



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**MODELADO DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS
DE SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS ACUOSAS A
ALTAS CONCENTRACIONES**

T E S I S

**Que para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química**

PRESENTA:

ING. LEONARDO AYALA PICHARDO

DIRECTOR:

DR. RICARDO MACÍAS SALINAS



MÉXICO D.F.

MARZO DE 2015



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 16:00 horas del día 10 del mes de Septiembre del 2014 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:

“Modelado de propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas acuosas a altas concentraciones”

Presentada por el alumno:

AYALA

Apellido paterno

PICHARDO

Apellido materno

LEONARDO

Nombre(s)

Con registro:

B	9	9	0	7	2	5
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director de tesis

DR. RICARDO MACÍAS SALINAS

DR. SALVADOR ALFARO HERNÁNDEZ

DR. CHRISTIAN EOUCHOT



DR. ABEL ZÚÑIGA MORENO

DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ

DR. OCTAVIO ELIZALDE SOLÍS

ESCUELA SUPERIOR DE
**INGENIERÍA QUÍMICA E
 INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**
SECCIÓN DE ESTUDIOS
EL PRESIDENTE DEL COLEGIO
DE INVESTIGACIÓN

DR. ELÍAS RANGEL SALINAS



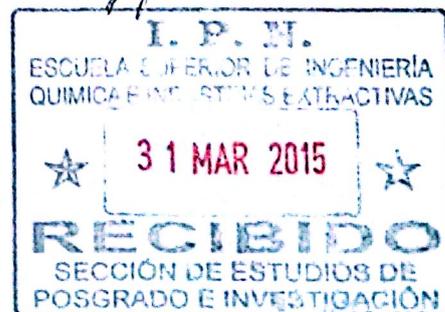
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día **30** del mes de **Marzo** del año **2015**, el (la) que suscribe **Leonardo Ayala Pichardo** alumno(a) del Programa de **Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Química**, con número de registro **B-990725**, adscrito(a) a la **Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas**, manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) **Dr. Ricardo Macías Salinas** y cede los derechos del trabajo titulado **Modelado de Propiedades Termodinámicas de Soluciones Electrolíticas Acuosas a Altas Concentraciones**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones lapayala@hotmail.com; rms@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Leonardo Ayala Pichardo
Nombre y firma del alumno(a)



Agradecimientos

Ante todo agradezco a Dios Misericordioso que me ha permitido llegar hasta ésta etapa de mi vida.

Mi eterno amor, a mi compañera María del Pilar Uscanga, que con su infinita paciencia y sabiduría ha sabido entender mis necesidades y por ende me ha brindado apoyo incondicional para mi desarrollo personal y profesional.

Stephany Ayala Uscanga mi hija, sin duda el mayor tesoro que Dios me ha dado, es el motor más grande para culminar este objetivo, y para concluir cualquier empresa inconclusa. Con su ternura e inocencia me ha motivado a seguir adelante de manera incansable, mil gracias por haber llegado a mi vida, en el momento justo, te amo.

A mi señora madre Aurelia Pichardo, la cual ha sido un ejemplo de lucha tenaz durante toda su vida y a la cual debo gran parte de lo que ahora soy.

Agradezco estoy con todos mis familiares, los cuales han confiado de manera incondicional en mí. Sin ánimo de omitir a nadie los amo a todos.

Al Dr. Ricardo Macías Salinas, un gran ser humano, muchas gracias por su apoyo, paciencia, conocimiento y experiencia sin ello difícilmente se culminaría este trabajo.

Resumen

Se desarrolló un modelo termodinámico basado en el concepto de la energía libre de Gibbs en exceso, con la expresión analítica $G^{EX}(T, P, n)$, para la obtención de propiedades termodinámicas, como el coeficiente de actividad iónico medio y el coeficiente osmótico de soluciones electrolíticas acuosas. Esta expresión representa la adición de las siguientes contribuciones: a) La contribución de Margules $G^{EX, Margules}$ la cual atiende las interacciones de corto alcance ion – solvente entre las especies iónicas; b) La contribución de solvatación $G^{EX, Solvatación}$ en la que se capturan los efectos de hidratación entre las especies iónicas y c) La contribución MSA $G^{EX, MSA}$ que considera las interacciones ión–ión en la disolución. Una característica importante del modelo propuesto, es que contiene solo dos parámetros ajustables: $\beta_{s,w}$ (Parámetro de interacción binaria entre la sal y el solvente) en el término de Margules; y k_i en el término de Solvatación. El modelo fue validado con éxito en la correlación y/o predicción del coeficiente de actividad iónico medio y el coeficiente osmótico principalmente con los electrolitos del tipo 1-1, 1-2 y 2-1 a concentraciones moderadamente altas y condiciones de 25 °C de temperatura y 1 atm de presión, sin embargo para los electrolitos del tipo 2-2 el modelo propuesto falla principalmente desde la zona de transición hasta la zona de saturación de la sal, por lo que las desviaciones tanto de los coeficientes de actividad como de los coeficientes osmóticos son notorias.

Abstract

A thermodynamic model based on the excess Gibbs free energy concept was developed with the analytical expression $G^{\text{EX}}(T, P, n)$ to obtain thermodynamic properties, such as the mean ionic activity coefficient and the osmotic coefficient of aqueous electrolyte solutions. This expression represents the following contributions addition: a) The Margules contribution $G^{\text{EX, Margules}}$ which attends the short range ion-solvent interactions between the ionic species; b) The solvation contribution $G^{\text{EX, Solvatación}}$ where hydration effects among ionic species are captured and c) MSA contribution $G^{\text{EX, MSA}}$ which considers the ion-ion dissolution interactions. An important feature of the proposed model is that it only contains two adjustable parameters: $\beta_{s,w}$ (Binary interaction parameter between salt and solvent) in the Margules term; and k_i in the solvation term. The model was validated successfully in the correlation and/or prediction of the mean ionic activity coefficient and the osmotic coefficient, mainly with 1-1, 1-2 and 2-1 electrolytes at moderately high concentrations and 25°C of temperature and 1 atm of pressure conditions, however for 2-2 type electrolytes the proposed model fails mostly from the transition area to the salt saturation zone, so that the deviations of either activity coefficients or osmotic coefficients are notorious.

Índice General

Resumen	1
Abstract.....	2
Índice General	3
Índice de Tablas.....	4
Índice de Figuras	5
Nomenclatura	6
Introducción.....	10
Capítulo 1	
1.1. Termodinámica de las soluciones electrolíticas acuosas.....	14
1.2. Coeficiente de actividad.....	19
1.3. Coeficiente osmótico del disolvente	21
Capítulo 2	
2.1. Reseña de modelos termodinámicos de soluciones electrolíticas	32
2.2. Modelos Fundamentales	35
2.3. Breve descripción de modelos propuestos por varios autores.....	36
Capítulo 3	
3.1. Electrolitos seleccionados	41
3.2. Electrolitos del tipo 1-1.....	41
3.3. Electrolitos del tipo 1-2.....	45
3.4. Electrolitos del tipo 2-1	46
3.5. Electrolitos del tipo 2-2.....	49
Capítulo 4	
4.1. Modelo termodinámico propuesto	51
4.2. Contribución de Margules.....	52
4.3. Contribución del efecto de solvatación	52
4.4. Contribución MSA.....	53
4.5. Desarrollo.....	56
4.6. Resultados.....	57
Conclusiones.....	62
Bibliografía.....	65
Apéndice A.....	71

Índice de Tablas

Tabla 3-1. Propiedades Fisicoquímicas del HNO_3	42
Tabla 3-2. Propiedades Fisicoquímicas del $LiBr$	42
Tabla 3-3. Propiedades Fisicoquímicas del $NaOH$	44
Tabla 3-4. Propiedades Fisicoquímicas del KOH	44
Tabla 3-5. Propiedades Fisicoquímicas del Na_2SO_4	45
Tabla 3-6. Propiedades Fisicoquímicas del Na_2CrO_4	46
Tabla 3-7. Propiedades Fisicoquímicas del $CaCl_2$	47
Tabla 3-8. Propiedades Fisicoquímicas del $CaNO_3$	47
Tabla 3-9. Propiedades Fisicoquímicas $ZnCl_2$	48
Tabla 3-10. Propiedades Fisicoquímicas $CuNO_3$	48
Tabla 3-11. Propiedades Fisicoquímicas del $BeSO_4$	49
Tabla 3-12. Propiedades Fisicoquímicas del $MnSO_4$	49
Tabla 4-1. Conformación del modelo propuesto	51
Tabla 4.2. Parámetros Ajustados en el Modelo de exceso propuesto	56
Tabla 4-3. Datos del HNO_3 experimentales y obtenidos con el modelo propuesto	58
Tabla A-1. Propiedades de Electrolitos tipo 1-1	71
Tabla A-2. Datos del KOH experimentales y obtenidos con el modelo propuesto	72
Tabla A-2. Datos del $LiBr$ experimentales y obtenidos con el modelo propuesto	75
Tabla A-3. Datos del $NaOH$ experimentales y obtenidos con el modelo propuesto	78
Tabla A-4. Propiedades de Electrolitos tipo 1-2	85
Tabla A-5. Datos del Na_2SO_4 experimentales y obtenidos con el modelo propuesto	86
Tabla A-6. Datos del Na_2CrO_4 experimentales y obtenidos con el modelo propuesto	89
Tabla A-7. Propiedades de Electrolitos tipo 2-1	94
Tabla A-8. Datos del $CaCl_2$ experimentales y obtenidos con el modelo propuesto	94
Tabla A-9. Datos del $CaNO_3$ experimentales y obtenidos con el modelo propuesto	97
Tabla A-10. Datos del $ZnCl_2$ experimentales y obtenidos con el modelo propuesto	100
Tabla A-11. Datos del $CuNO_3$ experimentales y obtenidos con el modelo propuesto	103
Tabla A-12. Propiedades de Electrolitos tipo 2-2	107
Tabla A-13. Datos del $MnSO_4$ experimentales y obtenidos con el modelo propuesto	107
Tabla A-14. Datos del $BeSO_4$ experimentales y obtenidos con el modelo propuesto	109

Índice de Figuras

Figura 1-1 γ vs m para el KOH.....	20
Figura 1-2 Esquema representativo del fenómeno osmótico.....	21
Figura 1-3 ϕ vs m para el KOH	24
Figura A-1. Contribución del Modelo para el Coeficiente de Actividad iónico del KOH a 25°C y 1 atm.....	74
Figura A-2. Contribución del Modelo para el Coeficiente Osmótico del KOH a 25°C y 1 atm.....	75
Figura A-3. Contribución del Modelo para el Coeficiente de Actividad iónico del LiBr a 25°C y 1 atm.....	77
Figura A-4. Contribución del Modelo para el Coeficiente Osmótico del LiBr a 25°C y 1 atm.....	78
Figura A-5. Contribución del Modelo para el Coeficiente de Actividad iónico del NaOH a 25°C y 1 atm.....	81
Figura A-6. Contribución del Modelo para el Coeficiente Osmótico del NaOH a 25°C y 1 atm.....	82
Figura A-7 Correlación del Coeficiente de Actividad iónico medio para tres soluciones electrolíticas a 25°C y 1 atm. .	83
Figura A-8 Correlación del Coeficiente Osmótico para tres soluciones electrolíticas a 25°C y 1 atm.....	84
Figura A-9. Contribución del Modelo para el Coeficiente de Actividad iónico del Na ₂ SO ₄ a 25°C y 1 atm.....	87
Figura A-10. Contribución del Modelo para el Coeficiente Osmótico del Na ₂ SO ₄ a 25°C y 1 atm.....	88
Figura A-11. Contribución del Modelo para el Coeficiente de Actividad iónico del Na ₂ CrO ₄ a 25°C y 1 atm.....	90
Figura A-12. Contribución del Modelo para el Coeficiente Osmótico del Na ₂ CrO ₄ a 25°C y 1 atm.....	91
Figura A-13 Correlación del Coeficiente de Actividad iónico medio para dos soluciones electrolíticas a 25°C y 1 atm.	92
Figura A-14 Correlación del Coeficiente Osmótico para dos soluciones electrolíticas a 25°C y 1 atm.....	93
Figura A-15. Contribución del Modelo para el Coeficiente de Actividad iónico del CaCl ₂ a 25°C y 1 atm.....	96
Figura A-16. Contribución del Modelo para el Coeficiente Osmótico del Na ₂ CrO ₄ a 25°C y 1 atm.....	97
Figura A-17. Contribución del Modelo para el Coeficiente de Actividad iónico del CaCl ₂ a 25°C y 1 atm.....	99
Figura A-18. Contribución del Modelo para el Coeficiente Osmótico del Na ₂ CrO ₄ a 25°C y 1 atm.....	99
Figura A-19. Contribución del Modelo para el Coeficiente de Actividad iónico del CaCl ₂ a 25°C y 1 atm.....	101
Figura A-20. Contribución del Modelo para el Coeficiente Osmótico del Na ₂ CrO ₄ a 25°C y 1 atm.....	102
Figura A-21. Contribución del Modelo para el Coeficiente de Actividad iónico del Cu(NO ₃) ₂ a 25°C y 1 atm.....	104
Figura A-22. Contribución del Modelo para el Coeficiente Osmótico del Cu(NO ₃) ₂ a 25°C y 1 atm.....	105
Figura A-23 Correlación Coeficiente de Actividad iónico medio para cuatro soluciones electrolíticas a 25°C y 1 atm.	106
Figura A-24 Correlación del Coeficiente Osmótico para cuatro soluciones electrolíticas a 25°C y 1 atm.....	106
Figura A-25. Contribución del Modelo para el Coeficiente de Actividad iónico del MnSO ₄ a 25°C y 1 atm.....	108
Figura A-26. Contribución del Modelo para el Coeficiente Osmótico del MnSO ₄ a 25°C y 1 atm.....	109
Figura A-27. Contribución del Modelo para el Coeficiente de Actividad iónico del BeSO ₄ a 25°C y 1 atm.....	110
Figura A-28. Contribución del Modelo para el Coeficiente Osmótico del BeSO ₄ a 25°C y 1 atm.....	111
Figura A-29 Correlación Coeficiente de Actividad Iónico medio para dos soluciones electrolíticas a 25°C y 1 atm. ..	112
Figura A-30 Correlación del Coeficiente Osmótico para dos soluciones electrolíticas a 25°C y 1 atm.....	113

Nomenclatura

Letras Latinas

A_ϕ, A_γ	Constantes de Debye - Hückel
a	Distancia, o tamaño del núcleo
a_1	Constante
a_i	Actividad de la especie i
a_{c_w}	Actividad del agua
an	Anión
B	Parámetro de interacción
B_0	Valor dependiente de la fuerza iónica
C	Constante
C_{sb}	Es la función integral para el componente s y b
c_i, c_j	Concentración de la especie i y j
c	Concentración de todos los solutos
ca	Catión
D	Constante dieléctrica
d_s	Densidad del disolvente [kg m^{-3}]
e	Carga electrónica = $1.60218 \cdot 10^{-19}$
G^{EX}	Energía libre de Gibbs en exceso
$g(a)$	Distribución radial como una función del contacto
g_{ij}	Función de distribución radial
h	Número de hidratación medio dependiente de la concentración
I	Fuerza iónica
K_g	Constante de equilibrio
k	Recíproco de la longitud de D-H en el límite $\sigma \rightarrow 0$
k_B	Constante de Boltzman

m	Molalidad
N_A	Número de Avogadro
n_b	Número de moles de b
n_1	Número de moles de cationes monohidratados
n_i	Número de moles del elemento i
n_t	Número de moles totales
n_w	Número de moles del solvente
P	Presión del sistema
PB	Ecuación de Poisson – Boltzman
P_v	Presión de vapor del soluto
P_v^0	Presión de vapor teórica a dilución infinita
R	Constante universal de los gases
r	Distancia del ion central i a otro ion j
S	Sal disuelta en una disolución
sR	Se refiere al rango corto alcance
T	Temperatura absoluta
u_{ij}	Función del potencial inter-iónico
V	Volumen
\mathcal{V}	Número de cationes o aniones
$\bar{\nu}$	Media del número de cationes o aniones
ν_c y ν_A	Factor estequiométrico de disolución de la sal
ν_0	Volumen molar del catión anhidro
ν_w	Volumen molar del agua
$x_i \gamma_i^*$	Actividad de la especie i (a_i)
Z_i	Carga del ion i

Letras Griegas

α	Constante de Debye – Hückel en base logaritmo
$\beta_{s,w}$	Parámetro de interacción binaria entre la sal y el solvente
γ_i	Coficiente de actividad de la especie i
$\gamma_i^{(c)}$	Coficiente de actividad en una escala de concentración dada
$\gamma_{\pm}^{(m)}$	Coficiente de actividad de los iones
δ_+, δ_-	Parámetros para la ecuación de Bromley (tabulados)
\mathcal{E}	Constante dieléctrica de la mezcla
ϵ_0	Permitividad en el vacío = $8.85419 \cdot 10^{-12} [\text{C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^2]$
ϵ_r	Constante dieléctrica del disolvente
ϵ_w	Constante dieléctrica del agua
μ_i	Potencial químico del componente i
μ_w	Potencial químico del solvente
μ_i^*	Potencial químico estándar de referencia a dilución infinita
π	3.1416
Π	Presión osmótica
ρ_{DH}	Constante de la ecuación de Debye – Hückel
ρ_i	Número de iones del tipo i por unidad de volumen
σ_i	Diámetro del ion
Γ	Factor de Screening
Γ^o	Es el coeficiente de actividad reducido de la solución a 25°C
ϕ	Coficiente osmótico
∇	Operador Laplaciano
ψ_{ij}	Potencial electrostático intermolecular

Subíndices y Superíndices

∞	Dilución infinita
b	Mol de especie o sustancia
i	Componente i
j	Componente j
sb	Componente sb
w	Subíndice de constante dieléctrica del agua
$+$	Catión
$-$	Anión

Acrónimos y Abreviaturas

DAP	Desviación Absoluta Promedio
<i>DHX</i>	Teoría extendida de Debye – Hückel
<i>MSA</i>	Mean Spherical Approximation
<i>D – H</i>	Debye –Hückel

Introducción

Las soluciones electrolíticas son muy importantes en numerosos procesos industriales y naturales, por ejemplo, en el diseño de separación de procesos (como la destilación extractiva con cristalización de sales en solución) en la cual se requiere del entendimiento cuantitativo del efecto de las sales o el comportamiento de las fases; la prevención de la corrosión requiere del conocimiento de las especies químicas en soluciones electrolíticas a lo largo del proceso, y la preocupación ambiental requiere de un control preciso de la concentración de electrolitos en los productos finales o en los flujos de los residuos. Estas aplicaciones involucran sistemas químicos con propiedades obtenidas en un amplio rango de concentraciones.

En los últimos años, la termodinámica en ingeniería química se ha convertido en una disciplina en la cual las ideas moleculares juegan un papel muy importante. Por tanto la modelación formal del comportamiento de las disoluciones de electrolitos tiene grandes retos, esto debido a que las diferentes interacciones moleculares que se presentan la hacen muy compleja. Por lo que se han desarrollado algunos modelos ingenieriles que describen en buena forma la no idealidad de las soluciones electrolíticas acuosas sobre todo a bajas concentraciones (0.001 a 6 molal) sin embargo, estos no tienen una buena representación cuando se trata de soluciones electrolíticas acuosas a altas concentraciones (>25 molal).

En este trabajo se propone la utilización de un modelo basado en una expresión para la energía libre de Gibbs en exceso G^{EX} , para la obtención de coeficientes de actividad promedio y coeficientes osmóticos de soluciones electrolíticas a condiciones de 25 °C de temperatura y 1 atm de presión. El modelo está constituido como la suma de tres términos, los cuales consideran las diferentes contribuciones necesarias para la formación de una solución iónica: a) La contribución de Margules, que representa las fuerzas de corto alcance entre el ion y el solvente entre las especies iónicas; b) La Contribución de Solvatación de iones, la cual representa la asociación de moléculas de un disolvente con moléculas o iones de un soluto y c) El modelo MSA, representa las interacciones de largo alcance entre las especies con carga.

Una característica importante del modelo propuesto, es que cuenta únicamente con solo dos parámetros ajustables, el parámetro de interacción binaria β en el modelo de Margules y el parámetro de solvatación k en el modelo de Solvatación. Esta característica de pocos parámetros ajustables hace al modelo relativamente sencillo de resolver. Con el modelo propuesto se obtienen valores bastante aceptables de coeficientes de actividad promedio y de coeficientes osmóticos de las especies iónicas disueltas, sobre todo en soluciones electrolíticas del tipo 1-1 en todo el rango de concentración a la que se encuentran reportadas dichas soluciones. Por otro lado, para las soluciones electrolíticas consideradas del tipo 1-2 y 2-1, la desviación tanto de coeficientes de actividad promedio como de coeficientes osmóticos es más notoria, finalmente para las soluciones electrolíticas del tipo 2-2 el modelo propuesto falla sobre todo desde la zona de transición hasta la zona de saturación de la sal.

Estructura de la Tesis

En el Capítulo 1 se describe la importancia de la termodinámica de las soluciones electrolíticas en diferentes campos de la Ingeniería Química. Se analizan a detalle los tipos de interacciones involucradas en la modelación de este tipo de sistemas y las distintas propuestas de modelos reportadas en la literatura. En el Capítulo 2 se presentan los principales avances realizados hasta la fecha así como algunas de las teorías desarrolladas desde Debye - Huckel hasta la teoría de perturbación de Kirkwood -Buff. En el Capítulo 3 se describen las características de los electrolitos utilizados en este trabajo de tesis, así como sus propiedades físicas y químicas, su importancia en las diferentes áreas de aplicación, sus usos y aplicaciones generales. En el Capítulo 4 Se describen los principios del modelo y se muestra el desarrollo del modelo termodinámico para la predicción del coeficiente de actividad iónico medio así como del coeficiente osmótico de disoluciones electrolíticas acuosas a 25°C y concentraciones moderadamente altas.

En el Apéndice A, se muestran de manera gráfica los comportamientos de los coeficientes de actividad y coeficientes osmóticos de los electrolitos considerados en este trabajo de Tesis. De igual manera en el mismo apartado se reportan los valores de los parámetros

ajustados, así como las consideraciones hechas para la realización de la modelación de las propiedades termodinámicas (Coeficientes de Actividad y Coeficientes Osmóticos).

Finalmente en el Apéndice B se muestran los valores tanto experimentales como los obtenidos para los coeficientes de actividad y los coeficientes osmóticos, así como las condiciones de operación a las que se obtuvieron dichos valores, para las doce soluciones acuosas de electrolitos utilizados.

Capítulo 1

Capítulo 1

1.1. Termodinámica de las soluciones electrolíticas acuosas

Se denominan soluciones electrolíticas a todas aquellas soluciones en las que el soluto (electrolito) se encuentra disuelto en el solvente formando iones. El proceso de disociación es un fenómeno de transformación química que se lleva a cabo en el seno de la solución, en la cual el electrolito se descompone en dos o más iones debido a las fuertes interacciones de largo alcance existentes entre los iones, estas fuerzas inter-iónicas producen un ordenamiento de los iones de forma que alrededor de un ion positivo habrá más iones negativos y viceversa; esta distribución no homogénea de cargas produce la aparición de un potencial eléctrico pues la carga neta en cualquier punto de la disolución será diferente de cero. Esto produce una estabilización de la disolución debido a que los iones se rodean de otros de carga opuesta, lo que hace que tengan menos tendencia a escapar de la disolución y la actividad será inferior a la concentración. Una medida de la intensidad del campo eléctrico creado por los iones existentes en la disolución, puede obtenerse mediante la fuerza iónica I , la cual se define como:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N Z_i^2 C_i \quad (1.0)$$

La fuerza iónica es adimensional (C_i es la relación C/C^0) y su definición es esencial en los estudios de las propiedades eléctricas de los iones.

En la bibliografía pueden encontrarse un sin número de referencias de disoluciones de electrolitos, experimentales y teóricos. Desafortunadamente, muchos de ellos no son los suficientemente claros, principalmente porque los autores no definen claramente las funciones termodinámicas además de que no hay una notación estándar universalmente aceptada (Wilczec-Vera, G. & H. Vera, J., 2003). Uno de los mejores estudios de la termodinámica de disoluciones de electrolitos se encuentra en el libro de Robinson y Stokes (2002). Sin embargo, como complemento pueden citarse, la publicación editada por Pitzer en 1973 y el libro de Barthel et al. De 1998.

Capítulo 1

1.1.1 Disoluciones de Electrolitos

En las disoluciones electrolíticas acuosas el agua como disolvente presenta una constante dieléctrica alta, y al adicionar un electrolito, este se descompone en dos o más iones. Por tanto, esta disolución binaria en cierto modo es una disolución ternaria debido a que las concentraciones del catión y el anión no son variables independientes; si una de ellas está fijada, la otra también lo está por el balance de materia y la condición de electroneutralidad. Como la ionización y la condición de electroneutralidad deben tomarse en cuenta en la termodinámica de disoluciones de electrolitos, pero no en la termodinámica de disoluciones de no electrolitos, el tratamiento de las disoluciones electrolíticas se vuelve mucho más complejo.

En la termodinámica de las disoluciones de electrolitos regularmente se utilizan escalas de concentración diferentes a las utilizadas en la termodinámica de las disoluciones de no electrolitos. En esta última, las escalas más comunes son las fracciones molares o fracciones en volumen que tienen una característica deseable, varían de cero a uno. Por otro lado, para disoluciones electrolíticas la escala de concentraciones más utilizadas es la molalidad (moles de soluto por kg de disolvente). Sin embargo la molalidad puede variar de cero a valores muy altos (arriba de 100), pero se utiliza porque, en la mayor parte de las aplicaciones, el estudio se limita a disoluciones diluidas o moderadamente concentradas, en las que la molalidad puede llegar a 10 o 20, y en raras excepciones es superior.

La elección de las variables en las soluciones electrolíticas es poco clara, a diferencia de las soluciones no electrolíticas, si se utiliza el tratamiento termodinámico de Lewis-Randall se consideran como variables a la temperatura, la presión y las concentraciones de todos los componentes que normalmente se expresan como fracción molar. En las soluciones electrolíticas, especialmente en diluciones diluidas, se utiliza el tratamiento termodinámico de Mc-Millan-Mayer, en el que las variables pueden ser la temperatura, las concentraciones de todas las especies disueltas y la presión osmótica. En el último caso, a partir de las variables indicadas e incluyendo el concepto de electroneutralidad, se han desarrollado modelos teóricos o semi-empíricos, los cuales requieren parámetros ajustables de interacción entre las especies que componen el sistema electrolítico y que son obtenidos a través de correlaciones Realizadas a partir de datos experimentales.

Capítulo 1

Para entender la termodinámica de los sistemas electrolíticos es necesario revisar algunos conceptos de uso común: Potencial químico, actividad, electroneutralidad, coeficientes de actividad iónico medio y coeficientes osmóticos. Su definición se basa en las ideas utilizadas para los sistemas no electrolíticos.

Potencial químico

El potencial químico de un sistema termodinámico es el cambio de energía que experimentaría el sistema si a este fuera introducida una partícula adicional, manteniendo la entropía y el volumen constantes. Si un sistema contiene más de una especie de partículas, hay un potencial químico diferente asociado a cada especie, definido como el cambio en energía cuando el número de partículas de esa especie se incrementa en una unidad. El potencial químico es un parámetro fundamental en termodinámica y se asocia a la cantidad de materia.

El potencial químico de una sustancia i cualquiera se calcula como la derivada parcial de la energía libre de Gibbs G , respecto a las moles de i , n_i , a temperatura, presión y moles distintas a i constantes (Thomsen, K., 1997).

$$\mu_i = \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (1.1)$$

Para iones, la derivada planteada en la ecuación (1.1) es imposible de evaluar debido que al adicionar un ion en una solución, manteniendo el número de los otros iones constante, la solución no se puede mantener eléctricamente neutra. Por esta razón, no es posible medir las propiedades de un solo ion independientemente de su contra ión. Los datos reportados en la literatura para iones miden en realidad la suma de las propiedades de un anión y un catión, tomando un valor fijo de uno de ellos como referencia para calcular la propiedad hipotética del otro.

Capítulo 1

Para los iones, la expresión del potencial químico se define como: (Thomsen, K., 1997)

$$\mu_i(T, P, x) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i \gamma_i \quad (1.2)$$

Donde $\mu_i^0(T, P)$, el estado estándar del potencial químico para un ion, es un estado hipotético donde el ion existe puro a T y P del sistema.

Sin embargo, para no usar este estado hipotético estándar, el coeficiente de actividad de los iones generalmente es normalizado a dilución infinita, formulando así lo que se conoce como la convención asimétrica ($\gamma_i^* = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\infty}$, donde γ_i^∞ es el coeficiente de actividad del ion i a dilución infinita). De esta forma la ecuación (1.2) se expresa como:

$$\mu_i(T, P, x) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln(x_i \gamma_i^* \gamma_i^\infty) \quad (1.3)$$

$$= \mu_i^0(T, P) + RT \ln(\gamma_i^\infty) + RT \ln(x_i \gamma_i^*)$$

Para obtener:

$$\mu_i(T, P, x) = \mu_i^* + RT \ln(x_i \gamma_i^*) \quad (1.4)$$

Con $\mu_i^* = \mu_i^0(T, P) + RT \ln(\gamma_i^\infty)$ y la ventaja de que este si puede ser medido experimentalmente (Thomsen, K., Rasmussen, P., Gani, R., 1996). Para tales mediciones, se toma el potencial químico a 25°C y 1 atm de los iones H⁺ como referencia. μ_i^* se puede definir entonces como el potencial químico estándar de referencia a dilución infinita. El término $x_i \gamma_i^*$ se conoce como actividad de la especie i (a_i). La ecuación (1.4) generalmente se utiliza en base molal, puesto que las concentraciones de sales se dan con mayor frecuencia en molalidad (Lu J.F., Yu Y.X. and Li Y.G., 1993).

Capítulo 1

Actividad

La actividad se define como el comportamiento de un ion en relación a su concentración. Cuando un soluto se encuentra en bajas concentraciones en agua se dice que está diluido, mientras que si es alta la concentración se dice que está concentrado. Cuando un electrolito se pone en agua, en una elevada dilución, la solución tiene un comportamiento práctico, ideal el cual es el esperado a partir de su concentración. Al ir aumentando progresivamente su concentración, el electrolito comienza apartarse de este comportamiento, mostrando propiedades que no se relacionan con su concentración, es decir se comporta como si tuviese otra concentración. El electrolito tiene una concentración real pero se comporta como si tuviese una concentración diferente, es decir, presenta una actividad que no corresponde a su concentración.

