

2
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
"ZARAGOZA"

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS,
TERMODINÁMICAS Y DE TRANSPORTE DE
SOLUCIONES ACUOSAS DE ELECTROLITOS
FUERTES

TESIS MANCOMUNADA

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A N ;
MARTHA ANGELES RAYGADAS
JOSEFINA BARRERA CORTES
NORMA RAMIREZ RAMIREZ

MEXICO, D. F.,

1988

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CONTENIDO

	Página
Introducción y objetivos	1
I. Desarrollo evolutivo del estudio de soluciones de electrolitos.	4
1.1 Bibliografía	14
II. Propiedades físicas de soluciones de electrolitos	16
2.1 Volúmenes Molares Parcial y Aparente	17
2.2 Densidad	33
2.3 Tensión superficial	52
2.4 Bibliografía	88
III. Propiedades de transporte de soluciones de electrolitos	92
3.1 Viscosidad	93
3.2 Difusión	131
3.3 Bibliografía	147
IV. Propiedades termodinámicas de soluciones de electrolitos	150
4.1 Funciones termodinámicas en exceso y coeficientes de actividad y osmótico.	153
4.2 Propiedades de Mezclado	254
4.3 Capacidad calorífica	302
4.4 Presión de vapor	319
4.5 Bibliografía	337
V. Conclusiones	345

INTRODUCCION Y OBJETIVOS

El estudio de las soluciones electrolíticas ha ocupado siempre un lugar central en la Química desde los estudios realizados por Arrhenius (1883-1887) y Van't Hoff (1887), debido principalmente a su intervención en un gran número de reacciones químicas. En el área de Ingeniería Química su importancia ha ido en aumento conforme evoluciona la industria. Actualmente los electrolitos juegan un papel muy importante no solo en el diseño de procesos, sino también en contaminación ambiental, principalmente por la creciente necesidad de reducir los niveles de contaminación en las corrientes acuosas de los procesos industriales.

Para el manejo de las soluciones electrolíticas es necesario conocer las características y el comportamiento de estas, es decir, sus propiedades. Hasta ahora, los avances logrados en la predicción de propiedades han estado dirigidos hacia los hidrocarburos y sus mezclas, debido a su estructura sencilla, ya que se trata de sustancias eléctricamente neutras que generalmente exhiben un comportamiento regular en sus propiedades y esto mismo ha llevado a la formulación de modelos cuya solución matemática es relativamente simple. No obstante, el motivo que ha propiciado su investigación es el hecho de que constituyen hoy en día, la materia prima más importante en la industria petroquímica a nivel mundial.

En lo referente al estudio de la predicción de las propiedades de las soluciones electrolíticas, el enfoque no es el mismo. En este caso el efecto de la presión, temperatura y concentración no se detecta tan

fácilmente por la presencia de fuerzas electrostáticas entre iones, ion molécula y molécula-molécula. Sin embargo los perfiles tomados desde el inicio han sido tan acertados que de Debye-Huckel a la fecha las aportaciones están orientadas sustancialmente hacia la simplificación matemática y a la obtención de ecuaciones que cumplan en amplios rangos de concentración y temperatura.

No obstante la información publicada acerca del comportamiento de las soluciones electrolíticas, aun persiste el interés de profundizar más en su estudio debido a la gran variedad de posibles combinaciones de iones y a que su estudio ha sido selectivo de acuerdo a su demanda a nivel industrial.

Algunos factores que han retrasado el avance del estudio de las soluciones electrolíticas son los siguientes:

- Falta de datos simples y confiables de propiedades de electrólitos fuertes y débiles.
- Métodos erróneos para la recolección de datos.
- Falta de entendimiento de la termodinámica de electrólitos con respecto a la necesidad de satisfacer el equilibrio iónico y las expresiones de electroneutralidad para las especies de interés, lo que ha causado la desaprobación de muchos métodos de diseño propuestos anteriormente
- Falta de una estructura termodinámica conveniente para los electrólitos sobre un amplio rango de concentraciones y temperaturas.
- Hasta recientemente, no había necesidad de reducir los niveles de contaminación a rangos de ppm.

Reconociendo este tipo de problemas presentamos este trabajo, el cual pretende cumplir con los siguientes objetivos:

A. Mostrar, a grandes rasgos, el desarrollo evolutivo del estudio de las soluciones de electrolitos.

B. Describir los métodos y ecuaciones que permitan la evaluación o predicción de las propiedades físicas, termodinámicas y de transporte de las soluciones de electrolitos fuertes.

De los cuales el primero se cubre en el primer capítulo y el segundo en los siguientes tres. En el capítulo 2 se dan los métodos para calcular las propiedades volúmenes molares parcial y aparente, densidad y tensión superficial, clasificadas como propiedades físicas ya que su predicción no depende de otras, además porque son básicas para la determinación de otras más complejas. En el capítulo 3 se desarrollan las propiedades de transporte viscosidad y difusión. Finalmente, en el capítulo 4 las propiedades termodinámicas en exceso, entalpía, capacidad calorífica y presión de vapor.

En cada caso se plantean las ecuaciones o correlaciones involucradas en el cálculo, y se reportan datos de parámetros experimentales y calculados para los electrolitos más comunes, así como las gráficas correspondientes.

CAPITULO I

DESARROLLO EVOLUTIVO DEL ESTUDIO DE SOLUCIONES DE ELECTROLITOS

El papel que juegan las soluciones electrolíticas no sólo en la industria y en los laboratorios químicos, sino también en la naturaleza, tiene como consecuencia un especial interés en geología, electroquímica e ingeniería química.

Su estudio formal se remonta al siglo XVIII, cuando se descubrió su peculiar capacidad para transmitir la corriente eléctrica. No obstante el gran número de datos experimentales medidos y reportados y la gran variedad de teorías propuestas, aún existe la necesidad de conocer modelos de fácil aplicación que cumplan en amplios rangos de concentración, temperatura y presión, con buena precisión, para una gran variedad de electrolitos.

Los modelos y las teorías propuestas, han ido evolucionando al mismo ritmo que los métodos matemáticos, la física y la fisicoquímica. Las primeras teorías son más bien descriptivas, los estudios estaban orientados a detectar el fenómeno de la conductividad eléctrica y a describir el porque de este fenómeno. Posteriormente, se aplicó la ley de Coulomb, de las interacciones entre partículas a grandes distancias, introduciendo factores de corrección, y finalmente métodos estadísticos que tienen como finalidad incluir todo tipo de interacción presente en solución. La diferencia que existe entre teoría y teoría es la precisión deseada, el estado físico propicio para la interacción y el

método matemático utilizado.

La primera teoría sobre soluciones de electrólitos fue establecida por Arrhenius, al descubrir que ciertos solutos se disociaban en especies cargadas eléctricamente a las que denominó iones. Dicha teoría menciona que los electrólitos se disocian en partículas cargadas eléctricamente, de manera que la carga total de iones positivos es igual a la carga total de iones negativos dando como resultado una solución eléctricamente neutra.

Lo desconcertante de esta observación, en aquel entonces, radicaba en los diferentes grados de disociación observados, por lo cual Arrhenius introdujo el parámetro de referencia "grado de disociación", que indica el grado de disociación del soluto con relación a su dilución infinita. El grado de disociación lo obtiene de la relación: $\alpha = \Lambda_c / \Lambda_\infty$. Donde α es el grado de disociación del soluto, Λ_c la conductividad de la solución a una concentración c , y Λ_∞ la conductividad de la solución a dilución infinita. Esta teoría forma parte de las llamadas teorías de la disociación incompleta, dadas a finales del siglo pasado.

A partir de 1912, inicia con Miller, otra etapa del estudio de los electrólitos, la de las teorías de interacción iónica. Miller propone sumar las contribuciones energéticas de los iones contenidos en un elemento de volumen, sin embargo, aunque su estudio resultó trascendental, no se consideró funcional. Ghosh, continúa también con el estudio de las interacciones iónicas.

Entre 1900-1921, Lewis estableció la termodinámica clásica (sin la tercera ley) considerando a los sistemas de electrólitos, a pesar de que desde 1876-1878 Gibbs había establecido las leyes básicas para

sistemas de composición variable. Para entonces, solo los químicos utilizaban la termodinámica, aunque muy inexactamente. Fue Lewis quien introdujo los conceptos de fugacidad y actividad, los cuales fueron estrechamente relacionados a los ya familiares parámetros de presión y de concentración. Lewis y Linhart propusieron expresiones para los coeficientes de actividad y osmótico a partir de mediciones experimentales de solubilidad.

En general, la contribución más importante de Lewis y Randall en 1921, fue la formulación de la "intensidad iónica", I , como la cantidad que determina los coeficientes osmótico y de actividad en mezclas de electrolitos de varios tipos de valencia, y la definen como:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i e_i^2$$

donde m_i es la molalidad, e_i la carga en unidades protónicas para la i ésima especie de iones. Con el factor $\frac{1}{2}$, I se hace igual a m para electrolitos 1-1.

Brønsted (1922) también desarrolla una teoría de interacción iónica específica, la cual es una teoría fenomenológica no estadística. Su primera y mejor contribución es el haber reconocido que las fuerzas de interacción entre las partículas existentes tanto en los electrolitos como en los electrolitos, producían un término lineal en la concentración ya sea para el coeficiente osmótico o para el coeficiente de actividad. Este término podría ser específico para el electrolito en particular, declarando así "el principio de interacción iónica", donde las interacciones entre iones se limita a las interacciones de iones de signo opuesto. La segunda contribución de

Brønsted fue su conclusión de que el término electrostático especial no debe ser específico de los electrolitos individuales sino que depende solamente de las cargas eléctricas. Propone también una expresión para el coeficiente osmótico.

Otros investigadores de esta época fueron Harned y Owen (1920), quienes con base en un gran número de datos experimentales determinaron una ecuación para el coeficiente de actividad, similar a la ecuación de Brønsted.

En 1923 Debye y Hückel presentan su teoría de la interacción iónica, que viene a ser la primera teoría estadística de soluciones de electrolitos y la base de la mayoría de los estudios sobre las propiedades de las soluciones de los electrolitos aun en la actualidad.

El modelo que desarrollaron considera una función de distribución radial simétrica y esférica de tipo Boltzmann, para la distribución de los iones con el "transcurso del tiempo". Con esta distribución se calculó el potencial electrostático total en términos de concentraciones, valencias de los iones, y propiedades del disolvente sumando las contribuciones de: los iones que rodean a un ion central elegido arbitrariamente, el propio ion central, y las interacciones ion-ion. Para esto, el modelo supone que el ion central de referencia influye sobre los iones de signo opuesto que forman una nube iónica alrededor de este, provocando un exceso de carga negativa alrededor de un ion positivo, y un exceso de carga positiva alrededor de un ion negativo. La densidad de carga total resultante en la solución, es cero.

Con el potencial electrostático se determinó la energía libre de Gibbs,

y mediante la elección de aproximaciones convenientes se obtuvo una ecuación para el coeficiente de actividad para electrolitos 1-1 para bajas concentraciones. Esta ecuación está dada por:

$$\ln \gamma_{\pm} = - A |z^{+} z^{-}| I^{\frac{1}{2}}$$

donde γ_{\pm} es el coeficiente de actividad iónico molal, A el parámetro teórico determinado principalmente por el comportamiento dieléctrico y la temperatura del disolvente, z^{+} y z^{-} son las cargas positivas y negativas dadas por la valencia del elemento respectivo y la intensidad iónica, I, dada por la expresión presentada anteriormente.

Varios investigadores establecieron que esta ecuación, también llamada ley límite, es teóricamente exacta y dada la simplicidad de sus resultados tuvo una rápida aceptación como guía en la extrapolación de datos experimentales a dilución infinita.

Realmente la ley límite de Debye-Hückel aplica muy bien y concuerda con datos experimentales hasta una intensidad iónica de 0.002 m, o hasta 0.05 m si se elige apropiadamente el diámetro de esfera impenetrable de los iones.

Teniendo presente que la interacción de dos iones de carga opuesta tienden a formar una molécula neutra, en 1926, Bjerrum postula su teoría de la asociación iónica. Esta teoría sugirió la posibilidad de que dos iones quedaran atrapados, cada uno en el campo coulombiano del otro formando un par iónico, lo cual permitiría estimar el número de pares de iones en una solución de electrolitos. Un par de iones se denotó como dos iones de signo opuesto cuya separación es menor que alguna distancia arbitraria. Se supone que este par no contribuye a la

conductividad eléctrica de la solución, en tanto que todos los iones desapareados contribuyen como iones libres.

El primer gran defecto de la teoría de Bjerrum, es precisamente el identificar como pares de iones a iones que no se encuentran en contacto físico, ya que cuenta al par como tal, siempre que el radio iónico es menor que la distancia mínima entre los iones. No obstante lo anterior, se puede esperar que su teoría aplique cuando se tengan bajas constantes dieléctricas para electrolitos cuyas distancias entre los centros de los iones que forman un par sean suficientemente grandes.

Con el objetivo de aumentar el rango de aplicación a soluciones más concentradas, en 1933 Onsager da a conocer una teoría que relaciona la teoría cinética de las soluciones electrolíticas con las propiedades termodinámicas. Lo relevante de esta teoría es la introducción de las interacciones de corto alcance producidas por el aumento en el número de iones en un elemento de volumen. Sobre estas teorías Rouss y Onsager proponen una función de distribución iónica diferente que explica una gran cantidad de datos experimentales de conductividad eléctrica.

El inconveniente de estas tres últimas teorías es el conocimiento exacto de la distancia de interacción atracción-repulsión. La distancia mínima considerada ha sido, en los tres casos, igual al diámetro del ion. Este se obtiene por difracción de rayos X o de neutrones.

Posterior al establecimiento de las teorías mencionadas, los estudios sobre las soluciones electrolíticas tomaron por objetivo la derivación de las propiedades termodinámicas de estas. Para esto, se encontraron

dos procedimientos principales. Uno considera la evaluación directa de la "integral configuracional", y el otro calcula el potencial electrostático medio para un ion fijo vía el método de Debye-Hückel. Los trabajos más sobresalientes sobre el primer procedimiento los realizaron los investigadores Kramers, Kirkwood, Mayer, Pourier, Outhwaite, y Cernuchi entre otros.

Kramers (1927), estando en auge el estudio de las teorías de electrólitos, trató de reproducir la ley límite de Debye-Hückel mediante una función de partición modificada de la mecánica estadística para las propiedades termodinámicas, así como con la ecuación diferencial de Poisson-Boltzman. Sus resultados al igual que los de Debye-Hückel cumplen en el límite de dilución infinita.

Kirkwood con base en la mecánica estadística clásica, calcula las propiedades termodinámicas de las soluciones de electrólitos, auxiliándose de las constantes moleculares polarizabilidad y potencial de ionización, para simplificar el tratamiento matemático y obtener una buena aproximación.

Mayer, de acuerdo a sus resultados experimentales, concluyó que es posible calcular un potencial promedio de un número dado de electrólitos diferentes contenidos en un elemento de volumen a partir de una ecuación expandida con coeficientes viriales, similar a la utilizada para el cálculo de la presión de un gas. Además, asume por la aproximación de superposición que el potencial promedio puede escribirse como la suma de los productos de las funciones de distribución radial menos uno, en los cuales utiliza el potencial de Yukawa, en lugar del potencial coulombico, con lo cual obtiene la ley

Límite de Debye-Hückel.

Kirkwood y Pourier (1954) continuaron el desarrollo de la técnica de expansión de momento, introducida por Kirkwood en 1934. En este trabajo demostraron claramente el comportamiento oscilatorio físico esperado del potencial medio a altas concentraciones.

Friedman (1962) propuso su teoría de la "solución iónica" tomando como base la teoría de Mayer. Posterior a esta, Rasalah y Friedman en 1967, aplicando los progresos de la mecánica estadística, derivaron relaciones más rigurosas entre el potencial intermolecular, la función de distribución radial y el coeficiente osmótico de una solución de electrólitos. El método de ecuación integral que propone es una adaptación al método de Allnatt (1964). Los resultados que se obtienen son exactos para el modelo primitivo utilizado para una concentración mínima de 1 m.

