dago IV.11 ekuazioa. Bi parametro doigarri berri gehituz, tenperaturaren eragina kontutan har daiteke. Ekuazioaren parametro doigarri bakoitzaren esanahia hurrengoa da:

$\kappa_{\max_1}$ eta $c_{\max_1}$: aztertutako sistema elektrolitikoari dagokion eroankortasun maximoa 0°C-tan eta eroankortasun maximora heltzen deneko kontzentrazioa, hurrenez hurren.

$\kappa_{\max_2}$ eta $c_{\max_2}$: aztertutako sistema elektrolitikoan eroankortasun maximoak eta honi dagozkion kontzentrazioak, hurrenez hurren, tenperaturarekiko erakusten duten lerraketa.

x_1, y_1 : inolako esanahi berezirik ez duten parametro doigarriak dira.

Elektrolitoen ur-disoluzioen (κ, c, T) datu sorta osoak bibliografian aurkitzea ez da erraza. Horrelako informazioa eskuragarri den kasuetan, datu esperimentalak doitzeko IV.11 ekuazioak duen ahalatasuna konprobatu da. Aztertu diren elektrolitoak, kontzentrazio eta tenperaturaren tarteak eta datu esperimentalen iturria IV.12 taulan bildu dira.

IV.12. Taula: IV.11 ekuazioaren baliogarritasunaren konprobaketa: parte hartu duten elektrolitoak, aztertutako kontzentrazio eta tenperaturaren tarteak eta datu esperimentalen jatorria.

Elektrolitoa	Aztertutako Kontzentrazio-tartea (%)	Aztertutako temperatura-tartea (°C)	Erreferentzia
HCl	% 0-tik % 38-ra	% 10°C-tik 50°C-ra	[Haase, 1965c]
HBr	%0-tik % 40-ra	% 10°C-tik 50°C-ra	[Haase, 1965c]
HI	%0-tik % 40-ra	% 10°C-tik 50°C-ra	[Haase, 1965c]
HNO ₃	%0-tik % 60-ra	% 10°C-tik 50°C-ra	[Haase, 1965a]
H ₂ SO ₄	%0-tik % 63-ra	% 10°C-tik 50°C-ra	[Haase, 1966]
HClO ₄	%0-tik % 50-ra	% 10°C-tik 50°C-ra	[Haase, 1965b]
HBf ₄	%10-tik % 50-ra	% 15°C-tik 45°C-ra	Lan hau
H ₂ SiF ₆	%10-tik % 50-ra	% 15°C-tik 45°C-ra	Lan hau
H ₂ TiF ₆	%10-tik % 60-ra	% 15°C-tik 45°C-ra	Lan hau
LiCl	%0-tik % 30-ra	% 15°C-tik 55°C-ra	[Isono, 1984]
LiClO ₄	%0-tik % 26-ra	% 10°C-tik 50°C-ra	[Haase, 1965b]
NaBr	%0-tik % 45-ra	% 15°C-tik 55°C-ra	[Isono, 1984]
NaNO ₃	%0-tik % 40-ra	% 15°C-tik 55°C-ra	[Isono, 1984]
KOH	%0-tik % 42-ra	% 10°C-tik 50°C-ra	[Maksimova, 1974]
CaCl ₂	%0-tik % 40-ra	% 15°C-tik 55°C-ra	[Isono, 1984]
MgCl ₂	%0-tik % 32-ra	% 15°C-tik 55°C-ra	[Isono, 1984]
MgSO ₄	%0-tik % 23-ra	% 15°C-tik 55°C-ra	[Isono, 1984]
BaCl ₂	%0-tik % 24-ra	% 15°C-tik 55°C-ra	[Isono, 1984]
NiSO ₄	%0-tik % 28-ra	% 10°C-tik 50°C-ra	[Fedotov, 1971]
ZnSO ₄	%0-tik % 24-ra	% 15°C-tik 55°C-ra	[Isono, 1984]

Aztertutako elektrolito bakoitzean datu esperimentalak eta IV.11 ekuazioaren bidez kalkulaturako artean errorerik txikiena ekartzen duen parametro doigarrien sorta kalkulatu da. Doiketa matematikoa NONLIN programaz burutu da, minimizatutako balioa errore absolutu karratuen batuketa izan delarik. Emaitzak IV.13 taulan ikus daitezke. Kalkulatutako parametro doigarri bakoitzari egokitu zaion "t" adierazle estadistikoa eta doiketaren kalitatea adierazten duten $\Delta\sigma^2$ eta SD balioak ere bildu dira.

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (\kappa_{\text{kalk}} - \kappa_{\text{esp}})^2}{N_p - N_k}} \quad (\text{IV.12})$$

non N_p : datu esperimentalen kopurua.

N_k : kalkulatu diren parametro doigarrien kopurua.

diren.

Kasu guztietan azaldutako bariantzaren portzentai ($\Delta\sigma^2$) altuek eta desbiderazio estandar (SD) baxuek IV.11 ekuazioak (κ , c, T) datu esperimentalen aldakortasuna azaltzeko duen ahaltsun handia adierazten dute. Ekuazioaren egokitasunaren adibide grafikoa IV.9 irudian konproba daiteke. Irudietan eroankortasun esperimental eta kalkulaturako arteko gonbaraketa eta errore erlatiboen sakabanaketa ikus daitezke HI eta MgSO_4 ur-disoluzioen kasuan. Kontutan hartu behar da HI, LiClO_4 , NaNO_3 eta BaCl_2 elektrolitoei dagozkien eroankortasun maximoak estrapolazioaren prozesuaren ondorioz kalkulatuak direla.

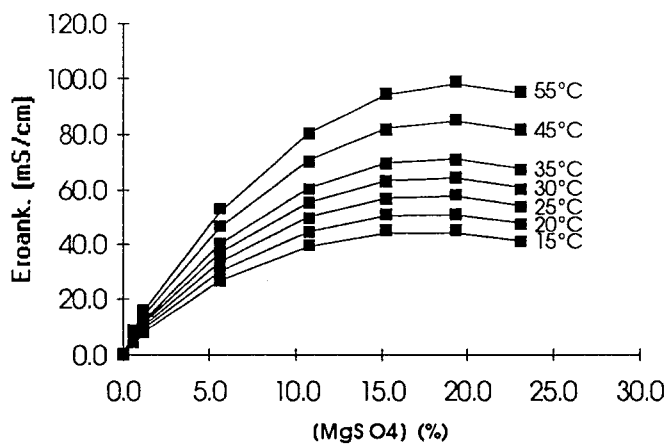


IV.13. Taula: IV.11 ekuazioaren balio garritasunaren konprobaketa: egindako doiketa lan lortutako emaitzak.

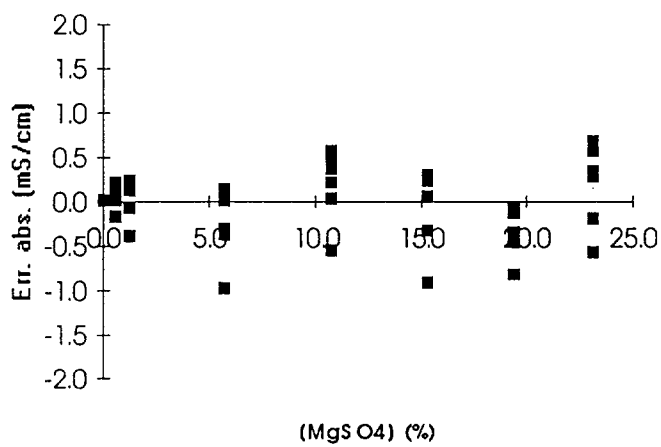
Elektrolitoa	$\kappa_{\max 1}$ (mS/cm)	$\kappa_{\max 2}$ (mS/cm $^{\circ}$ C)	$C_{\max 1}$ (%)	$C_{\max 2}$ (%/°C)	x	y	SD (N_n)	$\Delta\sigma^2$
HCl	553.9 $\pm$ 1.1 (504)	11.685 $\pm$ 0.083 (141)	18.970 $\pm$ 0.056 (339)	(8.0 $\pm$ 1.4) 10 $^{-3}$ (5.71)	1.0662 $\pm$ 0.0064 (167)	(-5.6 $\pm$ 1.2) 10 $^{-5}$ (4.67)	4.161 (143)	99.97
HBr	560.9 $\pm$ 1.8 (312)	10.910 $\pm$ 0.056 (195)	33.69 $\pm$ 0.17 (198)	(1.3 $\pm$ 3.7) 10 $^{-3}$ (0.35)	0.953 $\pm$ 0.019 (50.2)	(-2.93 $\pm$ 0.22) 10 $^{-4}$ (13.3)	4.729 (100)	99.96
HI	545.1 $\pm$ 2.8 (195)	10.055 $\pm$ 0.083 (121)	44.32 $\pm$ 0.51 (87.0)	(-1.23 $\pm$ 0.54) 10 $^{-3}$ (2.28)	1.009 $\pm$ 0.021 (48.0)	(-2.29 $\pm$ 0.23) 10 $^{-5}$ (9.96)	0.851 (53)	99.98
HNO $_3$	585.3 $\pm$ 1.3 (450)	10.847 $\pm$ 0.041 (265)	30.345 $\pm$ 0.095 (319)	(3.82 $\pm$ 0.24) 10 $^{-2}$ (15.9)	1.0725 $\pm$ 0.0078 (138)	(-9.58 $\pm$ 0.62) 10 $^{-5}$ (15.4)	5.141 (156)	99.96
H $_2$ SO $_4$	529.0 $\pm$ 1.7 (311)	11.936 $\pm$ 0.052 (230)	29.148 $\pm$ 0.088 (331)	(7.74 $\pm$ 0.22) 10 $^{-2}$ (35.2)	1.027 $\pm$ 0.011 (93.4)	(-4.302 $\pm$ 0.080) 10 $^{-4}$ (53.8)	4.456 (82)	99.97
HClO $_4$	517.7 $\pm$ 1.3 (398)	9.861 $\pm$ 0.040 (247)	35.200 $\pm$ 0.096 (367)	(1.33 $\pm$ 0.26) 10 $^{-2}$ (5.12)	0.888 $\pm$ 0.011 (80.7)	(-4.87 $\pm$ 0.10) 10 $^{-4}$ (48.7)	4.166 (108)	99.98
HBF $_4$	450.5 $\pm$ 1.0 (450)	8.170 $\pm$ 0.030 (272)	31.365 $\pm$ 0.086 (365)	(-1.16 $\pm$ 0.21) 10 $^{-2}$ (5.52)	0.715 $\pm$ 0.025 (28.6)	(-5.78 $\pm$ 0.18) 10 $^{-4}$ (32.1)	3.679 (156)	99.91
H $_2$ SiF $_6$	499.20 $\pm$ 0.94 (531)	9.979 $\pm$ 0.029 (341)	27.089 $\pm$ 0.059 (458)	(4.55 $\pm$ 0.15) 10 $^{-2}$ (30.0)	0.833 $\pm$ 0.021 (40.1)	(-7.67 $\pm$ 0.18) 10 $^{-4}$ (43.6)	3.272 (156)	99.95
H $_2$ TiF $_6$	530.45 $\pm$ 0.88 (600)	8.247 $\pm$ 0.027 (305)	33.081 $\pm$ 0.064 (516)	(3.86 $\pm$ 0.16) 10 $^{-2}$ (24.0)	0.774 $\pm$ 0.025 (31.5)	(-6.41 $\pm$ 0.12) 10 $^{-4}$ (53.4)	3.248 (156)	99.94
LiCl	91.35 $\pm$ 0.62 (147)	3.906 $\pm$ 0.018 (215)	20.57 $\pm$ 0.11 (187)	(9.1 $\pm$ 2.7) 10 $^{-3}$ (3.45)	0.876 $\pm$ 0.011 (77.7)	(-8.51 $\pm$ 0.35) 10 $^{-4}$ (24.0)	1.288 (156)	99.98
LiClO $_4$	115.62 $\pm$ 0.67 (173)	3.240 $\pm$ 0.014 (231)	50.14 $\pm$ 0.46 (109)	(-7.76 $\pm$ 0.20) 10 $^{-2}$ (38.8)	0.9241 $\pm$ 0.0021 (440)	(-2.07 $\pm$ 0.69) 10 $^{-2}$ (3.00)	0.839 (36)	100
NaBr	130.3 $\pm$ 1.4 (89.9)	5.447 $\pm$ 0.043 (126)	42.34 $\pm$ 0.39 (110)	(3.76 $\pm$ 0.72) 10 $^{-2}$ (5.23)	0.856 $\pm$ 0.021 (40.1)	(-4.04 $\pm$ 0.24) 10 $^{-4}$ (17.1)	2.013 (132)	99.98
NaNO $_3$	98.32 $\pm$ 0.78 (126)	4.080 $\pm$ 0.024 (169)	42.17 $\pm$ 0.49 (86.3)	(2.73 $\pm$ 0.70) 10 $^{-2}$ (3.90)	0.922 $\pm$ 0.011 (86.0)	(-1.40 $\pm$ 0.16) 10 $^{-4}$ (8.82)	0.892 (132)	99.99

IV.13. Taula: jarraipena.

Elektro litoa	$\kappa_{\max 1}$ (mS/cm)	$\kappa_{\max 2}$ (mS/cm $\cdot^{\circ}\text{C}$)	$c_{\max 1}$ (%)	$c_{\max 2}$ (%/°C)	x	y	SD (N_n)	$\Delta\sigma^2$
KOH	344.8 $\pm$ 1.3 (265)	12.466 $\pm$ 0.041 (304)	28.32 $\pm$ 0.11 (257)	(7.14 $\pm$ 0.30) 10 $^{-2}$ (23.8)	0.896 $\pm$ 0.014 (64.0)	(-5.18 $\pm$ 0.17) 10 $^{-4}$ (30.5)	4.562 (132)	99.97
CaCl ₂	103.2 $\pm$ 1.5 (70.1)	4.043 $\pm$ 0.043 (94.3)	22.88 $\pm$ 0.21 (109)	(2.67 $\pm$ 0.50) 10 $^{-2}$ (5.29)	0.799 $\pm$ 0.024 (33.9)	(-1.163 $\pm$ 0.041) 10 $^{-3}$ (28.2)	2.794 (132)	99.92
MgCl ₂	70.0 $\pm$ 1.1 (62.50)	3.657 $\pm$ 0.033 (111)	17.98 $\pm$ 0.18 (101)	(3.92 $\pm$ 0.42) 10 $^{-2}$ (9.34)	0.827 $\pm$ 0.021 (39.3)	(-1.308 $\pm$ 0.058) 10 $^{-3}$ (22.6)	2.140 (132)	99.93
MgSO ₄	24.48 $\pm$ 0.20 (120)	1.3384 $\pm$ 0.0060 (225)	16.59 $\pm$ 0.12 (139)	(4.78 $\pm$ 0.31) 10 $^{-2}$ (15.61)	0.787 $\pm$ 0.011 (72.43)	(-1.245 $\pm$ 0.058) 10 $^{-3}$ (21.54)	0.378 (132)	99.99
BaCl ₂	136.6 $\pm$ 2.3 (60.3)	3.671 $\pm$ 0.047 (78.6)	46.6 $\pm$ 1.1 (41.4)	(-5.75 $\pm$ 0.46) 10 $^{-2}$ (12.5)	0.8979 $\pm$ 0.0057 (158)	(-2.84 $\pm$ 0.23) 10 $^{-4}$ (12.5)	0.286 (132)	100
NiSO ₄	24.95 $\pm$ 0.20 (125)	1.2040 $\pm$ 0.0064 (188)	19.63 $\pm$ 0.16 (123)	(9.17 $\pm$ 0.48) 10 $^{-2}$ (19.1)	0.927 $\pm$ 0.025 (37.1)	(-8.42 $\pm$ 0.67) 10 $^{-4}$ (12.6)	0.529 (90)	99.95
ZnSO ₄	25.07 $\pm$ 0.21 (117)	1.2905 $\pm$ 0.0074 (173)	23.82 $\pm$ 0.21 (113)	(5.83 $\pm$ 0.42) 10 $^{-2}$ (14.06)	0.7766 $\pm$ 0.0091 (85.71)	(-7.24 $\pm$ 0.41) 10 $^{-4}$ (17.54)	0.235 (132)	99.99

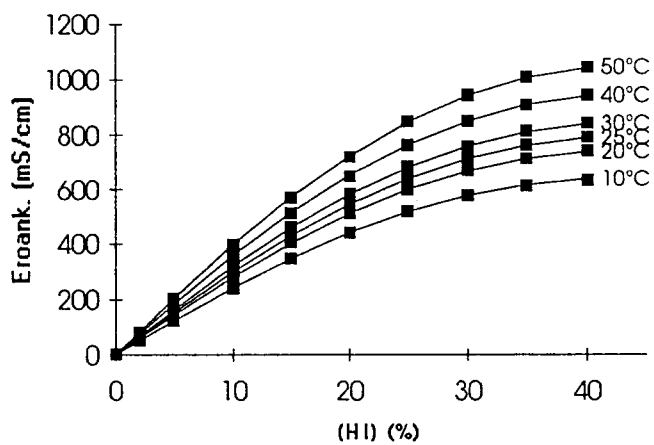


(a)

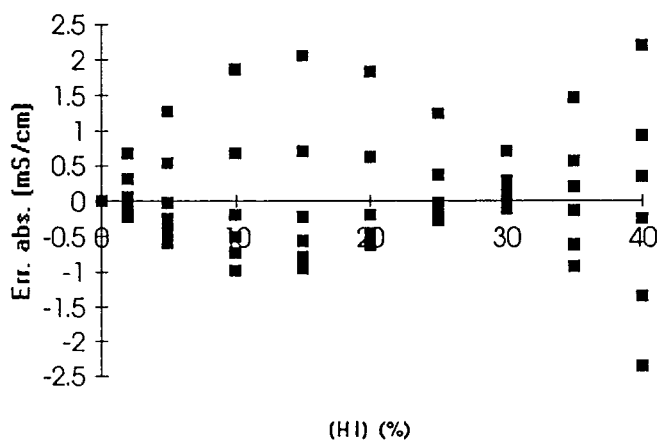


(b)

IV.9. Irudia: IV.11 ekuazioaren baliogarritasunaren konprobaketa: MgSO_4 (a-b) eta HI (c-d) elektrolitoen kasuan lortutako doiketak.



(c)

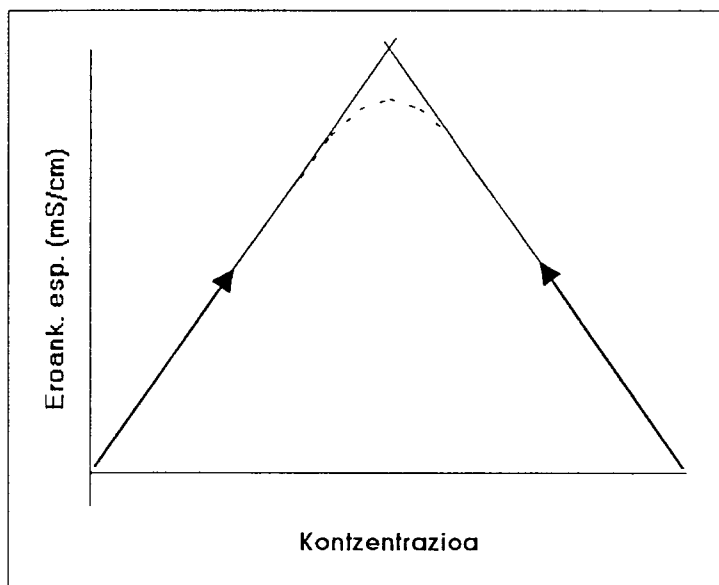


(d)

IV.9. *Irudia: jarraipena.*

IV.2.2.: Eroankortasun maximoaren kokapenari buruzko hainbat behaketa.

Edozein elektrolito uretan disolbatzerakoan, eroankortasunak zero ingurutik gora egiten du disoluzioan dagoen ioien kopurua handituz baitoa; elektrolitoaren molekulen disoziazioaren ondorioz, gauza bera gertatzen da elektrolito puruari ura gehitzen zaionean. Kontzentrazioaren bi muturretango eroankortasunaren gorakadak maximo baten derrigorrezko agerpena ekartzen du κ vs. c irudikapenetako kontzentrazio ($c_{\max}$) ertainetan (ik. IV.10 irudia). Hori da elektrolito gehienek (gehienezko disolbagarritasunak ahalbideratzen duen bitartean) erakusten duen joera.



IV.10. Irudia: Eroankortasun maximoaren agerpena " κ vs. c " irudikapenetan.

Molenat-en aburuz [Molenat, 1969], eroankortasun maximoaren inguruan berdintzen diren dentsitate eta higikortasun ionikoen arteko lehia da maximoaren agerpenaren erantzulea. Beste batzuen ustez [Valyashko, 1974a; Ivanov, 1976] elektrolito-disoluzioaren egituraren aldaketaren ondorioz agertzen da maximoa: $c_{\max}$ -tik ezkerraldera solbatazioa da nagusi, disolbatzailearen egitura mantentzen delarik; $c_{\max}$ -tik eskuinaldera, berriz, disolbatzailearen egitura berezia desagiten da eta asoziazio ionikoak bereganatzen du garrantzia. Jasinski-ren ustetan [Jasinski, 1971], asoziazioa da prozesua kontrolatzen duen fenomeno.

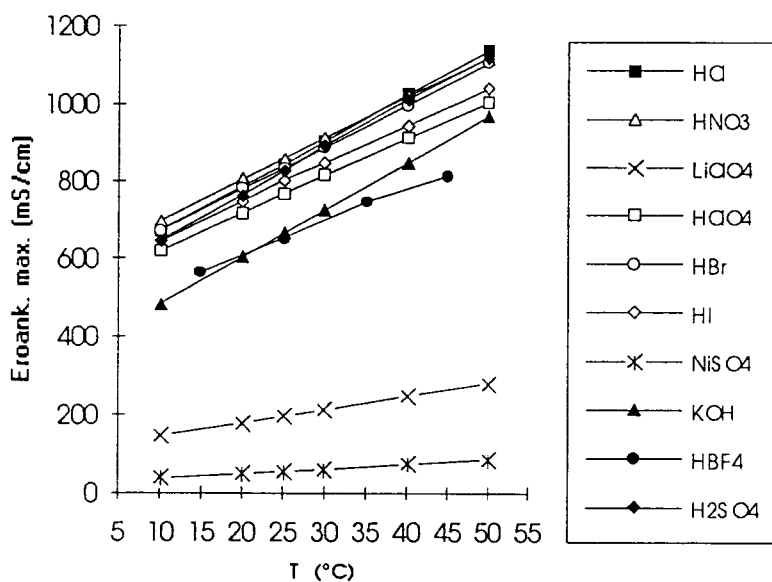
Barthel eta laguntzaileek [Barthel, 1979a, b, 1985a, b; Gores, 1980] eroankortasun maximoaren kokapenean temperaturak duen eragina aztertu zuten, hainbat disolbatzaile organikozko elektrolitoen disoluzioen eroankortasun-datuetan oinarrituta. Hurrengo ondorioetara heldu ziren:

- 1.- Temperaturak gora egiten duenean ($\kappa_{\max}$, $c_{\max}$) puntuak, orokorrean, eskuinerantzako eta gorantzako lerraketa aurkezten du. Lerraketa honen erantzulerik nagusia disolbatzailearen biskositatearen aldaketa da, asoziazioa eta solbatazioa bigarren mailako aldagaitzat har daitezkelarik.
- 2.- Disolbatzailea aukeratuta, elektrolito desberdinei dagozkien ($\kappa_{\max}$, $c_{\max}$) puntuak " κ vs. c " grafika batean irudikatuz gero, lerro zuzena lortzen da temperatura bakoitzeko.

Sistema elektrolitiko bakoitzari dagokion maximoaren zenbatekoa ($\kappa_{\max}$), kokapena ($c_{\max}$) eta temperaturarekiko menpekotasuna funtsezko gaia da energia altuko baterien garapenean, prozesu elektrokimikoen diseinaketan edo prozesu industrialen kontrolean. Industri prozesuen kontrolaren arloaren ikuspuntutik maximoaren agerpena arazoa da, neurtutako eroankortasun berdinari bi kontzentrazio desberdin egokitzen baitzaizkio.

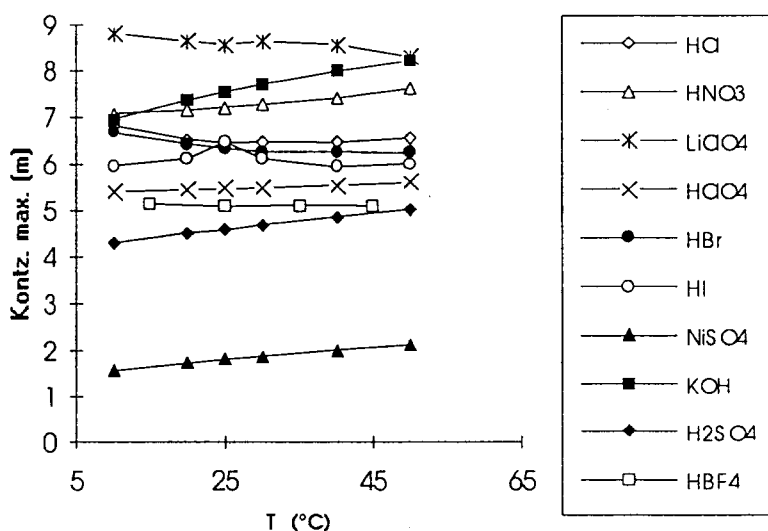
Aurreko ataleetan egindako lana erabiliko da elektrolitoen ur-disoluzioen eroankortasun maximoez hainbat behaketa aurkezteko. Behaketa hauek lagungarri izan daitezke sistema elektrolitiko sinpleen ($\kappa_{\max}$, $c_{\max}$) puntuak estimatzeko eta euren temperaturarekiko menpekotasuna aztertzeko.

Dagoeneko esan den legez, IV.11 ekuazioaren " $\kappa_{\max 2}$ " parametroak eroankortasun maximoaren temperaturarekiko lerraketa adierazten du. IV.13 taulan ikus daitezkeen " $\kappa_{\max 2}$ " parametro guztiak positiboak dira. Aztertutako elektrolito guztien kasuan, beraz, temperaturaren gorakadak eroankortasun maximoaren gorakada ere ekartzen du (ik. IV.11 irudia).



IV.11 Irudia: eroankortasun maximoaren temperaturarekiko menpekotasuna.

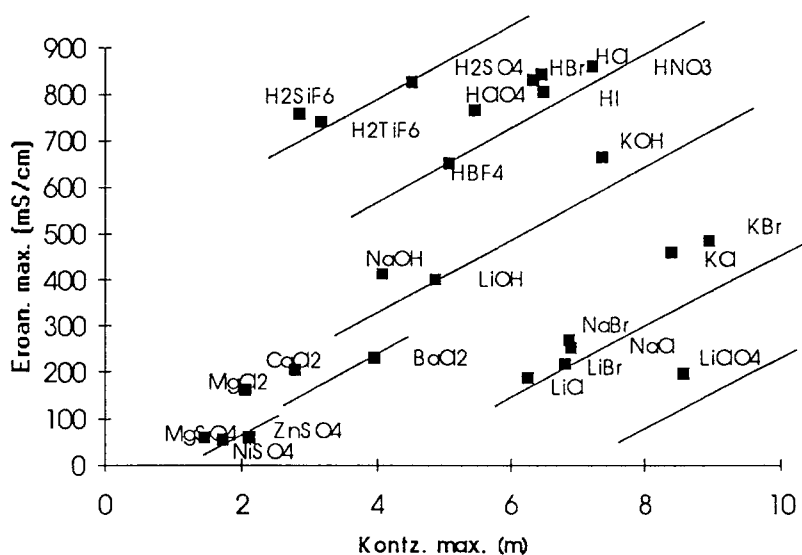
$c_{\max}$ -aren tenperaturarekiko konportamendua adierazten duen " $c_{\max 2}$ " parametroari dagokionez, ia kasu guztietan gauza bera baieztatu daiteke: $c_{\max}$ -k gora egiten du tenperatura igotzean (ik. IV.12 irudia). HI, LiClO_4 , BaCl_2 eta HBF_4 elektrolitoen kasuan " $c_{\max 2}$ " negatiboa da. Kontutan hartu behar da, halabaina, hiru lehenen ($\kappa_{\max}$, $c_{\max}$) puntuaren kalkulaketa estrapolazioaren emaitza dela.



IV.12. Irudia: eroankortasun maximoari dagokion kontzentrazioaren tenperaturarekiko menpekotasuna.

Aztertutako tenperatura-tartean behintzat, Barthel-ek disolbatzaile organikoen kasuan behatu zuena ur-disoluziotan ere betetzen dela baieztatu daiteke. Hau horrela, elektrolito desberdinetarako ur-disoluzioan kalkulaturako ($\kappa_{\max}$, $c_{\max}$) datuak κ vs. c irudikapenean errepresentatuz gero, tenperatura bakoitzarako lerro zuzen bakara lortuko dela espero zitekeen. IV.13 taulan bildu diren elektrolito guztien ($\kappa_{\max}$, $c_{\max}$) IV.11 ekuazioaren laguntzaz kalkulatu

dira 25°C-tan eta κ vs. c motako irudikapenean errepresentatu dira. Emaita IV.13 irudian ikus daiteke. Zuzen bakarra agertu beharrean, malda berdintsuko zuzen anitzak atzematen dira. Elektrolito desberdinak eroankortasun molar limitearen (Λ^0 -aren) arabera biltzen dira familia desberdinatan. Horrela, 1:1 elektrolitoen artean, azidoen familia ($\Lambda^0 \approx 420 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$), hidroxidoena ($\Lambda^0 \approx 105 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$), haluroena ($\Lambda^0 \approx 130 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) eta perkloratoena ($\Lambda^0 \approx 105 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) ikus daitezke. Beste estekiometria desberdineko elektrolitoek ere (1:2, 2:1 eta 2:2) familia bana osatzen dute.



IV.13. Irudia: Elektrolito anitzen (κ_{max} , c_{max}) puntuen errepresentazioa.

Elektrolitoen ur-disoluzioen kasuan, beraz, disolbatzailea eta tenperatura ezezik, solutoaren izaerak (estekiometriak eta eroankortasunak) ere eragina dauka κ_{max} eta c_{max} -aren arteko harremana finkatzeko orduan.

IV.3.: Bi elektrolitoren nahasketen ur-disoluzioa.

Fluorrezko eratorrien ekoizpenerako industrian, azido fluorosiliziko eta fluorhidrikoaren nahasketen ur-disoluzioak askotan agertzen dira azpiproduktu bezala. Bi azidoen bereizketa helburu duen disoluzioen tratamendua da joerarik zabaldiena.

Azido fluorosilizikoak oso prezio baxua zuen merkatuan ongarrien industrian azpiproduktua delako. Sobiet Batasun ohiaren industri mota honen porrotaren ondoren azido fluorosilizikoaren prezioa igo egin da. Hau dela eta, bere berrerabilpena interes ekonomikozko operazio bihurtu da H_2SiF_6 elikagai bezala erabiltzen duten enprezen artean.

Baino azido fluorhidrikoaren berreskurapena da benetan merezi duena, bi arrazoi nagusirengatik: alde batetik, azido garestia delako eta, beste aldetik, oso azido kutsakorra delako. Zentzu honetan, fluorrak belarretan metatzeko joera dauka, animalia belar-jaleen kate trofikoan sartuz. Honek arazo larriak ekar ditzake inguruko abelgintzan.

"Derivados del Flúor, S.A." enpresak H_2SiF_6 eta HF-aren nahasketen ur-disoluzioak tratatzeko, bi azidoen bereizketarako prozesu berezia erabiltzen du Ontón herrian daukan ekoizpen-plantan. Tratatzen diren disoluzioen bi azidoen kontzentrazioak, jeneralean, hurrengo tarteetan mantentzen dira:

$$\% 10 < c_{\text{H}_2\text{SiF}_6} < \% 45$$

$$\% 0 < c_{\text{HF}} < \% 12$$

Bi azidoen bereizkuntza-prozesuaren eroankortasunaren bidezko kontrolaren posibilitateak arakatzeko H_2SiF_6 -HF- H_2O sistema elektrolitikoaren konposizioarekiko eta

tenperaturarekiko eroankortasunaren azterketa proposatu zen. Atal honetan, azterketa horren emaitzak aurkeztuko dira: alde batetik, bi temperatura desberdinetan esperimentalki neurtutako sistema kimikoaren konposizio desberdineko eroankortasunak eta, beste aldetik, datu esperimental horien aldakortasuna azaltzeko gai diren bi eredu enpirikoak.

$\text{H}_2\text{SiF}_6\text{-HF-H}_2\text{O}$ sistema ternarioaren ezaugarriak aztertzen dituen artikulu gutxi aurkitu da bibliografian. Munter-rek [Munter, 1947] sistemaren konposizioarekiko irakite-tenperaturak eta lurin fasearen konposizioa aztertu zuen. $\text{H}_2\text{SiF}_6\text{-HF}$ nahasketen ur-disoluzioen analisi kimikoari buruz mendearen lehen erdialdean egon izan zen eztabaidaren laburbilpena Ryss-en bilduman [Ryss, 1956] aurki daiteke. Sistema ternarioari dagozkion eroankortasun-neurketen berririk ez dago bibliografian.

IV.3.1.: Prozedura esperimentalaren diseinaketa.

Egindako esperimentazioa bi temperatura desberdinetan (25°C eta 35°C inguruan) errepikatu da. Temperatura bakoitzean konposizio desberdineko hiru disoluzio "stock"-en eroankortasun-balorazioak egin dira. Balorazio guztietan ura izan da baloratzaila. Erreaktore eta zundaren neurriek ekartzen dituen bolumen arazoak direla eta, aztertutako disoluzio "stock" bakoitzeko hiru balorazio egin dira, konposizio-tarte zabalago arakatzeko asmoz. Lehen balorazioan disoluzio "stock" bera baloratu da eta bigarren eta hirugarrenean, berriz, aurreko balorazioa bukatuta erreaktorean geratu den disoluzio diluituagoa da urez baloratu dena.

Edozein balorazioa egin baino lehen, lan-tenperaturatan dagoen erreaktore hutsean kokatu da eroankortasun-zunda posizio egokian. Konduktimetroaren zero seinalea zuzendu da eta zundaren barruan dagoen PT100 motako erresistentzi termobikotea kalibratu da

aurrekalibratutako merkuriozko termometroaz. Eginkizun honetan CONTIE programaren bidez konprobatu da eroankortasun eta tenperaturaren seinaleen denborarekiko konstantetasuna.

Deskribatutako balorazioak automatikoki kontrolatu dira CONDUCTO programaren bitartez. Kasu honetan, CONDUCTO programaren INPUT-aren parametrorik garrantzitsuenak ondokoak dira (ik. III.2.1. atala):

$B_h = 300 \pm 0.75$ ml inguru (erabilitako pipetaren kalibrazioaren arabera).

$T_h = 25$ edo 35°C inguru (aztertutako tenperaturaren arabera).

$B_b = 20.00 \pm 0.10$ ml inguru (autoburetaren kalibrazioaren arabera).

$t_1 = 120$ min.

$T_h \pm \sigma(T) = \pm 0.3^\circ\text{C}$.

$t_2 = 300$ s.

$\pm \% \kappa = \pm \% 0.2$ mS·cm⁻¹.

$K = 10.57$ inguru (indarrean dagoen kalibrazioaren arabera).

$G = 12$.

"INPUT" honen arabera CONDUCTO programak kontrolatzen duen balorazioaren deskribapena III.2.1. atalean aurki daiteke.

Balorazio bakoitzaren 13 puntuetan erreaktore barruko disoluzioaren H₂SiF₆ eta HF azidoen kontzentrazio osoak hurrengo ekuazioaren bidez kalkulatu dira:

$$c_h = \frac{B_h \cdot \rho_h \cdot c_h^0}{B_h \cdot \rho_h + B_b \cdot \rho_b} \quad (\text{IV.1})$$

non sinbolo guztiek IV.1.1 atalean emandako esangura berdina duten.

Disoluzio desberdinen dentsitateak bolumen ezagunaren pisua Mettler AJ150 balantzaz (± 0.0001 g) lan-tenperaturatan neurtuz estimatu dira. Prozedura esperimental osoa aintzakotzat hartuz, ± 0.5 eko prezisioa estima daiteke eroankortasun-neurketan.

IV.3.2 Disoluzio "stock"-en prestaketa eta analisisia.

D.D.F.-ren laborategietan prestatu eta analizatu dira aurreko atalean deskribatutako prozeduran erabiltzen diren hiru "stock" disoluzioak. Mattison-ek [Mattison, 1972] proposatutako purifikazio-prozeduraren antzekoari jarraituz, kalitate handikoa den % 50 inguruko HF disoluzioa prestatu da. Disoluzio honen analisiak ondoko emaitzak eman ditu:

[HF] = $48.7 \pm 0.1\%$	Metale astunak (Pb) < 0.00005%
[H ₂ SiF ₆] < 0.0005%	[Fe] < 0.0001%
[Cl ⁻] < 0.0005%	Fosfatoak < 0.0001%
Sulfatoak < 0.0001%	[Cu] < 0.0001%
Sulfitoak < 0.0002%	[As] < 0.000005%

Konposizio desberdineko disoluzio "stock" bakoitza Merck, p.a. SiO₂-aren kopuru egokia % 48.7ko HF disoluzioan disolbatuz prestatu da. Horrela prestatutako disoluzioen analisiak [Ryss, 1956] IV.14 taulan bildu diren emaitzak eman zituen:

Disoluzioen prestaketan eta egindako eroankortasun-balorazioetan $0.05 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ baino eroankortasun espezifiko baxuagoko milliQ kalitatezko ura (Millipore Water Purification System) erabili da esperimentazio osoan zehar.

IV.14. Taula: H_2SiF_6 -HF- H_2O sistema kimikoaren eroankortasun-azterketa: disoluzio "stock"-en konposizio eta dentsitatea.

Disoluzio "stock"-a	$c_{H_2SiF_6}$ (%)	c_{HF} (%)	ρ (g·ml ⁻¹)
1	45.2±0.1	1.4±0.1	1.445±0.002
2	41.3±0.1	6.2±0.1	1.421±0.002
3	35.8±0.1	11.9±0.1	1.388±0.002

IV.3.3.: Datu esperimentalen tratamendua : (κ , $c_{H_2SiF_6}$, c_{HF} , T) datuak doitzeko eredu enpirikoaren proposamena.

IV.1.3 atalean dagoeneko esan den legez, elektrolito bakarrek ur-disoluzio kontzentratuen (κ , c)_T datuak doitzeko baliogarriak diren Casteel-Amis (IV.2 ekuazioa) ekuazioak eta kontzentrazioango eredu polinomikoek (IV.3 ekuazioa) bi arazo nagusi aurkezten dituzte: i) ez dute tenperaturaren eragina kontutan hartzen eta ii) elektrolitoen nahasketen kasuan ez dira aplikagarriak. Lehen mugari irtenbidea eman zaio IV.1.3 atalean eta bigarrena, partzialki bada ere, atal honetan saiatuko da konpontzen.

Kasu honetan H_2SiF_6 hartuko da aztertzen ari den sistema kimikoaren osagai nagusi bezala. H_2SiF_6 -aren kontzentrazio aldakorrak (c -k) disoluzioaren eroankortasunaren gainean duen eragina Casteel-Amis ekuazio eta eredu polinomiko egokiaz azal daiteke:

$$\left(\frac{\kappa}{\kappa_{\max}} \right) = \left(\frac{c}{c_{\max}} \right)^x \cdot \exp \left[y \cdot (c - c_{\max})^2 - \frac{x}{c_{\max}} \cdot (c - c_{\max}) \right] \quad (IV.2)$$

$$\kappa = \sum_{i=1}^n a_i \cdot c^i = a_1 \cdot c + a_2 \cdot c^2 + a_3 \cdot c^3 + \dots + a_n \cdot c^n \quad (\text{IV.3})$$

Oraingo honetan HF-aren kontzentrazio aldakorraren efektua izango da IV.2 eta IV.3 ekuazioetan gehituko den lehena. Bi ekuazio hauen parametro doigarriek HF-aren kontzentrazioarekiko menpekotasun zuzena dutela ontzat emanez gero, hurrengo bi ekuazio idatz daitezke:

$$\left(\frac{\kappa}{\kappa_{\max}} \right) = \left(\frac{c}{c_{\max}} \right)^x \cdot \exp \left[y \cdot (c - c_{\max})^2 - \frac{x}{c_{\max}} \cdot (c - c_{\max}) \right] \quad (\text{IV.13})$$

$$\kappa_{\max} = \kappa_{\max_1} + \kappa_{\max_2} \cdot c_{\text{HF}} \quad (\text{IV.14})$$

$$c_{\max} = c_{\max_1} + c_{\max_2} \cdot c_{\text{HF}} \quad (\text{IV.15})$$

$$x = x_1 + x_2 \cdot c_{\text{HF}} \quad (\text{IV.16})$$

$$y = y_1 + y_2 \cdot c_{\text{HF}} \quad (\text{IV.17})$$

$$\kappa = (a_{11} + a_{12} \cdot c_{\text{HF}}) \cdot c + (a_{21} + a_{22} \cdot c_{\text{HF}}) \cdot c^2 + (a_{31} + a_{32} \cdot c_{\text{HF}}) \cdot c^3 + \dots + (a_{n1} + a_{n2} \cdot c_{\text{HF}}) \cdot c^n \quad (\text{IV.18})$$

Azkenez, temperaturaren eragina kontutan hartzeko filosofia berdinari jarraituko zaio, hau da:

$$\left(\frac{\kappa}{\kappa_{\max}} \right) = \left(\frac{c}{c_{\max}} \right)^{x''} \cdot \exp \left[y'' \cdot (c - c_{\max})^2 - \frac{x''}{c_{\max}} \cdot (c - c_{\max}) \right] \quad (\text{IV.19})$$

$$\kappa_{\max} = (\kappa_{\max_{11}} + \kappa_{\max_{12}} \cdot T) + (\kappa_{\max_{21}} + \kappa_{\max_{22}} \cdot T) \cdot c_{\text{HF}} \quad (\text{IV.20})$$

$$c_{\max} = (c_{\max_{11}} + c_{\max_{12}} \cdot T) + (c_{\max_{21}} + c_{\max_{22}} \cdot T) \cdot c_{\text{HF}} \quad (\text{IV.21})$$

$$x = (x_{11} + x_{12} \cdot T) + (x_{21} + x_{22} \cdot T) \cdot c_{\text{HF}} \quad (\text{IV.22})$$

$$y = (y_{11} + y_{12} \cdot T) + (y_{21} + y_{22} \cdot T) \cdot c_{\text{HF}} \quad (\text{IV.23})$$

$$\begin{aligned} \kappa = & [(a_{111} + a_{112} \cdot T) + (a_{121} + a_{122} \cdot T) \cdot c_{\text{HF}}] \cdot c + [(a_{211} + a_{212} \cdot T) + (a_{221} + a_{222} \cdot T) \cdot c_{\text{HF}}] \cdot c^2 + \\ & + [(a_{311} + a_{312} \cdot T) + (a_{321} + a_{322} \cdot T) \cdot c_{\text{HF}}] \cdot c^3 + \dots + [(a_{n11} + a_{n12} \cdot T) + (a_{n21} + a_{n22} \cdot T) \cdot c_{\text{HF}}] \cdot c^n \end{aligned} \quad (\text{IV.24})$$

Kasu honetan, H_2SiF_6 -aren kontzentrazioa zero denean sistema ternarioa HF - H_2O sistema binario bihurtzen da. IV.19 eta IV.24 ekuazioek (0, 0) puntutik pasatzeko ezugarria dute, hau da, H_2SiF_6 -aren kontzentrazioa zero denean sistemak erakusten duen eroankortasuna zero izatera behartuta dago. Horrelako kasuetan HF -aren eroankortasuna adierazten duen batugaia (H_2SiF_6 -aren kontzentrazioarekiko independentea den terminoa) gehitu behar da ekuazio bietan. Broderick-ek [Broderick, 1962] HF ur-disoluzioen eroankortasunak neurtu zituen % 9tik % 48rako kontzentrazio-tartean. Kontzentrazio-tarte osoan eroankortasunaren kontzentrazioarekiko errepresentazioa (0, 0) puntutik pasatzen den zuzena da. Ondorioz, IV.19 eta IV.24 ekuazioei gehituko zaien termino independentea hurrengoa da:

$$\kappa_{c=0} = [(a_{021} + a_{022} \cdot T) \cdot c_{\text{HF}}] \quad (\text{IV.25})$$

Beste aldetik, Cairns-ek [Cairns, 1967] HF ur-disoluzioen eroankortasunaren gainean tenperaturak duen eragina aztertu zuen. Lanaren beste ondorioen artean, % 0tik % 50erako

kontzentrazio-tartean behintzat, sistema kimikoari dagokion tenperatura-koefizientea zerotik oso hurbil dagoela baieztatu zuen. IV.25 ekuazioa, beraz, IV.26 ekuazio sinpleago bihurtu daiteke:

$$\kappa_{c=0} = a_{021} \cdot c_{\text{HF}} \quad (\text{IV.26})$$

HF-H₂O sistema kimikoari dagokion % 0tik % 15erako kontzentrazio-tartean bibliografian aurkitutako (κ , c_{HF}) datuak [Pick, 1912; Fredenhagen, 1930; Broderick, 1962] IV.26 bezalako ekuaziora doitu dira NONLIN programaren laguntzaz. Datu bibliografiko eta kalkulaturakoen artean erroreak txikiak ekartzen dituen a_{021} parametroa hurrengoa da:

$$a_{021} = 12.788 \pm 0.071$$

Honen guztionen ondorioz, H₂SiF₆-HF-H₂O sistema ternarioaren (κ , c , c_{HF} , T) datuen aldakortasuna azaltzeko proposatzen diren bi ereduak ondorengo hauek dira:

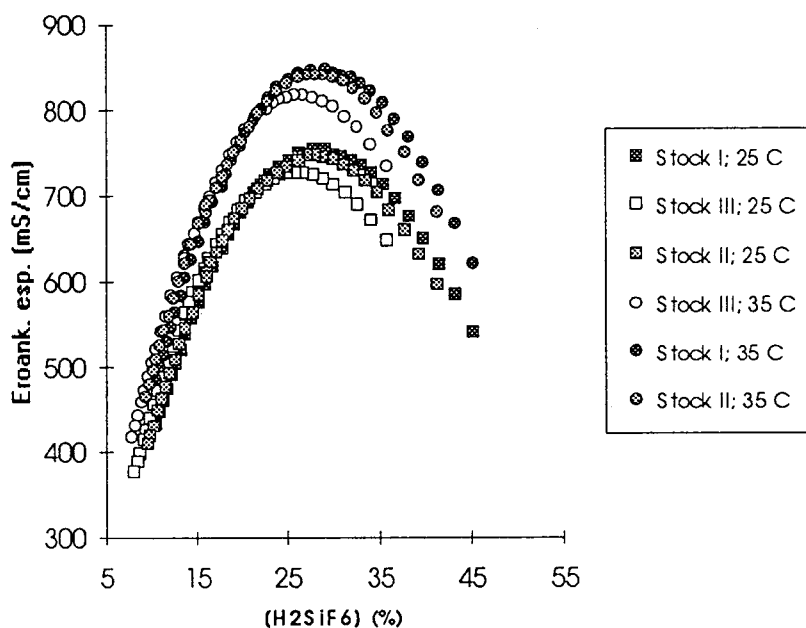
$$\kappa = 12.788 \cdot c_{\text{HF}} + \kappa_{\text{max}} \cdot \left(\frac{c}{c_{\text{max}}} \right)^x \cdot \exp \left[y \cdot (c - c_{\text{max}})^2 - \frac{x}{c_{\text{max}}} \cdot (c - c_{\text{max}})^2 \right] \quad (\text{IV.28})$$

$$\kappa = 12788c_{\text{HF}} + [(a_{11T} + a_{112}T) + (a_{12T} + a_{122}T) \cdot c_{\text{HF}}] \cdot c + [(a_{21T} + a_{212}T) + (a_{22T} + a_{222}T) \cdot c_{\text{HF}}] \cdot c^2 + [(a_{31T} + a_{312}T) + (a_{32T} + a_{322}T) \cdot c_{\text{HF}}] \cdot c^3 \quad (\text{IV.29})$$

IV.24 ekuaziotik IV.29 ekuaziora pasatzeko "n = 3" egin da. Aurreko atalean H₂SiF₆-H₂O sistema binarioaren (κ , c , T) datu esperimentalak H₂SiF₆-aren kontzentrazioarekiko 2. graduako polinomioaz azaldu dira. Oraingo honetan, askatasun-gradu bat gehiago eman zaion ereduari, lehenengo hurbilketa bezala, "t" eta " $\Delta\sigma^2$ " adierazle estadistikoaren azterketan oinarrituta dagoen prozedura (ik. IV.1.3. atala) erabiliko da kasu honetan ere, IV.28 eta IV.29 ekuazioen parametro

doigarri bakoitzaren benetazko pisu estadistikoa argitzeko. Tratamenduaren helburua IV.28 eta IV.29 ekuazioak baino eredu sinpleagoak (parametro doigarri gutxiagokoak) aurkitzea da.