La relación entre actividad y concentración se expresa como:

$$a_i = \gamma_i * c_i \quad (1.5)$$

El valor de γ_i se determina de la relación de la presión de vapor del soluto P_v medida en la solución y la teórica para una solución a dilución infinita P_v^0 dónde:

$$\gamma_i = \frac{P_v}{P_v^0} \quad (1.6)$$

Como actividad y concentración se expresan en las mismas unidades, el coeficiente de actividad es adimensional. En la práctica es imposible determinar coeficientes de actividad individuales, ya que no se pueden preparar soluciones con un solo tipo de iones, por lo que se miden coeficientes de actividad medios. En disoluciones diluidas las fuerzas electrostáticas entre los iones, junto con el importante efecto en las conductividades en los electrolitos fuertes en solución, tienen un efecto sobre sus propiedades termodinámicas. Esta influencia se describe adecuadamente en términos de coeficientes de actividad.

Capítulo 1

Electroneutralidad

El principio de electroneutralidad nos dice que la suma de concentraciones de iones cargados positivamente será siempre igual a la suma de concentraciones de iones cargados negativamente dentro de la disolución. En una disolución electrolítica con el agua como disolvente, al agregar un soluto este se disocia en dos o más aniones. Estas especies no son componentes independientes por la condición de electroneutralidad. Por lo cual una disolución binaria, es en cierto modo, una disolución ternaria por contener tres especies, por ejemplo cuando un mol de un electrolito fuerte, como NaCl, está disuelto en un volumen de agua de un litro, tendremos una disolución uno molal de NaCl que está totalmente disociado en una disolución uno molal de los iones sodio, cargados positivamente, y una disolución uno molal de los iones cloruro, cargados negativamente, pero en otro sentido no se puede considerar como una disolución ternaria debido a que la concentración del catión y la del anión no son variables independientes; si una de ella es fijada, la otra queda también por la condición de electroneutralidad. Las medidas termodinámicas habituales no dan las propiedades de una especie iónica, sino la de los electrolitos neutros formados por cationes y aniones. En las disoluciones de electrolitos se deben tomar en cuenta la ionización y la condición de neutralidad, contrario a las disoluciones de no electrolitos. Esta condición hace que el tratamiento de soluciones electrolíticas sea mucho más elaborado.

1.2. Coeficiente de actividad

Un gran número de métodos experimentales han sido desarrollados o perfeccionados para la determinación del coeficiente de actividad de solutos (electrolitos) en un solvente seleccionado. El coeficiente de actividad, es un factor usado en termodinámica para medir las desviaciones del comportamiento ideal en una mezcla de sustancias químicas. En otras palabras el coeficiente de actividad, es una medida de la desviación de la solubilidad ideal. En disoluciones de electrolitos diluidas y de concentración moderada, el coeficiente de actividad del disolvente adopta valores cercanos a la unidad. El hecho de que el coeficiente de actividad pueda ser mayor o menor a la unidad se podría explicar por dos fenómenos de

Capítulo 1

efectos contrarios; la interacción electrostática ion-ion, hace que estos se comporten presentando una actividad inferior a la que correspondería a su concentración.

Por el contrario, la interacción electrostática ion-disolvente, hace que la cantidad de disolvente efectivo disponible sea superior a la real, por lo que los iones se manifiestan como aparentemente más concentrados, su actividad es superior a su concentración. En las especies moleculares neutras, la actividad es siempre igual a la concentración, ya que en ausencia de cargas no existen las interacciones mencionadas.

El coeficiente de actividad molal medio es ampliamente utilizado en la literatura cuando se analizan sistemas binarios de electrolitos (sal o ácido y agua) y existen varias formas para medirlo experimentalmente (Stokes R., Robinson R. 1948). Los métodos que determinan directamente la actividad de los iones se basan principalmente en reacciones electroquímicas desarrolladas en celdas (Thomsen, K., 1997).

En la gráfica 1-1 se muestra el comportamiento experimental del coeficiente de actividad iónico medio para el KOH desde la región diluida hasta el punto de saturación de la sal.

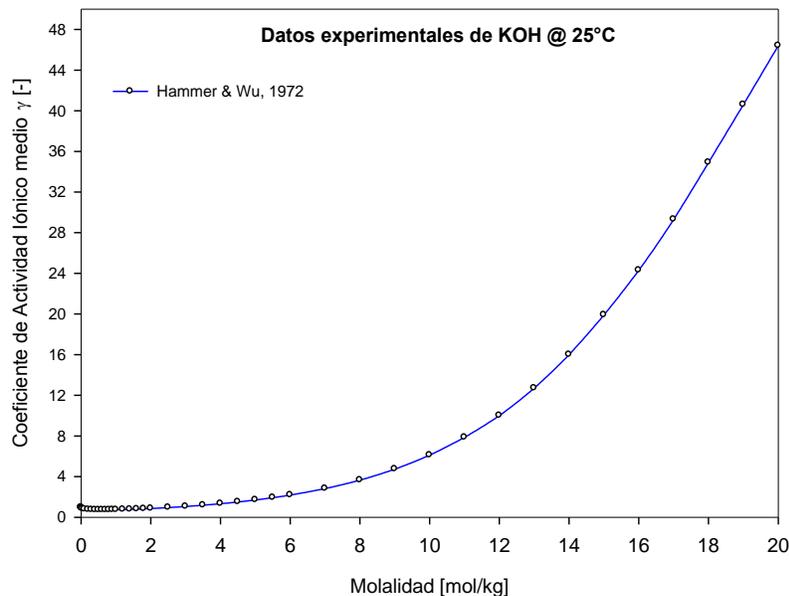


Figura 1-1 γ vs m para el KOH.

Capítulo 1

1.3. Coeficiente osmótico del disolvente

En una disolución electrolítica, los valores de los coeficientes de actividad del solvente son muy pequeños, en comparación con los valores del coeficiente de actividad iónico medio del soluto. Tal como el coeficiente de actividad está relacionado con la actividad del soluto, el coeficiente osmótico está ligado a la actividad del disolvente. Para este último, comúnmente se utiliza como estado estándar el líquido puro a la temperatura y presión del sistema. El coeficiente osmótico es un valor que mide la desviación del comportamiento de un disolvente respecto de su comportamiento en condiciones ideales.

Presión osmótica

Al poner en contacto por medio de una membrana semipermeable dos disoluciones a la misma P y T pero con distinta concentración de soluto, la osmosis hará que pase disolvente desde la más diluida a la más concentrada

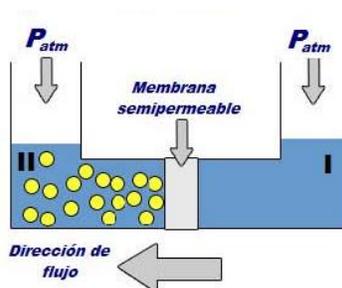


Figura 1-2 Esquema representativo del fenómeno osmótico.

Para el caso donde los dos sistemas están expuestos a la misma presión, la presencia del electrolito en el sistema II hace que la actividad del solvente sea mayor que la actividad del solvente puro. Esa diferencia genera un flujo espontáneo (sin necesidad de ninguna fuerza externa) de solvente entre el sistema I hacia el II. Para evitar este flujo se puede ejercer una presión sobre el sistema II, con la presión, generando que el sistema entre en un equilibrio termodinámico. Este equilibrio está dado por la igualdad de actividades entre cada subsistema:

Capítulo 1

$$a_{\text{sol}}^{\text{I}} = a_{\text{sol}}^{\text{II}} \quad (1.10)$$

Para un caso general donde se tienen una mezcla de electrolitos en cada uno de los sistemas, el equilibrio de las soluciones se puede expresar como:

$$f_{\text{sol}}^{\text{I}} x_{\text{sol}}^{\text{I}} \gamma_{\text{sol}}^{\text{I}} = f_{\text{sol}}^{\text{II}} x_{\text{sol}}^{\text{II}} \gamma_{\text{sol}}^{\text{II}} \quad (1.11)$$

Específicamente para el caso esquematizado la actividad del solvente en el sistema I es:

$$a_{\text{sol}}^{\text{I}} = f_{\text{sol}}^{\text{I}} x_{\text{sol}}^{\text{I}} \gamma_{\text{sol}}^{\text{I}} = f_{\text{sol}}^{\text{I}} \quad (1.12)$$

Considerando que:

$$f_{\text{sol}}^{\text{I}} \approx p_{\text{sol}}^{\text{sat}} \quad (1.13)$$

La actividad en el sistema II se simplifica en:

$$a_{\text{sol}}^{\text{II}} = f_{\text{sol}}^{\text{II}} x_{\text{sol}}^{\text{II}} \gamma_{\text{sol}}^{\text{II}} \approx p_{\text{sol}}^{\text{II}} x_{\text{sol}}^{\text{II}} \gamma_{\text{sol}}^{\text{II}} \quad (1.14)$$

Utilizando la relación termodinámica:

$$dG = -SdT + V_{-\text{sol}}dP \quad (1.15)$$

Y la definición de actividad:

$$dG_{\text{sol}} = RTd \ln a_{\text{sol}} \quad (1.16)$$

Integrando para encontrar la relación de las presiones en cada sistema con la actividad:

$$\int_{a_{\text{sol}}^{\text{I}}}^{a_{\text{sol}}^{\text{II}}} d \ln a_{\text{sol}} = \int_{P^{\text{I}}}^{P^{\text{II}}} \left(\frac{V_w}{RT} \right) dP = \ln \left(\frac{a_{\text{sol}}^{\text{II}}}{a_{\text{sol}}^{\text{I}}} \right) = \frac{V_w}{RT} (P^{\text{II}} - P^{\text{I}}) \quad (1.17)$$

Capítulo 1

Donde V_w es el volumen molar del solvente. La diferencia entre las presiones del sistema I y el sistema II cuando no hay flujo de solvente entre ellos (sistema en equilibrio) se denomina presión osmótica, Π . Despejando la presión osmótica se tiene:

$$\Pi = (P^{\text{II}} - P^{\text{I}}) = \frac{RT}{V_w} \ln \left(\frac{a_{\text{sol}}^{\text{II}}}{a_{\text{sol}}^{\text{I}}} \right) \quad (1.18)$$

Remplazando las simplificaciones en la ecuación se encuentra la presión osmótica en función de la actividad del solvente del sistema II:

$$\Pi = \frac{RT}{V_w} \ln(x_{\text{sol}}^{\text{II}} \gamma_{\text{sol}}^{\text{II}}) = \frac{RT}{V_w} \ln a_{\text{sol}}^{\text{II}} \quad (1.20)$$

Las mediciones por presión osmótica están limitadas por la dificultad en la preparación de membranas que permitan el paso totalmente selectivo del solvente y no de iones teniendo en cuenta que el tamaño de los iones puede ser similar al de la molécula de agua. Una solución al problema la propone Wilmar O., Oscar H., 2005, utilizando como barrera que impida el flujo de iones el vapor de solvente. El principio se aplica a presiones osmóticas pequeñas debido a que el proceso se limita por la tensión superficial del solvente. En torno al concepto de presión osmótica se propuso el término de coeficiente osmótico relacionando la presión osmótica real respecto a una presión osmótica ideal, este coeficiente osmótico es ϕ . En la literatura abierta se reportan con mayor frecuencia datos del coeficiente osmótico que de presión osmótica. A concentraciones diluidas es usual también utilizar el coeficiente osmótico preferiblemente a la actividad del solvente pues la actividad del solvente requiere de un mayor número de cifras significativas para mostrar su variación con la concentración de la sal (Zemaitis J.F. Jr., Clark D.M, Rafal M and Scrivner N.C.). En la figura 1-3 se muestra gráficamente el comportamiento del coeficiente osmótico obtenido de forma experimental para el KOH, desde la región diluida hasta el punto de saturación de la sal.

Capítulo 1

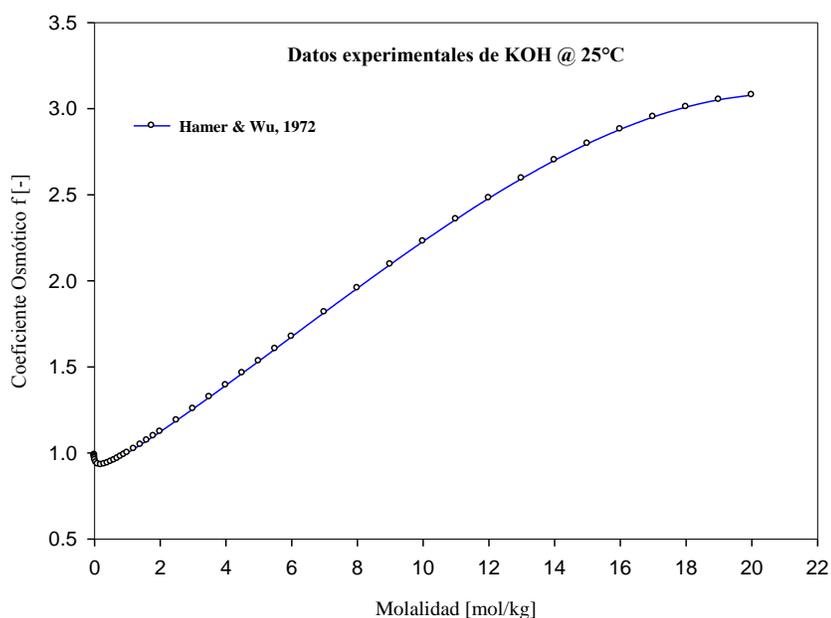


Figura 1-3 ϕ vs m para el KOH

A partir de los conceptos anteriores se pueden formular diferentes tipos de equilibrios y entender ciertos conceptos utilizados en la construcción de modelos termodinámicos de coeficientes de actividad (Lu J.F., Yu Y.X. & Li Y.G., 1993).

Tipos de interacciones en soluciones electrolíticas

La energía potencial generada por las interacciones electrostáticas entre pares de iones es inversamente proporcional a la distancia que los separa. Las interacciones de largo alcance son interacciones electrostáticas que tienen efecto sobre una relativa larga distancia de separación entre las partículas. A su vez, la energía potencial generada entre las interacciones molécula-molécula es proporcional al inverso de la distancia entre ellas elevada a la seis, $1/r^6$ (Harold N., Ibarra T., 2011), esta es la razón por la cual dichas interacciones son llamadas interacciones de corto alcance. Por otro lado, se ha estimado que las interacciones ion-dipolo son proporcionales al inverso de la distancia que los separa de la forma $1/r^2$ y que las interacciones dipolo-dipolo son proporcionales a $1/r^3$.

Por eso, este par de interacciones son llamadas generalmente “interacciones de mediano alcance” (Thomsen, K., 1997). A continuación se explican las ideas utilizadas para representar cada tipo de interacción.

Capítulo 1

1.2.1. Interacciones de corto alcance

En 1923, Debye y Hückel, fueron de los primeros en describir las interacciones de corto alcance cuando propusieron su teoría de fuerzas inter-iónicas. Crearon el concepto de longitud de apantallamiento o longitud de Debye-Hückel, en el cual se toma en cuenta la influencia de una atmosfera cargada por otros iones en la fuerza ejercida de un ion contra otro ion de carga contraria. La teoría de Debye – Hückel parte de los siguientes postulados: Los electrolitos fuertes se disocian por completo en iones.

Las desviaciones observadas respecto del comportamiento ideal de las soluciones se atribuyen a las interacciones eléctricas entre los iones



El postulado básico de la teoría es el concepto de que cada ión está rodeado por una atmósfera iónica de iones de carga opuesta.



La desviación del comportamiento ideal del ion i se debe a sus interacciones eléctricas con otros iones. La desviación se expresa como diferencia de potencial químico.

El conjunto riguroso de ecuaciones al que llegaron generalmente no se utiliza (Zemaitis J.F. Jr., Clark D.M, Rafal M and Scrivner N.C.), pero sus múltiples simplificaciones dan las

Capítulo 1

bases de las interacciones de corto alcance en la mayoría de modelos de actividad propuestos a partir de ese momento. Debye y Hückel, restringieron también su ecuación inicial y establecieron la llamada ley de Debye-Hückel extendida, de donde se puede calcular el coeficiente de actividad de cada ion en la mezcla. En la ley de Debye-Hückel no se toma en cuenta las interacciones solvente-iones y el solvente se trata como un medio continuo, cuyo efecto en el comportamiento de la solución está únicamente relacionado con su constante dieléctrica y su densidad. Es por eso que el modelo de Debye-Hückel no puede considerarse como un modelo termodinámico completo para las soluciones de electrolitos, ya que sólo involucra las interacciones electrostáticas (Thomsen, K., 1997).

1.2.2. Interacciones de mediano alcance

Este grupo de interacciones, aunque disminuyen considerablemente con la distancia, desempeñan un papel importante a concentraciones altas de electrolitos, cuando el espacio entre molécula-ion y molécula-molécula se reduce. De allí que en la literatura se reporten varias formas de calcularlas. Empíricamente, Hückel en 1925, trató de representar estas interacciones adicionando un parámetro extra a la ley de Debye-Hückel. Esto permitió el cálculo de coeficientes de actividad a más altas concentraciones (hasta fuerzas iónicas de 1 mol/kg) que la ley original con buena exactitud. El modelo se aplica a un intervalo de altas concentraciones (hasta 4 o 6 mol/kg de solvente). Las grandes desventajas están en el gran número de parámetros necesarios para mezclas con múltiples electrolitos y el tratamiento del solvente, una vez más, como un medio continuo que complica la extensión del modelo a mezclas de solventes. Para el cálculo de las interacciones de corto y mediano alcance también se reportan dos grandes grupos de modelos en la literatura: Modelos basados en funciones de Energía libre de Gibbs en exceso y Modelos basados en ecuaciones de energía de Helmholtz residual (Macías S. R., IPN, ESQIE). Los modelos de coeficientes de actividad son de gran uso en la simulación de procesos por su simplicidad; sin embargo, no es posible aun hacer ciertos cálculos como la densidad de soluciones y coeficientes de actividad a altas presiones.

Capítulo 1

Modelos termodinámicos para electrolitos.

En la caracterización de propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas, se han llevado a cabo avances teóricos significativos debido en gran parte al acelerado desarrollo de métodos basados en la mecánica estadística, la cual tiene por objeto interpretar o predecir el comportamiento macroscópico de un sistema termodinámico a partir del comportamiento microscópico de sus componentes. En otras palabras, la mecánica estadística intenta vincular las propiedades macroscópicas del sistema, expresadas en términos de conceptos termodinámicos como temperatura, presión, entropía, etc., con las propiedades microscópicas de los elementos constituyentes, expresadas en términos esencialmente mecánicos como posición, masa, fuerza, etc.

Actualmente se pueden calcular propiedades de un solo electrolito o una mezcla en solución sobre un amplio rango de temperaturas y composiciones. Además se pueden incluir los efectos de varias sustancias no electrolíticas, solventes y componentes supercríticos como se ha hecho en estudios de sistemas geológicos, plantas de energía y en tecnologías de reacciones supercríticas (Anderko, A., Wang, P., Rafal, M., 2002).

Las mediciones experimentales del equilibrio de fases, tanto para sustancias electrolíticas y no electrolíticas, en función de la temperatura, presión y composición son bastante tardadas para sistemas multicomponentes, por lo que el ajuste del modelo se ve limitado generalmente a escasos datos experimentales dentro de las posibles condiciones. Por ejemplo para poder determinar el equilibrio líquido – vapor en un sistema de diez componentes con variaciones de 10 % molar a presión atmosférica, se tendrían que invertir 3 años (Novak, J. P., Matous, J., Pick, J., 1987).

Algunos requisitos deseables que debiera tener un modelo de soluciones electrolíticas según (Ososrio, W., Giraldo, Ó.H., 2007), son:

Capítulo 1

Que la energía libre de Gibbs en la mezcla pueda representarse adecuadamente, esto es, que se pueda realizar un cálculo preciso de los coeficientes de actividad de todas y cada una de las especies presentes en la solución.

El modelo deberá ser lo suficientemente robusto como para ser empleado en la mayor región posible del campo de concentración de la mezcla, sin que esto signifique pérdida de precisión en el cálculo.

El modelo deberá ser auto consistente y deberá contener en la medida de lo posible, un soporte teórico riguroso como un sentido físico Realista en la modelación conceptual.

El modelo deberá ser fácil de resolver computacionalmente.

Los modelos más adecuados para los cálculos ingenieriles, son generalmente los que utilizan solo un número limitado de datos experimentales para calcular equilibrio de fases de sistemas multicomponentes.

Teoría de perturbaciones

Las simulaciones por computadora suponen un intento de calcular las propiedades de un fluido a partir de principios básicos. El desarrollo de una teoría de los fluidos parte en primer lugar de la elaboración de un modelo matemático preliminar, capaz de proporcionar una descripción razonable del sistema, y, a continuación, se introduce en dicho modelo toda una serie de refinamientos sucesivos. Este tipo de procesos se conoce con el nombre de métodos de perturbaciones. La teoría de perturbaciones es un método de la Física que ha mostrado ser extremadamente útil, tanto por su simplicidad conceptual como por los buenos resultados obtenidos en la descripción de sistemas reales. Una teoría de perturbaciones, en general, es un procedimiento matemático mediante el cual es posible obtener una solución aproximada de un sistema, refiriendo sus propiedades a otro sistema similar cuya solución se conoce. Algunas teorías de perturbaciones han sido desarrolladas por Barkery Henderson (1967) y algunos otros (Andersen et al., 1971).

Capítulo 1

Ecuaciones de Estado.

Entre la gran cantidad de ecuaciones de estado empíricas multi-paramétricas que han sido propuestas, sobresalen las ecuaciones de Beattie-Bridgeman (1927) y de Benedict-Webb-Rubin (1940). Debido a su amplia aceptación en cálculos ingenieriles. Es importante señalar que estas ecuaciones no tienen ningún fundamento físico. Si bien es cierto que fueron inspiradas en la ecuación virial, no se derivan de ella. Las constantes de esta ecuación son determinadas a partir de datos experimentales de presión, volumen y temperatura (PVT) de la región gaseosa. En consecuencia, la ecuación de Benedict-Webb-Rubin sólo es adecuada para describir el comportamiento termodinámico de la fase gaseosa, ésta fue la primera ecuación de estado de tipo virial capaz de representar las propiedades PVT hasta la región de alta densidad, y el equilibrio liquido-vapor de mezclas de importancia industrial. Las ecuaciones de estado multi-paramétricas son útiles si se dispone de suficientes datos para determinar el gran número de parámetros que contienen, el uso de este tipo de ecuaciones está restringido exclusivamente al intervalo de presiones y temperaturas para el cual fueron ajustados sus parámetros. Son poco confiables, incluso, para regiones que están ligeramente fuera del intervalo de ajuste.

Modelos de composición local.

Estos modelos se utilizan para representar la no aleatoriedad de la disolución. En estos modelos las interacciones entre los iones se expresa en función de la composición de cada grupo. Regularmente algunos autores han obtenido algunas propiedades termodinámicas de disoluciones electrolíticas con la utilización de una expresión para la energía libre de Gibbs en exceso de la solución. Esta expresión contiene el tipo de interacciones de largo alcance (electrostático) y corto alcance (de Van der Waals) en la solución. Cruz y Renon y Chen et al., postularon que la composición local de cationes alrededor de un catión es cero y que, de la misma forma, la composición local de aniones alrededor de un anión es cero, con este tipo de modelos se obtienen valores de coeficientes de actividad iónicos medios y coeficientes osmóticos de las especies iónicas presentes en solventes acuosos. Sin embargo la utilización de este tipo de modelos se ve limitado debido a que su capacidad de predicción no es buena cuando se tienen altas presiones y temperaturas, particularmente en

Capítulo 1

la vecindad del punto crítico del disolvente, con el uso de estos modelos tampoco se tiene la manera de determinar las propiedades volumétricas de la solución electrolítica, además de representar aceptablemente las propiedades iónicas experimentales de varias disoluciones únicamente a 25°C y dentro de un intervalo moderado de concentraciones.

El diseño de procesos requiere entre otras cosas de propiedades obtenidas en un amplio rango de concentraciones, temperaturas y presiones. La mayoría de los modelos que se han desarrollado y se han propuesto para soluciones con electrolitos tienen aplicación a concentraciones moderadas (0.001 a 6 molal), y regularmente a una sola temperatura (25°C). Esto representa una gran desventaja ya que las cosas se complican cuando se requieren datos termodinámicos a diversas temperaturas y en un amplio rango de concentraciones.

Capítulo 2

Capítulo 2

2.1. Reseña de modelos termodinámicos de soluciones electrolíticas

2.1.1. Avances en la teoría fundamental

En la teoría fundamental se discuten los modelos teóricos para soluciones electrolíticas de amplia estructura, con las ecuaciones semi-empíricas que son a su vez derivadas de los modelos teóricos. En esta parte es donde entran los métodos de:

- Debye – Hückel (Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N. 2000; Rasaiah C.J, 1970)
- Expansión perturbación
- El enfoque de McMillan – Mayer
- Teoría de fluctuación de Kirkwood – Buff.

2.1.2. Teoría de Debye-Hückel

Debye y Hückel desarrollaron en el año de 1923 una teoría que explica la actividad de las especies iónicas en solución, en la actualidad esta teoría sigue teniendo gran aplicabilidad en modelos semi-teóricos de ingeniería para la realización de cálculos de propiedades termodinámicas. En la teoría de Debye – Hückel los iones son supuestos como especies cargadas con un diámetro fijo en un medio dieléctrico continuo. La formulación original de Debye – Hückel supone a los iones como puntos cargados y es válida solamente para rangos muy limitados de concentraciones (< 0.001 m). A la misma concentración de iones, los electrolitos con iones de cargas múltiples tienen un mayor efecto sobre los coeficientes de actividad de los iones, que los electrolitos con iones de carga unidad. A dilución infinita, la distribución de los iones en la disolución se puede considerar completamente al azar, porque los iones están muy lejos, unos de otros, como para ejercer una influencia mutua significativa. En este caso, el coeficiente de actividad iónico medio del electrolito es la unidad.

Capítulo 2

2.1.3. Teoría de perturbación

Stell y Lebowitz (Waisman E. and Lebowitz L.J.1972) tomaron como sistema de referencia a la esfera rígida y deducen una serie de perturbaciones para la energía libre de Helmholtz utilizando la ecuación de Debye – Hückel. La mayor ventaja de este enfoque es que los términos se escriben como funciones de un sistema de referencia cuyas propiedades son conocidas; otras ventajas de este método es su simplicidad conceptual y la posibilidad de asociar términos con varias interacciones ión - ión, solvente - ión, y solvente - solvente. De hecho, esta técnica es uno de los métodos teóricos que se han adaptado al cálculo de propiedades para los sistemas reales. Henderson propuso una restricción a la teoría de perturbación para soluciones electrolíticas en la que cada interacción ión- ión es tratada como parte del término de perturbación extendiéndose para el sistema de referencia de la esfera rígida; después él mismo deduce una ecuación de estado con la teoría de perturbación para mezclas ión – dipolo.

2.1.4. Teoría de solución de fluctuación

La teoría de solución de fluctuación (FST), también conocida como teoría de Kirkwood – Buff, fue publicada en 1951. En esta teoría ellos derivan algunas nuevas relaciones entre cantidades termodinámicas y funciones de distribución molecular para sistemas multicomponentes en el conjunto de variables T, V, μ . Por tanto estas ecuaciones se escriben en términos de las variables canónicas T , V^t y μ_i de las especies que los hacen difícil de aplicar a las mezclas. Este desarrollo no es una contraparte en la termodinámica tradicional y evita la suposición de aditividad de fuerzas que aparecen en otras correlaciones. En suma la solución simultánea de la teoría de solución de fluctuación y la condición de neutralidad de carga, que es requerida por los electrolitos, produce una ecuación integral indeterminada para propiedades termodinámicas. Debido a eso no es sorprendente que la teoría de Kirkwood – Buff aunque general y potencialmente poderosa, ha sido poco utilizada a través de los años. Una desventaja de esta aproximación es que las propiedades termodinámicas que son fácilmente calculadas por la ecuación no son propiedades que sean útiles para aplicaciones de ingeniería.

Capítulo 2

2.1.5. Teoría de la ecuación integral

Si suponemos que la energía potencial es la suma de los potenciales entre pares de moléculas, todas las propiedades termodinámicas pueden ser calculadas a partir de la función de distribución radial $g(r, p, T)$ junto con la función de energía potencial. Para tales cálculos g debe ser conocida como una función de r , T y p (y composición para mezclas). Debido a que ya existe un tratamiento exacto disponible para fluidos a baja densidad (la serie virial), la principal utilidad de esta teoría radica en poder predecir resultados a alta densidad. Dada la dificultad que existe para resolver las ecuaciones derivadas de la teoría de las ecuaciones integrales, a menudo se acostumbra hacer algunas aproximaciones (matemáticas más que físicas) para poder resolverlas, dichas aproximaciones generan teorías aproximadas tales como: la teoría de hipercadena (HNC), la teoría de Percus-Yevick (PY) y la aproximación esférica media (MSA) (Reed y Gubbins, 1973), la cual se deriva de la solución de la ecuación de Ornstein – Zernike (OZ) [Pitzer K.S. and Mayorga G., 1973]. La teoría más exacta tratando con las fuerzas de largo alcance es la teoría HCN, pero ésta involucra la resolución de ecuaciones no lineales y es muy difícil en sus aplicaciones prácticas. Sin embargo, el enfoque MSA es atractivo para ingeniería química ya que para la obtención de propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas, da soluciones analíticas simples y bastante exactas para soluciones iónicas, por lo que ésta se ha aplicado extensivamente a los sistemas de electrolitos reales.