Outhwaite (1969) también contribuye a la extensión de la teoría Debye-Hückel, al contemplar el caso de la evaluación de la integral configuracional. La base de este trabajo es el modelo primitivo usado por Kirkwood (1934). La principal aportación de este trabajo es la demostración de cómo mejorar lógicamente la aproximación que Debye-Hückel hace acerca de reemplazar el potencial medio.

Volviendo ahora al otro procedimiento para la derivación teórica de las propiedades termodinámicas, Cernuchi (1967) propone una modificación a la teoría de Debye-Hückel, de orden local, que considera el potencial en cualquier punto en una solución electrolítica dependiendo de alguna forma de la distribución iónica.

El modelo de Cernuchi supone que una solución electrolítica es una estructura deformable de huecos que pueden ser llenados con iones positivos o neutros o por partículas de solvente que pueden ir de un lugar a otro. Considera el caso de electrólitos simétricos que pueden ser disociados completamente.

Concretando, podemos mencionar que el estudio de las soluciones electrolíticas ha sido orientado hacia la electroquímica, como se observa en cada una de las contribuciones para aumentar la precisión de los cálculos. En los primeros años, los trabajos publicados consistían básicamente en correlaciones de conductividad-concentración, adición de términos de corrección o reglas de mezclado a las tradicionales ecuaciones funcionales para soluciones ideales; no obstante, como su aplicación se reducía a electrólitos específicos bajo condiciones de presión y temperatura fijas, éstas no tuvieron gran aceptación. Lo relevante de estos primeros trabajos es que formaron las bases para estudios posteriores. El punto crucial del estudio de los electrólitos viene con la formulación de la ley limitante Debye-Hückel. De Debye-Hückel hasta nuestros días, todas las teorías incluyen esta ley más otras contribuciones, tales como las interacciones de corto alcance ion-ion, ion-molécula y molécula-molécula presentes en solución. Todas las teorías linealizadas, posteriores a la de Debye-Hückel, cumplen para soluciones electrolíticas 1-1, 2-2, a concentraciones desde 0.002 *m* hasta 0.1 *m*, presión atmosférica y temperatura ambiente. Si se desean conocer las propiedades hasta concentraciones 2 *M*, aún de electrólitos 1-1, 2-2, las teorías propuestas desde Onsager hasta Friedman dan una buena precisión. Para concentraciones más altas, hasta 6*M*, las

teorías posteriores a Pitzer son bastante aceptables. Estas últimas teorías presentan la ventaja de ser aplicables a mezclas tanto de electrolitos simétricos como asimétricos. De las teorías propuestas a partir de 1923, la de Friedman es una de las más exactas, siendo su desventaja su elevado grado de complejidad. La teoría de Pitzer es la actualmente imperante en virtud de su simplicidad y gran aproximación a los resultados obtenidos por Card y Valleau, quienes aplicaron el método de Monte Carlo.

Recientemente (1970-1986) se han publicado modelos para la predicción de propiedades termodinámicas y equilibrio líquido-vapor en forma muy completa y concreta, como los propuestos por Pitzer, Chen, Planché, Renon y Cruz, los cuales serán tratados con mayor detalle en el capítulo IV.

1.1 BIBLIOGRAFIA

- 1.- Berlin T.; Montroll E., *On the Free Energy of a Mixture of Ions: An extension of Kramers' Theory*, J. Chem. Phys., 20(1), 1952(75).
- 2.- Bronsted N., *Studies of Solubility I. The Solubility of Salts in Salt Solutions*, J. Am. Chem. Soc., 42, 1920(761); 44(5), 1922(877)
- 3.- Cernuschi F.; Rosen M., *An Application of a Local Order Model to Strong Electrolytes*, Rev. Univ. Nac. Tucuman Ser. A, 17(1,2), 1967(155).
- 4.- Conway B.; Bockris J. and Yeager E., *Comprehensive Treatise of Electrochemistry. Vol 5,1, Thermodynamics and Transport Properties of Aqueous and Molten Electrolytes*, ed. Plenum Press, New York, 1983.
- 5.- Friedman, Harold L., *Ionic Solution Theory Based on Cluster Expansion Methods*, ed. Interscience Publishers, New York, 1962.
- 6.- Friedman H., *Mayer's Ionic Solution Theory Applied to Electrolyte Mixtures*, J. Chem. Phys., 32(4), 1960(1134).
- 7.- Horvath A. L., *Handbook of Aqueous Electrolyte Solutions Physical Properties, Estimation and Correlation Methods*, ed. Ellis Horwood Limited, N. Y., 1985.
- 8.- Kirkwood J. *Statistical Mechanics of Liquid Solutions*, Chem. Rev. 19, 1936(275).
- 9.- Maurer G., *Electrolyte Solutions, Fluid Phase Equilibria*, 13,

1983(269).

- 10.- Mayer J., *The Theory of Ionic Solutions*, J. Chem. Phys., 18(11), 1950(1426).
- 11.- Meeron E., *Mayer's Treatment of Ionic Solutions*, J. Chem. Phys., 26(4), 1957(804).
- 12.- Newman J., *Electrochemical Systems*, ed. Printice-Hall Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1973.
- 13.- Nordholm S., *Corrected Debye-Huckel Theory of Electrolyte Solutions*, J. Chem. Phys., 78(9), 1983(5759).
- 14.- Onsager L., *Theories of Concentrated Electrolytes*, Chem. Rev., 13, 1933(73).
- 15.- Pitzer K., *Gilbert N. Lewis and the thermodynamics of Strong Electrolytes*, J. Chem. Educ., 61(2), 1984(105).
- 16.- 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., 85, 1981(3924).
- 17.- Ramshaw J., *Debye-Huckel Theory for Particles of Arbitrary Electrical Structure*, J. Chem. Phys., 73(8), 1980(3695).
- 18.- Robinson R. and Stokes R., *Electrolyte Solutions*, 2^o ed., ed. Butterworth, London, 1970.
- 19.- Rosicky P., Tembe B., Friedman H., *Ionic Association in Model 2-2 Electrolyte Solutions*, J. Chem. Phys., 73(7), 1980(3372).

CAPITULO II

PROPIEDADES FISICAS

El estudio de las propiedades físicas dentro de la ingeniería química es importante en el área de diseño de procesos, ya que son imprescindibles para establecer balances de masa y energía, el manejo y operación de equipos y procesos, etc.

Inicialmente estas propiedades se obtenían experimentalmente, sin embargo a partir de 1900-1925, investigadores tales como Wagner, Ruby y Kawai, empezaron a proponer correlaciones que predijeran los datos experimentales con una buena aproximación, proponiendo para esto, arreglos estructurales que describieran las interacciones atracción-repulsión interiónicas responsables de los cambios observados.

En esta sección se presenta un desarrollo evolutivo del estudio de las propiedades volumen molar, densidad y tensión superficial en función de la concentración, la temperatura y de las características del ion y del solvente.

2.1 VOLUMENES MOLARES PARCIAL Y APARENTE

Resulta de interés el estudio de los volúmenes molares parcial y aparente de disoluciones electrolíticas ya que proporcionan información acerca del estado molecular y de las interacciones que ocurren en disolución. Por ejemplo, el volumen molar parcial a dilución infinita es de gran utilidad en el estudio de las interacciones ion-ion y molécula-molécula, y en el cálculo del efecto de la presión en el equilibrio iónico.

Desde los tiempos en que se estableció la teoría de Arrhenius se ha intentado derivar la influencia ejercida por las cargas eléctricas de los iones sobre sus propiedades, para explicar el comportamiento de las disoluciones electrolíticas. Sin embargo, puesto que aún en la actualidad no se ha establecido una teoría que tenga validez general, resulta conveniente hacer un análisis de las teorías que se han postulado en diferentes épocas, indicando sus aportaciones y limitaciones.

APORTACION DE MASSON (1929)

El primer estudio formal para determinar los volúmenes molares, fue realizado por Masson, quien en 1929 descubrió que para muchos electrólitos, el volumen molar aparente, ϕ_v , era una función lineal de la raíz cuadrada de la concentración, como se expresa en la siguiente ecuación:

$$\phi_v = \phi_v^0 + S_{exp} c^{\frac{1}{2}} \quad (2.1.1)$$

donde S_{exp} representa la pendiente Debye-Hückel y ϕ_v^0 el volumen molar aparente a dilución infinita. De los resultados obtenidos concluye que la relación lineal prevalece para cualquier electrólito dado a concentraciones altas; pero que las pendientes resultan apreciablemente diferentes para electrólitos individuales del mismo tipo de valencia.

APORTACION DE REDLICH Y ROSENFELD (1931)

En 1931, Redlich y Rosenfeld derivaron de la teoría Debye-Hückel una relación lineal entre la raíz cuadrada de la concentración y el volumen molar parcial de una sal disuelta. Esto dio una base teórica parcial a la regla de Masson de que el volumen molar parcial está estrechamente relacionado al volumen molar aparente. Las expresiones obtenidas son:

$$\phi p_2 = \phi p_2^0 + 3/2 KW^{3/2} c^{1/2} \quad (2.1.2)$$

$$\phi_v = \phi_v^0 + KW^{3/2} c^{1/2} \quad (2.1.3)$$

en las cuales ϕp_2 es el volumen molar parcial del electrólito a una concentración c , ϕp_2^0 el volumen molar parcial a dilución infinita, K es un factor complejo que involucra la temperatura, compresibilidad, valencia del electrólito, a la constante dieléctrica y el cambio de presión. W está dada por

$$W = \frac{1}{2} \sum n_i z_i^2 \quad (2.1.4)$$

donde n_i es el número de iones que forman un mol, y z_i la valencia del ion.

Establecen que el factor K puede evaluarse diferenciando la ley

limitante Debye-Hückel, para el coeficiente de actividad con respecto a la presión

$$K = n^2 e^3 (8\pi/1000\epsilon^3 RT)^{1/2} (\delta \ln \epsilon / \delta P - \beta/3) \quad (2.1.5)$$

donde n es el número de iones, e la carga del ion, ϵ la constante dieléctrica, β la compresibilidad del disolvente, R la constante de los gases, T la temperatura y P la presión.

Para electrólitos de un solo tipo de valencia, W es constante y la ley limitante depende solo de la temperatura y de las propiedades físicas del disolvente puro. De lo anterior sugieren que la dependencia concentración-volumen molar aparente puede representarse por la ecuación

$$\phi_v = \phi_v^0 + S_{exp} c^{1/2} + b_v c \quad (2.1.6)$$

en donde b_v es una constante de desviación empírica, y $S_{exp} = KW^{3/2}$.

Al examinar los mejores datos experimentales concluyen que las líneas se curvan a altas concentraciones, las pendientes tienden a ser las mismas para cada tipo de electrólito de igual valencia a gran dilución, y las diferencias encontradas por Masson se deben a las desviaciones de la ley limitante a altas concentraciones, y consecuentemente la ecuación de Masson con pendientes empíricas no puede usarse para extrapolar a una concentración cero. En 1937, Wirth llevó a cabo las determinaciones experimentales de los volúmenes molares parcial y aparente de las disoluciones de KCl , KBr y K_2SO_4 a diferentes concentraciones, y probó la relación encontrada por Redlich y Rosenfeld. En la tabla (2.1.1) se presentan valores de volúmenes molares para estas disoluciones.

A partir del análisis de los resultados obtenidos, se concluye que la

TABLA 2.1.1 VOLUMENES MOLARES PARCIAL Y AFARENTE DETERMINADOS EXPERIMENTALMENTE A 25°C

CLORURO DE POTASIO

$I^{1/2}$	ϕ_v	ϕ_p	S_{exp}
0.00000	26.74	26.74	2
0.19965	27.15	27.36	2
0.39797	27.56	27.97	2
0.59685	27.97	28.59	2
0.80327	28.40	29.22	2
0.99749	28.81	29.81	2

BROMURO DE POTASIO

$I^{1/2}$	ϕ_v	ϕ_p	S_{exp}
0.00000	33.97	33.97	2
0.19957	34.34	34.52	2
0.40140	34.71	35.08	2
0.60461	35.09	35.64	2
0.81235	35.47	36.20	2
1.00404	35.83	36.72	2

SULFATO DE POTASIO

$I^{1/2}$	ϕ_v	ϕ_p	S_{exp}
0.00000	32.28	32.28	7
0.21095	33.76	34.50	7
0.41944	35.22	36.69	7
0.63719	36.75	38.99	7
0.84525	38.21	41.14	7
0.99934	39.29	42.74	7

pendiente depende solo del tipo de valencia del electrolito, S_{exp} tal como lo predice la teoría de Redlich y Rosenfeld.

APORTACION DE FAJANS Y JOHNSON (1942)

En 1942 Fajans y Johnson desarrollaron un método para separar el volumen molar aparente de los electrolitos en sus componentes iónicos individuales, basados en el comportamiento de las disoluciones de NH_4Cl a 35° . Estos autores suponen que de acuerdo al movimiento mecánico de un ion libre, la densidad de la distribución de electrones disminuye asintóticamente en función de la distancia de éstos al núcleo; por lo que no es posible asignar un radio definido o un volumen a un ion libre. Sin embargo, encuentran que la contribución del volumen de un ion a un disolvente es una cantidad definida a condiciones dadas y es independiente del ion contrario. Estos autores establecen que el incremento del volumen aparente de electrolitos con la concentración se debe principalmente al rechazo de la acción electrostática de los iones sobre el agua por la aproximación de los iones contrarios. De lo anterior se puede esperar que uno de los factores que determinan la pendiente de la línea de la curva ϕ_v vs $c^{\frac{1}{2}}$ sea la fuerza de electrostricción en disoluciones diluidas.

Por otro lado también analizan la dependencia de la temperatura sobre el volumen molar aparente a dilución infinita, de donde concluyen: a) los iones al entrar en la estructura del agua, proporcionan un componente negativo al volumen aparente del ion. Este componente disminuye al aumentar la temperatura ya que dicho aumento favorece el rompimiento de la estructura tetrahédrica del

agua pura, b) existen casos en los cuales las fuerzas atractivas entre los iones y los dipolos del agua son suficientemente grandes que provocan la disminución de la expansibilidad térmica, anteponiéndose a la influencia de a), lo cual puede provocar una pendiente negativa en el cambio de volumen aparente con la temperatura.

Al analizar la estrecha similitud de las propiedades de las disoluciones de NH_4Cl con el agua, concluyen que a 35°C los iones del mismo entran en la estructura del agua líquida y que el volumen aparente de cada ion es igual al volumen de una mol de agua, esto es, $18 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

APORTACION DE MILLERO (1971)

En 1971 Millero llevó a cabo un análisis concerniente al uso de los volúmenes molares de electrólitos para entender las interacciones estructurales. Para tal fin hace uso de los datos teóricos y experimentales, del volumen molar, obtenidos por varios autores durante el período 1957-1970. De este análisis encuentra que las interacciones ion-ion pueden examinarse estudiando los volúmenes molares parcial y aparente de electrólitos en función del tamaño, carga, temperatura y disolvente. En la tabla (2.1.2) se dan valores de las constantes de desviación para algunos electrólitos a 25°C .

Para el análisis de las interacciones ion-molécula y molécula-molécula establece que se cumple la igualdad $\phi_2^0 = \phi_V^0$ lo cual resulta apropiado para llevar a cabo el estudio de estas interacciones en virtud de que las propiedades volumétricas son fáciles de visualizar y relativamente fácil de determinar experimentalmente. En la tabla

TABLA 2.1.2. CONSTANTES DE DESVIACION DE ALGUNOS ELECTROLITOS EN AGUA A 25°C. VALORES RECORRIDOS POR MILLERO.