IV.3.4. Emaitzak



IV.14. Irudia: H_2SiF_6 -HF- H_2O sistema kimikoa: konposizioa eta tenperaturarekiko eroankortasun esperimentala.

H_2SiF_6 eta HF nahasketen ur-disoluzioen eroankortasun-konportamendua IV.3.1 atalean azaldutako prozedurari jarraituz aztertu da esperimentalki. Lortutako (κ , c , c_{HF} , T) datu esperimentalak II eranskinean bildu dira. IV.14 irudian ikus daiteke datu esperimentalen errepresentazioa.

II eranskineko datu guztien aldi bereko tratamendua bete da IV.28 eta IV.29 ekuazioak erabilita. Datu esperimentalen doiketa errore absolutuak minimizatuz egin da NONLIN programaren laguntzaz, datu esperimental eta kalkulaturakoen arteko errorerik txikienak ekartzen dituzten parametro doigarrien sortak IV.15 taulan bildu direlarik. Parametro bakoitzari egokitu zaion "t" eta doiketa bakoitzaren " $\Delta\sigma^2$ " adierazle estadistikoak ere laburbiltzen ditu taula berak.

Alde batetik, ekuazio biei dagozkien " $\Delta\sigma^2$ " balioak onargarriak dira. Beste aldetik, parametro doigarri batzuen "t" adierazleak altuak diren bitartean, beste batzuenak baxuak dira. Honen ondorioz, eredu sinpleagoak lortzeko IV.1.3 atalean deskribatutako prozedurari ekin zaio, datuen aldakortasuna azaltzerakoan parametro bakoitzak duen pisu estadistikoa aztertuz. IV.28 ekuazioari dagokion prozesuaren laburpena IV.16 taulan ikus daiteke. Letra beltzez idatzitako zutabea da datu esperimentalak doitzeko aukeratu den Casteel-Amis ekuazioan oinarritutako eredurik sinpleena (IV.30 ekuazioa).

IV.15. Taula: H_2SiF_6 -HF- H_2O sistema kimikoa: datu esperimentalak hoberen doitzen dituzten parametroen sortak.

IV. 29 EKUAZIOA		IV. 28 EKUAZIOA	
a_{021}	12.788 ± 0.071 (180)	a_{021}	12.788 ± 0.071 (180)
a_{111}	34.4 ± 1.1 (31.7)	$\kappa_{\max 11}$	551.3 ± 3.6 (141)
a_{112}	0.622 ± 0.035 (17.6)	$\kappa_{\max 12}$	9.71 ± 0.12 (82.1)
a_{121}	-0.430 ± 0.356 (-1.21)	$\kappa_{\max 21}$	-14.07 ± 0.66 (-21.2)
a_{122}	$(8.8 \pm 11.6) \cdot 10^{-3}$ (0.76)	$\kappa_{\max 22}$	$(-7.78 \pm 2.16) \cdot 10^{-2}$ (-3.60)
a_{211}	-0.507 ± 0.080 (-6.32)	$c_{\max 11}$	27.42 ± 0.22 (125)
a_{212}	$(1.11 \pm 0.26) \cdot 10^{-2}$ (-4.26)	$c_{\max 12}$	$(4.66 \pm 0.70) \cdot 10^{-2}$ (6.67)
a_{221}	$(1.12 \pm 2.52) \cdot 10^{-2}$ (-0.44)	$c_{\max 21}$	-0.248 ± 0.056 (-4.40)
a_{222}	$(-6.31 \pm 8.17) \cdot 10^{-4}$ (-0.77)	$c_{\max 22}$	$(8.87 \pm 17.97) \cdot 10^{-4}$ (0.49)
a_{311}	$(-2.18 \pm 1.41) \cdot 10^{-3}$ (-1.55)	x_{11}	1.09 ± 0.16 (6.71)
a_{312}	$(3.30 \pm 4.57) \cdot 10^{-5}$ (0.72)	x_{12}	$(-1.04 \pm 0.52) \cdot 10^{-2}$ (-2.01)
a_{321}	$(2.63 \pm 4.36) \cdot 10^{-4}$ (0.60)	x_{21}	$(-3.56 \pm 55.93) \cdot 10^{-3}$ (-0.06)
a_{322}	$(9.56 \pm 14.2) \cdot 10^{-6}$ (0.68)	x_{22}	$(-5.26 \pm 17.82) \cdot 10^{-4}$ (-0.30)
		y_{11}	$(-6.23 \pm 1.50) \cdot 10^{-4}$ (-4.15)
		y_{12}	$(-6.01 \pm 4.79) \cdot 10^{-6}$ (-1.25)
		y_{21}	$(-1.36 \pm 4.94) \cdot 10^{-5}$ (-0.28)
		y_{22}	$(6.24 \pm 157.08) \cdot 10^{-6}$ (0.04)
$\Delta\sigma^2$	99.87	$\Delta\sigma^2$	99.94

$$\kappa = 12.788 \cdot c_{HF} + \kappa_{\max} \left(\frac{c}{c_{\max}} \right)^{x_{11}} \cdot \exp \left[y_{11} (c - c_{\max})^2 - \frac{x_{11}}{c_{\max}} (c - c_{\max})^2 \right] \quad (IV.30)$$

$$\kappa_{\max} = (\kappa_{\max_{11}} + \kappa_{\max_{12}} \cdot T) + \kappa_{\max_{21}} \cdot c_{HF} \quad (IV.31)$$

$$c_{\max} = c_{\max_{11}} + c_{\max_{12}} \cdot c_{HF} \quad (IV.32)$$

Prozedura antzekoaren ondorioz, hautatu den ekuazio polinomikoa IV.33 ekuazioa da:

$$\kappa = 12.788 \cdot c_{HF} + [(a_{111} + a_{112} \cdot T) + a_{122} \cdot T \cdot c_{HF}] \cdot c + [a_{211} + a_{212} \cdot T] \cdot c^2 \quad (IV.33)$$

$$\begin{aligned} \text{non} \quad a_{111} &= 35.72 \pm 0.29 \\ a_{112} &= 0.6041 \pm 0.0095 \\ a_{121} &= -0.5532 \pm 0.0044 \\ a_{211} &= -0.6176 \pm 0.0097 \\ a_{212} &= (-9.58 \pm 0.32) \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

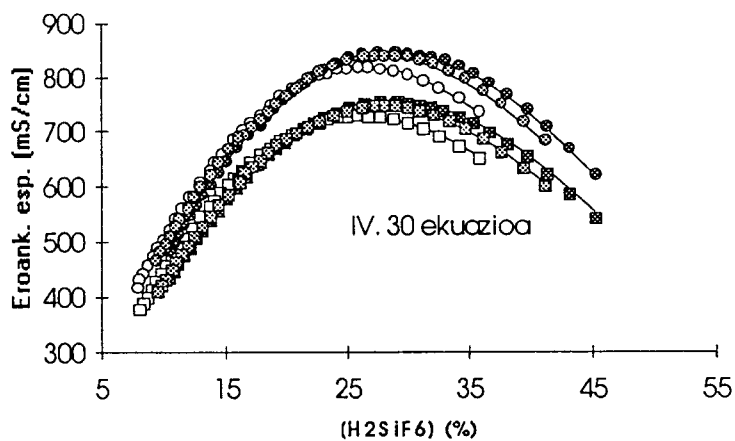
Datuen aldakortasuna azaltzeko, hurrenez hurren, 8 eta 6 parametro doigarri baino ez dituzten IV.30 eta IV.33 ekuazioen bitartez kalkulaturako eroankortasunak datu esperimentalekin batera irudikatu dira IV.15 irudian. Errore erlatiboen sakabanaketak ere, irudi berdinean ikus daitezke.

IV.16. Taula: H_2SiF_6 -HF- H_2O sistema kimikoaren datu esperimentalen tratamendua Casteel-Amis ekuazio aldatuaz
(IV.28 ekuazioaz): "t" adierazle estatistikoa oinarritutako analisia.

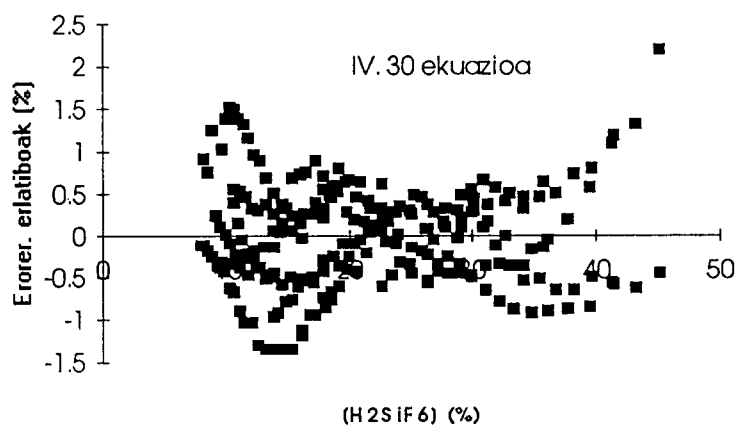
H_2SiF_6 - HF - H_2O												
IV.18 EKUAZIOA												
a_{021}	12.788 (180)	12.788 (180)	12.788 (180)	12.788 (180)	12.788 (180)	12.788 (180)	12.788 (180)	12.788 (180)	12.788 (180)	12.788 (180)	12.788 (180)	12.788 (180)
K_{max11}	551.3 (141)	511.3 (145)	511.3 (149)	511.4 (152)	512.3 (152)	516.2 (181)	523.2 (278)	516.7 (263)	522.1±1.88 (278)	516.7 (263)	522.1±1.88 (278)	516.7 (263)
K_{max12}	9.71 (82.1)	9.71 (83.3)	9.71 (90.9)	9.71 (90.9)	9.68 (90.9)	9.56 (100)	9.30 (154)	9.52 (154)	9.34±0.06 (159)	9.52 (154)	9.34±0.06 (159)	9.52 (154)
K_{max21}	-14.07 (-21.2)	-14.08 (22.7)	-14.05 (25.6)	-14.10 (25.6)	-14.39 (27.8)	-14.70 (29.4)	-16.30 (185)	-16.30 (164)	-16.31±0.11 (152)	-16.30 (164)	-16.31±0.11 (152)	-16.30 (164)
K_{max22}	-7.78·10 ⁻² (-3.60)	7.74·10 ⁻² (3.88)	-7.83·10 ⁻² (4.44)	-7.69·10 ⁻² (4.39)	-6.94·10 ⁻² (4.10)	-5.94·10 ⁻² (3.62)	---	---	---	---	---	---
C_{max11}	27.42 (125)	27.42 (143)	27.43 (143)	27.33 (200)	27.35 (200)	27.48 (200)	27.58 (213)	28.32 (270)	28.93±0.04 (769)	28.32 (270)	28.93±0.04 (769)	28.32 (270)
C_{max12}	4.66·10 ⁻² (6.67)	4.64·10 ⁻² (7.35)	1.1·10 ⁻¹ (7.75)	4.95·10 ⁻² (11.2)	4.95·10 ⁻² (11.2)	4.52·10 ⁻² (11.5)	4.33·10 ⁻² (10.6)	1.96·10 ⁻² (6.06)	---	1.96·10 ⁻² (6.06)	---	---
C_{max21}	-0.248 (-4.40)	-0.250 (5.75)	-0.252 (6.85)	-0.223 (27.9)	-0.229 (33.3)	-0.230 (33.3)	-0.242 (40.0)	-0.242 (35.7)	-0.242±0.0074 (33.3)	-0.242 (35.7)	-0.242±0.0074 (33.3)	-0.242 (35.7)

IV.16. Taula: jarraipena

$c_{\max 22}$	$8.87 \cdot 10^{-4}$ (0.49)	$9.33 \cdot 10^{-4}$ (0.68)	$9.93 \cdot 10^{-4}$ (0.81)	---	---	---	---	---	---
x_{11}	1.09 (6.71)	1.09 (11.5)	1.082 (12.5)	1.085 (12.7)	1.085 (12.5)	0.911 (33.3)	0.918 (32.3)	0.717 (43.5)	0.717 ± 0.018 (40.0)
x_{12}	$-1.04 \cdot 10^{-2}$ (-2.01)	$-1.02 \cdot 10^{-2}$ (3.50)	$-1.01 \cdot 10^{-2}$ (3.62)	$-1.04 \cdot 10^{-2}$ (3.73)	$-1.12 \cdot 10^{-2}$ (4.08)	$-5.63 \cdot 10^{-3}$ (7.25)	$-6.41 \cdot 10^{-3}$ (8.06)	---	---
x_{21}	$-3.56 \cdot 10^{-3}$ (-0.06)	$-1.42 \cdot 10^{-3}$ (0.09)	---	---	---	---	---	---	---
x_{22}	$-5.26 \cdot 10^{-4}$ (-0.30)	$-5.95 \cdot 10^{-4}$ (1.50)	$-6.25 \cdot 10^{-4}$ (2.67)	$-5.59 \cdot 10^{-4}$ (2.53)	$-2.28 \cdot 10^{-4}$ (3.64)	$-2.29 \cdot 10^{-4}$ (3.62)	---	---	---
y_{11}	$-6.23 \cdot 10^{-4}$ (-4.15)	$6.29 \cdot 10^{-4}$ (7.04)	$-6.29 \cdot 10^{-4}$ (7.14)	$-6.35 \cdot 10^{-4}$ (7.19)	$-6.57 \cdot 10^{-4}$ (7.58)	$-8.40 \cdot 10^{-4}$ (62.5)	$-8.39 \cdot 10^{-4}$ (58.8)	$-8.40 \cdot 10^{-4}$ (52.6)	$(-8.40 \pm 0.18) \cdot 10^{-4}$ (47.6)
y_{12}	$-6.01 \cdot 10^{-6}$ (-1.25)	$-5.85 \cdot 10^{-6}$ (2.12)	$-5.85 \cdot 10^{-6}$ (2.12)	$-5.79 \cdot 10^{-6}$ (2.10)	$-5.85 \cdot 10^{-6}$ (2.12)	---	---	---	---
y_{21}	$-1.36 \cdot 10^{-5}$ (-0.28)	$-1.17 \cdot 10^{-5}$ (1.49)	$-1.12 \cdot 10^{-5}$ (1.75)	$-9.57 \cdot 10^{-6}$ (1.56)	---	---	---	---	---
y_{22}	$6.24 \cdot 10^{-6}$ (0.04)	---	---	---	---	---	---	---	---
$\Delta \sigma^2$	99.94	99.94	99.94	99.94	99.94	99.94	99.94	99.92	99.90

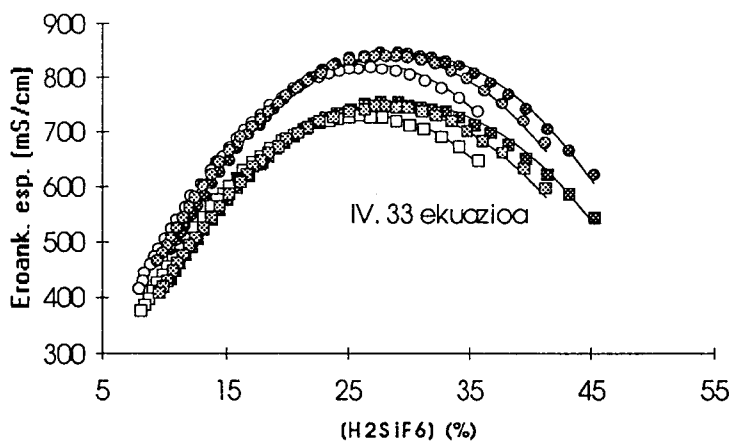


(a)

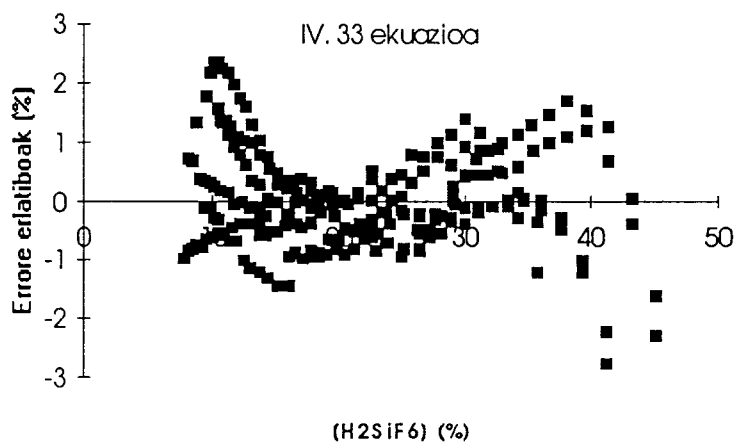


(b)

IV.15. Irudia: $\text{H}_2\text{SiF}_6\text{-HF-H}_2\text{O}$ sistema kimikoa: datu esperimental (puntuak) eta kalkulaturakoen (lerroak) arteko gonbaraketa eta errore erlatiboen sakabanaketa: (a-b) Casteel-Amis ekuazio aldatua; (c-d) ekuazio polinomikoa.



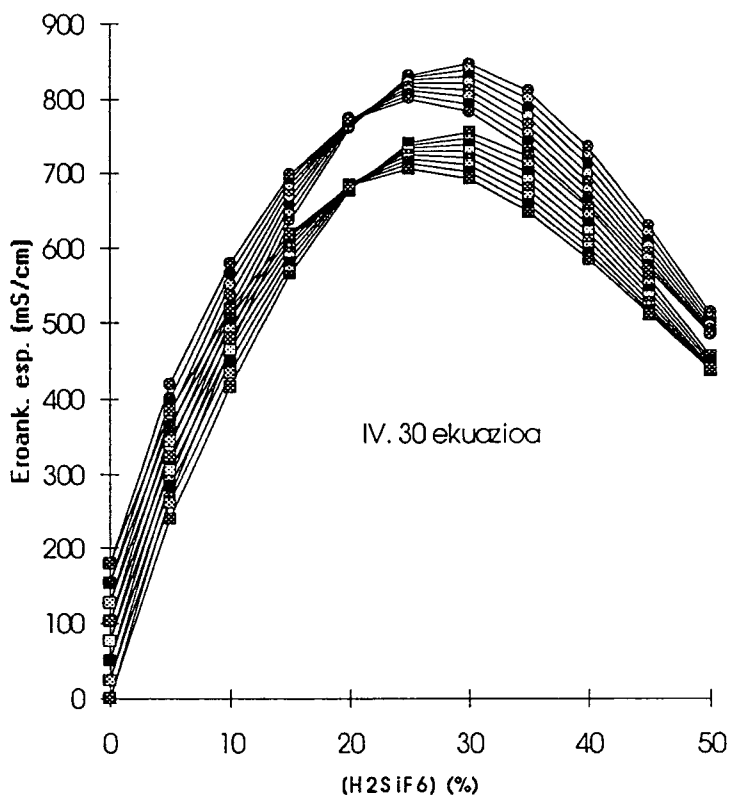
(c)



(d)

IV.16. Irudia: jarraipena.

IV.30 ekuazioaren bitartez 25°C eta 35°C-tan interpolatutako (κ , c , c_{HF}) datuak IV.16 irudian errepresentatu dira, IV.33 ekuazioak ematen duen emaitza oso antzekoa delarik.



IV.16. Irudia: H_2SiF_6 - HF - H_2O sistema kimikoa: proposatutako Casteel-Amis ekuazio aldatuaren bidezko eroankortasunaren interpolazioa 25° C (laukiak) eta 35° C-tan (zirkuluak).

IV.4.: Ondorioak.

Atal honetan hainbat sistema elektrolitiko kontzentratuen kontzentrazio eta tenperaturarekiko eroankortasuna esperimentalki neurtu da, III.2 atalean deskribaturiko sistema automatizatua erabiliz. Elektrolito-disoluzioen (κ , c, T) datuak sortzeko sistema esperimentalak duen erabilgarritasuna, beraz, konprobatu da. Segitutako lan-prozedura, beste aldetik, beste sistema kimikoen eroankortasun-azterketarako eredu bezala har daiteke.

Sistema elektrolitiko kontzentratuen kontzentrazio eta tenperaturarekiko eroankortasunaren neurketa sistematiko, fidagarria eta zehatza egiteko oinarriak jarri dira. Alde batetik, neurketa esperimentala laborategian egiteko herraminta azkarra eta garbia garatu da eta, beste aldetik, lan-prozedura egokia deskribatu da.

Aztertutako sistema kimikoen eroankortasun-daturik, ikertutako kontzentrazioaren eta tenperaturaren tarteetan behintzat, ez da inoiz argitaratu, emaitzen gonbaraketa galerazi duena. Esperimentalki sortutako datuak, datu berriak direnen aldetik, Tesi honen ekarpen garrantzitsutzat har daitezke.

HBF_4 (IV.1 irudia), H_2SiF_6 (IV.2 irudia) eta H_2TiF_6 (IV.3 irudia) ur-disoluzioen tenperatura desberdinetako " κ vs. c" irudikapenek elektrolito-disoluzioen artean orokorra den joera erakusten dute: i) eroankortasunaren maximo baten agerpena kontzentrazio ertainetan, ii) maximoaren kontzentrazio altuagotarako lerraketa tenperaturaren igoerarekin eta iii) tenperaturaren igoerak eroankortasunaren igoera ekartzen du.

Aztertutako sistema kimiko bakoitzaren kasuan sortutako (κ , c, T) datuen aldakortasuna azaltzeko eredu enpiriko egokiak proposatu dira. Eredu enpiriko bakoitzak eroankortasunaren

zehaztasun handiko interpolazioa ahalbideratzen du ikertutako kontzentrazio eta tenperaturaren tarte osoetan (ik. IV.11 taula). Sistema elektrolitikoaren (κ , c , T) datuak doitzeko bibliografian topatutako eredu enpiriko banakak [Fedotov, 1971; Maksimova, 1974; Török, 1993] parametro asko duten oso ekuazio konplikatuak dira. Lan honetan HBF_4 , H_2SiF_6 eta H_2TiF_6 ur-sistema kimikoen eroankortasun-datuak tratatzeko erabili diren ekuazioak, alde batetik, egitura sinpleduak dira eta, beste aldetik, 4-6 parametro doigarri baino ez dute.

Datu esperimentalen tratamenduan, aztertutako hiru sistema kimikotan amankomunak diren ezaugarri batzuen behaketak aplikazio orokorreko eredu enpiriko baten proposamena ekarri du, elektrolito-disoluzioaren (κ , c , T) datuen kalitate handiko doiketa ahalbideratzen duena. Proposatutako eredu (IV.11 ekuazioa) aplikazio orokorrekoa dela baieztatu daiteke, bere baliogarritasuna 20 elektrolitoren ur-sistematan konprobatu ondoren (ik. IV.13 taula). Ezaugarri hauek erreferenziatzen den lehen eredu da.

Disoluzio baten konposizioa eroankortasunaren bidez kontrolatu nahi bada, adibidez, garatutako eredu enpirikoa oso lagungarri izan daiteke: ekoizpen-prozesu industrialetan, jeneralean, tenperatura ez da konstante mantentzen. Tenperaturak, baina, izugarritzko eragina dauka eroankortasunaren gainean. Tenperaturaren eragina kuantifikatzeko ekuazio egokiaren faltan, hurrengo da hedatuen dagoen prozedura [Shaw, 1982]: erreaktore barruango disoluzioa etengabe pasaratzen da zirkuitu itxi batetik, tenperatura finko batetan termostatzatuta dagoena. Tenperatura konstantetan mantentzen den disoluzioaren eroankortasuna da neurtzen dena. Tenperaturaren efektua zuzentzeko ahalbideratzen duen IV.11 ekuazioak eroankortasunaren neurketa zuzena posible egiten du erreaktorean bertan, prozesuaren diseinua askoz sinplifikatzen duena.

Fluorrezko eratorrien industrian askotan erabiltzen dira HBF_4 , H_2SiF_6 eta H_2TiF_6 bezalako azidoak. Euren disoluzioaren kontzentrazioa eroankortasunaren neurketaren bidez

kontrolatu nahi bada, eroankortasunaren maximoaren agerpena arazo bat da, eroankortasun berdinari bi kontzentrazio desberdin egokitzen baitzaizkio. Horrelako kasuetan, eroankortasunaz aparte, beste parametro gehigarri bat erabiltzea da irtenbiderik errezena. Hiru azido hauen kasuan kontzentrazioarekiko menpekotasun zuzena erakusten duen dentsitatea izan daiteke parametro gehigarririk egokiena.

Eroankortasun maximoaren kokapenak, beraz, itzelezko garrantzia dauka eroankortasunaren neurketan oinarritutako kontrol-prozedura diseinatzekoan. Zentzu honetan, elektrolito bakarreko disoluzioen κ vs. c irudikapenean maximoaren kokapena estimatzeko lagungarri izan daitezkeen hainbat behaketa enpiriko aurkeztu dira, halaber, IV atal honetan (ik. IV.13 irudia).

$\text{H}_2\text{SiF}_6\text{-HF-H}_2\text{O}$ sistema ternarioari dagokionez, (κ , $c_{\text{H}_2\text{SiF}_6}$, c_{HF} , T) datu esperimentalak sortu dira esperimentalki laborategian eta euren aldakortasuna azaltzeko bi eredu enpiriko desberdin aurkeztu dira (IV.30 eta 33 ekuazioak). IV.30 eta IV.33 ekuazioetan HF-aren kontzentrazioa zero egiten bada, $\text{H}_2\text{SiF}_6\text{-H}_2\text{O}$ sistema binarioaren kontzentrazioarekiko eta tenperaturarekiko eroankortasunaren aldakortasuna deskribatzen duten hurrengo bi ekuazioak lor daitezke:

$$\frac{\kappa}{\kappa_{\max}} = \left(\frac{c}{c_{\max_{11}}} \right)^{x_{11}} \cdot \exp \left[y_{11} \cdot (c - c_{\max_{11}})^2 - \frac{x_{11}}{c_{\max_{11}}} \cdot (c - c_{\max_{11}})^2 \right] \quad (\text{IV.34})$$

$$\kappa_{\max} = \kappa_{\max_{11}} + \kappa_{\max_{12}} \cdot T \quad (\text{IV.35})$$

$$\kappa = [a_{111} + a_{112} \cdot T] \cdot c + [a_{211} + a_{212} \cdot T] \cdot c^2 \quad (\text{IV.36})$$

Sistema binarioak aztertzerakoan H_2SiF_6 ur-disoluzioen kontzentrazioarekiko eta tenperaturarekiko eroankortasuna azaltzeko IV.34 eta IV.36 ekuazioen antzekoak diren hurrengo adierazpenak proposatu dira (ik. IV.11 taula):

$$\frac{\kappa}{\kappa_{\max}} = \left(\frac{c}{c_{\max_1}} \right)^{x_1} \cdot \exp \left[y_1 \cdot (c - c_{\max_1})^2 - \frac{x_1}{c_{\max_1}} \cdot (c - c_{\max_1})^2 \right] \quad (\text{IV.37})$$

$$\kappa'_{\max} = \kappa_{\max_1} + \kappa_{\max_2} \cdot T \quad (\text{IV.38})$$

$$\kappa = [a_{11} + a_{12} \cdot T] \cdot c + [a_{21} + a_{22} \cdot T] \cdot c^2 \quad (\text{IV.39})$$

IV.34 eta IV.36 ekuazioen parametro doigarriak H_2SiF_6 -HF- H_2O sistema ternarioaren datu esperimentalak aztertzerakoan kalkulatu dira. IV.37 eta IV.39 ekuazioenak, berriz, H_2SiF_6 - H_2O sistema kimikoaren datuak doituz estimatu dira. IV.17 taulan ikus ahal daitekenez, ekuazioen arteko parametro baliokideak, gehien erabiltzen den % 95eko gonfidantza-mailaz ($\pm 3 \sigma(x)$), berdinak direla baieztatu daiteke. H_2SiF_6 ur-sistema kimikoaren azterketan, beraz, bide desberdinetatik lortutako emaitzak bat datoz, erabilitako lan-prozedura orokorraren egokitasuna, nolabait, baieztatuz.

H_2SiF_6 -HF- H_2O sistema ternarioaren eroankortasunaren konposizioarekiko menpekotasuna IV.16 irudian ikus daiteke aztertutako bi tenperatura desberdinetan. H_2SiF_6 ur-disoluzioetan HF-aren gehiketak duen efektua hurrengoa da: kontzentrazio batetik behera HF-aren gehiketak eroankortasunaren igoera ekartzen du. Kontzentrazio horretatik gora, ordez, efektua kontrakoa da, hots, HF-aren kontzentrazio hazkorrak eroankortasunaren jaitsiera ekartzen du. Tenperatura bakoitzean, beraz, H_2SiF_6 -aren kontzentrazio jakin batetan

eroankortasuna berdina da, HF-aren kontzentrazioa edozein izanda ere. Eroankortasun berdineko puntu horrek eskuinerantzako lerraketa erakusten du tenperaturaren igoerarekin.

IV.17. Taula: H_2SiF_6 - H_2O sistema kimikoaren azterketa: bi bide desberdinetatik hasita lortutako emaitzen gonbaraketa.

IV.37 ekuazioa		IV.34 ekuazioa	
$\kappa_{\max 1}$	519.10 ± 0.74 (521.32-516.88)	$\kappa_{\max 11}$	522.1 ± 1.88 (527.64-516.46)
$\kappa_{\max 2}$	9.447 ± 0.023 (9.516-9.378)	$\kappa_{\max 12}$	9.34 ± 0.06 (9.52-9.16)
$c_{\max 1}$	29.093 ± 0.023 (29.162-29.024)	$c_{\max 11}$	28.93 ± 0.04 (29.05-28.81)
x_1	0.608 ± 0.017 (0.659-0.557)	x_{11}	0.717 ± 0.018 (0.771-0.663)
y_1	$(-9.06 \pm 0.14) \cdot 10^{-4}$ $-(8.624-9.48) \cdot 10^{-4}$	y_{11}	$(-8.40 \pm 0.18) \cdot 10^{-4}$ $-(7.86-8.94) \cdot 10^{-4}$
IV.39 ekuazioa		IV.36 ekuazioa	
a_{11}	35.222 ± 0.100 (35.522-34.922)	a_{111}	35.72 ± 0.29 (36.59-34.82)
a_{12}	0.6247 ± 0.031 (0.6340-0.6154)	a_{112}	0.6041 ± 0.0095 (0.6326-0.5756)
a_{21}	-0.5998 ± 0.0030 $-(0.5908-0.6088)$	a_{211}	-0.6176 ± 0.0097 $-(0.5885-0.6467)$
a_{22}	$(-1.0346 \pm 0.0094) \cdot 10^{-2}$ $-(1.0064-1.0628) \cdot 10^{-2}$	a_{212}	$(-9.58 \pm 0.32) \cdot 10^{-3}$ $-(8.62-10.54) \cdot 10^{-3}$

Dagoeneko esan den bezala HF eta H_2SiF_6 -aren arteko ur-nahasketak fluorrezko eratorrien ekoizpenerako industrian askotan agertzen dira hainbat prozesuren azpiproduktu bezala. Horrelako disoluzioen tratamenduan, bi azidoak elkarren artean bereizten dira lehengai bezala berrerabiltzeko asmoz. Horrelako tratamenduen kontrolak azido bakoitzaren kontzentrazioaren monitorizazio jarraia eskatzen du. IV atalean aurkeztu diren H_2SiF_6 -HF- H_2O sistema

elektrolitikoaren konposizioarekiko eroankortasunaren portaera ikusita, ez du ematen eroankortasunaren neurketan oinarritutako kontrol-diseinaketak arrakastatsu ateratzeko posibilitate larregirik daukanik. Alde batetik, maximoaren presentziak beste parametro bat erabiltzea behartuko luke. Beste aldetik, HF-aren kontzentrazioaren aldaketaren ondorioz eroankortasunean nabaritzen den aldaketa baxuegia da HF-aren kontzentrazioa beharrezkoa izango litzatekeen prezisioz kalkulatu ahal izateko.

BIBLIOGRAFIA

- Barthel, J.; Wachter, R.; Gores, H.-J. *Temperature Dependence of Conductance of Electrolytes in Nonaqueous Solutions*, in *Modern Aspects of Electrochemistry* (Conway, B.E.; Bockris, J.O'M., Ed.), **1979a**, 13, 1, 1-79.
- Barthel, J.; Gores, H.J.; Schmeer, G. *The Temperature Dependence of Properties of Electrolyte Solutions*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **1979b**, 83, 252-257.
- Barthel, J. *Transport Properties of Electrolytes from Infinite Dilution to Saturation*. Pure Appl. Chem. **1985a**, 57, 355-367.
- Barthel, J.; Gores, H.J. *Data on Transport Properties of Electrolyte Solutions for Applied Research and Technology*. Pure Appl. Chem. **1985b**, 57, 1071-1082.
- Booth, H.S.; Martin D.R. *Boron Trifluoride and Its Derivatives*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1949**.
- Broderik, S.J. *Conductivity of Hydrofluoric Acid Solutions and the Effect of the impurities, Sulfurous and Hydrofluosilicic Acids*. J. Chem. Eng. Data. **1962**, 7, 55-57.
- Cairns, E.J. *Some Physicochemical Properties of Aqueous Fluoride- and Cesium-Containing Electrolytes*. Electrochem. Tech. **1967**, 5, 8-12.
- Christian, A. W. *Hydrolysis of Fluoroboric Acid in Aqueous Solution*. J. Am. Chem. Soc. **1948**, 70, 1209-1215.
- Derivados del Flúor, S.A. *Komunikazio pertsonala*, **1995**.
- Fedotov, N.V.; Maksimova, I.N. *Viscosity, Density and Conductivity of Nickel Sulfate Solutions at Elevated Temperatures*. J. Appl. Chem. USSR **1971**, 44, 2019-2022.
- Fredenhagen, K.; Cadenbach, G.; Z. Physik. Chem., **1930**, 146, 257.
- Gores, H.J.; Barthel, J. *Conductance of Salts at Moderate and High Concentrations in Propylene Carbonate - Dimethoxyethane Mixtures at Temperatures from -45°C to 25°C*. J. Solution Chem. **1980**, 9, 939-954.

- Haase, R.; Sauermann, P.F.; Dücker, K.H. *Leitfähigkeiten Konzentrierter Elektrolytlösungen, II. Salpetersäure*. Z. Physik. Chem. Neue Folge, **1965a**, 46, 129-139.
- Haase, R.; Sauermann, P.F.; Dücker, K.H. *Leitfähigkeiten Konzentrierter Elektrolytlösungen, III. Überchlorsäure und Lithiumperchlorat*. Z. Physik. Chem. Neue Folge, **1965b**, 46, 140-159.
- Haase, R.; Sauermann, P.F.; Dücker, K.H. *Leitfähigkeiten Konzentrierter Elektrolytlösungen, IV. Halogenwasserstoffsäuren*. Z. Physik. Chem. Neue Folge, **1965c**, 47, 224-245.
- Haase, R.; Sauermann, P.F.; Dücker, K.H. *Leitfähigkeiten Konzentrierter Elektrolytlösungen, V. Schwefelsäure*. Z. Physik. Chem. Neue Folge, **1966**, 48, 206-212.
- Horvath, A.L. *Handbook of Electrolyte Solutions. Physical Properties, Estimation and Correlation Methods*; Ellis Horwood Limited: Chichester, **1985**.
- Isono, T. *Density, Viscosity and Electrolytic Conductivity of Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions at Several Temperatures. Alkaline-earth chlorides, LaCl_3 , Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaBr , KNO_3 , KBr and $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$* . J. Chem. Eng. Data, **1984**, 29, 45-52.
- Ivanov, A.I.; Valyashko, V.M.; Russ. J. Phys. Chem. **1976**, 50, 333.
- Jasinski, R. *Advances of Electrochemistry and Electrochemical Engineering* (Ed. Delahay, P. & Tobias, Ch. W.); Wiley: New York, **1971**.
- Kilpatrick, M.; Luborsky, F.E. *The Dissociation of Fluoroborate Ion in Anhydrous Hydrofluoric Acid*. J. Am. Chem. Soc. **1954**, 76, 5863-5868.
- Maksimova, I.N.; Sergeev, S.V. ; J. Appl. Chem. USSR **1974**, 47, 1712-1714.
- Mattison, J.M. *Preparation of Hydrofluoric, Hydrochloric and Nitric Acids at Ultralow Lead Levels*. Anal. Chem. **1972**, 44, 1715-1716.
- Molenat, J.; *Systematic Study of the Conductivity of the Concentrated Solutions of Alkali Halides at 25°C*. J. Chim. Phys. **1969**, 66, 825-833.
- Munter, A.J.; Aepli, B.; Cossatz, T.; Ind. Eng. Chem. **1947**, 39, 427-?.
- Pick, H.; Nerst Festschrift, **1912**, 377 orr.

- Ryss, J.G. *The Chemistry of Fluorine and Its Inorganic Compounds*; State Publishing House for Scientific, Technical and Chemical Literature: Moscow, **1956**.
- Shaw, R.; Light, T.S. *On-line Analysis of Oleum Using Electrodeless Conductivity*. ISA Trans., **1982**, 21, 63-70.
- Sherrod, P.H. NONLIN: *Nonlinear Regression Analysis Program*. Copyright (c) **1992-1994** by Sherrod, P.H.
- Standen, A. (Ed.). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edition; Wiley-Interscience: New York, **1980**.
- Török, T.I.; Rard, J.A.; Miller, D.G. *Viscosities, Electrolytic Conductivities and Volumetric Properties of HCl-MCl_x-H₂O as a Function of Temperature up to High Molal Ionic Strengths*. Fluid Phase Eq. **1993**, 88, 263-275.
- Valyashko, V.M.; Ivanov, A.A. *Electrical Conductivity of Concentrated Solutions of Alkali Metal Sulphates at Temperatures up to 75°C*. Russ. J. Inorg. Chem. **1974a**, 19, 1628.

GARAPEN TEORIKOA

V: ELEKTROLITO-DISOLUZIOEN EROANKORTASUNA
ESTIMATZEKO MODELAKETA KIMIKOAN OINARRITUTAKO
EREDU FISIKO-KIMIKO BATEN GARAPENA

Dagoeneko aipatua izan denez, prozesu industrial baten eroankortasunaren bidezko kontrolaren posibilitateak arakatzeko, prozesuaren oinarria den sistema kimikoaren konportamendu konduktimetrikoari buruzko informazioa beharrezkoa da. Helburu horrekin aurreko atalean lau sistema elektrolitiko desberdin konposizio eta tenperaturarekiko eroankortasunak esperimentalki neurtu dira. (κ , c, T) motako datuen laborateriango sorrerak, nahiz eta sistema automatizaturik erabili, denbora asko behar duen prozedura esperimentalak eskatzen du.

Intereseko kontzentrazio eta tenperaturaren tartetan eroankortasunaren interpolazioa ahalbideratzen duten eredu enpirikoak proposatu dira, halaber, aztertutako sistema kimiko bakoitzarako. Mota honetako ereduak, azken finean, datu esperimentalak doitzeko ekuazio matematikoak baino ez dira eta, zentzu horretan, bi arazo nagusi aurkezten dituzte:

- Aztertu nahi den sistema kimiko bakoitzari dagokion ereduaren parametro doigarrien sortarik egokiena kalkulatzeko, eroankortasunaren datu esperimentalak aldeztu aurretik ezagutu behar dira. Zaila da elektrolito-disoluzio kontzentratuei dagozkien (κ , c, T) motako datuen sorta errepresentatiboak bibliografian aurkitzea. Beraz, jeneralean, datuak laborategian sortu behar dira prozedura esperimental luze baten ondorioz.
- Sistema kimikoak gero eta aldagai (tenperatura, elektrolito berrien presentzia) gehiago, orduan eta parametro doigarri anitzago behar izango ditu ereduak datu esperimentalen aldakortasuna azaldu ahal izateko. Elektrolito bakarreko disoluzioen kasuan

(adibiderik sinpleena dena) aplikagarria den Casteel-Amis ekuazioak lau parametro doitari ditu. Tenperaturaren eragina gehitu zaio ekuazioari aurreko atalean, aplikazio orokorreko sei parametro doitarrizko ereduak lortu delarik. $\text{H}_2\text{SiF}_6\text{-HF-H}_2\text{O}$ sistema ternarioaren (κ , $c_{\text{H}_2\text{SiF}_6}$, c_{HF} , T) datu esperimentalen aldakortasuna azaltzeko, berriz, Casteel-Amis ekuazioan oinarritutako zortzi parametro doitarrizko ekuazio matematikoa proposatu behar izan da.

Industrian, gehienetan erabiltzen diren elektrolito-disoluzioak bi edo elektrolito gehiagoko nahasketak izaten dira. Horrelako sistema kimikoen konposizio eta tenperaturarekiko eroankortasuna eredu enpiriko baten bidez adierazteko, parametro doitari askodun ekuazioa behar da. Gainera, parametro doitariak kalkulatzeko beharrezkoak diren datuen neurketa esperimentalak gero eta laborategiko prozedura luzeagoak eskatuko ditu, prozedura honen diseinaketan gero eta aldagai gehiago kontutan hartu behar direlako.

Gainera, industri prozesu baten oinarria den sistema kimikoaren eroankortasun-portaeraren azterketa prozesu industrial hori eroankortasunaren neurketaren bidez kontrolagarria denentz argitzeko lehen urratsa baino ez da. Hain prozedura luzea aurrera eramanez, sistema kimikoaren konportamendu konduktimetrikoaren azterketaren ondorioz, prozesu industrial hori kontrolatzeko eroankortasuna proposa ez dela erabaki daiteke.

Askoz zentzuzkoago ematen du lehenengo hurbilketa batean, inolako neurketa esperimentalik eskatzen ez duen harraminta bat erabiltzea prozesu industrialaren oinarria den sistema kimikoaren portaera konduktimetrikoa *estimatzeko*. Estimazio horren arabera erabakiko da gero, sistema kimikoaren eroankortasuna esperimentalki aztertzeak merezi duen ala ez. Hau da, *modu erraz erabiliz egindako lehen estimazioaren arabera defini daitezke prozesu industrial jakin baten eroankortasunaren bidezko kontrolaren "a priori"-zko posibilitateak*. Horrek emango du irizpidea luzea den laborategiko esperimentazioa gomendatzeko edo desestimatzeko.

Hau guztiau kontutan hartuta, sistema elektrolitiko konplikatu eta kontzentratuen eroankortasun-konportamendua, aldeztu aurretik inolako neurketa esperimenterik egin behar izan gabe, estimatzeko eredu bat edukitzea oso interesgarria izango litzatekeela ondorioztatu daiteke.

Eroankortasuna estimatu behar bada, parametro doigarriak gabeko eredu teorikoa erabili behar da. Eredu honek sistema kimikoa bere osotasunean hartu behar du aintzakotzat, sistemaren konplikotasunak ere duen konplikotasuna ekar ez dezan. Hau da, *sistema kimikoaren ezaugarri fisiko-kimikotako oinarritutako eredu teorikoa behar da.*

Garbi dago orain arte datu esperimenterak doitzeko erabili izan diren analisi matematikotako oinarritutako eredu enpirikoei deskribatutako ezaugarriak betetzen ez dituztela. Elektrolito-disoluzioen eroankortasunak kontzentrazioarekiko duen menpekotasuna fisiko-kimikoki aztertzei emaitzarik onena eman izan duen bidea elektrolito-disoluzioetarako Debye-Hückel-en ereduari oinarritutako teoria elektrostatiko-hidrodinamikoaren garapena izan da. Gaur egun, ikertzaile anitzek [Onsager, 1927; Falkenhagen, 1952; Fuoss, 1978] lanaren ondorioztatu teoria honen garapena erabatekoa dela esan daiteke, elektrolito-disoluzio diluituen ($c < 1 \text{ mol-dm}^{-3}$) kontzentrazioarekiko eroankortasunaren kalkulaketa ahalbideratzen duelarik. Kontzentrazio altuagotako, berriz, ereduari oinarrituta dagoeneko printzipioei aplikagarritasuna galtzen dute. Egoera diluituan zirela diren ekuazioen hedapen enpirikoak proposatu dituzte ikertzaile desberdinek [Wishaw, 1954; Gellings, 1956; Postler, 1970a, b; Goldsack, 1976; Della monica, 1984a, b, c; 1985; Islam, 1991]. Kasu gehienetan kontzentrazio altuagotarako hedapenak hauek parametro doigarrien erabilera eskatzen dute, eroankortasunak aurreratzeko duten ahalatasuna mugatuta gelditzen delarik. Gainera, lortutako ekuazioak soilik elektrolito bakarreko disoluzioen kasuan dira aplikagarriak.