El modelo (MSA) (Cabezas H. Jr and O'Connell J.P., 1986; Haghtalab A., Narsati M., 1998; Zemaitis J.F. Jr., Clark D.M, Rafal) en la ecuación integral ha sido extendido exitosamente por Ball et al., Furst y Renon, al cálculo del coeficiente osmótico (Cabezas H. Jr and O'Connell J.P., 1986; Pitzer K. S., 1975) y a la actividad en sistemas líquido – líquido que contienen electrolitos (Zemaitis J.F. Jr., Clark D.M, Rafal). Recientemente el modelo MSA llegó a ser el más importante en la modelación de soluciones electrolíticas a causa de sus propiedades analíticas. Waisman, Labawitz y Blum (Zemaitis J.F. Jr., Clark D.M, Rafal) derivaron una aproximación esférica media primitiva. Ball (Cabezas H. Jr. & O'Connell J.P., 1986) estableció una ecuación de estado para soluciones electrolíticas con la expresión MSA como un término de largo rango. En 1993 Lu J.F., Yu Y.X. & Li Y. mejoraron el modelo MSA primitivo y posteriormente calcularon los coeficientes de actividad de soluciones acuosas de electrolitos simples y de mezclas (Cabezas H. Jr. &

Capítulo 2

O'Connell J.P.,1986). En el modelo MSA cuando el diámetro de los iones desaparece, la expresión se reduce a la expresión de Debye – Hückel y, cuando la molécula neutra está ausente o el momento dipolo desaparece, éste se reduce a un modelo primitivo (Pitzer K. S., 1973).

2.2. Modelos Fundamentales

Con pocas excepciones, las descripciones teóricas de las disoluciones de electrolitos se basan en el modelo primitivo, en donde el disolvente es un dieléctrico continuo (caracterizado por su constante dieléctrica) y los iones son considerados como esferas rígidas cargadas. En este modelo, no hay términos para las interacciones ion - disolvente y disolvente – disolvente , se supone que estas interacciones se toman en cuenta a través de la constante dieléctrica en los términos de interacciones ion - ion. Esta drástica aproximación es satisfactoria para disoluciones diluidas o para soluciones de partículas de iones que sean mucho mayores que las moléculas del disolvente.

2.2.1. Modelos de hidratación

Abrams y Marcus proponen un modelo de contribución basado en la formación de una capa de hidratación alrededor de los iones. Esta teoría está basada en el cálculo de cuatro términos para las funciones termodinámicas (Pitzer K.S. & Mayorga G.,1973):

1. Para interacciones entre el soluto natural antes de ser cargado
2. Para inmovilizar la capa de hidratación del solvente alrededor del ión
3. El término de Born fuera de la capa inmovilizada y
4. El efecto de la estructura del agua fuera de la capa de hidratación.

El modelo es aplicado para capacidades caloríficas, entalpía, entropías y volumen molar parcial de hidratación. Una de las más grandes generalizaciones reportadas es la de Patwardhan y Kumar quienes muestran el uso exitoso de modelos para sistemas de electrolitos fuertes en el cálculo de una variedad de propiedades termodinámicas (actividad,

Capítulo 2

coeficientes osmóticos, densidad, capacidad calorífica, entalpía de mezclas y compresibilidad) para soluciones de mezclas de electrolitos.

2.2.2. Modelos de composición local

Estos modelos se utilizan para representar la no aleatoriedad de la disolución. En estos modelos las interacciones entre los iones se expresa, no en función de la posición de la mezcla como un todo, sino en función de la composición de cada grupo. El concepto de composición local para sistemas acuosos que contienen electrolitos fue desarrollado primeramente por Chen y Evans (Macías S. R., ESQIE). La idea central de este enfoque es que las interacciones entre los iones y el solvente pueden ser representadas localmente y esto puede ser generalizado por entero a la solución.

Desde el punto de vista físico, el enfoque teórico de los modelos cae dentro de dos categorías generales:

1. El modelo del solvente continuo, en el cual se toma al solvente como un medio dieléctrico sin estructura; en este modelo no se necesita la teoría que relaciona la estructura y las interacciones entre las partículas en agua.
2. El modelo del solvente discreto. Este modelo incluye la presencia de moléculas del solvente.

2.3. Breve descripción de modelos propuestos por varios autores

Una interpretación sencilla del comportamiento termodinámico de los iones disueltos fue propuesta en 1920 por el físico Max Born (1882 – 1970). En este modelo el disolvente es un medio dieléctrico continuo y el ion una esfera rígida cargada. Born obtuvo una expresión para el trabajo de carga de la esfera, que es el cambio de entalpía libre de Gibbs durante el proceso de carga. La ecuación de Born conduce a una interpretación sencilla de las entropías de hidratación y entropías absolutas de los iones. Años después en 1935, Guggenheim propuso otra versión de la ecuación de la ley límite de Debye – Hückel basada en la escala de fracción mol y publicó valores para el coeficiente de interacción β . En 1938, Davies C.W. sugirió un método que es relativamente aplicable para soluciones de fuerzas iónicas de 0.1 molal, este método es usado únicamente para soluciones donde los

Capítulo 2

iones no se asocian. En contraste, los valores de β publicados por Guggenheim se aplican para iones que si se asocian. Ya para 1970, Waisman y Lebowitz obtienen una expresión para un fluido iónico de igual tamaño 1:1 en el modelo primitivo (Lu J.F., Yu Y.X. and Li Y.G.,1993). Ellos derivan un modelo (MSA) que da información de todos los efectos de la exclusión de volumen para especies de igual diámetro (Renon H.,1986).

Por otro lado Bromley's en 1972 presentó una ecuación analítica generalizada para el coeficiente de actividad, coeficiente osmótico, entalpía y capacidad calorífica para soluciones simples y soluciones multicomponentes. La estimación del coeficiente de actividad y el coeficiente osmótico de muchas soluciones no medidas fue presentada por Bromley. En 1973 Meissner et al. proponen que teniendo un valor del coeficiente de actividad iónico medio arriba del rango de concentración de la ecuación de D-H, el coeficiente de actividad iónico medio para cualquier concentración puede ser predicho gráficamente. Este trabajo está basado en observaciones empíricas, mostrando que un parámetro por sal o dos por ion son suficientes para una aproximación de primer orden en la representación de la disolución de la idealidad de soluciones acuosas de sales simples, en un amplio rango de concentraciones (Renon H.,1986).

Hay muchas evidencias fisicoquímicas que apoyan la idea de solvatación de los iones cuando un electrolito fuerte se disuelve en agua; las moléculas de agua se unen a los iones formando complejos estequiométricos. En algunos casos, el complejo puede ser suficientemente estable como para producir una sal sólida hidratada. En muchos sistemas acuosos, los cationes están más hidratados que los aniones. Es posible relacionar la actividad del agua con la constante de equilibrio o constantes que caracterizan el equilibrio de hidratación. El trabajo de Robinson y Stokes (1973) proporciona un ejemplo particularmente interesante para soluciones con una mezcla binaria de disolventes (Zemaitis J.F. Jr., Clark D.M, Rafal M & Scrivner N).

El modelo semi-empírico de Pitzer (1973) fue originalmente formulado para disoluciones multicomponentes hasta fuerzas iónicas de 6 m y es exitosamente aplicable en ese rango; sin embargo, varios investigadores utilizan el modelo de Pitzer a fuerzas iónicas superiores al rango de aplicación como un método de extrapolación de las propiedades físicas; sin embargo, los parámetros de ajuste del modelo de Pitzer pueden inducir errores significativos en la predicción de solubilidades a fuerzas iónicas altas.

Capítulo 2

Chen et al. propusieron la suma de la expresión de composición local para considerar las interacciones de corto alcance entre las especies, ellos proponen que la energía libre de Gibbs en exceso y el coeficiente de actividad pueden ser expresados como la suma de contribuciones de largo y corto alcance. Chen basó estas contribuciones en el modelo NRTL propuesto por Renon y Prausnitz (1968). Este modelo agrega a la contribución de Debye – Hückel un término de interacción de corto alcance (Renon H.,1986). Para 1980 Zemaitis uso una extensión del modelo de Bromley que agrega tres términos adicionales para soluciones acuosas cada uno con un parámetro ajustable, a fin de incrementar la exactitud de representación de los iones fuertes Renon H.,1986). En este mismo año Blum utilizó la aproximación esférica media (MSA) para correlacionar los coeficientes de actividad de disoluciones acuosas con electrolitos. En 1981 Planche y Renon usaron tal potencialidad e introdujeron todos los tipos de fuerzas para todas las especies que están interaccionando en una solución electrolítica.

En 1982 Nesbitt describe una extensión de la teoría de hidratación de Stokes y Robinson para grandes fuerzas iónicas. En ésta extensión usa únicamente dos parámetros y supone variable el número de hidratación calculado por una ecuación de equilibrio (Renon H.,1986). Por su parte en 1985 Archer y Wood, diseñaron un modelo de equilibrio químico con coeficientes de actividad para la ecuación de Guggenheim para representar datos termodinámicos de sulfato de magnesio con una precisión igual a la obtenida con la ecuación de Pitzer. Sandler utilizó en 1984, una combinación de la expansión del virial con el modelo de composición local con la energía libre de Gibbs en exceso como la suma de términos de Debye – Hückel, término de Bronsted – Guggenheim y un término UNIQUAC (Renon H.,1986). En 1986 Henderson et al., desarrollaron un modelo primitivo utilizando un desarrollo en serie de una expansión de perturbaciones aplicado a una mezcla de esferas rígidas dipolares (el disolvente) y esferas rígidas cargadas (los iones) del mismo diámetro. De 1986 a 1993 Patwardhan y Kumar mostraron el uso del modelo para sistemas de electrolitos simples para calcular una variedad de propiedades termodinámicas como la actividad, el coeficiente osmótico, la densidad, la capacidad calorífica, la entalpía de la mezcla y la compresibilidad (Loeche J. R., Donohue M.D.,1997). De 1988 a 1991 usando la teoría de perturbaciones Jin y Donohue dedujeron una ecuación de estado con cuatro parámetros para disoluciones acuosas con electrolitos fuertes o volátiles incluyendo

Capítulo 2

sistemas multisaes. En 1994 Schoenert desarrolló un conjunto de ecuaciones para la entalpía en exceso y la energía libre de Gibbs de los iones en Lu J.F., Yu Y.X. and Li Y.G
Lu J.F., Yu Y.X. and Li Y.G

(Loeche J. R., Donohue M.,1997).

Esta es solo una parte de las contribuciones más importantes aportadas a través de los años en materia de modelación del comportamiento de soluciones electrolíticas.

Capítulo 3

Capítulo 3

3.1. Electrolitos seleccionados

En esta sección se Realiza una breve descripción de las propiedades fisicoquímicas y de algunas de las múltiples aplicaciones de los electrolitos seleccionados que se utilizaron para la validación del modelo de G^{EXC} propuesto para el desarrollo de este trabajo de Tesis.

3.2. Electrolitos del tipo 1-1

3.2.1. Ácido nítrico HNO_3

El ácido nítrico se prepara industrialmente por oxidación catalítica del amoníaco a alta temperatura con exceso de aire. El procedimiento fue desarrollado en 1902 por el químico alemán Wilhem Ostwald (1853-1932) El ácido Nítrico es un ácido fuerte, corrosivo y de vapores sofocantes; su forma común en la naturaleza corresponde a sales del tipo $(\text{X}(\text{NO}_3)_n)$ y no a su forma ácida debido a la alta reactividad que exhibe frente a muchas sustancias. Es un líquido incoloro o amarillento pero puede llegar a tomar coloraciones rojizas si contiene suficiente cantidad de Dióxido de Nitrógeno disuelto. Posee un olor irritante muy fuerte en concentraciones altas. Es completamente soluble en el agua formando un azeótropo a 69,2% de contenido de ácido. El ácido nítrico se descompone por el calentamiento formando agua, oxígeno y dióxido de nitrógeno; este comportamiento hace difícil la determinación de muchas de sus propiedades a temperaturas arriba de los 50°C . Se descompone también en presencia de alcoholes. Es el oxácido más importante del nitrógeno y probablemente el segundo (tras el sulfúrico) más importante de todos los ácidos inorgánicos. El ácido nítrico se emplea como intermediario en la preparación de diversos colorantes, fertilizantes (nitrato de amonio), herbicidas, productos farmacéuticos veterinarios, antibióticos, curado de la carne, cerámica y explosivos tales como la nitroglicerina, nitrocelulosa y trinitrotolueno (TNT); también se emplea en metalurgia y para procesar combustibles nucleares no consumidos.

El ácido nítrico ocupa alrededor del decimocuarto lugar, en producción en masa, entre los productos químicos más fabricados en los Estados Unidos.

Capítulo 3

Tabla 3-1. Propiedades Físicoquímicas del HNO_3

Estado de Agregación	Líquido
Peso molecular	63.02
Punto de ebullición [°C]	83
Punto de fusión [°C]	-41.6
Punto de inflamación	No inflamable
Densidad relativa	1
Solubilidad en agua	Soluble en toda proporción
Presión de vapor [psia] @ 20°C	0.9282
Densidad relativa de vapor (Aire = 1)	2.2
Umbral de olor [ppm]	0.29 – 0.98
Ph	1.0; sol'n acuosa 0.1 M

3.2.2. Bromuro de Litio LiBr

Compuesto químico que se presenta en forma de cristales. Este compuesto es higroscópico, altamente soluble en agua a 20°C. Es soluble en alcohol y glicol de etileno. Su solubilidad está fuertemente vinculada con la temperatura. Los hidratos de bromuro de litio son diferentes dependiendo de la temperatura.

Por debajo de 4°C, se forma $LiBr - 3H_2O$; entre 4 y 44°C forma el $LiBr - 2H_2O$ y entre 44 y 159 °C forma el $LiBr - H_2O$. A temperaturas más elevadas es más estable. Este compuesto encuentra aplicación en máquinas de absorción, y debido a su característica higroscópica se emplea en sistemas de refrigeración, aire acondicionado y secados industriales. Entre otras aplicaciones se usa para aumentar el volumen de lana, pelo y algunas otras fibras orgánicas.

Tabla 3-2. Propiedades Físicoquímicas del $LiBr$

Estado de Agregación	Sólido
Peso molecular	63.02
Punto de ebullición [°C]	1265

Capítulo 3

Punto de fusión [°C]	547
Punto de inflamación [°C]	29
Densidad relativa	3.46
Solubilidad en agua	Soluble
Presión de vapor [psia] @ 1000°C	0.966

3.2.3. Hidróxido de Sodio NaOH

Este compuesto químico conocido también como sosa cáustica es un hidróxido cáustico que a temperatura ambiente, es un sólido blanco cristalino sin olor que absorbe humedad del aire (higroscópico). Cuando se disuelve en agua o se neutraliza con un ácido libera una gran cantidad de calor que puede ser suficiente como para encender materiales combustibles. El hidróxido de sodio es muy corrosivo. Generalmente se usa en forma sólida o como una solución de 50%. Es usado en la industria en la fabricación de papel, tejidos, y detergentes. El hidróxido de sodio se usa también para fabricar jabones, crayón, papel, explosivos, pinturas y productos de petróleo. También se usa en el procesamiento de textiles de algodón, lavandería y blanqueado, revestimiento de óxidos, galvanoplastia y extracción electrolítica. Se encuentra comúnmente en limpiadores de desagües y hornos. Además es usado en la Industria Petrolera en la elaboración de lodos de perforación base Agua. En la industria química inorgánica se usa en la manufactura de sales de sodio, para la digestión alcalina de minerales metálicos y en la regulación de pH. En aplicaciones industriales de química orgánica se emplea en reacciones de saponificación, producción de intermediarios nucleofílicos aniónicos, en reacciones de esterificación y eterificación en la catálisis básica. En la industria del papel es usado para el proceso de cocido de la madera en la operación de eliminación de lignina. En la industria textil se usa en la producción de fibras de viscosa. Además se usa en el tratamiento de fibras de algodón para mejorar sus propiedades. En la industria de los detergentes se utiliza para la producción de fosfato de sodio y para los procesos de sulfonación en medio básico. En la jabonería se usa para la saponificación de grasas y sebos. En la producción de aluminio se usa para el tratamiento de la bauxita. En tratamiento de aguas residuales y purificación de agua de proceso se emplea para regenerar resinas de intercambio iónico.

Capítulo 3

Tabla 3-3. Propiedades Físicoquímicas del *NaOH*

Estado de Agregación	Sólido
Peso molecular	40.01
Punto de ebullición [°C]	1388
Punto de fusión [°C]	318.14
Densidad relativa	2.13
Solubilidad en agua [g/ml]	1.1
Presión de vapor [psia]	0
pH solución al 5%	14

3.2.4. Hidróxido de Potasio KOH

El hidróxido de potasio (también conocido como potasa cáustica) es un compuesto químico inorgánico, es una base fuerte de uso común. Tiene muchos usos tanto industriales como comerciales. La mayoría de las aplicaciones explotan su reactividad con ácidos y su corrosividad natural. Se estiman en 700 000 a 800 000 toneladas la producción de hidróxido de potasio en 2005. Entre sus principales aplicaciones se encuentra la utilización en la elaboración de jabones y detergentes, se utiliza como materia prima en la fabricación de fertilizantes con gran aporte de potasio, se considera un reactivo de gran importancia en la industria química, se emplea en la elaboración de tintas también es ampliamente utilizado en la industria farmacéutica.

Tabla 3-4. Propiedades Físicoquímicas del *KOH*

Estado de Agregación	Sólido
Peso molecular	40.01
Punto de ebullición [°C]	1320
Punto de fusión [°C]	406
Densidad relativa	2.0
Solubilidad [g/l] en agua @ 20°C	1.12
pH en solución al 0.1 M	13.5

Capítulo 3

3.3. Electrolitos del tipo 1-2

3.3.1. Sulfato de Sodio Na_2SO_4

El sulfato de sodio es parte esencial de los minerales encontrados en muchas aguas minerales y tiene propiedades astringentes. Johann Rudolph Glauber lo encontró allí en el siglo XVII y comenzó con su fabricación a partir de sal NaCl y ácido sulfúrico H_2SO_4 concentrado entre 1650 y 1660. Este proceso es considerado como el inicio de la industria química. El sulfato de sodio es una sustancia incolora, cristalina con buena solubilidad en el agua y mala solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos con excepción de la glicerina.

El sulfato de sodio anhidro tiene propiedades higroscópicas y por lo tanto es utilizado como desecante en el laboratorio o la industria química. Se utiliza en la fabricación de la celulosa y como aditivo en la fabricación del vidrio. También añade a los detergentes en polvo para mejorar su comportamiento mecánico y donde puede representar una parte importante del peso total. Este se utiliza como desinfectante pero este causa irritación después de un pequeño periodo de tiempo. Tiene utilidad en toxicología como acelerador del tránsito intestinal (catártico), junto con la administración de carbón activado, para disminuir la absorción de intestinal de tóxicos ingeridos.

Tabla 3-5. Propiedades Físicoquímicas del Na_2SO_4

Estado de Agregación	Sólido
Peso molecular	142.04
Punto de fusión [°C]	884
Densidad relativa	2.68
Punto de ebullición [°C]	844
Solubilidad en 100g/ H_2O @ 0°C	4.76

3.3.2. Cromato de Sodio Na_2CrO_4

El cromato de sodio es un sólido cristalino, utilizado en la manufactura de pigmentos para pinturas y como tinte auxiliar en la industria textil, otros productos químicos y como un conservante de madera y protección del hierro contra la corrosión y herrumbre. Se utiliza

Capítulo 3

también como inhibidor de corrosión en la industria del petróleo; en la industria farmacéutica se utiliza en los diagnósticos para determinar el volumen de los glóbulos rojos. El cromato de sodio es un agente oxidante fuerte y es soluble en agua.

Tabla 3-6. Propiedades Físicoquímicas del Na_2CrO_4

Estado de Agregación	Sólido
Peso molecular	162
Punto de fusión [°C]	792
Densidad [g/cm ³]	2.7
Solubilidad en 100ml/H ₂ O @ 20°C	53

3.4. Electrolitos del tipo 2-1

3.4.1. Cloruro de calcio $CaCl_2$

El cloruro de calcio es un compuesto químico, inorgánico altamente higroscópico, Por sus características higroscópicas, es muy utilizado como deshumificador para aire y gases. En la construcción es utilizado como aditivo para el concreto, especialmente en estaciones frías, con el fin de acelerar el fraguado. En la industria papelera se utiliza para aumentar la fuerza de la red de los medios corrugantes, otorgando dureza acuosa artificial que permite a la red drenar mejor, a la vez que mejora la retención de la tintura. En refrigeración, las soluciones salinas de este compuesto presentan bajo punto de congelamiento por lo que constituyen un elemento fundamental en múltiples aplicaciones. En el tratamiento de aguas residuales, es un eficaz precipitante para la eliminación de fluoruros a la vez que mejora la eliminación de silicatos. En el tratamiento de los desechos aceitosos, debido a su capacidad para romper las emulsiones oleosas. Las disoluciones exotérmicas que produce son usadas en latas de bebidas y comidas que se auto calientan aprovechando el calor desprendido. En la industria del petróleo, se utiliza para aumentar la densidad de sólidos libres de salmueras. También se utiliza para inhibir las arcillas expansivas en los fluidos de perforación.

Capítulo 3

Tabla 3-7. Propiedades Físicoquímicas del $CaCl_2$

Estado de Agregación	Sólido
Peso molecular	110.98
Punto de ebullición [°C]	1935
Punto de fusión [°C]	772
Densidad relativa	2.15
Solubilidad en agua	Soluble

3.4.2. Nitrato de calcio $Ca(NO_3)_2$

Es un compuesto inorgánico formado por nitrógeno, oxígeno y calcio. Este compuesto absorbe la humedad del aire y se encuentra comúnmente como tetrahidratado. Se utiliza principalmente como componente de fertilizantes. También se utiliza en diversas aplicaciones técnicas. De las más importantes son las aguas residuales de acondicionamiento para la prevención de olores de emisiones, como sal de almacenamiento térmico y como aditivo para el acelerado del fraguado del hormigón.

Tabla 3-8. Propiedades Físicoquímicas del $Ca(NO_3)_2$

Estado de Agregación	Sólido
Peso molecular	164
Punto de ebullición [°C]	
Punto de fusión [°C]	45
Densidad relativa	8.1
Solubilidad en agua	Soluble

3.4.3. Cloruro de Zinc $ZnCl_2$

El cloruro de zinc es un polvo blanco granulado y se disuelve fácilmente en agua. Es altamente higroscópico. Cloruro de zinc se utiliza principalmente en la industria de la batería como materia prima, en síntesis orgánica, uso como agente deshidratados y reactivos de acoplamiento, catalizador, mordiente, en la industria textil, uso como mordiente, materia prima de transporte y otros productos textiles, agente ignífugo, materia

Capítulo 3

prima de la aleación de aluminio, ignífugo, uso en la galvanoplastia, medicina y tratamiento de aguas residuales en la industria.

Tabla 3-9. Propiedades Físicoquímicas $ZnCl_2$

Estado de Agregación	Sólido
Peso molecular	136.3
Presión de vapor @ 25°C[psia]	0.03098
Densidad	2.907 g/cm ³
Solubilidad en agua	432 g/100 ml (25°C)
Punto de fusión	283 °C
Punto de ebullición	756 °C

3.4.4. Nitrato de cobre $Cu(NO_3)_2$

Es utilizado como colorante de cerámica, mordiente y oxidante en textiles, en la manufactura de conservadores de madera, fungicidas y herbicidas, composiciones pirotécnicas, así como catalizador de reacciones orgánicas.

Tabla 3-10. Propiedades Físicoquímicas $Cu(NO_3)_2$

Estado de Agregación	Sólido azul
Peso molecular	232.6
Punto de ebullición [°C]	170
Punto de fusión [°C]	114
Solubilidad en agua	Soluble

Capítulo 3

3.5. Electrolitos del tipo 2-2

3.5.1. Sulfato de Berilio BeSO_4

Tabla 3-11. Propiedades Fisicoquímicas del BeSO_4

Estado de Agregación	Sólido (Cristales incoloros)
Peso molecular	105.1
Densidad [g/cm ³]	2.44
Punto de fusión [°C]	550
Solubilidad en agua	Soluble

3.5.2. Generalidades del Sulfato de Manganeso MnSO_4

Se utiliza como fertilizante. Se recomienda ampliamente para Realizar aportes de manganeso a través del sistema de riego por goteo y riego tecnificado en frutales y hortalizas. Dada su capacidad de cambiar de estado de oxidación, participa en numerosos sistemas enzimáticos de óxido-reducción. Participa en la fotosíntesis , formulando parte de la mangano-proteína responsable de fotólisis del agua y producción de oxígeno.

Tabla 3-12. Propiedades Fisicoquímicas del MnSO_4

Estado de Agregación	Polvo fino
Peso molecular	105.1
Punto de ebullición [°C]	No aplicable
Punto de fusión [°C]	400
Solubilidad [g/lit] @ 15°C	980

Capítulo 4

Capítulo 4

4.1. Modelo termodinámico propuesto

Los modelos semi-empíricos se basan en el concepto de la energía libre de Gibbs en exceso, para la cual se consideran las contribuciones para las fuerzas de largo y corto alcance. En este trabajo, se aplicó el mismo criterio. En la Tabla 4-1, se muestra la conformación del modelo propuesto para la predicción de propiedades termodinámicas de disoluciones electrolíticas. El modelo termodinámico desarrollado en este trabajo está basado en el concepto de la energía libre de Gibbs en exceso con la expresión analítica $G^{EX}(T, P, n)$, en la cual se representa la adición de las contribuciones necesarias para la formación de la solución iónica a las condiciones de temperatura T , presión P y concentración n de inertes para la cual se han considerado tres diferentes contribuciones.

$$G^{EX}(T, P, n) = G^{EX, Margules}(T, P, n) + G^{EX, Solvatación}(T, P, n) + G^{EX, MSA}(T, P, n) \quad (4.0)$$

El vector n número de moles incluye a los aniones, los cationes y al solvente, por lo que la consideración de disociación total prevalece a cualquier T, P y n .

Tabla 4-1. Conformación del modelo propuesto

Interacción	Modelo propuesto
Solvatación de iones	Solvatación
Fuerzas de corto alcance ion - solvente	Margules
Fuerzas de largo alcance ion - ion	MSA

De acuerdo con la Tabla 4-1, para la contribución por efecto de las interacciones de solvatación de iones se utilizó el modelo de hidratación, en tanto para el efecto de fuerzas de corto alcance ion – solvente es utilizado el modelo de Margules y finalmente el modelo de aproximación esférica media (Mean-Spheric-Aproximation, MSA) para la contribución por efecto de las fuerzas de largo alcance ion –ion.

Capítulo 4

4.2. Contribución de Margules

Una derivación de la expansión de Wohl son las llamadas ecuaciones de Margules. Esta contribución $G^{\text{EX,Margules}}$ en el modelo propuesto ec.(4.0) atiende las interacciones de corto alcance ion – solvente entre las especies iónicas. Este tipo de interacciones se describen mediante el uso de un modelo de solución para no electrolitos:

Ecuación de Margules de un parámetro

$$\frac{G^{\text{EX,Margules}}}{RT} = \frac{n_+ + n_-}{n_t^2} \cdot \beta_{s,w}(n_w - n_t) \quad (4-1)$$

En la Ec. (4-1), n representa el número de moles en la solución, los subíndices $+$, $-$, t y w representan al catión, anión, mezcla total y al solvente respectivamente, en tanto $\beta_{s,w}$ representa el parámetro de interacción binaria entre la sal y el solvente. La expresión de Margules ha sido normalizada de acuerdo a la convención no-simétrica para los coeficientes de actividad de las especies iónicas (estado de referencia: dilución infinita, $\gamma_i \rightarrow 1, n_i \rightarrow 0$).

4.3. Contribución del efecto de solvatación

La solvatación es el proceso de asociación de moléculas de un disolvente con moléculas o iones de un soluto. Al disolverse los iones en un solvente, se dispersan y son rodeados por moléculas de solvente. A mayor tamaño del ion, más moléculas de solvente son capaces de rodearlo, y más solvatado se encuentra el ion. La razón de ello es que la fuerza electrostática entre el núcleo del ion y la molécula del solvente disminuye de forma marcada con la distancia entre la molécula de solvente y el núcleo del ion. Así, el ion más pequeño se une fuertemente con el solvente y por ello se rodea de un gran número de moléculas de solvente. Este término captura los efectos de hidratación de las especies iónicas.

$$G^{\text{EX,Solvatación}} = n_w * \ln \left[\frac{\xi_w}{X_w} \right] + n_- * \ln \left[\frac{\xi_-}{X_-} \right] + n_+ * \ln \left[\frac{\xi_+}{X_+} \right] + n_+ * \ln \sum_{i=0}^N k_i \quad (4-2)$$

Capítulo 4

Equilibrio de solvatación del catión



$$K_i = \frac{n_{C_i}}{n_{C_0} * \xi_S^i} \quad (4-4)$$

$$\ln K_i = \ln K_0 + \ln \left[\frac{N}{i} \right] ; N = 5 \quad (4-5)$$

4.4. Contribución MSA

El modelo MSA fue desarrollado a partir del concepto de aproximación esférica media. Dicho concepto se basa en lo que se conoce como el modelo primitivo derivado de la teoría de Debye–Hückel [Vilariño et al., 2004]. En este último, se encuentran establecidas las siguientes dos suposiciones básicas: (1) Los iones son considerados como esferas rígidas cargadas y, (2) El disolvente es un dieléctrico continuo, caracterizado por su constante dieléctrica.

En este modelo, no hay términos explícitos para las interacciones disolvente–disolvente e ión–disolvente; se supone que estas interacciones se tienen en cuenta a través de la constante dieléctrica en los términos de interacciones ión–ión. Esta drástica aproximación es satisfactoria para disoluciones diluidas o para disoluciones de partículas, por ejemplo coloides, que son mucho mayores que las moléculas del disolvente. Sin embargo, es una mala aproximación para disoluciones iónicas concentradas, donde el tamaño del ión soluto es comparable con el de la molécula de disolvente, debido al efecto de solvatación (hidratación) de iones.

La aproximación esférica media toma en cuenta los tamaños finitos de las partículas cargadas (iones). Dicha aproximación, se reduce a la teoría de Debye–Hückel cuando las cargas son puntuales en una disolución de electrolito muy diluida, y los resultados que se obtienen con ella son analíticos y muy sensibles a los diámetros iónicos. Para conseguir concordancia con los experimentos, estos radios pueden depender de la concentración de

Capítulo 4

electrolito, reflejando el efecto de hidratación. Además, el modelo MSA conduce a valores razonables de los coeficientes de actividad de iones a concentraciones moderadas. De hecho, ha sido aplicado para describir el equilibrio líquido–vapor de sistemas de electrolito en mezclas de disolventes y combinado con una ecuación de estado para el equilibrio gas–disolución de electrolito a altas presiones [Prausnitz, et. al., 2000].