Electrolito	b_V (cm ³ /mol ²)	Electrolito	b_V (cm ³ /mol ²)
HCl	-1.01	RbCl	0.17
LiF	1.1	RbBr	-0.75
LiCl	-0.36	RbI	-0.05
LiBr	-0.55	RbF	3.55
LiI	-0.75	CsCl	0.12
NaCl	0.02	CsBr	0.09
NaBr	-0.22	CsI	0.11
NaI	-0.39	CsF	0.25
NaF	0.54	NH ₄ Br	0.55
NaOH	0.95	Me ₄ NCI	-2.50
NaO ₂ CH	0.01	Me ₄ NBr	-0.79
NaO ₂ CCH ₃	0.20	Me ₄ NI	0.00
NaO ₂ C(CH ₂) ₂ CH ₃	0.03	Et ₄ NCI	-16.0
Na ₂ SO ₄	2.96	MeNH ₃ Pr	-0.60
KF	0.52	Et ₄ NBr	-10.0
KCl	0.11	Et ₄ NI	-5.6
KBr	-0.06	EtNH ₃ Br	-0.92
KI	-0.30	n-Pr ₄ NCI	-23.8
KNO ₃	0.72	n-Pr ₄ NBr	-15.0
KClO ₃	0.42	n-Pr ₄ NH ₃ Br	-1.3
K ₂ SO ₄	5.17	n-Pr ₄ NI	-9.2
K ₃ Fe(CN) ₆	-12.8	n-Bu ₄ NCI	-35.5
K ₄ Fe(CN) ₆	-33.1	n-Bu ₄ NBr	-21.2
n-Bu ₄ NI	-18.0	La(NO ₃) ₃	-12.9
n-BuNH ₃ Br	-1.7	PrCl ₃	-25.3
n-Pe ₄ NBr	-30.5	NdCl ₃	-20.5
n-PeNH ₃ Br	-1.9	Nd(NO ₃) ₃	-32.4
n-HexNH ₃ Br	-2.1	SmCl ₃	-28.4
n-HepNH ₃ Br	-2.9	TbCl ₃	-30.0
n-OctNH ₃ Br	-3.1	DyCl ₃	-29.4
NaPF ₆	-6.94	HoCl ₃	-24.5
Ph ₄ AsCl	-1.75	ErCl ₃	-25.2
MgCl ₂	-6.3	Er(NO ₃) ₃	-11.5
CaCl ₂	-1.25	YbCl ₃	-20.0
BaCl ₂	-3.21	Yb(NO ₃) ₃	-23.5
LaCl ₃	-20.8	CdCl ₂	-27.3

(2.1.3) se dan valores de volúmenes molares parciales para diferentes iones en agua para un rango de temperatura de 0 a 200°C. En este punto establece que resulta difícil obtener datos de ϕ^0 que sean suficientemente exactos ya que muchos autores aún utilizan la ecuación de Masson, (2.1.1), para concentraciones relativamente altas, mayores de 0.1 m, para extrapolar a dilución infinita el volumen molar y obtener ϕ_V^0 , lo que puede derivar errores hasta de 10 cm³/mol para electrolitos 4-1.

Por otro lado señala que existe dificultad al emplear los valores del ϕ^0 de electrolitos para estudiar las interacciones ion-molécula, debido al problema de asignar volúmenes iónicos parciales absolutos. Debido a que el protón es el ión que se ajusta o estima por varios métodos resulta conveniente tabular ϕ^0 (ion) asignando a $\phi^0(H^+)$ un valor de cero. Sin embargo el verdadero volumen parcial absoluto de un ion $\phi^0(\text{ion})$, de carga z, está dado por:

$$\phi^0 = \phi^0(\text{conv}) + z\phi^0(H^+) \quad (2.1.7)$$

donde $\phi^0(\text{conv})$ es el volumen molar parcial convencional. Se han establecido numerosos métodos para estimar $\phi^0(H^+)$, sin embargo Millero encontró que los valores de $\phi^0(H^+)$ difieren entre sí, dependiendo del método empleado para determinarlo. Los valores encontrados para $\phi^0(H^+)$ se presentan en la tabla (2.1.4).

APORTACION DE LEYENDEKKERS (1981)

Recientemente Leyendekkers ha extendido el uso del modelo Tammann Tait-Gibson (TTG) para evaluar el volumen molar parcial de

TABLA 2.1.3 VOLUMENES MOLARES PARCIALES DE IONES EN AGUA EN UN RANGO DE TEMPERATURA DE 0-200 °C. INFORMACION RECOPIADA POR MILLER.

TEMPERATURA 0 °C

Ion	ϕ_p^0 (cm ³ /mol)	Ion	ϕ_p^0 (cm ³ /mol)	Ion	ϕ_p^0 (cm ³ /mol)
H ⁺	0.00	Me ₄ N ⁺	68.59	Ba ⁺²	-15.79
Li ⁺	-0.45	Et ₄ N ⁺	147.47	La ⁺²	-40.71
Na ⁺	-3.51	n-Pr ₄ N ⁺	212.53	F ⁻	-2.21
K ⁺	7.17	n-Bu ₄ N ⁺	271.10	Cl ⁻	16.45
Rb ⁺	12.31	Ph ₄ As ⁺	271.12	Br ⁻	23.06
Cs ⁺	19.68	Mg ⁺²	-21.81	I ⁻	33.57
Ag ⁺	-2.14	Ca ⁺²	-19.84	OH ⁻	-6.8
NH ₄ ⁺	17.47	Sr ⁺²	-20.77	NO ₃ ⁻	26.6
SCN ⁻	31.3	PHSO ₃ ⁻	95.8	MnO ₄ ⁻	30.5
ClO ₄ ⁻	40.7	CO ₃ ⁻²	-9.8	SO ₄ ⁻²	11.1
CrO ₄ ⁻	13.6	Ph ₄ S ⁻	270.67		

TEMPERATURA 25 °C

H ⁺	0.00	Be ⁺²	-12.0	Pr ⁺³	-42.53
Li ⁺	-0.88	Mg ⁺²	-21.17	La ⁺³	-39.10
Na ⁺	-1.21	Ni ⁺²	-24.0	Th ⁺⁴	-53.5
K ⁺	9.02	Co ⁺²	-24.0	F ⁻	-1.16
Rb ⁺	14.07	Zn ⁺²	-21.6	Cl ⁻	17.83
Cs ⁺	21.43	Fe ⁺²	-24.70	Br ⁻	24.71
Ag ⁺	-0.7	Mn ⁺²	-17.7	I ⁻	36.22
ClO ₃ ⁻	36.36	BrO ₃ ⁻²	35.3	IO ₃ ⁻	25.3
ClO ₄ ⁻	44.12	HSO ₄ ⁻	35.67	HSeO ₄ ⁻	31.1

TEMPERATURA 50 °C

H ⁺	0.00	NH ₄ ⁺	19.2	Mg ⁺²	-20.9
Li ⁺	-1.24	Me ₄ N ⁺	91.2	Ca ⁺²	-18.22
Na ⁺	-0.30	Et ₄ N ⁺	151.6	Sr ⁺²	-17.69
K ⁺	9.57	n-Pr ₄ N ⁺	218.9	Ba ⁺²	-11.73
Rb ⁺	14.71	n-Bu ₄ N ⁺	285.0	F ⁻	-1.4
Cs ⁺	22.22	Ph ₄ As ⁺	309.82	Cl ⁻	16.0
Br ⁺	25.49	I ⁻	37.52	OH ⁻	-4.35
NO ₃ ⁻	30.3	ClO ₄ ⁻	45.1	SO ₄ ⁻²	16.03

TABLA 2.1.3 CONTINUACION

TEMPERATURA 75 °C

H ⁺	0.0	Et ₄ N ⁺	159.3	F ⁻	-3.1
Li ⁺	-1.0	n-Pr ₄ N ⁺	227.5	Cl ⁻	17.4
N ₂	0.8	n-Bu ₄ N ⁺	304.1	Br ⁻	25.1
K ⁺	10.3	Mg ⁺²	-21.7	I ⁻	37.2
Cs ⁺	23.2	Ca ⁺²	-19.1	OH ⁻	-5.2
NH ₄ ⁺	19.5	Sr ⁺²	-16.8	NO ₃ ⁻	30.7
Me ₄ N ⁺	95.8	Ba ⁺²	-7.7	C10 ₄ ⁻²	46.9
				SO ₄ ⁻²	13.8

TEMPERATURA 100 °C

H ⁺	0.0	Mg ⁺²	-23.4	F ⁻	-3.7
Li ⁺	-2.7	Ca ⁺²	-20.0	Cl ⁻	16.0
Na ⁺	0.8	Sr ⁺²	-17.4	Br ⁻	24.8
K ⁺	9.5	Ba ⁺²	-8.1	I ⁻	38.7
Cs ⁺	23.0	OH ⁻		NO ₃ ⁻	31.9
NH ₄ ⁺	19.5	C10 ₄ ⁻	47.9	SO ₄ ⁻²	11.5

TEMPERATURA 125 °C

H ⁺	0.0	Mg ⁺²	-26.0	F ⁻	-6.4
Li ⁺	-3.6	Ca ⁺²	-23.7	Cl ⁻	14.1
Na ⁺	0.9	Sr ⁺²	-19.8	Br ⁻	23.9
K ⁺	9.4	Ba ⁺²	-10.5	I ⁻	37.5
Cs ⁺	23.2	OH ⁻		NO ₃ ⁻	31.6
NH ₄ ⁺	19.3	C10 ₄ ⁻	48.6	SO ₄ ⁻²	6.2

TEMPERATURA 150 °C

H ⁺	0.0	Mg ⁺²	-29.0	F ⁻	-10.3
Li ⁺	-4.7	Ca ⁺²	-25.7	Cl ⁻	11.2
Na ⁺	1.2	Sr ⁺²	-22.4	Br ⁻	21.5
K ⁺	9.3	Ba ⁺²	-11.9	I ⁻	35.8
Cs ⁺	23.5	NO ₃ ⁻²	30.0	C10 ₄ ⁻	46.2
NH ₄ ⁺	19.1	SO ₄ ⁻²	-0.7		

TABLA 2.1.3 CONTINUACION

TEMPERATURA 175 °C					
H ⁺	0.0	Mg ⁺²	-34.0	F ⁻	-15.0 -10.3
Li ⁺	-7.0	Ca ⁺²	-27.0	Cl ⁻	7.0 11.2
Na ⁺	0.5	Sr ⁺²	-25.5	Br ⁻	19.2 21.5
K ⁺	7.8	Ba ⁺²	-15.0	I ⁻	34.6 35.8
Cs ⁺	22.3	NO ₃ ⁻	28.2	ClO ₄ ⁻	46.5 48.2
NH ₄ ⁺	18.8	SO ₄ ⁻²	-10.3		

TEMPERATURA 200 °C					
H ⁺	0.0	Mg ⁺²	-37.4	F ⁻	-21.3 -10.3
Li ⁺	-8.1	Ca ⁺²	-30.7	Cl ⁻	0.5 11.2
Na ⁺	-0.1	Sr ⁺²	-29.0	Br ⁻	13.0 21.5
K ⁺	7.3	Ba ⁺²	-17.0	I ⁻	30.2 35.8
Cs ⁺	23.1	NO ₃ ⁻	22.3	ClO ₄ ⁻	43.0 48.2
NH ₄ ⁺	20.0	SO ₄ ⁻²	-22.9		

TABLA 2.1.4 DIFERENCIAS EN EL VALOR DE ϕ_p^0 (H⁺) (CM³/MOL) REPORTADOS POR DIFERENTES AUTORES.

ϕ_p^0 (H ⁺) (cm ³ /mol)	AUTOR
-3.8	Darmois
-5.1	Wirth
-0.2	Fajans y Johnson
-7.6	Stokes y Robinson
-4.5	Mukerjee
-0.9	Padova
-2.8	Noyes
-2.6	Glueckauf
-4.5	King
-5.0	Millero

TABLA 2.1.5 VOLUMENES MOLARES PARCIAL Y APARENTE OBTENIDOS MEDIANTE LA ECUACION 2.1.22, Y LA ECUACION DE MASSON.

Electrolito	ϕ_p^0 (TTG)	ϕ_p^0 (MASSON)
NaCl	16.591	16.517
NaBr	23.530	23.558
MgCl ₂	14.760	14.657
Na ₂ SO ₄	11.560	11.520
MgSO ₄	-5.070	-5.440

disoluciones electrolíticas. En este modelo se supone que el cambio de volumen del agua asociado con la disolución de un electrólito se debe a la compresión de las moléculas de agua más que a cualquier alteración en las propiedades del soluto debido a su descomposición en iones. La hipótesis de Tammann establece que en presencia de un soluto ionizable, el agua en una disolución acuosa se comporta como si estuviera sujeta a una presión constante efectiva, P_e , adicional a la atmosférica. Gibson expresó estos cambios en forma cuantitativa, extendiendo la ecuación de Tait para líquidos puros, la cual puede escribirse como:

$$-(V_0^{(P)} - V_0^{(P_0)}) = C_T \log (B_T + P) / (B_T + P_0) \quad (2.1.8)$$

El volumen de un gramo de disolución, que contiene x_1 gramos de disolvente y x_2 de soluto se puede representar por

$$V^{(P)} = x_1 \psi_1^{(P)} + x_2 \psi_2^{(P)} \quad (2.1.9)$$

donde ψ_2 es el volumen específico del soluto puro (como líquido); ψ_1 es el volumen aparente específico del disolvente en disolución y $V^{(P)}$ el volumen específico de la disolución. La adición de un soluto iónico (como líquido) a un gramo de agua pura, podrá causar la concentración volumétrica del sistema: $V^{(P)} - \psi_1^{(P)}$. La relación entre ψ_2 y P_e a cualquier presión, P , está dado por:

$$-(\psi_1^{(P)} - V_0^{(P)}) = C_T \log (B_T + P + P_e) / (B_T + P) \quad (2.1.10)$$

donde B_T y C_T son parámetros de Tait. B_T esta dado en bares y puede calcularse para un rango de temperatura de 0 a 45°C, de la siguiente forma:

$$B_T = 2671.8 + 19.454 T - .27028 T^2 + 9.798 \cdot 10^{-4} T^3$$

Eliminando $\psi^{(P)}$ de las ecuaciones anteriores, obtenemos: (2.1.11)

$$-V^{(P)} = x_1 C_T \log(B_T + P + Pe) - x_2 \psi_2^{(P)} - x_1 (V_0^{(P)} + C_T \log(B_T + P))$$

(2.1.12)

De acuerdo a la ecuación (2.1.18), el último término del lado derecho desaparece cuando varía la presión a composición constante, así:

$$-(V^{(P)} - V^{(P_0)}) = x_1 C_T \log((B_T + P + Pe)/(B_T + P_0 + Pe)) - x_2 (\psi_2^{(P)} - \psi_2^{(P_0)})$$

(2.1.13)

Diferenciando la ecuación (2.1.13) con respecto a P a temperatura y composición constantes, la compresibilidad de la solución a cualquier P, se obtiene de la siguiente manera:

$$\beta^{(P)} V^{(P)} = 0.4343 x_1 C_T / (B_T + P + Pe) - x_2 (\partial \psi_2^{(P)} / \partial P) \quad (2.1.14)$$

A presiones y concentraciones moderadas, los términos que contienen ψ_2 son despreciables.

Ya que B_T y C_T son constantes características del disolvente; Pe es el único parámetro que depende de las propiedades de la disolución, y que puede evaluarse de las mediciones de una compresión simple sobre cualquier rango de presión. Pe esta directamente relacionada al volumen parcial del soluto. De la definición, $V_1 M_1 = (\partial V / \partial n_1)_{P, T, n_2}$, la proporción $x_1/x_2 = n_1 M_1 / n_2 M_2$ y la ecuación (2.1.8) se encuentra que:

$$V_1^{(P)} = x_1 x_2 (\partial \psi_1^{(P)} / \partial x_1) + \psi_1^{(P)} \quad (2.1.15)$$

Combinando esta ecuación con las ecuaciones (2.1.8) y (2.1.9) y derivando:

$$V_2^{(P)} - \psi_2^{(P)} = 0.4343 x_1^2 C_T / (B_T + P + Pe) * \partial (B_T + Pe) / \partial x_1$$

(2.1.16)

$$V_2^{(P)} - M_2 \psi_2^{(P)} = -434.3 C_T / (B_T + P + Pe) * \partial(B_T + Pe) / \partial m$$

(2.1.17)

La ecuación (2.1.15) muestra que la magnitud del volumen molar parcial del soluto está fuertemente influenciada por dos factores. El primero, $\partial(B_T + Pe) / \partial m$, que describe la velocidad de cambio de la presión total interna con la concentración, está en función del disolvente y del soluto. El segundo, $C_T / (B_T + Pe + P)$, está relacionado con la compresibilidad del disolvente a la presión $(P + Pe)$ y es independiente del soluto.