Atal honetan elektrolito-disoluzio konplikatu eta kontzentratuen eroankortasuna estimatzeko sistema kimikoen modelaketan oinarritutako eredu fisiko-kimikoa proposatuko da.

Ereduaren garapenean hurrengo urratsak emango dira: i) elektrolito sendo bakarreko disoluzio kontzentratuen (Λ , c) datuak doitzeko aktibitate-koefizientearen kontzeptua erabiltzen duen eredu baten proposamena, ii) proposatutako ekuazioaren banaketa, eroankortasun osorako katioiaren eta anioiaren ekarpenak bereiztuz eta iii) modelaketa kimikoan eta eroankortasun ionikoetan oinarrituta, sistema kimiko konplikatuen eroankortasuna estimatzeko eredu baten proposamena.

V. 1.: Elektrolito sendo bakarreko disoluzioen (Λ , c) datuak doitzeko ereduak.

Elektrolito-disoluzioen eroankortasuna eta kontzentrazioaren arteko harremana teorikoki aztertzerakoan, historikoki erabili izan den kontzeptua eroankortasun molarrarena (Λ) izan da. Memoria honen aurreko ataletan gehienetan erabili izan den eroankortasun espezifikoarekin (κ -arekin) duen erlazioa hurrengo ekuazioaren bidez adieraz daiteke:

$$\Lambda \left(\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \right) = \frac{\kappa \left(\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1} \right)}{c \left(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \right)} \quad (\text{V.1})$$

Eroankortasun molar eta kontzentrazioaren arteko harremana adierazteko bibliografian aurki daitezkeen adierazpenik garrantzitsuenak maila desberdinatan bana daitezke: i) elektrolito-disoluzioen egitura deskribatzeko Debye-Hückel-en ereduaren aurreko behaketa enpirikoak, ii) Debye-Hückel-en ereduon ionarrituta, teoria elektrostatis-hidrodinamikoaren garapenaren urrats desberdinetan proposatu diren ekuazio teorikoak eta iii) soilik kontzentrazio baxutan ($c < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) zilegiak diren ekuazio teorikoen kontzentrazio altuagotarako hedapen enpirikoak. Adierazpen guzti hauek laburbilduko dira azpiatal honetan. Gainera, elektrolito sendo bakarreko disoluzio kontzentratuen (Λ , c) datuak doitzeko Falkenhagen-en ekuazioan oinarritutako beste hedapen berri bat proposatuko da, aktibitate-koefizientearen kontzeptua erabiltzen duena.

V.1.1.: Elektrolito-disoluzioetarako Debye-Hückel-en ereduaren aurreko behaketa enpirikoak

Elektrolito-disoluzioen eroankortasuna kontzentrazioarekin lotzeko lehen saioak XIX. mendearen bukaeran egin ziren. Behaketa enpiriko hutsen ondorioak dira, inolako oinarri teorikorik gabekoak.

Ostwald-en diluzio-legea

1888an proposatu zuen Ostwald-ek [Ostwald, 1888a, b] elektrolito ahuletarako soilik zilegia den legea. Ostwald-en benetazko helburua elektrolitoen disoziazio-maila (α) kalkulatzeari zuzenean eroankortasunaren bidez. Hala eta guztiz ere, ondoko itxura duen ekuazioa kontzentrazio eta eroankortasunaren arteko erlazioa besterik ez da:

$$c \cdot \Lambda = \alpha \cdot (\Lambda^0)^2 \cdot \left(\frac{1}{\Lambda} \right) - \alpha \cdot \Lambda^0 \quad (V.2)$$

non " Λ^0 " elektrolito bakoitzari dagokion diluzio infinituango eroankortasun molarra (eroankortasun molar limitea ere hemendik aurrera) eta " c " kontzentrazio molarra diren.

V.2 ekuazioa soilik oso diluzio handitan eta elektrolito ahulen kasuan da aplikagarria. Kohlraush-ek eta Maltby-k erakutsi zuten [Kohlrausch, 1900]. " $(c \cdot \Lambda)$ vs $(1/\Lambda)$ " errepresentatzen bada, jatorriango ordenada eta maldaren bitartez kalkula ahal daitezke elektrolitoari dagozkion α eta Λ^0 .

Kohlrausch-en behaketa enpirikoa

Oso kontzentrazio baxutan elektrolito sendoen eroankortasunaren kontzentrazio erroarekiko irudikapena eginez gero, lerro zuzena lortzen dela adierazten du Kohlrausch-ek 1894an [Kohlrausch, 1894] proposatutako hurrengo ekuazioak:

$$\Lambda = \Lambda^0 - A_k \cdot c^{1/2} \quad (V.3)$$

Zuzenaren jatorriango ordenada elektrolitoaren " Λ^0 "-a da eta maldak elektrolito bakoitzarako berezia den " A_k " parametro doigarria adierazten du.

Elektrolito-disoluzioen egitura eta ezaugarriei buruz idatzi direnen artean osotuenetarikoa den Robinson-Stokes-en liburuari [Robinson, 1955] jarraiki, hiru dira eroankortasun eta kontzentrazioaren arteko erlazioa erabat ebazteko argitu behar diren puntuak :

- 1.- Soluto eta disolbatzailearen ezaugarrien funtziopean definitu behar da Λ^0 -aren balioa.
- 2.- A_k maldari ere antzeko tratamendu teorikoa eman behar zaio.
- 3.- Kohlrausch-en behaketatik kontzentrazio altuagotan ikus daitezkeen desbiderazioak kuantifikatu behar dira.

1. puntua oraindik ez da argitu, nahiz eta elektrolito bakoitzari dagokion Λ^0 -a garraio-zenbakien neurketa esperimentalaren eta Kohlrausch-en "ioien migrazio independentearen lege" delakoaren bidez (V.4 ekuazioa) enpirikoki kalkulagarria izan.

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (V.4)$$

non " λ "-k diluzio infinituango eroankortasun molar ionikoa ordezkatzeko duen.

2. puntuari Onsager-ek [Onsager, 1927] eman zion erantzuna 1927an, geroago azalduko denez. Hainbat ahalegin egin izan dira historian zehar 3. puntua argitzeko asmoz eta Tesi honen helburuen artean ere koka daiteke. Proposamenik garrantzitsuenen berri emango da hemendik aurrera.

V.1.2.: Elektrolito disoluzio diluituetarako Debye-Hückel-en eredua

Elektrolitoa uretan disolbatzen denean ioietan disoziatzen deneko ideia Arrhenius-ek proposatu zuen 1887an [Arrhenius, 1887]. Horrela osotu daitekeen elektrolito-disoluzioaren egitura fisiko-kimikoki nolabait deskribatzeko lehen saioa 1923an gertatu zen Debye eta Hückel-en eskutik [Debye, 1923a], euren eredua proposatu zutenean. Honen arabera, ioiak diametro finkoa duten esfera zurrinak dira eta energia termikoaren eraginez azarezko mugimenduan higitzen dira medio jarraitzat har daitekeen ϵ^0 konstante dielektrikodun disolbatzailean barna. Kalkulaketak errezteagatik, katioiek zein anioiek diametro berdina dutela suposatu zen. Karga kontrako partikulen artean irispide luzekoak diren indar elektrostatikoak (coulombikoak) gertatzen dira. Ereduan ez da kontutan hartzen partikulen arteko inolako elkarrakzio gehiagorik.

Bi zutabe nagusitan oinarritzen da Debye-Hückel-en eredua garapen matematikoa: bata, bi partikula kargatuen arteko Coulomb legea (eredu elektrostatikoa) eta, bestea, karga-dentsitatea kalkulatzeko distribuzio-funtzioa. Bi ekuazio hauen konbinaketaren ondorioz, disoluzioan dagoen " i " puntu batetik " r " distantzian dagoen potentziala (Ψ_i) kalkulatzeko hurrengo adierazpenara hel daiteke [Robinson, 1959]:

$$\psi_i = \frac{z_i \cdot e}{\epsilon^0} \cdot \frac{\exp(\theta a)}{1 + \kappa a} \cdot \frac{\exp(-\theta r)}{r} \quad (\text{V.5})$$

non "z" karga elektrikoa, "e" protoiaren karga elektrikoa, "a" ioien arteko gehienezko hurbilketa-distantzia eta "θ" Debye-Hückel delako konstantea den, ondoko ekuazioaren bidez defini daitekeena:

$$\theta = \left(\frac{4 \pi e^2 \cdot \sum_i n_i z_i^2}{\epsilon^0 K T} \right)^{1/2} \quad (\text{V.6})$$

non "n" kontzentrazioa, "K" Boltzmann konstantea eta "T" tenperatura absolutoa den. Debye-Hückel-en konstantea adierazteko normalean erabiltzen den sinboloa "κ" da. Hemen ez da nomenklatura horri jarraituko, eroankortasun espezifikoaren sinboloarekin ez nahasteagatik.

V.5 ekuaziotik abiatuta, posible da elektrolito-disoluzioen garraio-ezaugarriak eta ezaugarri termodinamikoak kalkulatzeko, beti Debye-Hückel-en eredu sinplean oinarrituta. Eredua deskribatzerakoan egindako hurbilketak direla eta, soilik oso disoluzio diluitutan da aplikagarria.

Eroankortasuna eta Debye-Hückel-en ereduak

Orekan dagoen elektrolito-disoluzioak ordenamendu berezia dauka. Distribuzio-funtzioaren bidez deskribagarria den ordenamendu horrek simetria esferikoa erakusten du. Ereku elektrikoa sorrarazten denean, indar berria agertzen da partikula kargatuaren gainean, norabide eta norantza zehatz batetan higitzera behartzen duena. Higidura horren ondorioz efektu

elektroforetikoa eta errelajazio-efektua sortzen dira eta, haiekin batera, ioiaren abiadura moteltzera jotzen duten bi indar gehiago.

Efektu elektroforetikoa: higitzen den ioiak bere inguruan dauden disolbatzaile-molekulak berarekin eramatera jotzen du. Honen ondorioz, gainontzeko ioiak ez dira mugituko giro geldikorrean baizik eta korrante baten kontra edo alde, positiboki edo negatiboki kargatuta dauden arabera. Kontzentrazioaren menpeko efektua da, oso diluzio handitan desagertzea joko duena.

Errelajazio-efektua: ioi baten inguruko atmosfera ionikoak, beraz, simetria esferikoa dauka. Ioiaren mugimenduaren ondorioz atmosferak bere simetria galtzen du. Simetriaren berreskurapenak mugimenduaren kontrako indar baten agerpena ekartzen du ioiaren gainean.

Debye-Hückel-en ereduan oinarrituta dagoen eroankortasuna kalkulatzeko edozein ekuaziok bi efektu hauei eman behar die irtenbidea. Hurrengo ekuazioa generikoaren bidez laburbil daiteke elektrolito-disoluzioaren eroankortasunaren Debye-Hückel-en ereduan oinarritutako kalkulaketa:

$$\Lambda = [\Lambda^0 + X] \cdot \left[1 + \frac{\Delta X}{X} \right] \quad (V.7)$$

non "X"-k eta " $\Delta X/X$ "-k, hurrenez hurren, efektu elektroforetikoa eta errelajazio-efektua ordezkatzen duten.

Efektu elektroforetikoaren ebazpenak distribuzio-funtzioaren eta potentzial elektrikoa deskribatzen duen adierazpenaren (V.5 ekuazioaren) konbinaketa eskatzen du. Onsager-en 1927ko tratamendua ia behin-betirakoa izan zela baieztatu daiteke. Errelajazio-efektuaren ebazpenean, berriz, teoria elektrostatiko eta hidrodinamikoaren kontzeptuak nahastu behar dira.

kalkulaketa konplexu samar bihurtzen delarik. Debye-k eta Hückel-ek beraiek [Debye, 1923] egin zuten lehen hurbilketa, Onsager-ek [Onsager, 1927] egin zuen bigarrena eta Falkenhagen-ek [Falkenhagen, 1952] osoenatarikotzat har daitekeena.

Hemendik aurrera aurkeztuko diren ekuazioek elektrolito-disoluzioetarako Debye-Hückel-en eredua dute oinarri. Onsager-en eta Falkenhagen-en adierazpenak oinarri teoriko soilak dute. Falkenhagen-en ekuazioaren kasuan, aplikagarritasun-tartea $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ -ra ailega daiteke. Hortik gora, disoluzioan dauden partikulen arteko irispide laburreko eta erdiko elkarakzioak gero eta garrantzitsuagoak dira eta Debye-Hückel-en elektrolito-disoluzioetarako ereduak aplikagarritasuna galtzen du. Kontzentrazio altuagotan ideialtasunarekiko gertatzen diren desbiderazioak kuantifikatzeko, enpirikoak diren hedapen anitz proposatu izan dira. Ekuazio guzti hauek soilik kasurik sinpleenean dira baliogarriak, hots, elektrolito sendo bakarreko disoluzioen kasuan.

V.1.3.: Onsager-en ekuazioa

Errelajazio-efektua ebazterakoan V.5 ekuazioaren ordez hurrengo ekuazio sinpleagoa erabili zuen Onsager-ek potentzial elektrikoa adierazteko:

$$\psi_j = \frac{z_j \cdot e}{\epsilon^0} \cdot \frac{\exp(-\theta r)}{r} \quad (\text{V.8})$$

Egindako hurbilketa ioiak bolumenik gabeko puntuak ($a = 0$) direla onartzearen ondorioa besterik ez da. Gainera, V.7 ekuazioaren " $(X \cdot \Delta X / X)$ " biderketa gurutzatua arbuia zuen. Hau guztiau dela eta, soilik oso diluzio handitan ($c < 0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) da aplikagarri proposatu zuen hurrengo lege mugatua:

$$\Lambda = \Lambda^0 - \left[\frac{2.801 \cdot 10^6 \cdot |z_1 z_2| \cdot q \cdot \Lambda^0}{(\epsilon^0 T)^{3/2} \cdot (1 + \sqrt{q})} + \frac{41.25 \cdot (|z_1| + |z_2|)}{\eta^0 \cdot (\epsilon^0 T)^{1/2}} \right] \cdot \sqrt{c} \quad (V.9)$$

non η^0 disolbatzailearen biskositatea den eta:

$$q = \frac{|z_1 z_2|}{(|z_1| + |z_2|)} \cdot \frac{\lambda_1^0 + \lambda_2^0}{(|z_2| \lambda_1^0 + |z_1| \lambda_2^0)} \quad (V.10)$$

Ikus daitekenez, V.9 ekuazioak Kohlrausch-en behaketa enpirikoa den V.3 ekuazioaren egitura bera dauka. Kortxete artean dagoena Kohlrausch-en " A_k " maldari dagokio. Ekuazio honetan, bere garapenean egindako hurbilketak direla medio, "a" parametroa ez da agertzen: parametro doigarririk gabeko eredua da, guztiz teorikoki garatua.

Terminoak bilduz hurrengo adierazpen sinplea lor daiteke:

$$\Lambda = \Lambda^0 - (B_1 \cdot \Lambda^0 + B_2) \cdot \sqrt{c} \quad (V.11)$$

$$\text{non: } B_1 = \frac{2.801 \cdot 10^6 \cdot |z_1 z_2| \cdot q}{(\epsilon^0 T)^{3/2} \cdot (1 + \sqrt{q})} \quad (V.12)$$

$$B_2 = \frac{41.25 \cdot (|z_1| + |z_2|)}{\eta^0 \cdot (\epsilon^0 T)^{1/2}} \quad (V.13)$$

diren.

V.1.4.: Falkenhagen-en ekuazioa

Falkenhagen-ek Debye-Hückel-en ereduak eskeintzen dituen baliabide guztiak erabili zituen. Errelajazio-efektua eta efektu elektroforetikoa ebaztu zituen, inolako hurbilketarik egin gabe. Ondorioz, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kontzentrazioaraino baliogarria den hurrengo ekuazioa proposatu zuen elektrolito sendo bakarreko disoluzioen (Λ , c) motako datuen doiketarako:

$$\Lambda = \left[\Lambda_0 - \frac{41.25 \cdot (|z_1| + |z_2|) \cdot \sqrt{c}}{\eta^0 \cdot (\epsilon^0 T)^{1/2}} \right] \cdot \left[1 - \frac{2.801 \cdot 10^6 \cdot |z_1 z_2| \cdot q \cdot \sqrt{c}}{(\epsilon^0 T)^{3/2} \cdot (1 + \sqrt{q})} \cdot \frac{e^{(1-\sqrt{q})\theta a} - 1}{(1 - \sqrt{q}) \cdot \theta a} \right] \quad (\text{V.14})$$

V.14 ekuazioaren konstanteak bilduz, hurrengo adierazpen sinpleagoa lor daiteke:

$$\Lambda = \left[\Lambda^0 - \frac{B_2 \cdot \sqrt{c}}{1 + B_a \sqrt{c}} \right] \left[1 - \frac{B_1 \cdot \sqrt{c}}{1 + B_a \sqrt{c}} \cdot F(c) \right] \quad (\text{V.15})$$

non " B_1 "-k eta " B_2 "-k lehen emandako itxura berdina duten eta

$$B = \left(\frac{4 \cdot \pi \cdot N \cdot e^2 \cdot (v_1 z_1^2 + v_2 z_2^2)}{1000 \cdot \epsilon^0 \cdot K \cdot T} \right)^{1/2} = \frac{\theta}{c^{1/2}} \quad (\text{V.16})$$

$$F(c) = \frac{e^{(1-\sqrt{q})B_a \sqrt{c}} - 1}{(1 - \sqrt{q}) \cdot B_a \sqrt{c}} \quad (\text{V.17})$$

diren.

Ohartxo bat hemendik aurrera oso garrantzitsua izan behar den "a" parametroaren garrantzia azpimarratzeko. "a" parametroak bi partikula kargatuen artean egon daitekeen tarterik txikiena adierazten du. Debye-Hückel-en ereduan, beste hurbilketen artean, partikulak kontaktuan egon daitezkeela ontzat ematen da. Beste aldetik, partikula guztiak tamainu berekoak direla ontzat hartzen da. Ondorioz, Debye-Hückel-en ereduan "a" parametroa partikulen diametroarekin bat dator eta konstantea da. Disoluzio errealetan gauzak ez dira hain "idealak" eta, ondorioz, elektrolito bakoitzarako karakteristikoa den "a" parametroaren balioa datu esperimentalen analisiaren bidez kalkulatu behar da, parametro doigarri bihurtuz. Falkenhagen-en ekuazioaren gainontzeko parametro guztiak, behin disolbatzailea eta tenperatura definituta, konstanteak dira.

V.1.5.: Kontzentrazio altutarako hedapen enpirikoak

0.1 mol·dm⁻³-tik gora Debye-Hückel-en ereduak erabilgarritasuna galtzen du elektrolito-disoluzioen egitura deskribatzeko orduan. Kontzentrazio altuagotan irispide laburreko eta erdikoak diren hurrengo indarrak hasten dira indarra hartzen:

- 1.- Disolbatzaile-ioi elkarrekzioak, sistemaren biskositatearen igoeraren erantzuleak direnak. Biskositatea gero eta altuagoa, orduan eta zailtasun handiago dute partikula eroankorrek higitzeko. Ioiek erakusten duten hidratazio-mailan ere badute eraginik.
- 2.- Ioi-ioi elkarrekzioak. Kontzentrazioaren igoeraren ondorioz karga-dentsitatea gero eta altuagoa da, ondorioz, ioiak elkarretatik gero eta hurbilago egotera behartuta daude, asoziazio ionikoa bultzatuz.

Honek guztionek eragin handia dauka disoluzioak erakusten duen kontzentrazioarekiko eroankortasunaren gainean. Egoera berrira egokitzeko egin izan diren ahaleginak enpirikoak dira, gehien bat. 1954tik hona proposatu izan diren Falkenhagen-en ekuazioaren hedapen desberdinak laburbilduko dira segidan.

Wishaw-Stokes-en ekuazioa

Falkenhagen-en ekuazioaren ondoren proposatu zen lehen hedapen enpirikoa Wishaw eta Stokes-en eskutik agertu zen 1954an [Wishaw, 1954]. Haien aburuz, elektrolitoaren disolbaketak sistemaren biskositatean ekartzen duen aldaketak itzelezko garrantzia dauka eroankortasunak idealtasunetik erakusten dituen desbiderazioak argitzeko orduan. Biskositatearen aldaketaren eragina teorikoki nola kalkulatu jakin ezean, Falkenhagen-en ekuazioan " (η^0/η) " faktorea sartzea proposatu zuten. Ekuazioa ondokoa da:

$$\Lambda = \left[\Lambda^0 - \frac{B_2 \cdot \sqrt{c}}{1 + B_2 \sqrt{c}} \right] \left[1 - \frac{B_1 \cdot \sqrt{c}}{1 + B_1 \sqrt{c}} \cdot F(c) \right] \cdot \frac{\eta^0}{\eta} \quad (\text{V.18})$$

non " η " disoluzioaren biskositatea den.

Artikulu berdinean V.18 ekuazioaren baliogarritasuna konprobatu zuten NH_4Cl ($c < 5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) eta LiCl ($c < 9 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) kasuetan. Campbell-ek eta laguntzaileek haiek beraiek neurtutako hainbat elektrolito-disoluzio kontzentratoren eroankortasun-datuen tratamendua egin zuten V.18 ekuazioa erabilita. Lortutako emaitzak Wishaw-Stokes-en ekuazioaren egokitasuna baieztatu zuen hainbat kasutan (AgNO_3 , NH_4NO_3 [Campbell, 1958a], LiNO_3 [Campbell, 1955b], KCl [Campbell, 1955a; 1956], NH_4Br [Campbell, 1958a] eta LiClO_3 [Campbell, 1958b]).

Haietariko batzuetan disoziazio-maila (α) egokia erabili behar izan zuten datu esperimentalak doitzeko. Campbell-ek, biskositatearen ezezik, konstante dielektrikoaren kontzentrazioarekiko aldaketak ere disoluzioaren eroankortasunaren gainean duen eragina azpimarratu zuen. NaCl, NaClO₄, NaSCN eta NaNO₃ elektrolitoen kasuan ere V.18 ekuazioaren egokitasuna erakutsi zuen Janz-ek [Janz, 1970].

Gellings-en ekuazioa

1956an Gellings-ek [Gellings, 1956] Onsager-en eredua (V.11 ekuazioa) hartu zuen abiapuntutzat enpirikoak diren hiru aldaketa egiteko. V.11 ekuazioa hurrengo eran idatzi zuen:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda^0} = 1 - A_G \cdot \sqrt{c} \quad (\text{V.19})$$

$$\text{non} \quad A_G = B_1 + \frac{B_2}{\Lambda^0} \quad (\text{V.20})$$

den.

Kontzentrazioa " $1/A_G^2$ " balioa baino altuagoa denean eroankortasun negatiboak aurratsen ditu V.19 ekuazioak. Kontraesana ekiditzeko asmoz, eta V.19 ekuazioaren eskuineko zatia " $e^{-A_G \sqrt{c}}$ " funtzioaren serietango garapenean lehen bi batugaiak direla kontutan hartuta, hurrengo hedapena proposatu zuen:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda^0} = e^{-A_G \sqrt{c}} \quad (\text{V.21})$$

V.21 ekuazioak ez du aintzakotzat hartzen ioien tamainua. Ondorioz, ondorengo aldaketa proposatu zuen, ereduan "a" parametro doigarria sartuz:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda^0} = e^{-\frac{A_G \sqrt{c}}{1 + B a \sqrt{c}}} \quad (\text{V.22})$$

V.22 ekuazioa kontzentrazio altuagotara egokitzeko beste parametro doigarri baten gehiketa ekartzen du 3. aldaketak:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda^0} = (1 - \alpha_G \cdot c) \cdot e^{-\frac{A_G \sqrt{c}}{1 + B a \sqrt{c}}} \quad (\text{V.23})$$

"a" parametroa ioien erradio ionikoen baturaz kalkulatzea proposatu zuen Gellings-ek. Böttcher-ek [Böttcher, 1946; 1951] errefrakzio-indizearen eta dentsitatearen neurketaren bidez kalkulaturako erradioak erabili zituen hainbat elektrolitoren eroankortasun-datuak V.23 ekuazioaz tratatzeko. Tratamenduan " α_G " karratu txikien bidez kalkula daitekeen esangura fisikorik gabeko parametro doigarria da. NaNO_3 , $\text{K}_3\text{F}_6(\text{CN})_6$ eta NH_4NO_3 kasuetan oso doiketa onak lortu zituen bitartean, NaCl , KBr , NaI , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ eta BaCl_2 -tarako doiketak kaxkarragoak dira.

Postler-en ekuazioa

Postler txekiarrak [Postler, 1970a] 1970.ean argitaratu zuen bere ekuazioa. Autore honek Falkenhagen-en ekuazioaren baliokidea den Pitts-en adierazpena (V.24 ekuazioa) hartu zuen abiapuntutzat.

$$\Lambda = \left[\Lambda^0 - \frac{B_2 \cdot \sqrt{c}}{1 + Ba\sqrt{c}} \right] \left[1 - \frac{B_1 \cdot \sqrt{c}}{1 + Ba\sqrt{c}} \cdot F_P(c) \right] \quad (V.24)$$

$$\text{non} \quad F_P(c) = \frac{1}{(1 + \sqrt{q} \cdot Ba\sqrt{c})} \quad (V.25)$$

den.

Desbiderazioak denak batera nolabait kuantifikatzeko bigarren parametro doigarri baten gehiketa proposatu zuen, V.26 ekuazioa lortuz:

$$\Lambda = \left[\Lambda^0 - \frac{B_2 \cdot \sqrt{c}}{1 + Ba\sqrt{c}} \right] \left[1 - \frac{B_1 \cdot \sqrt{c}}{1 + Ba\sqrt{c}} \cdot F_P(c) \right] \cdot \exp(-P \cdot c) \quad (V.26)$$

V.26 ekuazioak bi parametro doigarri (a eta P) dituela azpimarratzea interesgarria da. "P" parametroak ez du inolako esangura fisikorik, nahiz eta Postler-ek, kualitatiboki, biskositate eta hidratazio ionikoarekin erlazionatu nahi izan zuen.

Artikulo berean erakutsi zuen Postler-ek V.26 ekuazioaren egokitasuna hainbat 1:1 motako elektrolitoren kasuan. Beste hurrengo argitarapen batean [Postler, 1970b], antzekoa ondorioztatu zuen beste estekiometria desberdineko bederatzi elektrolitori dagokionez.

Goldsack-en ekuazioa

Goldsack [Goldsack, 1976] ioien arteko gehienezko hurbilketa-distantzia (a parametroa) matematikoki ebazten saiatu zen hidratazio ionikoaren kontzeptua erabiliz.

Ioien inguruan kokatzen diren ur-molekulen kopuruaz defini daiteke hidratazio-zenbaki delakoa (H_0). Katioi zein anioiaren erradio ionikoak eta ur-molekularen neurria, alde batetik, eta hidratazio-zenbakia, beste aldetik, kontutan hartuz, "a" parametroaren kalkulaketa teorikoa egin zuen Goldsack-ek. Bi tratamendu desberdin egin zituen: i) hidratazio-zenbakia kontzentrazioarekiko konstantea dela ontzat emanez eta ii) hidratazio-zenbakia kontzentrazioarekin aldakorra dela onartuz. Bi tratamenduen emaitzaz ondorengo adierazpenak, hurrenez hurren, lortu zituen:

$$a = \left[R_1^3 + R_2^3 + 1.25 \cdot (R_1^2 + R_2^2) + 2.63 \cdot H_0 \right]^{1/3} \quad (V.27)$$

$$a = \left[R_1^3 + R_2^3 + 1.25 \cdot (R_1^2 + R_2^2) + \frac{2.63 \cdot H_0}{(1 + 0.018 H_0 m)} \right]^{1/3} \quad (V.28)$$

non "m" molalitatea eta "R₁" eta "R₂" erradio kristalinoak diren.

Falkenhagen-en ekuazioan kontzentrazio molarretatik (c) molalerako (m) itzulpena egin ondorioz lortu daitekeen adierazpenean V.27 edo V.28 ekuazioak ordezkatzuz, elektrolito sendo eta bakarreko disoluzioen eroankortasunerako Goldsack-en proposamenak eskura daitezke:

$$\Lambda_m = \left[\Lambda^0 - \frac{B_2 \cdot \sqrt{m}}{(1 - 0.018 H_0 m)^{1/2} + B_a \sqrt{m}} \right] \left[1 - \frac{B_1 \cdot \sqrt{m}}{(1 - 0.018 H_0 m)^{1/2} + B_a \sqrt{m}} \cdot F_G(m) \right] \quad (V.29)$$

$$\Lambda_m = \left[\Lambda^0 - \frac{B_2 \cdot \sqrt{m} \cdot (1 + 0.018H_0m)^{1/2}}{1 + Ba\sqrt{m} \cdot (1 + 0.018H_0m)^{1/2}} \right] \left[1 - \frac{B_1 \cdot \sqrt{m} \cdot (1 + 0.018H_0m)^{1/2}}{1 + Ba\sqrt{m} \cdot (1 + 0.018H_0m)^{1/2}} \cdot F'_G(m) \right] \quad (V.30)$$

$$\text{non} \quad F_G(m) = \frac{\left\{ \exp \left[\frac{(1 - \sqrt{q}) Ba \sqrt{m}}{(1 - 0.018H_0m)^{1/2}} \right] - 1 \right\} \cdot (1 - 0.018H_0m)^{1/2}}{(1 - \sqrt{q}) \cdot Ba \sqrt{m}} \quad (V.31)$$

$$F'_G(m) = \frac{\exp \left[\frac{(1 - \sqrt{q}) Ba \sqrt{m} \cdot (1 + 0.018H_0m)^{1/2}}{(1 - \sqrt{q}) \cdot Ba \sqrt{m} \cdot (1 + 0.018H_0m)^{1/2}} \right] - 1}{(1 - \sqrt{q}) \cdot Ba \sqrt{m} \cdot (1 + 0.018H_0m)^{1/2}} \quad (V.32)$$

diren.

Hamar elektrolitoren eroankortasun-datuak aztertu zituen artikulu berean. Beste ekuazioaz lor daitekeen bat-etortzearen mailarekin gonbaratuta, V.29 eta V.30 ekuazioez lortu zituen doiketak ez dira kalitate handikoak. V.30 ekuazioaren erroreak V.29-arenak baino txikiagoak dira, baino lehen kasuan beharrezkoak diren " H_0 " parametroak ez datoz bat aktibitate-koefizienteen azterketan lortutakoekin. Askoz hidratazio-zenbaki egokiagoak behar ditu V.29 ekuazioak, aldiz, datu esperimentalen aldakortasuna azaltzeko.

Della Monica-ren ekuazioa

Della Monica-k eta laguntzaileek 1984an argitaratu zituzten hainbat artikulutan [Della Monica, 1984a, b, c] Wishaw-Stokes-en ekuazioa aztertu zuten. Kontzentrazio-tarte osoan " η/η^0 " faktorea batetik oso hurbil mantentzen deneko elektrolitoen kasuan Wishaw eta Stokes-ek

proposatutako ekuazioak oso portaera ona erakusten duela konprobatu zuten. Baldintza hori betetzen ez den kasuetan, berriz, ekuazioak kale egiten du. Honen arrazoa, Della Monica-ren aburuz, ondorengoa izango litzateke: Wishaw eta Stokes-ek Falkenhagen-en ekuazioan egindako aldaketak biskositateak mobilitate ionikoan duen eragina baino ez du kontutan hartzen, efektu elektroforetikoaren gainean duena, berriz, kuantifikatzeke gelditzen delarik. Falkenhagen-en ekuazioan " B_2 " parametroa da efektu elektroforetikoaz arduratzen dena. " B_2 " parametro horretan dagoen disolbatzailearen biskositatearen ordeztasuna txertatzea da Della Monica-ren proposamena, hurrengo adierazpenaren bidez laburbil daitekeena:

$$\Lambda = \left[\Lambda^0 - \frac{B_2(c) \cdot \sqrt{c}}{1 + B_2 \sqrt{c}} \right] \left[1 - \frac{B_1 \cdot \sqrt{c}}{1 + B_1 \sqrt{c}} \cdot F(c) \right] \cdot \frac{\eta^0}{\eta} \quad (V.33)$$

$$\text{non} \quad B_2(c) = \frac{41.25 \cdot (|z_1| + |z_2|)}{\eta \cdot (\epsilon^0 T)^{1/2}} \quad (V.34)$$

den.

V.33 ekuazioak datu esperimentalak egokitzeke duen ahalasuna aztertu zuen Della Monica-k aipatutako hiru artikuluetan bederatzi elektrolitoren kasuan. Oro har, datu esperimental eta kalkulatuak arteko bat-etortzea oso ona da. Elektrolito batzuen kasuan, halabaina, asoziazio-konstante egokia sartu behar izan zuen.

Aipagarria da, beste aldetik, Della Monica-k, beste artikuluetan [Della Monica, 1985], " a " parametroaren kontzentrazioarekiko konstantetasuna zalantzan jarri zuela. " a " parametroaren aldakortasunaren susmoa Campbell-ek ere [Campbell, 1958b] plazaratua zuen 27 urte lehenago.

Islam-en ekuazioa

Dagoeneko aurkeztuak izan diren ekuazioen artean hiru izan dira jorratutako bideak Falkenhagen-en ekuazioaren aplikagarritasun-tartea zabaltzeko asmoz: i) inolako esangura fisikorik gabeko parametro doigarri berrien gehiketa, ii) biskositatearen aldaketarekin zerikusia duten zuzenketak eta iii) hidratazio ionikoaren kontzeptuaren azterketa.

Goldsack-ek, bere ekuazioa aurkeztu zuen artikuluan berean, kontzentrazio altuetan disoluzioaren konstante dielektrikoaren jaitiera ere kontzentrazio eta eroankortasunaren arteko harremana finkatzeko orduan kontutan hartu behar dela aldarrikatu zuen; hauxe da Islam eta laguntzaileek [Islam, 1991] oinarritu zireneko ideia hurrengo ekuazioa proposatu zutenean:

$$\Lambda = \left[\Lambda^0 - \frac{B_2(c) \cdot \sqrt{c}}{1 + B(c)a\sqrt{c}} \right] \left[1 - \frac{B_1(c) \cdot \sqrt{c}}{1 + B(c)a\sqrt{c}} \cdot F(c) \right] \quad (V.35)$$

$$\text{non: } B_1(c) = \frac{2.801 \cdot 10^6 \cdot |z_1 z_2| \cdot q}{(\epsilon T)^{3/2} \cdot (1 + \sqrt{q})} \quad (V.36)$$

$$B_2(c) = \frac{41.25 \cdot (|z_1| + |z_2|)}{\eta \cdot (\epsilon T)^{1/2}} \quad (V.37)$$

$$B(c) = \left(\frac{4 \cdot \pi \cdot N \cdot e^2 \cdot (v_1 z_1^2 + v_2 z_2^2)}{1000 \cdot \epsilon \cdot K \cdot T} \right)^{1/2} \quad (V.38)$$

$$F(c) = \frac{e^{(1-\sqrt{q})B(c) \cdot a \cdot \sqrt{c}} - 1}{(1 - \sqrt{q}) \cdot B(c) \cdot a \cdot \sqrt{c}} \quad (V.39)$$

diren.

Ikus daitekenez, Falkenhagen-en ekuazioan " η^0 " eta " ϵ^0 "-aren ordeztu " η " eta " ϵ " (disoluzioaren konstante dielektrikoa) txertatu dira. Elektrolito-disoluzioen kontzentrazioarekiko konstante dielektrikoa, halabaina, ez da erraz neur daitekeen ezaugarria. Ondorioz, oso datu bibliografiko gutxi dago, Islam-en ekuazioaren egokitasunaren konprobaketa elektrolito bakan batzuetara mugatu duena. LiCl, NaCl, NaBr, NaI eta KF kasuetan lortutako emaitzek oso onak ematen badituzte ere, konstante dielektrikoen datuen falta horrek aplikazio praktikoko eskaseko ekuazio bihurtzen du V.35 ekuazioa.

V.1.6.: Lan honetan proposatzen den ekuazioa: Falkenhagen-en ekuazio aldatua

Eroankortasunaren alorrean, Falkenhagen-en ekuazioa da teoria elektrostatikoko hidrodinamikokoaren bitartez eta Debye-Hückel-en ereduan oinarrituta lor daitekeen ekuaziorik osotuena. Kontzentrazioa gora doan heinean egoera konplikatu da eta ioi-ioi (asoziazioa) eta ioi-disolbatzaile irispide laburreko eta erdiko elkarakzioak gero eta nabariagoak dira. Guzti honen ondorio makroskopikoa disoluzioaren biskositate eta konstante dielektrikoen aldaketa da, disoluzioaren egituraren aldaketarekin batera. Aldaketa hauek direla eta, Falkenhagen-en ekuazioak errepresentatzen duen idealtasunetik desbiderazioak agertzen dira. Orain arte aztertu diren ekuazio gehienek kasuan, hedapen enpirikoen bidez saiatu da desbiderazioei erantzuna ematen edo desbiderazioak nola edo hala kuantifikatzen.

Disoluzioen ezaugarri koligatiboak eta ezaugarri termodinamikoen kalkulaketak potentzial kimikoaren zati ez-idealaren ebazpena ekartzen du, zati ez-ideal hori aktibitate-koefizientearen bidez adieraz daitekelarik [Robinson, 1959]. Hori horrela izanik, Lan honetan aktibitate-koefizientearen kontzeptua Falkenhagen-en ekuazioan sartzea proposatzen da, eroankortasunaren kasuan ere kontzentrazio altuagoetan beha daitekeen zati ez-idealarekin asmatzeko gai den

konprobatzeko. Konbinaketak Falkenhagen-en ekuazioan kontzentrazioaren ordez aktibitatea idaztea dakar, eskala molarretako batzbesteko aktibitate-koefizienteen ($\gamma_{\pm}^{(c)}$) laguntzaz hurrengo era honetan adieraz daitekeena:

$$\Lambda = \left[\Lambda^0 - \frac{B_2 \cdot \sqrt{\gamma_{\pm}^{(c)} c}}{1 + B_a \sqrt{\gamma_{\pm}^{(c)} c}} \right] \left[1 - \frac{B_1 \cdot \sqrt{\gamma_{\pm}^{(c)} c}}{1 + B_a \sqrt{\gamma_{\pm}^{(c)} c}} \cdot F(\gamma_{\pm}^{(c)} c) \right] \quad (V.40)$$

V.40 ekuazioa da Lan honetan elektrolito sendo bakarreko disoluzioen (Λ , c) datu esperimentalak kontzentrazio-tarte zabalean doitzeko proposatzen den ekuazioa. Bere berezitasunei buruzko hainbat ohar egitea komenigarria da:

- 1.- Proposatzen den ekuazioak parametro doigarri bakarra du, bi ioien arteko gehienezko hurbiketa-distantzia delakoa (a), hain zuzen. Debye-Hückel-en ereduan esangura fisiko zehatza duen parametroa da. Gainontzeko parametro guztiak, behin disolbatzailea eta tenperatura zehaztuta, konstanteak dira.
- 2.- Disoluzioari dagokionez ekuazioak behar duen informazioa kontzentrazioarekiko aktibitate-koefizienteena baino ez da. Bibliografian aktibitate-koefizientei buruz aurki daitekeen informazioa zabala da oso. Beste aldetik, aktibitate-koefizienteak kalkulatzeko eta estimatzeko, kontzentrazio altuagotan bada ere, aplikazio orokorreko eredu egoki eta ugari dago gaur egun [Aparicio, 1989].

kontzentrazioaren menpe dago. Gonbaraketa-prozesuan V.29 ekuazioa erabiliko da V.30 ekuazioak baino askoz hidratazio-zenbaki logikoagoak behar dituelako [Goldsack, 1976]. V.29 ekuazioak datu esperimentalak kontzentrazio molaletan egon daitezen behar du. Beste aldetik, Goldsack-en ereduaren erabilpenak erradio ionikoen ezagupena eskatzen du.

A.2.- Disoluzioaren kontzentrazioarekiko bi ezaugarriren beharra dutenak.

Wishaw-Stokes V.18, Della Monica V.33 eta proposatutako V.40 ekuazioak multzo berdinean badaude ere, azpimagarria da lehenengo biek biskositatea behar duten bitartean, azkenak aktibitate-koefizienteen ezagupena eskatzen duela. Disoluzioen biskositatea kalkulatzeko ez dago aplikagarritasun orokorrekoa den eredurik eta kasu bakoitzean jo behar da datu esperimentaletara edo aplikagarria den ekuazio enpiriko eta partikular batetara. Aktibitate-koefizienteen kasuan, aldiz, kalkulaketarako eredu fidagarri eta orokor bat baino gehiago aurki daiteke bibliografian.

A.3.- Disoluzioaren kontzentrazioarekiko hiru ezaugarriren beharra dutenak.

Islam-en ekuazioak, eroankortasun eta biskositatearen datuak ezezik, konstante dielektrikoenak ere behar ditu. Honek traba handia egin dio azterketari, disoluzioen kontzentrazioarekiko konstante dielektrikoen neurketa esperimental oso zaila dela kontutan hartzen bada. Konstante dielektrikoaren estimaziorako eredurik ez dagoela esan beharrik ez dago. Hau dela eta V.35 ekuazioaren aplikagarritasunaren azterketa bost elektrolitotara geratu da mugatuta.

B.- Bi parametro doigarri dituztenak.

Bai Gellings-en V.23 zein Postler-en V.26 ekuazioek esangura fisikorik gabeko beste parametro doigarri baten erabilera eskatzen dute. Bigarren parametro horrek lehenak azaltzen ez dituen desbiderazioak bereganatzen ditu. Nahiz eta beste maila batean egon, gonbaraketa-prozesuan sartuko dira biak. Gellings-ek "a" parametroak Bötcher-ek [Bötcher, 1946; 1951] estimatutako disoluzioango erradio ionikoen baturaren bidez kalkulatzeari proposatu bazuen ere, lan honetan parametro doigarritzat hartuko da, Gellings-en metodoak oso egokia ematen ez duelako.

V.2.2: Azterketan parte hartzeko aukeratu diren elektrolitoak eta erabiliko diren datu esperimentalen jatorria.

Multzo zabala eta errepresentatiboa aukeratu da 1:1 elektrolitoen artean gonbaraketa egiteko (ik. V.2 taula): alkalino haluroak, nitratoak eta perkloratoak; azido halogenatuak (azido fluorhidrikoa izan ezik, azido ahula baita), azido nitrikoa eta perklorikoa; litio, sodio eta potasio hidroxidoak. Hainbat fluoruro, nitrato, hidroxido eta perklorato ez dira azterketan sartu bibliografian eroankortasun-daturik aurkitu ahal izan ez delako.

Gonbaraketa egiteko 25°C-ko datu bibliografikoak erabili dira. Eroankortasun zein biskositatearen datuen informazioaren iturririk garrantzitsuenak Lobo-ren biltza [Lobo, 1989] izan da. Bertan elektrolito-disoluzioen ezaugarriak aztertzen dituzten artikulua ugari biltzen dira. Erabili diren datuen jatorria adierazten duen V.2 taulan artikulua original hauek aipatu dira iturri bibliografiko modura, ez Lobo-ren biltza.

V.2. Taula: Gonbaraketan parte hartu duten elektrolitoak eta eroankortasun eta biskositatearen datuen jatorria. (*) kontzentrazio baxuetako datuak.

ELEKTROLITOA	EROANKORTASUN-DATUEN -ERREFERENTZIAK	BISKOSITATE-DATUEN -ERREFERENTZIAK
HCl	[Haase, 1965c]	[Weast, 1979]
HBr	[Hamer, 1970]	(---)
HI	[Hamer, 1970]	[Mills, 1953]
HNO ₃	[Haase, 1965a]	(---)
HClO ₄	[Haase, 1965b]	(---)
LiCl	[Miller, 1966*; Postler, 1970]	[Islam, 1991*; Carman, 1969]
LiBr	[Pethybridge, 1977*; Molenat, 1969]	[Sahu, 1980]
LiI	[Postler, 1970]	[Mills, 1953]
LiOH	[Darken, 1942]	(---)
LiNO ₃	[Postler, 1970]	[Campbell, 1955b]
LiClO ₄	[Postler, 1970]	[Högnas, 1969]
NaCl	[Postler, 1970]	[Islam, 1991*; Janz, 1970]
NaBr	[Postler, 1970]	[Islam, 1991]
NaI	[Postler, 1970]	[Islam, 1991]
NaOH	[Darken, 1942]	(---)
NaNO ₃	[Postler, 1970]	[Janz, 1970]
NaClO ₄	[Della Monica, 1979]	[Janz, 1970]
KF	[Swain, 1966*; Postler, 1970]	[Islam, 1991]
KCl	[Postler, 1970]	[Weast, 1979]
KBr	[Jones, 1934]	[Jones, 1934]
KI	[Fouss, 1959]	[Della Monica, 1985]
KOH	[Darken, 1942]	(---)
KNO ₃	[Shedlovsky, 1932*; Behret, 1975]	[Lobo, 1989]
RbCl	[Molenat, 1969]	[Ostroff, 1969]
RbBr	[Molenat, 1969]	[Desnoyers, 1972]
RbI	[Molenat, 1969]	[Getman, 1908]
CsCl	[Molenat, 1969]	[Lengyel, 1964]
CsBr	[Molenat, 1969]	[Desnoyers, 1972]
CsI	[Molenat, 1969]	[Desnoyers, 1972]

Eroankortasunari dagokionez, autore desberdinek emandako datuen artean aukeratu behar izan da hainbat kasutan. Autore baten datuek intereseko kontzentrazioaren tarte osoa aztertzen badute, horiexek izan dira aukeratu direnak. Bi autore desberdinek eskeinitako datuek tarte osoa aztertuz gero, daturik berrienak, kalitate txarrekoak direla arrazoirik aurkitu izan ez den bitartean, aukeratu dira. Askotan sorta desberdinak aukeratu behar izan dira alde diluitu eta kontzentratuak. Horrelakoetan bi sorten artean ahalik eta bat-etortzerik handien egon dadin saiatu da. Irizpide orokor hauei jarraituz, V.2 taulak biltzen dituen eroankortasunaren datuak aukeratu dira.