Esta contribución describe las interacciones de largo alcance entre las especies con carga. En este modelo se toman en cuenta los tamaños finitos de las partículas con carga siendo aplicable a mayores concentraciones del soluto.

$$\frac{G^{EX,MSA}}{RT} = -\frac{2\Gamma^3 V_w}{3\pi N_a n_t} \cdot (1 + 1.5\sigma\Gamma) \quad (4-6)$$

Para la estimación del factor de Screening Γ se utiliza una aproximación del modelo MSA propuesta por Harvey et al.

$$\Gamma = \frac{1}{2\sigma} [\sqrt{1 + 2\sigma\kappa} - 1] \quad (4-7)$$

Dónde:

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e_0^2 N_a^2}{\epsilon RT V_w} \cdot \sum_{ion} n_i Z_i^2 \quad (4-8)$$

El parámetro κ representa al recíproco de la longitud de Debye-Hückel en el límite $\sigma \rightarrow 0$.

En esta aproximación implícita se asume a todos los iones con un mismo diámetro efectivo el cual queda definido por:

$$\sigma = \frac{\sum_{ion} n_i \sigma_i}{\sum_{ion} n_i} \quad (4-9)$$

El modelo primitivo MSA se desarrolló dentro del formalismo de McMillan-Mayer donde las variables independientes son la temperatura T , el volumen V , el número de moles n y el potencial químico del solvente μ_w . El desarrollo de este trabajo se realiza bajo el formalismo de Lewis-Randall donde las variables independientes son T temperatura, P

Capítulo 4

presión y n número de moles. Esta diferencia en el uso de variables independientes no tiene un impacto significativo sobre la termodinámica de soluciones iónicas que contengan un solo solvente.

Las relaciones utilizadas en este trabajo para la determinación de las contribuciones de largo alcance con el modelo MSA son:

Para el coeficiente de actividad:

$$\ln \gamma_{i\text{MSA}} = \left(\frac{\partial n_t \cdot \frac{G^{\text{EX}}}{RT}}{\partial n_i} \right) \quad (4-10)$$

Y para el coeficiente osmótico:

$$\phi = - \frac{n_w}{n_+ + n_-} \cdot \ln(x_w \gamma_w) \quad (4-11)$$

Se tiene:

$$\frac{G^{\text{EX}}(T, P, n)}{RT} = \frac{G^{\text{EX,Solvatación}}}{RT} + \frac{G^{\text{EX,Margules}}}{RT} + \frac{G^{\text{EX,MSA}}}{RT} \quad (4-12)$$

Propiedades iónicas calculables:

Coeficiente de Actividad $\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial n_t G^{\text{EX}}/RT}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j(i)}$ (4-13)

Coeficiente osmótico $\phi = - \frac{n_w}{n_+ + n_-} \cdot \ln(x_w \gamma_w)$ (4-14)

Capítulo 4

4.5. Desarrollo

Los modelos semi empíricos se basan en el concepto de la energía libre de Gibbs en exceso, para la cual se consideran diferentes contribuciones como son: Interacciones de solvatación de iones, fuerzas de corto alcance ion - solvente y fuerzas de largo alcance ion - ion.

Para el desarrollo de este trabajo, se aplicó el mismo concepto. La idea principal de este trabajo de tesis es la modelación del coeficiente de actividad iónico medio y del coeficiente osmótico de 12 soluciones electrolíticas seleccionadas (4 del tipo 1-1, 2 del tipo 1-2, 4 del tipo 2-1 y 2 del tipo 2-2) a altas concentraciones. Con la aplicación de un modelo de exceso propuesto el cual está basado en tres diferentes contribuciones: 1) Contribución de Margules, 2) Contribución de solvatación y 3) Contribución MSA.

En la Tabla 4.2 se muestran los parámetros ajustados en el modelo de exceso propuesto, la concentración en molalidad máxima para cada uno de los electrolitos, los autores de los valores experimentales y la fecha en que estos fueron publicados.

Tabla 4.2. Parámetros Ajustados en el Modelo de exceso propuesto

Tipo	Electrolito	k_0	$\beta_{s,w}$	m_{max}	No. puntos	Datos experimentales
1-1	HNO ₃	0.54	-3.02	28.0	51	Hamer & Wu (1972)
	LiBr	12.76	-3.08	20.0	41	
	NaOH	7.74	-0.32	29.0	52	
	KOH	6.20	-2.03	20.0	43	
1-2	Na ₂ SO ₄	0.04	-0.68	4.0	19	Robinson & Stokes (1959)
	Na ₂ CrO ₄	5.01	3.22	4.0	19	
2-1	CaCl ₂	2.59	-2.09	6.0	23	Hamer & Wu (1972)
	Ca(NO ₃) ₂	0.97	0.28	6.0	23	Robinson & Stokes (1959)
	ZnCl ₂	1.28	3.05	6.0	23	Hamer & Wu (1972)
	Cu(NO ₃) ₂	0.90	-3.35	6.0	23	Hamer & Wu (1972)
2-2	MnSO ₄	0.07	-6.92	4.0	19	Hamer & Wu (1972)
	BeSO ₄	0.41	-7.61	4.0	19	Robinson & Stokes (1959)

Capítulo 4

El ajuste de los valores de k_0 y $\beta_{s,w}$ así como la obtención de los valores de las propiedades termodinámicas como son el coeficiente de actividad y el coeficiente osmótico de cada una de las soluciones electrolíticas estudiadas, se realizó con la utilización de un programa en lenguaje Fortran 90, el cual se muestra en el Apéndice C.

El espectro de concentración al cual fueron reproducidas las propiedades termodinámicas oscila desde la región de dilución infinita hasta 29 kg/mol para el caso de los electrolitos tipo 1-1, para el caso de los del tipo 1-2 se toman valores de concentración reportados hasta 4.0 mol/kg, para los del tipo 2-1 los valores son de 6.0 mol/kg y finalmente para los del tipo 2-2 los valores de concentración tomados como referencia son del orden de 4.0 mol/kg.

4.6. Resultados

A continuación se muestran los resultados de los coeficientes de actividad y coeficientes osmóticos experimentales obtenidos para cada electrolito considerado todo el espectro de concentración (en esta sección se muestra el desarrollo de un electrolito tipo 1-1), desde la región de dilución infinita hasta el punto de saturación de la sal.

Cada término que conforma el presente modelo contribuye de una manera particular para el valor total del coeficiente de actividad iónico medio como se muestra en la figura 4.3, en el caso del HNO_3 en agua a 25°C . Estos valores se destacan porque pasan a través de los puntos experimentales y estos son obtenidos de las diferentes contribuciones como sigue:

La contribución MSA satisface las condiciones de frontera correctas (por ejemplo: la ley límite de Debye-Huckel) cerca de la región diluida de la solución electrolítica (de $m < 0.1$ mol/kg). En la misma figura se puede observar que cuando la concentración de la sal se incrementa, la predicción de la contribución de MSA se desvía de manera importante respecto a los datos experimentales, sin embargo es importante resaltar que cuando la concentración de los iones en solución se incrementa, la hidratación se vuelve más importante. Este efecto es muy bien representado por la contribución de Margules que en conjunto con la contribución MSA son capaz de representar el comportamiento de los datos experimentales. En la zona de mayor concentración de la sal (muy cerca de la zona de saturación) la contribución de fuerzas de corto alcance se torna importante, esto también es evidente en la figura mencionada en donde se observa que el término de solvatación captura

Capítulo 4

este comportamiento con una pequeña contribución dentro de la gama de moderada a alta concentración de la sal.

Para la obtención de los valores de los coeficientes de actividad iónicos y los coeficientes osmóticos con el modelo propuesto para la solución de HNO_3 en solución acuosa, se partió de los valores de los coeficientes de actividad y coeficientes osmóticos reportados por Hamer & Wu en 1972; mismos que se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4-3. Datos del HNO_3 experimentales y obtenidos con el modelo propuesto

Molalidad	Experimentales		Modelo G^{ex} propuesto		DAP	
	γ_{\pm}	ϕ	γ_{\pm}	Φ	γ_{\pm}	Φ
1.0e-3	0.965	0.989	0.965	0.988	0.006	0.067
2.0e-3	0.952	0.984	0.952	0.984	0.046	0.009
5.0e-3	0.929	0.977	0.927	0.976	0.241	0.127
0.010	0.905	0.969	0.901	0.968	0.402	0.153
0.020	0.875	0.961	0.869	0.957	0.636	0.377
0.050	0.829	0.948	0.818	0.942	1.389	0.651
0.100	0.792	0.941	0.773	0.930	2.392	1.131
0.200	0.756	0.937	0.729	0.923	3.574	1.503
0.300	0.739	0.940	0.706	0.923	4.408	1.816
0.400	0.730	0.944	0.693	0.926	5.008	1.885
0.500	0.725	0.949	0.686	0.931	5.392	1.866
0.600	0.723	0.955	0.682	0.938	5.685	1.834
0.700	0.723	0.961	0.680	0.944	5.899	1.726
0.800	0.724	0.968	0.681	0.952	5.991	1.669
0.900	0.727	0.975	0.682	0.960	6.149	1.578
1.000	0.730	0.981	0.685	0.968	6.152	1.363
1.200	0.738	0.995	0.693	0.984	6.064	1.093
1.400	0.749	1.009	0.704	1.001	6.009	0.800
1.600	0.761	1.023	0.717	1.018	5.824	0.508
1.800	0.774	1.036	0.731	1.035	5.571	0.133
2.000	0.788	1.050	0.746	1.051	5.291	0.122
2.500	0.826	1.083	0.789	1.092	4.475	0.822
3.000	0.868	1.114	0.836	1.131	3.657	1.497
3.500	0.913	1.145	0.887	1.167	2.867	1.957
4.000	0.961	1.175	0.940	1.202	2.183	2.302
4.500	1.011	1.203	0.995	1.235	1.551	2.627
5.000	1.063	1.230	1.052	1.265	1.006	2.857
5.500	1.116	1.256	1.111	1.294	0.478	3.002
6.000	1.171	1.281	1.170	1.320	0.078	3.076
7.000	1.285	1.327	1.291	1.369	-0.477	3.125
8.000	1.403	1.368	1.414	1.410	-0.753	3.071

Capítulo 4

Tabla 4-3. Datos del HNO_3 experimentales y obtenidos con el modelo propuesto

Molalidad	Experimentales		Modelo G^{ex} propuesto		DAP	
	γ_{\pm}	ϕ	γ_{\pm}	Φ	γ_{\pm}	Φ
9.000	1.523	1.405	1.536	1.446	-0.840	2.892
10.000	1.644	1.437	1.656	1.476	-0.755	2.708
11.000	1.765	1.465	1.774	1.501	-0.522	2.484
12.000	1.884	1.488	1.888	1.523	-0.222	2.323
13.000	1.999	1.508	1.998	1.540	0.076	2.114
14.000	2.109	1.523	2.101	1.554	0.359	2.017
15.000	2.212	1.535	2.200	1.565	0.565	1.919
16.000	2.309	1.543	2.291	1.572	0.763	1.909
17.000	2.397	1.547	2.377	1.578	0.842	2.002
18.000	2.476	1.548	2.456	1.581	0.820	2.152
19.000	2.546	1.546	2.528	1.583	0.707	2.374
20.000	2.607	1.542	2.594	1.582	0.506	2.618
21.000	2.658	1.535	2.653	1.581	0.179	2.965
22.000	2.700	1.526	2.707	1.577	-0.241	3.363
23.000	2.734	1.516	2.754	1.573	-0.725	3.755
24.000	2.761	1.504	2.795	1.568	-1.246	4.221
25.000	2.781	1.491	2.832	1.561	-1.819	4.703
26.000	2.796	1.477	2.862	1.554	-2.383	5.210
27.000	2.807	1.463	2.889	1.546	-2.915	5.679
28.000	2.816	1.450	2.910	1.538	-3.356	6.041
Desviación Absoluta Promedio =					2.343	2.121

De la tabla anterior se puede observar que la desviación absoluta promedio que presentan los valores obtenidos de los coeficientes de actividad es de 2.3430 lo cual es bastante aceptable. Este comportamiento se observa de manera más clara en la gráfica de la Figura 4.1 en la cual se puede ver la tendencia del modelo respecto a los valores experimentales reportados, en dicha figura se puede notar que el modelo presenta ligeras desviaciones sobre todo en la región de dilución infinita y en la zona de saturación de la sal, sin embargo se observa también que en la zona de transición, el modelo reproduce de manera bastante aceptable el comportamiento de los valores experimentales, por lo que podemos afirmar que para este electrolito en solución acuosa el modelo tiene una muy buena aproximación. Por otro lado en la misma figura 4-1 se presentan también las diferentes contribuciones consideradas en el modelo propuesto, para el HNO_3 en solución acuosa. Las tres contribuciones: Margules representando las interacciones de largo alcance, el modelo MSA

Capítulo 4

para las de corto alcance y el efecto de solvatación en conjunto representan aceptablemente el comportamiento experimental reportado por Hamer & Wu en 1972.

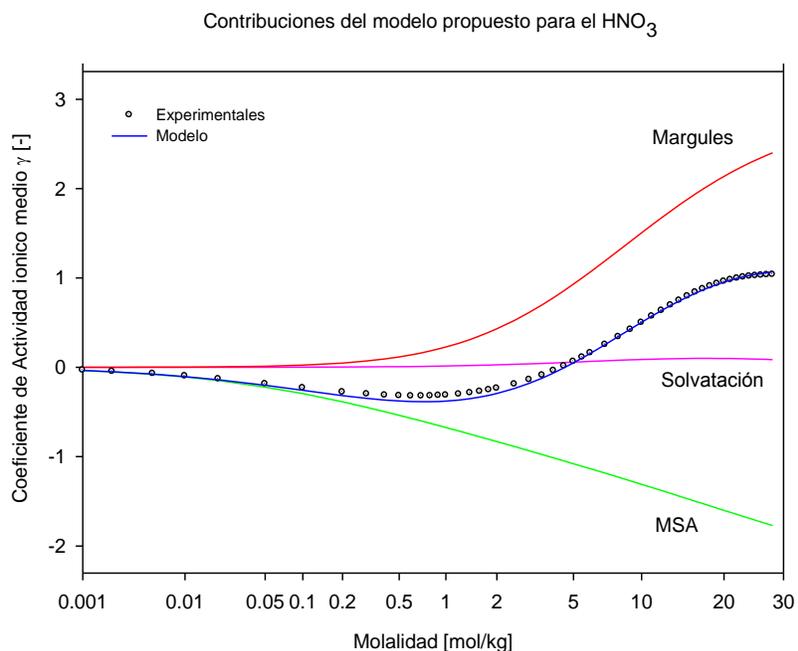


Figura 4-1. Contribución del Modelo para el Coeficiente de Actividad iónico del HNO_3 a 25°C y 1 atm

Los parámetros obtenidos del modelo a 25 °C y 1 atm pueden ser utilizados para predecir los coeficientes osmóticos. De la misma manera, en la Figura 4.2 se puede observar cada una de las contribuciones que conforman el modelo propuesto. En la figura se observa que tanto la contribución de Margules, de solvatación y MSA tienen su mejor acercamiento a los valores experimentales en la zona de dilución infinita, y a medida que se llega a la zona de transición, tanto la contribución de Margules y la de solvatación mantienen la tendencia de los valores experimentales en tanto que el comportamiento de la contribución MSA es de mayor desviación, finalmente en la zona de saturación de la sal la contribución más representativa es la de Margules. Sin embargo ya en conjunto se observa que las contribuciones representan de manera muy buena a todos los datos experimentales en todo el espectro de concentración desde la zona de dilución infinita hasta la zona de saturación pasando por la región de transición. La desviación absoluta promedio del coeficiente osmótico para este electrolito es de 2.1214, lo que es indicativo de una muy buena representación de los datos por parte del modelo de G^{EXC} propuesto.

Capítulo 4

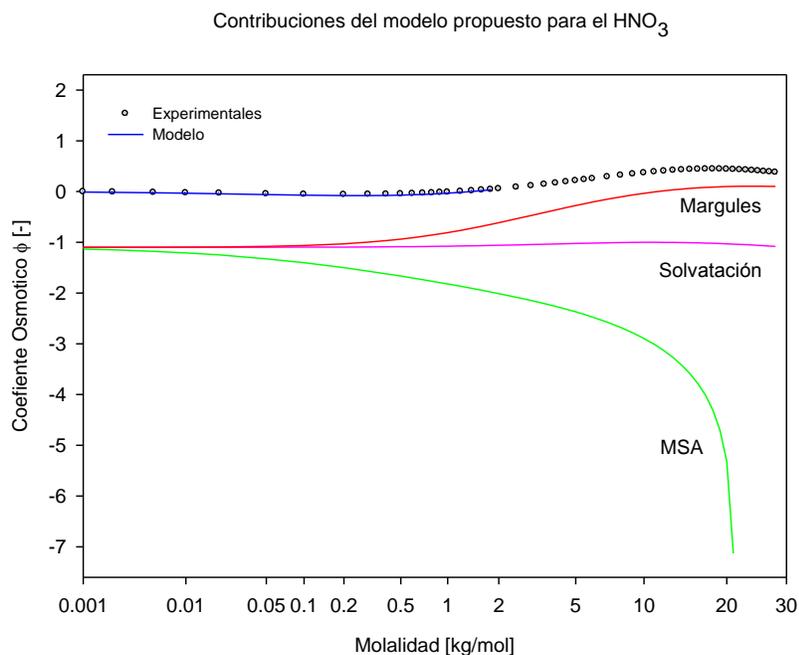


Figura 4-2. Contribución del Modelo para el Coeficiente Osmótico del HNO_3 a 25°C y 1 atm

Para el caso del electrolito Na_2SO_4 en solución se modeló con los datos reportados por Robinson & Stokes en el año de 1959. Para este electrolito se obtuvieron los valores ajustados de $k_0 = 0.04$ y $\beta_{s,w} = -0.68$ se tomaron 19 valores que van desde la región de dilución infinita hasta la zona de saturación de la sal, teniéndose un máximo de concentración de 4.0 kg/mol.

La misma metodología utilizada para el HNO_3 se utilizó para los once electrolitos restantes. Con los resultados obtenidos de los coeficientes de actividad y coeficientes osmóticos se realiza una comparación contra los valores reportados por los diferentes autores, y se muestran los valores de desviación absoluta que presentan cada uno de estos, así como la tendencia en forma gráfica de cada electrolito, en las tablas y figuras del Apéndice A.

Conclusiones

Conclusiones

La modelación de este trabajo fue aplicada para la correlación de los coeficientes de actividad iónicos medios y coeficientes osmóticos experimentales a temperatura de 25°C y una presión de 1 atm, de algunos electrolitos representativos en agua, cuatro del tipo 1-1, dos del tipo 1-2, cuatro del tipo 2-1 y finalmente dos del tipo 2-2. La elección de estos electrolitos se debió principalmente a que se cuenta con una extensa base de datos experimentales a esta temperatura, también se tienen disponibles en la literatura algunos valores de los coeficientes de actividad iónicos y osmóticos a concentraciones altas ($m > 6$ molal), zona en donde la disociación de la sal es muy significativa, con esto se hace posible la validación del modelo propuesto.

Los parámetros que se ajustaron con el modelo de G^{EX} propuesto fueron la constante de equilibrio de solvatación k_0 y el parámetro de interacción binaria entre el ion y el solvente respectivamente $\beta_{s,w}$.

En términos generales el modelo representa de manera muy acertada el comportamiento de los coeficientes de actividad de los electrolitos utilizados en este trabajo, para los electrolitos del tipo 1-1 el equilibrio se presenta en el mínimo, es notorio que en la región de dilución infinita en las que predominan las fuerza de largo alcance la representación del modelo es muy acertada, en tanto en la zona de transición solo para el NaOH se presenta una mínima desviación respecto a los valores reportados por Hamer & Wu, ya en la región de saturación de la sal en donde se tiene la presencia de fuerzas de corto alcance del tipo Van der Waals, el modelo tiene una desviación más notoria. En la Figura A-7 se observa de manera gráfica que la zona donde mejor reproducibilidad tiene el modelo es la zona de transición, siendo en la región saturada donde se presenta mayor desviación. La mayor desviación absoluta promedio en este tipo de electrolitos, la presenta el electrolito *NaOH* del tipo 1-1 con 6.72 y la menor es obtenida para el electrolito *Na₂CrO₄* del tipo 1-2 con una desviación absoluta promedio de 0.3426.

Conclusiones

Por otra parte, para los coeficientes osmóticos, el modelo reproduce con muy buena aceptación a los datos reportados en la literatura, sobre todo en los electrolitos del tipo 2-1, en este tipo de electrolitos el modelo logro reproducir las propiedades termodinámicas, con bastante aceptación en todas las regiones (dilución infinita, zona de transición y zona de saturación de la sal). En la figura A-8 se puede apreciar dicho comportamiento de estos electrolitos. Para los electrolitos del tipo 1-1, Figura A-7, se tienen valores de concentración reportados hasta 20 molal, la predicción del coeficiente osmótico fue buena sobre todo en la zona de dilución infinita y la zona de transición hasta aproximadamente 14 molal, a partir de ahí y hasta 20 molal el modelo presenta desviaciones pequeñas sobre todo en los electrolitos del tipo 2-2, en la reproducibilidad de los valores reportados. En cuanto a las desviaciones absolutas promedio obtenidas con el modelo fueron de 8.2620 para el $MnSO_4$ del tipo 2-2 y de 0.5184 para el Na_2CrO_4 del tipo 1-2.

Para el caso del HNO_3 en la Figura 4-1 se observa el comportamiento de los coeficientes de actividad, en la zona de transición, los valores de los coeficientes de actividad iónicos obtenidos por el modelo G^{EX} prácticamente validan los valores reportados por Hamer & Wu en 1972, sin embargo observamos que a medida que la disolución se acerca a la zona de dilución infinita o bien a la zona de saturación de la sal se tienen desviaciones respecto a los valores experimentales reportados en la literatura. Para el mismo electrolito, el comportamiento de los coeficientes Osmóticos se muestra en la Figura 4-2, en la cual se puede apreciar que el modelo valida también con bastante exactitud los valores experimentales reportados, desde la zona de dilución infinita hasta aproximadamente una concentración 6 molal, en adelante se presenta una pequeña desviación.

Cada una de las contribuciones utilizadas en el modelo, contribuye de alguna manera en el valor total del coeficiente de actividad, esto se muestra para el HNO_3 en la Figura 4-1. La contribución MSA (largo alcance), cerca de la región diluida ($m < 0.2$ mol/kg) representa de manera excelente a los valores experimentales. La contribución de Margules (corto alcance), en conjunto con la contribución MSA son capaces de representar los valores experimentales de las soluciones electrolíticas cerca de la región de saturación de la

Conclusiones

solución, en tanto la contribución debido a la solvatación de las especies iónicas representa de buena forma a los valores experimentales principalmente en la zona de transición (cerca de la región de saturación).

Como se muestra en las tablas A-2 a la A-5 las desviaciones absolutas promedio son relativamente pequeñas, por lo que podemos concluir que el modelo semi-empírico basado en la adición de contribuciones de energía libre de Gibbs en exceso modela satisfactoriamente los coeficientes de actividad iónicos y los coeficientes osmóticos en la región de baja, moderada y en algunos casos alta concentración.

Bibliografía

Bibliografía

Anderko, A., Wang, P., Rafal, M., 2002. Electrolyte solutions: From thermodynamic and transport property models to the simulation of industrial processes. *Fluid Phase Equilibria*, 194-197(1), pp. 123-142.

Bromley L., *Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions*. *AIChE Journal*, 1973, 19, 313-320.

Berry, D.A., Dye, S.R., Ng, K.M., 1997. Synthesis of drowning-out crystallization-based separations. *AIChE Journal*, 43 (1), pp. 91-103.

Bradley D.J., and Pitzer K.S., *Thermodynamics of Electrolytes*. 12. Dielectric Properties of Water and Debye-Hückel Parameters to 350°C and 1 kbar. *The Journal Of Physical Chemistry*, Vol. 83, No. 12 (1979) 1599-1603

Cabezas H. Jr and O'Connell J.P., A Fluctuation Theory Model of Strong Electrolytes. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 30 (1986) 213-230.

Coperman T.W., Stein F.P., An Explicit non-equal Diameter MSA Model for Electrolytes. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 30 (1986) 237 – 245.

Erkert C.A. and Sherman S.R., Measurement and Prediction of Limiting Activity Coefficients. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 116 (1996) 333-342.

Friedman., *Ann. Rew. Phys. Chem.*, Vol. 32, No. 179,(1981).

Haghtalab A., Narsati M., Nonrandom Factor Model for the Excess Gibbs free Energy of Weak Electrolytes including Phosphoric Acid. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 152 (1998) 43 – 55.

Bibliografía

Hammer J. W., Wu Y.Ch., Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of Uni-univalent Electrolytes in Water at 25°C. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 1, No. 4, (1972) 1047-1099.

Harold N., Ibarra T., Phase equilibria in electrolytic systems with mixture of solvents and ions. Universidad Nacional de Colombia, (2011).

Kolar, P., Nakata, H., Tsuboi, A., Wang, P., Anderko, A., 2005. Measurement and modeling of vapor - liquid equilibria at high salt concentrations. Fluid Phase Equilibria, 228 (9), pp. 493-497.

Krop J., New Approach to Simplify the Equations for the Excess Gibbs Free Energy of Aqueous Solutions of Electrolytes Applied to the Modeling of the NH₃-CO₂-H₂O Vapour – Liquid Equilibria. Fluid Phase Equilibria, Vol. 163 (1999) 209 – 229.

Llano-Restrepo, M., Aguilar-Arias, J., 2003. Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol. Computers & Chemical Engineering, 27(4), pp. 527-549.

Loeche J. R., Donohue M.D., Recent Advances in Modeling Thermodynamics Properties of Aqueous Strong Electrolyte Systems. AIChE Journal, Vol. 43, January No. 1 (1997) 180-195.

Lu J.F., Yu Y.X. and Li Y.G., Modification and Application of the Mean Spherical Approximation Method. Fluid Phase Equilibria, Vol. 85 (1993) 81 – 100.

Macías S. R., Aplicación de las Reglas de Mezclado de Wong-Sandler a Soluciones electrolíticas fuertes. Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE- Lab. De Termodinámica, Zacatenco, México, D.F.

Macías S.R., Avendaño G. J., García S.F., Thermodynamic Model for Aqueous Electrolyte Solutions with Partial ionization. Industrial & Engineering Chemistry Research

Bibliografía

Meissner H.P. and Tester J.W., Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, Vol. 11, No. 1 (1972) 128-133.

Meisner H.P., Kusik C.L., Activity Coefficients of strong Electrolytes in multicomponent Aqueous Solutions. *AIChE Journal* 1997, 18, 294-298.

N.S.S.V. Rajarao et al., Studies on Ion-Solvent interactions of Electrolyte Solutions Part 4: Osmotic coefficients of 2-2 Electrolytes (Sulphates of Transition Metals). *International Journal of Engineering Science and Technology*. Vol 4 No.10 October 2012

Novak, J. P., Matous, J., Pick, J., *Liquid-Liquid Equilibria*, Elsevier, Amsterdam, 1987.

Osorio, W., Giraldo, Ó.H., 2007. Sobre la termodinámica de las soluciones electrolíticas. *Revista de la Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia*, 40, pp. 7-21.

Papaiconomou N., *Thermodynamics Modelling of Industrial Relevant Electrolyte Solutions*, Paris., 2003.

Perry R.L., Massie J.D., Cummings P.T., An analytic model for Aqueous Electrolyte Solutions Based on Fluctuations Solutions Theory. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 39 (1988) 227-266.

Pinho, S., Macedo, E., 1996. Representation of salt solubility in mixed solvents: a comparison of thermodynamic models. *Fluid Phase Equilibria*, 116, pp. 209-216.

Pitzer K. S., Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *The Journal of Physical Chemistry*, 1973, 77, 268-277.

Pitzer K. S., Thermodynamics of Electrolytes. V. Effects of Higher-Order Electrostatic Terms. *Journals of Solutions Chemistry* Vol. 4, No. 3, (1975) 249-265.

Bibliografía

Pitzer K.S. and Mayorga G., Thermodynamics of Electrolytes. II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent. The Journals of Physical Chemistry Vol. 77, No. 19, (1973) 2300-2308.

Pitzer K.; and Kim J. Thermodynamics of Electrolytes IV. Activity and Osmotics Coefficients for mixed Electrolytes. Journal of the American Chemical Society, 1974, 96, 5701-5707.

Planche H. and Renon H., Mean Spherical Approximation Applied to a Simple but Nonprimitive Model of Interaction for Electrolyte Solutions and Polar Substances. J. Phys. Chem. Vol. 85, (1981) 3924-3929.

Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N. and Gómez de Azevedo. Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases. Prentice-Hall Iberia, Madrid, Cap. 9, (2000) 411-469.

R.N. Goldberg. Evaluated Activity and Osmotic Coefficients for Aqueous Solutions : Univalent Compounds of Zinc, Cadmium, and Ethylene Bis (Trimethylammonium) Chloride and Iodine. J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 10, No.1, (1981).

Rasaiah C.J., Computations for Higher Valence Electrolytes in the Restricted Primitive Model. The Journal of Chemical Physics Vol. 56, No. 6, (1972) 3071-3085.

Rasaiah C.J., Equilibrium Properties of Ionic Solutions ; The Primitive Model and its Modifications for Aqueous Solutions of the Alkali Halides at 25°C. The Journal of Chemical Physics Vol. 52, No. 2, (1970) 704-715.

Renon H., Electrolyte Solutions. Fluid Phase Equilibria, Vol. 30, (1986) 181 – 195.

Renon H., Models for Excess Properties of Electrolyte Solutions: Molecular Bases and Classification, Needs and Trends for News Developments. Fluid Phase Equilibria Vol. 116, (1996) 217-224.

Bibliografía

Simon H., Kistenmacher H., Prausnitz J.M., Vortmeyer D., An Equation of for Systems Containing Electrolytes and Nonelectrolytes. Chem, Eng. Process. Vol. 29, (1991) pp. 139-146.

Smith, Van Ness, About., Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, Quinta Edición, 1997.

Stokes R., Robinson R. Ionic Hidration and activity in electrolyte solutions. Journal of the American Chemical Society. 1948, 70,1870-1878.

Thomsen, K., Rasmussen, P., Gani, R., 1996. Correlation and prediction of thermal properties and phase behavior for a class of aqueous electrolyte systems. Chemical Engineering, 51 (14), pp. 3675-3683.

Thomsen, K., 1997. Aqueous electrolytes: model parameters and process simulation. Department of Chemical Engineering. Technical University of Denmark. Ph.D. Thesis. DK-2800 Lyngby, Dinamarca.