En la tabla (2.1.5) se presentan los valores del volumen molar parcial a dilución infinita calculados a partir de la ecuación (2.1.17) y extrapolado a una concentración cero, comparados con aquellos obtenidos por la relación de Masson.

De los modelos presentados el modelo TTC da una mejor aproximación que los anteriores, ya que considera el tipo de electrólito, la temperatura, concentración y lo más importante, la estructura del medio bajo la cual se llevan a cabo las interacciones ion-ion, ion-molécula y molécula-molécula. Al igual que los modelos anteriores, este requiere el conocimiento de parámetros característicos para cada ion, de manera que su utilización depende de la información disponible.

NOMENCLATURA

b	parámetro de desviación (ecuación 2.1.5)
B_T, C_T	parámetros de Tait
c	concentración molar
e	carga del ion
K	parámetro de la ecuación 2.1.1
M_1	peso molecular del disolvente
n	moles de disolvente
n_i	número de iones que forman un mol
n_s	número de solvatación
n_s^0	número de solvatación a dilución infinita
P	presión
P_e	presión efectiva
R	constante de los gases
T	temperatura
$V(P)$	volumen específico de la disolución
$V_0(P)$	volumen específico parcial
W	parámetro de la ecuación (2.1.1)
x_1, x_2	gramos de solvente y soluto, respectivamente
z_i	valencia del componente i
β	compresibilidad del disolvente
ϵ	constante dieléctrica
ρ_1	densidad del disolvente
ϕ_h	volumen molar del disolvente
ϕ_{in}	volumen molar intrínseco
ϕp_i	volumen molar parcial del componente i

$\phi_{P_i}^0$	volumen molar parcial del componente i a dilución infinita
ϕ_S	volumen molar solvatado
ϕ_S^0	volumen molar solvatado a dilución infinita
ϕ_V	volumen molar aparente
ϕ_V^0	volumen molar aparente a dilución infinita
$\psi_1^{(P)}$	volumen específico del soluto puro
$\psi_2^{(P)}$	volumen aparente específico del disolvente en disolución

2.2 DENSIDAD

La densidad se define como la masa de una sustancia por unidad de volumen y se da en unidades de g/cm^3 , Kg/m^3 , lb/ft^3 .

El estudio de la densidad se ha orientado preferentemente a las sustancias puras en altos rangos de temperaturas, sin embargo en lo referente a soluciones electrolíticas, donde no solamente es importante la temperatura sino también la concentración, la cantidad de información disponible es menor, de manera que si se requiere un dato de densidad fuera del intervalo estudiado habrá necesidad de obtenerlo experimentalmente. Para evitar esto, se han realizado trabajos que tienen como objetivo la obtención de ecuaciones que cumplen en amplios rangos de concentración y temperatura.

En el caso de soluciones de mezclas de no electrólitos, la densidad puede calcularse sumando las contribuciones de los componentes de la mezcla. No obstante, para las soluciones de mezclas de electrólitos donde la densidad varía con el tipo de valencia y el número de electrólitos presentes, el cálculo no es sencillo. En esta sección se presentan algunos métodos de cálculo de densidades de soluciones electrolíticas con base en el volumen molar parcial, reglas de mezclado y polinomios obtenidos empíricamente.

Se han realizado estudios de densidad en función de la concentración, temperatura y presión, sin embargo, debido a que el estudio de la densidad en función de la presión es muy reciente y se dispone de muy poca información, estudiaremos exclusivamente aquellos métodos que contemplan los cambios con la concentración y la

temperatura.

MÉTODOS DE SONHEL, NOVOTNY Y SOLC

Calculan la densidad de soluciones binarias de dos formas: una con base en el volumen molar parcial del electrólito disuelto a dilución infinita, y otra, sumando los volúmenes molares aparentes para una concentración dada.

Método basado en el volumen molar parcial a dilución infinita

De un tratamiento de datos experimentales, Sohnel, Novotny y Solc encontraron que la densidad puede expresarse muy bien mediante la siguiente ecuación, dentro de un rango de temperatura de 0 a 100 °C hasta la concentración de saturación.

$$\rho = \rho_0 + Ac + BcT + CcT^2 + Dc^{3/2} + Ec^{3/2}T + Fc^{3/2}T^2 \quad (2.2.1)$$

Para darle un significado físico a las constantes, escribieron la regla de Masson del volumen molar en términos de la densidad como sigue:

$$\rho = \rho_0 + \alpha c - \beta c^{3/2} \quad (2.2.2)$$

donde:

$$\alpha = M - \rho \phi_v^0 \quad (2.2.3)$$

$$\beta = S_{exp} \rho^0 \quad (2.2.4)$$

siendo M el peso molecular de la solución y S_{exp} la pendiente en la ecuación de Masson, que es función de las características de la solución. De acuerdo a la estructura de la ecuación propusieron las siguientes igualdades:

$$\alpha = A + BT + CT^2 \quad (2.2.5)$$

$$\beta = -(D + ET + FT^2) \quad (2.2.6)$$

Tal que la ecuación (2.2.1) pueda resolverse combinando las ecuaciones (2.2.3) y (2.2.5), para calcular ϕ_v^0 de las constantes A, B y C, y las ecuaciones (2.2.4) y (2.2.6), para determinar S_{exp} de las constantes D, E y F. Posteriormente denotan ϕ_v^0 por $\phi_{v,exp}^0$, en virtud del ajuste de las constantes de la ecuación (2.2.1) para diferentes concentraciones, y obtienen ϕ_v^0 por extrapolación de una solución diluida en el límite de dilución infinita. Si la pendiente de la relación $\phi_v = \phi_v(c^{\frac{1}{2}})$ no cambia en el rango de dilución alta, entonces $\phi_{v,exp}^0 = \phi_v^0$.

A dilución infinita los volúmenes molares parciales del componente disuelto obedecen la regla de mezclada:

$$\phi_v^0(M_a X_b) = a \phi_v^0(M^{b+}) + b \phi_v^0(X^{a-})$$

para una solución binaria formada por los cationes y aniones M y X, respectivamente. Los valores de ϕ_v^0 para cada ion están publicados en tablas (Millero 1974). Si el sistema obedece la ley límite de Debye-Huckel, la S_{exp} será igual a S_{teor} , siendo S_{teor} función de la temperatura y del tipo de electrólito y no una función de las propiedades del soluto disuelto. El valor de S_{teor} para diferentes tipos de electrólitos se dan en la tabla (2.2.1).

Metodo basado en el principio de aditividad

El principio de aditividad en la forma

$$\phi_v(MA) = \phi_v(MX) + \phi_v(NA) - \phi_v(NX) \quad (2.2.7)$$

no esta restringido solamente a soluciones infinitamente diluidas, sino que también aplica a cualquier otra concentración. Combinando la ecuación (2.2.7) y la definición de volumen molar aparente, ecuación (2.2.8).

$$\phi_v = M/\rho_0 + (\rho_0 - \rho)/c\rho_0 \quad (2.2.8)$$

obtenemos

$$\rho(MA) = \rho(MX) + \rho(NA) - \rho(NX) \quad (2.2.9)$$

donde las densidades de las soluciones MX, NA y NX, de M, N cationes y X, A aniones, deben tener la misma concentración molar que una solución MA a la misma densidad.

Como las ecuaciones (2.2.7) y (2.2.9) no consideran los cambios de volumen por la formación de pares de iones, sus resultados difieren un poco de los reales.

La diferencia entre el $\phi_{v,exp}^0$ calculado mediante los parámetros de la ecuación (2.2.1) y el ϕ_v^0 , obtenido de la extrapolación a dilución infinita, está definida por la relación:

$$\Delta = \frac{100 (\phi_v^0 - \phi_{v,exp}^0)}{\phi_v^0} \quad (2.2.10)$$

la cual no excede del 5% para electrólitos 1-1 (excepto para fluoruros) y del 20% para los electrólitos 1-2 y 1-3. Estas diferencias son producto de que la ecuación (2.2.2) obtenida de la modificación de la regla original de Masson.

$$\phi_v = \phi_v^0 + S_{exp} c^{\frac{1}{2}} \quad (2.2.11)$$

se considera válida en todo el rango de concentración. Las desviaciones positivas observadas a concentraciones altas se explican

que son producidas por la formación de pares de iones y a la gran diferencia entre los valores experimentales reportados.

La comparación de las densidades calculadas a partir del primer método, mostradas en las figuras (2.2.1), (2.2.2) y (2.2.3) para las soluciones allí indicadas, muestran que la aproximación entre los resultados experimentales y los calculados es mejor para electrólitos 1-1, 1-2 y 2-2 que para electrólitos 1-3 y 1-4. Este método está limitado al requerimiento de datos experimentales a 25°C.

En relación al segundo método, la figura (2.2.4) indica que la aproximación es mejor que con el método anterior, sin embargo también está limitado por el requerimiento de datos experimentales de soluciones binarias.

METODO DE ZDANOVSKII

Zdanovskii postuló que una solución de una mezcla de electrólitos de concentraciones $m_1, m_2 \dots m_i$ en esa solución, donde m_i denota la concentración molar de cada electrólito en esa solución, será isopiéstica (de igual densidad) con cada solución binaria de concentración $m_{01}, m_{02}, \dots, m_{0i}$ de cada electrólito dadas las fracciones molales isopiésticas

$$\alpha_i = m_i / m_{0i}$$

que cumplen la relación lineal

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_i = 1 \quad (2.2.12)$$

cuando la actividad del agua, a_w , es constante. El volumen total de la solución estará dado por la suma de los volúmenes de cada solución

FIGURA 2.2.1 COMPARACION DE DENSIDADES DE SOLUCIONES ACUOSAS BINARIAS DE ELECTROLITOS 1-1, OBTENIDAS EXPERIMENTALMENTE A 25°C, CON LAS OBTENIDAS POR SOHNEL, NOVOTNY Y SOLC
 1: AgClO_4 ; 2: AgF ; 3: LiI ; 4: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; 5: LiNO_3 ; 6: LiCl

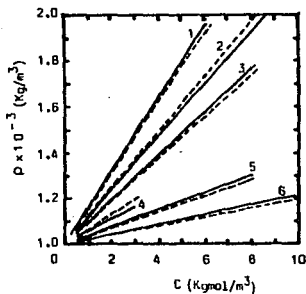


FIGURA 2.2.2 COMPARACION DE DENSIDADES DE SOLUCIONES ACUOSAS BINARIAS DE ELECTROLITOS 1-2, OBTENIDAS EXPERIMENTALMENTE A 25°C, CON LAS OBTENIDAS POR SOHNEL, NOVOTNY Y SOLC

1: BaI_2 ; 2: BaBr_2 ; 3: BaCl_2 ; 4: FeSO_4 ; 5: $\text{Be(NO}_3\text{)}_2$; 6: BeCl_2

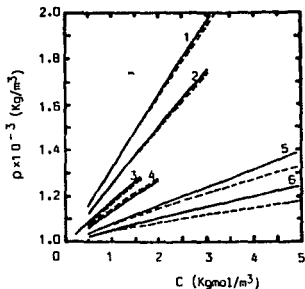


FIGURA 2.2.3 COMPARACION DE DENSIDADES OBTENIDAS EXPERIMENTALMENTE A 25°C, DE SOLUCIONES ACUOSAS BINARIAS DE ALGUNOS ELECTROLITOS 1-3 Y 1-4 CON LAS OBTENIDAS POR SOHNEL, NOVOTNY Y SOLC Y SOLC

1: ThCl_4 ; 2: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$; 3: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; 4: FeCl_3 ; 5: AlCl_3

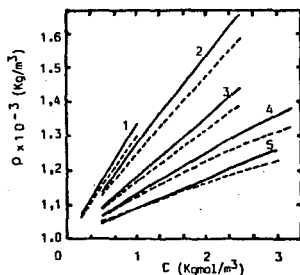
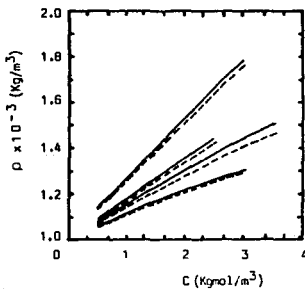


FIGURA 2.2.4 COMPARACION DE DENSIDADES DE SOLUCIONES ACUOSAS BINARIAS OBTENIDAS EXPERIMENTALMENTE PARA ALGUNOS ELECTROLITOS 2-2 Y 1-3, CON LAS CALCULADAS POR SOHNEL, NOVOTNY Y SOLC

1: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$; 2: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; 3: ZnSO_4 ; 4: MgSO_4



isopiéstica binaria

$$V = \frac{(m_{0i} M_i + 1000) \alpha_i}{\rho_{0i}} \quad (2.2.13)$$

tal que , la densidad de la solución estará dada por:

$$\rho = \frac{1000 + \sum m_i M_i}{\sum_i \frac{(m_i M_i + 1000) \alpha_i}{\rho_{0i}}} \quad (2.2.14)$$

donde el numerador indica la masa total y el denominador el volumen total corregido por el parámetro α .

METODO DE LA FRACCION MOLAL A UNA FUERZA IONICA CONSTANTE

En este método se asume que la densidad de una solución, obtenida de una mezcla de soluciones electrolíticas binarias a la misma intensidad iónica, será la suma de las densidades de las soluciones binarias multiplicadas por la fracción molal de cada componente ($y_i = m_i / \sum m_i$) en la solución $\rho = \sum y_i \rho_i$. Para este caso $I =$ constante. Este método es equivalente al propuesto por Ruby y Kawai, quienes notaron que sus resultados experimentales variaban muy poco de la regla de mezclado

$$\rho = \sum y_i \rho_i \quad (2.2.15)$$

Otra forma de expresar la densidad de una solución, bajo el mismo principio es:

$$\rho = \sum v_i \rho_i \quad (2.2.16)$$

donde v_i es la fracción volumétrica

$$v_i = \frac{V_i}{V} \quad (2.2.17)$$

y V_i el volumen de la solución binaria.

$$V_i = \frac{m_{0i} y M_i}{\rho_i}$$

METODO DE YOUNG Y SMITH

Young y Smith encontraron que el volumen molar aparente medio, $\bar{\Phi}_v$, de dos electrolitos presentes en una solución formada por una mezcla de dos soluciones electrolíticas binarias es la suma del volumen molar aparente que presenta cada electrolito en la solución binaria, $\bar{\Phi}_i$, (la intensidad iónica de cada solución binaria deberá ser igual a la de la solución resultante). Es decir

$$\bar{\Phi}_v = \frac{\sum n_i \bar{\Phi}_i}{\sum n_i} \quad (2.2.18)$$

tal que los volúmenes molares aparente y aparente medio están relacionados a la densidad por:

$$\bar{\Phi}_v = \frac{1000(\rho_0 - \rho)}{\rho_0 \rho m} + \frac{M}{\rho} \quad (2.2.19)$$

$$\bar{\Phi}_i = \frac{1000(\rho_0 - \rho)}{\rho_0 \rho m_i} + \frac{M_i}{\rho} \quad (2.2.20)$$

donde $M = \sum y_i M_i$

METODO ISOPICNOTICO

Este método es análogo al de Zdanovskii, presume una relación lineal

entre las molalidades de los solutos de soluciones acuosas binaria y la resultante a la misma densidad. Lo anterior se expresa como:

$$\sum \frac{m_i}{m_{0i}} = 1 \quad (2.2.21)$$

que implica que al mezclar dos soluciones binarias isopiésticas, la solución resultante será también isopiéstica, lo cual quiere decir que se desprecia cualquier tipo de interacción en la solución.