Goldsack-en ekuazioak ezik, gonbaraketan parte hartu duten gainontzeko ekuazioek (A. c) datuak eskala molarrean egon daitezkeen behar dute. Goldsack-en ekuazioak, ordea, eskala molaleko datuen tratamendua egiten du. Bibliografian datu esperimentalak kontzentrazio molar, molal edo pisu-portzentaiatan aurki daitezke. Kontzentrazio-unitateen arteko itzulpenak egiterakoan kontzentrazioarekiko dentsitateak kalkulatzeko Söhnle-ek [Söhnle, 1985] emandako ekuazio enpirikoak erabili dira.

Ekuazio batzuei dagozkien kalkulaketak egin ahal izateko beharrezkoa da disoluzioen biskositatea ezagutzea. Kasu horietan ere, posible izan den heinean, datu bibliografiko zuzenak erabili dira. Gehienetan, biskositatearen datuak intereseko kontzentrazioa interpolatu behar izan dira. Horretarako, datu bibliografikoak 4. graduko polinomio batetara doitu dira eta lortutako ekuazio enpirikoa erabili da interpolazioa egiteko. Biskositate-datu bibliografikorik aurkitu ez direneko elektrolito batzuen kasuan biskositateak estimatu egin dira. Adibidez, RbBr-ari dagozkien datuak RbCl eta RbI-arenak kontutuan hartuz estimatu dira. CsBr eta CsI-ei dagozkienak, berriz, gainontzeko bromuro eta ioduroen kontzentrazioarekiko biskositatearen joerari jarraituz estimatu dira estimatuak. Biskositatearen datuen jatorria V.2 taulak biltzen du.

Eroankortasunaren datu esperimentalak Islam-en ekuaziora egokitu nahi badira, konstante dielektrikoaren ezagupena derrigorrezkoa suertatzen da. Elektrolito-disoluzioen kontzentrazioarekiko konstante dielektrikoaren neurketa esperimentalak zaila da. Ondorioz, oso datu gutxi aurki daiteke bibliografian. Hori dela eta, soilik bost elektrolitoren kasuan analizatu ahal izan da aipatutako Islam-en ekuazioa, elektrolito hauen konstante dielektrikoen datuak Islam-en artikulutik bertatik [Islam, 1991] hartu direlarik.

Goldsack-en ereduaren erabili behar diren erradio ionikoak Pauling-ek emandakoak dira [Weast, 1979].

Bukatzeko, Lan honetan proposatzen den Falkenhagen-en ekuazio aldatuan (V.40 ekuazioan) elektrolito-disoluzioen aktibitate-koefizientea ageri da. Elektrolito-disoluzio bakoitzaren eskala molarreko kontzentrazioarekiko batzbesteko aktibitate-koefizienteak ($\gamma_{\pm}^{(c)}$) Bromley-ren ekuazio aldatuaren bidez [Borge, 1995a] kalkulatu dira. Segidan, aktibitate-koefizienteak kalkulatzeko eredu honen oinarrizko ekuazioak eta definizioak laburtuko dira.

Bromley-ren ekuazio aldatua

Gainontzeko ereduekin gonbaratuta, elektrolito-disoluzioen kontzentrazioarekiko aktibitate-koefizienteen estimaziorako Bromley-k proposatutako eredu originalak [Bromley, 1973] abantai garrantzitsua du: parametro doigarri bakarra behar du oso kontzentrazio-tarte zabaleko datu esperimentalen aldakortasuna azaltzeko. Aktibitate-koefiziente eta kontzentrazio molalaren arteko harremana deskribatzeko Bromley-k proposatu zuen ereduak Debye-Hückel-en eredu hedatua du oinarria eta hurrengo ekuazioaren bitartez adieraz daiteke:

$$\log \gamma_{\pm}^{(m)} = -\frac{A \cdot |z_1 z_2| \cdot \sqrt{I^{(m)}}}{1 + \sqrt{I^{(m)}}} + \frac{(0.06 + 0.6 \cdot B_{\pm}^{(m)}) \cdot |z_1 z_2| \cdot I^{(m)}}{\left(1 + \frac{1.5}{|z_1 z_2|} \cdot I^{(m)}\right)^2} + B_{\pm}^{(m)} \cdot I^{(m)} \quad (V.41)$$

non " $\gamma_{\pm}^{(m)}$ " batazbesteko aktibitate-koefizientea eta " $B_{\pm}^{(m)}$ " elektrolitoaren arabera parametro doigarria, biak eskala molaletan, diren. " $I^{(m)}$ " eskala molaletan definituriko indar ionikoa da eta hurrengo ekuazioaren bidez adieraz daiteke:

$$I^{(m)} = \frac{1}{2} \sum_i (m_i \cdot z_i^2) \quad (V.42)$$

Bromley-k hainbat elektrolitorako kalkulatu zuen " $B_{\pm}^{(m)}$ " parametroa, ($\gamma_{\pm}^{(m)}$, m) datuen tratamenduaren ondorioz.

Horrela lor daitezkeen batazbesteko aktibitate-koefizienteak eskala molaletan daude, kontzentrazio molarretako itzulpena egitekotan egin behar diren kalkulaketak oso astunak suertatzen direlarik. Borge eta laguntzaileek [Borge, 1995b], ($\gamma_{\pm}^{(c)}$, c) datuak aztertuz, eskala molarretan kalkulatu dituzte hainbat elektrolitori 25°C-tan dagozkion V.43 ekuazioaren parametro doigarriak ($B_{\pm}^{(c)}$). Taularatutako parametroak kontutan hartuz, elektrolito-disoluzio anitzen kontzentrazio molarrekiko aktibitate-koefizienteak kalkula daitezke oso kontzentrazioaren tarte zabaletan (elektrolito bakoitzaren kasuan aplikagarritasun-tartearen goi-limitea desberdina da baina, oro har, $c < 4-6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ tartean eredia aplikagarria dela esan daiteke). Kalkulaketarako erabili behar den hurrengo ekuazioa V.41 ekuazioaren antzekoa da:

$$\log \gamma_{\pm}^{(c)} = -\frac{A \cdot |z_1 z_2| \cdot \sqrt{I^{(c)}}}{1 + \sqrt{I^{(c)}}} + \frac{(0.06 + 0.6 \cdot B_{\pm}^{(c)}) \cdot |z_1 z_2| \cdot I^{(c)}}{\left(1 + \frac{1.5}{|z_1 z_2|} \cdot I^{(c)}\right)^2} + B_{\pm}^{(c)} \cdot I^{(c)} \quad (\text{V.43})$$

non " $\gamma_{\pm}^{(c)}$ " batzbesteko aktibitate-koefizientea eta " $B_{\pm}^{(c)}$ " elektrolitoaren arabeko parametro doigarria, biak eskala molarretan, diren. " $I^{(c)}$ " eskala molarretan definituriko indar ionikoa da eta hurrengo ekuazioaren bidez adieraz daiteke:

$$I^{(c)} = \frac{1}{2} \sum_i (c_i \cdot z_i^2) \quad (\text{V.44})$$

V.43 ekuazioa eta taularatutako " $B_{\pm}^{(c)}$ " parametroak erabili dira V.40 ekuazioan parte hartzen duten aktibitate-koefizienteak estimatzeko orduan.

V.2.3: Erabilitako baliabide matematikoak

Gonbaraketa-prozesuan parte hartu duten ekuazioek elektrolito desberdinen (Λ , c) datuak egokitzeke duten ahalatasuna konprobatu da. Horretarako karratu txikien metodoa erabili da, kasu bakoitzean parametro doigarririk egokienak eta datu esperimentalen eta kalkulaturakoen arteko erroreak kalkulatu. Tratamendua egiteko hurrengo hiru programen artean aukeratu ahal izan da:

- 1.- LETAGROP programaren MODEL FUNCTION bertsioa [Fonseca, 1989]. Errore absolutoak edo erlatiboak minimizatzeko posibilitatea eskeintzen du. Datu-kopuru handia maneiatzeko ahalatasuna dauka eta kalkulaturako parametro doigarri

bakoitzaren plus-minusa kalkula dezake. Aitzitik, hiruen artean programarik zaharrena eta INPUT-ik konplikatuena erakusten duena da.

- 2.- EXCEL kalkulu-horriaren SOLVER herraminta. MODEL FUNCTION-en kasuan gertatzen den legez, errore absolutoak edo erlatiboak minimizatzearen artean aukera daiteke eta datu-kopuru altua trata daiteke aldi berean. Grafikak egiteko oso ahalmen handia dauka. Gainera, datuen INPUT-a ez da konplikatuena izaten. Alde negatiboen artean, plus-minusak kalkulatu ahal ez izatea da aipagarriena. Gainera, kalkulaketak egiteko erabiltzen duen algoritmoa, hiruen artean, ahulena da.
- 3.- NONLIN programa [Sherrod, 1992]. Errore absolutoen minimizazioa beste posibilitaterik ez du eskaintzen programak eta gainontzeko biek baino datu-kopuru mugatuagoa trata dezake aldi berean. Aitzitik, INPUT-a egitea oso erreza da eta parametro doigarrien plus-minusak kalkulatzeko gai da. Hiru programen artean azkarrena eta kalkulaketa-algoritmorik seguruena erakusten duena da. Sarritan, SOLVER edo MODEL FUNCTION bezalako programek ebazteko ahaltasuna ez duteneko problemei erantzuna azkarra eta zehatza ematen die NONLIN-ak.

Ekuazioen arteko gonbaraketa egiterakoan, parametro doigarrien plus-minusen kalkulaketa aparteko interesik ez duenez eta datuen errepresentazio grafikoa, ordea, oso interesgarria denez, kalkulaketak egiteko SOLVER programa erabiltzea erabaki zen. Postler-en eta Gellings-en ekuazioen kasuetan, halabaina, geroago azalduko denez, NONLIN programa ere erabili behar izan da. MODEL FUNCTION programa hurrengo ataletan erabiliko da.

V.2.4.: Emaitzak

Gellings-en eta Postler-en ekuazioen kasuan ezik, gainontzeko ekuazioen parametro doigarriak egokienak errore erlatibo karratuen batura (U_{erl}) minimizatuz lortu dira. Horrela kalkulaturiko parametroak V.3 taulan bildu dira, kasu bakoitzean aztertutako kontzentrazio-tarte eta datu-kopuruekin (N_p) lagunduta. V.4 taulan, berriz, doiketa bakoitzari egokitu zaion V.45 ekuazioak adierazten duen errore-funtzioak ($F(r)$) laburbildu dira.

$$F(r) = \frac{U_{erl}}{N_p} = \frac{\sum_i \left(\frac{\kappa_{kalk} - \kappa_{esp}}{\kappa_{esp}} \cdot 100 \right)^2}{N_p} \quad (V.45)$$

Kontutan hartu behar diren hainbat ohar ondorengoak dira:

- 1.- Elektrolito bat aukeratuta, kontzentrazio-tarte berdina aztertu da ekuazio guztien kasuan, lortutako emaitzak gonbaragarriak izan daitezten. Aztertu den kontzentrazioarik altuena, gehienetan, Bromley ekuazio aldatuaren aplikagarritasunaren goi-limiteak markatu du. Kasu banaka batzuetan eroankortasun edo biskositatearen datuen falta izan da mugatzailea.
- 2.- Falkenhagen-en ekuazioaren kasuan eta datu esperimentalen eskuragarritasunak ahalbideratu duenean, 0-0.1 mol-dm⁻³-ko tarteari dagokion "a" parametroak ere kalkulatu dira, Debye-Hückel-en ereduak errepresentatzen duen ideialtasunari egokitu litzaiokeen nolabaiteko erreferentziatzat hartu ahal izateko. Espero zitekeen moduan, kalitate handiko doiketak lortu dira (ik. V.4 taularen azken zutabea).

V.3. Taula: Ekuazioen arteko gonbaraketa: aztertutako kontzentrazioaren tarreak, datu-kopuruak eta kalkulaturako parametro doigarriak.

(Kontz.-tarrea); Daten kopurua	Elektrolito	Falk.	W-S	D.M.	Is.	Gold. (H ₀)	Gold. (a)	Post. (a)	Post. (P)	Gell. (a)	Gell. (G)	Prop.	Falk. (0-0.1M)	0-0.1M Dat-kop
(0-4.092M); 13	HCl	0.53	3.41	4.14		10.82	3.75	6.66	0.18	7.12	0.12	0.89	4.54	8
(0-5M); 13	HBr	0.32				8.32	3.65	5.62	0.17	4.07	0.11	1.20	4.07	7
(0-5M); 13	HI	0.25	0.62	0.53		7.80	3.70	9.14	0.18	5.63	0.11	1.66	5.63	7
(0-5.7M); 16	HNO ₃	0.24				5.17	3.42	6.25	0.16	3.84	0.10	0.53		
(0-2.25M); 9	HClO ₄	1.43				16.97	4.31	6.13	1.16	7.92	0.12	1.58		
(0-5M); 14	LiCl	1.85	6.74	4.46	3.12	8.18	3.19	4.27	0.15	3.49	0.10	2.31	4.27	8
(0-3.22M); 15	LiBr	2.89	5.35	4.41		11.56	3.51	4.24	0.12	3.92	0.09	2.95	5.82	4
(0-4M); 9	LiI	2.98	8.05	6.35		8.54	3.40	4.98	0.11	5.65	0.09	4.08	5.65	4
(0-1.41M); 19	LiOH	1.17				-0.98	1.14	0.92	0.02	0.92	0.03	-1.27	0.92	8
(0-6M); 11	LiNO ₃	1.63	4.68	2.90		6.29	3.09	4.46	0.16	3.51	0.10	2.01	4.12	4
(0-3M); 11	LiClO ₄	3.27	4.92	4.29		11.78	3.75	5.59	0.13	4.91	0.07	3.86	4.91	7
(0-5M); 14	NaCl	2.14	7.21	5.32	3.80	7.74	3.19	4.22	0.12	4.09	0.08	1.95	3.96	8
(0-4M); 12	NaBr	3.04	7.07	5.83	4.72	8.03	3.28	5.31	0.11	5.55	0.08	2.93	5.84	7
(0-3M); 8	NaI	4.15	6.57	5.95	6.22	8.25	3.41	5.06	0.08	5.63	0.07	4.08	5.80	4
(0-4.71M); 16	NaOH	0.63				10.17	3.18	4.31	0.18	3.70	0.11	0.51	3.70	4
(0-5M); 10	NaNO ₃	1.64	3.37	2.70		7.73	3.26	2.89	0.12	2.49	0.08	0.82	1.99	4
(0-1.3M); 6	NaClO ₄	2.43	4.09	4.41		13.08	3.86	4.57	0.15	4.24	0.11	1.92		
(0-4M); 14	KF	2.29	6.99	5.31	2.68	0.26	2.16	2.76	0.07	2.70	0.06	1.95	2.58	8
(0-4M); 13	KCl	4.30	4.46	4.42		4.65	2.99	3.71	0.04	4.28	0.03	3.45	3.96	8
(0-3.75M); 13	KBr	4.85	4.28	4.40		4.68	3.07	3.99	0.03	4.76	0.03	4.00	4.76	7
(0-3.55M); 13	KI	4.79	4.00	4.19		4.70	3.20	6.03	0.06	7.35	0.05	4.38		
(0-4.06M); 16	KOH	1.74				10.46	3.29	4.84	0.12	5.61	0.09	5.73	4.84	5
(0-2M); 16	KNO ₃	1.90	1.93	1.91		22.21	4.22	1.73	0.04	1.63	0.04	0.25	1.46	12
(0-15.558M); 16	RbCl	3.19	3.14	3.16		5.54	3.13	3.68	0.06	4.20	0.05	2.47		
(0-098-3.86M); 16	RbBr	4.38	3.28	3.53		6.34	3.27	3.63	0.04	4.22	0.03	3.35		
(0-097-3.74M); 16	RbI	5.78	3.50	3.92		6.69	3.41	5.31	0.05	6.48	0.04	4.48		
(0-1-3.46M); 13	CsCl	4.19	3.49	3.65		6.04	3.25	2.82	0.01	3.13	0.00	3.05		
(0-3.16M); 16	CsBr	4.28	2.86	3.20		8.04	3.47	3.10	0.02	3.56	0.02	3.05	4.15	3
(0-2.23M); 17	CsI	5.60	2.84	3.38		12.12	3.83	5.80	0.07	6.99	0.06	4.16		
Bataz-beste														
σ(a)														
2.69 4.47 4.02 4.11 8.32 3.32 5.74 0.13 4.54 0.07 2.49 4.15														
1.64 1.89 1.32 1.34 4.50 0.58 1.62 0.20 1.67 0.03 1.57 1.44														

V.4. Taula: Ekuazioen arteko gonbaraketa: doiketa bakoitzean lortutako errore-funtzioa.

Elektrolito	Falk.	W-S	D-M.	Is.	Gold.	Post.	Gell.	Prop.	Falk. (0-0.1M)
HCl	39.07	37.06	30.50		103.75	2.57	0.09	8.00	0.00
HBr	36.55				317.03	0.36	1.33	3.07	0.00
HI	58.54	37.16	43.01		419.74	1.72	2.49	8.40	0.00
HNO ₃	106.48				2410.85	0.91	11.07	10.89	
HClO ₄	24.96				56.77	0.31	0.07	8.89	
LiCl	35.01	2.07	2.50	3.65	41.09	0.30	0.28	1.83	0.03
LiBr	14.75	1.82	3.38		6.65	2.31	2.08	0.74	0.06
LiI	25.86	3.69	0.27		4.87	0.42	0.60	0.26	0.09
LiOH	0.38				0.39	0.36	0.32	1.26	0.12
LiNO ₃	96.97	1.01	30.54		362.89	1.58	2.27	10.73	0.14
LiClO ₄	16.76	5.53	10.03		3.38	0.45	0.26	2.53	0.01
NaCl	29.59	8.97	0.57	1.13	10.04	0.60	0.03	8.28	0.00
NaBr	12.77	9.79	2.11	1.86	4.11	0.47	0.53	3.05	0.02
NaI	6.87	1.84	0.32	0.05	11.56	0.06	0.03	1.24	0.00
NaOH	57.71				68.15	1.23	0.54	12.35	0.00
NaNO ₃	27.32	1.84	0.77		199.77	0.92	0.30	11.74	0.13
NaClO ₄	24.39	0.26	4.84		28.93	0.71	0.14	9.13	
KCl	1.12	0.12	0.15		12.71	0.27	0.29	0.60	0.01
KBr	0.90	0.16	0.17		13.89	0.31	0.33	0.54	0.03
KI	25.12	0.31	2.51		26.08	4.54	3.52	13.33	
KOH	29.59				5.75	0.21	0.04	8.72	0.00
KNO ₃	0.49	0.36	0.40		23.93	0.36	0.36	0.88	0.23
RbCl	19.59	4.95	8.41		4.28	2.96	2.30	10.27	
RbBr	1.74	0.72	0.62		5.53	0.64	0.66	1.21	
RbI	4.47	4.76	3.30		20.56	0.89	0.84	4.09	
CsCl	2.20	1.19	1.56		3.05	1.89	2.00	2.88	
CsBr	0.02	0.64	0.49		0.94	1.22	1.28	1.67	0.01
CsI	8.64	12.24	8.57		9.58	1.41	1.37	3.76	1.01
KF	4.34	15.01	5.10	0.60	5.54	0.11	0.06	0.17	0.00
Datuaz-beste	24.56	6.59	6.96	1.46	144.20	1.04	1.22	5.19	0.09
$\sigma(F(r))$	26.94	10.48	11.55	1.51	450.44	1.02	2.11	4.42	0.22

- 3.- Gellings-ek parametro doigarri bakarra aldarrikatu zuen V.23 ekuaziorako, erradio ionikoetan oinarritutako "a" parametroaren kalkulaketa proposatu baitzuen. Gellings-ek berak aztertutako KBr-aren [Gellings, 1956] kasuan argi ikus daiteke proposatutako metodoa egokia ez dela. Gonbaraketa-prozesuan V.23 ekuazioaren "a" parametroa ere doigarritzat hartu da.
- 4.- Postler-en ekuazioak ere bi parametro doigarri ditu. Bai Postler-en zein Gellings-en ekuazioetan alde kontzentratuan parametro doigarri batek ("a"-k) eroankortasunaren gainean duen eragina besteak ("P" edo " α_G ") duenaren kontrakoa da, hau da, "a" parametro pixka bat altuagoak ekartzen duen eroankortasunaren gorakada, beste parametro gorantza mugituz zuzen daiteke. Alde kontzentratuan, nolabait, parametro elkar-dependienteak dira. Zaila da, beraz, bi parametroen aldi bereko kalkulaketa, errore-funtzioak minimo erlatibo anitz erakusten baititu. Azpimagarria da, beste aldetik, "P" edo " α_G "-ren eragina soilik alde kontzentratuan ($c > 0.1 \text{ mol-dm}^{-3}$) nabaria dela. Bi parametro doigarrien aldi bereko kalkulaketa soilik NONLIN programaren bidez egin ahal izan da, bi ekuazio hauen kasuan minimizatutako batura errore absoluto karratuena izan delarik.
- 5.- Goldsack-en ekuazioan kalkulatu den parametroa " H_0 " izan da. V.3 taulan ikus daitezkeen "a" parametroak V.27 ekuazioaren bidez kalkulatu dira, doitutako hidratazio-zenbakia kontutan harturik.
- 6.- Islam-en ekuazioa, konstante dielektrikoaren daturen falta dela eta, soilik bost elektrolitoren kasuan aztertu ahal izan da.
- 7.- HBr, HNO_3 , HClO_4 , LiOH, NaOH eta KOH elektrolitoen kasuan ezin izan dira Wishaw-Stokes-en eta Della Monica-ren ekuazioak aztertu biskositatearen datuen falta dela eta.

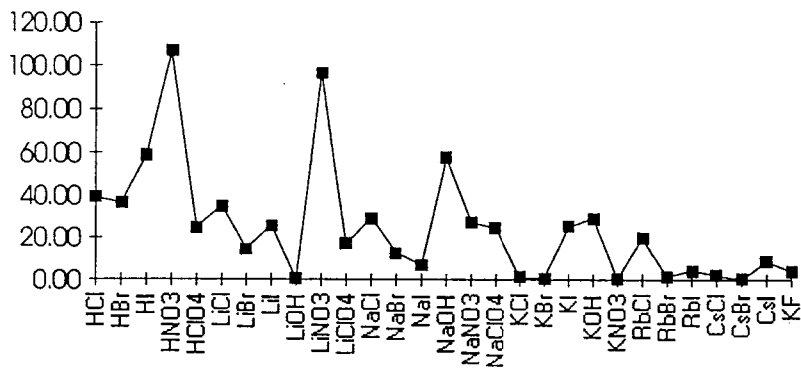
- 8.- V.3 taulak biltzen dituen parametroen artean batzuk inoiz kalkulatu dute beste autorek. Horrelako kasuetan, lan honetan emandako parametro doigarriak eta bibliografian aurkitutakoak, gehienetan, oso antzekoak dira. Hainbat kasutan, halabaina, desberdintasunak beha daitezke. Desberdintasun hauen zergatiak ondorengo hiru faktoreen artean bilatu behar dira:
- .- Aztertutako kontzentrazio-tartea desberdina izatea.
 - .- Erabilitako datuen jatorria desberdina izatea.
 - .- "a" parametrarik egokienaren kalkulaketa luzeegia da ordenagailuaren laguntzarik gabe egin ahal izateko. Artikulu zaharrenetan, batez ere, ontzat ematen diren "a" parametroak ez dira kalkula daitezkeen egokienak, baizik eta nolabaiteko estimazioa egin ondoren aukeratutako hiru edo lau parametroen artean datu esperimentalen doiketarik hoberena eman duena.

V.2.5.: Erroreen zenbatekoaren azterketan oinarrituriko ekuazioen arteko gonbaraketa

Gonbaraketa egiteko erabili den errore-funtzioa V.45 ekuazioa da. Egindako doiketa bakoitzaren errore-funtzioaren zenbatekoak V.4 taulak biltzen ditu. Taula honen azkenaurreko lerroak ekuazio bakoitzari dagokion errore-funtzio guztien batzbestekoa ($F_b(r)$) adierazten du eta azken lerroak batzbestekoaren desbiderazio estandarra ($\sigma(F_b(r))$). Hasteko, batzbestekoen eta desbiderazio estandarren behaketa soilak hainbat ondorio ateratzea ahalbideratzen du:

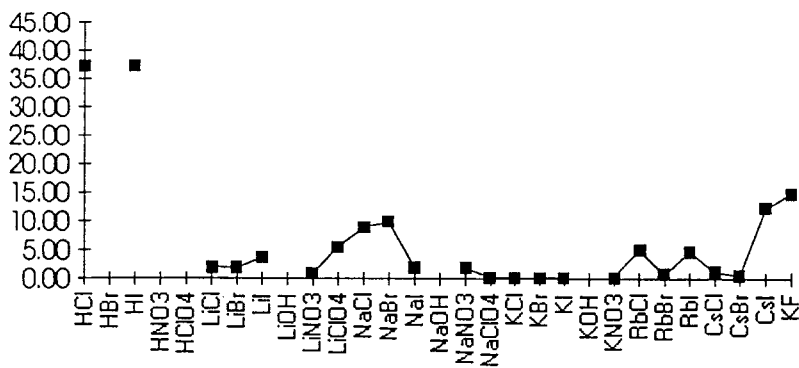
- 1.- Ekuazioak taldeka bana daitezke errore-funtzioaren batzbestekoaren zenbatekoaren arabera:
 - .- Dudarik gabe, errorerik altuena erakusten duen eredua Goldsack-ena da.
 - .- Falkenhagen-en ekuazioak, nahiz eta teorikoki alde kontzentraturako aproposa izan ez, Goldsack-enak baino emaitza orokor hobeagoa eskeintzen du. Bigarren maila batean kokatuko litzateke.
 - .- Proposatutako Falkenhagen-en ekuazio aldatuak, Wishaw-Stokes-enak eta Della Monica-renak errore-funtzioaren batzbesteko antzekoak erakusten dituzte. Hirugarren mailaren osogaiak izango lirateke.
 - .- Batzbestekorik baxuenak ematen dituztenak Postler-en eta Gellings-en bi parametro doigarritzko ereduak dira, espero zitekeen moduan. Islam-en ekuazioari dagokion batzbestekoa ere parekoa da baino, aztertu ahal izan den elektrolito-kopuru mugatua dela eta, gonbaraketa-prozesutik at geratu da.
- 2.- Proposatutako Falkenhagen-en ekuazio aldatuaren eta Postler-en ekuazioaren kasuan ezik, gainontzeko eredu guztien kasuan V.4 taularen azken lerroan ageri diren errore-funtzioen batzbestekoen desbiderazio estandarrak batzbestekoak baino altuagoak dira. Horrelakoetan, gainontzeko datuen joera nagusitik kanpo dauden datuen ("outliers"-en,) presentzia ia zihurtzat eman daiteke. Aztertzen ari den kasu honi aplikatuta, horrek ia ekuazio guztien kasuan elektrolito baten edo gehiagoren datuen aldakortasuna azaltzerakoan lortzen den errore-funtzioa gainontzekoenak baino nabarmenki altuagoa dela esan nahi du. Hau da, ekuazio gehienek kale egiten dute elektrolito baten edo gehiagoren datu esperimentalen egokitzerakoan.

Falkenhagen



(a)

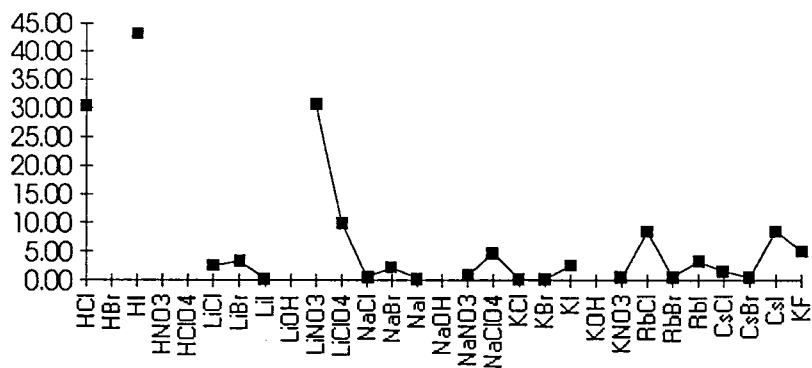
Wishaw-Stokes



(b)

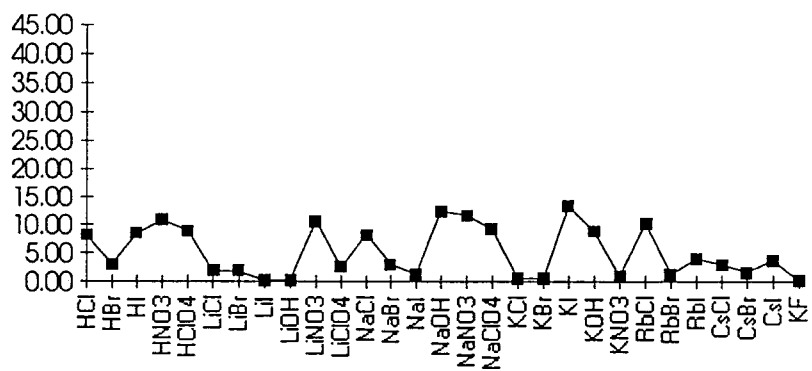
V.1. Irudia: Ekuazioen arteko gonbaraketa: ekuazio bakoitzak, elektrolito desberdinen datu esperimentalak egokitzerakoan, aurkezten dituen errore-funtzioak ($F(r)$).

Della Monica



(c)

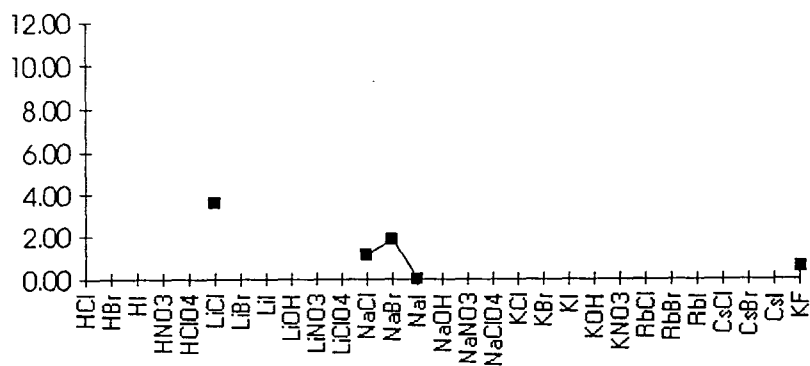
Proposatua



(d)

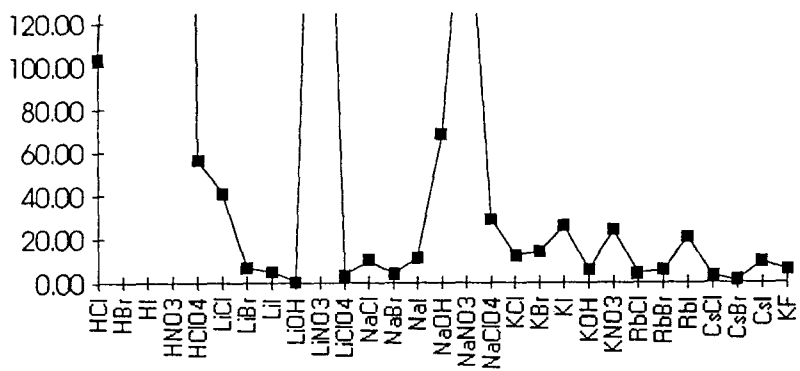
V.1. Irudia: jarraipena.

Islam



(e)

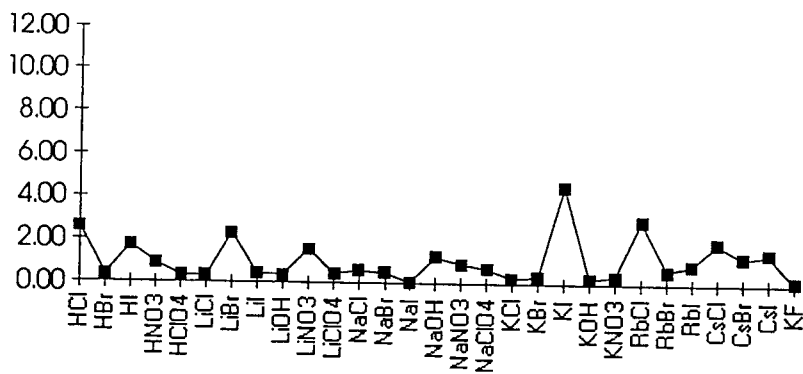
Goldsack



(f)

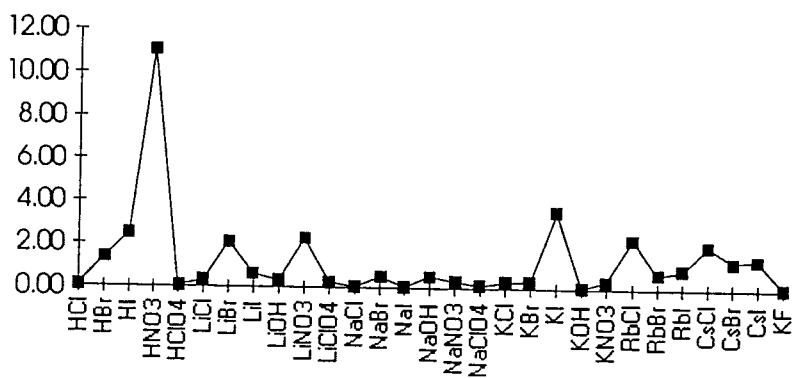
V.I. Irudia: jarraipena.

Postfler



(g)

Gellings



(h)

V.I. Irudia: jarraipena.

Ekuazio bakoitzaren kasuan elektrolito desberdinen datu esperimentalak egokitzerakoan lortutako errore-funtzioak V.1 irudian errepresentatu dira. Grafika hauetan oso argi nabari daitezke "outlier"-ak izan daitezkeen elektrolito susmagarriak. Susmoa matematikoki baieztatu ala ezeztatu daiteke kasu bakoitzean puntu marginaletako test estatistikoa aplikatuz [Miller, 1984]. Ekuazio bakoitzaren errore-funtzioetan puntu marginaletako testa aplikatu ondoren "outlier"-tzat hartu diren elektrolitoak V.5 taulan bildu dira. Lan honetan proposatu den ekuazioa puntu marginalik aurkezten ez duen bakarria dela azpimagarria da. Aztertutako elektrolitoen artean behintzat, ekuazio proposatua aplikazio orokorrekoa dela esan daiteke.

V.5. Taula: Ekuazioen arteko ganbaraketa: ekuazio bakoitzak aurkezten dituen "outlier"-ak eta "outlier"-ak kendu ondoren ekuazio bakoitzaren errore-funtzioa ($F'_b(r)$).

Eredua	"Outlier"-kopurua	"outlier"-en zerrenda	$F'_b(r)$
Goldsack	9	HNO ₃ , HI, LiNO ₃ , HBr, NaNO ₃ , HCl, NaOH, HClO ₄ , LiCl.	10.08±8.51
Wishaw-Stokes	6	HI, HCl, KF, CsI, NaBr, NaCl.	1.84±1.80
Della Monica	3	HI, LiNO ₃ , HCl.	2.80±3.08
Postler	2	KI, RbCl.	0.84±0.69
Gellings	2	HNO ₃ , KI.	0.81±2.74
Falkenhagen	2	HNO ₃ , LiNO ₃ .	18.84±16.97
Proposatua	0	(-)	5.19±4.42

Datu marginal guztiak eliminatu ondoren, ekuazio bakoitzari dagokion $F_b(r)$ eta $\sigma(F_b(r))$ balioak bere kalkulatu dira ($F'_b(r)$) eta V.5 taularen 4. zutabean bildu dira. Ikus daitekenez, Falkenhagen-en ekuazioa da datu esperimentalak egokitzeko arazo gehien duena baino, alde positiboan, bi "outlier" baino gehiagorik aurkezten ez dituela aipatu behar da. Kontzentrazio altuagotan aplikagarria izateko pentsatutako Goldsack-en ekuazioak, ordea, 9 elektrolitoren kasuan egiten du kale eta, hala eta guztiz ere, gainontzekoen datuak azaltzerakoan, orokorrean, ez du zehaztasun onargarria eskeintzen.

Wishaw-Stokes-en eta Della Monica-ren ekuazioek proposatutako Falkenhagen-en ekuazio aldatuak baino batazbesteko errore-funtzio baxuagoak eskeintzen dituzte baina hori lortzeko elektrolito anitz utzi behar izan dituzte azterketatik at. Zentzu horretan, aipagarria da proposatutako ekuazioak, elektrolito bat ere arbuia gabe, lortzen duen zehaztasun-maila. Postler-en eta Gellings-en ekuazioak dira, bigarren parametro doigarriari esker, kalitate handieneko doiketak erakusten dituztenak. Bien kasuan, hala eta guztiz ere, bi elektrolitoren datuen doiketak gainontzekoak baino signifikatiboki eskasagoak dira.

Arestian aipatutakoaren argira hainbat ondorio atera daiteke:

- 1.- Aplikagarritasun-tartea zabaltzeko asmoz Goldsack-ek Falkenhagen-en ekuazioan sartutako aldagetek helburua lortu ez dutela ondoriozta daiteke. Kasu banaka batzutan soilik eskeintzen du doiketa hobeagoa Goldsack-en ekuazioak Falkenhagen-enak baino. Gainera, datu esperimentalak azaltzeko inondik inora kapaza ez deneko elektrolito anitz erakusten du Goldsack-en ereduak. Bestaldetik, soilik alde diluituan zilegia izateko proposatutako Falkenhagen-en ekuazioak hainbat kasutan alde kontzentratuan ere emaitza onak eman izatea azpimagarria da.

Doiketak egiterakoan pilatutako eskarmentuaren ondorioz hurrengo analisi egin daiteke Goldsack-en ereduari dagokionez: elektrolito bakoitzaren kasuan desberdina den kontzentrazio batetik gora aurreko kontzentrazioetan kalkulaturako eroankortasunen joera orokorratik kanpo dauden eroankortasunak kalkulatzeko dira ereduaren bitartez. Datuak doitzeko beharrezkoa den hidratazio-zenbakia (H_0) gero eta altuago, orduan eta kontzentrazio baxuagotan da nabaria deskribatutako efektua. Hidratazio-zenbaki altua behar duten elektrolitoen kasuan, beraz, Goldsack-en ekuazioaren aplikagarritasun-tartea askoz mugatuagoa suertatzen da. Honen interpretazioa ondorengo izango litzateke: hidratazio-zenbakia altua bada, ioien inguruan kokatzeko ur-molekuak lehenago (kontzentrazio baxuagotan) "bukatuko" dira. Kontzentrazio

horretatik gora disoluzioaren egitura hausten da eta Goldsack-en eredua ez da kapaza egoera berriari egokitzeko. Ekuazioaren aplikagarritasun-tartea egituraren hausturako kontzentrazio horretaraino soilik iritsiko da. Gonbaraketan aztertutako kontzentrazio-tartea askoz zabalagoa izan denez, Goldsack-en ereduak desbiderazio nabariak erakusten ditu. Antzeko konportamendua aurkitu zuten Aparicio eta laguntzaileek [Aparicio, 1989] hidratazio ionikoaren kontzeptuan oinarrituta dagoen aktibitate-koefizienteak kalkulatzeko ekuazioa [Glueckauf, 1955] aztertzerakoan.

- 2.- Falkenhagen-en ekuazioan Wishaw eta Stokes-ek proposatutako aldaketak, berriz, hobekuntzarik ekartzen dio alemaniarren adierazpenari. Gauza bera baieztza daiteke Lan honetan proposatu den ekuazioari buruz. Aipagarria da proposatutako Falkenhagen-en ekuazio aldatu honek elektrolito bat ere arbuatu gabe lor dezakeen kalitate-maila. Della Monica-ren eredua, berriz, Wishaw-Stokes-en ekuazioan egindako aldaketaren ondorioa da. Bakoitzari dagokion errore-funtzioen soslaiak ikusita (ik. V.1 irudia) eta V.5 taularen informazioa kontutan hartuta, ez dirudi proposatutako aldaketak aparteko hobekuntza orokorrik dakarkionik Wishaw-Stokes-en ekuazioari.

Proposatutako Falkenhagen-en ekuazio aldatuarekin alderatuta, Della Monica-ren zein Wishaw-Stokes-en ekuazioek bi desabantail nabari erakusten dituzte. Alde batetik, bi ekuazio hauek disoluzioaren kontzentrazioarekiko biskositatearen datuak behar dituzte. Biskositatedaturik aurkitu ez direneko elektrolitoen kasuan errore-soslaietan hutsuneak ikus daitezke. Ez da gauza bera gertatzen Lan honetan proposatu den ekuazioaren kasuan, beharrezkoa den kontzentrazioarekiko aktibitate-koefizientea eredu matematiko egokiaren bidez kalkula ahal daitekelako. Beste aldetik, aztertu ahal izan diren azidoen kasuetan (gainontzekoen biskositate datuak ezin izan dira bibliografian aurkitu) Wishaw-Stokes-en zein Della Monica-ren ereduak oso emaitza eskasa eskeintzen dute. Egoera estrapolagarria bide da gainerako azidoen kasuetara. Gauza bera gertatzen da Goldsack-en zein Falkenhagen-en ekuazioen kasuetan. Hauxe da, hain

zuzen, proposatutako Falkenhagen-en ekuazio aldatuaren abantairik garrantzitsuenetarikoa, hots, azidoen datuak egokitzerakoan erakusten duen ahaltasun handia.

Gainera, proposatutako ekuazioak eskeintzen duen kalitatearen mailara ailegatu ahal izateko, Della Monica-ren ereduaren kasuan hogeira eta Wishaw-Stokes-en kasuan, berriz, hamazazpira murriztu behar da aztertutako elektrolitoen kopurua.

- 3.- Postler-en eta Gellings-en ekuazioek antzeko ahalmena dute eroankortasunaren datuen aldakortasuna azaltzerakoan. Hala eta guztiz ere, prezisioaren maila orokorratik aldentzen diren bi elektrolito beha daitezke ekuazio bakoitzeko. Gogoratu behar da, halaber, ekuazio biek eskeintzen duten kalitatea esangura fisikorik gabeko parametro doigarri berri baten ondorioa dela.

V.2.6.: Proposatutako Falkenhagen-en ekuazio aldatuaren "a" parametrerik egokienaren kalkulaketa

Aurreko azpiataleko ondorioak aztertuta, elektrolito sendo bakarreko disoluzioen (Λ , c) datu esperimentalen aldakortasuna azaltzeko ekuaziorik egokiena, gonbaraketa-prozesuan parte hartu dutenen artean, lan honetan proposatu den Falkenhagen-en ekuazio aldatua dela estimatu da hurrengo arrazoiengatik:

- .- Parametro doigarri bakarra ("a") erakusten du.
- .- Aztertutako elektrolito guztiak kontutan hartuta, datu esperimental eta kalkulaturakoen artean errorerik baxuenak erakusten dituen parametro doigarri bakarreko eredua da.

- .- Erregularitasuna mantentzen du elektrolito desberdinen azterketan, ez da joera nagusitik kanpo dagoen elektrolitorik nabarmentzen. Aztertutako elektrolitoen artean behintzat, aplikagarritasun orokorreko eredua da.
- .- Hainbat elektrolitoren kasuan lortzeko problematikoak izan daitezkeen ezaugarriak (kontzentrazioarekiko biskositatea edo konstante dielektrikoa, disoluzioango benetazko erradio ionikoak) ez ditu behar kalkulaketak egiteko orduan. Ekuazioak behar dituen aktibitate-koefizienteak, ordea, oso erraz kalkula daitezke, fidagarritasun osoa eskeintzen duen Bromley ekuazio aldatuaren bitartez.
- .- Bromley ekuazio aldatuaren bidez, aktibitate-koefiziente indibidualak (γ_i) ere kalkula daitezke eta honek ioi bakoitzak kontzentrazio (edo aktibitate) altutan konportamendu ideialetik dituen desbiderazioak kontutan hartzea ahalbideratzen du. Ondorioz, lan honetan proposatu den ekuazioa da, "a priori", kontzentrazio altutan ioi bakoitzaren eroankortasuna definitzeko posibilitate gehien eskeintzen duen eredua.

Proposatutako Falkenhagen-en ekuazio aldatuaren kalkulaketa guztiak errepikatu dira, elektrolito bakoitzari dagokion "a" parametrorik egokiena eta bakoitzaren desbiderazio estandarrak ber kalkulatu.

V.2.5 atalean egindako gonbaraketa-prozesuan, lortutako emaitzak elkarren artean gonbaragarriak izan daitezen, kontzentrazio-tarte berdina aztertu da ekuazio bakoitzaz. Aztertutako kontzentrazio-tarte ekuazio bakoitzaren benetazko aplikagarritasun-baldintzetara murriztuko balitz, askoz errore txikiagoak lortuko liratekela argi dago. Proposatutako Falkenhagen-en ekuazio aldatuaren kasuan ere, hainbat datu esperimentalak (gehienetan kontzentrazio altuei dagozkienak) onargarriak ez diren erroreak eskeini dituzte, elektrolito bakoitzaren kasuan egokiena den "a" parametroaren kalkulaketa nolabait faltsutuz.

Proposatutako ekuazioaren benetazko aplikagarritasun-tartea definitzeak datuen onargarritasunerako irizpideak finkatzea eskatzen du. Horrela, datu esperimentalak Falkenhagen-en ekuazio aldatura doitzuz %5 baino errore erlatibo altuagoa dutenak eliminatu dira, aplikagarritasunaren kontzentrazio-tartea murriztuz. Datuak banan banan eliminatuz joan izan dira, errorerik altuena duenarekin hasita. Irizpidea malgua izan da, kasu banaka batzutan %5 eta %6 arteko errore erlatiboa duten datuak onartuak izan direlarik.