V.S. Patwardhan; A. Kumar, A unified approach for prediction of thermodynamic propierties of aqueous mixed-electrolyte solutions. Part I: vapor pressure and heat of vaporization, AIChE Journal., 1986. Vol. 32. Pp. 1419-1427.

Vilaiño, T., Bernard, O. y Simonin J-P.J. Phys. Chem. B, 108, 5763, (2004).

Waisman E. and Lebowitz L.J., Mean Spherical Model Integral Equation for Charged Hard Spheres. I. Method of Solutions. The Journal of Chemical Physics Vol. 56, No. 6, (1972) 3086-3093.

Wilczec-Vera, G. y H. vera, J., The Canadian journal of Chemical Engineering, 81, 70, (2003).

Wilmar O., Oscar H., Sobre la Termodinámica de las Soluciones Electrolíticas, Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, Junio No. 40. 2005.

Bibliografía

Zemaitis J.F. Jr., Clark D.M, Rafal M and Scrivner N.C., Activity Coefficients of Single Strong Electrolytes. Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics. New York, AICHE, 198.

Apéndice A

Apéndice A

En este apartado se muestran las tendencia de los coeficiente de Actividad y los coeficientes Osmóticos, tanto experimentales como los obtenidos con el modelo de G^{ex} propuesto, para los electrolitos en solución utilizados en esté trabajo de Tesis.

Para una mejor apreciación de los resultados obtenidos tanto en la región de dilución infinita como en la región de saturación de la sal, los resultados se presentan en dos tipos de gráficas. Primeramente se presenta una gráfica del $\ln(\gamma)$ vs m y posteriormente $\ln(\gamma)$ vs $\ln(m)$.

Electrolitos tipo 1-1

Tabla A-1. Propiedades de Electrolitos tipo 1-1

	iones	nc	σ_p	Carga	m_{max}	T[K]	P[Bar]	Desviaciones obtenidas	
								DAP (Gama)	DAP (Osma)
<i>KOH</i>	K^+	1	1.33	1	20	298.15	1.013	2.989	1.146
	OH^-	1	1.40	-1					
<i>LiBr</i>	Li^+	1	0.68	1	20	298.15	1.013	4.454	1.563
	Br^-	1	1.96	-1					
NaOH	Na^+	1	6.64	1	29	298.15	1.013	6.719	2.290
	OH^-	1	4.10	-1					

En la Tabla A-1 se muestran las propiedades tomadas en cuenta para el estudio de los electrolitos tipo 1-1, así como las condiciones de presión y temperatura a las que fueron obtenidos los coeficientes de actividad y osmóticos. En dicha tabla también se observa que la desviación absoluta promedio respecto a los valores de coeficiente de actividad la presenta el NaOH con un valor de 6.7194 sin embargo se considera que esta desviación es aceptable. Para el caso del coeficiente osmótico también el NaOH es el electrolito que presenta mayor desviación 2.2895, respecto a los valores experimentales reportados por Hamer & Wu en 1972. Es importante resaltar que la reproducibilidad de estos electrolitos

Apéndice A

del tipo 1-1, se realizó desde la región de dilución infinita hasta a concentraciones del orden de 20 a 30 mol/kg.

La Tabla A-2 muestra los valores experimentales reportados y los obtenidos con el modelo de exceso propuesto, así como las desviaciones absolutas promedio tanto del coeficiente de actividad como del coeficiente osmótico a condiciones de 1 atm. y 25 °C de temperatura.

Tabla A-2. Datos del *KOH* experimentales y obtenidos con el modelo propuesto

Molalidad	Experimentales		Modelo G^{ex} propuesto		DAP	
	γ_{\pm}	ϕ	γ_{\pm}	Φ	γ_{\pm}	Φ
0.001	0.965	0.988	0.965	0.989	-0.016	-0.046
0.002	0.952	0.984	0.952	0.984	0.003	-0.013
0.005	0.927	0.976	0.928	0.976	-0.076	-0.026
0.010	0.902	0.968	0.903	0.968	-0.118	-0.043
0.020	0.871	0.958	0.873	0.959	-0.167	-0.105
0.050	0.821	0.944	0.824	0.945	-0.317	-0.130
0.100	0.779	0.934	0.783	0.936	-0.524	-0.223
0.200	0.740	0.930	0.745	0.932	-0.674	-0.249
0.300	0.722	0.934	0.727	0.936	-0.751	-0.155
0.400	0.713	0.940	0.719	0.941	-0.842	-0.171
0.500	0.710	0.948	0.716	0.949	-0.826	-0.154
0.600	0.711	0.957	0.716	0.958	-0.731	-0.144
0.700	0.714	0.967	0.719	0.968	-0.703	-0.107
0.800	0.718	0.978	0.724	0.978	-0.800	-0.022
0.900	0.725	0.989	0.730	0.989	-0.689	0.020
1.000	0.733	1.000	0.738	0.999	-0.616	0.031
1.200	0.752	1.023	0.756	1.022	-0.491	0.081
1.400	0.774	1.047	0.777	1.045	-0.431	0.160
1.600	0.800	1.072	0.802	1.069	-0.243	0.282
1.800	0.828	1.097	0.829	1.093	-0.148	0.364
2.000	0.860	1.123	0.859	1.117	0.114	0.504
2.500	0.950	1.189	0.944	1.179	0.614	0.817
3.000	1.058	1.256	1.045	1.243	1.246	1.066
3.500	1.184	1.324	1.162	1.307	1.832	1.262
4.000	1.331	1.393	1.299	1.373	2.416	1.405
4.500	1.501	1.463	1.457	1.441	2.910	1.493
5.000	1.697	1.533	1.641	1.511	3.274	1.460
5.500	1.923	1.604	1.856	1.582	3.496	1.374
6.000	2.180	1.675	2.106	1.655	3.405	1.176
7.000	2.820	1.817	2.740	1.808	2.825	0.492
8.000	3.650	1.957	3.612	1.968	1.051	-0.569
9.000	4.730	2.095	4.803	2.133	-1.546	-1.797

Apéndice A

Tabla A-2. Datos del *KOH* experimentales y obtenidos con el modelo propuesto

Molalidad	Experimentales		Modelo G^{ex} propuesto		DAP	
	γ_{\pm}	ϕ	γ_{\pm}	Φ	γ_{\pm}	Φ
10.000	6.110	2.229	6.404	2.296	-4.812	-3.010
11.000	7.860	2.357	8.485	2.451	-7.949	-3.985
12.000	10.000	2.480	11.066	2.589	-10.664	-4.410
13.000	12.700	2.594	14.102	2.706	-11.037	-4.301
14.000	16.000	2.700	17.484	2.797	-9.276	-3.590
15.000	19.900	2.796	21.076	2.864	-5.912	-2.431
16.000	24.300	2.880	24.740	2.909	-1.812	-1.015
17.000	29.300	2.952	28.359	2.936	3.212	0.542
18.000	34.900	3.009	31.841	2.948	8.763	2.037
19.000	40.600	3.052	35.127	2.948	13.481	3.425
20.000	46.400	3.079	38.175	2.938	17.726	4.585
Desviación Absoluta Promedio =					2.989	1.146

Derivado de los valores reportados en la Tabla anterior, en la figura A-1 se observa de manera muy clara que la contribución de largo alcance representada por el modelo MSA reproduce bastante bien el comportamiento de los valores experimentales en la región de dilución infinita, para la zona de transición las tres contribuciones están muy cercanas al comportamiento de los datos experimentales, ya para la región de saturación tanto la contribución de corto alcance y la de largo alcance tienen una desviación importante, sin embargo la contribución de solvatación sigue la tendencia de los valores reportados por Hamer & Wu, finalmente la contribución integral de las contribuciones dan como resultado una reproducibilidad bastante aceptable como se puede apreciar en la gráfica de la figura en prácticamente todo el espectro de concentración, notándose solo una pequeña desviación de la región de saturación de la sal (19 – 20 kg/mol).

Apéndice A

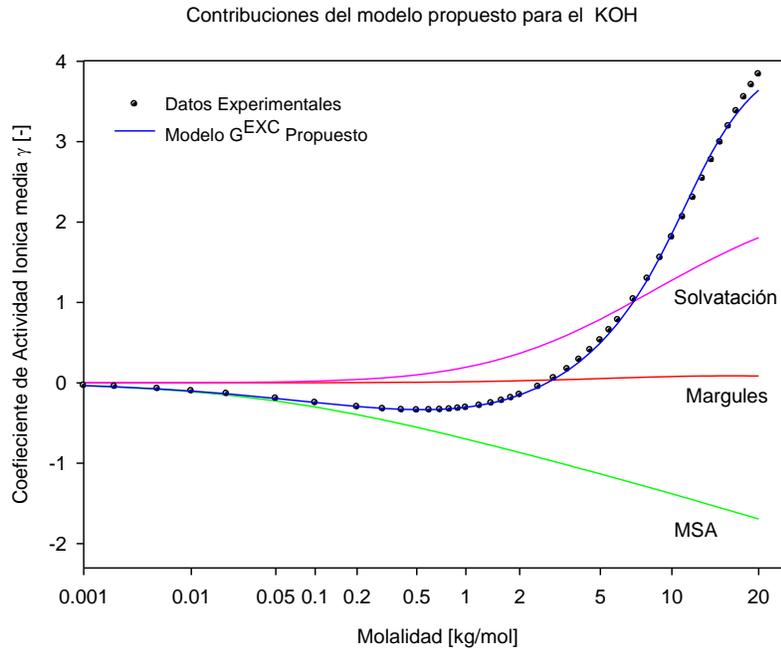


Figura A-1 Contribución del Modelo para el Coeficiente de Actividad iónico del KOH a 25°C y 1 atm.

La figura A-2 nos muestra que las contribuciones que conforman el modelo propuesto, representan en buena manera el comportamiento de los valores de coeficientes osmóticos sobre todo en la región de dilución infinita desde 0.001 hasta 0.02 molal, aunado a esto se puede observar que a medida que se entra a la zona de transición la contribución MSA presenta una desviación importante, sin embargo tanto la contribución de Margules como la de solvatación mantienen una sola una ligera desviación respecto a los valores experimentales, ya para la región de saturación de la sal la contribución más representativa es la del modelo de solvatación, todas estas aportaciones de los diferentes modelos se ven reflejadas en conjunto en la magnífica reproducción de los valores reportados por Hamer & Wu. Por lo que podemos afirmar que para este electrolito el modelo propuesto cumple de manera cabal su cometido.

Apéndice A

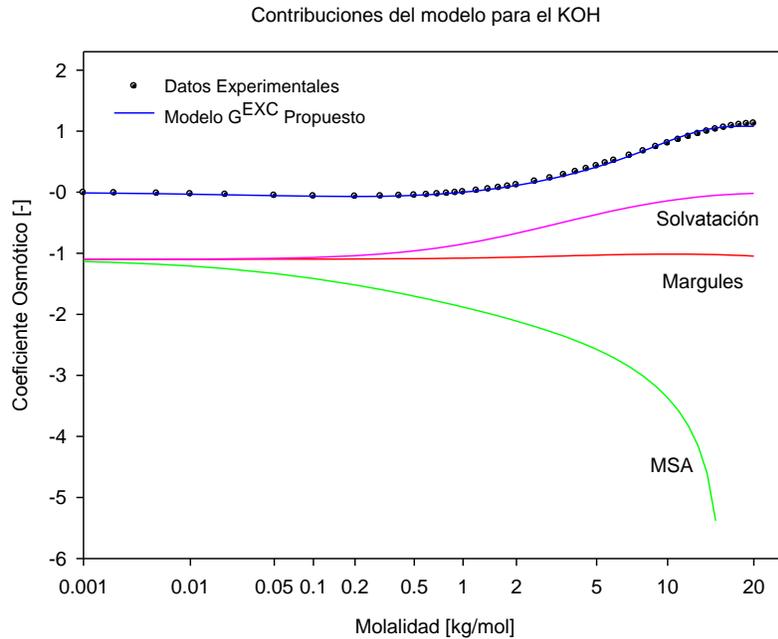


Figura A-2. Contribución del Modelo para el Coeficiente Osmótico del KOH a 25°C y 1 atm.

Para el electrolito LiBr en solución acuosa, los valores obtenidos con el modelo de exceso, como los reportados en la literatura son mostrados en la tabla A-3, además de mostrarse en la misma tabla las desviaciones absolutas promedio de cada una de las concentraciones tabuladas.

Tabla A-2. Datos del *LiBr* experimentales y obtenidos con el modelo propuesto

Molalidad	Experimentales		Modelo G ^{ex} propuesto		DAP	
	γ_{\pm}	ϕ	γ_{\pm}	Φ	γ_{\pm}	Φ
0.001	0.965	0.989	0.965	0.989	-0.037	0.045
0.002	0.952	0.984	0.952	0.984	-0.038	-0.033
0.010	0.905	0.970	0.905	0.969	0.026	0.069
0.020	0.877	0.961	0.876	0.961	0.164	0.030
0.050	0.832	0.950	0.830	0.949	0.207	0.100
0.100	0.797	0.944	0.795	0.943	0.278	0.102
0.200	0.767	0.944	0.765	0.945	0.207	-0.095
0.300	0.755	0.951	0.756	0.953	-0.114	-0.235
0.400	0.752	0.960	0.755	0.964	-0.428	-0.455
0.500	0.754	0.970	0.759	0.977	-0.768	-0.724
0.600	0.759	0.982	0.768	0.991	-1.171	-0.879
0.700	0.767	0.994	0.779	1.005	-1.513	-1.095
0.800	0.778	1.007	0.791	1.020	-1.722	-1.250
0.900	0.789	1.021	0.806	1.035	-2.146	-1.334

Apéndice A

Tabla A-2. Datos del *LiBr* experimentales y obtenidos con el modelo propuesto

Molalidad	Experimentales		Modelo G^{ex} propuesto		DAP	
	γ_{\pm}	ϕ	γ_{\pm}	Φ	γ_{\pm}	Φ
1.000	0.803	1.035	0.822	1.050	-2.364	-1.441
1.200	0.834	1.064	0.858	1.081	-2.885	-1.604
1.400	0.871	1.095	0.899	1.113	-3.205	-1.620
1.600	0.913	1.127	0.944	1.145	-3.417	-1.578
1.800	0.960	1.160	0.994	1.177	-3.522	-1.476
2.000	1.012	1.195	1.048	1.210	-3.536	-1.230
3.000	1.389	1.377	1.389	1.376	-0.032	0.077
3.500	1.598	1.473	1.614	1.462	-0.993	0.781
4.000	1.891	1.572	1.884	1.549	0.366	1.450
4.500	2.252	1.674	2.211	1.640	1.821	2.056
5.000	2.696	1.777	2.609	1.733	3.226	2.464
5.500	3.242	1.883	3.097	1.831	4.459	2.775
6.000	3.915	1.990	3.702	1.933	5.441	2.872
7.000	5.778	2.210	5.411	2.153	6.357	2.563
8.000	8.651	2.437	8.187	2.399	5.360	1.546
9.000	13.100	2.670	12.848	2.672	1.926	-0.065
10.000	20.010	2.905	20.756	2.963	-3.727	-2.006
11.000	30.630	3.138	33.805	3.254	-10.370	-3.703
12.000	46.660	3.364	53.826	3.517	-15.357	-4.541
13.000	70.160	3.574	81.599	3.729	-16.304	-4.325
14.000	103.100	3.761	116.424	3.882	-12.924	-3.227
15.000	147.000	3.920	156.591	3.983	-6.525	-1.609
16.000	201.000	4.040	200.109	4.041	0.443	-0.018
17.000	264.000	4.130	245.178	4.066	7.129	1.559
18.000	332.000	4.180	290.359	4.066	12.542	2.719
19.000	404.000	4.200	334.589	4.050	17.181	3.583
20.000	486.000	4.220	377.123	4.020	22.403	4.736
Desviación Absoluta Promedio =					4.454	1.563

En la figura A-3 se observa de manera gráfica el comportamiento del *LiBr* en solución acuosa, en dicha figura podemos observar que las tres contribuciones que conforman el modelo de exceso tienen buena reproducibilidad respecto a los datos experimentales desde la región de dilución infinita hasta la zona de transición, ya en la región saturada el modelo que mejor representa los valores reportados por Hamer & Wu es el de Solvatación. Integralmente se observa que la contribución de los modelos da como consecuencia una

Apéndice A

reproducibilidad bastante aceptable del modelo de exceso para este electrolito en casi todo el espectro de concentraciones, sin embargo es importante resaltar las pequeñas desviaciones que se presentan sobre todo en la región de saturación de la sal aproximadamente entre 18 y 20 kg/mol de concentración.

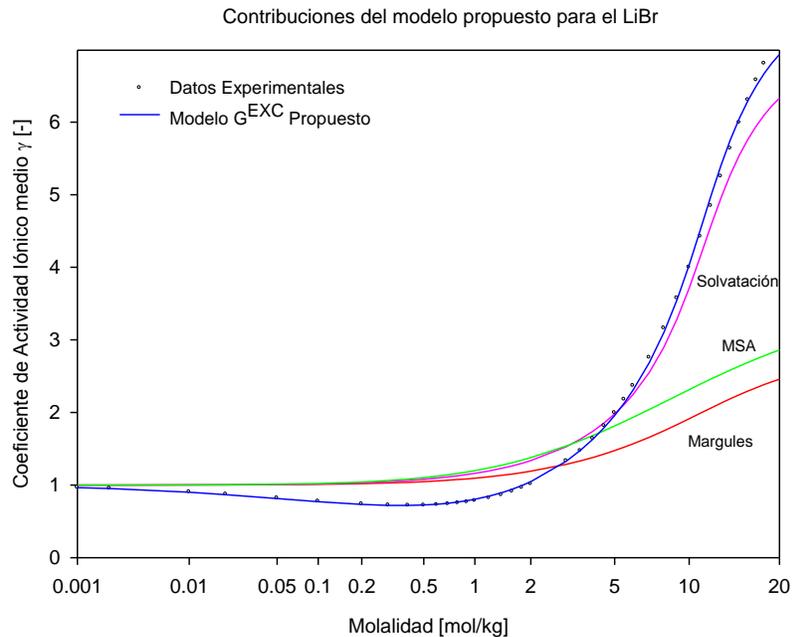


Figura A-3. Contribución del Modelo para el Coeficiente de Actividad iónico del LiBr a 25°C y 1 atm.

Para el caso de los coeficientes osmóticos, el comportamiento de los valores obtenidos vía el uso del modelo de exceso propuesto respecto a los valores publicados por Hamer & Wu en 1979, se muestra en la Figura A-4. En dicha figura se observa que el mayor acercamiento a los datos experimentales de los diferentes modelos se presenta desde la región de dilución infinita hasta la zona de transición, pasando esta zona, el modelo de Margules que representa las contribuciones de corto alcance es el que mejor se ajusta al comportamiento experimental, en tanto las dos restantes contribuciones presentan una ligera tendencia a desviarse, este comportamiento se da principalmente en el modelo MSA el cual representa las interacciones de corto alcance.

Apéndice A

Contribuciones para el modelo propuesto para el LiBr

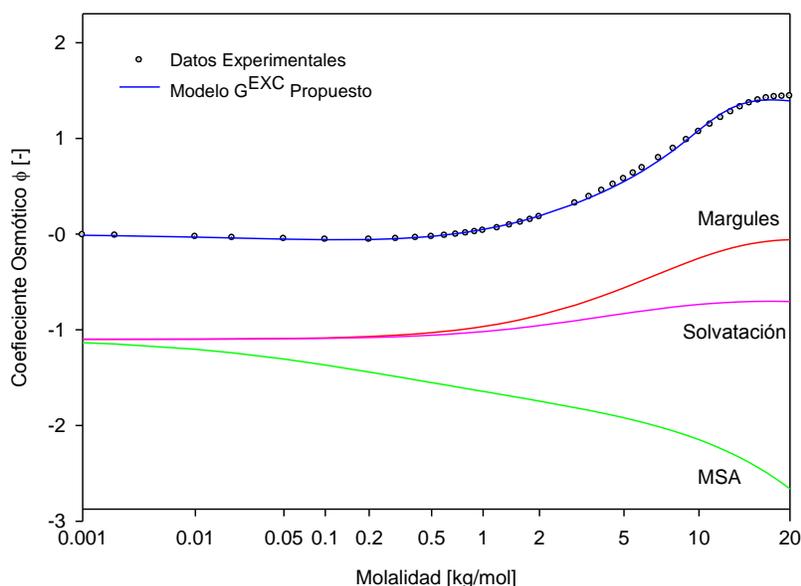


Figura A-4. Contribución del Modelo para el Coeficiente Osmótico del LiBr a 25°C y 1 atm.

Para la última solución electrolítica considerada en este estudio, NaOH en solución acuosa se consideraron los datos publicado por Hamler & Wu en 1979, los cuales se encuentran en un rango desde 0.001 hasta 29.0 kg/mol, lo cual permite validar al modelo de exceso desde la región de dilución infinita hasta la región de saturación de la sal para la cual, como ya se mencionó se tienen valores hasta 29.0 molal. En la Tabla se muestran también los valores de las desviaciones absolutas promedio para cada una de las propiedades termodinámicas modeladas así como la desviación promedio total.

Tabla A-3. Datos del NaOH experimentales y obtenidos con el modelo propuesto

Molalidad	Experimentales		Modelo G ^{ex} propuesto		DAP	
	γ_{\pm}	ϕ	γ_{\pm}	Φ	γ_{\pm}	Φ
0.001	0.965	0.988	0.965	0.988	-0.005	-0.040
0.002	0.952	0.984	0.952	0.984	0.026	-0.001
0.005	0.927	0.976	0.927	0.976	-0.020	0.003
0.010	0.902	0.968	0.902	0.968	-0.007	0.015
0.020	0.970	0.958	0.871	0.958	10.258	0.012
0.050	0.819	0.943	0.819	0.942	0.005	0.065
0.100	0.775	0.931	0.774	0.930	0.098	0.066
0.200	0.731	0.924	0.728	0.921	0.377	0.332

Apéndice A

Tabla A-3. Datos del *NaOH* experimentales y obtenidos con el modelo propuesto

Molalidad	Experimentales		Modelo G^{ex} propuesto		DAP	
	γ_{\pm}	ϕ	γ_{\pm}	Φ	γ_{\pm}	Φ
0.300	0.708	0.923	0.703	0.919	0.694	0.493
0.400	0.694	0.925	0.687	0.919	0.977	0.641
0.500	0.685	0.928	0.677	0.922	1.215	0.705
0.600	0.679	0.932	0.669	0.925	1.382	0.751
0.700	0.676	0.937	0.665	0.929	1.625	0.815
0.800	0.674	0.943	0.662	0.934	1.743	0.919
0.900	0.673	0.948	0.661	0.939	1.792	0.866
1.000	0.674	0.954	0.661	0.946	1.959	0.876
1.200	0.678	0.967	0.663	0.958	2.168	0.901
1.400	0.684	0.980	0.669	0.972	2.230	0.823
1.600	0.692	0.994	0.677	0.986	2.234	0.766
1.800	0.702	1.008	0.686	1.002	2.235	0.641
2.000	0.714	1.023	0.698	1.017	2.262	0.557
2.500	0.749	1.062	0.734	1.059	2.059	0.268
3.000	0.794	1.105	0.779	1.104	1.939	0.068
3.500	0.847	1.151	0.833	1.153	1.644	-0.132
4.000	0.911	1.200	0.898	1.204	1.447	-0.335
4.500	0.987	1.253	0.974	1.259	1.298	-0.471
5.000	1.076	1.310	1.064	1.317	1.111	-0.560
5.500	1.181	1.370	1.169	1.379	0.949	-0.693
6.000	1.302	1.434	1.294	1.446	0.582	-0.806
7.000	1.609	1.568	1.616	1.589	-0.433	-1.384
8.000	2.018	1.710	2.068	1.749	-2.480	-2.308
9.000	2.559	1.855	2.703	1.922	-5.621	-3.601
10.000	3.258	1.999	3.579	2.099	-9.839	-5.037
11.000	4.145	2.138	4.740	2.272	-14.36	-6.280
12.000	5.241	2.268	6.193	2.427	-18.172	-7.030
13.000	6.556	2.386	7.889	2.556	-20.329	-7.121
14.000	8.083	2.489	9.735	2.654	-20.436	-6.617
15.000	9.796	2.575	11.627	2.722	-18.689	-5.696
16.000	11.650	2.645	13.473	2.764	-15.644	-4.483
17.000	13.600	2.697	15.201	2.784	-11.800	-3.231
18.000	15.570	2.735	16.782	2.788	-7.783	-1.935
19.000	17.520	2.758	18.183	2.779	-3.784	-0.755
20.000	19.410	2.771	19.403	2.760	0.0381	0.396
21.000	21.250	2.774	20.445	2.734	3.788	1.439
22.000	23.030	2.772	21.321	2.703	7.423	2.492
23.000	24.780	2.767	22.043	2.668	11.047	3.578
24.000	26.520	2.760	22.626	2.631	14.685	4.692
25.000	28.260	2.752	23.085	2.591	18.313	5.840

Apéndice A

Tabla A-3. Datos del *NaOH* experimentales y obtenidos con el modelo propuesto

Molalidad	Experimentales		Modelo G^{ex} propuesto		DAP	
	γ_{\pm}	ϕ	γ_{\pm}	Φ	γ_{\pm}	Φ
26.000	29.960	2.741	23.434	2.551	21.782	6.931
27.000	31.480	2.725	23.687	2.510	24.755	7.883
28.000	32.570	2.697	23.856	2.469	26.755	8.446
29.000	32.860	2.647	23.952	2.428	27.110	8.261
Desviación Absoluta Promedio =					6.719	2.290

De los valores mostrados en la Tabla A-3 se obtienen las gráficas de las figuras A-5 y A-6 respectivamente, en las cuales se aprecia de manera más clara el comportamiento que presenta cada una de las contribuciones del modelo de exceso con respecto a los valores experimentales. Para este electrolito se tienen valores de concentración hasta 29.0 kg/mol lo que permite validar el modelo a altas concentraciones.

En la gráfica de la figura A-5 se muestra la tendencia de cada una de las contribuciones del modelo de exceso propuesto, observándose también el grado de reproducibilidad de los tres modelos; para el caso de la contribución de Margules se observa que es la que representa menor desviación sobre todo desde la región de dilución infinita hasta la zona de transición de la sal (aproximadamente de 0.001 a 8 molal), ya en la región de saturación la desviación se incrementa de manera importante ; para el caso de las contribuciones de Solvatación y MSA respectivamente, se ve en la figura A-5 que tienen un comportamiento bastante similar una de otra, representando de manera muy aceptable la región desde 0.001 hasta 5.0 molal, de ahí y hasta la zona de saturación de 29.0 molal la desviación se incrementa de manera muy importante respecto a los valores experimentales. Finalmente en la figura A-5 se observa la forma en que la integración de las tres diferentes contribuciones que conforman el modelo de exceso propuesto representan de manera bastante aceptable la tendencia de los valores experimentales en prácticamente todo el espectro de concentraciones, y solo en la región que comprende una alta concentración de la sal se observa una importante desviación del modelo. Finalmente la desviación absoluta promedio total del modelo es del orden de 6.72.

Apéndice A

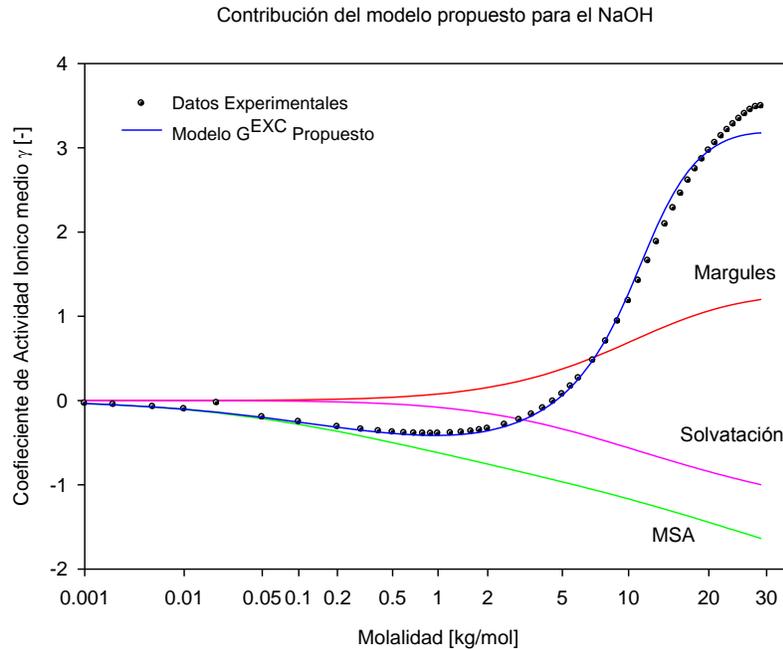


Figura A-5. Contribución del Modelo para el Coeficiente de Actividad iónico del NaOH a 25°C y 1 atm.

En la Figura A-6 se encuentra representado el comportamiento de los valores del coeficiente osmótico en todo el espectro de concentraciones desde 0.001 hasta 29.0 kg/mol reportadas para el hidróxido de sodio en solución acuosa por Hamer & Wu, en esta ocasión y de acuerdo a la figura A-6, el modelo de Margules, es la contribución que representa la menor desviación, además se observa que su comportamiento en todo el barrido de concentraciones es constante desde la región diluida hasta la región concentrada. Respecto a las dos contribuciones restantes, su aportación es importante sobre todo desde la región de dilución infinita 0.001 molal hasta la zona de transición, después de esta región las contribuciones presentan desviaciones considerables respecto a los valores experimentales, sin embargo, con la aportación integral de todas las contribuciones se obtiene una magnífica representación y reproducibilidad de la tendencia experimental en prácticamente todo el espectro de concentraciones presentado, solo teniéndose un ligera desviación en la región de saturación de la sal.