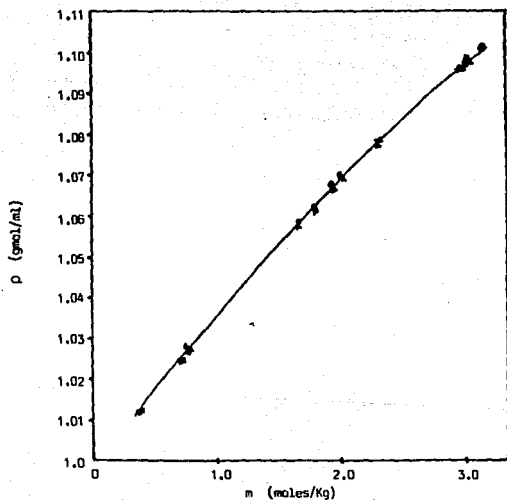
Estos últimos cuatro métodos nos permiten calcular la densidad de soluciones electrolíticas en sistemas ternarios, a partir de datos conocidos de sistemas binarios. La figura (2.2.5) presenta la desviación de los valores experimentales.

Las ecuaciones relacionadas linealmente con el volumen molar aparente de los electrolitos (ecuaciones 2.2.18 y 2.2.19 y 2.2.20), dan una mejor aproximación que aquellas que permiten calcular la densidad exclusivamente en términos de fracciones molales (ecuaciones 2.2.14, 2.2.15 y 2.2.16). Las desviaciones positivas observadas pueden interpretarse como el producto de la formación de complejos soluto-soluto, los cuales convertirían un sistema ternario en uno cuaternario.

METODO DE CELEDA

Para determinar la densidad de una solución electrolítica con el menor número de parámetros, Celeda toma el concepto de volumen molar aparente definido por la ecuación (2.2.8), que involucra todos los cambios de volumen debido a la disolución de un soluto en un

FIGURA 2.2.5 COMPARACION ENTRE LOS DATOS DE DENSIDAD CALCULADOS MEDIANTE LOS METODOS ISOPICNOTICO (\circ), DE LA INTENSIDAD IONICA (\times), DE ZDANVSKII (\bullet), DE RUBY Y KAWAI (\blacktriangle), DE YOUNG Y SMITH (\blacksquare), Y AQUELLOS OBTENIDOS EXPERIMENTALMENTE (línea continua)



solvente dado. Al despejar el parámetro densidad, obtiene:

$$\rho = \rho_0 + (M - \phi_v \rho_0) c \quad (2.2.22)$$

donde el término entre paréntesis es un parámetro molar que caracteriza el soluto a una concentración, temperatura y solvente. De esta ecuación el único parámetro desconocido es el volumen molar aparente de los iones en solución el cual se obtiene de la regla de Masson definida por:

$$\phi_v = \phi_v^0 + S_{exp} c^{\frac{1}{2}} \quad (2.2.11)$$

que ha sido verificada con muchas sales altamente solubles hasta una concentración de saturación y donde el volumen aparente ϕ_v^0 extrapolado a dilución infinita puede dividirse en las contribuciones de los iones involucrados. Estas contribuciones son constantes características para cada ion independientemente de los iones positivos y negativos en el electrólito. En trabajos anteriores Celeda encontró que el volumen molar aparente de las soluciones electrolíticas está determinado no solo por la concentración molar del soluto, sino por la concentración volumétrica del solvente, lo cual le permitió concluir que la dependencia del volumen molar aparente con la concentración no es producida por las interacciones electrostáticas, sino por una desviación en el equilibrio de hidratación producida por un aumento de los volúmenes iónicos aparentes, definida como c/c^* , donde c^* representa la concentración a la cual la fracción volumétrica del solvente es cero. Si ϕ_v^* es el volumen aparente de los electrólitos a la concentración c^* ,

$$c^* \phi_v^* = 1 \quad (2.2.23)$$

al incorporar estas observaciones en la ecuación de Masson

obtenemos:
$$\phi_v = \phi_v^0 + (\phi_v^- - \phi_v^0) (c \phi_v^-)^{\frac{1}{2}} \quad (2.2.24)$$

donde el valor ϕ_v^- puede determinarse gráficamente de la intersección de $\phi_v = \phi_v^0 + S_{\text{exp}} c^{\frac{1}{2}}$ y $\phi_v = 1/c$.

Si los iones considerados forman un acuocomplejo con n moléculas de agua, será necesario restar el volumen de este complejo, $c n M_0/\rho_0$, del volumen de agua total. Así el volumen molar aparente de este ion será más grande, manifestándose al obtener valores de c^- más bajos. Lo anterior demuestra que los valores de ϕ_v^- extrapolados, dentro de los límites de precisión de la extrapolación, tienen la misma aditividad que las contribuciones iónicas para el ϕ_v^0 .

Si la aditividad de las contribuciones de los iones se aplica solamente a ϕ_v , para el mismo grado de llenado de la solución expresado por la relación c/c^- , entonces al sustituir la ecuación (2.2.23) en la ecuación (2.2.22) y escribiendo la ecuación en función del coeficiente estequiométrico, ν_i , y considerando que cada ion alterará el volumen molar aparente, la ecuación (2.2.22) se escribe como:

$$\rho = \rho_0 + c \sum \nu_i (M_i - \rho_0 \phi_{v,i}^0) - c^{3/2} \rho_0 \sum \nu_i (\phi_{v,i}^- - \phi_{v,i}^0) (\sum \nu_i \phi_{v,i}^-)^{\frac{1}{2}} \quad (2.2.25)$$

Introduciendo las constantes iónicas:

$$a_i = M_i - \rho_0 \phi_{v,i}^0 \quad (2.2.26)$$

$$b_i = \rho_0 (\phi_{v,i}^- - \phi_{v,i}^0) \quad (2.2.27)$$

La densidad se escribe como:

$$\rho = \rho_0 + c \sum \nu_i a_i - c^{3/2} \rho_0 \sum \nu_i (\phi_{v,i}^- - \phi_{v,i}^0) (\sum \nu_i \phi_{v,i}^-)^{\frac{1}{2}} \quad (2.2.28)$$

siendo ϕ_i^r , independiente de la temperatura. El cálculo de las constantes iónicas a_i y b_i , M_i , $\phi_{v,i}$ y $\phi_{v,i}^r$ debe ser en el rango de concentración considerado. Entonces, si

$$M_i = M_{i,n=0} + nM_0$$

$$\phi_{v,i} = \phi_{v,i,n=0} + nM_0/\rho_0$$

a_i es igual a:

$$a_i = M_{i,n=0} - \rho_0 \phi_{v,i,n=0}$$

que demuestra que los términos para el agua se cancelan y a_i se calcula solamente para los iones deshidratados. En contraste, b_i es característico de los complejos acuosos.

Las diferencias observadas de S_{exp} para un mismo anión y diferentes cationes, dados en la tabla (2.2.2), le permitió a Celeda concluir que S_{exp} no satisface la propiedad aditiva posiblemente debido al grado de llenado de la solución, ya que se observó que S_{exp} es más grande para un ion grande que para uno pequeño, lo cual indica que no se puede definir para todas las sales de un ion dado. En vista de esto, el término $c^{\frac{1}{2}}$ en la ecuación (2.2.25) se multiplica por un término que depende de la concentración del electrólito.

Para establecer una comparación entre la densidad obtenida experimentalmente y la calculada, introdujo un término semicúbico de corrección y la diferencia ($\rho_{calc} - \rho_{exp}$), con lo cual determinó la densidad con una precisión de 1 - 4 %. Al determinar este término para haluros, nitratos y sulfatos de metales alcalinos, ver tabla (2.2.3), observó desviaciones positivas y negativas, que explican la formación de acuocomplejos iónicos y el arreglo de la esfera de hidratación respectivamente.

TABLA 2.2.1 VALORES DE S (TEORICOS) A 25°C ($m^{3/2}/Kgrol^{3/2}$)

TIPO DE ELECTROLITO	1-1	1-2	2-2	1-3	1-4
S (TEORICO) $\times 10^3$	1.87	9.71	14.94	27.45	59.07

TABLA 2.2.2 Sexp IONICOS PARA DIFERENTES CATIONES Y EL MISMO ANION ($m^{3/2}/Kgrol^{3/2}$)

Cation	Sexp					
	Br-1	Cl-1	NO ₃ -1	F-1	OH-1	SO ₄ -1
Li	0.13	0.32	0.41		2.33	4.25
Na	0.29	0.47	0.94	1.29	2.75	5.03
K	0.15	0.39	0.70	0.98	2.35	4.69
Rb	0.16	0.51	0.96	1.33		
Cs	0.32	0.55	0.98			
NH	0.01	0.25	0.02	1.74		4.48

TABLA 2.2.3 DENSIDADES DE SOLUCIONES DE HALUROS, NITRATOS Y SULFATOS DE METALES ALCALINOS, TERMINO DE CORRECCION SEMICUBICO Y - LA DESVIACION DE LOS DATOS CALCULADOS EXPERIMENTALMENTE.

%D	$\rho_{calc.}$ CsI			$\rho_{calc.}$ CsNO ₃			$\rho_{calc.}$ Cs ₂ SO ₄		
	-y	$\Delta\rho$		-y	$\Delta\rho$		-y	$\Delta\rho$	
1	1.0065	0	0	1.0061	0	0	1.0071	1	6
2	1.0145	0	0	1.0137	1	1	1.0157	2	8
4	1.0308	1	0	1.0291	3	0	1.0332	6	11
6	1.0476	2	0	1.0450	5	0	1.0513	11	14
10	1.0829	5	0	1.0781	12	0	1.0889	26	13
20	1.1820	18	2	1.1131	21	2	1.1941	94	22
30	1.2006	42	2				1.2636	162	12
40	1.4449	84	1						
50	1.6242	158	1						
	RbBr			RbNO ₃			Rb ₂ SO ₄		
1	1.0063	0	0	1.0058	1	1	1.0071	1	1
2	1.0142	1	0	1.0130	1	0	1.0157	3	2
4	1.0301	3	0	1.0276	4	-1	1.0330	9	3
6	1.0465	5	-1	1.0426	8	-2	1.0508	17	4
10	1.0808	12	-1	1.0737	18	0	1.0878	39	8
20	1.1762	43	-1	1.1591	61	3	1.1900	139	28
30	1.2888	100	0				1.3089	329	52
40	1.4236	198	1						
50	1.5876	367	-3						
	KCl			KNO ₃			K ₂ SO ₄		
1	1.0051	1	0	1.0049	1	0	1.0068	2	1
2	1.0115	4	0	1.0112	3	0	1.0150	6	0
4	1.0245	10	0	1.0239	7	-1	1.0314	16	-1
6	1.0375	20	1	1.0368	14	5	1.0481	31	-2
10	1.0641	45	2	1.0631	32	-3	1.0822	72	-2
20	1.1341	149	5	1.1335	108	-4			

ρ (Kg/dm^3)

En el caso de moléculas hidratadas y en tiocianatos, ver tabla (2.2.4), la variación es casi despreciable con los cambios de concentración. En cambio, en el caso de las moléculas que se hidratan considerablemente, la variación es considerable.

Estos métodos nos dan una precisión comprendida entre el 1 y el 30% y su elección dependerá de la información disponible y de la precisión requerida. De los métodos expuestos, el más preciso es el de Calada, en virtud de que utiliza en sus cálculos parámetros estructurales que describen más cercanamente los fenómenos de interacción en la solución. Otra ventaja de este método es su aplicación a todo tipo de soluciones, desde soluciones simples hasta soluciones multicomponentes, con muy buena aproximación (1-4%) en todos los casos.

De los métodos presentados se puede observar que casi todos utilizan como parámetro de cálculo el volumen molar parcial o aparente, por lo cual se puede concluir que el cálculo de la densidad está restringido al conocimiento de datos de ϕ_v y ϕ_v^0 experimentales reportados. En la sección anterior se dan algunos métodos de cálculo.

TABLA 2.2.4 DENSIDADES DE HIDROXIDOS Y TIOCIANATOS

$\%D$	$\rho_{calc.}$	$-y$	$\Delta\rho$	$\rho_{calc.}$	$-y$	$\Delta\rho$
	RbOH			KCNs		
1	1.0078	1	-2	1.0036	1	1
2	1.0170	4	-4	1.0086	2	1
4	1.0359	12	-11	1.0187	6	1
6	1.0550	22	-19	1.0288	12	0
10	1.0949	53	-38	1.0493	27	-2
20	1.2055	192	-97	1.1027	88	-13
30	1.3072	395	-148	1.1595	184	-23
40				1.2204	325	4
50				1.2856	525	7
60				1.3556	801	2
70				1.4306	1181	-1
	NaOH			NaCNS		
1	1.0101	6	0	1.0039	1	1
2	1.0213	17	0	1.0092	3	2
4	1.0435	49	0	1.0197	8	1
6	1.0656	95	1	1.0303	14	0
10	1.1101	251	3	1.0518	33	2
20	1.2223	874	21	1.1078	106	-3
30	1.3345	2168	54	1.1673	225	-4
40	1.4423	4599	109	1.2308	400	28
50	1.5409	9572	141	1.2842	514	-8
	LiOH			NH ₄ CNS		
1	1.0105	10	-1	1.0010	1	1
2	1.0218	28	-3	1.0034	2	2
4	1.0436	85	-6	1.0081	5	3
6	1.0645	165	-10	1.0127	9	3
10	1.1042	377	-39	1.0219	19	3
20	1.0093	3	2	1.0445	57	-3
30	1.0198	9	3	1.0669	112	-14
40	1.0409	29	5	1.0893	182	30
50	1.0622	58	9			
60				1.1227	320	14

ρ (Kg/dm³)

NOMENCLATURA

a_i, b_i	constantes iónicas
A, \dots, F	constantes de la ecuación 2.2.1
c	concentración de la solución
m	concentración molal de una solución electrolítica
m_i	concentración molal del componente i
m_{0i}	concentración molal de una solución binaria
m_{0i}^*	concentración molal isopiéstica del componente i
M_0	peso molecular del agua
M	peso molecular de la solución
M_i	peso molecular del componente i
MX, NA, NX	indican iones positivos (M, N) y iones negativos (X, A), nomenclatura para describir una solución electrolítica.
n	número de moléculas de agua
P	concentración % en peso
S_{exp}	constante característica de los electrolitos en la ecuación de Masson (2.2.4)
S_{teor}	constante característica de los electrolitos obtenida a partir de la teoría de Debye-Hückel
T	temperatura
v_i	fracción volumétrica
V	volumen de la solución
x_i	fracción molar
y_i	fracción molal
ν_i	coeficiente estequiométrico del componente i
α	parámetro de asignación de la ecuación (2.2.5)

α_i	fracción molar isopiética
β	parámetro de asignación de la ecuación (2.2.6)
ρ	densidad de la solución
ρ_0	densidad del agua
ρ_i	densidad del componente i
ρ_{0i}	densidad de la solución binaria del componente i
$\rho_{i,l}$	densidad de una solución binaria i , cuya intensidad iónica es igual a la de la solución resultante
ρ_{0i}^{\sim}	densidad de una solución binaria isopiética binaria a m_{0i}^{\sim}
γ_w	coeficiente de actividad del agua
ϕ_v	volumen molar aparente
$\phi_{v,i}$	volumen molar aparente del componente i
$\phi_{v,i}^{\infty}$	volumen molar aparente a dilución infinita
ϕ_v^{\sim}	volumen molar aparente extrapolado a cero
$\bar{\phi}_v$	volumen molar aparente medio
$\bar{\phi}_{v,i}$	volumen molar aparente medio del componente i

2.3 TENSION SUPERFICIAL

En general los líquidos adquieren una forma que tiende a minimizar su área superficial, de manera que un cambio de superficie requiere la realización de un trabajo proporcional al área de la superficie formada, expresada como

$$dW = \sigma dA$$

donde σ el coeficiente de proporcionalidad es la denominada tensión superficial del material. Se da en unidades de dinas/cm, N/m, lb_f/ft.