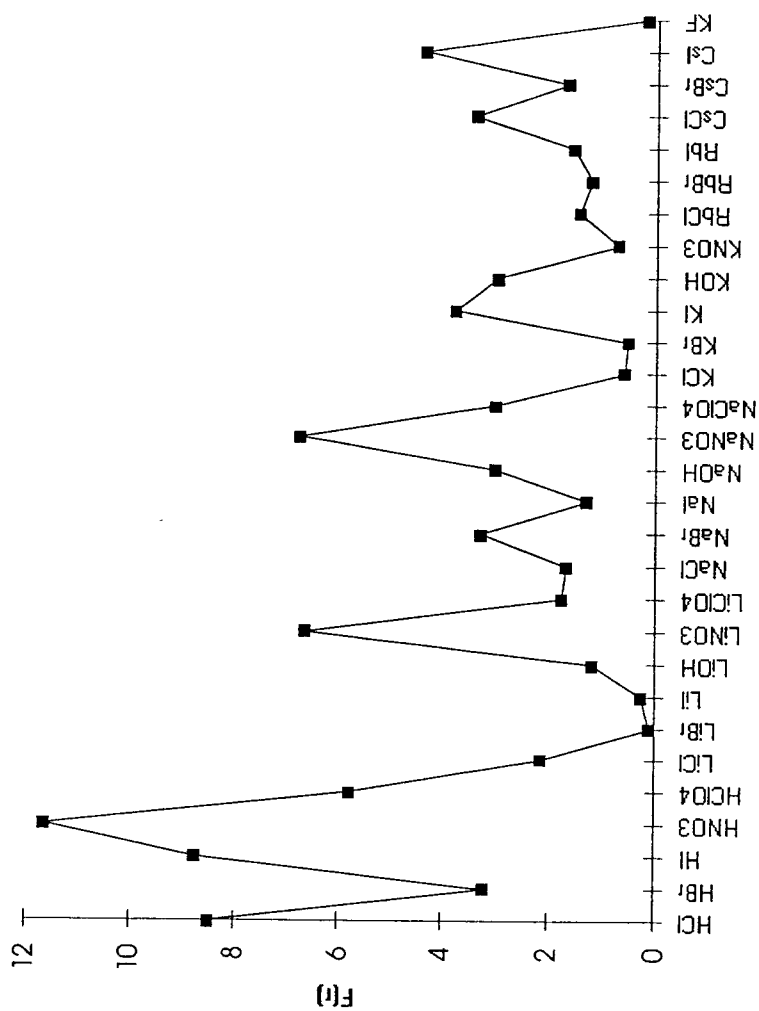
Doiketa matematiko berriak egiteko errore absolutuak minimizatzen dituen NONLIN programa aukeratu da oraingo honetan, kalkulaturako parametro doigarrien zehaztasuna interesgarria delako. Gainera, doiketa bakoitzean erabili den datuen kopuru baxuek ahalbideratu dute NONLIN-aren erabilera. Erabilitako eroankortasunaren datuak gonbaraketa-prozesuan erabilitako berdinak dira, elektrolito bakoitzaren kasuan aukeratu den kontzentrazioaren tartera egokituta. Horrela kalkulaturako "a" parametroak, errore-funtzioak ($F_b(r)$), aztertutako kontzentrazio-tarteak eta datuen kopuruak V.6 taulan bildu dira. Elektrolito bakoitzari egokitu zaizkion errore-funtzioak V.2 irudian errepresentatu dira. Edozein kasutan (HNO_3 -ari dagokion errore-funtzioa pixka bat altuagoa da), ikus daitekenez, errore-funtzioa 9 baino txikiagoa da. Doiketa bakoitzaren kasuan datu desberdinen errore erlatiboen batzbestekoa %3-ra inoiz heldu ez dela esan nahi du honek.

Elektrolito bakoitzaren kasuan eroankortasun esperimental eta kalkulaturakoen arteko gonbaraketaren eta errore erlatiboen sakabanaketaren irudikapenak III eranskinean bildu dira.

V.6. Taula: Proposatutako Falkenhagen-en ekuazio aldatuaren "a" parametririk egokienak, eta errore-funtzioak, doiketa bakoitzean aztertu diren kontzentrazioaren tarte eta datuen kopuruarekin batera

Elektrolitoa	Kontzentrazio-tartea (mol·dm ⁻³)	Datuen kopurua	"a" parametroa (Å)	F(r) V. 45 ek.
HCl	0 - 4.1	13	0.965 ± 0.076	8.48
HBr	0 - 5.0	13	1.223 ± 0.051	3.18
HI	0 - 5.0	13	1.71 ± 0.11	8.76
HNO ₃	0 - 7.0	16	0.547 ± 0.033	11.63
HClO ₄	0 - 2.0	8	1.98 ± 0.22	5.78
LiCl	0 - 5.0	14	2.354 ± 0.036	2.14
LiBr	0 - 3.2	15	2.930 ± 0.012	0.10
LiI	0 - 4.0	9	4.087 ± 0.038	0.27
LiOH	0 - 1.4	19	-0.155 ± 0.026	1.19
LiNO ₃	0 - 4.0	9	2.218 ± 0.069	6.65
LiClO ₄	0 - 2.0	10	4.38 ± 0.23	1.76
NaCl	0 - 3.0	12	2.369 ± 0.068	1.67
NaBr	0 - 4.0	12	2.999 ± 0.096	3.27
NaI	0 - 3.0	8	4.13 ± 0.11	1.28
NaOH	0 - 1.5	22	1.114 ± 0.098	3.00
NaNO ₃	0 - 4.0	9	0.967 ± 0.057	6.76
NaClO ₄	0 - 2.0	5	2.26 ± 0.19	3.00
KF	0 - 4.0	14	1.958 ± 0.014	0.18
KCl	0 - 4.0	13	3.462 ± 0.067	0.60
KBr	0 - 3.8	13	4.011 ± 0.077	0.54
KI	0 - 4.5	11	4.95 ± 0.17	3.76
KOH	0 - 1.4	15	2.78 ± 0.11	2.97
KNO ₃	0 - 2.0	16	0.303 ± 0.046	0.71
RbCl	0 - 3.9	14	2.864 ± 0.062	1.45
RbBr	0 - 3.9	16	3.365 ± 0.067	1.21
RbI	0 - 3.1	15	4.78 ± 0.13	1.57
CsCl	0 - 3.5	13	3.03 ± 0.12	3.40
CsBr	0 - 3.2	16	3.087 ± 0.089	1.66
CsI	0 - 2.2	17	4.22 ± 0.12	4.37

V.2. Irudia: Proposatutako Falkenhagen-en ekuazio aldatuaren "a" parametroen kalkulaketa: elektrolito bakoitzari egokitu zaion errore funtzioa.



V.3.: Elektrolito sendo bakarreko disoluzio kontzentratuen (Λ , c) datuak doitzeko eroankortasun ionikoen kalkulaketan oinarritutako eredu baten garapena

Espezie kargatuak dira elektrolito-disoluzioen eroankortasunaren erantzuleak. Eroankortasun ionikoen neurketa zuzena laborategian egiteko metodarik ez dago. Beste aldetik, eroankortasun ionikoen kontzentrazioarekiko eroankortasuna adierazteko ekuaziorik ez da aurkitu bibliografian. Azpiatal honetan, espezie kargatu bakoitzak bere kontzentrazio askearekiko erakusten duen eroankortasuna kalkulatzeko eredu bat proposatuko da. Elektrolito sendo bakarreko disoluzioen (Λ , c) datuak doitzeko eredua aurkeztuko da, halaber, eroankortasun ionikoen kalkulaketan oinarrituta dagoena. Eredu honen baliogarritasuna 29 elektrolito desberdinetan konprobatuko da.

V.3.1.: Eredua garapena.

Diluzio handiko egoeratan eroankortasuna ezaugarri gehigarria dela arras onartuta dago, dagoeneko aipatua izan den Kohlrausch-en ioi independenteen migraziorako legearen (V.4 ekuazioaren) bitartez adieraz daitekeena:

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (V.4)$$

V.4 ekuazioa elektrolito bakarreko disoluzioen kasuan da aplikagarria eta eroankortasunaren beste aplikazioen oinarria da, besteak beste, kromatografia ionikoaren detektore konduktimetrikoen garapenean [Fritz, 1980; Okada, 1983, 1995; Wiesiollek, 1994].

Lan honetan elektrolito-disoluzioen eroankortasunaren gehigarritasunaren ezaugarria kontzentrazio altutan ere betetzen dela proposatzen da, hurrengo ekuazioaren bidez adieraz daitekeena:

$$\kappa = \sum_i \kappa_i \quad (\text{V.46})$$

" κ " eroankortasun espezifikoa da eta " i "-k disoluzioan dauden espezie kargatuak adierazten du.

1:1 elektrolito sendoen disoluzioen kasuan, V.46 ekuazioa hurrengo adierazpen bihurtzen da.

$$\kappa = \kappa_+ + \kappa_- \quad (\text{V.47})$$

V.47 ekuazioaren bi terminoak disolbatuta dagoen elektrolitoaren kontzentrazio osoaz (c -z) zatituz, ondorengo ekuazioa lor daiteke:

$$\frac{\kappa}{c} = \frac{\kappa_+}{c} + \frac{\kappa_-}{c} \quad (\text{V.48})$$

Elektrolitoa sendoa izanik, elektrolitoaren kontzentrazio osoa eta katioiaren (c_+) zein anioiaren (c_-) kontzentrazio askeak berdinak dira. Ondorioz eta eroankortasun molar eta espezifikoaren arteko harremana (ik. V.1 ekuazioa) kontutan hartuz, ondoko ekuazioa idatz daiteke.

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad (\text{V.49})$$

non λ_+ eta λ_- katioiaren eta anioiaren eroankortasun molar ionikoak diren. Disoluzioaren eroankortasun espezifikoa adierazteko, berriz, hurrengo ekuazioa erabil daiteke:

$$\kappa = (\lambda_+ + \lambda_-) \cdot c \quad (\text{V.50})$$

Kasu bietan, hots, V.49 eta V.50 ekuazioetan, ioi bakoitzaren eroankortasun molar ionikoa (λ_i) da ezaguna ez den parametro bakarra. " λ_i " kalkulatzeko proposatzen den ekuazioa garatuko da segidan.

Lan honetan proposatutako Falkenhagen-en ekuazio aldatuak (V.40 ekuazioak) 1:1 elektrolito sendo bakarreko disoluzio kontzentratuen (Λ , c) datuak doitzeko duen ahaltasuna 29 elektrolitoren kasuan konprobatu da (ik. V.2.6. atala). V.40 ekuazioa berrantolatuz eta konstante guztiak bilduz, hurrengo adierazpena idatz daiteke:

$$\Lambda = \left[\Lambda^0 - 8.202 \cdot 10^{-9} \frac{(|z_+| + |z_-|) \theta}{\eta^0 \cdot (1 + \theta a)} \right] \cdot \left[1 - 5.569 \cdot 10^{-4} \frac{|z_+ z_-|}{\epsilon^0 \cdot T} \frac{q \cdot \theta}{1 - q} \frac{e^{(1 - \sqrt{q}) \cdot \theta a} - 1}{\theta a \cdot (1 + \theta a)} \right] \quad (\text{V.51})$$

non

$$\theta = 3.556 \cdot 10^6 \cdot \left[\frac{(v_+ z_+^2 + v_- z_-^2)}{\epsilon^0 \cdot T} \right]^{1/2} \sqrt{\gamma_{\pm}^{(c)} \cdot c} \quad (\text{V.52})$$

Sinboloen esanahia V.1 azpiatalean emandako berdina da.

V.49 eta V.50 ekuazioen λ_+ eta λ_- kalkulatzeko Falkenhagen-en ekuazio aldatuaren (V.40 edo V.51 ekuazioaren) bi batugaitan banatzea proposatzen da, lehena katioiaren eta bigarrena

anioiaren eroankortasun ionikoak adieraziko lituzkeenak. Banaketaren ondorioz idatz daitekeen adierazpena ondokoa da:

$$\lambda_i = \left[\lambda_i^0 - 8.202 \cdot 10^{-9} \frac{|z_i|}{\eta^0} \frac{\theta_i}{1 + \theta_i a_i} \right] \cdot \left[1 - 5.569 \cdot 10^{-4} \frac{|z_i|}{\epsilon^0 \cdot T} \frac{q_i \cdot \theta_i}{1 - q_i} \frac{e^{(1 - \sqrt{q_i}) \cdot \theta_i a_i} - 1}{\theta_i a_i \cdot (1 + \theta_i a_i)} \right] \quad (V.53)$$

non:

$$\theta_i = 3.556 \cdot 10^6 \cdot \left[\frac{v_i z_i^2}{\epsilon^0 \cdot T} \right]^{1/2} \sqrt{\gamma_i^{(c)} \cdot c_i} \quad (V.54)$$

Beste aurrerapausu bezala, beraz, 1:1 elektrolito sendo bakarrek disoluzio kontzentratuen (Λ. c) datuen aldakortasuna azaltzeko V.49, V.53 eta V.54 ekuazioez osotutako eredua proposatzen da lan honetan.

"i" azpiindizeak katioia eta anioia ordezkatzen ditu. "λ"-k eroankortasun molar ionikoa adierazten du eta "λ⁰"-k, berriz, diluzio infinitoango eroankortasun molar ionikoa. "γ_i^(c)" kontzentrazioaren arabera koefiziente indibiduala da eskala molarretan eta "c_i" katioi edo anioiak oreka-egoeratan duen kontzentrazio askea. "q_i" konstanteari dagokionez, elektrolito simetrikoen kasuan bere balioa 0.5 da, V.51 ekuazioaren "q" konstantearen antzera.

"a_i" ioi bakoitzarako karakteristikoa den parametro doigarria da (hemendik aurrera "parametro ionikoa" izena jasoko du). Elektrolitoen kasuan, Falkenhagen-en ekuazio aldatuaren "a" gatz-parametroa bi ioien arteko gehieneko hurbilketa-distantzia bada, kasu honetan "a_i" parametro ionikoak ioia disoluzioan duen benetazko erradioarekin zerikusia dauka. V.53 ekuazioan parametro ionikoa ioi bakoitzarako da karakteristikoa. Hau da, V.53 ekuazioaren bidez kalkula daitekeen, adibidez, Na⁺-aren eroankortasun molarra kapaza izan behar da NaCl, NaBr

edo NaNO_3 disoluzioen eroankortasun osoan sodio katioiaren ekarpena azaltzeko, hiru kasuetan " a_{Na^+} " parametro ionikoa berdina izanik.

V.3.2.: Ereduaren balidazioa: " a_i " parametro ionikoen kalkulaketa

1:1 elektrolito sendo bakarreko disoluzioen (Λ , c) datuak doitzeko V.49, V.53 eta V.54 ekuazioek osotzen duten ereduak duen ahalatasuna konprobatuko da segidan. Azterketan parte hartu duten ioi bakoitzaren " a_i " parametro ionikorik egokienak kalkulatu dira eta eroankortasun esperimental eta kalkulatuaren arteko erroreak analizatu dira.

Azterketan partaideak izan diren elektrolitoak Falkenhagen-en ekuazio aldatua den V.40 adierazpenaren baliogarritasunaren analisia egin deneko berdinak dira (ik. V.6 taula). Aztertutako kontzentrazio-tarteak ere V.6 taulan ikus daitezke. Eroankortasunaren datuen jatorria, berriz, V.2 taulak biltzen ditu eta ekuazio desberdinen arteko gonbaraketa egiteko erabilitako berdinak dira.

Eskala molaletik molarrerako itzulpena egiteko beharrezkoak diren disoluzioen kontzentrazioarekiko dentsitateak Söhnell-ek [Söhnell, 1985] emandako ekuazio enpirikoen bidez estimatu dira.

Bromley teoria aldatuak (ik. V.2.2. atala) kontzentrazioarekiko aktibitate-koefiziente indibidualen ($\gamma_i^{(c)}$) kalkulaketa ere ahalbideratzen du. Zeregin horretarako proposatzen duen ekuazioa ondokoa da [Borges, 1995a]:

$$\log \gamma_i^{(c)} = -\frac{A \cdot |z_i| \cdot \sqrt{I^{(c)}}}{1 + \sqrt{I^{(c)}}} + \sum_j \frac{(0.06 + 0.6 \cdot B_{\pm}^{(c)}) \cdot |z_i| \cdot I^{(c)}}{\left(1 + \frac{1.5}{|z_i z_j|} \cdot I^{(c)}\right)^2} + B_{\pm}^{(c)} \cdot I^{(c)} \quad (\text{V.55})$$

non sinbolo guztiak V.2.2. atalean emandako esangura berdina duten. Batukaria "i" espeziearen zeinu kontrako espezie guztietara hedatzen da.

V.49, V.53 eta V.54 ekuazioez osotutako eredia erabiliz, V.2 taulan ageri diren elektrolitoen (Λ , c) datu esperimental guztien aldi bereko doiketa egin da, H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , NO_3^- eta ClO_4^- -aren parametro ionikorik egokienak kalkulatu. Doiketa-prozesuan parametro ioniko guztiak amankomunak dira datuen serie guztietan. Eroankortasun esperimental eta kalkulaturakoen arteko errore absoluto karratuen batura izan da minimizatu den funtzioa. Minimizazioaren prozesua LETAGROP programaren MODEL FUNCTION bertsioaz bete da. Nahiz eta MODEL FUNCTION programaren INPUT fitxategia egiteko eta aldatzeko deserosoa izan, oso datu-kopuru handia maneiatzeko kapaza da. Beste aldetik, estimatzen diren parametroen plus-minusen kalkulaketa ahalbideratzen du. Arrazoi hauexengatik izan da aukeratua erabiltzeko askoz erosoagoak diren NONLIN edo EXCEL kalkulu-orrialdeko SOLVER herraminta bezalako programen aurrean.

V.3.3.: Emaitzak

Minimizatu behar den funtzioa minimo erlatibo asko bide daukala aurrean daiteke bi arrazoi nagusirengatik: i) proposatu den ereduak eroankortasuna kalkulatzeko erabiltzen dituen ekuazioen konplikotasunagatik eta ii) kalkulatu behar diren parametro doigarrien kopuru altuagatik. Ondorioz, parametro doigarrien sortarik egokienetik benetan hurbil ez dagoen parametroen sorta ematen ez bazaio programari kalkulaketak hasteko, arazoak gerta daitezke funtzioaren benetazko minimo absolutora heltzeko. Hainbat ahaleginen ondoren, eroankortasun esperimental eta kalkulaturakoen artean errorerik txikienak ekartzen dituen aurkitutako parametro ionikoen sorta V.7 taulan bildu dira, doiketari egokitu zaion errore-funtzioarekin ($F_b(r)$ -arekin) batera.

V.7. Taula: Proposatutako ereduaren baliogarritasunaren azterketa: kalkulaturako parametro ionikoak eta doiketari egokitu zaion errore-funtzioa.

Ioia	a_i parametro ionikoa	Ioia	a_i parametro ionikoa
H ⁺	0.200 ± 0.020	F ⁻	0.230 ± 0.031
Li ⁺	1.70 ± 0.36	Cl ⁻	1.56 ± 0.35
Na ⁺	0.571 ± 0.28	Br ⁻	3.36 ± 0.53
K ⁺	2.04 ± 0.38	I ⁻	6.63 ± 0.95
Rb ⁺	1.17 ± 0.37	OH ⁻	-0.46 ± 0.25
Cs ⁺	0.73 ± 0.36	NO ₃ ⁻	-0.52 ± 0.03
		ClO ₄ ⁻	2.74 ± 1.07
$F_b(r)$		53.67	

Elektrolito bakoitzari dagozkion datu esperimental eta kalkulaturakoen arteko gonbaraketa grafikoa eta errore erlatiboaren sakabanaketa IV eranskinean bildu dira. Irudikapen hauen azterketaren ondorioz hainbat ondorio atera daiteke:

- 1.- Kalkulatutako parametro ionikoak oso ondo definituta daude, kasu bakoitzean estimatutako zehaztasunak, parametro ionikoaren zenbatekoarekin gonbaratuta, txikiak izanik. OH^- eta NO_3^- etarako kalkulaturako parametro ionikoak negatiboak dira, teoria elektrostatis-hidrodinamikoan "a" parametroari emandako esangura fisikoaren kontra doana.
- 2.- LiOH , LiNO_3 eta KNO_3 elektrolitoen kasuan ezik, gainontzekoek erakusten duten datu esperimental eta kalkulaturakoen arteko bat-etortzearen maila oso altua da, hots, V.7 taulan bildu diren " a_i " parametroak erabilita V.49 ekuazioak elektrolito-disoluzio hauetarako kalkulatu dituen kontzentrazioarekiko eroankortasunak eroankortasun esperimentaleetatik oso hurbil daude. Kasu hauetan ereduaren baliagarritasuna garbi dago. Hala eta guztiz ere, hainbat kasutan joera sistematikoak nabaritzen dira errorearen sakabanaketetan.
- 3.- LiOH , LiNO_3 eta KNO_3 disoluzioen eroankortasun-datuen aldakortasuna ezin da proposaturako ereduaren bitartez azaldu.
- 4.- Elektrolito batzuen kasuan (HBr eta HI) kontzentrazio altuenei dagozkien datuen erroreak altuegiak dira onartuak izateko. Beste batzuen kasuan (HClO_4 , NaCl , NaOH , NaNO_3 , KOH , RbCl , eta RbI), ordea, lortutako emaitzak aztertutako kontzentrazioerik altuenetik gora estrapolagarriak direla konprobatu da. Elektrolito bakoitzaren kasuan estimatutako ereduaren aplikagarritasunaren kontzentrazio-tarteak V. 8 taulan ageri

dira, kontzentrazio-tarteen egokipenak ekarri duen errore-funtzioaren beherakada ere ikus daitekelarik.

V.8. Taula: Proposatutako ereduaren baliagarritasunaren azterketa: ereduaren aplikagarritasun-tarteak aztertutako elektrolito bakoitzaren kasuan. Egoera horri dagokion errore-funtzioa.

Elektrolito a	Ereduaren aplikagarritasunaren kontzentrazio-tartea ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	Elektrolito a	Ereduaren aplikagarritasunaren kontzentrazio-tartea ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)
HCl	0 - 4.1	NaNO ₃	0 - 6.0
HBr	0 - 4.0	NaClO ₄	0 - 2.0
HI	0 - 3.0	KF	0 - 4.0
HNO ₃	0 - 7	KCl	0 - 4.0
HClO ₄	0 - 2.5	KBr	0 - 3.8
LiCl	0 - 5.0	KI	0 - 4.5
LiBr	0 - 3.2	KOH	0 - 1.9
LiI	0 - 4.0	KNO ₃	0 - 0.1
LiOH	0 - 0.4	RbCl	0 - 5.6
LiNO ₃	0 - 1.0	RbBr	0 - 3.9
LiClO ₄	0 - 2.0	RbI	0 - 3.7
NaCl	0 - 5.0	CsCl	0 - 3.5
NaBr	0 - 4.0	CsBr	0 - 3.2
NaI	0 - 3.0	CsI	0 - 2.2
NaOH	0 - 4.7		
F _b (r)		10.82	

**V.4.: 1:1 elektrolito-disoluzioen konposizioarekiko eroankortasuna
estimatzeko eredu baten proposamena**

V.3 atalean proposatu den eroankortasun ionikoaren kontzeptuan oinarrituriko ereduaren baliogarritasuna 29 elektrolito sendoen disoluzioren kasuan konprobatu da, hainbat ioiren parametro ioniko karakteristikoak (α_i) kalkulatu direlarik. Eroankortasun ioniko eta disoluzioen eroankortasun osoaren kalkulaketarako ekuazioak elektrolito-disoluzio konplikatueta hedatzea da azpiatal honetako helburua. Lehen, aurreko atalean proposatutako eroankortasunaren gehigarritasuna adierazten duen V.46 ekuazioaren garapena egingo da elektrolito-disoluzio konplexuagotara egokitzeko eta, gero, disoluzioen eroankortasun osoa estimatzeko metodologia orokorra proposatuko da.

**V.4.1.: Elektrolito-disoluzioen eroankortasuna kalkulatzeko proposatzen diren
ekuazioak.**

Elektrolito ahulen disoluzioak

Aurreko atal batetan, disoluzioen eroankortasuna kalkulatzeko gehigarritasunaren kontzeptua adierazten duen hurrengo ekuazio orokorra proposatu da:

$$\kappa = \sum_i \kappa_i$$

(V.46)



V.1 ekuazioak adierazten duen eroankortasun espezifiko eta molarren arteko erlazioa kontutan hartuta, V.46 ekuazioa ondoko eran idaz daiteke:

$$\kappa = \sum_i \lambda_i \cdot c_i \quad (V.56)$$

Azken ekuazio honetan ageri den eroankortasun ionikoa (λ_i) lehenago azaldu den moduan (ik. V.53 ekuazioa) kalkula daiteke. V.56 ekuazioaren bi terminoak disolbatuta dagoen elektrolitoaren kontzentrazio osoaz zatituz, elektrolito-disoluzioen eroankortasun molarra (Λ) ioien eroankortasun molar ionikoekin (λ_i) erlazionatzen duen V.57 adierazpenara hel daiteke:

$$\Lambda = \sum_i \frac{\lambda_i \cdot c_i}{c} \quad (V.57)$$

Kasu honetan ioien kontzentrazio askea (c_i) eta disolbatuta dagoen elektrolitoaren kontzentrazio osoa (c) ez dira berdinak eta, ondorioz, V.56 edo V.57 ekuazioen sinplifikaziorik ezin da planteiatu. Bi ekuazio hauek dira elektrolito ahulen disoluzioen eroankortasun espezifiko (κ) eta molarra (Λ) kalkulatzeko, hurrenez hurren, proposatzen direnak.

Bi edo elektrolito gehiagoko disoluzioak

Elektrolito-nahasketen eroankortasun espezifikoa eta molarra V.56 eta V.57 ekuazioen bidez ere adieraz daitezke. Baina kasu honetan eroankortasun molarra definitzeko erabiltzen den kontzentrazio osoaren kontzeptuak (ik. V.1 ekuazioa) zentzua galtzen du. Beste aplikaziotan, bere ordez indar ionikoa (ik. V.44 ekuazioa) erabili ohi delarik. Honek, nolabait, kontutan hartu behar da espezie kargatuen eroankortasun molarrek (λ_i) definitzerakoan. Elektrolitoen

nahasketen kasuan, eroankortasun ionikoak kalkulatzeko V.53 ekuazioaren antzekoa den hurrengo adierazpena proposatzen da:

$$\lambda_i = \left[\lambda_i^0 \cdot \frac{\gamma_i^{(c)} \cdot c_i}{I^{(\gamma)}} - 8.202 \cdot 10^{-9} \frac{|z_i|}{\eta^0} \frac{\theta_i}{1 + \theta_i a_i} \right] \cdot \left[1 - 5.569 \cdot 10^{-4} \frac{|z_i|}{\epsilon^0 \cdot T} \frac{q_i \cdot \theta_i}{1 - q_i} \frac{e^{(1 - \sqrt{q_i}) \cdot \theta_i a_i} - 1}{\theta_i a_i \cdot (1 + \theta_i a_i)} \right] \quad (V.58)$$

$$\text{non} \quad I^{(\gamma)} = \frac{1}{2} \cdot \sum_i \left(\gamma_i^{(c)} \cdot c_i \cdot z_i^2 \right) \quad (V.59)$$

Gainontzeko sinbolo guztiek aurrean emandako esangura berdina dute.

V.56, V.57 eta V.58 ekuazioen konbinaketa da, beraz, bi edo elektrolito gehiagoko nahasketen disoluzioen eroankortasun espezifikoa eta molarra kalkulatzeko proposatzen diren ekuazioak.

V.4.2.: 1:1 motako elektrolito-disoluzioen eroankortasuna estimatzeko metodologia orokorraren deskribapena.

Hurrengo metodologia proposatzen da 1:1 elektrolito-disoluzioen eroankortasuna estimatzeko.

- 1.- Aztertu nahi den sistema kimikoaren modelaketa edo espeziazioa, hau da, oreka-egoeratan disoluzioan dauden espezie guztien kontzentrazio askeak (c_i) eta aktibitateak ($\gamma_i^{(c)} \cdot c_i$) kalkulatu dira.

Oreka-konstanteen funtziopean definitu behar diren sistema kimikoaren osagaien masa-balantzeak ebazteko programa informatiko anitz aurki daiteke bibliografian [Fonseca, 1989]. Horrelako programak behar izaten duten informazioa hurrengo da: i) sistema kimikoaren osagaien kontzentrazio osoak, ii) espezie bakoitzaren formazio-konstante termodinamikoak eta iii) aktibitate-koefizienteak kalkulatzeko programa bakoitzak erabiltzen duen ereduaren parametroak.

Zeregin honetan MASBAC [Olazabal, 1992] programak erabili da Lan honetan, espezie bakoitzaren oreka-egoeratangoko kontzentrazio askeen eta aktibitateen kalkulaketa ahalbideratzen duena.

- 2.- *Disoluzioan dauden espezie kargatu bakoitzaren eroankortasun molar ionikoak kalkulatu*, elektrolito bakarreko disoluzioen kasuan V.53 ekuazioa eta elektrolitoen nahasketen kasuan V.58 ekuazioa erabilia.

Kalkulaketa egiteko beharrezkoa den informazioa ondorengo da: i) espezie kargatu bakoitzaren diluzio infinituango eroankortasun molar ionikoa (λ_i^0) eta parametro ioniko karakteristikoa (a_i).

Eroankortasun ioniko limiteari dagokionez, ioi anitzen eroankortasun limiteak taularatuta aurki daitezke hainbat bildumatan [Robinson, 1959; Horvath, 1985; Weast, 1978]. Interesekoa den balioa tauletan ez badago, Kohlrausch-en ioi independenteen migraziorako legea (ik. V.4 ekuazioa) erabiltzen saia daiteke. Beste aldetik, hainbat ioiren parametro ioniko karakteristikokoak kalkulatu dira V.3.2. atalean. Zerrenda horretan ez daudenak elektrolito sendo bakarreko disoluzio egokien (Λ , c) datuen tratamenduaz kalkula daitezke.

- 3.- *Disoluzioaren eroankortasun espezifikoa edo/eta molarra kalkulatu, kasu partikular bakoitzarako aurreko ataletan emandako ekuazioen bitartez.*

Proposatutako metodologiari jarraituz, printzipioz, edozein 1:1 elektrolitoen nahasketari dagokion konposizioarekiko eroankortasuna estima daiteke. Eroankortasunaren gainean tenperaturak duen eragina ez da eredu honetan kontutan hartu ahal izan. Honen arrazoa hurrengoa da: eroankortasuna estimatzeko beharrezkoa den informazioaren artean espezie desberdinen formaziozko oreka-konstanteak eta aktibitate-koefizienteak daude. Biak tenperaturarekiko menpekotasuna erakusten duten aldagaiak dira. Bibliografian nekez aurki daiteke menpekotasun horri buruzko informazio fidagarria (batez ere aktibitate-koefizientei dagokienez).

V.5.: Ondorioak

Potentziometria edo espektrofotometrian, disoluzioango oreken azterketetan gehien erabiltzen diren teknikak, esperimentalki neurtzen diren potentzial elektriko edo absorbantziaren eta disoluzioan dauden espezie bakoitzaren kontzentrazio askearen arteko erlazioa ikerketa anitzetan balidatu izan diren ekuazioen (Nerst ekuazioa eta Lambert-beer ekuazioaren, hurrenez hurren) bidez adieraz daiteke. Egokia den elektrodoak edo uhin-luzera aukeratuta, potentziometriak eta espektrofotometriak erakusten duten selektibitatea handia da oso.

Kimika Analitikoaren alorrean, eroankortasuna nolabait alboratuta egon izatearen arrazoirik nagusienetakoa bere selektibitate-falta da, hain zuzen. Alde batetik, eroankortasun ionikoen neurketa zuzena egiteko metodo esperimentalik ez dago. Beste aldetik, disoluzioan

dauden espezie bakoitzaren eroankortasun ionikoen eta euren kontzentrazio askeen arteko erlazioa finkatzeko aplikazio orokorreko adierazpen egokirik ezin da aurkitu bibliografian.

Elektrolito-disoluzioen konposizioarekiko eroankortasuna adierazteko eroankortasun ionikoen kalkulaketa oinarritutako eredu batek eroankortasunaren neurketa experimentalaren aplikazioa hainbat ikerkuntza-alorretan ahalbideratuko luke, besteak beste, oreka-konstanteen kalkulaketan, sistema kimikoen espeziazioan edo analito espezifikoaren determinazioan matrize konplexuetan.

Ezaugarri horiek dituen ereduak, halaber, oso lagungarri izango litzateke industri prozesuen kontrolean, V. ataleko sarreran aldarrikatu denez, elektrolito-disoluzioen konposizioarekiko eroankortasuna estimatzeko herraminta egokia delako. Atal honetan mota horretako eredu teorikoa garatu da.

Lehen urratsan, elektrolito sendo bakarrekiko disoluzioen (Λ , c) datuak doitzeko aktibitate-koefizientearen kontzeptuan oinarritutako ekuazioa (V.40 ekuazioa) proposatu da. Falkenhagen-en ekuazio aldatua bibliografian aurkitutako (ik. V.1 atala) helburu berdina duten ekuazioekin gonbaratu da kritikoki V.2 atalean. Bere aplikagarritasuna 29 elektrolitoen kasuan konprobatu da V.2.6 atalean. Gainontzeko ekuazioak ez dira gai elektrolito guztien eroankortasunaren datuak eskatu den prezisioz azaltzeko. Zentzu horretan eta ekuazioaren sinpletasuna aintzakotzat hartuz, Falkenhagen-en ekuazio aldatua bibliografian aurkitutako ekuazioak baino hobeagoa dela baieztatu daiteke. Proposatutako ekuazioa, beraz, aurrerapausu inportantea da elektrolito-disoluzioen eroankortasunak kontzentrazioarekiko menpekotasunaren ikerketaren arloan.

Falkenhagen-en ekuazio aldatuaren parametro doigarriarik egokienak ("a"-k) 29 elektrolitoen kasuan kalkulatu dira (ik. V.6 taula). LiOH-aren datuak ondo doitu ahal izateko

parametro negatiboa erabili behar izan da. Teoria elektrostatis-hidrodinamikoan "a" parametroak duen esangura kontutan harturik, parametro negatiboa logikatik kanpo dago.

Bigarren urratsan, disoluzioan dauden espezie bakoitzaren kontzentrazioarekiko eroankortasun ionikoa kalkulatzeko eredua garatu da (V.53 ekuazioa), Falkenhagen-en ekuazio aldatuaren banaketaren ondorioz. Eredu honek ioi bakoitzarako *karakteristikoa* den parametro doigarri bakarra du. Hau oso garrantzitsua da, ioiaren aktibitatea eta parametro ioniko karakteristikoa (konstantea dena ioiaren inguru kimikoa edozein izanda ere) ezagunak badira, ioiaren eroankortasun ionikoaren *estimazioa* ahalbideratzen baitu. V.3.2 atalean hainbat ioiren parametro ionikoak kalkulatu dira 29 elektrolitoen eroankortasun-datuen tratamenduaren bidez (ik. V.7 taula).

Kasu honetan ere, hidroxido eta nitratoen datu esperimentalak eskatutako prezisioz egokitu ahal izateko, parametro ioniko negatiboak erabili behar izan dira OH^- eta NO_3^- anioien kasuan. V.3.2 atalean dagoeneko aipatua izan denez, parametro ioniko eta erradio ionikoen artean nolabaiteko erlazioa, derrigorrez zuzena izan behar ez dena, dagoela susmatzen da. Ereduaren aplikagarritasun-tartea mugatuagoa deneko kasuak, hain juxtu, litio eta potasio-zko hidroxido eta nitratoenak dira (ik. V.8 taula). Falkenhagen-en ekuazio aldatua aztertzerakoan, LiOH elektrolitoak ere "a" parametro negatiboa behar izan du datu esperimentalak eskatutako zehaztasunez doitzeko.

V.7 tauleko parametro ionikoak erabilita eta V.8 taulan bildu diren kontzentrazio-tarteak kontutan hartuz, datu esperimental eta ereduaren bidez kalkulaturakoen arteko errore erlatiboen magnitudea V.8 taulan ageri den $F_b(r)$ errore-funtzioak (ik. V.45 ekuazioa) adierazten du. 10.82ko errore-funtzioak datu esperimental eta kalkulaturakoen arteko batzbesteko errore erlatiboa %3 ingurukoa dela adierazten du, proposaturakoa ere duen baliagarritasuna baieztatzen duena.

Hirugarren urratsean, 1:1 elektrolito-disoluzioen konposizioarekiko eroankortasuna estimatzeko (ez doitzeko) metodologia proposatu da (ik. V.4.2 atala). Metodologia lehen eta bigarren urratsetan lortutako emaitzen ondorioa da. Proposatutako metodologia sistema kimikoen modelaketan (disoluzioan dauden espezie bakoitzaren aktibitatearen kalkulaketan) eta eroankortasun ionikoen estimazioan oinarritzen da. Gainera, disoluzioen eroankortasun ionikoa ezaugarri gehigarria dela ontzat ematen du.

Elektrolito-disoluzioen konposizioarekiko eroankortasuna estimatzeko beste eredurik ez da aurkitu bibliografian, proposatutako metodologia Lan honetako ekarpenik garrantzitsuenetariko bihurtzen duena.

Atal honetako sarreran esan den legez, proposatutako bezalako metodologia oso interesgarria izan daiteke prozesu industrialen kontrolaren arloan, oso luzeak diren eroankortasun-azterketa esperimentalen egokitasunaz erabiltzeko herraminta egokia delako. VI. atalean D.D.F.-n interesgarria den prozesu industrialaren oinarria den NaF-HF-H₂O sistema elektrolitikoa aztertuko da konduktimetrikoki. Sistemaren konposizioarekiko eroankortasuna lehen hurbilketa batean estimatzeko atal honetan proposatutako metodologia erabiliko da, ereduaren balidaziotzat har daitekeena.

BIBLIOGRAFIA

- Aparicio, J.L.; Elizalde, M.P.; Madariaga, J.M. *Teorias Actuales de Cálculo de Coeficientes de Actividad. Quim. Anal.* **1989**, 8, 41.
- Arrhenius, S.A.; *Z. Phys. Chem.* **1887**, 1, 285-298.
- Borge, G.; Etxebarria, N.; Fernández, L.M.; Madariaga, J.M.; Olazabal, M.A. *Development of a Modified Bromley's Methodology (MBM) for the Estimation of Ionic Media Effects on Solution Equilibria. Part 1. Fluid Phase Eq.* aldizkarira igorrita, (1995a)
- Borge, G.; Castaño, M.P.; Carri, M.P.; Corbillón, M.S.; Madariaga, J.M. *Development of a Modified Bromley's Methodology (MBM) for the Estimation of Ionic Media Effects on Solution Equilibria. Part 2. Fluid Phase Eq.* aldizkarira igorrita, (1995b)
- Böttcher, C.J.F.; *Rec. Trav. Chim.* **1946**, 65, 14.
- Böttcher, C.J.F.; Scholte, Th.G.; *Rec. Trav. Chim.* **1951**, 70, 209.
- Bromley, L.A. *Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous solutions.* AIChE J. **1973**, 19, 313.
- Campbell, A.N.; Kartzmark, E.M. *The Electrical Conductance of Strong Electrolytes: a Test of Stokes' Equation.* Can. J. Chem. **1955a**, 33, 887-894.
- Campbell, A.N.; Debus, G.H.; Kartzmark, E.M. *Conductances of Aqueous Lithium Nitrate Solutions at 25.0°C and 110.0°C.* Can. J. Chem. **1955b**, 33, 1508-1514.
- Campbell, A.N.; Ross, L. *Application of the Wishaw-Syokes Equation to the Conductances of KCl at 45° C.* Can. J. Chem. **1956**, 34, 566-569.
- Campbell, A.N.; Bock, E. *The Limiting Equivalent Conductances of Ammonium Chloride, Ammonium Bromide and Ammonium Nitrate at 35° C.* Can. J. Chem. **1958a**, 36, 330-338.
- Campbell, A.N.; Paterson, W.G. *The Conductances of Aqueous Solutions of Lithium Chlorate at 25.00°C and at 131.8°C.* Can. J. Chem. **1958b**, 36, 1004-1012.
- Carman, P.C. *Transport in Concentrated Solutions of 1:1 Electrolytes.* J. Phys. Chem., **1969**, 73, 1095.

- Debye, P.; Hückel, E.; Phys. Z. **1923a**, 24, 305.
- Debye, P.; Hückel, E.; Physik Z. **1923b**, 24, 334.
- Debye, P.; Hückel, E. *Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktniedrigung und Verwandte Erscheinungen*. Physik. Z. **1923c**, 24, 185-206.
- Della Monica, M.; Ceglie, A.; Agostiano, A. *A Conductivity Equation for Concentrated aqueous Solutions*. Electrochim. Acta **1984a**, 29, 933-937.
- Della Monica, M.; Ceglie, A.; Agostiano, A. *Extension of the Falkenhagen Equation to the Conductivity of Concentrated Electrolyte Solution*. J. Phys. Chem. **1984b**, 88, 2124-2127.
- Della Monica, M.; Ceglie, A.; Agostiano, A. *The Variation of the a parameter of Some Electolytes in Concentrated Aqueous Solutions*. Gazz. Chim. It. **1985**, 115, 385-389.
- Della Monica, M. *Conductance Equation for Concentrated Electrolyte Solution*. Electrochim. Acta **1984c**, 29, 159-160.
- Desnoyers, J.E.; Perron, G. *The Viscosity of Aqueous Solutions of Alkali and Tetraalkylammonium Halides at 25°*. C. J. Sol. Chem., **1972**, 1, 199.
- Falkenhagen, H.; Leist, M.; Kelbg, G. *Zur Theorie der Leitfähigkeit Starker Nicht Assoziierender Eelektrolyte bei Höheren Konzentrationen*. Ann. Physik. **1952**, 6, 51-59.
- Fonseca, J.L. *El Programa MOD/89 para el Cálculo de Constantes de Estabilidad. Una Versión Integrada y Ampliada de LETAGROP*. Tesis de Licenciatura - EHU, Leioa, **1989**.
- Fritz, J.S.; Gjerde, D.J.; Becher, R.M.; Anal. Chem., **1980**, 52, 1519.
- Fuoss, R.M.; Onsager, L. *Conductance of Unassociated Electrolytes*. J. Phys. Chem. **1957**, 61, 668-682.
- Fuoss, R.M. *Review of the Theory of Electrolityc Conductance*. J. Solution Chem. **1978**, 7, 771-782.
- Gellings, P.J. *The Electrical Conductivity of Concentrated Aqueous Electrolytic Solutions*. Recueil, **1956**, 75, 209-219.
- Getman, F.H. *A Study of the solutions of some salts exhibiting negative viscosity*. J. Am. Chem. Soc. **1908**, 30, 721.

- Glueckauf, E.; Trans. Faraday Soc. **1955**, 51, 1235.
- Goldsack, D.G.; Franchetto, R.; Franchetto, A. *Solvation Effects on the Conductivity of Concentrated Electrolyte Solutions*. Can. J. Chem. **1976**, 54, 2953-2967.
- Högnas, H. *Determination of Viscosity, Electrical Conductivity, Density and Molal Refraction of Aqueous Metal Perchlorate Solutions*. Ann. Acad. Sci. Tenn., **1969**, 145, 7.
- Islam, S.S.; Gupta, R.L.; Ismail, K. *Extension of the Falkenhagen-Leist-Kelbg Equation to the Electrical Conductance of Concentrated Aqueous Solutions*. J. Chem. Eng. Data **1991**, 36, 102-104.
- Janz, G.J.; Olives, B.G.; Lahshminarayanan, G.R.; Mayer, G.E. *Electrical Conductance, Diffusion, Viscosity and density of NaNO_3 , NaClO_4 , NaSCN in Concentrated Aqueous Solutions*. J. Phys. Chem. **1970**, 74, 1285-1289.
- Jones, G.; Bickford, C.F. *The Conductance of Aqueous Solutions as a Function of the Concentration. I. Potassium Bromide and Lanthanum Chloride*. J. Am. Chem. Soc., **1934**, 56, 602.
- Kolhraush, F.; Heydweiller, A.Z.; Phys. Chem. **1894**, 14, 317-330.
- Kolhraush, F.; Meltbg. T.; Wiss. Abh. Phys. Techn. Reichanstalt **1900**, 3, 156-227.
- Lengyel, S.; Tamás, J.; Giber, J.; Hulderith, J. *Study of Viscosity of Aqueous Alkali Halide Solutions*. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **1964**, 40, 125.
- Lobo, V.M.M. *Handbook of Electrolyte Solutions: Literature Data on Thermodynamic and Transport Properties*; Elsevier: Amsterdam, **1989**.
- Miller, J.C.; Miller, J.N. *Estadística para Química Analítica*; Addison-Wesley Iberoamericana: Wilmington, **1993**.
- Mills, R.; Kennedy, J.W. *The Self-Diffusion Coefficients of Iodide, Potassium and Rubidium in Aqueous Solutions*. J. Am. Chem. Soc., **1953**, 75, 5696, 2281-598.
- Molénat, J.; *Systematic Study of the Conductivity of the Concentrated Solutions of Alkali Halides at 25°C*. J. Chim. Phys. **1969**, 66, 825-833.
- Okada, T.; Kuwamoto, T.; Anal. Chem., **1989**, 55, 1001.

- Okada, T. *Chromatographic Separations of Ions: A Review on Separation Mechanisms*. Bunsehi Kagaku, **1995**, 44, 579-601.
- Olazabal, M.A. *Estudio de los Equilibrios de Hidrólisis, complejación y precipitación de Cr(VI) con metales frecuentes en aguas residuales de galvanotecnia*. Tesis Doctoral; Euskal Herriko Unibertsitatea, **1992**.
- Onsager, L. *Zur Theorie der Elektrolyte*. Phys. Z. **1927**, 28, 277.
- Ostroff, A.G.; Snowden Jr., B.S.; Woessner, D.E. *Viscosities of Protonated and Deuterated Water Solutions of Alkali metal chlorides*. J. Phys. Chem., **1969**, 73, 2784.
- Ostwald, W. Z.; Phys. Chem. **1888a**, 2, 36-37.
- Ostwald, W. Z.; Phys. Chem. **1888b**, 2, 270-283.
- Pethybridge, A.D.; Spiers D.J. *Conductance of Some Alkali Metal Halides in Dilute Aqueous Solution at 25° C*. J. Chim. Phys., **1969**, 66, 825-833.
- Postler, M. *Conductance of Concentrated Aqueous Solutions of Electrolytes. I. Strong Univalent Electrolytes*. Collec. Czech. Chem. Commun. **1970a**, 35, 535-544.
- Postler, M. *Conductance of Concentrated Aqueous Solutions of Electrolytes. II. Strong Polyvalent Electrolytes*. Collec. Czech. Chem. Commun. **1970b**, 35, 2244-2249.
- Robinson, R.A.; Stokes, R.H. *Electrolyte Solutions*; Butterworths: London, **1959**.
- Sahu, B.; Behera, B. *Viscosity of Concentrated Aqueous Solutions of 1:1 Electrolytes*. Ind. J. CHhem, **1980**, 191, 1153.
- Shedolovsky, T. *The Electrolytic Conductivity of Some Uni-univalent Electrolytes in Water at 25° C*. J. Am. Chem. Soc., **1932**, 54, 1411.
- Sherrod, P.H. *NONLIN: Nonlinear Regression Analysis Program*. Copyright (c) **1992-1994** by Sherrod, P.H.
- Söhnel, O.; Novotný, P. *Densities of Aqueous Solutions of Inorganic Substances*; Czechoslovak Academy of Sciences, Prague and Elsevier Science Publishers B.V.: Amsterdam, **1985**.
- Weast, R.C. (Ed.) *Handbook of Chemistry and Physics*, 59th edition, CRC Pres: Boca Ratón, **1979**.