Apéndice A

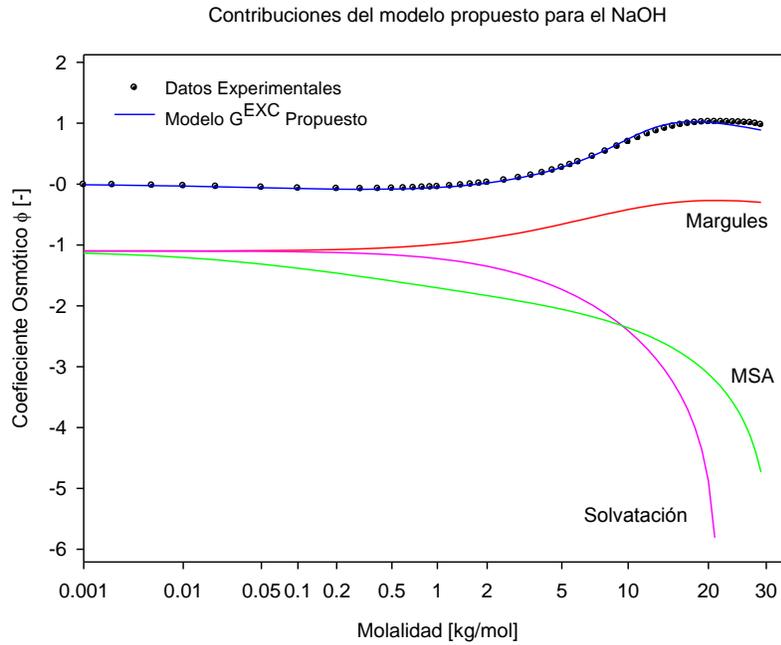


Figura A-6. Contribución del Modelo para el Coeficiente Osmótico del NaOH a 25°C y 1 atm.

Las figuras A-7 a y b muestran el comportamiento de tres de los electrolitos tipo 1-1 utilizados para este estudio.

Apéndice A

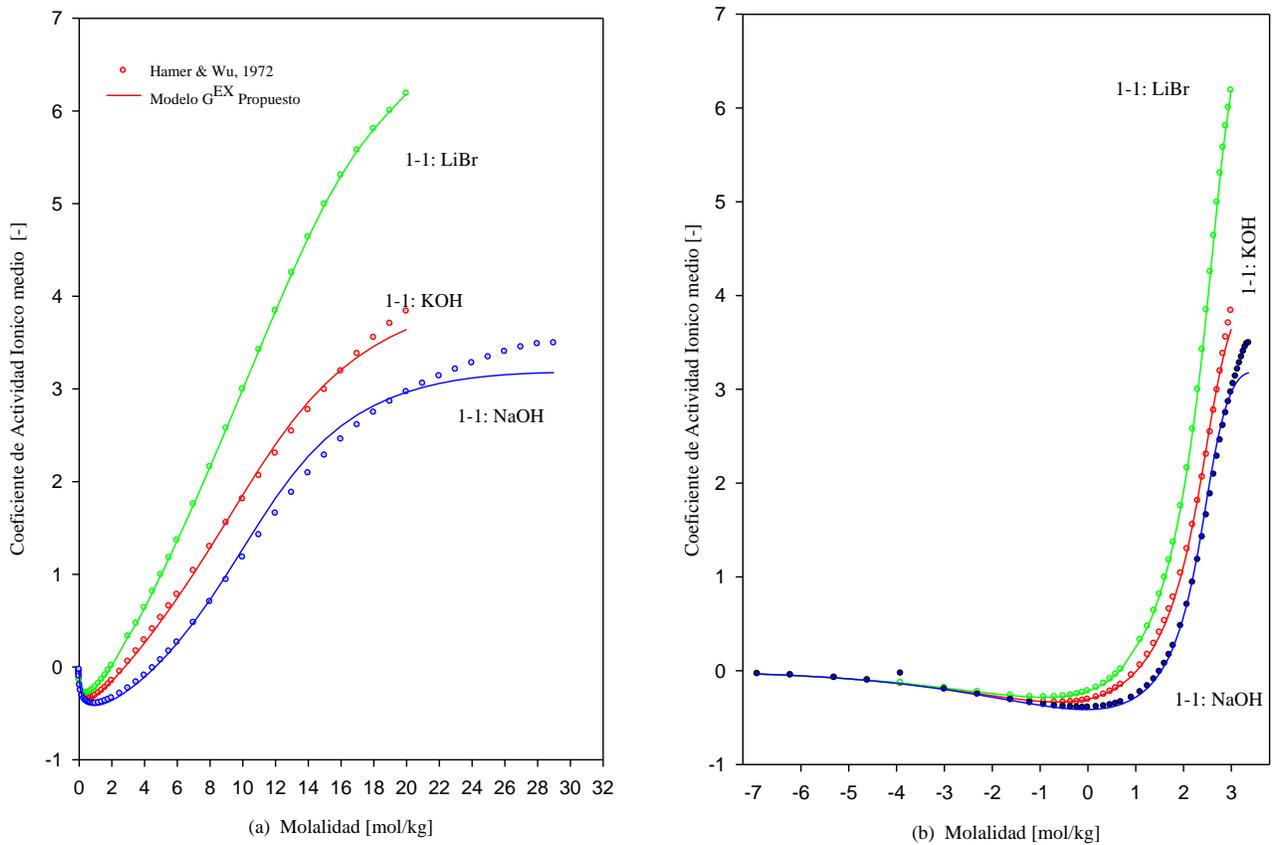


Figura A-7 Correlación del Coeficiente de Actividad iónico medio para tres soluciones electrolíticas a 25°C y 1 atm.

Se muestra que para el LiBr, el modelo representa de muy buena manera a los valores experimentales de los Coeficientes de Actividad Iónicos Medios reportados por Hamer & Wu en 1972, en toda la trayectoria desde la región de dilución infinita hasta la región de saturación de la sal. Para el caso del KOH el modelo falla ligeramente en la región de saturación ($m > 14$ mol/kg). En el caso del NaOH el modelo tiene imprecisiones desde la zona de transición hasta la zona de alta concentración, siendo este muy bueno en su representación en la zona de baja concentración de la sal.

Apéndice A

Por otro lado las tendencias de los Coeficientes Osmóticos para electrolitos del Tipo 1-1 se muestran en las Figuras A-8

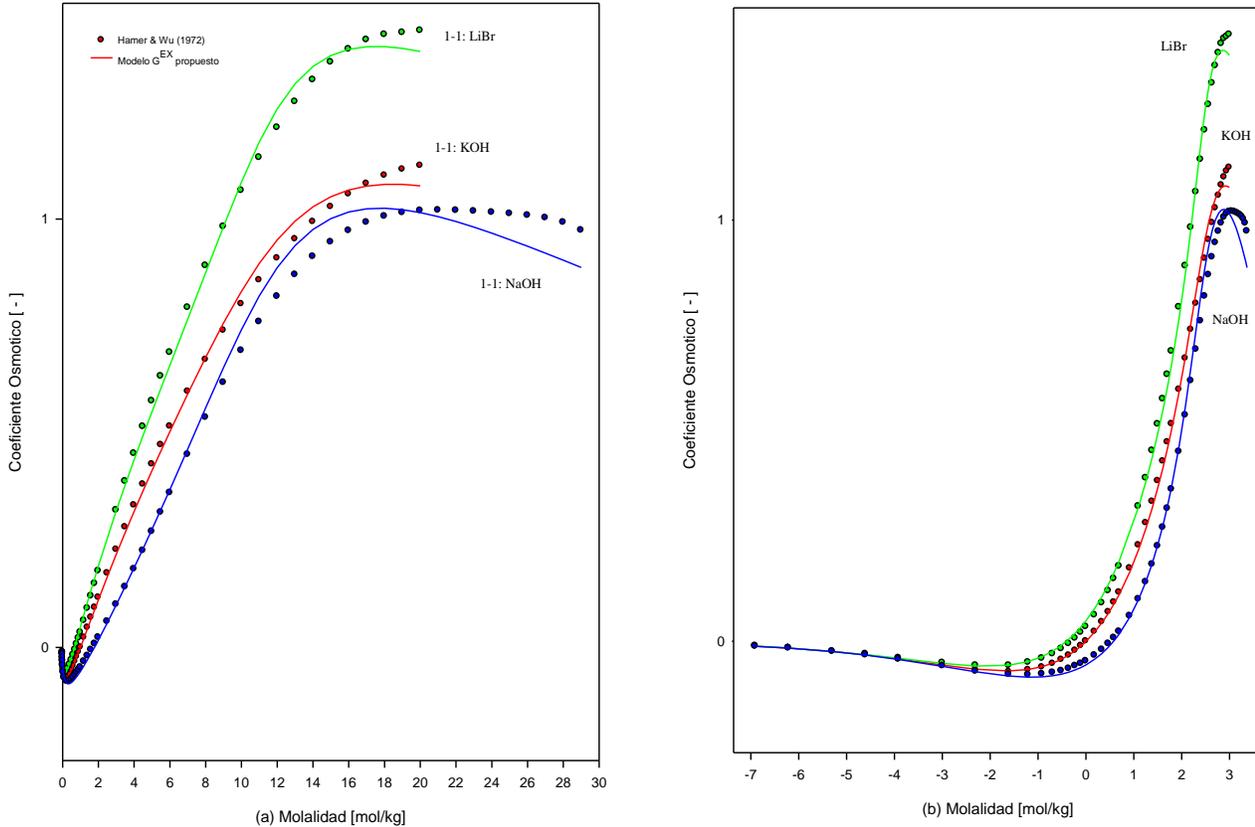


Figura A-8 Correlación del Coeficiente Osmótico para tres soluciones electrolíticas a 25°C y 1 atm.

Para el caso de los coeficientes osmóticos el modelo representa de manera aceptable a las tres soluciones electrolíticas mostradas en la Figura A-8. Desde la región diluida hasta la zona de transición las desviaciones son muy pequeñas, ya en la región de saturación el modelo falla ligeramente, esto se hace más patente principalmente en el comportamiento del hidróxido de sodio en solución acuosa.

Apéndice A

Electrolitos tipo 1-2

Para este trabajo se seleccionaron los electrolitos del tipo 1-2 el sulfato de sodio y cromato de sodio. En la Tabla A-4 se presentan las propiedades de cada uno de estos electrolitos que se emplearon en el modelo de exceso utilizado en este trabajo, así como las desviaciones absolutas promedio tanto para el coeficiente de actividad como para el coeficiente osmótico.

Tabla A-4. Propiedades de Electrolitos tipo 1-2

								Desviaciones obtenidas	
iones	nc	σ_p	Carga	m_{\max}	T[K]	P[Bar]	DAP		
							(Gama)	(Osma)	
Na ₂ SO ₄	Na ⁺	2	1.90	1	4.0	298.1	1.013	3.281	4.322
	SO ₄ ⁻	1	4.45	-2					
Na ₂ CrO ₄	Na ⁺	2	1.90	1	4.0	298.1	1.013	0.343	0.518
	CrO ₄ ⁻	1	2.16	-2					

La molaridad máxima para estos electrolitos es de 4.0 molal, a una temperatura de 25 °C y una presión de 1 atm., datos que fueron publicados por Robinson & Stokes en 1959.

La Tabla A-5 contiene los valores de concentración, coeficientes de actividad y coeficientes osmóticos experimentales desde 0.001 hasta 4.0 molal así como los valores que son obtenidos con el modelo de exceso propuesto en este trabajo.

Los valores de las desviaciones absolutas promedio de cada una de las concentraciones mostradas en la tabla A-5 tanto para el coeficiente de actividad iónico como para el coeficiente osmótico también se muestran, teniéndose una desviación absoluta promedio final de 3.281 y 4.322 para el coeficiente de actividad y el coeficiente osmótico respectivamente.

Apéndice A

Tabla A-5. Datos del Na_2SO_4 experimentales y obtenidos con el modelo propuesto

Molalidad	Experimentales		Modelo G^{ex} propuesto		DAP	
	γ_{\pm}	ϕ	γ_{\pm}	Φ	γ_{\pm}	Φ
0.100	0.454	0.793	0.435	0.777	4.277	2.045
0.200	0.371	0.753	0.354	0.739	4.650	1.848
0.300	0.325	0.725	0.311	0.719	4.433	0.817
0.400	0.294	0.705	0.282	0.706	3.990	-0.192
0.500	0.270	0.690	0.262	0.698	3.069	-1.089
0.600	0.252	0.678	0.246	0.691	2.436	-1.925
0.700	0.237	0.667	0.233	0.686	1.636	-2.872
0.800	0.225	0.658	0.223	0.682	1.075	-3.702
0.900	0.213	0.650	0.214	0.679	-0.307	-4.517
1.000	0.204	0.642	0.206	0.677	-0.962	-5.444
1.200	0.189	0.631	0.193	0.673	-2.268	-6.720
1.400	0.177	0.625	0.183	0.671	-3.488	-7.357
1.600	0.168	0.621	0.175	0.669	-4.070	-7.776
1.800	0.161	0.620	0.168	0.668	-4.221	-7.752
2.000	0.154	0.621	0.162	0.667	-5.019	-7.432
2.500	0.144	0.635	0.149	0.666	-3.848	-4.818
3.000	0.139	0.661	0.140	0.664	-0.842	-0.515
3.500	0.137	0.696	0.133	0.663	3.219	4.717
4.000	0.138	0.740	0.126	0.662	8.528	10.582
Desviación Absoluta Promedio =					3.281	4.322

A continuación se muestran los diferentes comportamientos de las tres diferentes contribuciones Margules, Solvatación y MSA para cada electrolito en solución. También se observa el comportamiento de la integración de las contribuciones y se puede observar de manera más clara la desviación que presentan los resultados obtenidos con respecto a los valores experimentales tomados como referencia.

Para el caso del electrolito Sulfato de sodio en solución acuosa la contribución que mejor representa el comportamiento experimental es el del modelo MSA, el cual desde la zona de dilución infinita hasta el final de la zona de transición la desviación que se tiene es muy pequeña por lo que se puede considerar como aceptable, ya cuando se acerca a la región de saturación el modelo falla ligeramente. Para las dos restantes contribuciones que conforman

Apéndice A

el modelo propuesto la representación es aceptable pero solo en la región de dilución infinita, ya que a medida que se acerca por la zona de transición y se llega a la zona saturada aumentan su desviación. Sin embargo al integrar todas las contribuciones involucradas se obtiene una muy buena representación de todos los valores experimentales desde la dilución infinita hasta la región de saturación.

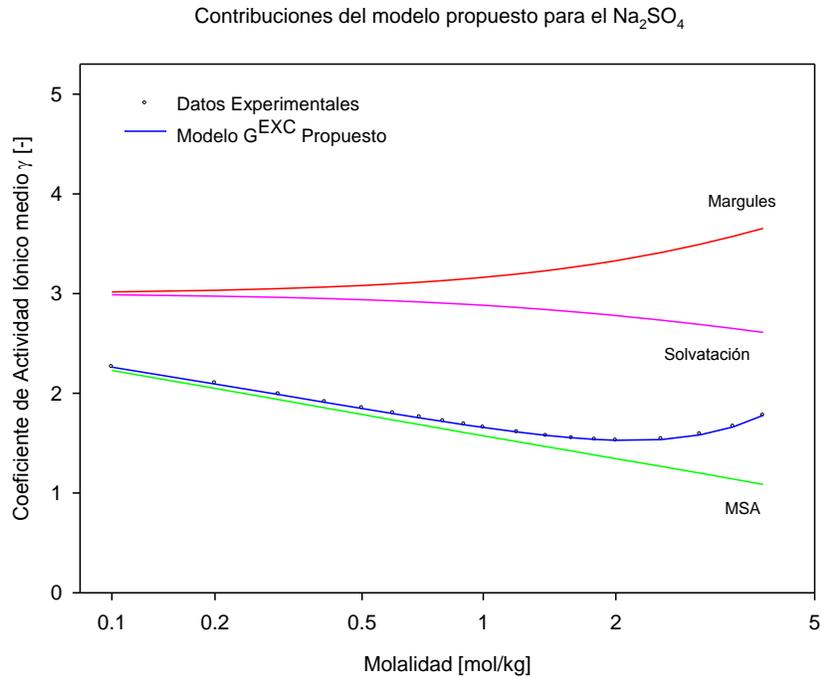


Figura A-9. Contribución del Modelo para el Coeficiente de Actividad iónico del Na_2SO_4 a 25°C y 1 atm.

Para el caso de los coeficientes osmóticos se observa en la Figura A-10 que la contribución más representativa es la del modelo de Margules, con la salvedad de que en la región de dilución infinita la desviación respecto a los valores experimentales reportados por Robinson & Stokes en 1959 es mayor que la presentada en la región de saturación de la sal.

Apéndice A

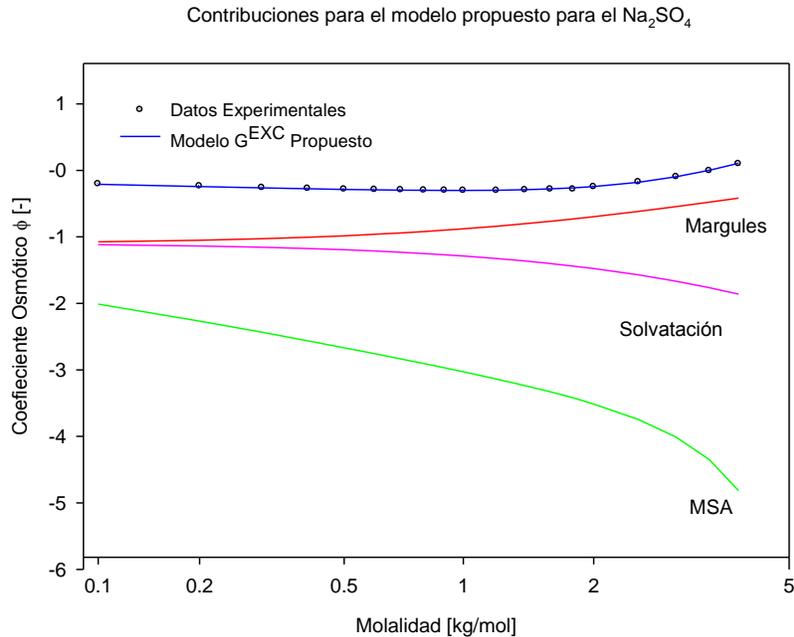


Figura A-10. Contribución del Modelo para el Coeficiente Osmótico del Na_2SO_4 a 25°C y 1 atm

Para el segundo electrolito del tipo 1-2, se muestra el comportamiento de los valores del coeficiente de actividad y osmótico así como los valores de las desviaciones de cada uno de ellos.

Para este electrolito se utilizaron los valores de coeficientes de actividad y coeficientes osmóticos experimentales reportados por Robinson & Stokes, la máxima concentración reportada es de 4.0 molal.

La Tabla A-6 muestra también los valores de coeficientes de actividad y osmóticos obtenidos con el modelo propuesto además de los valores calculados de las desviaciones absolutas promedio de cada uno de los puntos reportados. De los valores de desviaciones absolutas totales se puede determinar que la representación del modelo de exceso propuesto para este electrolito es muy aceptable ya que son del orden de 0.343 y 0.518 para los coeficientes de actividad y osmóticos respectivamente.

Apéndice A

Tabla A-6. Datos del Na_2CrO_4 experimentales y obtenidos con el modelo propuesto

Molalidad	Experimentales		Modelo G^{ex} propuesto		DAP	
	γ_{\pm}	ϕ	γ_{\pm}	Φ	γ_{\pm}	Φ
0.100	0.479	0.814	0.478	0.813	0.226	0.189
0.200	0.407	0.788	0.404	0.784	0.731	0.460
0.300	0.364	0.769	0.363	0.769	0.177	0.006
0.400	0.337	0.759	0.336	0.759	0.289	0.025
0.500	0.317	0.751	0.316	0.752	0.357	-0.092
0.600	0.301	0.747	0.300	0.747	0.272	0.049
0.700	0.289	0.743	0.288	0.743	0.500	-0.020
0.800	0.278	0.740	0.277	0.740	0.302	-0.127
0.900	0.269	0.738	0.269	0.739	0.197	-0.250
1.000	0.261	0.737	0.261	0.739	-0.052	-0.374
1.200	0.249	0.737	0.249	0.742	-0.245	-0.720
1.400	0.240	0.743	0.241	0.748	-0.541	-0.705
1.600	0.234	0.751	0.236	0.757	-0.627	-0.849
1.800	0.231	0.751	0.232	0.769	-0.293	-2.483
2.000	0.229	0.780	0.229	0.785	-0.283	-0.645
2.500	0.232	0.838	0.231	0.837	0.282	0.099
3.000	0.244	0.905	0.242	0.909	0.736	-0.475
3.500	0.263	0.992	0.263	1.002	0.058	-0.988
4.000	0.294	1.100	0.295	1.114	-0.343	-1.294
Desviación Absoluta Promedio =					0.343	0.518

En la Figura A-11 se observan las aportaciones de cada una de las contribuciones que integran el modelo de energía en exceso. En dicha figura se aprecia que la contribución del modelo MSA es la que presenta menor desviación respecto a los datos experimentales en casi todo el barrido de concentraciones desde la región de dilución infinita y a través de toda la zona de transición ya en la región de saturación el modelo falla. Respecto a las dos contribuciones restantes se aprecia una desviación considerable, sin embargo la integración de las tres dan como resultado que los valores del coeficiente de actividad representen de manera excelente a los valores reportados.

Apéndice A

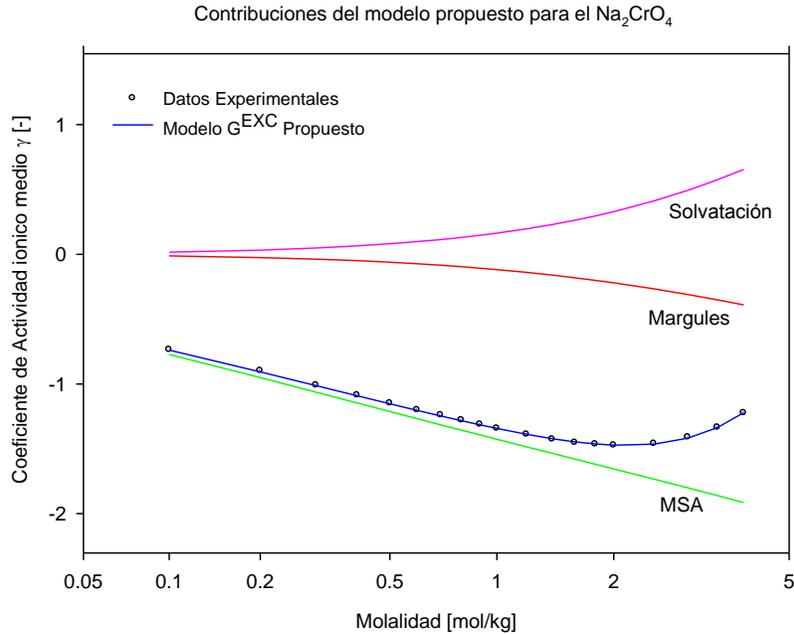


Figura A-11. Contribución del Modelo para el Coeficiente de Actividad iónico del Na_2CrO_4 a 25°C y 1 atm

En la Figura A-12 se observan las aportaciones de cada modelo a través de todo el espectro de concentraciones. El modelo MSA es la contribución que presenta mayor discrepancia, pero al combinar cada una de las contribuciones (Solvatación, Margules y MSA) se obtiene una representación muy buena de los datos experimentales reportados por Robinson & Stokes. Los valores de desviación absoluta promedio que presentan este electrolito es de 0.518 lo cual es indicativo de unos resultados muy buenos, esta desviación tan pequeña permite asegurar y validar la funcionalidad del modelo de exceso propuesto a bajas y medianas concentraciones, a condiciones de 25°C de temperatura y 1 atm. de presión. De la Figura podemos observar que los valores de los coeficientes osmóticos están dentro del rango de 0.8 a 1.

Apéndice A

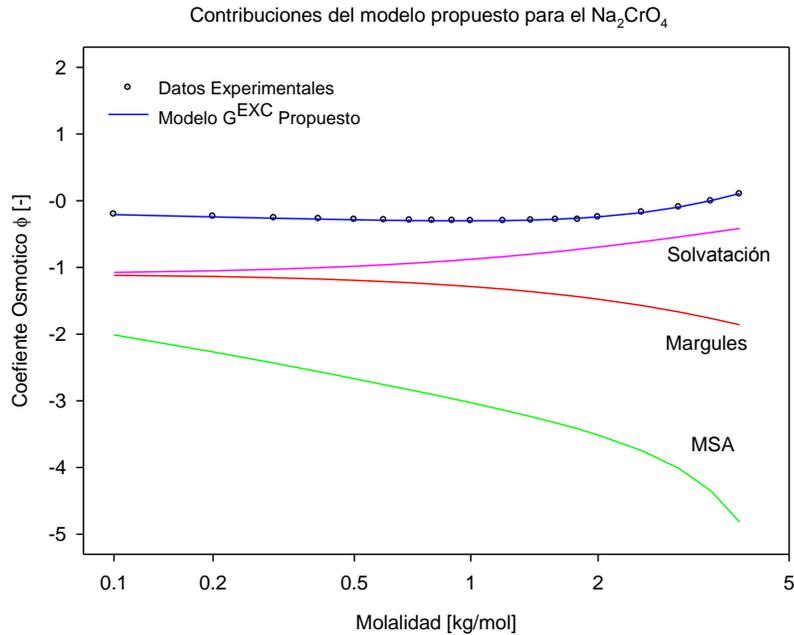


Figura A-12. Contribución del Modelo para el Coeficiente Osmótico del Na_2CrO_4 a 25°C y 1 atm

En las gráficas de la Figura A-13 se observa el comportamiento del coeficiente de actividad de ambos electrolitos

Para los electrolitos del tipo 1-2, se obtienen resultados muy buenos con el modelo propuesto, sobre todo para el Na_2CrO_4 desde la zona de baja concentración hasta la de alta concentración. Para el Na_2SO_4 el modelo presenta imprecisiones en la región de transición infinita y en la región de saturación, sin embargo en la región de dilución infinita el modelo representa muy bien el comportamiento de los valores experimentales.

Para el caso del Cromato de sodio, el modelo reproduce de manera muy aceptable los valores de los coeficientes de actividad y osmóticos desde la región de dilución infinita hasta la región de saturación.

Apéndice A

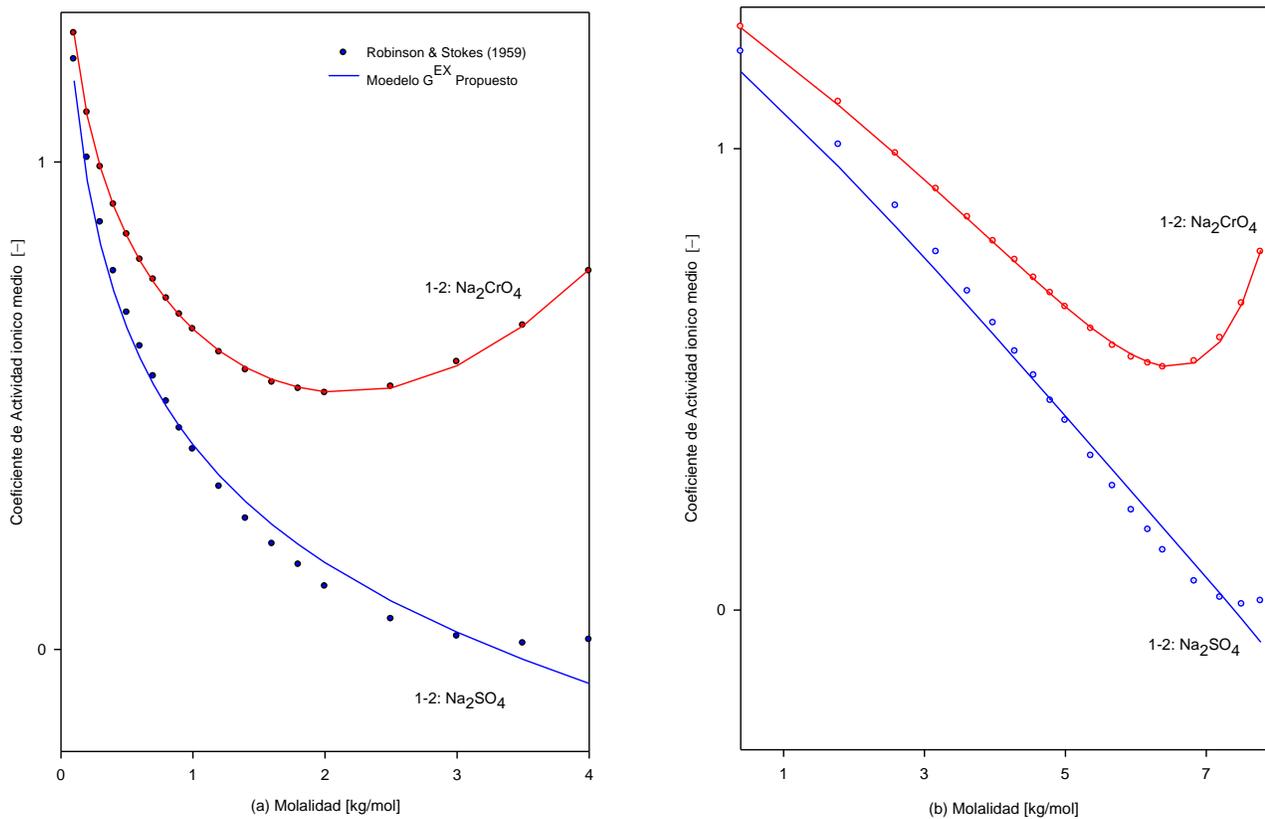


Figura A-13 Correlación del Coeficiente de Actividad iónico medio para dos soluciones electrolíticas a 25°C y 1 atm.

Para este tipo de electrolitos el modelo falla de manera considerable en la predicción de los Coeficientes osmóticos en prácticamente toda la trayectoria de los valores experimentales del Na_2SO_4 . En la gráfica se observa que solo en una pequeña región de dilución infinita el modelo representa bien a los valores experimentales.

En el caso de la representación del electrolito Na_2CrO_4 los valores que se obtienen del modelo son bastante aceptables sobre todo en la región de dilución infinita y la región de saturación de la sal, y solo presenta ligeras desviaciones en la zona de transición.