Los primeros estudios de tensión superficial, realizados hacia 1910, se orientaron hacia el mejoramiento de las técnicas experimentales para la obtención de mediciones más confiables y al análisis de los resultados experimentales. Posteriormente, después de publicada la teoría de Debye y Huckel, los estudios tomaron otro matiz, investigadores tales como Wagner, Onsager y Samaras y Buff y Stillinger entre otros, propusieron modelos matemáticos que se han ido mejorando hacia la obtención de determinaciones matemáticas más precisas y sencillas. En esta sección se describen los modelos matemáticos y el fundamento teórico que enriquece el conocimiento de la tensión superficial.

PRIMEROS ESTUDIOS

Los primeros estudios sobre la tensión superficial de soluciones electrolíticas fueron realizados por Heydweiller y sus colaboradores, quienes observaron que la tensión superficial de las soluciones es ligeramente superior a la del agua. Heydweiller explicó a este respecto, que este ligero aumento era producto de la atracción interiónica. De sus observaciones también encontró que la Ley de Quincke, expresada como,

$$\sigma_c / \sigma_0 = 1 + \text{constante} \cdot c$$

no es válida, ya que entonces la relación $(\sigma_c - \sigma_0) / \sigma_0 c$ sería igual a una constante y sin embargo, encontró que para muchas sales esta relación disminuye en rangos muy diluidos (abajo de 0.2N), conforme aumenta la concentración, después pasa a través de un mínimo y finalmente aumenta lentamente a concentraciones arriba de 2N.

Al medir la tensión superficial en rangos de concentración más bajos, Schwenker obtuvo el mismo tipo de curvas (σ vs c), que Heydweiller no obstante, mencionó que este comportamiento se explicaba muy bien a través de la teoría de Lennard, que dice "la capa superficial del agua en una interfase aire-agua se carga negativamente, mientras que a mayor profundidad se forma una capa cargada positivamente".

MODELO DE WAGNER

Poco después de publicada la teoría de Debye-Hückel, Wagner explicó que el aumento de la tensión superficial era producido por la presencia de una fuerza imagen cerca del límite entre dos fases de constante

dieléctrica diferente, cuyo efecto provocaba una deficiencia de soluto (iones) en esta capa interfacial y por lo tanto una adsorción negativa. En relación a lo anterior, el trabajo de Wagner se orientó hacia la determinación de esta deficiencia de soluto, y para ello aplicó las ecuaciones de Poisson-Boltzmann y la de adsorción de Gibbs.

Así, de acuerdo a los principios de cinética general, determinó que la concentración de soluto a una distancia x de la superficie del líquido, $c(x)$, depende del trabajo requerido ($W_i(x)$) para llevar una molécula desde la superficie del líquido hasta esta distancia x . De esta manera, la relación entre la $c(x)$ y el potencial de adsorción está dada por la ecuación de Poisson-Boltzmann como sigue:

$$c(x) = c \exp(-W(x) / k T) \quad (2.3.1)$$

donde $c = c(\infty)$ denota la concentración en el interior. En este caso, $W_i(x)$ se calcula para el modelo mostrado en la figura (2.3.1), que muestra un ion de carga e en un medio de constante dieléctrica $\epsilon' = 1$. El potencial electrostático ψ en el medio conteniendo el ion será:

$$\psi = \frac{e}{\epsilon \cdot r_1} + \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \frac{e}{\epsilon \cdot r_2} \quad (2.3.2)$$

donde r_1 denota la distancia entre el ion e y el ion imagen, y r_2 la distancia entre el ion imagen y la interfase. El segundo término en la ecuación (2.3.2) representa la carga ficticia en el límite que ejerce el potencial,

$$W(x) = \frac{\epsilon - \epsilon'}{\epsilon + \epsilon'} \frac{e^2}{4\epsilon x} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \frac{e^2}{4\epsilon x} \quad (2.3.3)$$

Wagner señaló que este potencial causarí un aumento infinito en la

tensión superficial si la cantidad de iones adsorbida es:

$$\Gamma = c \int (-1 + \exp(-W(x)/kT)) dx = -\infty \quad (2.3.4)$$

lo que se resuelve al considerar una distancia límite $1/\kappa$, donde:

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{\epsilon kT} \sum e^2 n_i \quad (2.3.5)$$

El potencial electrostático obedece la ecuación diferencial

$$\nabla^2 \psi - \kappa^2 \psi = 0 \quad (2.3.6)$$

Donde κ^2 depende de ξ , distancia desde la superficie a un punto x . En coordenadas cilíndricas se tiene:

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\lambda} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\lambda \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \right) = \kappa^2(\xi) \psi \quad (2.3.7)$$

donde para $\xi > 0$, $\kappa^2(\xi)$ se obtiene de las ecuaciones (2.3.1) y (2.3.4), mientras que para $\xi < 0$, $\kappa^2(\xi) = 0$. En $\xi = 0$, ψ es continuo y $\partial\psi/\partial\xi = \epsilon$. Para resolver esta ecuación Wagner supone:

$$\epsilon' = 0 \quad \text{y} \quad \kappa^2(\xi) = \kappa^2$$

que tiene una aproximación menor de $2/(\epsilon + 1)$. Sustituyendo estas condiciones en la ecuación (2.3.3):

$$W(x) = \frac{e^2}{4\epsilon x}$$

Ahora, si

$$q = \frac{e^2}{2\epsilon kT}$$

la concentración de iones a una distancia ξ será:

$$c \exp(-q/2\xi) \leq c(\xi) \quad (2.3.8)$$

de manera que tan pronto como $\xi \geq q$, $\kappa^2(\xi)$ es comparable a $\kappa^2(\infty)$.

De aquí también se deduce que si

$$\kappa q < 1$$

el rango de atracción-repulsión será de la misma magnitud que en el interior de la solución. Sustituyendo (2.3.8) en (2.3.4), la deficiencia de iones a una profundidad m/κ , donde m es una constante comparable a la unidad, está dada por:

$$-\Gamma \sim c \int_0^{m/\kappa} [-1 + \exp(-q/2x)] dx \approx \frac{1}{2} c q \ln(m/\kappa q)$$

Esta deficiencia es comparable a una capa de espesor:

$$\delta \sim \frac{1}{2} q \ln(m/\kappa q) \quad (2.3.9)$$

donde aunque δ aumenta logarítmicamente, cuando κq tiende a cero, δ disminuye mucho menos rápido que $1/\kappa$. El error de esta aproximación no es mayor que $\Delta\Gamma/\Gamma$.

MODELO DE ONSAGER Y SAMARAS

Proponen un modelo para simplificar el trabajo de Wagner. Determinan la deficiencia iónica en la capa interfacial producida por la fuerza imagen de los iones vecinos independientemente de la posición del ion bajo estudio.

Al igual que Wagner, calculan el potencial de adsorción con las aproximaciones:

$$\epsilon^r = 0 \quad \text{y} \quad \kappa^2(\xi) = \kappa^2(\omega) = \kappa^2$$

pero para el caso de iones puntuales con cargas e en $(\xi = x, \lambda = 0)$ y $(\xi = -x, \lambda = 0)$, tal que la solución de la ecuación diferencial (2.3.6) asume la forma:

$$\psi = \frac{e \cdot \exp(-\kappa \cdot r_1)}{\epsilon \cdot r_1} + \frac{e \cdot \exp(-\kappa \cdot r_2)}{\epsilon \cdot r_2} \quad (2.3.10)$$

donde ψ es nuevamente el potencial electrostático del ion estudiado en la solución electrolítica, y el segundo término de la ecuación el potencial ficticio que ejerce el siguiente potencial de adsorción:

$$W(x) = \int \frac{\partial W}{\partial x} dx = \frac{e^2 \cdot \exp(-2\kappa x)}{4 \epsilon x} \quad (2.3.11)$$

Combinando las ecuaciones (2.2.1) y la (2.2.11),

$$\frac{c(x)}{c} = \exp \left[\frac{-q \left[\frac{\exp\{-2\kappa x\}}{2x} \right]}{kT} \right] \quad (2.3.12)$$

se obtiene la distribución de la densidad energética. En la figura (2.3.2) se muestra la relación $c(x)/c$ para electrolitos 1-1 a concentraciones de 0.1 (curva superior) y 0.001 mol/l (curva inferior).

Considerando el tamaño de los iones y la distancia Debye-Hückel, la ecuación para determinar el potencial de adsorción queda de la siguiente forma:

$$W(x) = \frac{\exp(\kappa a)}{1 + \kappa a} \frac{e^2 \exp(-2\kappa x)}{4 \epsilon x} \quad (2.3.13)$$

Para el cálculo del aumento en la tensión superficial, Onsager y Samaras determinan la cantidad total adsorbida por un cambio en el área superficial mediante la relación:

$$\Gamma = c \int_0^{\infty} \left[\exp \left\{ - \left\{ \frac{-\exp(\kappa a)}{1 + \kappa a} \right\} \left\{ \frac{e^2}{4 \epsilon \kappa T x} \right\} \right. \right. \\ \left. \left. \exp(-2\kappa x) \right\} - 1 \right] dx \quad (2.3.14)$$

que se resuelve aplicando las funciones modificadas de Bessel, el tratamiento de Hankel y el teorema de expansión de Lagrange, para

FIGURA 2.3.1 DIAGRAMA PARA CALCULAR EL POTENCIAL ELECTROSTATICO ENTRE UNA CARGA PUNTUAL e , Y SU IMAGEN

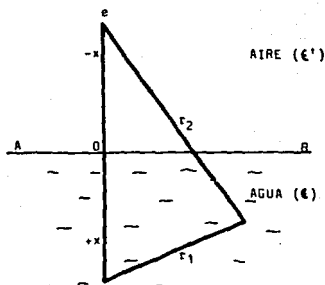
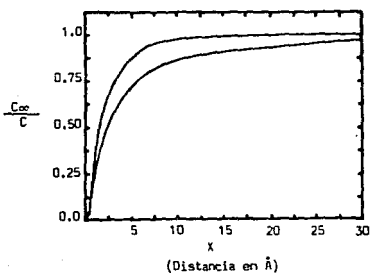


FIGURA 2.3.2 DISTRIBUCION IONICA EN LA REGION INTERFACIAL PARA ELECTROLITOS 1-1. LAS CONCENTRACIONES SON 0.1 mol/l (CURVA SUPERIOR) Y 0.001 mol/l (CURVA INFERIOR)



obtener:

$$\Gamma = \frac{c}{2\kappa} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n^n h^n}{n! n!} (\ln(h) + g_n) \quad (2.3.15)$$

donde:

$$g_n = \ln(n) + 1 + 2E - 2 \sum_{r=1}^n \frac{1}{r}$$

E = constante de Euler

$$h = [\exp(\kappa a) / (1 + \kappa a)] \kappa q$$

$$q = \frac{e^2}{2\epsilon kT}$$

Por otra parte, si se iguala la relación entre el cambio de la tensión superficial y el potencial de adsorción dado por la ecuación de adsorción de Gibbs,

$$\Gamma = \frac{-\partial\sigma}{RT \partial \ln \gamma_i} \quad (2.3.16)$$

donde R es la constante de los gases, y γ_i el coeficiente de actividad del soluto, el aumento de la tensión superficial queda como:

$$d\sigma = -RT d \ln \gamma_i \frac{c}{2\kappa} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n^n h^n}{n! n!} (\ln h + g_n) \quad (2.3.17)$$

donde γ_i se define por la relación,

$$\ln \gamma_i = 2 (\ln c + \ln \gamma_{\pm}) \quad (2.3.18)$$

y el coeficiente de actividad medio, γ_{\pm} , por la expresión de Debye-Hückel

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{-e^2 \kappa}{2 \epsilon kT} (1 + \kappa a) = -\frac{q \kappa}{1 + \kappa a} \quad (2.3.19)$$

Si se supone $\gamma_{\pm} = 0$, para obtener cada término de la serie anterior en

forma más sencilla y se asigna $y = k q = h$, la tensión superficial para una solución conteniendo c moles de soluto por centímetro cúbico, y para diferentes tamaños de iones está dada por:

$$\Delta\sigma = \frac{kT}{16\pi q^2} (Y_c + Y_Y) = \frac{kT}{16\pi q^2} Y \quad (2.3.20)$$

donde

$$Y = Y_c + Y_Y = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z_n^n}{n! n!} \left\{ \frac{2y^{n+1}}{n+1} \left(\ln y - \frac{1}{n+1} + g_n \right) + \frac{y^{n+2}}{n+2} \left(\ln y - \frac{1}{n+2} + g_n \right) \right\} \quad (2.3.21)$$

En el límite, despreciando las contribuciones del coeficiente de actividad:

$$\Delta\sigma = - \left(\frac{N_0 e^2}{2\epsilon} \right) c \left\{ \ln(\kappa q) - 0.34557 \right\} \quad (2.3.22)$$

donde N es el número de Avogadro. Para electrolitos uni-univalentes,

$$\sigma = \sigma_0 + (79.517/\epsilon) m \log(1.143 \cdot 10^{-13} (\epsilon T)^3 / m) \quad (2.3.23)$$

donde m es la concentración en moles por litro. Algunos cálculos numéricos han mostrado que los valores para $\Delta\sigma$ son prácticamente independientes de un valor exacto para γ , entonces, si por conveniencia se considera,

$$\gamma = q \quad y \quad h = y \frac{e^y}{1+y}$$

entonces la ecuación (2.3.20) queda como:

$$\Delta\sigma = \frac{kT}{16\pi q^2} (Y_c + Y_Y) = \left(\frac{kT}{16\pi q^2} \right) Y \quad (2.3.24)$$

donde

$$Y_c = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2z_n^n}{n! n!} \int_0^y y^n \left(\frac{e^y}{1+y} \right)^n \left\{ \ln \frac{y}{1+y} + y + g_n \right\} dy$$

$$Y_f = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n^n}{n!n!} \int_0^y \frac{y^{n+1}}{(1+y)^2 \left(\frac{e^y}{1+y}\right)^n} \left\{ \ln \frac{y}{1+y} + y + g_n \right\} dy$$

Las ecuaciones (2.3.20) y (2.3.23) pueden escribirse en la forma:

$$\frac{Y}{y^2} = \frac{Y}{c} + \frac{Y}{y^2} \quad Y^- = \frac{2 \times 10^{-3} \sigma_0 \epsilon}{N e^2} \left(\frac{\Delta \sigma}{m \sigma_0} \right) \equiv A \Delta \alpha$$

donde $\Delta \alpha$ es el aumento en la tensión superficial por mol dividida por la tensión superficial del solvente, y

$$y^2 = \kappa^2 q^2 = \frac{(1.746 \times 10^{13})}{(\epsilon T)^3} m \equiv Bm$$

Los valores de $\Delta \alpha$ para electrólitos 1-1 en agua a concentraciones mayores de 0.18 mol/l, calculadas con y sin relación a α se dan en la tabla (2.3.1). La contribución a $A \Delta \alpha$ por el cambio de concentración y del coeficiente de actividad se tratan separadamente. En el caso del coeficiente de actividad, se adiciona el término βc a la ecuación (2.3.19). La contribución al aumento en la tensión superficial a partir del término lineal βc de la expresión del coeficiente de actividad, es:

$$\ln \gamma = - \frac{q \kappa}{(1 + \kappa a)} + \beta c$$

donde β es una constante característica de cada electrólito dada por:

$$\Delta \sigma_{\beta} = - \frac{2RT\beta}{(16\pi N)^2 q^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n^n q^n}{n!n! a^{n+3}} \int_0^{\kappa a} (\kappa a)^{n+2} \left\{ \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right\}^n \left\{ \ln \frac{\kappa a}{1 + \kappa a} + \kappa a + \ln (q/a) + g_n \right\} d(\kappa a)$$

La contribución por cambios en la concentración se desprecia debido a

que a concentraciones más altas su efecto es muy pequeño, y las diferencias de este valor entre los electrólitos es despreciable. En la figura 2.3.3 se muestran los valores de $\Delta\alpha$ vs y^2 para sales 1-1 a 273°K. En ella se observa que a bajas concentraciones $\Delta\alpha$ disminuye rápidamente conforme aumenta la concentración. Las diferencias encontradas entre los resultados calculados y los obtenidos por Schwenker son posiblemente debido a errores experimentales y a otras fuerzas repulsivas no consideradas.