- Wieisiollek, R.; Bachmann, K. *Electrolytic Conductivity Detector for Selective Detection of Chlorine-Containing Compounds in Liquid Chromatography*. Journal of Chromatography, **1994**, A676:2, 277-285.
- Wishaw, B.F. The Diffusion Coefficients and Conductances of Some Concentrated Electrolyte Solutions at 25°C. J. Am. Chem. Soc. **1954**, 76, 2065-2071.

NaF-HF-H₂O SISTEMA KIMIKOA

VI.: NaF-HF-H₂O SISTEMA ELEKTROLITIKOAREN **EROANKORTASUN-AZTERKETA**

Derivados del Flúor, S.A. entpresak, Ontón herrian duen ekoizpen-plantan martxan dagoen prozesu industrialean, sodio bifluoruro (NaHF₂) ekoizten du. Prozesu horren oinarria NaF-HF-H₂O sistema kimiko asetua da. NaHF₂-aren kalitatea zihurtatzeko, errektore barruan dagoen disoluzio asetuaren azidotasuna (fase likidoaren HF-aren edukina) tarte estuan mantentzea garrantzi handikoa suertatzen da. Disoluzioaren azidotasuna HF eta NaOH errektiboen sarrera-fluxuen kontrolaren bitartez doi daiteke intereseko baliotara.

Prozesuaren azidotasunaren kontrola errektoretik hartutako laginen laborategiango analisiaren bidez egiten da. pH-aren balio baxutan HF-aren presentziak elektrodo klasikoek bidezko pH-aren neurketa potentziometrikoa galerazten du. Ondorioz, laginaren azidotasunaren neurketa luzea eta astuna den prozedura bolumetrikoren bidez gauzatzen da [Derivados, 1994].

Prozedura esperimentalaren balizko ordezkaketa arakatzeko asmoz, laginen dentsitatea eta Na⁺-aren edukina ere neurtu ziren sistematikoki. Ezaugarri bien azidotasunarekiko menpekotasuna, azidotasunaren intereseko tartean, zuzena dela konprobatu zen [Chapela, 1994]. Azidotasunarekiko dentsitateak erakusten duen aldaketa txikiegia da laginaren azidotasuna beharrezkoa den prezisioz determinatu ahal izateko. Na⁺-aren edukina, berriz, ezaugarri aproposa dateke laginaren azidotasunaren zeharkako neurketa laborategian egiteko.

Prozesuaren kontrola denbora errealean egin nahi izatekotan, beste aldetik, analisi-prozedura plantara bertaratu behar da, errektore barruko disoluzioaren azidotasuna errektorean bertan determinatu behar delarik. Honek hurrengo abantaiak ekarriko lituzke: i) laborategiko prozedura analitiko luzearen ordezkaketa, ii) produktutan eta giza-errekurtsotan honek ekarriko

lukeen aurrezpena, iii) prozesuaren "in line" delako kontrolaren posibilitatea eta iv) berehalako ekintza zuzentzaileak egiteko posibilitatea.

Na⁺-aren edukina determinatzeko D.D.F.-ren laborategietan erabiltzen den teknika (sugar-fotometria [Jeffery, 1989]) ez da plantango lanetarako egokitzeko erraza. Eroankortasuna neurtzeko "elektrodorik gabeko eroankortasuna" delako teknika, aitzitik, askotan erabili izan da [Shaw, 1982] prozesu industrialen kontrolean.

NaHF₂-aren ekoizpen-prozesuaren oinarria den NaF-HF-H₂O sistema kimiko asetuaren konposizioarekiko eroankortasunaren azterketa planteiatu zen D.D.F.-ren aldetik, disoluzioen azidotasuna eroankortasunaren neurketaren bidez determinatzea posiblea denentz argitzeko. Atal honetan azterketa horren emaitzak aurkeztuko dira.

VI.1.: Sistema kimikoaren deskribapena.

Aztertu behar den sistema kimikoa NaF-HF-H₂O sistema ternarioa da. Konduktimetrikoki aztertu diren disoluzio guztiak asetuak dira.

Fase likidoaren azidotasuna (HF-aren edukina) finkatuta, disoluzioan egon daitekeen NaF-aren kopurua sistemaren disolbagarritasunak markatzen du. Gainontzekoa ura da. Fase likidoaren osagaiak, beraz, F⁻, Na⁺ eta H⁺ dira. Osagaien konbinaketaz sor daitezkeen espezieak, berriz, HF, HF₂⁻ eta OH⁻ dira.

Fase solidoaren konposizioa desberdina da fase likidoaren konposizioaren arabera [Tananaiev, 1941]. Azidotasuna %0.40 baino baxuagoa bada, NaF (s)-k osotzen du fase solidoa.

HF-aren edukina %0.70 baino altuagoa denean, berriz, fase solidoan dagoen hauspeakin bakarria NaHF₂ (s) da. %0.40tik %0.70rako tartean NaF eta NaHF₂ solidoen nahasketa gertatzen da.

VI.1.1.: Fase likidoaren espezieen formazio-konstante termodinamikoak

HF-aren ur-sistema kimikoa hurrengo bi oreken bidez adieraz daiteke:



VI.1 eta VI.2 oreken konstante termodinamikoak (β^0) Bromley-ren metodologia aldatua erabiliz [Etxebarria, 1993; Belaustegi, 1995] kalkulatu dira. Metodologia honek konstante termodinamikoaren kalkulaketa zuzena ahalbideratzen du eskala molarrean, ($\log \beta^I$, I) motako datuen tratamenduaren ondorioz ("I" indar ionikoa eskala molarrean (V.44 ekuazioa) da). VI.1 orekaren kasuan egindako kalkulaketak laburbilduko dira adibide modura. Oreka-konstante termodinamiko (β^0) eta estekiometrikoaren (β^I -aren) definizioa, batetik, eta kontzentrazioa eta aktibitatearen arteko erlazioa, bestetik, kontutan hartuz, hurrengo ekuazioen sorta idatz daiteke:

$$\beta_1^0 = \frac{\{\text{HF}\}}{\{\text{H}^+\}\{\text{F}^-\}} = \frac{[\text{HF}]}{[\text{H}^+][\text{F}^-]} \cdot \frac{\gamma_{\text{HF}}^{(c)}}{\gamma_{\text{H}^+}^{(c)} \cdot \gamma_{\text{F}^-}^{(c)}} = \beta_1^I \cdot \frac{\gamma_{\text{HF}}^{(c)}}{\gamma_{\text{H}^+}^{(c)} \cdot \gamma_{\text{F}^-}^{(c)}} \quad (\text{VI.3})$$

non giltzek aktibitatea eta kortxetek kontzentrazio askea adierazten duten. " $\gamma_i^{(c)}$ " eskala molarreko aktibitate-koefiziente indibiduala da. VI.3 ekuazioan logaritmoak aplikatuz, VI.4 ekuazioa lor daiteke:

$$\log \beta_1^I = \log \beta_1^0 - \log \gamma_{HF}^{(c)} + \log \gamma_{H^+}^{(c)} + \log \gamma_{F^-}^{(c)} \quad (VI.4)$$

Espezie kargatuen aktibitate-koefizienteak kalkulatzeko Bromley-ren eredu aldatua (V.41 ekuazioa) erabili da eta espezie neutroena estimatzeko, berriz, Long eta Mc Devit [Long, 1952] ekuazioa den hurrengo adierazpena:

$$\log \gamma_i^{(c)} = s_i \cdot I \quad (VI.5)$$

non " s_i " espezie neutroaren "gatz-parametroa" delakoa den.

Espezie bakoitzaren aktibitate-koefizientearen adierazpena VI.4 ekuazioan ordezkatzuz, ondoko ekuazioa idatz daiteke:

$$\log \beta_1^I = -2D + I \cdot \left[\frac{0.06 + 0.6B_{H^+B^-}^{(c)}}{(1 + 1.5 \cdot I)^2} + B_{H^+B^-}^{(c)} + \frac{0.06 + 0.6B_{F^-A^+}^{(c)}}{(1 + 1.5 \cdot I)^2} + B_{F^-A^+}^{(c)} - s_{HF} \right] \quad (VI.6)$$

non " $B_{\pm}^{(c)}$ " H^+ eta F^- -k giro ionikoaren anioi (B^-) eta katioiarekin (A^+ -ekin), hurrenez hurren, duten Bromley-ren teoria aldatuaren elkarrekizio-parametroak eskala molarrean (ik. V.2.2 atala) diren eta:

$$D = \frac{A \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (VI.7)$$

da.

Bibliografian aurkitutako ($\log\beta_1^I$, I) motako datuak VI.6 ekuaziora doitu dira, orekaren konstante termodinamikoa (β_1^0), elkarrekzio-parametro ezezagunak ($B_{\pm}^{(c)}$) eta HF-aren gatz-parametroa (s_{HF}) kalkulatz. ($\log\beta_1^I$, I) datu bibliografiakoen [Baumann, 1969, 1970; Kleboth, 1970; Agarwal, 1971; Gifford, 1974; Salomon, 1974] tratamendua dagoeneko aipatua izan den (ik. V.2.3 atala) LETAGROP programaren MODEL FUNCTION bertsioaz egin da, kalkulaturako HF espezie neutroaren formazio-konstante termodinamikoa hurrengoa izanik:

$$\log\beta_1^0 = 3.197 \pm 0.025 \quad (\text{VI.8})$$

VI.2 orekari dagokionez, kalkulaketa antzekoa izan da. ($\log\beta_1^I$, I) datu bibliografiakoen [Baumann, 1969; Kleboth, 1970; Gifford, 1974; Salomon, 1974] tratamenduaren ondorioz lortu den HF_2^- espeziearen formazio-konstante termodinamikoa ondokoa da:

$$\log\beta_2^0 = 0.56 \pm 0.13 \quad (\text{VI.9})$$

VI.1.2.: Fase solidoa.

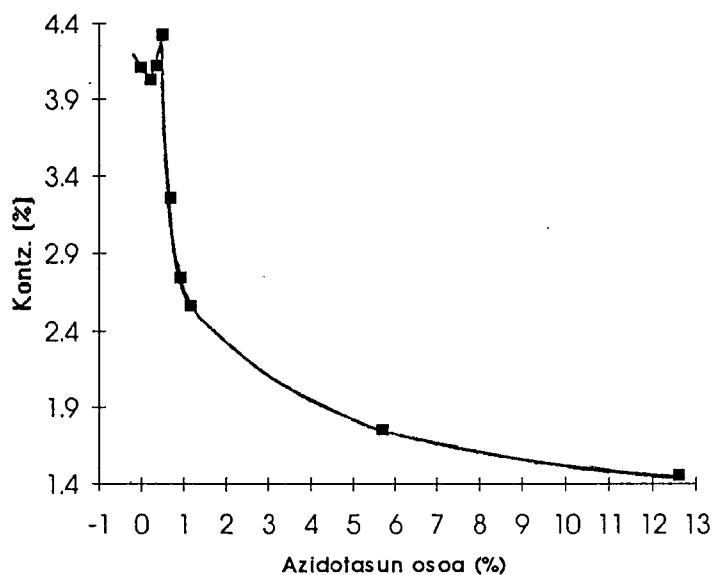
Bibliografian ez da aurkitu sistema kimikoaren disolbagarritasun-konstante termodinamiko edo estekiometrikoei buruzko informaziorik. Tananaiev da [Tananaiev, 1941] disolbagarritasunaren ikuspuntutik NaF-HF-H₂O sistema ternarioren azterketarik osotuena egin duena. Bere ikerkuntzetan, azidotasan desberdineko disoluzio asetu batzuk prestatu zituen. kontzentrazio desberdineko HF ur-disoluziotan NaF soberan disolbatuz. Oreka-egoerara helduta, alde batetik, fase likidoaren NaF eta HF-aren edukinak analitikoki determinatu zituen. Beste aldetik, prestatutako disoluzio bakoitzaren fase solidoa kualitatiboki aztertu zuen, azidotasan bakoitzari dagokion hauspeakinaren izaera argituz. Tananaiev-ek lortu zituen emaitzak VI.1 taulan bildu dira. Emaitzen adierazpen grafikoa VI.1 irudian ikus daiteke. VI.1 irudian fase solidoarekin orekan dagoen fase likidoan gehienegon egon ditekkeen NaF-aren azidotasanarekiko

kontzentrazioa adierazten da. Azidotasun desberdinetan fase solidoan dagoen hauspeakinaren izaera ere beha daiteke irudi horretan.

V.I. Taula: Tananaiev-en azterketa [Tananaiev, 1941]: NaF-HF-H₂O disoluzio asetuen azidotasunarekiko konposizioa eta fase solidoaren izaera.

Fase likidoaren konposizioa			Fase solidoaren izaera
Azidotasuna (HF (%))	c _{NaF} (%)	c _{H2O} (%)	
0	4.10	95.90	NaF
0.22	4.03	95.75	
0.39	4.12	95.46	
0.53	4.32	95.15	NaF+NaHF ₂
0.69	3.26	96.05	NaHF ₂
0.94	2.75	96.31	
1.18	2.57	96.25	
5.70	1.76	92.54	
12.60	1.46	85.94	
16.74	1.51	81.75	
19.40	1.61	78.99	
26.10	1.93	71.97	
29.63	2.20	68.17	
30.92	2.45	66.62	
36.94	3.34	59.72	
37.77	3.67	58.56	
41.88	4.79	53.33	
50.06	9.95	40.05	
60.00	24.07	16.93	NaF·3HF

VI.1. Irudia: Tananaiev-en azterketa: NaF-HF-H₂O disoluzio asetuaren NaF-aren gehinezko kontzentrazioaren azidotasunarekiko irudikapena.



VI.2.: Sistema kimikoaren azterketa konduktimetrikoa.

Kalitate handieneko sodio bifluoruroa lortzeko, erreaktorearen barruko disoluzioaren azidotasunik egokiena %1.2 ingurukoa da. Lan-egoera normaletan, azidotasuna %0.5 - %2.0 tartearen barruan mantentzen da [Derivados, 1994].

NaF-HF-H₂O sistema asetuaren azidotasunarekiko eroankortasunaren azterketa %0tik %6rako tartera hedatzea erabaki da. Tarte horretan sistema ternarioaren portaera konduktimetrikoa hurrengo eroankortasun-balorazioaren bidez azter daiteke: %6ko azidotasunezko NaF-tan aseturiko HF ur-disoluzio iragaziaren 300 ml konduktimetrikoki baloratu, %15eko NaOH disoluzioaren 20 ml-ko 12 gehiketa eginez.

Sistema kimikoaren eroankortasunaren azterketan hurrengo urratsak eman dira: i) deskribatutako balorazioa teorikoki simulatu, ii) balorazioa esperimentalki egin laborategian, NaF-tan asetutako HF ur-disoluzio sintetikoa erabiliz, eta iii) prozesutik bertatik hartutako hainbat disoluzio errealean analisia eta eroankortasunaren neurketa esperimentala egin laborategian.

VI.2.1.: Balorazioaren simulazio teorikoa.

Arestian deskribatu den balorazioan baloratzailaren 12 gehiketa egitea proposatu da. Balorazioaren puntu bakoitza (13 guztira) konposizio desberdineko bi fasezko sistema kimikoa da (lehen puntuan ezik, balorazioaren gainontzeko puntu guztietan hauspeakinik dagoela konprobatu da esperimentalki eta matematikoki). Sistema kimikoaren osagai eta espezieak VI.1 atalean azaldu dira. Konposizio bakoitzaren fase likidoaren eroankortasuna 25°C-tan estimatzeko V.4 atalean proposatutako metodologia erabili da. Metodologia horren arabera hiru dira eman behar diren urratsak:

- 1.- Sistema kimikoaren espezie bakoitzaren kontzentrazio askea eta aktibitatearen kalkulaketa. MASBAC programa [Olazabal, 1993] erabili da eginkizun honetan.

- 2.- Disoluzioan dauden espezie bakoitzaren eroankortasun molar ionikoen estimazioa, V.4.1 atalean garatu den hurrengo ekuazioa erabiliz:

$$\lambda_i = \left[\lambda_i^0 \cdot \frac{\gamma_i^{(c)} \cdot c_i}{I^{(\gamma)}} - 8.202 \cdot 10^{-9} \frac{|z_i|}{\eta^0} \frac{\theta_i}{1 + \theta_i a_i} \right] \cdot \left[1 - 5.569 \cdot 10^{-4} \frac{|z_i|}{\epsilon^0 \cdot T} \frac{q_i \cdot \theta_i}{1 - q_i} \frac{e^{(1 - \sqrt{q_i}) \cdot \theta_i a_i} - 1}{\theta_i a_i \cdot (1 + \theta_i a_i)} \right] \quad (V.58)$$

- 3.- Disoluzioaren eroankortasun espezifiko osoaren estimazioa V.56 ekuazioaren bidez:

$$\kappa = \sum_i \lambda_i c_i \quad (V.56)$$

Espezie desberdinen kontzentrazio askea eta aktibitateen kalkulaketa.

Sistema kimiko baten masa-balantzeak ebazteko, indar ionikoa konstante mantenduz, programa informatiko anitz dago [Fonseca, 1989]. Indar ionikoaren aldakortasuna ere kontutan hartu nahi bada, hots, espezieen aktibitateak kalkulatu nahi izatekotan, eskeintza informatikoa askoz murriztagoa da. Lan honetan MASBAC programa erabili da balorazioaren puntu bakoitzean sistema kimikoaren espezieen kontzentrazio askeak eta aktibitateak kalkulatzeko. MASBAC programa ez dago prestatuta fase solidoa dituzten sistema kimikoak tratatzeko. Ondorioz, balorazioaren puntu bakoitzean aztertu den sistema kimikoa fase likidoari dagokiona da.

Programa honek kalkulaketak egin ahal izateko behar duen informazioa hurrengoa da: i) osagai bakoitzaren kontzentrazio osoa, ii) espezie guztien formazio-konstante termodinamikoko

eta iii) aktibitate-koefizienteak kalkulatzeko Bromley-ren ekuazio aldatuaren (V.43 ekuazioaren) elkarrazio-parametroak ($B_{\pm}^{(c)}$).

Balorazioaren puntu bakoitzaren fase likidoan osagaiek (Na^+ , F^- eta H^+ -k) duten kontzentrazio osoa kalkulatzeko Tananaiev-en [Tananaiev, 1941] disolbagarritasun-azterketaren emaitzetan (ik. VI.1 irudia eta VI.1 taula) oinarritutako prozedura iteratiboa erabili da. Prozeduraren urratsak balorazioaren 2. puntuan (%15eko NaOH disoluzioaren 20 ml-ko lehen gehiketa egin ondoren) fase likidoaren osagaien kontzentrazio osoen kalkulaketaren kasuan laburbilduko dira:

- 1.- Baloratu behar den %6ko azidotasunezko disoluzio asetu eta iragaziaren osagaien kontzentrazio osoak kalkulatu. Horretarako, %6ko azidotasunezko disoluzio bati dagokion NaF-aren edukina grafikoki estimatu behar da VI.1 irudiaren laguntzaz.
- 2.- Balorazioaren bigarren puntuan disoluzioaren azidotasuna (HF-aren edukina) kalkulatu, gehitutako NaOH guztia hurrengo erreakzioaren arabera erreakzionatzen duela ontzat emanda:



Kalkulatutako azidotasunari dagokion NaF-aren edukina grafikoki estimatu, VI.1 irudiaren laguntzaz.

- 3.- Disoluzioaren konposizioa NaF-aren edukin berrira egokitu, VI.10 erreakzioa eskuinerantza erabat desplazaturik ez dagoela ontzat emanez. Erreakzionatu gabe geratzen den NaOH-ak, VI.11 erreakzioaren arabera osotuko du fase solidora doan NaHF_2 (s):



Egoera honetan, disoluzioaren azidotasun berria kalkulatu eta horri dagokion NaF-aren edukina grafikoki estimatu.

4.- Disoluzioaren konposizioa NaF-aren edukina berrira egokitu, VI.11 erreakzioa ezkererantz eta VI.10 erreakzioa eskuinerantz desplazatuz. Egoera berrian, disoluzioari dagokion azidotasuna kalkulatu.

5.- Hirugarren puntura itzuli.

Kalkulatutako azken bi azidotasunak berdinak izanez gero, zikloa amaitutzat eman da, balorazioaren 2. puntuan disoluzioaren osagaien kontzentrazio osoak ere kalkulatu ahal izan direlarik.

Balorazioaren gainontzeko puntuetan osagaien kontzentrazio osoak kalkulatzeko prozedura antzekoa da. %0.40tik %0.70rako tartean, NaF (s)-aren osoketa ere hartu behar da kontutan. %0.40tik behera, berriz, NaF (s) da osotzen den hauspeakin bakarra, hurrengo erreakzioaren arabera:



Prozedura honi jarraituz, balorazioaren puntu bakoitzeko fase likidoan kalkulatutako azidotasunak eta osagaien kontzentrazio osoak VI.2 taulan ikus daitezke.

MASBAC programak espezie bakoitzaren (HF, HF₂⁻ eta OH⁻) formaziozko konstante termodinamikoak ere behar ditu. Kasu honetan, HF eta HF₂⁻ espezieei dagokienez, VI.1 atalean estimatutako konstanteak erabili dira (ik. VI.8 eta VI.9 ekuazioak, hurrenez hurren). Uraren autoprotolisiaren konstanterako -14.0 balioa erabili da.

VI.2. Taula: Balorazioaren simulazio teorikoa: fase likidoaren osagaien kontzentrazio osoak eta azidotasunak balorazioen puntu bakoitzean.

Geh. bol. (ml)	Azidotasuna (HF(%))	c _{Na+} (mol·dm ⁻³)	c _{F-} (mol·dm ⁻³)	c _{H+} (mol·dm ⁻³)
0	6.00	0.429	3.547	3.133
20	4.70	0.447	2.797	2.354
40	3.56	0.488	2.268	1.767
60	2.55	0.528	1.804	1.269
80	1.66	0.574	1.405	0.820
100	0.91	0.645	1.100	0.462
120	0.63	0.812	1.127	0.322
140	0.55	0.959	1.234	0.282
160	0.52	0.965	1.223	0.269
180	0.52	0.964	1.225	0.257
200	0.19	0.966	1.062	0.095
220	-0.14	1.044	0.976	-0.067
240	-0.44	1.223	1.002	-0.220

Bromley-ren teoria aldatuaren elkarrekizio-parametroei dagokienez, hurrengo balioak erabili dira egindako kalkulaketetan:

$$1) B^{(c)}_{\text{Na}^+-\text{F}^-} = 0.0040 \pm 0.0002$$

$$4) B^{(c)}_{\text{H}^+-\text{F}^-} = 0.090$$

$$2) B^{(c)}_{\text{Na}^+-\text{OH}^-} = 0.0761 \pm 0.0009$$

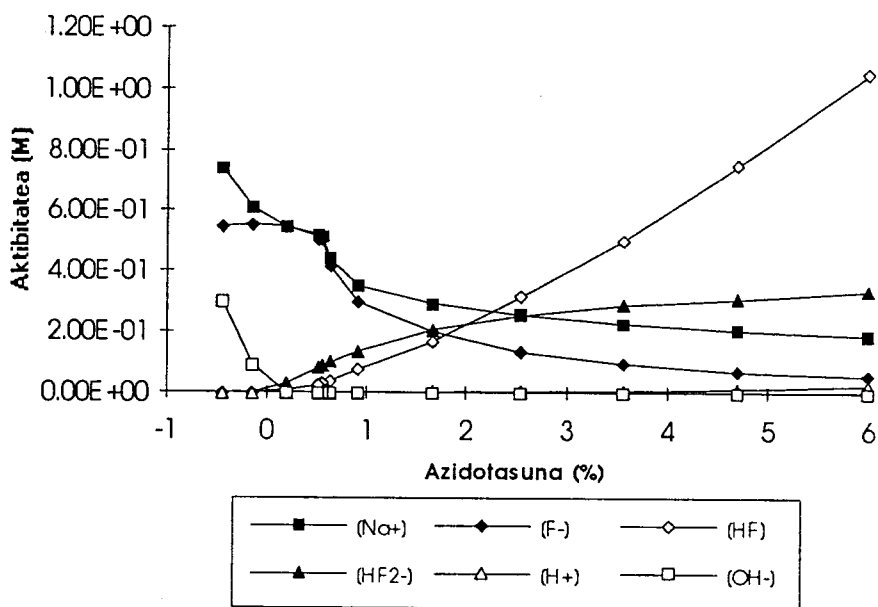
$$5) B^{(c)}_{\text{H}^+-\text{HF}_2^-} = -0.065$$

$$3) B^{(c)}_{\text{Na}^+-\text{HF}_2^-} = -0.1648 \pm 0.0074$$

Lehenengo biak taularatuta daude [Borge, 1995b], ($\gamma_{\pm}^{(c)}$, c) datuen tratamenduaren ondorioz. Hirugarrena, HF₂⁻-aren formaziozko konstante termodinamikoa kalkulatu den prozesu berean kalkulatu da (ik. VI.1 atala). Laugarrena F⁻-k gainontzeko alkalinoterreoeekin dituen

elkarrakzioetan oinarrituta estimatu da eta bostgarrena ere estimatu da, $B^{(c)}_{H+F}$ eta $B^{(c)}_{Na+F}$ -ren arteko diferentzia eta $B^{(c)}_{Na+HF2}$ -ren balioa kontutan hartuz.

Hau guztiau aintzakotzat hartuz, balorazioaren puntu bakoitzean MASBAC programak kalkulaturako fase likidoango espezie bakoitzaren kontzentrazio askeak eta aktibitateak VI.3 taulan ageri dira. Espezie bakoitzaren azidotasunarekiko aktibitatea errepresentatu da, gainera, VI.2 irudian.



VI.2. Irudia: Balorazioaren simulazio teorikoa: fase likidoaren espezieen azidotasunarekiko aktibitateak.

VI.3. Taula: Balorazioaren simulazio teorikoa: fase likidoaren espezie bakoitzaren kontzentrazio askeak eta aktibitateak balorazioaren puntu bakoitzean.

Azid. (%)	[Na ⁺] (mol·dm ⁻³)	[F ⁻] (mol·dm ⁻³)	[HF] (mol·dm ⁻³)	[HF ₂ ⁻] (mol·dm ⁻³)	[H ⁺] (mol·dm ⁻³)	[OH ⁻] (mol·dm ⁻³)
6.00	4.29E-01	4.17E-02	2.68E+00	4.15E-01	4.24E-02	2.36E-13
4.70	4.47E-01	5.71E-02	1.92E+00	4.08E-01	2.23E-02	4.49E-13
3.56	4.88E-01	8.60E-02	1.33E+00	4.25E-01	1.02E-02	9.77E-13
2.55	5.28E-01	1.29E-01	8.54E-01	4.10E-01	4.37E-03	2.29E-12
1.66	5.74E-01	2.19E-01	4.51E-01	3.67E-01	1.36E-03	7.35E-12
0.91	6.45E-01	3.71E-01	1.94E-01	2.68E-01	3.46E-04	2.89E-11
0.63	8.12E-01	5.85E-01	1.01E-01	2.20E-01	1.15E-04	8.72E-11
0.55	9.59E-01	7.45E-01	7.48E-02	2.07E-01	6.64E-05	1.51E-10
0.52	9.65E-01	7.56E-01	7.06E-02	1.98E-01	6.17E-05	1.62E-10
0.52	9.64E-01	7.77E-01	6.61E-02	1.91E-01	5.62E-05	1.78E-10
0.19	9.66E-01	8.94E-01	2.20E-02	7.30E-02	1.62E-05	6.16E-10
-0.14	1.04E+00	9.76E-01	2.20E-10	8.00E-10	1.49E-13	6.70E-02
-0.44	1.22E+00	1.00E+00	6.89E-11	2.57E-10	4.55E-14	2.20E-01
Azid. (%)	{Na ⁺ } (mol·dm ⁻³)	{F ⁻ } (mol·dm ⁻³)	{HF} (mol·dm ⁻³)	{HF ₂ ⁻ } (mol·dm ⁻³)	{H ⁺ } (mol·dm ⁻³)	{OH ⁻ } (mol·dm ⁻³)
6.00	1.87E-01	5.38E-02	1.05E+00	3.34E-01	2.32E-02	4.31E-13
4.70	2.04E-01	6.88E-02	7.49E-01	3.07E-01	1.25E-02	7.99E-13
3.56	2.27E-01	9.58E-02	4.99E-01	2.88E-01	5.83E-03	1.72E-12
2.55	2.56E-01	1.32E-01	3.15E-01	2.55E-01	2.56E-03	3.91E-12
1.66	2.93E-01	2.01E-01	1.66E-01	2.05E-01	8.26E-04	1.21E-11
0.91	3.50E-01	2.97E-01	7.33E-02	1.34E-01	2.24E-04	4.46E-11
0.63	4.41E-01	4.16E-01	3.77E-02	9.81E-02	7.64E-05	1.31E-10
0.55	5.14E-01	4.97E-01	2.76E-02	8.73E-02	4.46E-05	2.24E-10
0.52	5.19E-01	5.01E-01	2.62E-02	8.34E-02	4.17E-05	2.40E-10
0.52	5.20E-01	5.11E-01	2.47E-02	7.97E-02	3.82E-05	2.62E-10
0.19	5.44E-01	5.46E-01	8.19E-03	2.82E-02	1.14E-05	8.80E-10
-0.14	6.10E-01	5.52E-01	8.04E-11	3.04E-10	1.10E-13	9.06E-02
-0.44	7.40E-01	5.47E-01	2.34E-11	1.04E-10	3.36E-14	2.98E-01

Eroankortasun molar ionikoen kalkulaketa.

Balorazioaren puntu bakoitzean fase likidoaren espezie eroankor bakoitzaren eroankortasun molar ionikoa kalkulatzeko V.58 ekuazioa erabili da. Eroankortasun molar ionikoak kalkulatu ahal izateko, beraz, kontzentrazio askeak eta aktibitateak ezezik, espezie bakoitzaren eroankortasun molar limiteak (λ_i^0) eta parametro ioniko karakteristikokoak (a_i) ezagutu behar dira. Kalkulaketa honetan erabili diren balioak VI.4 taulan bildu dira.

VI.4. Taula: Balorazioaren simulazio teorikoa: eroankortasun molar ionikoen kalkulaketa erabilitako λ_i^0 eta a_i balioak.

Ioia	λ_i^0 (S·mol ⁻¹ ·cm ²)	a_i (Amstrong)
H+	349.81	0.200
Na+	50.1	0.571
OH-	198.3	-0.46
F-	55.4	0.230
HF ₂ ⁻	120.6	-5.23

HF₂⁻-arenak ezik, gainontzeko espezieen λ_i^0 eta a_i balioak ezagunak dira. Lehenak taularatuta daude hainbat bildumetan [Robinson, 1959; Weast, 1979] eta bigarrenak V.3.2 atalean kalkulatu dira elektrolito anitzen (Λ , c) datuen tratamenduaren ondorioz (ik. V.7 taula).

HF₂⁻-aren eroankortasun molar limitea eta parametro ionikoa HF-aren ur-sistema kimikoaren eroankortasun-azterketaren bidez estimatu dira.

Alde batetik, Hamer eta De Wane-k [Hamer, 1970], ordurako bibliografian argitaratutako datuen analisiaren ondorioz, HF ur-disoluzioen 25°C-tako eroankortasun molarrak proposatu

zituzten 0 mol·dm⁻³-tik 1 mol·dm⁻³-rako tartearen hainbat kontzentrazioetan. Horiexek dira "National Bureau of Standards" elkarteak ontzat ematen dituen eroankortasun-datuak.

Beste aldetik, V.4 atalean proposatutako metodologiari jarraitu zaio HF ur-disoluzioen kontzentrazioarekiko eroankortasun molarren estimazioa ahalbideratzen duten ekuazioak idazteko. HF-aren ur-sistema kimikoaren espezieen kontzentrazio askeak eta aktibitateak kalkulatzeko MASBAC programa erabili da. Formazio-konstante termodinamikoak eta Bromley-ren ekuazio aldatuaren elkarrakzio-parametroak NaF-HF-H₂O sistemaren ebazpen kimikoa egiterakoan erabili diren berdinak dira. Aztertutako konposizioetan kalkulaturiko espezie desberdinen kontzentrazio askeak eta aktibitateak VI.5 taulan bildu dira. Espezie bakoitzaren eroankortasun molar ionikoak konposizio desberdinetan V.53 ekuazioaren bidez kalkulatu dira eta eroankortasun molar osoak, berriz, V.57 ekuazioaren bidez. Kontzentrazioarekiko eroankortasun molar osoaren ekuazioan HF₂⁻-aren λ_i^0 eta a_i parametro doigarriak dira.

Metodologiari jarraiturik garatutako ekuaziora doitu dira Hamer-en datuak, datu esperimetal eta kalkulatuaren artean errorerik baxuenak ekartzen dituzten parametro doigarriak (HF₂⁻-aren λ_i^0 eta a_i) kalkulatzuz (ik. VI.4 taula). Hamer-en datuak, eroankortasun kalkulatuak eta haien arteko errore erlatiboak VI.6 taulan bildu dira. Datu esperimetal eta kalkulatuaren arteko gonbaraketa grafikoa eta errore erlatiboen sakabanaketa VI.3 eta VI.4 irudietan, hurrenez hurren, beha daitezke.

NaF-HF-H₂O sistema elektrolitikoari bueltatuz, V.58 ekuazioaren bidez kalkulatu dira balorazioaren puntu bakoitzari dagokion fase likidoaren espezie eroankorren eroankortasun molar ionikoak. Kalkulaketan Vi.4 taulan dauden eroankortasun molar limiteak eta parametro ioniko karakteristikoak erabili dira.

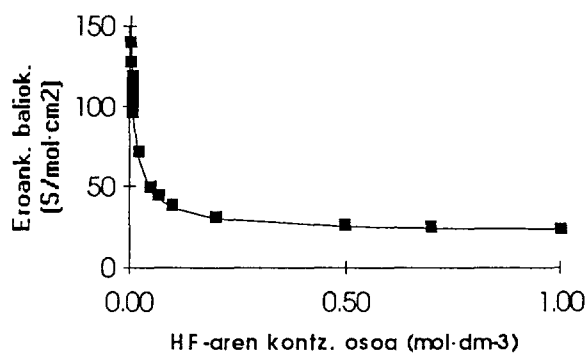
VI.5. Taula: HF-H₂O sistema kimikoaren azterketa: hainbat konposizio desberdinetan kalkulaturako espezieen kontzentrazio askeak eta aktibitateak.

c_{HF} (mol·dm ⁻³)	[F ⁻] (mol·dm ⁻³)	[H ⁺] (mol·dm ⁻³)	[HF ₂ ⁻] (mol·dm ⁻³)	[OH ⁻] (mol·dm ⁻³)	[HF] (mol·dm ⁻³)
0.000	0.00E+00	1.00E-07	0.00E+00	1.00E-07	0.00E+00
0.004	1.30E-03	1.31E-03	1.26E-05	7.63E-12	2.68E-03
0.005	1.48E-03	1.50E-03	1.87E-05	6.68E-12	3.48E-03
0.006	1.64E-03	1.67E-03	2.57E-05	6.00E-12	4.31E-03
0.007	1.79E-03	1.82E-03	3.34E-05	5.48E-12	5.14E-03
0.008	1.93E-03	1.97E-03	4.19E-05	5.07E-12	5.99E-03
0.009	2.06E-03	2.11E-03	5.11E-05	4.74E-12	6.84E-03
0.010	2.18E-03	2.24E-03	6.10E-05	4.46E-12	7.70E-03
0.020	3.14E-03	3.33E-03	1.88E-04	3.00E-12	1.65E-02
0.050	4.89E-03	5.66E-03	7.73E-04	1.77E-12	4.36E-02
0.070	5.66E-03	6.93E-03	1.27E-03	1.44E-12	6.18E-02
0.100	6.54E-03	8.66E-03	2.12E-03	1.15E-12	8.92E-02
0.200	8.33E-03	1.38E-02	5.46E-03	7.25E-13	1.81E-01
0.500	1.04E-02	2.77E-02	1.73E-02	3.61E-13	4.55E-01
0.700	1.11E-02	3.67E-02	2.56E-02	2.73E-13	6.38E-01
1.000	1.16E-02	5.00E-02	3.84E-02	2.00E-13	9.12E-01
c_{HF} (mol·dm ⁻³)	{F ⁻ } (mol·dm ⁻³)	{H ⁺ } (mol·dm ⁻³)	{HF ₂ ⁻ } (mol·dm ⁻³)	{OH ⁻ } (mol·dm ⁻³)	{HF} (mol·dm ⁻³)
0.000	1.00E-20	1.00E-20	1.00E-20	1.00E-07	1.00E-20
0.004	1.31E-03	1.27E-03	1.24E-05	7.90E-12	2.51E-03
0.005	1.49E-03	1.45E-03	1.84E-05	6.90E-12	3.26E-03
0.006	1.68E-03	1.58E-03	2.55E-05	6.31E-12	4.00E-03
0.007	1.83E-03	1.73E-03	3.34E-05	5.77E-12	4.77E-03
0.008	1.99E-03	1.85E-03	4.21E-05	5.39E-12	5.54E-03
0.009	2.13E-03	1.98E-03	5.14E-05	5.04E-12	6.32E-03
0.010	2.25E-03	2.12E-03	6.12E-05	4.71E-12	7.12E-03
0.020	3.29E-03	3.11E-03	1.92E-04	3.22E-12	1.51E-02
0.050	5.22E-03	5.18E-03	8.08E-04	1.93E-12	3.92E-02
0.070	6.08E-03	6.32E-03	1.33E-03	1.58E-12	5.52E-02
0.100	7.04E-03	7.87E-03	2.23E-03	1.27E-12	7.89E-02
0.200	9.20E-03	1.22E-02	5.89E-03	8.22E-13	1.55E-01
0.500	1.21E-02	2.31E-02	1.93E-02	4.33E-13	3.69E-01
0.700	1.31E-02	2.97E-02	2.92E-02	3.37E-13	5.01E-01
1.000	1.39E-02	3.97E-02	4.41E-02	2.52E-13	6.91E-01

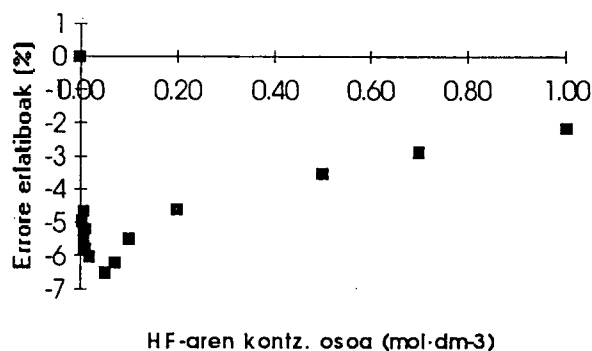
VI.6. Taula: HF-H₂O sistema kimikoaren azterketa: Hamer-en datuak [Hamer, 1970] eta kontzentrazio berdinetan kalkulaturako eroankortasunak, bien arteko errore erlatiboekin batera.

c_{HF} (mol·dm ⁻³)	Λ_{kalk} (S·mol ⁻¹ ·cm ²)	Λ_{Hamer} (S·mol ⁻¹ ·cm ²)	Errore erlatiboa (%)
0.000	405.23	405.21	0.00451
0.004	133.51	140.5	-4.97431
0.005	122.13	128.1	-4.65933
0.006	112.35	118.8	-5.43064
0.007	105.63	111.4	-5.18168
0.008	99.30	105.4	-5.78353
0.009	94.59	100.4	-5.782451
0.010	91.12	96.1	-5.18092
0.020	67.82	72.2	-6.06027
0.050	46.85	50.1	-6.49026
0.070	41.53	44.3	-6.24441
0.100	36.94	39.1	-5.51344
0.200	30.23	31.7	-4.62091
0.500	25.37	26.3	-3.54260
0.700	24.38	25.1	-2.88209
1.000	23.78	24.3	-2.13624

VI.3. Irudia: HF-H₂O sistema kimikoaren azterketa: Hamer-en datu esperimental eta kalkulaturakoen arteko gonbaraketa.



VI.4. Irudia: HF-H₂O sistema kimikoaren azterketa: Hamer-en datu experimental eta kalkulaturakoen arteko errore erlatiboak.



Disoluzioaren eroankortasun espezifikokoaren estimazioa.

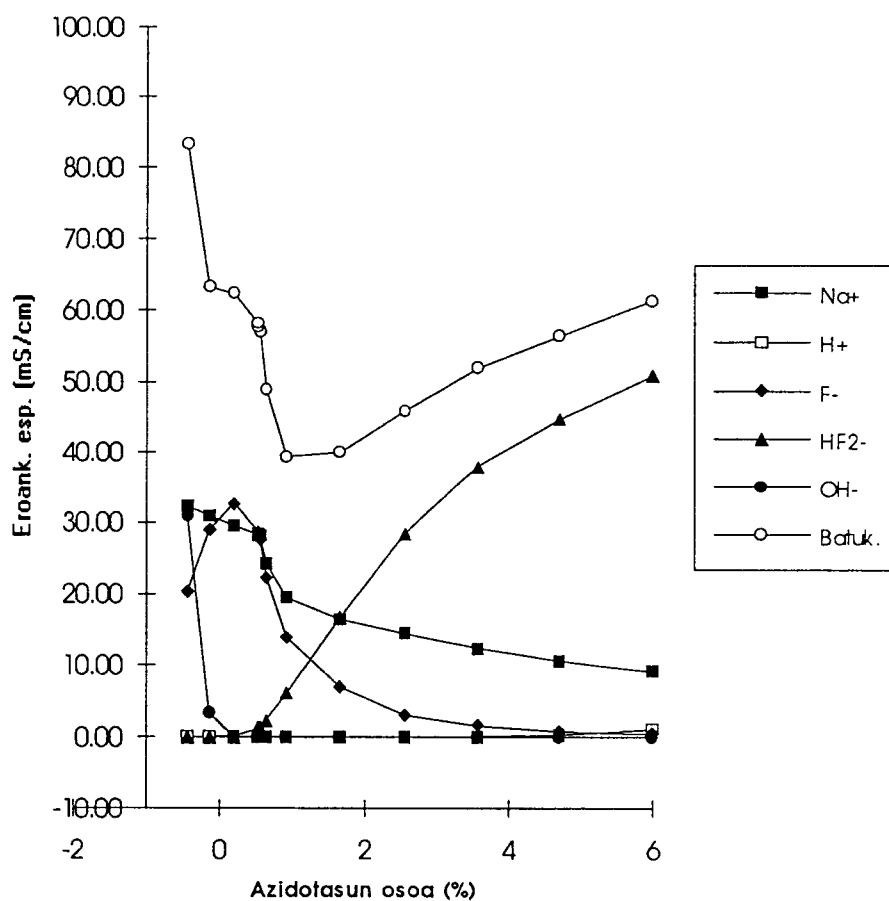
Balorazioaren puntu bakoitzari dagozkion eroankortasun espezifikokoak V.56 ekuazioaren bitartez kalkulatu dira. Simulatutako balorazioaren emaitzak VI.7 taulan bildu eta VI.5 irudian irudikatu dira.

Sarreran esan den legez, NaHF₂-aren ekoizpen-prozesuan, jeneralean, erreaktorearen barruko azidotasuna %0.5etik %2rako tartean mugitzen dela esan daiteke. NaF-HF-H₂O sistema kimikoaren azidotasunarekiko eroankortasunaren estimazioari kasu eginez, azidotasun-tarte horretan eroankortasunak aldaketa nabaria erakusten du: %0.5eko azidotasuneko 65 mS·cm⁻¹ ingurutik %2ko 40 mS·cm⁻¹ ingurura. Aldaketa hau nahikoa izango litzateke kasu honetan beharrezkoa den zehaztasunez erreaktorearen barruko azidotasuna determinatu ahal izateko. Egindako sistema kimikoaren konposizioarekiko eroankortasunaren estimazioak, beraz,

sistemaren joera konduktimetrikoaren azterketa esperimentalak gomendatzen du, orain arte teorikoki behatutakoa laborategian esperimentalki baieztatzen saiatzeko.

VI.7. Taula: Balorazioaren simulazio teorikoa: fase likidoaren espezie bakoitzaren eronakortasun espezifikoak eta disoluzioaren eroankortasun espezifiko osoa balorazioaren puntu bakoitzean.

Azid. (%)	κ_{Na^+} (mS·cm ⁻¹)	κ_{H^+} (mS·cm ⁻¹)	κ_{F^-} (mS·cm ⁻¹)	$\kappa_{\text{HF}_2^-}$ (mS·cm ⁻¹)	κ_{OH^-} (mS·cm ⁻¹)	κ (mS·cm ⁻¹)
6.00	9.04	1.00	0.43	50.87	-9.97E-18	61.33
4.70	10.55	0.27	0.79	44.74	-2.51E-17	56.36
3.56	12.34	0.05	1.60	37.91	-7.92E-17	51.89
2.55	14.40	7.34E-03	3.07	28.42	-2.72E-16	45.90
1.66	16.39	2.83E-04	6.92	16.70	-1.49E-15	40.01
0.91	19.45	-4.15E-05	13.86	6.05	-1.06E-14	39.36
0.63	24.24	-1.51E-05	22.26	2.33	-5.47E-14	48.83
0.55	28.12	-7.57E-06	27.46	1.41	-1.25E-13	56.99
0.52	28.43	-6.89E-06	27.76	1.25	-1.39E-13	57.45
0.52	28.20	-6.08E-06	28.71	1.12	-1.58E-13	58.03
0.19	29.52	-1.06E-06	32.64	0.08	-9.72E-13	62.23
-0.14	30.90	-1.12E-18	28.90	-1.94E-13	3.35	63.15
-0.44	32.19	-1.97E-19	20.33	-3.74E-14	30.76	83.28



VI.5. Irudia: Balorazioaren simulazio teorikoa: espezieen azidotasunarekiko eronakortasun espezifiko ionikoak eta disoluzioaren eroankortasun espezifiko osoa.