Apéndice A

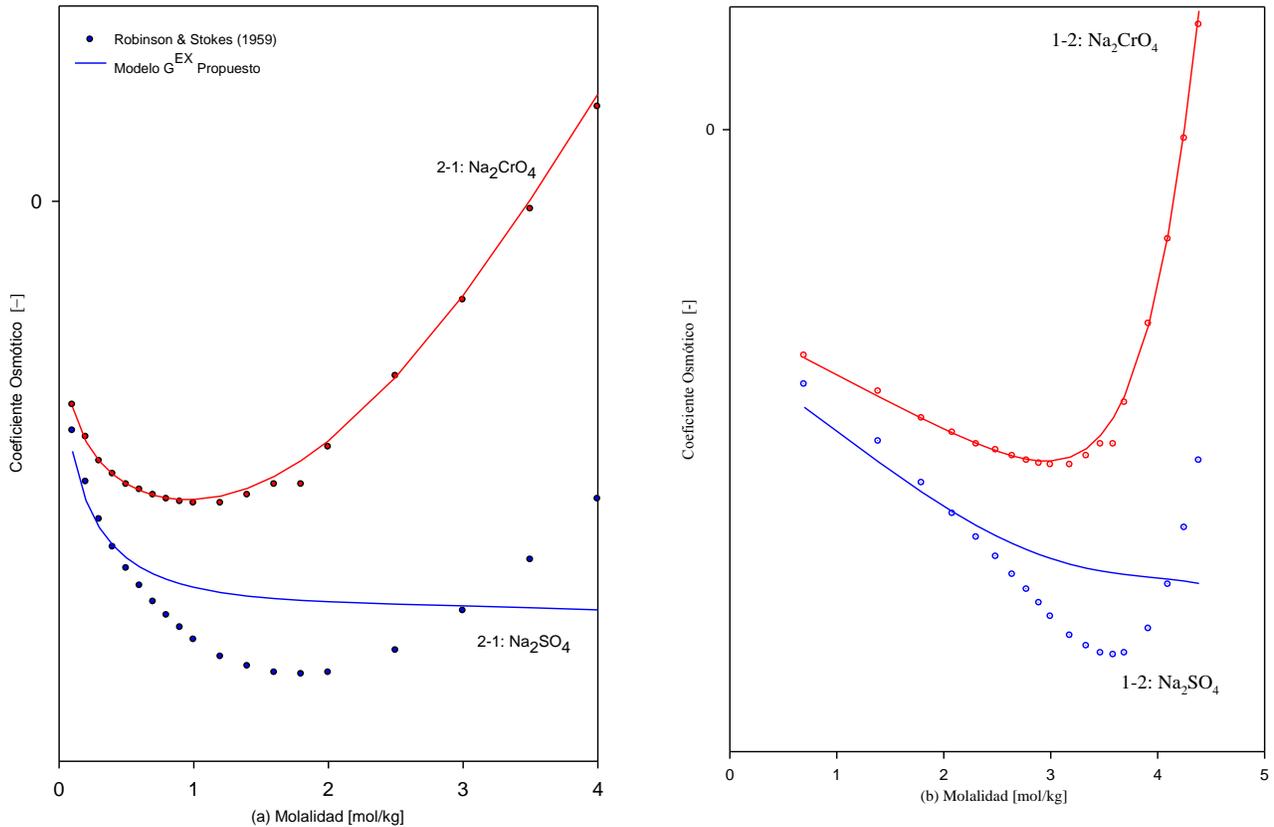


Figura A-14 Correlación del Coeficiente Osmótico para dos soluciones electrolíticas a 25°C y 1 atm.

Electrolitos tipo 2-1

En la Tabla A-7 se muestran los cuatro electrolitos del tipo 2-1 seleccionados para la validación del modelo de exceso propuesto. En dicha Tabla se muestra que la concentración máxima es de 6.0 molal para los cuatro electrolitos, las condiciones a las que fueron obtenidos los datos experimentales son 25 °C de temperatura y 1 atm de presión.

Los valores de las desviaciones absolutas promedio que se obtienen mediante el uso del modelo propuesto se presentan también en el la Tabla A-7, de ahí se observa que la menor desviación respecto al coeficiente de actividad la presenta el nitrato de calcio con 0.588 y la mayor la presenta el cloruro de zinc con una desviación de 2.728. Para el caso del

Apéndice A

coeficiente osmótico la menor desviación la tiene el cloruro de calcio con 0.628 y la mayor el cloruro de zinc con 2.757.

Tabla A-7. Propiedades de Electrolitos tipo 2-1

								Desviaciones obtenidas	
								DAP	DAP
								(Gama)	(Osma)
	iones	nc	σ_p	Carga	m_{\max}	T[K]	P[Bar]		
CaCl ₂	Ca ⁺	1	0.99	2	6.0	298.15	1.013	0.844	0.628
	Cl ₂ ⁻	2	3.65	-1					
Ca(NO ₃) ₂	Ca ⁺	1	0.99	2	6.0	298.15	1.013	0.588	0.849
	NO ₃ ⁻	2	3.89	-1					
ZnCl ₂	Zn ⁺	1	0.74	2	6.0	298.15	1.013	2.728	2.757
	Cl ⁻	2	1.65	-1					
Cu(NO ₃) ₂	Cu ⁺	1	0.72	2	6.0	298.15	1.013	1.159	1.107
	NO ₃ ⁻	2	1.89	-1					

En la Tabla A-8 se muestran los resultados obtenidos con el modelo para el electrolito cloruro de calcio. Se observa todo el espectro de concentraciones desde 0.100 molal hasta 6.0 molal siendo un total de 23 puntos los reportados. La desviación absoluta promedio que se obtiene para el coeficiente de actividad es de 0.844 y de 0.528 para el coeficiente osmótico.

Tabla A-8. Datos del CaCl₂ experimentales y obtenidos con el modelo propuesto

Molalidad	Experimentales		Modelo G ^{ex} propuesto		DAP	
	γ_{\pm}	ϕ	γ_{\pm}	Φ	γ_{\pm}	Φ
0.100	0.518	0.854	0.519	0.852	-0.334	0.260
0.200	0.472	0.862	0.472	0.857	0.029	0.540
0.300	0.455	0.876	0.454	0.874	0.173	0.208
0.400	0.448	0.894	0.449	0.896	-0.159	-0.163
0.500	0.448	0.917	0.449	0.919	-0.433	-0.233
0.600	0.453	0.940	0.456	0.944	-0.576	-0.462
0.700	0.460	0.963	0.465	0.971	-1.001	-0.795

Apéndice A

Tabla A-8. Datos del $CaCl_2$ experimentales y obtenidos con el modelo propuesto

Molalidad	Experimentales		Modelo G^{ex} propuesto		DAP	
	γ_{\pm}	ϕ	γ_{\pm}	Φ	γ_{\pm}	Φ
0.800	0.470	0.988	0.476	0.998	-1.341	-0.997
0.900	0.484	1.017	0.490	1.026	-1.316	-0.865
1.000	0.500	1.046	0.507	1.054	-1.324	-0.804
1.200	0.539	1.107	0.545	1.114	-1.183	-0.585
1.400	0.587	1.171	0.593	1.175	-0.946	-0.333
1.600	0.644	1.237	0.649	1.239	-0.742	-0.135
1.800	0.712	1.305	0.715	1.305	-0.441	0.012
2.000	0.792	1.376	0.793	1.374	-0.145	0.181
2.500	1.063	1.568	1.053	1.557	0.942	0.729
3.000	1.483	1.779	1.443	1.756	2.692	1.292
3.500	2.080	1.981	2.031	1.969	2.357	0.583
4.000	2.930	2.182	2.909	2.190	0.711	-0.375
4.500	4.170	2.383	4.185	2.407	-0.352	-1.018
5.000	5.890	2.574	5.951	2.608	-1.043	-1.321
5.500	8.180	2.743	8.257	2.782	-0.938	-1.421
6.000	11.11	2.891	11.083	2.924	0.245	-1.134
Desviación Absoluta Promedio =					0.844	0.628

Para este electrolito el comportamiento de cada una de las contribuciones que integran el modelo de exceso, es mostrado en la gráfica de la figura A-15. En ella podemos observar que desde la región de dilución infinita hasta la zona de transición, las tres aportaciones tienen una buena aproximación respecto a los valores experimentales reportados por Hamer & Wu en 1972. Se aprecia que a medida que nos acercamos a la región de saturación de la sal el modelo de contribución de corto alcance representado por la expresión de Margules es el que más se acerca a los valores experimentales. Aunque la tendencia de las otras dos contribuciones en esta región es de alejarse de la curva experimental, la integración de todas las contribuciones da como resultado que los valores obtenidos por el modelo se apeguen de manera bastante aceptable al comportamiento de los valores reportados por Hamer. Siendo la desviación absoluta promedio de 0.844 como se muestra en la Tabla A-8. Los valores que se obtiene para este electrolito dan fortaleza a la validación del modelo de exceso propuesto en este trabajo.

Apéndice A

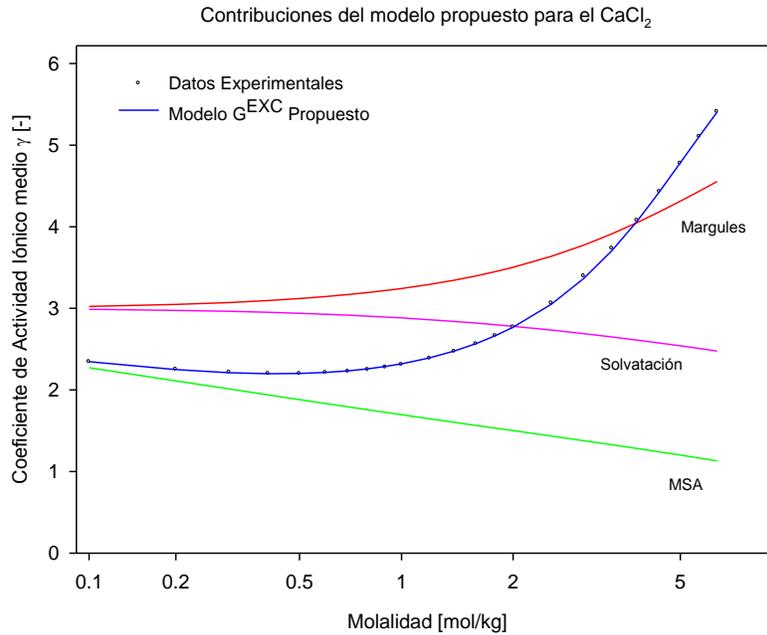


Figura A-15. Contribución del Modelo para el Coeficiente de Actividad iónica del CaCl_2 a 25°C y 1 atm

En la gráfica de la Figura A-16 se aprecia que el modelo de Margules aunque con una ligera pero constante desviación, representa de buena forma el comportamiento de los valores experimentales para el coeficiente osmótico. La contribución aportada por el modelo de solvatación es representativo sobre todo en la región de baja concentración pero a medida de se avanza a la zona de saturación este modelo falla de manera importante. Es notorio que en el caso de la aportación del modelo MSA definitivamente es el que menos representación tiene respecto a los valores reportados por Hamer, sin embargo ya de manera integral todas las aportaciones representan de manera excelente el comportamiento experimental de los coeficientes osmóticos desde la región de dilución infinita hasta la región de saturación de la sol, teniéndose un valor de 0.628 de desviación absoluta promedio, lo que se puede traducir en una muy buena validación para el modelo de exceso utilizado en este estudio.

Apéndice A

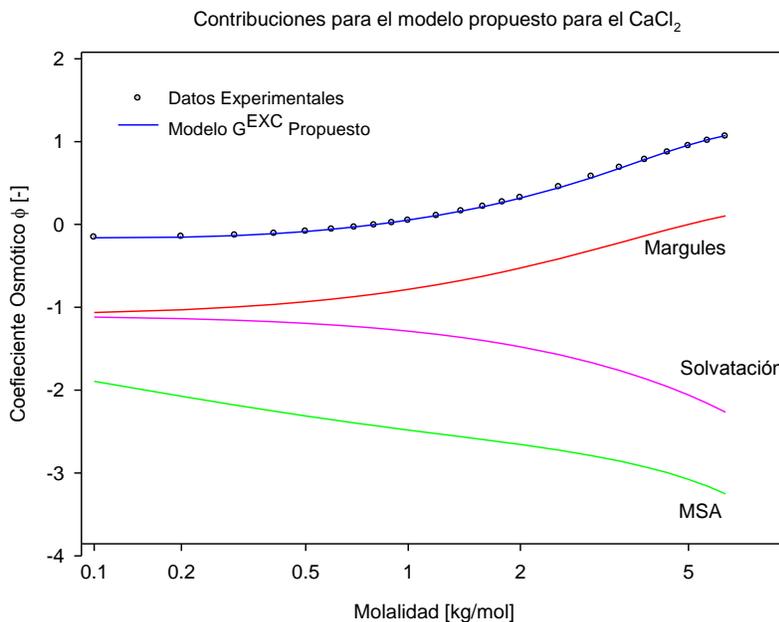


Figura A-16. Contribución del Modelo para el Coeficiente Osmótico del Na_2CrO_4 a 25°C y 1 atm

El segundo electrolito del tipo 2-1 considerado en este estudio es el Cormato de calcio para el cual se muestran en la Tabla A-9 los valores experimentales publicados por Robinson & Stokes en 1959. De igual manera en la misma tabla de muestran los valores de los coeficientes de actividad y los coeficientes osmóticos que se obtienen vía modelo de exceso propuesto de cada uno de los valores de concentración desde 0.1 molal hasta 6.0 molal.

En la Tabla se muestran las desviaciones absolutas promedio calculadas para cada concentración y finalmente se muestra el valor de la desviación absoluta total de cada una de las propiedades termodinámicas modeladas.

Tabla A-9. Datos del $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ experimentales y obtenidos con el modelo propuesto

Molalidad	Experimentales		Modelo G^{ex} propuesto		DAP	
	γ_{\pm}	ϕ	γ_{\pm}	Φ	γ_{\pm}	Φ
0.100	0.488	0.827	0.496	0.829	-1.597	-0.296
0.200	0.429	0.819	0.432	0.815	-0.655	0.473
0.300	0.397	0.818	0.399	0.813	-0.558	0.677
0.400	0.378	0.821	0.379	0.814	-0.255	0.811
0.500	0.365	0.825	0.365	0.819	-0.061	0.775
0.600	0.356	0.831	0.356	0.824	0.149	0.801
0.700	0.349	0.837	0.348	0.831	0.172	0.709

Apéndice A

Tabla A-9. Datos del $Ca(NO_3)_2$ experimentales y obtenidos con el modelo propuesto

Molalidad	Experimentales		Modelo G^{ex} propuesto		DAP		
	γ_{\pm}	ϕ	γ_{\pm}	Φ	γ_{\pm}	Φ	
0.800	0.344	0.843	0.343	0.839	0.218	0.532	
0.900	0.340	0.850	0.339	0.847	0.132	0.409	
1.000	0.338	0.859	0.337	0.855	0.300	0.468	
1.200	0.337	0.879	0.334	0.873	0.757	0.689	
1.400	0.337	0.898	0.335	0.892	0.740	0.668	
1.600	0.339	0.917	0.337	0.912	0.731	0.552	
1.800	0.342	0.934	0.340	0.933	0.554	0.151	
2.000	0.347	0.953	0.345	0.954	0.576	-0.087	
2.500	0.362	1.001	0.362	1.009	0.012	-0.789	
3.000	0.382	1.051	0.385	1.066	-0.645	-1.401	
3.500	0.407	1.103	0.412	1.123	-1.120	-1.813	
4.000	0.438	1.157	0.443	1.179	-1.016	-1.929	
4.500	0.472	1.210	0.476	1.233	-0.917	-1.929	
5.000	0.510	1.263	0.512	1.284	-0.446	-1.646	
5.500	0.551	1.313	0.549	1.329	0.310	-1.265	
6.000	0.596	1.361	0.586	1.370	1.619	-0.664	
Desviación Absoluta Promedio =					0.588	0.849	

En el caso de este electrolito la contribución de cada una de los modelos que conforman el modelo, es mostrada en la gráfica de la Figura A-17. Se observa que la integración de todos ellos da por consecuencia una muy buena representación de los valores experimentales a lo largo de todo el espectro de concentración, teniéndose una desviación absoluta promedio de 0.588.

Para el coeficiente osmótico la tendencia es mostrada en la Gráfica de la Figura A-18. De la misma manera se observa que el modelo arroja valores que representan de muy buena forma el comportamiento experimental, por lo que para este electrolito se considera que el modelo valida aceptablemente los valores arrojados.

Apéndice A

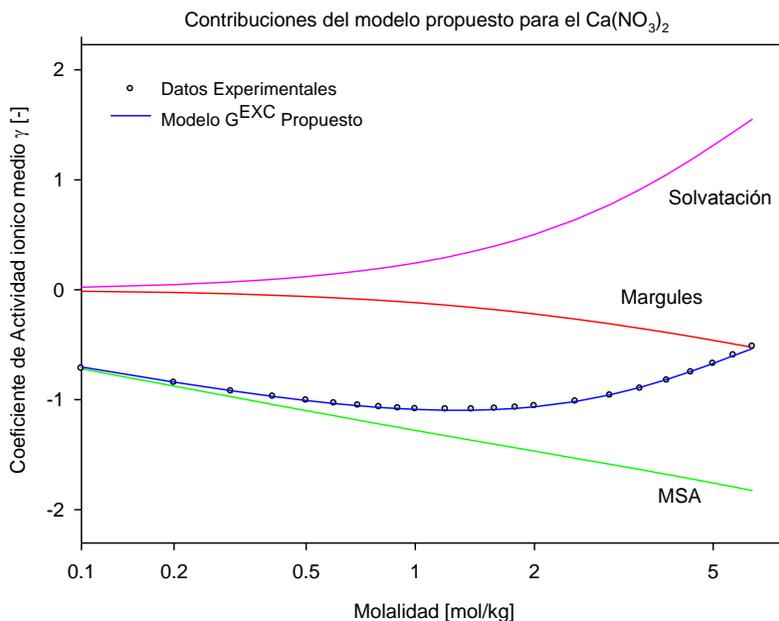


Figura A-17. Contribución del Modelo para el Coeficiente de Actividad iónico del CaCl_2 a 25°C y 1 atm

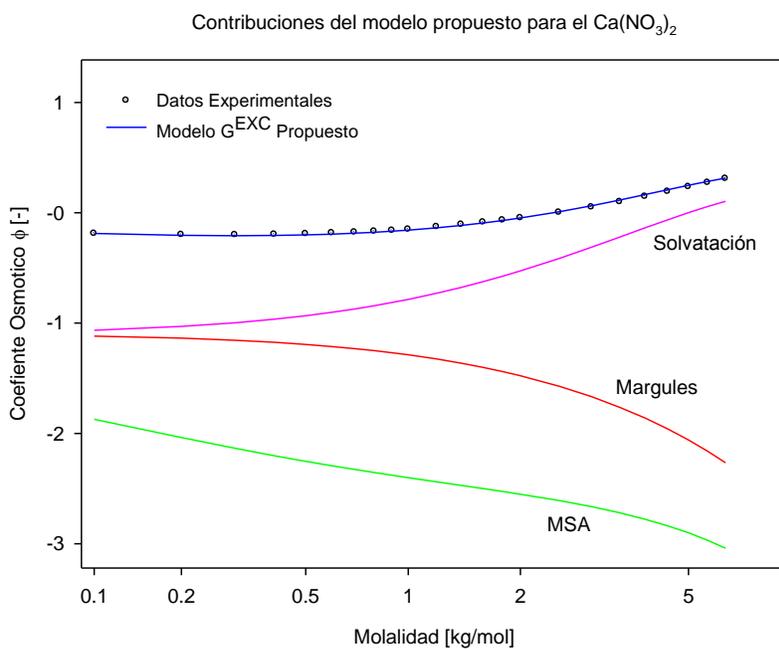


Figura A-18. Contribución del Modelo para el Coeficiente Osmótico del Na_2CrO_4 a 25°C y 1 atm

Otro electrolito que se consideró en este estudio es el Cloruro de zinc. En este caso se tomaron como base los valores reportados por Robinson & Stokes en 1959, los cuales son

Apéndice A

mostrados en la Tabla A-10. Se toman un total de 29 valores de concentración que abarca desde 0.1 hasta 6.0 molal. Los valores de los coeficientes de actividad y coeficientes osmóticos que corresponden a cada una de las concentraciones reportadas obtenidos con el modelo propuesto también son mostrados en la Tabla A-10.

Tabla A-10. Datos del $ZnCl_2$ experimentales y obtenidos con el modelo propuesto

Molalidad	Experimentales		Modelo G^{ex} propuesto		DAP	
	γ_{\pm}	ϕ	γ_{\pm}	Φ	γ_{\pm}	Φ
0.100	0.518	0.847	0.524	0.846	-1.197	0.104
0.200	0.465	0.845	0.459	0.828	1.177	2.055
0.300	0.435	0.842	0.423	0.818	2.673	2.893
0.400	0.413	0.838	0.399	0.811	3.463	3.216
0.500	0.396	0.833	0.380	0.806	3.981	3.197
0.600	0.382	0.829	0.366	0.803	4.273	3.137
0.700	0.371	0.824	0.354	0.801	4.632	2.838
0.800	0.359	0.817	0.344	0.799	4.196	2.194
0.900	0.350	0.810	0.336	0.798	4.118	1.449
1.000	0.341	0.805	0.329	0.798	3.678	0.856
1.200	0.325	0.792	0.317	0.799	2.446	-0.959
1.400	0.311	0.782	0.309	0.803	0.779	-2.721
1.600	0.302	0.781	0.302	0.809	-0.120	-3.583
1.800	0.296	0.785	0.298	0.817	-0.667	-4.025
2.000	0.291	0.792	0.295	0.826	-1.416	-4.292
2.500	0.287	0.820	0.294	0.857	-2.256	-4.461
3.000	0.289	0.858	0.298	0.896	-3.174	-4.408
3.500	0.297	0.903	0.308	0.942	-3.693	-4.261
4.000	0.309	0.955	0.322	0.991	-4.160	-3.760
4.500	0.330	1.022	0.339	1.041	-2.672	-1.881
5.000	0.356	1.091	0.358	1.089	-0.490	0.132
5.500	0.385	1.160	0.378	1.134	1.957	2.287
6.000	0.420	1.229	0.397	1.171	5.517	4.707
Desviación Absoluta Promedio =					2.728	2.757

En la gráfica de la Figura A-19 se observa que la contribución del modelo MSA representa de muy buena forma a los datos experimentales desde la región de dilución infinita hasta la zona de transición, y solo presenta una ligera desviación en la región de saturación de la sal, el modelo de contribución que se muestra mas alejado del comportamiento experimental es

Apéndice A

el de Margules, por su lado el modelo de solvatación tiene una tendencia a disminuir su desviación en la zona de saturación.

Con la integración de las tres contribuciones, el modelo de exceso propuesto tiene una muy buena reproducción de los puntos experimentales, teniéndose una desviación absoluta promedio de 2.73 como se muestra en la Tabla A-9.

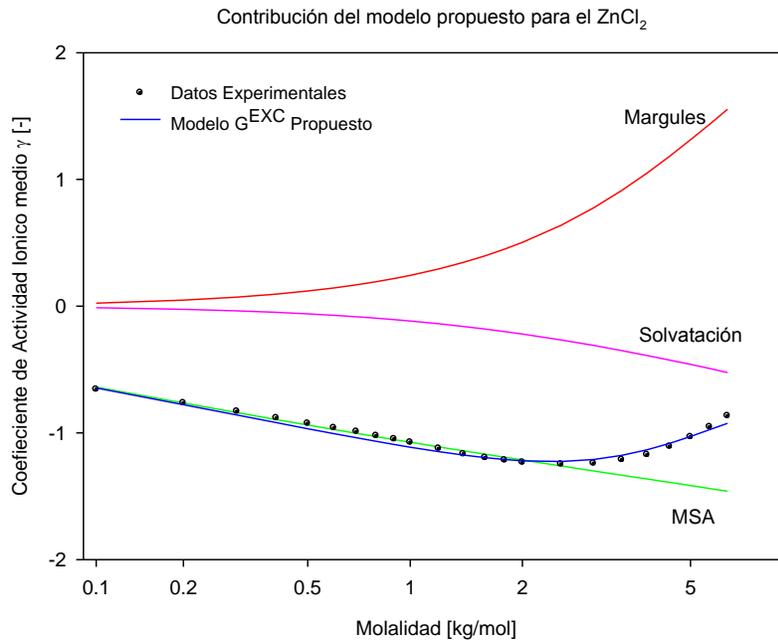


Figura A-19. Contribución del Modelo para el Coeficiente de Actividad iónico del CaCl_2 a 25°C y 1 atm

De manera similar al coeficiente de actividad, para el coeficiente osmótico se observa en la gráfica de la Figura A-20 que la contribución más representativa es la aportada por el modelo de Margules sobre todo en la zona de saturación de la sal, y el más alejado de los valores experimentales es el representado por el modelo MSA. Sin embargo al integrar los tres la desviación disminuye de manera importante teniéndose una desviación absoluta promedio de 2.76 lo cual se considera aceptable.

Apéndice A

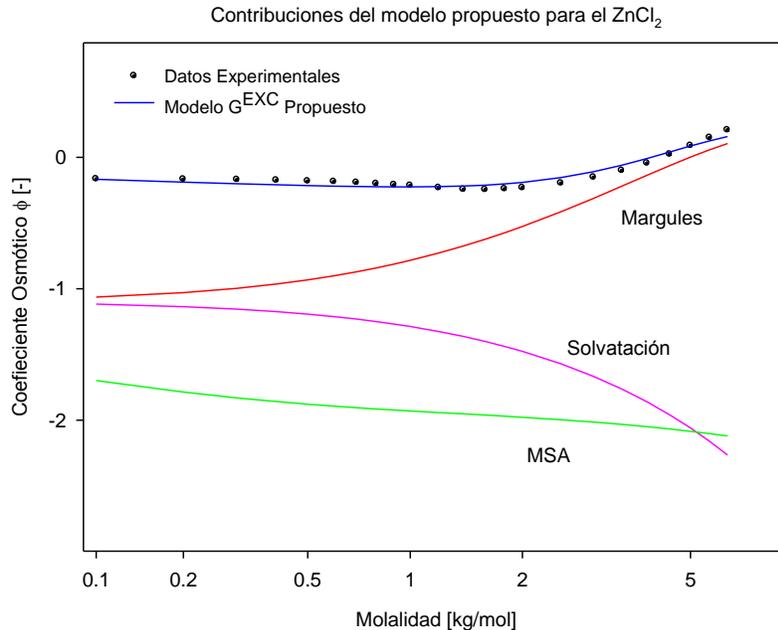


Figura A-20. Contribución del Modelo para el Coeficiente Osmótico del Na_2CrO_4 a $25^\circ C$ y 1 atm

El último de los electrolitos del tipo 2-1 considerado en este trabajo es el Nitrato de cobre $Cu(NO_3)_2$. Para este electrolito en solución acuosa, los valores experimentales que se utilizaron para validar el modelo, fueron los publicados por Hamer & Wu en 1979, mismos que se obtuvieron a condiciones de $25^\circ C$ de temperatura y 1 atm de presión. La concentración reportada para este electrolito va de 0.1 hasta 6.0 molal teniéndose 23 valores de molalidad, los valores de las propiedades termodinámicas experimentales como son el coeficiente de actividad y el coeficiente osmótico para cada uno de los 23 valores de concentración son mostrados en la Tabla A-11, de igual manera también se muestran los valores de dichas propiedades obtenidos con el uso del modelo de exceso propuesto para este trabajo.

Los valores de las desviaciones absolutas de los coeficientes de actividad y los coeficientes osmóticos para cada una de las concentraciones también son mostradas en la Tabla A-11.

Finalmente se tiene que la desviación absoluta promedio para el coeficiente de actividad es de 1.17 y de 1.10 para el coeficiente osmótico, lo que confirma que el modelo es adecuado

Apéndice A

para representar de manera bastante aceptable el comportamiento de este electrolito en solución acuosa a sobre todo a pequeñas y medianas concentraciones.

Tabla A-11. Datos del $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ experimentales y obtenidos con el modelo propuesto

Molalidad	Experimentales		Modelo G^{ex} propuesto		DAP	
	γ_{\pm}	ϕ	γ_{\pm}	Φ	γ_{\pm}	Φ
0.100	0.512	0.847	0.501	0.849	2.013	-0.248
0.200	0.461	0.849	0.453	0.854	1.440	-0.598
0.300	0.440	0.860	0.434	0.868	1.017	-0.982
0.400	0.430	0.875	0.427	0.886	0.503	-1.280
0.500	0.427	0.895	0.425	0.905	0.207	-1.187
0.600	0.428	0.914	0.427	0.926	-0.042	-1.312
0.700	0.432	0.934	0.432	0.947	-0.212	-1.389
0.800	0.438	0.955	0.439	0.969	-0.388	-1.399
0.900	0.446	0.978	0.447	0.991	-0.483	-1.231
1.000	0.456	1.001	0.457	1.013	-0.447	-1.094
1.200	0.479	1.046	0.481	1.057	-0.532	-0.984
1.400	0.504	1.087	0.509	1.102	-1.098	-1.302
1.600	0.534	1.131	0.542	1.148	-1.449	-1.364
1.800	0.570	1.177	0.578	1.194	-1.428	-1.281
2.000	0.610	1.224	0.619	1.239	-1.453	-1.149
2.500	0.728	1.339	0.742	1.357	-1.814	-1.149
3.000	0.905	1.480	0.899	1.475	0.830	0.509
3.500	1.120	1.610	1.097	1.594	2.212	1.126
4.000	1.384	1.732	1.346	1.714	2.913	1.164
4.500	1.693	1.841	1.655	1.832	2.334	0.530
5.000	2.050	1.940	2.037	1.949	0.681	-0.447
5.500	2.480	2.035	2.501	2.062	-0.906	-1.348
6.000	2.990	2.125	3.059	2.169	-2.432	-2.158
Desviación Absoluta Promedio =					1.167	1.097

La gráfica de la Figura A-21 muestra de manera clara el comportamiento de cada una de las contribuciones que integran el modelo de exceso propuesto. Se observa que las tres contribuciones aunque con una pequeña desviación representan de buena forma al comportamiento experimental, particularmente desde la región de dilución infinita y

Apéndice A

durante toda la zona de transición, ya en la región de saturación de la sal el modelo de solvatación es el que presenta menor desviación.

De manera integral se observa que el modelo de exceso da muy buenos resultados a través de todo el espectro de concentraciones que van desde 0.1 hasta 6.0 molal.