Por ejemplo, la fuerza imagen de Coulomb, cuyo potencial es inversamente proporcional a la primera potencia de la distancia representa una atracción ion-dipolo. Las posibles correcciones involucrarían efectos cuádrupolos y dipolos de segundo orden, de manera que sus potenciales deben disminuir en al menos la tercera potencia de la distancia.

Observaciones posteriores mostraron que en virtud de que la ecuación de Onsager Samaras considera solamente electrólitos 1-1, y dado que su ecuación no incluye parámetros que determinen el tipo de electrólito, los investigadores Grinnell y Wendell decidieron llevar a cabo una serie de experimentos que les permitiera determinar la relación tensión superficial con las características de los electrólitos, de los cuales concluyeron que el comportamiento de la relación tensión superficial-concentración es la misma para todas las soluciones electrolíticas, independientemente del tipo de electrólito, valencia, tamaño de los iones y grado de hidratación, aunque sí de magnitud diferente (ver figura 2.3.4). El error de la ecuación Onsager-Samaras es el considerar idénticas las soluciones de

FIGURA 2.3.3 VARIACION TEORICA DE $\Delta\alpha$ PARA ELECTROLITOS 1-1, (CURVAS CONTINUA E INTERRUMPIDA), Y VALORES DE $\Delta\alpha$ OBTENIDOS A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES

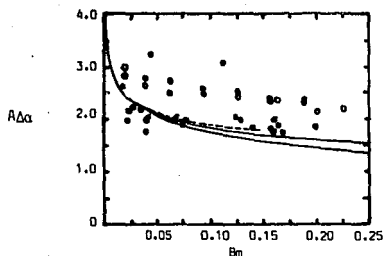
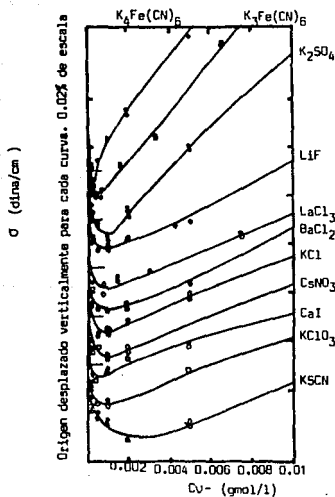


FIGURA 2.3.4 CURVAS DE TENSION SUPERFICIAL CONTRA CONCENTRACION PARA 11 ELECTROLITOS



electrólitos 1-1 y en no describir el mínimo observado experimentalmente a concentraciones diluidas (0.001N). Inicialmente pensaban que este mínimo observado podía ser un error experimental, entonces Grinnell y Wendell mejoraron sus determinaciones experimentales utilizando un método diferencial que los condujo a la aceptación de este como una manifestación característica de las soluciones electrolíticas. Una vez aceptado este comportamiento, diferentes investigadores publicaron una serie de ecuaciones que describían la tensión superficial en solo determinados rangos de concentración, antes o después del mínimo, las cuales combinadas podían describir la tensión superficial en todo el rango de concentración, sin embargo como el trabajo era muy complicado y difícil de resolver, no tuvo aplicación.

MODELO DE BUFF Y STILLINGER

Hasta ahora se ha visto que el problema del cálculo de la tensión superficial se concentra en conocer la distribución iónica en el seno de un líquido. Para este propósito Buff y Stillinger aplican la mecánica estadística y la teoría molecular con el objetivo de obtener una mejor aproximación que Onsager y Samaras. Calculan el aumento en la tensión superficial a partir de los esfuerzos normal y tangencial, producidos por los electrolitos en la interfase aire-líquido.

Para llevar a cabo este cálculo, Buff y Stillinger suponen un sistema formado por un solvente sin estructura de constante dieléctrica uniforme y especies iónicas, tratadas como cargas puntuales, donde la determinación del potencial involucrado en el traslado de un ion desde

un punto dado hasta una distancia x desde la superficie depende de la posición inicial de este ion dado. Obtienen el potencial electrostático, $\psi(R_N)$, en un punto R_N en un sistema osmótico de volumen fijo, V a partir de la ecuación diferencial

$$\nabla^2 \psi = -(4\pi/\epsilon) u_i \quad (2.3.25)$$

donde u es la densidad iónica definida como $u = \sum e_i \delta(R - R_i)$, sujeto a:

$$\begin{aligned} (\psi)_{x=0} &= (\psi_0)_{x=0} \\ \kappa \cdot (\nabla \psi - \nabla \psi_0)_{x=0} &= 0 \\ \kappa \cdot (\epsilon \nabla \psi - \epsilon_0 \nabla \psi_0)_{x=0} &= 0 \end{aligned}$$

donde $\delta(R - R_N)$ es la función delta de Dirac. En ausencia de una polarización iónica, la solución de esta ecuación es:

$$\psi(R) = \sum_{i=1}^N \frac{e_i}{\epsilon |R - R_i|} + \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + \epsilon_0} \sum_{i=1}^N \frac{e_i}{\epsilon |R - R_i + 2kx_i|} \quad (2.3.26)$$

de manera que

$$\begin{aligned} W^{(1)} &= \frac{1}{2} \int u \psi dV = \sum_{i < j=1}^N \frac{e_i e_j}{\epsilon R_{ij}} + \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + \epsilon_0} \sum_{i=1}^N \frac{e_i^2}{4\epsilon x} + \\ &\quad \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + \epsilon_0} \sum_{i < j=1}^N \frac{e_i e_j}{\epsilon R_{ij}} \end{aligned} \quad (2.3.27)$$

donde k es un vector en la dirección x , el primer término es la interacción coulombica, el segundo la contribución al potencial imagen externo y el último el potencial imagen intermolecular. En esta ecuación, $(\epsilon - \epsilon_0)/(\epsilon + \epsilon_0) = 1$, por lo que no se incluye.

A diferencia de Wagner y de Onsager-Samaras, Buff y Stillinger determinaron el diferencial de la tensión superficial ($\Delta\sigma$) a partir del esfuerzo de corte tangencial τ_T , y los esfuerzos de corte normal y tangencial, τ_N y τ_T , como

$$\Delta\sigma = \int [\tau_T(x) - \tau_T(\infty)] dx$$

$$y \quad \Delta\sigma = - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \int x \frac{dV_{\alpha}^{(1)}}{dx} v_{\alpha}^{(1)}(x) dx + \int (\tau_T - \tau_N) dx$$

Considerando $\kappa(x) = \kappa(\infty) = \kappa^2$ en un sistema eléctricamente neutro, τ_T y τ_N , se determinan a partir de las ecuaciones

$$\tau_T(x) = -2v^{(1)}(x)kT + \sum_T(x) \quad (2.3.30)$$

$$\tau_N(x) = -2v^{(1)}(x)kT + \sum_T(x) \quad (2.3.31)$$

donde:

$$\sum_T(x) = \frac{2v^{(1)}(x)e^2\kappa}{\epsilon} \left[\frac{1}{6} + \frac{1}{u^3} - \frac{e^{-u}}{2u} - \frac{e^{-u}}{u^2} - \frac{e^{-u}}{u^3} \right] \quad (2.3.32)$$

$$\sum_N(x) = \frac{2v^{(1)}(x)e^2\kappa}{\epsilon} \left[\frac{1}{6} + \frac{1}{2u} - \frac{2}{u^3} + \frac{e^{-u}}{2u} + \frac{2e^{-u}}{u^2} + \frac{2e^{-u}}{u^3} \right] \quad (2.3.33)$$

$$u = 2\kappa x, \quad y$$

$$v^{(1)} = c \exp\{-\beta e^2[\exp(-2\kappa x)]/4\epsilon x\}$$

donde $\sum_T(x)$ y $\sum_N(x)$ representan la fuerza por unidad de área tangencial y normal respectivamente. Finalmente, $\Delta\sigma$ se calcula mediante:

$$\Delta\sigma^{(\alpha)} = ce^2/\epsilon \cdot v^{(\alpha)}(y), \quad \alpha = I, II$$

donde I se refiere a la determinación de $\Delta\sigma$ exclusivamente en función del esfuerzo tangencial, y II a la determinación de $\Delta\sigma$ en función de ambos esfuerzos, normal y tangencial

$$u^{(\alpha)}(y) = L(y) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{y^n}{n! (n+2)!} [A_n^{(\alpha)} \ln y + B_n^{(\alpha)}]$$

donde

$$L(y) = -\frac{1}{2} \ln y - \sigma + \frac{1}{2}$$

$$A_n^I = (n+1)^n (n^2 - 2)/2 - n^n/6 \cdot (5n^2 - 3n - 2) \quad (2.3.34)$$

$$B_n^I = (n+1)^n/2 \cdot \{ (n^2 - 2)(\ln(n+1) + 1) - n(n+1)\psi(n+1) - (n-1)(n+2)\psi(n+2) + 2(n+1)\psi(n+3) \} - n^n/6 \{ (5n^2 - 3n - 2) \ln n + (5n^2 + 3n - 2) + 2(n+1)(n+2)\psi(n+1) - 6n^2 [\psi(n) + \psi(n+3)] \} \quad (2.3.35)$$

$$y = e^2 \kappa / 2\epsilon kT$$

$$A_n^{II} = (n+1)^{n+1} (n-1) - 3n^{n+2} \quad (2.3.36)$$

$$B_n^{II} = (n+1)^{n+1} \{ (n+1) [\ln(n+1) + 1 - \psi(n+1)] - (n+2)\psi(n+2) + 3\psi(n+3) - 3n^{n+2} \{ \ln n + (n+1)/n - \psi(n) - \psi(n-3) \} \} \quad (2.3.37)$$

$$\psi(n) = -E + \sum_{m=1}^{n-1} 1/m$$

$$E = \text{constante de Euler} = 0.5772157$$

Para electrolitos uni-univalentes, la ecuación anterior toma la forma:

$$\Delta\sigma = 80/\epsilon \cdot c \{ \log [1.13 \cdot 10^{-13} (\epsilon T)^3] \} / c$$

donde c (mol/l) y σ (dinas/cm). Cuando se sustituyen los mismos valores para las constantes físicas, la ecuación para electrolitos 1-1 dada por Buff y Stillinger es idéntica a la de Onsager-Samaras. A fin de ilustrar las diferencias e indicar la aplicabilidad de este modelo, $\Delta\sigma$ se expresa en la forma:

$$\Delta\sigma/y^2 = 7.868 \cdot 10^{-12} \epsilon^2 T^3 v(y)$$

$$y^2 = 1.766 \cdot 10^{13} (\epsilon T)^{-3} c$$

En la tabla (2.3.2) se resumen algunos resultados para los casos I y II obtenidos a partir de las ecuaciones de Buff y Stillinger, los de Onsager Samaras, y los resultados experimentales de Schwenker. Allí se observa que la aproximación entre los resultados de Onsager-Samaras y los de la aproximación I es muy cercana, aunque es mejor la II para las determinaciones experimentales más difíciles. Es importante mencionar que se obtendrían mejores resultados si se considera el tamaño finito de los iones, así como la variación $\kappa(x)$.

MODELO DE NAKAMURA-TANAKA E IZUMITANI

Prueban la autoconsistencia de las interacciones iónicas en el agotamiento de los iones cerca de la superficie aplicando el tratamiento WKB, el cual consiste en simplificar el cálculo matemático integral aplicando la función Bessel y las expansiones de Lagrange. A diferencia de Wagner, Onsager - Samaras, y Buff-Stillinger, calculan la densidad iónica en función de la posición, y de

TABLA 2.3.1 FACTOR DE CORRECCION PARA LA TENSION SUPERFICIAL.

I				II			
y^2	γ_c/γ^2	γ_f/γ^2	$\Delta\alpha$	y^2	γ_c/γ^2	γ_f/γ^2	$\Delta\alpha$
0.0063	3.048	-0.076	2.972	0.0378	2.306	-0.107	2.201
0.0126	2.747	-0.097	2.650	0.0650	2.003	-0.125	1.878
0.0189	2.576	-0.111	2.465	0.1259	1.667	-0.132	1.735
0.0315	2.367	-0.134	2.233	0.1963	1.719	-0.139	1.579
0.0378	2.295	-0.141	2.154				
0.0630	2.095	-0.163	1.932				
0.0944	1.944	-0.184	1.760				
0.1259	1.840	-0.203	1.637				
0.1574	1.760	-0.217	1.543				
0.1899	1.697	-0.228	1.469				
0.2014	1.675	-0.232	1.443				
0.2266	1.634	-0.241	1.394				

TABLA 2.3.2 COMPARACION ENTRE LOS VALORES $\Delta\alpha/2$ CALCULADOS MEDIANTE LOS MODELOS I Y II DE ONSAGER-SAMARAS Y DATOS EXPERIMENTALES DE SCHWENKER

y^2	$F^{0.5}(y)$	$F^I(y)$	$F^{II}(y)$	$F^{exp}(y)$	$C(mol/l)$ a 18°C
0.0063	1.486	1.492	1.549		0.0046
0.0126	1.325	1.333	1.405		0.0091
0.0189	1.233	1.242	1.323		0.0137
0.0315	1.117	1.150	1.223	1.25	0.0228
0.0378	1.077	1.090	1.189	1.22	0.0273
0.0630	1.956	0.981	1.095	1.18	0.0456
0.0944	0.880	0.899	1.023	1.14	0.0683
0.1259	0.819	0.839	0.974	1.12	0.0911
0.1574	0.772	0.794	0.937	1.06	0.1138
0.1899	0.735	0.758	0.908	1.03	0.1366
0.2014	0.722	0.745	0.897	1.02	0.1457
0.2216	0.697	0.722	0.879	1.00	0.1639

los efectos producidos por las atmosferas iónicas. Demuestran que la contribución del esfuerzo normal para el cálculo del aumento de la tensión superficial es igual a una constante.

Para determinar la autoconsistencia de la distribución iónica, consideran el potencial electrostático debido a un ion de carga $z_i q = e_i$ en $r = r_0$, el cual en el electrolito Debye-Hückel satisface:

$$\nabla^2 \psi_i - \kappa^2(x) \psi_i = -\frac{4\pi}{\epsilon} e_i \delta(r - r_0) \quad (2.3.38)$$

donde

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{\epsilon kT} \sum e_i^2 n_i(x) \quad (2.3.39)$$

en el cual $n_i(x)$ es la densidad iónica del ion i . Usando coordenadas cilíndricas, encuentran la solución de la ecuación (2.3.38) para un coeficiente de actividad $\gamma \gg 1$, en la forma:

$$\psi_i(\rho, x) = \int X(x, \alpha) J(\alpha, \rho) \alpha d\alpha \quad (2.3.40)$$

donde $J(\alpha, \rho)$ es la función Bessel de orden cero, y $X(x, \alpha)$ la solución de la ecuación

$$\frac{d^2 X}{dx^2} - K^2(x, \alpha) X = -2 \frac{e}{\epsilon} \delta(x - x_0) \quad (2.3.41)$$

$$K^2(x, \alpha) = \kappa^2(x) + \alpha^2$$

suponiendo un sistema de $\epsilon \gg 1$, $K(x) = K(x, \alpha)$ y extendiéndose en la región $0 < x < \infty$, es decir $K^2(-x) = K^2(x)$, las soluciones de la ecuación (2.3.38) son:

$$\psi_i^{(1)}(0, x_0) = e_i / \epsilon \lim_{x \rightarrow x_0} \left\{ \int_0^{\infty} \exp \left\{ -K(x_0) |x - x_0| \right\} \frac{\alpha d\alpha}{K(x_0)} - \frac{1}{|x - x_0|} \right\} \quad (2.3.42)$$

para el potencial debido a la atmósfera iónica y

$$\psi_i^{(2)}(0, x_0) = e_i / \epsilon \int_0^{\infty} \exp \left\{ -2 \int_0^{x_0} K(x') dx' \right\} \frac{\alpha d\alpha}{K(x_0)} \quad (2.3.43)$$

para el potencial imagen. Entonces el potencial necesario para llevar un ion i desde el interior de la solución a una distancia x de la superficie, es:

$$W_i(x) = -\frac{e_i^2}{2\epsilon} \left\{ K(x) - K(\infty) \right\} + \frac{e_i^2}{2\epsilon} \int \exp \left\{ -2 \int K(x') dx' \right\} \frac{\alpha d\alpha}{K(x)} \quad (2.3.44)$$

El primer término a la derecha, es la contribución a la atmósfera iónica, y se prueba puesto que $-(2e)^{-1}(e_i^2 K(x))$ es el cambio en la energía libre de Helmholtz de un ion. El segundo término a $K(x) = K(\infty)$ es el potencial imagen determinado por Onsager Samaras.