VI.2.2.: NaF-HF-H₂O sistema kimiko asetuaren azidotasunarekiko eroankortasunaren azterketa esperimental 25°C-tan

Aurreko atalean simulatutako eroankortasun-balorazioa laborategian errepikatu da esperimentalki. Horretarako NaHF₂-tan asetutako %6.40ko azidotasuneko disoluzio iragazia baloratu da 25°C-tan, baloratzailerik bezala %15.06ko NaOH disoluzioa erabilita.

Eroankortasun balorazioa III.2 atalean deskribaturiko sistema automatizatuaren laguntzaz burutu da. Esperimentazioa hasi baino lehen eta amaitu ondoren, sistema automatizaturik III.1 atalean proposatutako metodologiak kalibratu da. Emaitzak III.2.2 atalean aurkeztutako en artean daude.

Balorazioa egiteko jarraitutako prozedura esperimental hurrengo urratsetan labur daiteke:

- 1.- Baloratu beharreko disoluzioa erreaktorera sartu baino lehen, konduktimetroaren zero-irakurketaren zuzenketa eta tenperaturaren seinalearen kalibrazioa egin da CONTIE programaren laguntzaz.
- 2.- Baloratu beharreko disoluzioaren 297.48±0.20 ml. gehitu dira erreaktorera eta irabiagailua piztu da. CONTIE programa jarri da martxan tenperatura eta eroankortasunaren seinaleen denborarekiko aldakortasuna monitorizatzeko.
- 3.- Behin tenperatura eta eroankortasunaren seinaleak denborarekiko egonkortsu direla konprobatuta, balorazioaren prozesu osoa kontrolatuko duen CONDUCTO programaren INPUT-a definitu da hurrengo parametrokin:

- .- Erreferentziazko tenperatura (T_h): 24.9°C
- .- Gehiketa bakoitzaren bolumena (B_b): 19.91 ml
- .- Gehiketa bakoitza egin ondorengo itxaron-denbora (t_1): 120 min
- .- Tenperaturaren tarte onargarria ($T_h \pm \sigma(T)$): $\pm 0.3^\circ\text{C}$
- .- Irakurketen arteko itxaron-denbora (t_2): 600 s
- .- Eroankortasunaren neurketen egonkortasunerako irispidea ($\pm \%$): %0.2
- .- Eroankortasunaren neurketen faktore biderkatzailea (K): 10.555
- .- Baloratzaileraren gehiketen kopurua (G): 12

Parametro horiekin CONDUCTO programak kontrolatu duen balorazioaren ezaugarriak beste inon azaldu dira (ik. III.2.1 atala).

Materiala eta erreaktiboak.

Baloratu den disoluzioa disoluzioa asetu arte NaHF₂ uretan disolbatuz eta disoluzioaren azidotasuna HF-aren bolumen egokia gehituz sintetikoki prestatu zen D.D.F.-aren laborategietan. Horrela prestatutako disoluzioaren azidotasuna eta dentsitatea D.D.F.-n determinatu ziren hurrengo emaitzak emanez:

$$c_{\text{HF}} (\%) = \text{Azidotasuna} = \%6.40 \pm 0.10$$

$$\text{Dentsitatea } (\rho) = 1.039 \pm 0.020 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$$

Baloratzailer bezala erabili den NaOH (Merck, p.a) disoluzioaren kontzentrazioa azido-base titulazioaren bidez [Jeffery, 1989] determinatu da, HCl (Fluka, p.a.) eta metil-laranja

(Merck, p.a.) erabilirik. Baloratzailaren dentsitatea bolumen ezagunaren pisua Mettler AJ150 balantzaz neurtuz kalkulatu da. Analisiaren emaitzak ondorengoak dira:

$$c_{\text{NaOH}} (\%) = \% 15.06 \pm 0.10$$

$$\text{Dentsitatea } (\rho) = 1.181 \pm 0.020 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$$

Esperimentazio osoan zehar erabili izan den uraren kalitatea miliQ (Millipore Quality System) da, bere eroankortasuna $0.05 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ baino txikiagoa izanik.

Prestatutako disoluzioak, euren titulaketak eta baloratu den disoluzioaren erreaktorera gehiketa aldeztu aurretik kalibratutako kristalezko eta plastikozko materiala erabiliz egin dira.

Emaitzak

Deskribatutako eroankortasun-balorazioa hiru aldiz errepikatu da 25°C-tan, egindako eroankortasun-neurketen errepikagarritasuna konprobatzeko. Balorazio bakoitzean lortutako datuak eta hiruen batzbestekoa VI.8 taulan bildu dira.

Beste aldetik, VI.2.1 atalean egindako kalkulaketa guztiak berregin dira, laborategian erabilitako baloratzaila eta baloratu den disoluzioaren benetazko kontzentrazioetara egokituz. Horrela, balorazioaren puntu bakoitzean eroankortasun esperimentalak eta kalkulaturakoak gonbaragarriak dira. VI.9 taulan esperimentalki egindako hiru balorazioen batzbesteko eroankortasunak, lan honetan proposatzen den ereduaren bitartez kalkulaturako eroankortasunak eta haien arteko errore erlatiboak ageri dira. Datuen arteko gonbaraketa grafikoa VI.6 irudian

ikus daiteke eta eroankortasun esperimental eta kalkulaturakoen arteko errore erlatiboen sakabanaketa, berriz, VI.7 irudian.

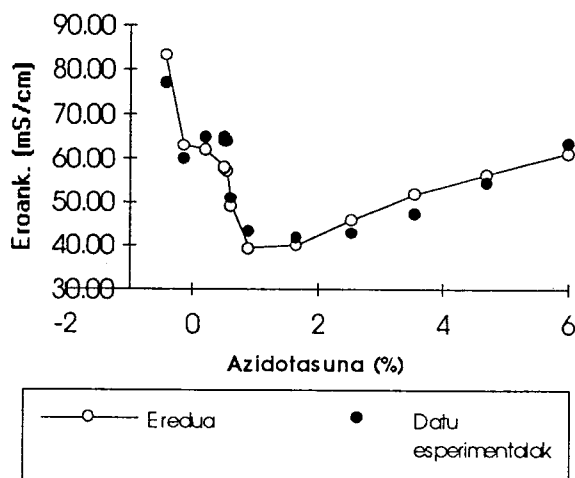
VI.8. Taula: Lagin sintetikoaren eroankortasun-balorazioen emaitzak.

Gehit. Bol. (ml)	$\kappa_{\text{esp. (1)}}$ (mS·cm ⁻³)	T (1)	$\kappa_{\text{esp. (2)}}$ (mS·cm ⁻³)	T (2)	$\kappa_{\text{esp. (3)}}$ (mS·cm ⁻³)	T (3)	Bataz bestea
0.00	64.27	24.7	62.36	25.2	63.24	24.8	63.29
19.91	54.57	24.6	54.38	25.1	54.99	24.7	54.65
39.82	47.43	24.7	47.21	25.2	46.66	24.8	47.10
59.73	43.2	24.7	42.52	25.2	42.90	24.7	42.87
79.64	42.40	24.8	41.01	25.1	42.12	24.7	41.84
99.55	41.16	24.6	43.33	25.1	45.40	24.7	43.29
119.46	48.38	24.7	50.20	25.1	54.48	24.7	51.02
139.37	65.18	24.8	60.44	25.0	66.55	24.7	64.06
159.28	67.41	24.9	58.58	24.7	66.12	24.7	64.04
179.19	67.17	24.8	61.58	25.0	66.07	24.6	64.94
199.1	64.85	24.8	65.120	24.9	64.63	24.6	64.87
219.01	58.49	24.8	61.040	24.9	59.70	24.5	59.75
238.92	76.57	24.6	78.90	24.9	75.80	24.5	77.09

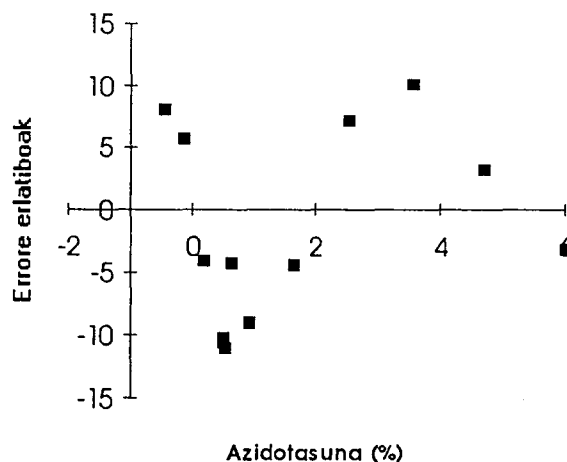
Ikus ahal daitekenez, disoluzio sintetikoaren azterketa esperimentalak proposaturako metodologiari jarraituz estimaturako portaera konduktimetrikoa baieztatzen du. Intereseko azidotasunaren tartean dagoen eroankortasunaren aldaketa nabaria ere baieztatzen da.

VI.9. Taula: NaF-HF-H₂O sistemaren eroankortasun-azterketa: ereduaren bidez kalkulaturako eroankortasunak (κ_{kalk}) ta laborategian neurtutakoak (κ_{esp}).

Geh. bolumena (ml.)	Azidotasuna (%)	κ_{kalk} (mS·cm ⁻¹)	κ_{esp} (mS·cm ⁻¹)	Errore erl. (%)
0.00	6.40	60.62	63.29	-4.22
19.91	5.06	55.58	54.65	1.71
39.82	3.88	51.34	47.10	9.00
59.73	2.84	46.11	42.87	7.54
79.64	1.92	40.77	41.84	-2.57
99.55	1.13	39.03	43.29	-9.84
119.46	0.69	49.68	51.02	-2.62
139.37	0.57	59.08	64.06	-7.77
159.28	0.52	62.36	64.06	-2.62
179.19	0.51	62.82	64.94	-3.25
199.10	0.39	63.98	64.87	-1.37
219.01	0.05	64.96	59.75	8.72
238.92	-0.26	74.92	77.09	-2.81



VI.6. Irudia: NaF-HF-H₂O sistema kimikoaren eroankortasun-azterketa: datu esperimental eta kalkulaturakoen arteko gonbaraketa.



VI.7. Irudia: NaF-HF-H₂O sistema kimikoaren eroankortasun-azterketa: datu esperimental eta kalkulaturakoen arteko errore erlatiboaren sakabanaketa.

VI.2.3.: Disoluzio errealeen eroankortasunaren neurketa

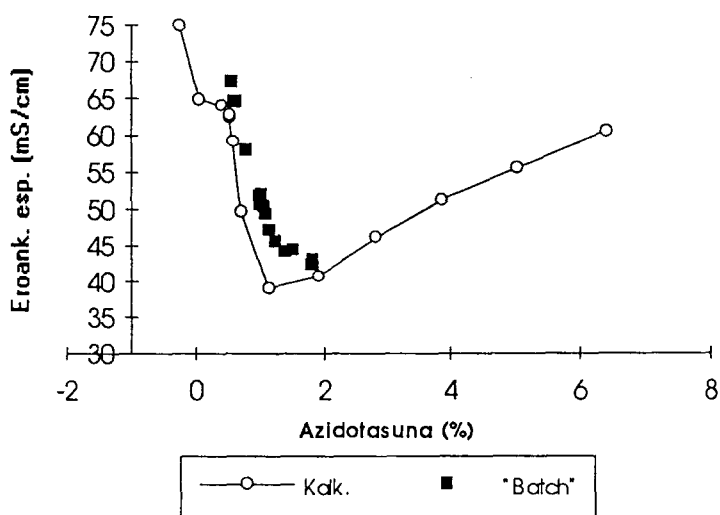
Lortutako emaitzak lan-baldintzetara estrapolagarriak direla konprobatzeko, NaHF₂-aren erreaktoretik hartutako hainbat lagin errealeen eroankortasuna neurtu da laborategian. VI. atal honen sarreran azaldu denez, D.D.F.-n NaHF₂-aren ekoizpenaren prozesuaren kontrola egiteko, erreaktorearen barrutik hartutako laginen azidotasuna laborategian neurtzen da, prozedura analitiko luzea erabilita. Azidotasunaren intereseko tarte batetzeko lagin horien artean aukeratutako batzuen eroankortasuna esperimentalki neurtu da Kimika Analitikoaren Sailaren laborategietan.

Eroankortasunak neurtzeko III.2 atalean deskribatutako sistema esperimentalak erabili dira. Konduktimetroaren zero-seinalea zuzendu eta tenperaturaren seinalea kalibratu ondoren, laginaren 350.00±0.75 ml. inguru (erabilitako plastikozko pipetaren kalibrazioaren arabera) gehitu dira erreaktorera eta irabiagailua martxan jarri da. CONTIE programaz jaso da eroankortasunaren eta tenperaturaren denborarekiko seinalea. Biak egonkortuta, tenperatura horretan laginari dagokion eroankortasun espezifikoa neurtu da.

D.D.F. enpresaren laborategietan egindako analisiaren emaitzak eta Kimika Analitikoaren Sailan neurtutako eroankortasunak VI.10 taulan ageri dira. Aztertutako laginen eroankortasunak VI.8 irudian irudikatu dira, proposatutako metodologiari jarraituz egindako balorazioaren simulazio teorikoan lortutako emaitzekin batera. Erreaktoretik hartutako disoluzioen azterketan neurtutako eroankortasunek ereduaren bitartez estimatutako azidotetasunarekiko eroankortasun-soslaiaren egokitasuna baieztatzen dute. Datu esperimentaletan, halabaina, eroankortasun teorikoaren soslaiarekin gonbaratuta, gorantza eta eskuinerantzako lerraketa txikia igar daiteke. Desegokitasun sistematiko honen erantzuleak bi dira. Alde batetik, "batch" moduan aztertutako lagin errealeko eroankortasun espezifikoak, batazbeste, 26.0°C-tan neurtu diren bitartean, balorazioaren simulazioa egiteko erabili behar izan diren parametro eta datu guztiak 25°C-ko tenperaturari dagozkio. Beste aldetik, plantango erreaktorearen lan-tenperatura eta laginen azidotetasunaren analisia egiten den tenperatura desberdinak dira. Aztertzen ari den sistema kimikoa asetua dela kontutan hartuz, desberdintasun honek erroreak ekartzen dizkio disoluzioaren azidotetasunaren determinazioari.

VI.10. Taula: Lagin errealeen analisisen emaitzak.

Lagina	Azidot. (%)	Eroank. (mS·cm ⁻¹)	Tenp. (°C)	Lagina	Azidot. (%)	Eroank. (mS·cm ⁻¹)	Tenp. (°C)
1	0.55	67.20	25.8	9	1.08	49.27	26.2
2	0.58	64.57	26.1	10	1.15	47.22	26.0
3	0.62	64.48	26.1	11	1.22	45.73	26.0
4	0.78	58.19	26.1	12	1.37	44.35	26.0
5	0.98	51.75	26.0	13	1.50	44.65	26.0
6	0.99	50.74	25.9	14	1.77	42.34	25.9
7	1.02	52.09	26.4	15	1.81	43.03	26.1
8	1.05	50.38	26.0	16	1.82	42.45	26.0



VI.8 Irudia: Proposatutako ereduaren bidez kalkulaturako azidotasunarekiko eroankortasuna eta disoluzio errealeen eroankortasun esperimentalak.

VI.3. Ondorioak.

VI. atal honetan NaF-tan asetutako HF ur-disoluzioen konposizioarekiko eroankortasunaren azterketa egin da. Azterketaren helburua NaHF₂-aren ekoizpen prozesuan errekatorearen barruko disoluzioaren azidotasuna eroankortasunaren neurketaz kontrolagarria denentz argitzea da. V atalaren sarreran azaldu den filosofiari jarraituz, ekoizpen prozesuaren oinarria den sistema kimikoaren eroankortasun-azterketa bi urratsetan bete da. Lehenengoan, sistemaren eroankortasun-portaera estimatu da intereseko konposizio-tartean eta, bigarrenean, auresandako konportamendu konduktimetrikoaren egokitasuna laborategian egindako neurketa esperimentalen bidez konprobatu da.

Bi bideetatik lortutako emaitzak bat datoz elektrolito-nahasketen ur-disoluzioen eroankortasun-portaera auresateko, V.4 atalean proposatutako metodologiaren egokitasuna adierazten duena. Metodologiaren aplikagarritasuna 1:1 elektrolito sendo bakarreko disoluzioen kasuan ere konprobatu zen V.3.2 atalean (ik. IV eranskina). Atal honetan bi izan dira proposatutako metodologiaz ebaztutako sistema kimikoak: HF azido ahularen ur-sistema eta NaF-HF-H₂O sistema asetua. Azpimagarria da bi kasu hauetan, eta V.3.2 atalean tratatu diren 29 elektrolito sendoen kasuan, erabilitako "a_i" parametro ionikoak amankomunak direla. Honek "a_i" parametro ionikoak, benetan, espezie bakoitzarako karakteristikoak direla adierazten du, hots, *giro ionikoa edozein izanda ere*, espezie eroankor baten eroankortasun ionikoa, bere parametro karakteristikoa eta aktibitatea ezagututa, V.53 ekuazioaren bidez kalkulagarria da. Ondorioz, sistema elektrolitiko baten modelu kimikoa ezaguna bada (sistema kimikoa osotzen duten espezie guztien konstante termodinamikoak eta aktibitate-koefizienteak ezagunak badira), V.4 atalean proposatutako metodologiak *sistema horren eroankortasunaren kalkulaketa ahalbideratzen du*. Sistema konplexuen eroankortasuna kalkulatzeko eredurik ez da aurkitu bibliografian. Hemen proposatzen den eredua, dudarik gabe, beste sistema kimikoetan aplikatu behar da bere balioagarritasuna orokorra den ala ez konprobatzeko. Hala eta guztiz ere, irekitako bidea oso

esperantzagarria da etorkizunari begira, ezaugarri hauetako eredu batek aplikazio berri asko ekarriko bailiozke eronakortasunaren teknikari.

Beste aldetik, bai estimazio teorikoak, bai lagin sintetikoez egindako esperimentazioak, NaF-tan aseturiko HF ur-disoluzioen eroankortasunaren aldaketa handia iragartzen dute interesekoa den azidotasun-tartearen bi muturren artean. % 0.5etik % 2rako azidotasun-tartearen azidotasunarekiko eronakortasunaren soslaiak erakusten duen malda altuak (ik. VI.6 irudia) eroankortasunaren bidez azidotasunaren oso dateterminazio zehatza egitearen posibilitatea adierazten du. Lagin sintetikoez lan eginez behatutakoaren egokitasuna prozesu industrialetik hartutako lagin errealean azterketaren bidez konprobatu da, teoriarik eta lagin sintetikoaren kasuan ateratako ondorioak prozesu industrialerako estrapolagarriak direla adierazten duena. Zentzu horretan, NaHF₂-aren ekoizpen-prozesuan erreaktorearen barruko azidotasunaren neurketa bertan egiteko, "elektrodorik gabeko eronakortasuna" teknikan oinarritutako eroankortasunaren neurketa egin ahal izateko.

Lan honetan lortutako emaitzetan oinarrituta, NaHF₂-aren ekoizpen-prozesuan erreaktorearen barruko azidotasuna eroankortasun-neurketaren bidez egiteko prestakuntzak egin izan dira D.D.F.-n azken hilabete honetan. Eroankortasun-neurketak egiteko industri mailan askotan [Light, 1982; Foxboro] erabiltzen den "elektrodorik gabeko eronakortasuna" teknika erabiliko da. Prozesuan bertan egindako lehen neurketek atal honetan lortutako emaitzak baieztatzen dituzte [Chapela, 1995] eta eroankortasun-neurketan oinarritutako prozesuaren automatizaziorako posibilitate handiak iragartzen dituzte etorkizunetako.

BIBLIOGRAFIA

- Belaustegi, Y. *Eliminación de Fe(III), Zn(II), Cu(II) y Cd(II) en Disoluciones Concentradas de HCl por Resinas de Intercambio Iónico. Aplicación a la Depuración y Regeneración de Baños de Decapado*. Tesis Doctoral, Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), 1995.
- Borge, G.; Castaño, R.; Carril, M.P.M; Cordillón, M.S.; Madariaga, J.M.; Submitted to Fluid Phase Eq., 1995b.
- Chapela, E. *Komunikazio pertsonala*, 1994.
- Derivados del Flúor. *Komunikazio pertsonala*. 1994.
- Etxebarria N. *Mo(VI), V(V), Nb(V) eta Ta(V)-aren zenbait hidrolisiri buruzko azterketak*. Doktorego Tesia, Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), 1993.
- Fonseca, J.L. *El Programa MOD/89 para el Cálculo de Constantes de Estabilidad. Una Versión Integrada y Ampliada de LETAGROP*. Tesis de Licenciatura - EHU, Leioa, 1989.
- Hamer, W.J.; De Wane, H.J. *Electrolytic Conductance and the Conductances of the Halogen Acids in Water*; NSRDS-NBS 33, 1970.
- Jeffery, G.H.; Bassett, J.; Mendham, J.; Denney, R.C. *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, 5th Edition.*; Longman Scientific and Technical: Essex, 1989.
- Long, F.A.; Mc Devit, W.F.; Chem. Rev., 1952, 51, 159.
- Robinson, R.A.; Stokes, R.H. *Electrolyte Solutions*; Butterworths: London, 1959.
- Shaw, R.; Light, T.S. *On-line Analysis of Oleum Using Electrodeless Conductivity*. ISA Trans.. 1982, 21, 63-70.
- Tananaiev, J.V. ZH. O. Kh., 1941, 11, 267-275.
- Weast, R.C. (Ed.) *Handbook of Chemistry and Physics, 59th edition.*; CRC Pres: Boca Ratón. 1979.

ONDORIOAK

VII. ONDORIOAK ETA ETORKIZUNERAKO ASMOAK.

Tesi honetan planteiatu den lehen helburuari erantzuna emateko, eroankortasun altuak neurtu behar dituzten konduktimetroen kalibraziorako metodologia berria diseinatu da. Edozein kalibrazioan patroien erabilera ezinbestekoa da. Kasu honetan patroia bezala aukeratu den elektrolitoa HCl-a da. HCl disoluzioek erakusten duten eroankortasun altuak eroankortasun-tarte zabaleko kalibrazioak egitea ahalbideratzen du. Proposatu den metodologiaren berezitasunik garrantzitsuenak patroien eroankortasunaren definizioan datza: HCl disoluzioen kontzentrazio eta tenperaturarekiko eroankortasuna oso zorrozki ($\pm 0.41 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) kalkulatzeko eredu matematikoa eskeini da. Horrela ikertzaile bakoitzak aukera ditzake erabili behar duen sistema esperimentalaren kalibrazioa egiterakoan egokienak diren lan-baldintzak. Hau da, ikertzaile bakoitzak aukeratuko du, kontzentrazio eta tenperatura tarte zabal batean, HCl disoluzioen (patroien) kontzentrazioak eta lan-tenperaturak.

Elektrolito-disoluzio kontzentratuen (κ , c , T) datu esperimentalei buruz bibliografian aurki daitekeen informazioa murrizta da oso. Horrelako sistema kimikoen eroankortasunak altuak direla kontutan hartuz, informazio-falta horren erantzulerik garrantzitsuenetariko bat teknika esperimental egokia eduki ez izatea bide da. Zentzu honetan, eroankortasun altuak neurtzeko proposatu den "elektrodorik gabeko eroankortasuna" teknika laborategi-lanetarako egokitu da. eroankortasun-balorazioak egiteko sistema automatizatu prestatuz. Sistema automatiko honek elektrolito-disoluzioen kontzentrazio eta tenperaturarekiko eroankortasunaren neurketa zehatza eta fidagarria ahalbideratzen du. Orain arte ez da inoiz proposatu "elektrodorik gabeko eroankortasuna" bezalako teknikaren laborategi-lanerako aplikaziorik.

Garatutako sistema esperimentalak hainbat elektrolito-disoluzio kontzentratuen konposizioarekiko eta tenperaturarekiko portaera konduktimetrikoa aztertzeko erabili da. Sistema elektrolitiko hauen (κ , c , T) datuen sorrera esperimentala soilak, berez, garrantzia dauka, HBF_4 .

H_2SiF_6 eta H_2TiF_6 ur-disoluzioen eroankortasun-azterketa sakona egiteke zegoelako. Gauza bera baieztatu daiteke H_2SiF_6 -HF- H_2O sistema ternarioari dagokionez.

Honen guztionen benetazko garrantzia beste aspektu orokorragoan datza. Tesi honetan aurkeztutako lanak sistema elektrolitiko kontzentratuen (κ , c , T) datuak laborategian esperimentalki sortzeko metodologia aproposa, azkarra, zehatza eta fidagarria finkatzen du, horretarako beharrezkoak diren baliabide (sistema esperimentalak eta bere kalibratze metodoak) eta prozedura esperimentalak eskeiniz. Honek ikerkuntzarako bide berriak irekitzen ditu, elektrolito-disoluzio kontzentratuen portaera konduktimetrikoaren azterketa sistematikoa ahalbidetzen duelako. Zentzu honetan eta prest dagoen azpiegitura aprobetxatuz, gure lan-taldean dagoeneko hasi da lan egiten bide horretan, hainbat azetatoaren portaera konduktimetrikoa aztertzen duen tesina baten bidez.

Konduktimetrikoki aztertu diren sistema elektrolitikoren hautapena ez da kasualitatearen ondorioa. Denak dira fluorrezko eratorrien ekoizpenerako industrian partaideak. Egindako azterketa konduktimetrikoen azken helburua horrelako ekoizpen-prozesuen kontrolean eroankortasunaren neurketaren erabilerak dituen posibilitateak arakatzea da.

Prozesu industrial baten kontrolaren diseinaketa eroankortasunaren neurketan oinarrituta egotekotan, prozesuaren oinarria den sistema elektrolitikoaren eroankortasuna edozein kontzentrazio edo tenperaturatan estimatzeko herraminta egokia ezinbestekoa da. Ingenieritza munduan herraminta hori interpolazioak egin ahal izateko ekuazio matematikoa da. Bibliografian ez da aurkitu elektrolito-disoluzioen (κ , c , T) datuen aldakortasuna azaltzeko kapaza den aplikazio orokorreko ekuazio matematikorik. Horixe da, hain zuzen, lan honen beste ekarpen garrantzitsua.

Elektrolito-disoluzioen (κ , c)_T datuak tratatzeko aproposa den Casteel-Amis ekuazioari tenperaturak eroankortasunaren gainean duen eragina gehitu zaio. Ondorioz, sistema elektrolitiko anitzen (κ , c , T) datuen tratatamendua oso egokia den sei parametro doigarritzko ekuazio sinplea proposatu da lan honetan. Ekuazioaren baliogarritasuna hogei elektrolito-disoluzioen kasuan konprobatu da. Kontzentrazio eta temperatura-tarte zabaletan interpolazio fidagarriak egin ahal izateko behar diren datu esperimentalen kopurua txikia da. Gainera, sistema elektrolitiko bakoitzean karakteristikoak diren sei parametro doigarrietatik lauk esangura zehatza dute, eroankortasun maximoaren zenbatekoa, kokapena eta tenperaturarekiko menpekotasuna zehazten dituztelarik.

Proposatutako ekuazio matematikoa laborategian neurtutako HBF_4 , H_2SiF_6 eta H_2TiF_6 ur-disoluzioen (κ , c , T) datuak doitzeko erabili da, aztertutako konposizio- eta temperatura-tarteetan sistema hauen portaera konduktimetrikoa zehazki deskribituta gelditu delarik.

Horrela, injenieritzaren ikuspuntutik behintzat, zikloa itxia dela esan daiteke. Lehen elektrolito-disoluzio kontzentratuen eroankortasuna esperimentalki neurtzeko baliabideak garatu dira eta orain, berriz, horrela lortutako datu esperimentalen tratamendua ahalbideratzen duen prozedura deskribatu da, aplikazio orokorreko interpolaziorako ekuazio matematikoa proposaturik. Tesi honetan planteiatu diren lehen hiru helburuak, beraz, bete dira.

Sistema elektrolitiko konplexu eta kontzentratuen konposizioarekiko eroankortasuna estimatzeko, beste aldetik, modelaketa kimikoan eta eroankortasun ionikoen bateragarritasunean oinarritutako metodologia garatu da lan honetan, Tesiaren 4. helburuari erantzuna emanez. Hauxe da, seguru asko, Tesi honen ekarpenik garrantzitsuenak. Sistema kimiko baten eroankortasun-azterketa esperimentalak eskatzen duen laborategiango esperimentazio luzea ikusita, eroankortasuna estimatzeko eredu fidagarriaren garrantzia errez uler daiteke. Proposatutako metodologiak, aztertu nahi den sistema kimikoan parte hartzen dituen espezie

guztien aktibitateak kalkulatzeko baliabideak eskuragarri diren bitartean, sistema kimiko horren konposizioarekiko eroankortasuna estimatzea ahalbideratzen du.

Honela interesgarria izan daiteke ez soilik prozesu industrialen kontrol-arloan baizik eta beste hainbat eremutan ere. Oreka-konstanteen kalkulaketaren arloan, adibidez, gehien erabiltzen diren teknika esperimentalak IG-UM espektrofotometria eta potentziometria dira; eroankortasunaren neurketan oinarritutako teknikak baztertuta gelditu dira, disoluzioan dagoen edozein espezie kargatuk seinalea ematen duelako. Eroankortasunaren neurketa osorako espezie bakoitzaren ekarpena kalkulatzeko ahalbideratzen duen proposatutako bezalako metodologiak oreka-konstanteen kalkulaketaren arloan erabili ahal izateko posibilitateak ematen dizkio eroankortasunaren teknikari. Hauxe da gure lan-taldean momentu honetan jarraitzen ari den beste bide bat.

Eroankortasunak estimatzeko metodologiak hutsuneak ditu, halabaina. Haietariko inportanteena 25°C-tara mugatuta egotea da. Honen arrazoirik nagusienak ez dauka zer ikusirik eroankortasun ionikoen kalkulaketarekin baizik eta ezinbestekoa suertatzen den sistema kimikoaren modelaketarekin. Proposatu den metodologian espezie bakoitzaren aktibitatea kalkulatu behar da, aktibitate-koefizienteen ezagupena eskatzen duena. Bromley-ren teoria aldatua erabiltzen da zeregin horretan. Bromley-ren teoria aldatuan aktibitate-koefizienteak kalkulatzeko beharrezkoak diren $B_{\pm}^{(c)}$ elkarrakzio-parametroak 25°C-tan baino ez daude taularatuta. Zentzu honetan, ikerkuntza proiektua dago martxan gure lan-taldean $B_{\pm}^{(c)}$ parametroei buruzko informazio zehatza beste tenperaturatara hedatzeko. Kasu bakoitzean beharrezkoak diren formazio-konstante termodinamikoak 25°C-koa ez den beste tenperaturatan bibliografian aurkitzea ere ez da erraza.

Momentuz, proposatutako metodologia soilik 1:1 elektrolitoen kasuan aplikatu da. Ereduaren ekuazioak beste estekiometriako elektrolitoetara egokitzea da etorkizunerako beste asmo bat.

Baina elektrolito-disoluzio konplexuen konposizioarekiko eroankortasuna estimatzeko metodologiaren garapenean beste bitarteko helburuak bete dira. Elektrolito sendo bakarreko disoluzioen kontzentrazioarekiko eroankortasunaren aldakortasuna azaltzeko gai den eredu teorikoa garatu da. Ekuazio hau eredu elektrostático-hidrodinamikoaren ekuaziorik osotuen den Falkenhagen-en ekuazioan kontzentrazioaren ordeztatik txertatuz lortu da. Aldaketa sinple horrek Falkenhagen-en ekuazioaren aplikagarritasunaren tartea oso kontzentrazio altuetara hedatzen du. Falkenhagen-en ekuazio aldatuak elektrolito bakoitzarako karakteristikoa den parametro doigarri bakarra dauka. 29 elektrolitoen kasuan konprobatu da ekuazio honen baliagarritasuna, 1:1 motako elektrolitoen artean behintzat, aplikazio orokorrekoa dela ondorioztatu daitekeelarik. Helburu berdina duten bibliografian aurkitutako beste ekuazio batzuekin gonbaratu da Falkenhagen-en ekuazio aldatua. 29 elektrolitoen kasuan ekuazio bakoitzaren emaitzak aztertutik, lan honetan proposatu den ekuazioa egokiena dela ondorioztatu da hainbat arrazoiengatik: i) parametro doigarri bakarra dauka, ii) behar duen informazio gehigarria (aktibitate-koefizienteak) oso erraz kalkulatu daitezke eta iii) aztertutako elektrolito *guztien* kasuan eskeintzen duen emaitza oso ona da.

Elektrolito-disoluzio kontzentratuei dagokienez, (Λ , c) datuen aldakortasuna azaltzeko bibliografian aurki daitezkeen eredurik garatuenak arestian aipatutako gonbaraketa kritikoan parte hartu dutenak dira. Zentzu honetan, eremu honetan eman den aurrerapausu garrantzitsutzat har daiteke proposatutako Falkenhagen-en ekuazio aldatua. Zer esanik ez elektrolito-disoluzio konplikatuaren eroankortasuna estimatzeko garatu den metodologia berria.

Eroankortasun ionikoak kalkulatzeko proposatu den ekuazioa, beste aldetik, Falkenhagen-en ekuazio aldatuaren bi batugaitango zatiketaren ondorioa da. Ioiaren aktibitatearen menpean dagoen horrela lortutako ekuazioak ioi bakoitzarako karakteristikoak den parametro doigarri bakarra dauka. Hau da, edozein giro ionikotan egonda ere, ioiari dagokin eroankortasuna bere aktibitatearen menpean dago soil-soilik.

Eroankortasunak estimatzeko metodologia berria hainbat sistema kimiko desberdinatan balidatu da. Alde batetik, elektrolito sendo bakarreko disoluzioen kasuan konprobatu da ereduaren egokitasuna. Azterketa honen ondorioz, gainera, hainbat ioiren parametro ioniko karakteristikoak kalkulatu dira. Elektrolito gehien kasuan eroankortasun-datu esperimental eta metodologiari jarraituz kalkulaturakoen arteko bat-etortzearen maila oso altua da kontzentrazio-tarte zabaletan. Beste aldetik, HF elektrolito ahularen ur-disoluzioen kontzentrazioarekiko eroankortasuna estimatzeko erabili da garatutako ereduak. Kasu honetan ere, eroankortasun esperimental eta kalkulaturakoen arteko errore txikiak ereduaren egokitasuna adierazten dute. NaF-HF-H₂O sistema elektrolitiko asetua ere aztertu da eroankortasunak estimatzeko garatutako metodologia erabiliz. Teorikoki estimatutako konportamendu konduktimetrikoa laborategian egindako neurketa esperimentalen bidez baieztatu da.

Elektrolito-disoluzioen konposizioarekiko eroankortasunak estimatzeko Lan honetan proposatu den metodologiaren baliogarritasuna beste sistema kimikoen kasuan konprobatu behar da. Hala eta guztiz ere, irekitako bidea oso jorratzea oso interesgarritzat jo daiteke, eroankortasun-neurketaren aplikazioa hainbat alorretan ahalbideratuko bailuke.

Dagoeneko aipatua izan den moduan, Tesi honetan aurkeztu den lanak Kimika Analitikoaren Saila eta Derivados del Flúor, S.A. enpresa pribatuaren arteko ikerkuntza-proiektu batean dauka hasierako puntua. Proiektu horretan, industri prozesuen kontrol arloan eroankortasunaren neurketak dituen posibilitateak arakatzea zen helburua. Gaur egun, lau urte

t'erdiko elkarlanaren ondorioz, Ontón herrian D.D.F.-k daukan ekoizpen-plantaren hainbat punturen kontrola eroankortasuna-neurketaren bidez egiten da lan honetan aurkeztu diren emaitzetan oinarrituta. Zentzu horretan, Lan hau planteiatzea eskatu zuen helburu orokorra bete dela ondoriozta daiteke.

ERANSKINAK

I. Eranskina: HBF_4 , H_2SiF_6 eta H_2TiF_6 ur-disoluzioak: esperimentalki neurtutako kontzentrazio eta tenperatutarekiko eroankortasunak.

HBF_4							
		$13.8 \pm 0.3^\circ\text{C}$			$24.7 \pm 0.1^\circ\text{C}$		
Balorazioa	Gehiketa	c_{HBF_4} (%)	Tenp. ($^\circ\text{C}$)	Eroank. ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	c_{HBF_4} (%)	Tenp. ($^\circ\text{C}$)	Eroank. ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)
1	0	49.3	13.8	409.4	49.3	24.8	487.0
	1	47.0	13.4	440.6	47.0	24.7	519.6
	2	45.0	13.2	470.2	45.0	24.9	548.5
	3	43.1	13.3	491.8	43.1	24.9	572.1
	4	41.3	13.3	513.5	41.3	24.7	592.1
	5	39.7	13.2	531.4	39.7	24.7	606.3
	6	38.2	13.2	540.7	38.2	24.7	620.9
	7	36.9	13.2	549.0	36.9	24.7	633.1
	8	35.6	13.5	554.3	35.6	24.8	642.1
	9	34.4	13.5	558.9	34.4	24.6	648.2
	10	33.3	13.4	562.2	33.3	24.6	652.8
	11	32.2	13.4	563.2	32.2	24.5	655.7
	12	31.2	13.3	563.9	31.2	24.5	657.8
2	0	31.2	14.1	566.6	31.2	24.9	655.4
	1	29.6	14.2	567.0	29.6	24.9	654.3
	2	28.2	14.2	563.4	28.2	25.0	649.9
	3	26.9	14.1	556.5	26.9	24.9	643.1
	4	25.7	14.1	549.9	25.7	24.8	635.6
	5	24.6	14.0	541.0	24.6	24.8	626.4
	6	23.6	14.0	533.1	23.6	24.8	616.6
	7	22.7	14.0	525.1	22.7	24.7	606.5
	8	21.8	13.9	512.7	21.8	24.8	597.8
	9	21.0	13.8	503.5	21.0	24.7	587.4
	10	20.3	13.8	495.5	20.3	24.7	577.9
	11	19.6	13.8	487.0	19.6	24.6	568.6
	12	18.9	13.8	478.8	18.9	24.6	559.4

3	0	18.9	14.2	475.8	18.9	24.7	561.2
	1	17.9	14.3	463.9	17.9	24.8	542.5
	2	17.0	14.2	448.9	17.0	25.0	526.1
	3	16.1	14.1	434.5	16.1	24.9	510.3
	4	15.4	14.1	420.6	15.4	25.0	493.4
	5	14.7	14.0	407.1	14.7	24.9	477.0
	6	14.0	14.0	394.9	14.0	24.7	462.1
	7	13.4	14.0	384.7	13.4	24.7	450.5
	8	12.9	13.9	372.3	12.9	24.4	436.9
	9	12.4	13.8	360.7	12.4	24.6	426.3
	10	12.0	13.8	350.7	12.0	24.7	415.1
	11	11.5	13.8	342.4	11.5	24.7	404.4
	12	11.1	13.9	333.0	11.1	24.6	393.5
		36.3±0.2°C			45.7±0.4°C		
Balorazioa	Gehiketa	C _{H₂RF₄} (%)	Tenp. (°C)	Eroank. (mS·cm ⁻¹)	C _{H₂RF₄} (%)	Tenp. (°C)	Eroank. (mS·cm ⁻¹)
1	0	49.3	35.9	563.9	49.3	44.8	620.1
	1	47.0	36.1	601.3	47.0	45.0	659.8
	2	45.0	36.3	633.2	45.0	45.3	694.0
	3	43.1	36.5	660.7	43.1	45.4	723.0
	4	41.3	36.5	683.8	41.3	45.4	746.7
	5	39.7	36.5	700.7	39.7	45.7	766.5
	6	38.2	36.5	713.4	38.2	45.8	781.6
	7	36.9	36.5	722.4	36.9	45.7	794.7
	8	35.6	36.5	730.5	35.6	45.7	803.8
	9	34.4	36.3	737.4	34.4	45.6	810.4
	10	33.3	36.3	743.1	33.3	45.4	813.9
	11	32.2	36.2	745.7	32.2	45.4	817.2
	12	31.2	36.1	747.9	31.2	45.0	817.9

2	0	31.2	36.2	746.4	31.2	45.5	815.7
	1	29.6	36.3	747.4	29.6	45.3	817.4
	2	28.2	36.4	743.2	28.2	45.5	813.7
	3	26.9	36.5	735.0	26.9	45.3	806.1
	4	25.7	36.5	726.5	25.7	45.5	796.4
	5	24.6	36.6	715.3	24.6	45.5	785.6
	6	23.6	36.6	706.8	23.6	45.5	776.2
	7	22.7	36.7	695.4	22.7	45.5	764.1
	8	21.8	36.6	684.9	21.8	45.7	751.3
	9	21.0	36.5	673.8	21.0	45.6	740.0
	10	20.3	36.5	662.3	20.3	45.7	729.5
	11	19.6	36.4	647.4	19.6	45.7	717.9
	12	18.9	36.2	638.7	18.9	46.3	707.4
3	0	18.9	36.2	640.9	18.9	45.7	710.3
	1	17.9	36.2	621.1	17.9	45.7	689.7
	2	17.0	36.2	601.7	17.0	45.6	669.0
	3	16.1	36.2	582.6	16.1	46.1	651.5
	4	15.4	36.2	564.8	15.4	46.2	631.7
	5	14.7	36.3	547.9	14.7	46.2	612.3
	6	14.0	36.2	531.6	14.0	46.3	594.5
	7	13.4	36.3	516.8	13.4	46.3	577.7
	8	12.9	36.2	502.1	12.9	46.2	561.6
	9	12.4	36.2	488.5	12.4	46.3	545.8
	10	12.0	36.2	475.5	12.0	46.2	531.1
	11	11.5	36.1	462.6	11.5	46.0	516.5
	12	11.1	36.0	450.4	11.1	45.9	503.0

H_2SiF_6							
		$15.2 \pm 0.2^\circ\text{C}$			$25.3 \pm 0.2^\circ\text{C}$		
Balorazioa	Gehiketa	$\text{C}_{\text{H}_2\text{SiF}_6}$ (%)	Tenp. ($^\circ\text{C}$)	Eroank. ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$\text{C}_{\text{H}_2\text{SiF}_6}$ (%)	Tenp. ($^\circ\text{C}$)	Eroank. ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)
1	0	45.2	15.2	474.3	45.2	25.7	553.5
	1	43.2	15.2	516.9	43.2	25.6	597.9
	2	41.4	15.1	553.4	41.4	25.8	635.0
	3	39.7	15.0	578.4	39.8	25.7	665.7
	4	38.2	14.9	601.2	38.2	25.7	688.8
	5	36.7	14.9	616.8	36.8	25.6	708.8
	6	35.4	15.0	632.1	35.5	25.5	724.0
	7	34.2	15.2	643.9	34.2	25.5	735.1
	8	33.0	14.9	649.7	33.1	25.5	744.7
	9	32.0	15.1	655.8	32.0	25.4	750.7
	10	30.1	15.1	659.4	31.0	25.3	753.0
	11	30.0	15.1	661.4	30.0	25.2	754.2
	12	29.1	15.1	661.9	29.2	25.2	754.0
2	0	29.1	15.6	664.6	29.2	25.4	760.4
	1	27.6	15.7	664.3	27.7	25.4	757.4
	2	26.3	15.6	657.9	26.4	25.5	754.5
	3	25.1	15.6	649.0	25.2	25.5	747.5
	4	24.0	15.5	640.4	24.1	25.4	737.2
	5	23.0	15.5	632.9	23.1	25.4	724.4
	6	22.0	15.4	621.2	22.2	25.4	714.5
	7	21.2	15.3	609.1	21.3	25.3	700.3
	8	20.4	15.4	597.3	20.5	25.2	686.5
	9	19.6	15.3	587.9	19.8	25.3	675.7
	10	19.0	15.3	577.5	19.1	25.2	661.8
	11	18.3	15.2	566.4	18.5	25.2	648.9
	12	17.7	15.2	554.0	17.9	25.1	637.3

3	0	17.7	15.5	555.1	17.9	25.3	639.4
	1	16.7	15.5	538.4	16.9	25.3	616.1
	2	15.9	15.4	519.0	16.0	25.3	596.2
	3	15.1	15.5	501.3	15.2	25.3	577.2
	4	14.4	15.3	484.0	14.5	25.2	559.5
	5	13.7	15.3	469.4	13.9	25.2	540.6
	6	13.1	15.2	453.6	13.3	25.1	522.2
	7	12.6	15.2	438.3	12.7	25.1	506.8
	8	12.1	15.2	426.1	12.2	25.1	491.3
	9	11.6	15.2	412.4	11.8	25.0	477.0
	10	11.2	15.0	401.2	11.3	25.0	464.1
	11	10.8	15.0	389.3	10.9	24.9	450.3
	12	10.4	15.0	379.9	10.5	25.0	438.8
		35.4±0.2°C			45.2±0.2°C		
Balorazioa	Gehiketa	C _{H2SiF6} (%)	Tenp. (°C)	Eroank. (mS·cm ⁻¹)	C _{H2SiF6} (%)	Tenp. (°C)	Eroank. (mS·cm ⁻¹)
1	0	45.2	35.2	625.1	45.2	44.7	690.9
	1	43.2	35.2	672.7	43.2	44.8	747.3
	2	41.4	35.3	715.7	41.4	44.9	795.1
	3	39.7	35.4	750.7	39.7	45.1	831.7
	4	38.2	35.4	776.3	38.2	45.0	861.3
	5	36.7	35.4	796.2	36.7	45.2	887.5
	6	35.4	35.4	813.1	35.4	45.1	903.3
	7	34.2	35.3	827.6	34.2	45.2	917.3
	8	33.0	35.2	837.0	33.0	42.2	928.5
	9	31.0	35.2	842.0	31.9	45.3	933.8
	10	30.9	35.1	846.9	30.9	45.2	938.2
	11	30.0	35.2	849.9	30.0	45.2	943.2
	12	29.1	35.2	847.7	29.1	45.1	940.5

2	0	29.1	35.2	850.3	29.1	45.0	944.3
	1	27.6	35.3	848.2	27.6	45.0	941.6
	2	26.3	35.3	841.7	26.3	45.2	935.1
	3	25.1	35.3	831.8	25.1	45.2	926.7
	4	24.0	35.5	823.4	24.0	45.2	912.7
	5	23.0	35.5	809.5	23.0	45.2	900.8
	6	22.1	35.5	794.8	22.1	45.2	887.1
	7	21.2	35.5	782.7	21.2	45.3	872.7
	8	20.4	35.5	767.1	20.4	45.2	855.4
	9	19.7	35.4	754.4	19.7	45.3	839.7
	10	19.0	35.5	740.4	19.0	45.3	823.2
	11	18.3	35.3	724.0	18.4	45.3	810.1
	12	17.8	35.3	710.9	17.8	45.1	791.5
3	0	17.8	35.6	715.4	17.8	45.0	789.8
	1	16.8	35.7	692.8	16.8	45.0	761.5
	2	15.9	35.7	670.3	16.0	45.1	738.0
	3	15.1	35.7	648.1	15.1	45.3	716.3
	4	14.4	35.7	628.3	14.4	45.3	691.6
	5	13.8	35.7	607.2	13.8	45.3	668.8
	6	13.2	35.7	587.1	13.2	45.3	647.2
	7	12.6	35.8	570.5	12.6	45.3	628.7
	8	12.1	35.7	554.1	12.1	45.4	610.0
	9	11.7	35.7	537.5	11.7	45.4	593.4
	10	11.3	35.7	521.9	11.2	45.3	574.9
	11	10.9	35.6	506.5	10.8	45.3	560.7
	12	10.5	35.5	492.9	10.5	45.2	544.6

H_2TiF_4							
		$14.8 \pm 0.2^\circ\text{C}$			$25.2 \pm 0.1^\circ\text{C}$		
Balorazioa	Gehiketa	$\text{C}_{\text{H}_2\text{TiF}_6}$ (%)	Tenp. ($^\circ\text{C}$)	Eroank. ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$\text{C}_{\text{H}_2\text{TiF}_6}$ (%)	Tenp. ($^\circ\text{C}$)	Eroank. ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)
1	0	59.0	14.8	365.9	59.0	25.3	428.1
	1	56.7	14.9	404.9	56.6	25.2	468.6
	2	54.5	14.9	440.2	54.5	25.1	507.6
	3	52.5	14.8	472.2	52.5	25.1	542.7
	4	50.6	14.7	501.5	50.6	25.2	574.8
	5	48.9	14.6	527.7	48.9	25.2	604.1
	6	47.2	14.6	550.4	47.2	25.2	629.5
	7	45.7	14.5	570.9	45.7	25.2	652.0
	8	44.3	14.5	588.2	44.3	25.2	670.8
	9	43.0	14.5	603.4	43.0	25.1	686.3
	10	41.7	14.5	615.9	41.7	25.0	699.8
	11	40.5	14.5	626.2	40.5	25.1	709.8
	12	39.4	14.5	635.1	39.4	25.1	718.5
2	0	39.4	15.2	635.0	39.4	25.3	724.1
	1	37.5	15.1	646.4	37.5	25.2	736.4
	2	35.8	15.0	651.2	35.8	25.3	740.0
	3	34.2	15.1	653.2	34.2	25.2	740.8
	4	32.8	15.0	652.3	32.8	25.2	739.1
	5	31.5	14.9	650.1	31.5	25.2	734.8
	6	30.3	14.9	645.1	30.3	25.2	728.8
	7	29.1	14.8	639.5	29.1	25.0	721.0
	8	28.1	14.8	633.5	28.1	25.0	712.0
	9	27.1	14.8	626.1	27.1	25.1	702.4
	10	26.2	14.7	617.9	26.2	25.0	692.8
	11	25.4	14.7	610.1	25.4	25.0	682.4
	12	24.6	14.7	600.0	24.6	24.9	671.8

3	0	24.6	15.0	595.6	24.6	25.3	668.3
	1	23.3	14.9	579.5	23.3	25.3	650.8
	2	22.1	14.9	563.3	22.1	25.3	631.7
	3	21.0	14.8	546.8	21.0	25.3	609.6
	4	20.1	14.8	530.6	20.1	25.2	590.7
	5	19.2	14.7	515.2	19.2	25.3	573.1
	6	18.4	14.7	499.8	18.4	25.2	556.1
	7	17.7	14.7	485.5	17.7	25.2	539.4
	8	17.0	14.6	471.6	17.0	25.3	524.2
	9	16.4	14.6	458.4	16.3	25.2	508.5
	10	15.8	14.5	445.6	15.8	25.2	493.5
	11	15.2	14.6	433.7	15.2	25.2	480.1
	12	14.7	14.5	422.2	14.7	25.1	467.1
		35.6±0.1°C			45.2±0.2°C		
Balorazioa	Gehiketa	C _{H2} TiF ₆ (%)	Tenp. (°C)	Eroank. (mS·cm ⁻¹)	C _{H2} TiF ₆ (%)	Tenp. (°C)	Eroank. (mS·cm ⁻¹)
1	0	59.0	35.5	490.6	59.0	44.8	551.6
	1	56.6	35.7	537.8	56.7	44.9	604.1
	2	54.5	35.6	579.7	54.5	45.0	648.9
	3	52.5	35.6	617.1	52.5	45.0	689.0
	4	50.6	35.7	650.9	50.6	45.2	723.9
	5	48.9	35.8	682.6	48.9	45.2	759.3
	6	47.2	35.8	708.5	47.3	45.3	787.6
	7	45.7	35.8	731.8	45.7	45.3	813.0
	8	44.3	35.8	750.1	44.3	45.4	830.8
	9	43.0	35.8	768.2	43.0	45.5	848.0
	10	41.7	35.7	785.1	41.7	45.4	865.3
	11	40.5	35.7	795.8	40.5	45.5	876.1
	12	39.4	35.7	803.8	39.4	45.4	883.8

2	0	39.4	35.2	808.3	39.4	45.0	887.3
	1	37.5	35.3	820.4	37.5	45.0	895.0
	2	35.8	35.4	824.9	35.8	45.0	902.6
	3	34.2	35.5	825.0	34.3	45.1	900.6
	4	32.8	35.5	821.2	32.8	45.2	896.5
	5	31.5	35.4	815.4	31.5	45.4	888.2
	6	30.2	35.4	806.9	30.3	45.4	879.6
	7	29.1	35.5	798.4	29.2	45.4	868.5
	8	28.1	35.5	789.3	28.2	45.4	860.0
	9	27.1	35.5	779.6	27.2	45.5	849.6
	10	26.2	35.5	769.4	26.3	45.4	837.6
	11	25.3	35.5	755.7	25.4	45.4	828.2
	12	24.6	35.5	746.6	24.6	45.3	812.8
3	0	24.6	35.3	741.1	24.6	44.8	810.7
	1	23.2	35.5	716.4	23.3	44.8	790.4
	2	22.1	35.4	696.6	22.2	44.8	764.8
	3	21.0	35.5	673.8	21.1	45.0	740.3
	4	20.0	35.5	652.6	20.1	44.9	715.6
	5	19.2	35.6	634.6	19.3	45.1	690.8
	6	18.4	35.6	615.0	18.5	45.2	673.4
	7	17.6	35.6	596.7	17.7	45.1	653.2
	8	17.0	35.6	579.3	17.0	45.1	634.1
	9	16.3	35.6	562.6	16.4	45.1	614.8
	10	15.7	35.6	545.0	15.8	45.2	595.9
	11	15.2	35.5	529.7	15.3	45.2	580.1
	12	14.7	35.5	514.7	14.8	45.3	564.5

II. Eranskina: $\text{H}_2\text{SiF}_6\text{-HF-H}_2\text{O}$ sistema kimikoa: esperimentalki neurtutako konposizio eta tenperaturarekiko eronakortasunak.