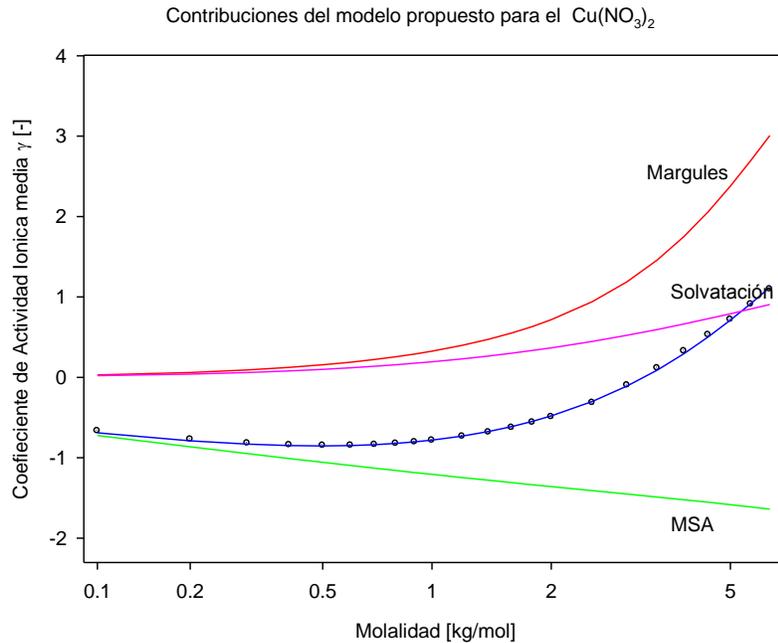


Figura A-21. Contribución del Modelo para el Coeficiente de Actividad iónico del $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a 25°C y 1 atm

El comportamiento para el caso de los coeficientes osmóticos se explica en la gráfica de la Figura A-22. En este caso la contribución que se muestra más alejada del comportamiento experimental es el de MSA, sin embargo las aportaciones tanto de Margules como de Solvatación dan buenos resultados sobre todo en la región diluida; ya en la región saturada solo el modelo de Margules se asemeja a los valores reportados experimentalmente. De manera similar que para el resto de los electrolitos estudiados, la integración de las tres contribuciones da como resultado que se tenga una reproducibilidad de datos bastante aceptable, lo que confirma la validez de los datos arrojados por el modelo de exceso propuesto. Debido a que casi todos los valores que se obtienen con el modelo integral caen dentro de la curva experimental, el valor de desviación absoluta promedio es de 1.1 lo cual es bastante pequeño.

Apéndice A

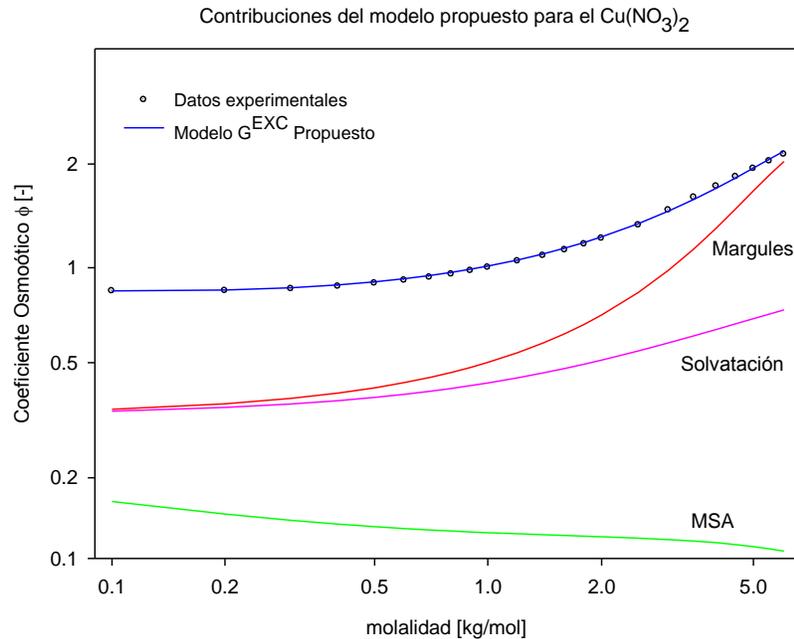


Figura A-22. Contribución del Modelo para el Coeficiente Osmótico del $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a 25°C y 1 atm

Para una mejor y más clara visualización y entendimiento del comportamiento de los cuatro electrolitos del tipo 2-1, se presentan los cuatro electrolitos en la Figura A-23. Se observa que los valores experimentales reportados por Hamer & Wu en 1972 y Robinson & Stokes en 1959, son excelente representados por los valores obtenidos por el modelo en toda la trayectoria de estos

Para el caso de los coeficientes de actividad iónicos medios se observa que en los cuatro electrolitos estudiados, el modelo reproduce de manera excelente el comportamiento experimental. La única pequeña desviación observada la presenta el Cloruro de Zinc en la región de saturación. De igual manera que para los coeficientes de Actividad, los resultados obtenidos para los Coeficientes Osmóticos del modelo propuesto para este tipo de soluciones electrolíticas es bastante buena excepto para el ZnCl_2 en el que falla prácticamente en toda la trayectoria.

Apéndice A

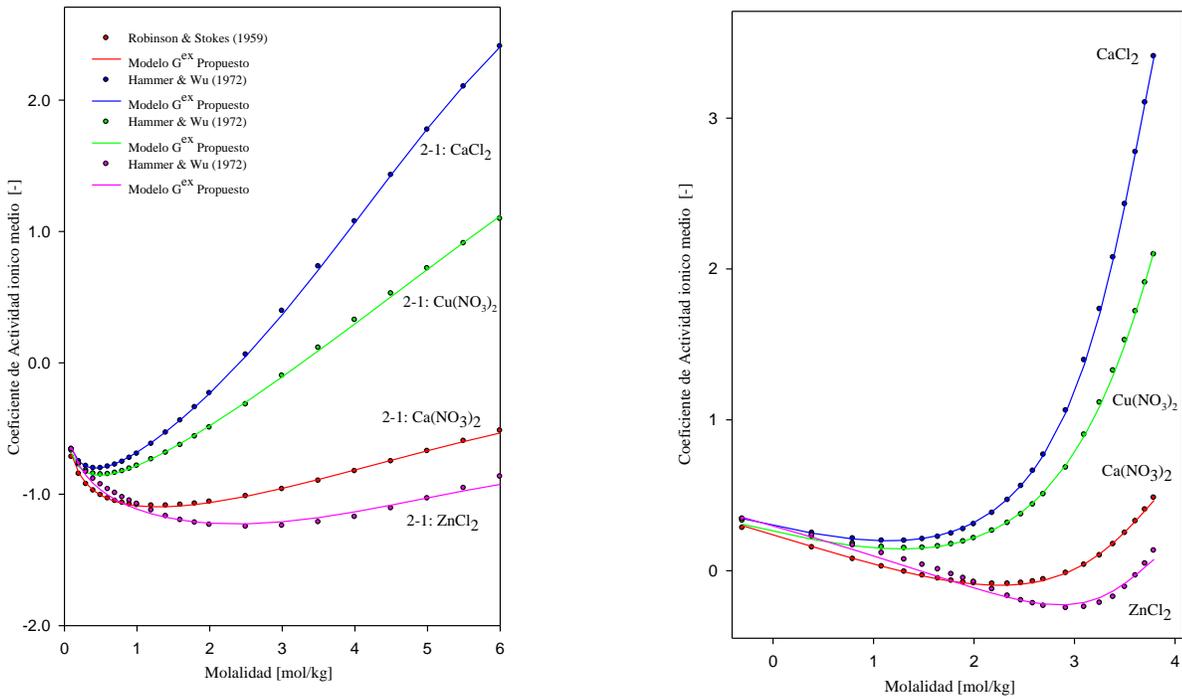


Figura A-23 Correlación del Coeficiente de Actividad iónico medio para cuatro soluciones electrolíticas a 25°C y 1 atm.

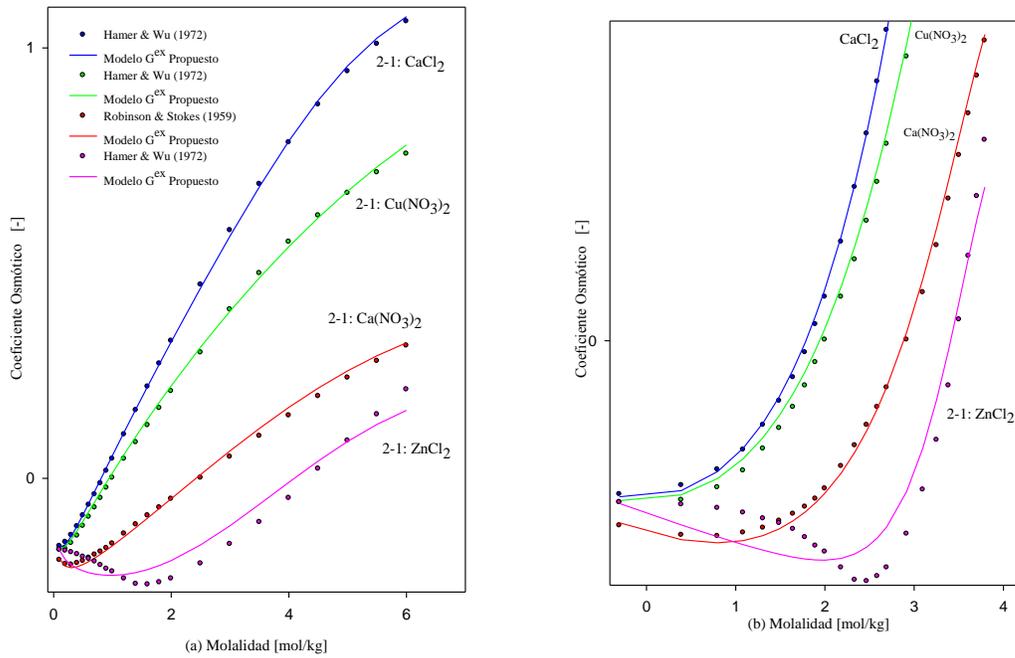


Figura A-24 Correlación del Coeficiente Osmótico para cuatro soluciones electrolíticas a 25°C y 1 atm.

Apéndice A

Electrolitos tipo 2-2

Las propiedades utilizadas para este estudio de los electrolitos del tipo 2-2 se muestran en la Tabla A-12.

Tabla A-12. Propiedades de Electrolitos tipo 2-2

								Desviaciones Obtenidas	
iones	nc	σ_p	Carga	m_{\max}	T[K]	P[Bar]	DAP		
							(Gama)	(Osmo)	
BeSO ₄	Be ⁺	1	0.29	2	4.0	298.15	1.013	3.397	6.565
	SO ₄ ⁻	1	2.30	-2					
MnSO ₄	Mn ⁺	1	0.80	2	4.0	298.15	1.013	4.695	8.262
	SO ₄ ⁻	1	2.30	-2					

Para este tipo de electrolitos solo se utilizaron el Sulfato de Berilio BeSO₄ y el Sulfato de magnesio MnSO₄. Se tomaron las concentraciones de 4.0 molal las cuales fueron reportadas por Hamer & Wu en 1972 en el caso del MnSO₄ y por Robinson & Stokes en 1959 para el BeSO₄.

Tabla A-13. Datos del MnSO₄ experimentales y obtenidos con el modelo propuesto

Molalidad	Experimentales		Modelo G ^{ex} propuesto		DAP	
	γ_{\pm}	ϕ	γ_{\pm}	Φ	γ_{\pm}	Φ
0.100	0.150	0.587	0.158	0.519	-5.116	11.488
0.200	0.105	0.538	0.104	0.459	1.007	14.759
0.300	0.085	0.516	0.081	0.436	4.286	15.464
0.400	0.073	0.501	0.068	0.429	5.619	14.289
0.500	0.064	0.490	0.060	0.431	5.792	12.081
0.600	0.058	0.481	0.055	0.437	5.398	9.132
0.700	0.053	0.475	0.051	0.447	4.519	6.001
0.800	0.049	0.472	0.048	0.458	3.568	2.956
0.900	0.046	0.472	0.045	0.471	2.418	0.194
1.000	0.044	0.475	0.043	0.485	1.299	-2.144
1.200	0.040	0.485	0.041	0.516	-0.712	-6.279
1.400	0.038	0.504	0.039	0.547	-2.613	-8.597
1.600	0.034	0.527	0.038	0.580	-12.520	-10.049
1.800	0.036	0.556	0.037	0.613	-4.713	-10.220
2.000	0.035	0.588	0.037	0.646	-5.278	-9.796

Apéndice A

Tabla A-13. Datos del $MnSO_4$ experimentales y obtenidos con el modelo propuesto

Molalidad	Experimentales		Modelo G^{EX} propuesto		DAP	
	γ_{\pm}	ϕ	γ_{\pm}	Φ	γ_{\pm}	Φ
2.500	0.035	0.677	0.037	0.726	-6.243	-7.227
3.000	0.037	0.782	0.038	0.803	-2.098	-2.653
3.500	0.041	0.909	0.039	0.875	3.993	3.698
4.000	0.047	1.048	0.042	0.944	12.011	9.955
Desviación Absoluta Promedio =					4.695	8.262

La tendencia de cada contribución, se muestra en la gráfica de la Figura A-25. En este caso se observa que la contribución MSA es la que menor desviación presenta respecto al comportamiento de los valores experimentales, en tanto la contribución de Margules y de Solvatación solamente en la región de dilución infinita se aproximan a los valores experimentales, a lo largo de la zona de transición y ya en la región de saturación de la sal los modelos presentan fallas considerables.

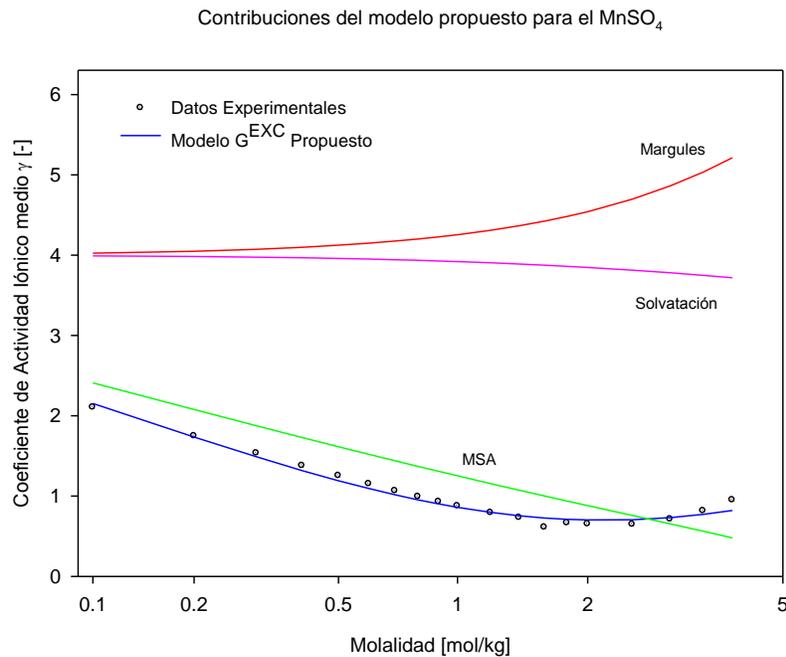


Figura A-25. Contribución del Modelo para el Coeficiente de Actividad iónico del $MnSO_4$ a $25^{\circ}C$ y 1 atm

Para el caso de la predicción de los coeficientes osmóticos se observa que la contribución que menos desviación presenta es la de la ecuación de Margules, por su parte la contribución de Solvatación presenta una desviación pequeña respecto a los valores

Apéndice A

experimentales pero solo en la región de dilución infinita y a medida que se avanza hacia la región de saturación la desviación tiende a incrementarse de manera considerable. En este caso la contribución MSA falla totalmente en todo el espectro de concentraciones. Como resultado de estas discrepancias entre las tres contribuciones, la integración de todas ellas no arroja buenos resultados para este electrolito, es decir el modelo en este caso presenta deficiencia en toda gama de concentraciones.

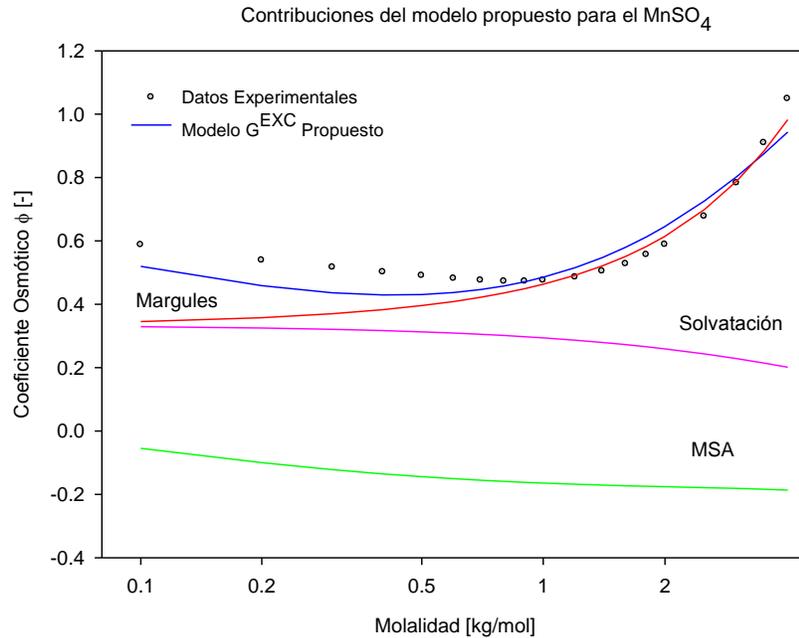


Figura A-26. Contribución del Modelo para el Coeficiente Osmótico del $MnSO_4$ a $25^\circ C$ y 1 atm

Tabla A-14. Datos del $BeSO_4$ experimentales y obtenidos con el modelo propuesto

Molalidad	Experimentales		Modelo G^{ex} propuesto		DAP	
	γ_{\pm}	ϕ	γ_{\pm}	Φ	γ_{\pm}	Φ
0.100	0.150	0.582	0.161	0.529	-7.875	8.668
0.200	0.109	0.560	0.108	0.479	0.076	14.248
0.300	0.089	0.544	0.086	0.466	2.013	14.176
0.400	0.077	0.536	0.074	0.468	3.142	12.525
0.500	0.069	0.535	0.067	0.479	3.422	10.493
0.600	0.064	0.540	0.061	0.494	3.448	8.589
0.700	0.060	0.548	0.058	0.512	3.157	6.672
0.800	0.057	0.555	0.055	0.533	2.565	4.268
0.900	0.055	0.565	0.054	0.554	1.670	2.191
1.000	0.053	0.580	0.052	0.577	1.198	0.873
1.200	0.051	0.608	0.051	0.624	-0.470	-2.224
1.400	0.049	0.640	0.050	0.672	-0.891	-4.620

Apéndice A

Tabla A-14. Datos del $BeSO_4$ experimentales y obtenidos con el modelo propuesto

Molalidad	Experimentales		Modelo G^{ex} propuesto		DAP	
	γ_{\pm}	ϕ	γ_{\pm}	Φ	γ_{\pm}	Φ
1.600	0.049	0.676	0.051	0.719	-3.621	-6.248
1.800	0.049	0.715	0.052	0.768	-4.742	-7.276
2.000	0.049	0.757	0.053	0.815	-5.641	-7.741
2.500	0.054	0.889	0.057	0.931	-5.764	-5.160
3.000	0.061	1.019	0.063	1.041	-2.714	-3.022
3.500	0.072	1.171	0.070	1.144	2.696	0.977
4.000	0.088	1.327	0.079	1.241	9.436	4.760
Desviación Absoluta Promedio =					3.397	6.565

Para este electrolito se tomaron los valores de concentración reportados por Robinson & Stokes en 1959, que van de 0.1 a 4.0 molal como se muestra en la Tabla A-14.

La gráfica de la Figura A-27 muestra el comportamiento de cada una de las contribuciones que integran el modelo de exceso propuesto. Se observa que la integración de todas ellas da como resultado una buena predicción de valores experimentales

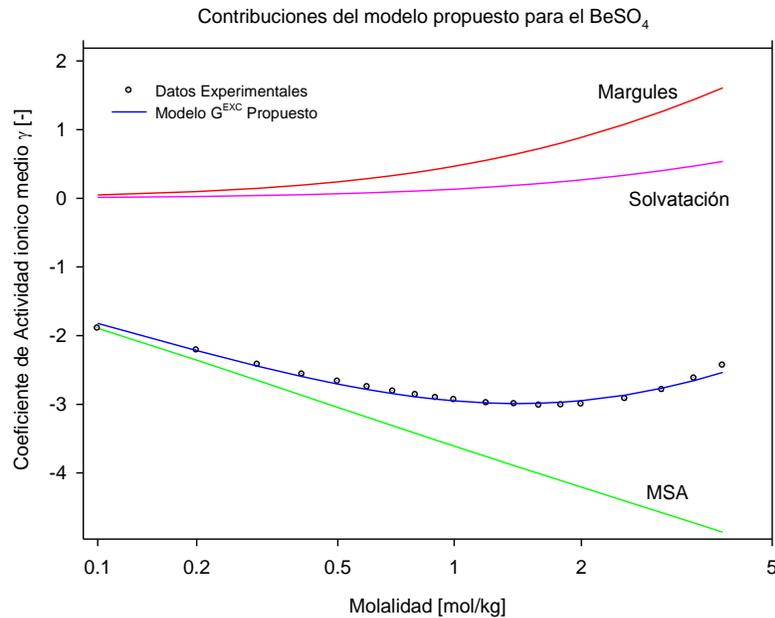


Figura A-27. Contribución del Modelo para el Coeficiente de Actividad iónico del $BeSO_4$ a 25°C y 1 atm

Apéndice A

Respecto al coeficiente osmótico se observa que el modelo propuesto falla de manera importante. Solamente en la zona de transición hay una pequeña disminución de la desviación que presenta el modelo con respecto a los valores experimentales.

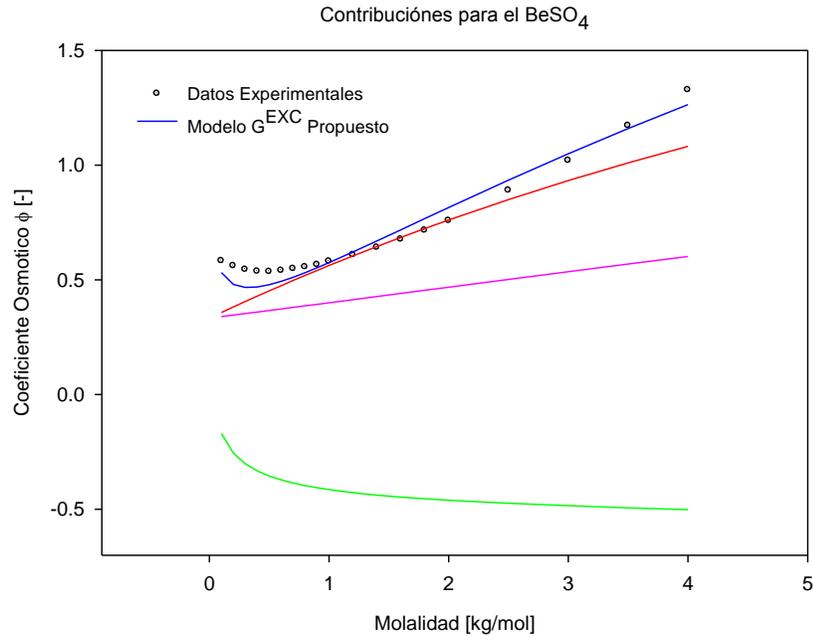


Figura A-28. Contribución del Modelo para el Coeficiente Osmótico del BeSO_4 a 25°C y 1 atm

En la figura A-29 se presenta la tendencia para los dos electrolitos del tipo 2-2, en la cual se observa que para la región de dilución infinita y la región de transición el modelo representa de buena manera a los valores experimentales, sin embargo en la medida que las soluciones electrolíticas se concentran más el modelo falla en su predicción. Este comportamiento se aprecia mejor en la figura A-7 (b) sobre todo para el MnSO_4 .

Apéndice A

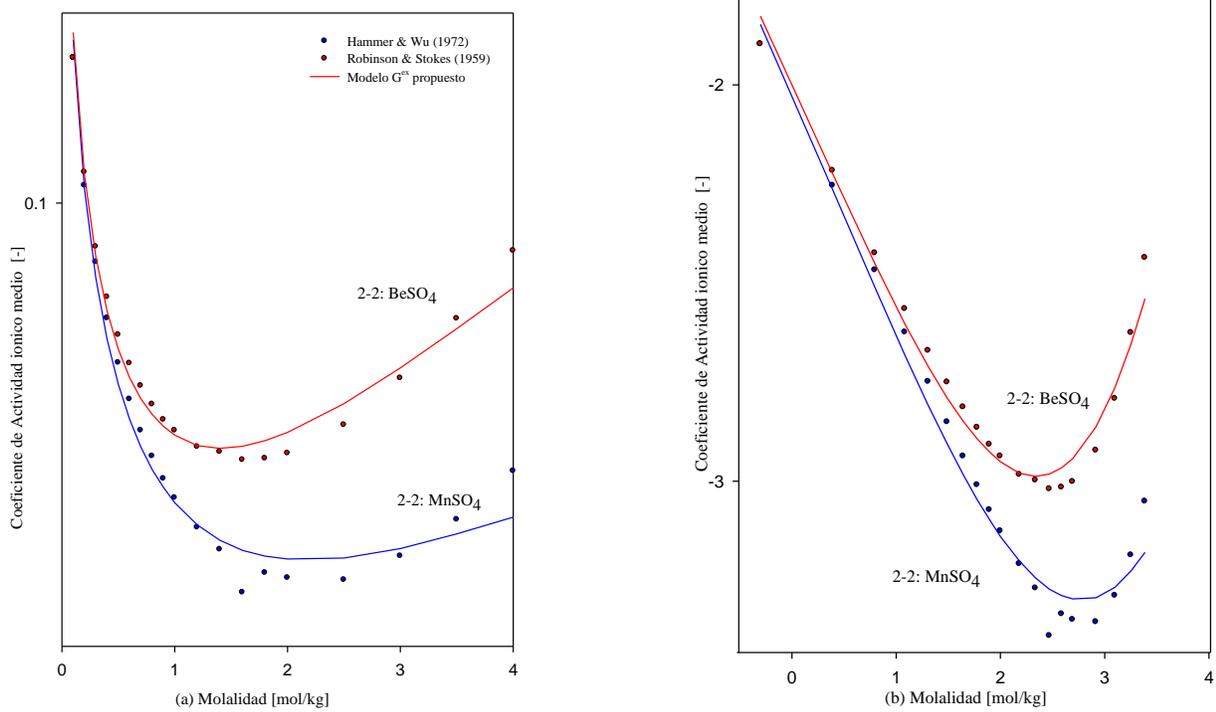


Figura A-29 Correlación del Coeficiente de Actividad Iónico medio para dos soluciones electrolíticas a 25°C y 1 atm.

Finalmente para los coeficientes Osmóticos para este tipo de electrolitos el modelo falla de manera clara. Es decir se tendría que replantear la causa posible de esta falla. Es importante tener en cuenta que los datos experimentales pudieran susceptibles en fallas en su determinación.

Apéndice A

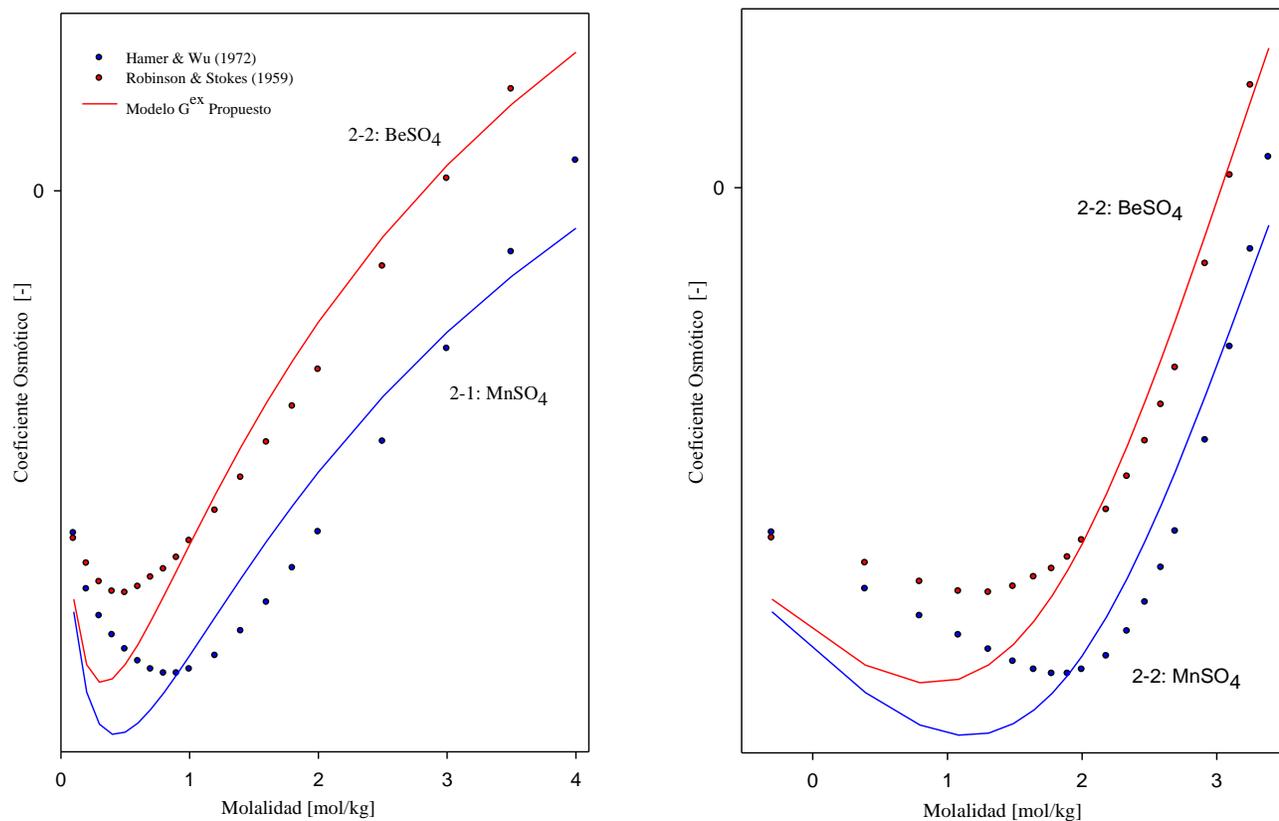


Figura A-30 Correlación del Coeficiente Osmótico para dos soluciones electrolíticas a 25°C y 1 atm.