1. STOCK DISOLUZIOA									
Bal.	Gehi	25.3±0.2 °C				35.4±0.2°C			
		$\text{C}_{\text{H}_2\text{SiF}_6}$ (%)	C_{HF} (%)	Temper. (°C)	Eroank. ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$\text{C}_{\text{H}_2\text{SiF}_6}$ (%)	C_{HF} (%)	Temper. (°C)	Eroank. ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)
1	0	45.2	1.4	25.7	542.3	45.2	1.4	35.2	621.3
	1	43.2	1.3	25.6	585.1	43.2	1.3	35.2	666.7
	2	41.4	1.3	25.8	621.1	41.4	1.3	35.3	705.6
	3	39.7	1.2	25.7	651.5	39.7	1.2	35.4	738.6
	4	38.2	1.2	25.7	676.3	38.2	1.2	35.4	767.5
	5	36.7	1.1	25.6	697.1	36.7	1.1	35.4	790.3
	6	35.4	1.1	25.5	713.0	35.4	1.1	35.4	807.9
	7	34.2	1.1	25.5	726.0	34.2	1.1	35.3	821.8
	8	33.0	1.0	25.5	735.7	33.0	1.0	35.2	830.9
	9	31.9	1.0	25.4	741.6	31.9	1.0	35.2	837.2
	10	30.9	1.0	25.3	745.3	30.9	1.0	35.1	840.2
	11	30.0	0.9	25.2	748.3	30.0	0.9	35.2	843.3
2	12	29.1	0.9	25.2	750.2	29.1	0.9	35.2	845.8
	0	29.2	0.9	25.2	754.3	29.1	0.9	35.2	846.6
	1	27.7	0.9	25.4	754.2	27.6	0.9	35.3	846.1
	2	26.4	0.8	25.4	749.2	26.3	0.8	35.3	841.9
	3	25.2	0.8	25.5	741.7	25.1	0.8	35.3	835.6
	4	24.1	0.7	25.5	733.0	24.0	0.7	35.5	856.0
	5	23.1	0.7	25.4	724.2	23.0	0.7	35.5	814.9
	6	22.2	0.7	25.4	713.3	22.1	0.7	35.5	800.6
	7	21.3	0.7	25.4	703.0	21.2	0.7	35.5	786.3
	8	20.5	0.6	25.3	691.3	20.4	0.6	35.5	772.2
	9	19.8	0.6	25.2	679.6	19.7	0.6	35.4	756.3
	10	19.1	0.6	25.3	667.5	19.0	0.6	35.5	741.1
	11	18.5	0.6	25.2	656.0	18.4	0.6	35.3	725.6
	12	17.9	0.6	25.2	643.4	17.8	0.5	35.3	711.1

3	0	17.8	0.6	25.1	638.5	17.8	0.5	35.6	716.1
	1	16.8	0.5	25.3	617.9	16.8	0.5	35.7	692.0
	2	15.9	0.5	25.3	596.9	15.9	0.5	35.7	669.2
	3	15.1	0.5	25.3	576.7	15.1	0.5	35.7	646.3
	4	14.4	0.5	25.3	557.5	14.4	0.4	35.7	624.2
	5	13.8	0.4	25.2	539.0	13.8	0.4	35.7	603.2
	6	13.2	0.4	25.2	521.5	13.2	0.4	35.7	583.2
	7	12.6	0.4	25.1	504.8	12.6	0.4	35.8	564.8
	8	12.1	0.4	25.1	489.2	12.1	0.4	35.7	547.1
	9	11.7	0.4	25.1	474.0	11.7	0.4	35.7	530.2
	10	11.2	0.3	25.0	459.9	11.2	0.3	35.7	514.4
	11	10.8	0.3	25.0	445.8	10.9	0.3	35.6	499.4
	12	10.5	0.3	24.9	433.4	10.5	0.3	35.5	485.1

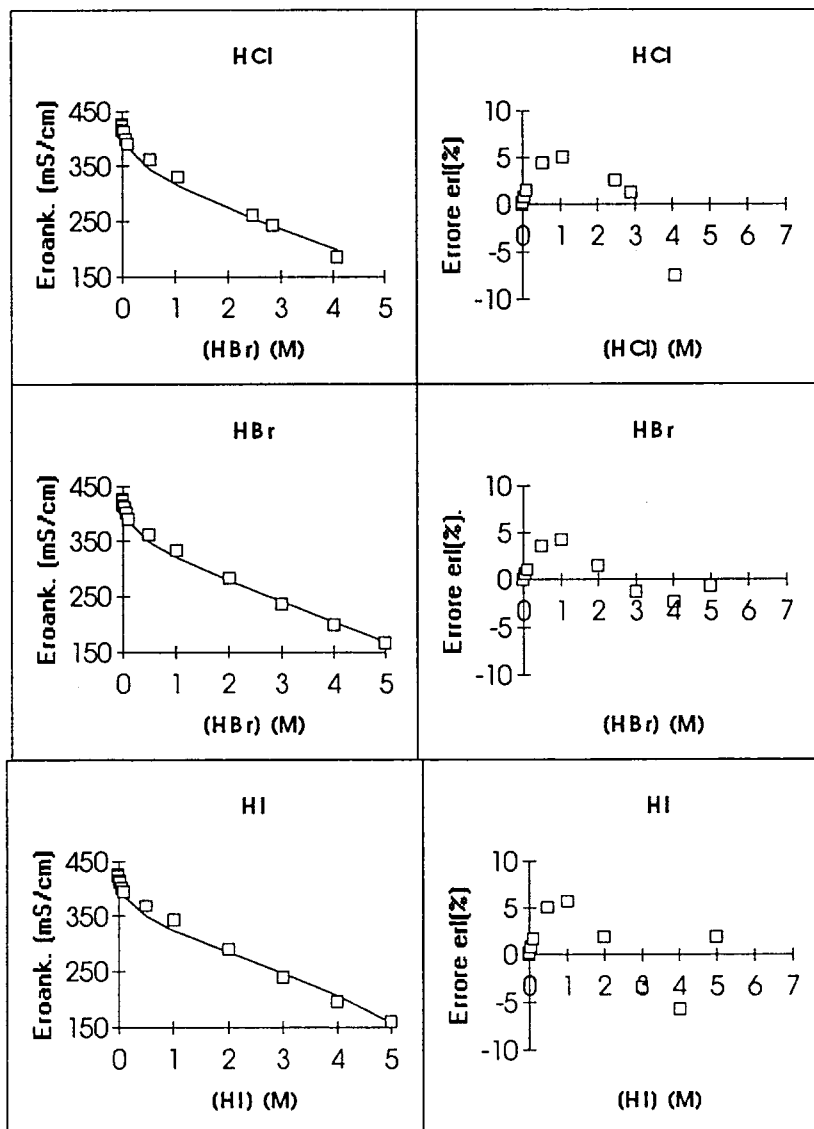
2. STOCK DISOLUZIOA									
		25.3±0.2 °C				35.4±0.1 °C			
Bal.	Gehi	C _{H₂SiF₆} (%)	C _{HF} (%)	Tenper. (°C)	Eroank. (mS·cm ⁻¹)	C _{H₂SiF₆} (%)	C _{HF} (%)	Tenper. (°C)	Eroank. (mS·cm ⁻¹)
1	0	41.3	6.2	25.6	597.4	41.3	6.2	35.4	680.6
	1	39.4	5.9	25.6	631.7	39.4	5.9	35.4	718.7
	2	37.7	5.6	25.6	660.8	37.7	5.6	35.4	749.3
	3	36.2	5.4	25.5	683.7	36.2	5.4	35.5	775.8
	4	34.7	5.2	25.5	702.5	34.5	5.2	35.5	796.5
	5	33.4	5.0	25.4	717.3	33.4	5.0	35.4	811.5
	6	32.2	4.8	25.4	728.2	32.2	4.8	35.5	824.3
	7	31.0	4.6	25.3	735.6	31.0	4.6	35.5	832.3
	8	30.0	4.5	25.3	742.1	30.0	4.5	35.6	838.0
	9	29.0	4.3	25.4	745.3	29.0	4.3	35.5	840.8
	10	28.1	4.2	25.3	746.8	28.1	4.2	35.5	840.7
	11	27.2	4.1	25.3	746.5	27.2	4.1	35.4	840.4
	12	26.4	4.0	25.3	746.1	26.4	3.9	35.4	840.8

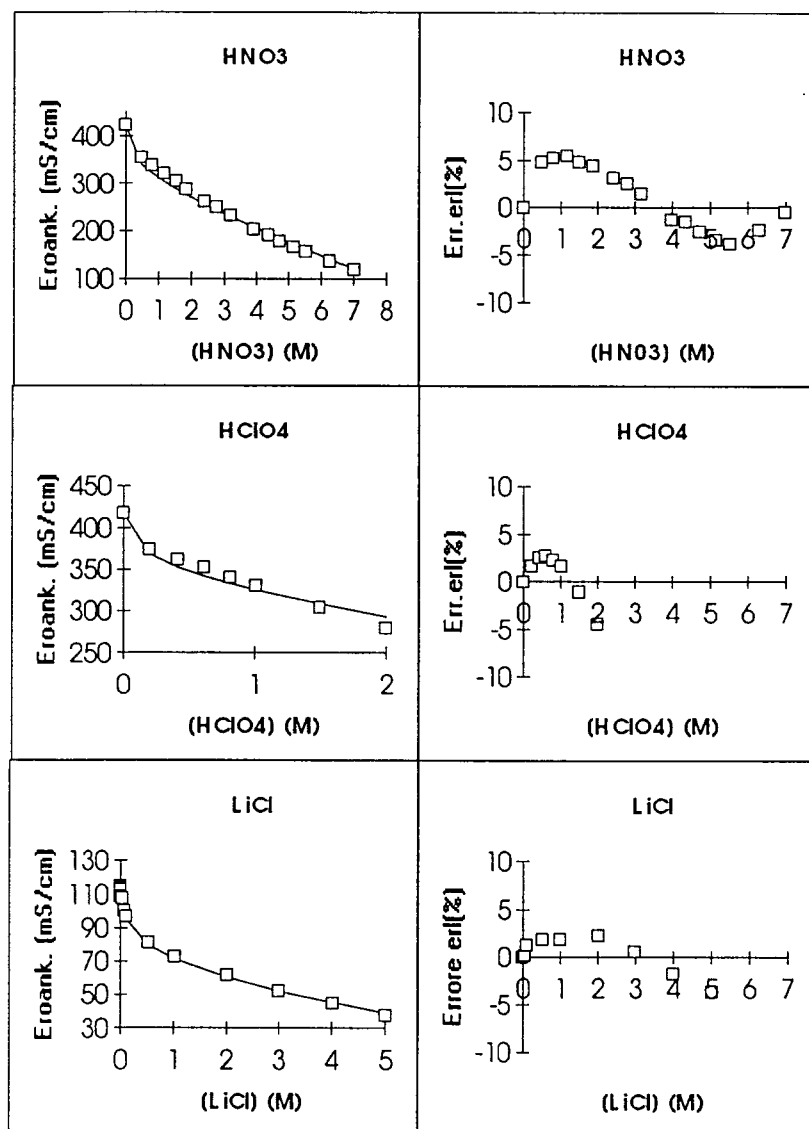
2	0	26.4	4.0	25.3	741.6	26.4	3.9	35.4	838.3
	1	25.0	3.7	25.3	735.0	25.0	3.7	35.2	832.3
	2	23.8	3.6	25.3	727.0	23.8	3.6	35.4	822.0
	3	22.7	3.4	25.3	717.9	22.7	3.4	35.4	809.5
	4	21.7	3.2	25.3	707.7	21.7	3.2	35.5	795.4
	5	20.8	3.1	25.3	696.1	20.8	3.1	35.6	780.0
	6	20.0	3.0	25.3	685.0	20.0	3.0	35.5	764.7
	7	19.2	2.9	25.3	672.6	19.2	2.9	35.5	749.0
	8	18.5	2.8	25.2	660.7	18.5	2.8	35.4	735.8
	9	17.8	2.7	25.1	647.3	17.8	2.7	35.4	721.2
	10	17.2	2.6	25.0	634.7	17.2	2.6	35.5	707.6
	11	16.6	2.5	25.1	622.6	16.6	2.5	35.4	693.2
3	12	16.1	2.4	25.0	610.4	16.0	2.4	35.3	680.2
	0	16.1	2.4	25.3	606.3	16.1	2.4	35.3	690.1
	1	15.3	2.3	25.3	586.1	15.2	2.3	35.3	666.3
	2	14.5	2.2	25.3	565.1	14.4	2.2	35.4	643.2
	3	13.8	2.1	25.3	545.2	13.7	2.0	35.4	620.9
	4	13.1	2.0	25.3	526.4	13.0	2.0	35.4	599.8
	5	12.5	1.9	25.2	508.9	12.5	1.9	35.4	579.7
	6	12.0	1.8	25.2	492.6	11.9	1.8	35.5	560.0
	7	11.5	1.7	25.2	476.9	11.4	1.7	35.5	542.5
	8	11.0	1.6	25.1	461.7	11.0	1.6	35.5	525.4
	9	10.6	1.6	25.1	448.1	10.5	1.6	35.6	509.3
	10	10.2	1.5	25.0	430.8	10.2	1.5	35.5	493.9
	11	9.9	1.5	24.9	419.1	9.8	1.5	35.4	478.7
	12	9.5	1.4	24.9	409.3	9.5	1.4	35.3	465.1

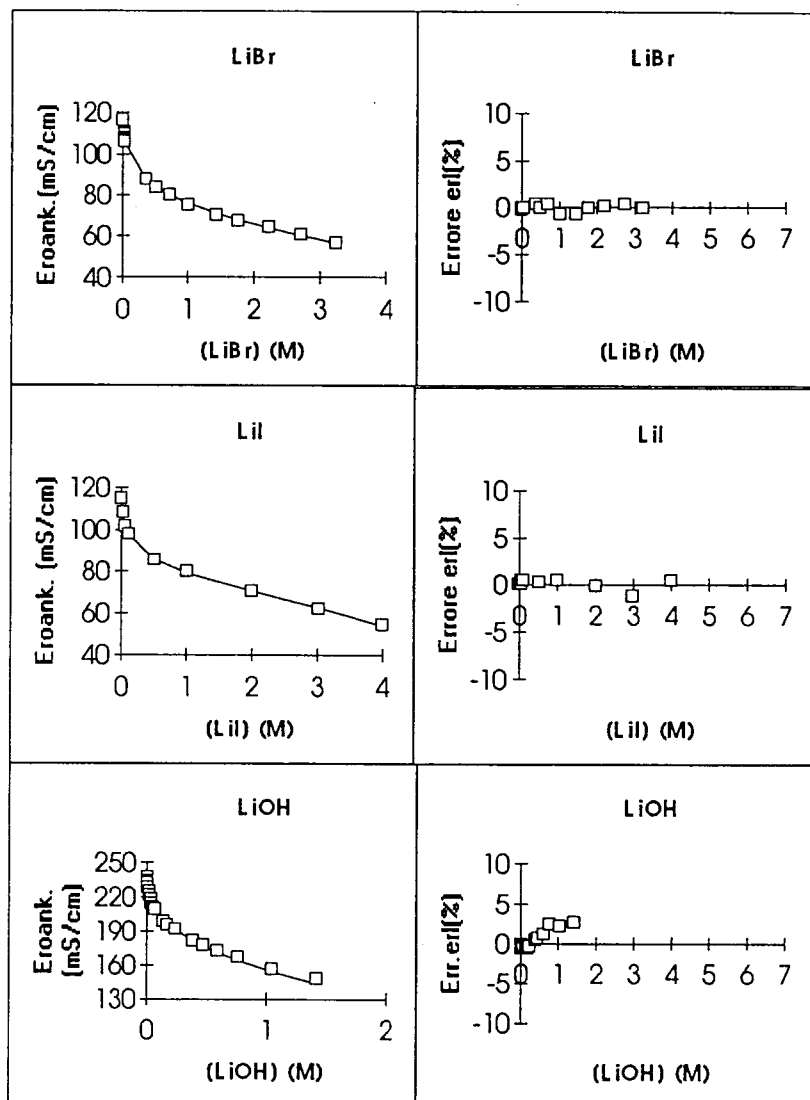
3. STOCK DISOLUZIOA									
Bal	Gehi	25.3±0.1 °C				35.4±0.2 °C			
		C _{H₂SiF₆} (%)	C _{HF} (%)	Temper. (°C)	Eroank. (mS·cm ⁻¹)	C _{H₂SiF₆} (%)	C _{HF} (%)	Temper. (°C)	Eroank. (mS·cm ⁻¹)
1	0	35.8	11.9	25.4	648.7	35.8	11.9	35.2	735.0
	1	34.2	11.3	25.4	672.0	34.2	11.3	35.1	760.5
	2	32.7	10.8	25.5	689.3	32.7	10.8	35.3	779.1
	3	31.3	10.4	25.5	702.8	31.3	10.4	35.3	792.7
	4	30.0	10.0	25.4	712.4	30.0	10.0	35.4	802.8
	5	28.9	9.6	25.2	719.8	28.9	9.6	35.3	810.7
	6	27.8	9.2	25.3	724.0	27.8	9.2	35.3	815.2
	7	26.8	8.9	25.2	726.4	26.8	8.9	35.2	817.1
	8	25.9	8.6	25.2	727.7	25.9	8.6	35.3	816.6
	9	25.0	8.3	25.1	726.5	25.0	8.3	35.2	815.5
	10	24.2	8.0	25.1	723.8	24.2	8.0	35.3	812.8
	11	23.4	7.8	25.0	720.2	23.4	7.8	35.2	808.1
	12	22.7	7.5	25.0	716.4	22.7	7.5	35.2	803.4
2	0	22.7	7.5	25.4	713.6	22.7	7.5	35.4	802.1
	1	21.5	7.1	25.3	704.6	21.5	7.1	35.3	791.0
	2	20.5	6.8	25.3	693.7	20.5	6.8	35.4	778.0
	3	19.5	6.5	25.4	681.7	19.5	6.5	35.5	762.7
	4	18.6	6.2	25.4	669.0	18.6	6.2	35.4	746.7
	5	17.8	5.9	25.3	655.4	17.8	5.9	35.4	730.0
	6	17.1	5.7	25.3	642.2	17.1	5.7	35.6	714.3
	7	16.4	5.4	25.3	628.0	16.4	5.4	35.6	699.4
	8	15.8	5.2	25.3	614.5	15.8	5.2	35.7	684.6
	9	15.2	5.0	25.2	601.1	15.2	5.0	35.5	668.3
	10	14.7	4.9	25.2	588.0	14.6	4.9	35.5	655.6
	11	14.2	4.7	25.1	575.1	14.2	4.7	35.5	642.9
	12	13.7	4.5	25.1	562.9	13.7	4.5	35.4	629.3

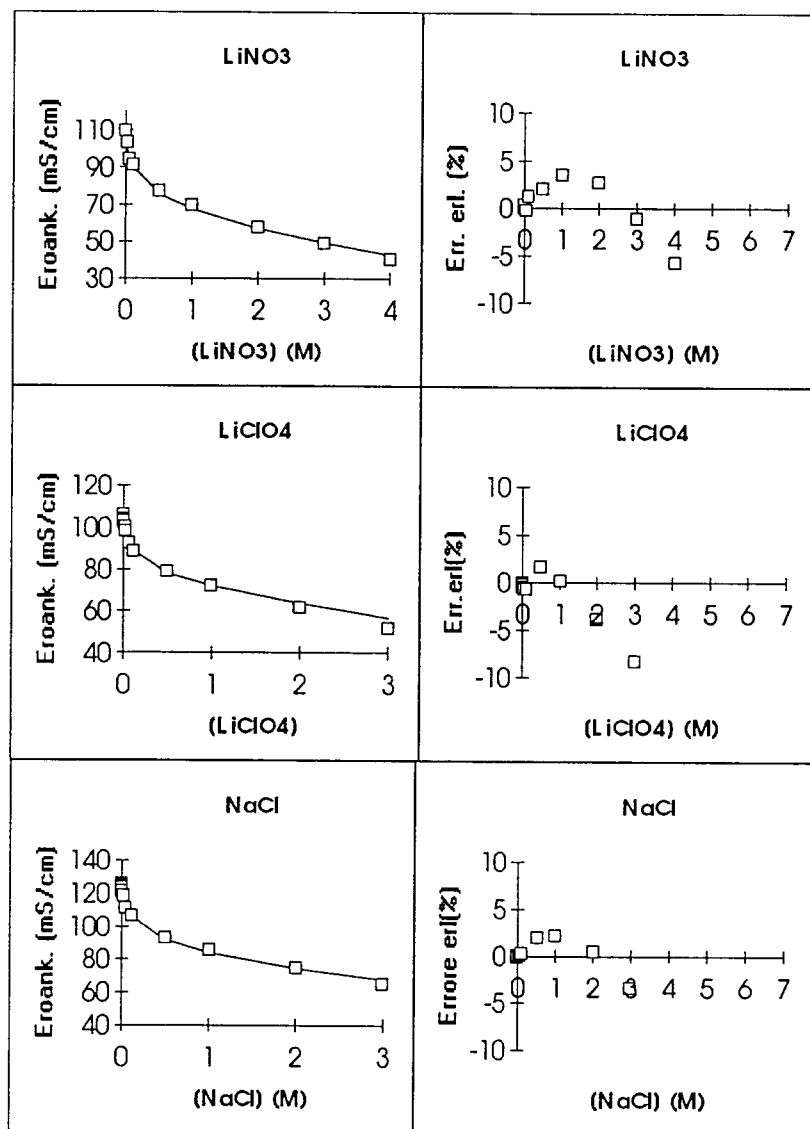
3	0	13.8	4.6	25.3	564.4	13.7	4.6	35.4	628.3
	1	13.0	4.3	25.4	544.1	12.9	4.3	35.5	605.0
	2	12.4	4.1	25.5	524.6	12.2	4.1	35.6	582.4
	3	11.7	3.9	25.4	505.8	11.6	3.9	35.6	560.7
	4	11.2	3.7	25.4	487.3	11.0	3.7	35.6	540.9
	5	10.7	3.5	25.4	470.8	10.5	3.5	35.6	521.5
	6	10.2	3.4	25.4	455.0	10.0	3.4	35.6	503.8
	7	9.8	3.3	25.4	440.2	9.6	3.3	35.6	487.0
	8	9.4	3.1	25.3	425.9	9.2	3.1	35.6	471.6
	9	9.0	3.0	25.3	412.8	8.8	3.0	35.7	457.0
	10	8.7	2.9	25.3	396.9	8.5	2.9	35.6	442.6
	11	8.4	2.8	25.2	387.4	8.2	2.8	35.5	429.1
	12	8.1	2.7	25.3	376.9	7.9	2.7	35.4	416.6

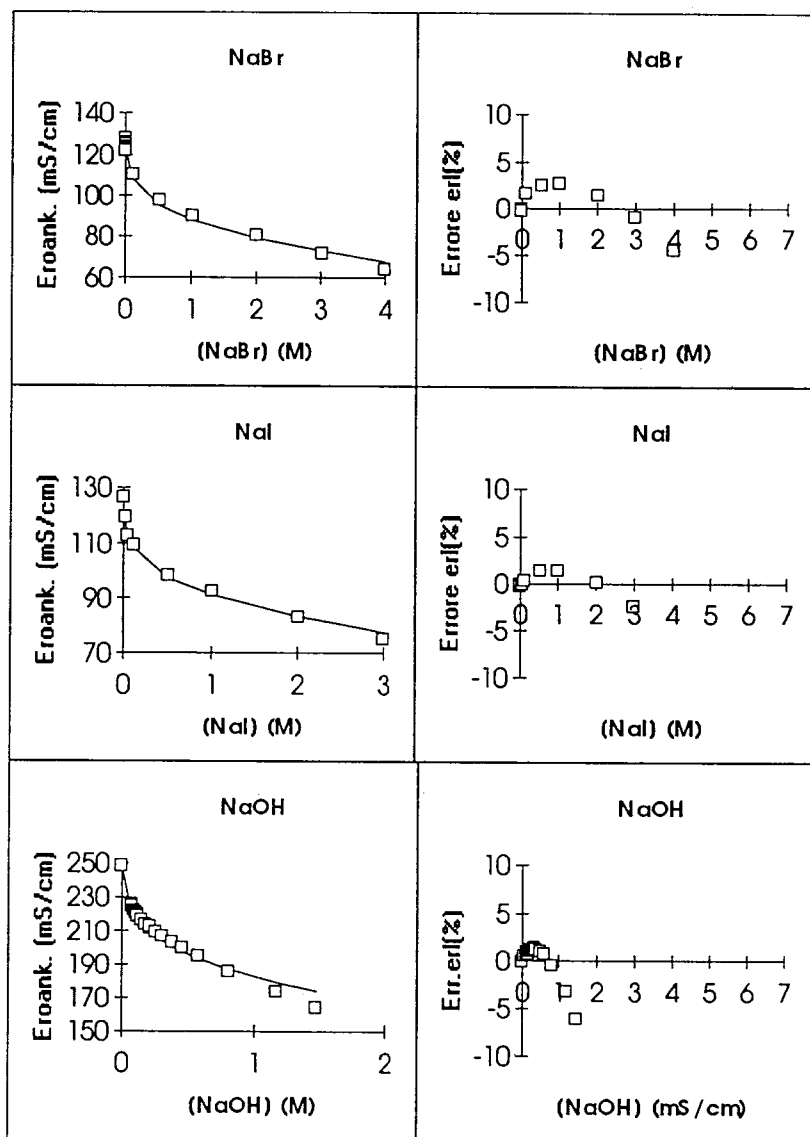
III. Eranskina: Proposatutako Falkenhagen-en ekuazio aldatuaren azterketa: datu esperimental eta kalkulatuak arteko gaonbaraketa eta errore erlatiboak aztertutako elektrolito bakoitzaren kasuan.

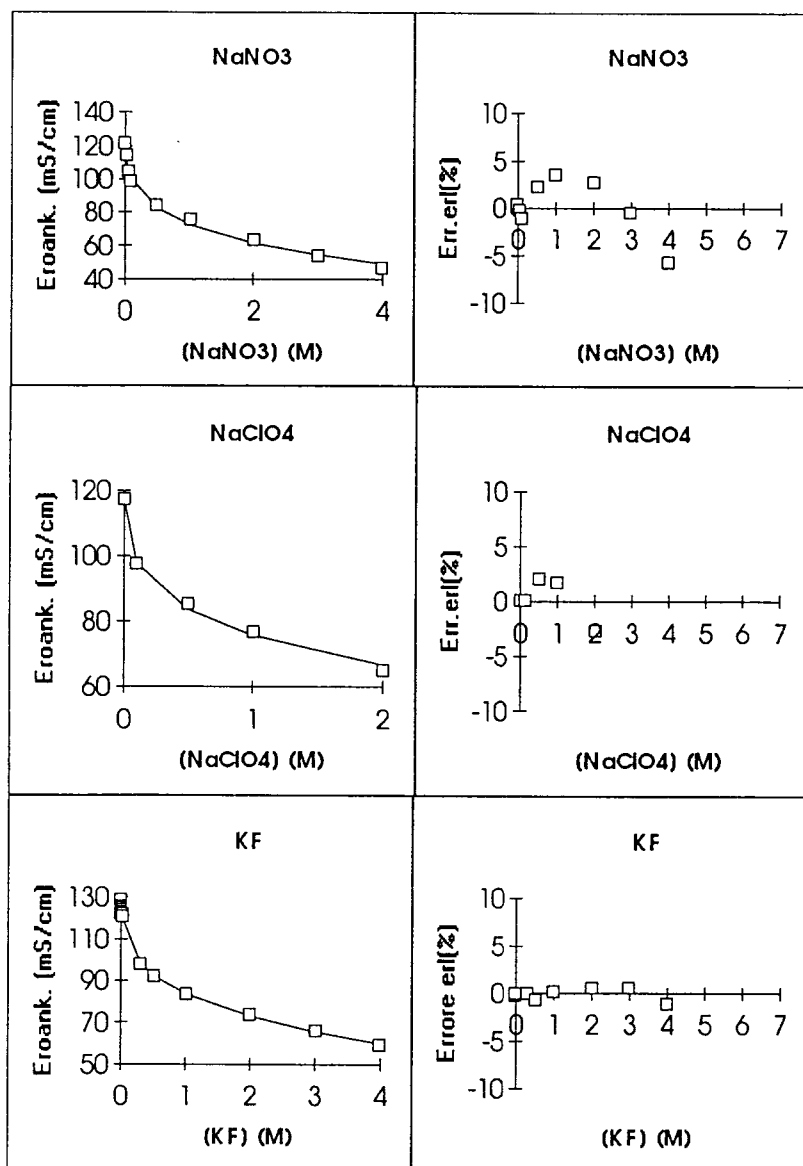


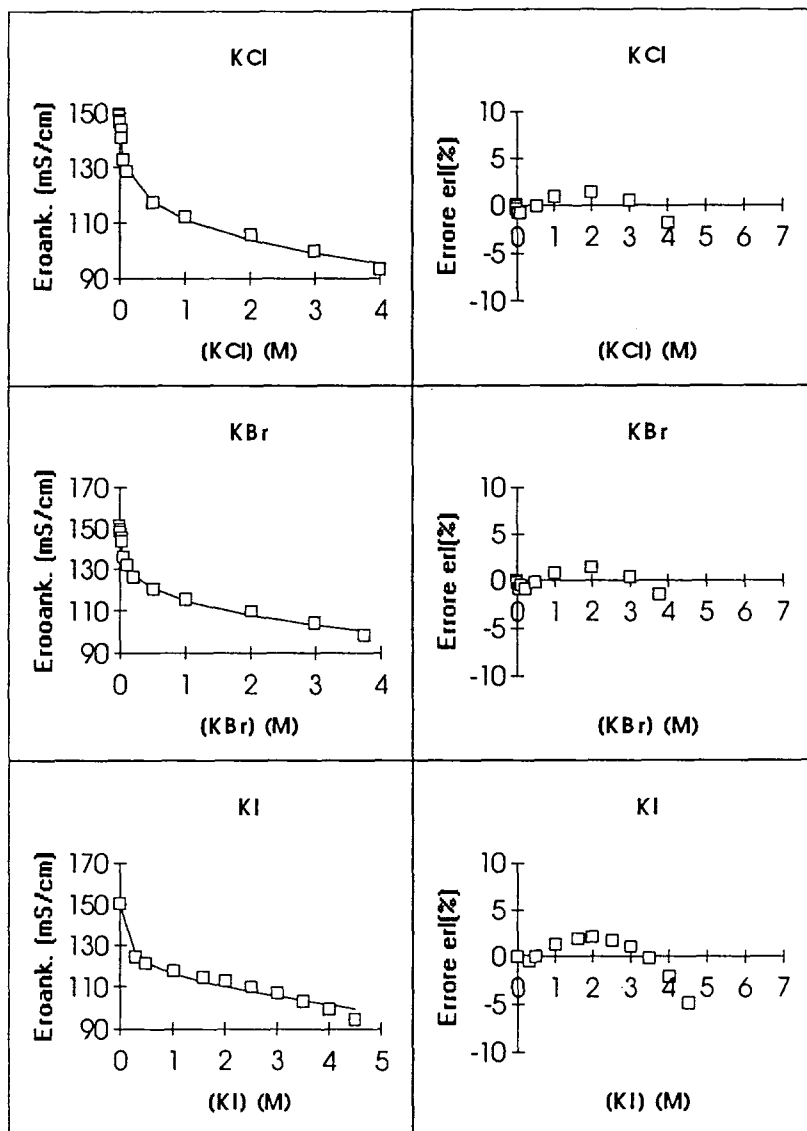


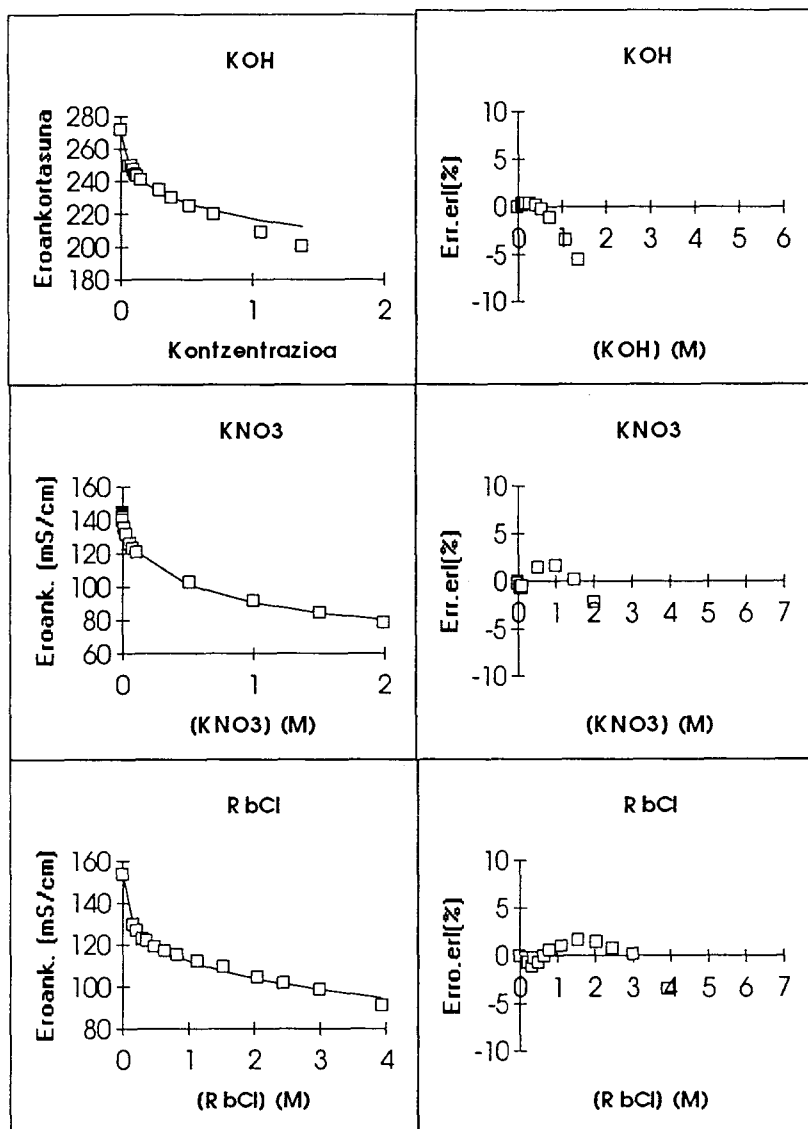


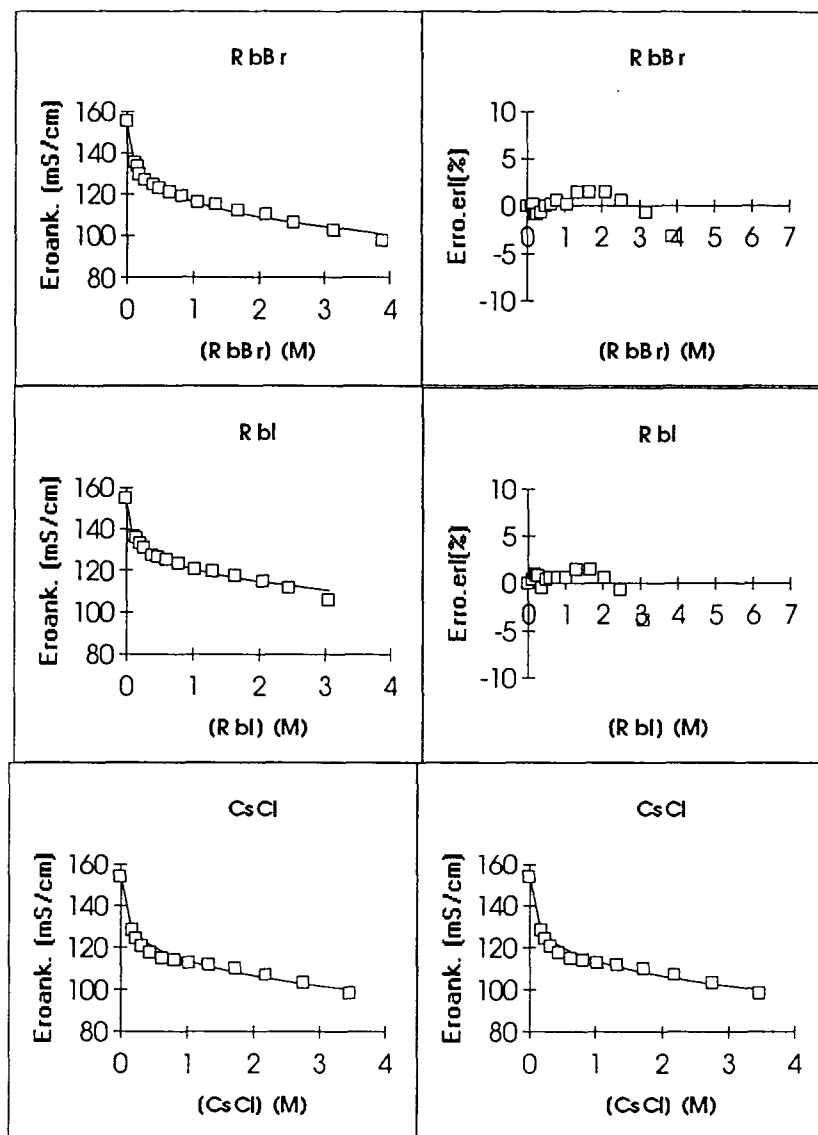


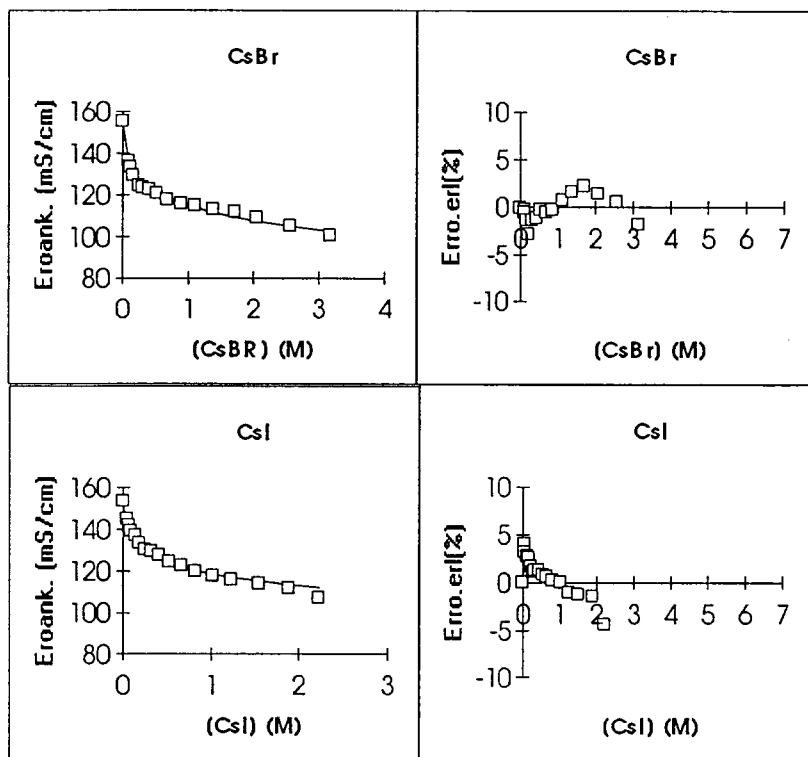












IV. Eranskina: Eroankortasun ionikoen kalkulaketan proposatutako ereduaren azterketa: datu esperimental eta kalkulaturakoen arteko gonbaraketa eta errore erlatiboak aztertutako elektrolito bakoitzaren kasuan.