El aumento de la tensión superficial del agua, por la presencia de iones, lo calculan a partir de la ecuación de adsorción de Gibbs como:

$$d\sigma = -\Gamma d\mu \quad (2.3.45)$$

que a diferencia de la ecuación (2.3.16),

$$\mu = 2kT (\ln n(\infty) - h) \quad (2.3.46)$$

con
$$h = \frac{e_i^2 K(\infty)}{2\epsilon kT} = qK(\infty) \quad (2.3.47)$$

donde h es la contribución a la interacción interiónica y Γ es la cantidad de iones adsorbidos por unidad de área:

$$\Gamma = \int_0^{\infty} [n(x) - n(\infty)] dx \quad (2.3.48)$$

Para la solución de la ecuación (2.3.44), aplican la función de

distribución:

$$n_i(x)/n_i(\infty) = \exp(-W_i(x) / kT) \quad (2.3.49)$$

aunque como una primer aproximación utilizan la función de distribución dada por Onsager-Samaras, ecuación (2.3.12), expresada como:

$$n_0(x) = n(\infty) \exp \left[-h \frac{\exp(-2\kappa(\infty)x]}{2K(\infty) x} \right] \quad (2.3.50)$$

Sustituyen $n(x)$ en la ecuación (2.3.44) en la forma:

$$n(x) = n_0(x) + [n(x) - n_0(x)] \quad (2.3.51)$$

y expande la expresión resultante con respecto a $[n(x) - n(\infty)]$. Para la integración con respecto a α , cambian la variable de integración por:

$$(\kappa^2(\infty) + \alpha)^{\frac{1}{2}} = u$$

y después de algunos arreglos obtienen

$$W(x) = W_0(x) + W_1(x) + \dots \quad (2.3.52)$$

$$W_0(x) = q^2/4\epsilon x \exp(-2\kappa(\infty)x)$$

$$W_1(x) = q^2 K(\infty) / 2\epsilon \left[\frac{1}{2} G(2K(\infty)x) e^{-2K(\infty)x} + H(2K(\infty)x) + \frac{1}{2} E_1(-2K(\infty)x) \right]$$

$$\cdot \left[\frac{2K(\infty)x}{\int_0^{2K(\infty)x} \frac{dG(u)}{du} u du} \right]$$

donde:

$$E_1(-u) = - \int_u^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt$$

$$G(u) = 1 - \exp \left\{ -h(e^{-u}/u) \right\}$$

$$H(u) = 1 - \exp \left\{ -h(e^{-u}/2u) \right\}$$

sustituyendo la ecuación (2.2.52) en la (2.2.49)

$$n(x) = n_0(x) \left[1 - \frac{W_1}{kT} + \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{W_1}{kT} \right)^2 - \frac{W_2}{kT} \right\} + \dots \right] \quad (2.3.53)$$

En la figura (2.3.5) se muestra que una corrección de primer orden da un mayor agotamiento de iones que la de orden cero. La contribución de la ecuación de segundo orden es en cambio muy pequeña.

De esta manera, el cambio en la tensión superficial está dado por:

$$\nabla\sigma = (\nabla\sigma)_0 + (\nabla\sigma)_1 + \dots \quad (2.3.54)$$

donde

$$(\nabla\sigma)_0 = kT/16\pi\eta^2 \int_0^h (2 - h\gamma) dh' \int_0^\infty G(u) du$$

$$(\nabla\sigma)_1 = kT/16\pi\eta^2 \int_0^h dh' (2 - h\gamma) h' \int_0^\infty du \exp(-h'e^{-u}/u) \left[\frac{1}{2} G(u) e^{-u} + H(u) + \frac{1}{2} E_i(-u) \int_0^u du' u' \frac{dG(u')}{du'} \right]$$

donde:

$$\eta = q^2 / 2\epsilon kT$$

Para determinar si la fuerza normal por unidad de área, \sum_{N_i} , definida en la ecuación (2.3.31) por Buff y Stillinger, cambia a lo largo de la dirección x, Nakamura-Tanaka e Izumitani escriben esta fuerza como:

$$\frac{d\sum N}{dx} = -F_x \quad (2.3.55)$$

donde F_x es la componente x de la fuerza normal por unidad de volumen. Ahora si,

$$\left[\sum N(x) - \sum N(\infty) \right] dx = - \int_0^{\infty} x \left\{ \frac{d\sum N}{dx} \right\} dx \quad (2.3.56)$$

Entonces por simetría,

$$-x \frac{d\sum N}{dx} = -2qn(x) \frac{d}{dx} \left\{ \frac{q}{4\epsilon x} \right\} + qn(x) \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dy_1 dz_1 qn(r_1, r) \frac{(x_1 - x)^2}{\epsilon |r_1 - r|^3} \quad (2.3.57)$$

donde el primer término a la derecha es el término de la fuerza imagen, y $qn(r, r_0)$ la densidad de carga inducida por un ion en el punto r_0 , dada por

$$qn(r, r_0) = -\frac{\epsilon}{4\pi} \kappa(r) \psi(r, r_0) \quad (2.3.58)$$

con $\psi(r, r_0)$ representando el potencial debido al mismo ion. Considerando un campo eléctrico en la posición del ion de dos soluciones particulares de la ecuación (2.3.41), para $\epsilon \gg 1$ y $0 < x < \infty$, se obtiene

$$E_x = \frac{q^2}{2\epsilon} \left[K^-(x) + \int_0^{\infty} \alpha d\alpha \left\{ 2 + \frac{K(x)K^-(x)}{K^2} \right\} \exp \left\{ -2 \int_0^{\infty} K^-(x') dx' \right\} \right]$$

donde $K^-(x) = dK/dx$. De aquí:

$$F_x = -nq \frac{\partial \psi(x)}{\partial (x)} \quad (2.3.59)$$

donde $\psi(x)$ se obtiene de las ecuaciones (2.3.42) y (2.3.43). La demostración de

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = 0$$

se manifiesta recordando que el potencial químico debe ser constante.

Si en lugar de la ecuación (2.3.46) se escribe

$$\mu = 2kT \ln n(x) + q \psi(x) \quad (2.3.60)$$

donde se observa la equivalencia $d\sigma_N/dx = 0$ a $d\mu/dx = 0$.

La determinación del aumento de la tensión superficial mediante el esfuerzo tangencial se hace sustituyendo:

$$\Sigma_T = \frac{1}{2L} \int_{-L}^L \Sigma_T dy$$

Integrando parcialmente en y :

$$\Sigma_T = qn(x) \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dy_1 dz_1 qn(r_1, r) \frac{(y_1 - y)^2}{\epsilon |r_1 - r|^3} \quad (2.3.61)$$

y sustituyendo $(y_1 - y)^2 / |r_1 - r|^3$ por :

$$\frac{1}{2} \frac{(y_1 - y)^2 + (z_1 - z)^2}{|r_1 - r|^3} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{|r_1 - r|} - \frac{(x_1 - x)^2}{|r_1 - r|^3} \right\} \quad (2.3.62)$$

debido a la simetría, tal que:

$$\Sigma_T = \frac{1}{2} \left\{ q h(x) \psi(x) + x \left\{ \frac{d\Sigma_N}{dx} \right\} \right\} \quad (2.3.63)$$

Sustituyendo (2.3.62) y (2.3.63) en la ecuación (2.3.28), el aumento de la tensión superficial finalmente queda como:

$$\nabla \sigma = [3kT + \frac{1}{2} q\psi(\infty)] \int_0^{\infty} [n(\infty) - n(x)] dx - \int_0^{\infty} W(\infty) n(x) dx \quad (2.3.64)$$

para $\Sigma_T(\infty) = \Sigma_N(\infty) = -\frac{1}{2} qn(\infty) \psi(\infty)$

$$\int_0^{\infty} x \left\{ \frac{d\sum N}{dx} \right\} dx = -2kT \int_0^{\infty} [n(\infty) - n(x)] dx$$

ecuación que implica $\sigma_N = \text{constante}$. Usando la ecuación (2.3.52) y expandiendo $\nabla\sigma$,

$$\nabla\sigma = [\nabla\sigma]_0 + [\nabla\sigma]_1 + \dots$$

$$[\nabla\sigma]_0 = \frac{kT}{32\pi\eta^2} \cdot h \int_0^{\infty} [(3-h)G - h \frac{\partial G}{\partial h}] du$$

$$[\nabla\sigma]_1 = \frac{kT}{32\pi\eta^2} \cdot h [(2-h)(1-G) + h \frac{\partial G}{\partial h}] \frac{W_1}{kT} du$$

En la figura (2.3.6) se muestran los resultados calculados mediante estas correcciones, considerar $n = n(x)$ y el esfuerzo normal constante en los modelos Onsager-Samaras respectivamente. Se observa que dan resultados muy aproximados a los obtenidos experimentalmente.

MODELO DE CROXTON Y MCQUARRIE

Determinan la tensión superficial de las soluciones electrolíticas en un rango de concentración más amplio que los autores citados anteriormente, entre 0.1-1.5M, y para esto consideran un sistema formado por iones impenetrables contenidos en un medio de constante dieléctrica uniforme dividido a la mitad y contenidos todos estos en una de estas mitades a una distancia $z = -D/2$, de una placa impenetrable. Además, suponen que todos los iones tienen el mismo diámetro y que una mitad tiene carga positiva y la otra mitad carga negativa, a fin de formar una solución eléctricamente neutra.

Para tal modelo describen el potencial como la suma de potenciales

FIGURA 2.3.5 DISTRIBUCION IONICA CERCA DE LA SUPERFICIE EN SOLUCIONES ACUOSAS. LAS CURVAS MUESTRAN LA CONCENTRACION IONICA FRACCIONAL $n(x)/n(\infty)$ COMO UNA FUNCION DE LA DISTANCIA x DESDE LA SUPERFICIE. EL VALOR DE LAS CONSTANTES ES: $K(\infty)=1.03 \times 10^7$ Y $h^2 = 0.127$ PARA $T=0^\circ\text{C}$, $\epsilon=88.16$ Y $n(\infty)=0.1$ mol/l PARA IONES MONOVALENTES, $h=(q^2/2\epsilon kT)K(\infty)$

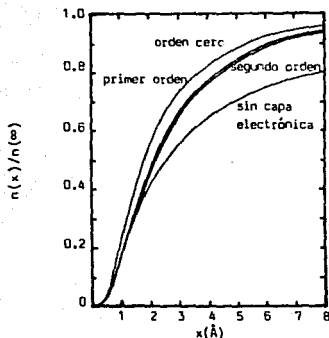
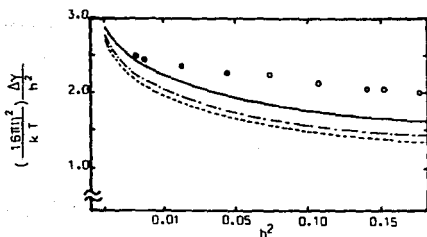


FIGURA 2.3.6 AUMENTO DE LA TENSION SUPERFICIAL COMO UNA FUNCION DE h . LAS CURVAS SE MUESTRAN PARA $(16\pi n^2/kT)h^{-2}\Delta y$, DONDE $n=q^2(2kT)$. LA LINEA DE PUNTOS Y LINEAS MUESTRA LOS RESULTADOS DE ONSAGER Y SAMARAS, LA LINEA CONTINUA LOS CORRESPONDIENTES A LAS CORRECCIONES DE PRIMER ORDEN, Y LA LINEA INTERRUPTADA LOS RESULTADOS DE ORDEN CERO DE KIRKWOOD Y BUFF

o: Datos experimentales



simples, $\psi_i^{(1)}(r_i)$ y pares $\psi_{ij}^{(2)}(r_i, r_j)$ expresados como la suma de las contribuciones electrostática y rango corto.

$$\psi_i^{(1)}(r_i) = \psi^{wall}(z_i) + \psi_i^{el}(x_i) \quad (2.3.65)$$

$$\psi_{ij}^{(2)}(r_i, r_j) = \psi_{ij}^{HS}(r) + \psi_{ij}^{el}(r, r_{IM}) \quad (2.3.66)$$

donde r_{IM} es la distancia desde el ion j -ésimo a la imagen del ion i -ésimo. Los términos electrostáticos dados por Buff-Stillinger, en la ecuación (2.3.26), son:

$$\psi_i^{el}(z_i) = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + \epsilon_0} \frac{q_i^2}{4\epsilon(z_i + \frac{1}{2}D)} \quad (2.3.67)$$

$$\psi_{ij}^{el}(r, r_{IM}) = \frac{q_i q_j}{\epsilon r} + \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + \epsilon_0} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{IM}} \quad (2.3.68)$$

donde q_i es la carga de un ion tipo i ,

$$r = \{ (z_1 - z_2)^2 + (y_1 + y_2)^2 + (x_1 - x_2)^2 \}^{\frac{1}{2}}$$

$$r_{IM} = \{ r^2 + (2z + D)(2z_2 + D) \}^{\frac{1}{2}}$$

y los potenciales de corto alcance, producto de las interacciones entre la pared y el ion, por:

$$\psi^{wall}(z_i) = \psi^*(z_i) + \psi^{HW}(z_i) \quad (2.3.69)$$

$$\exp(-\beta\psi^{HW}(z_i)) = H(z_i) \quad (2.3.70)$$

$$\exp(-\beta\psi^{HS}(r_i)) = H(r - D) \quad (2.3.71)$$

donde H representa la función Heavyside y $\psi^*(z_i)$ la interacción suave de un ion con una pared. Consideran que $\psi^*(z)$ debe ser una función que explique el arreglo necesario de la estructura del solvente para la aproximación de un ion a la interfase, tal como es una capa de hidratación de espesor w rodeando cada ion. Si el ion es puesto en

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

$z < w$, un cierto volumen de esta capa de hidratación se extenderá más allá de la pared impenetrable en $z = -D/2$. Entonces, suponiendo que $\psi^*(z)$ es proporcional al volumen resultante. Partiendo de consideraciones geométricas:

$$V = \frac{1}{3}\pi h^2 (3(D/3) + 3w - h) \quad (2.3.72)$$

donde $h = \max(D, w-z)$. Eligiendo la constante de proporcionalidad α para representar las unidades kT por volumen molecular de agua, se escribe:

$$\psi^*(z) = \frac{kT\alpha\pi h^2(D/2 + w - h/3)}{(\pi w^3/6)} \quad (2.3.73)$$

donde w es el diámetro de una molécula de agua esférica.

Bajo estas suposiciones de simetría de tamaño y carga, la función de distribución simple $g_1^{(1)}(z)$ es la misma para ambos iones positivo y negativo, esto es, $g_1^{(1)} = g_2^{(2)} = g^{(1)}$. Entonces la teoría de la doble capa de Croxton y Mcquarrie se reduce a:

$$\ln g^{(1)}(z) = F(z) + 2\pi\rho \int_0^\infty dz_2 [g^{(1)}(z_2) - 1] K(z_1, z_2) \quad (2.3.74)$$

donde:

$$F(z) = -\frac{\lambda}{2} \frac{A}{z + \frac{1}{2}} - \frac{\alpha}{w^2} h^2 (3 + 6w - 2h) + \frac{2\pi\rho}{3} (m^2 - 3m + 2) -$$

$$4\pi\rho \int_0^\infty dz_1 \left[\int_{M_1}^{z_1+1} dz_2 (z_1 - z_2) h_s^{(2)}(1, r_{IM}^-) - 2A * \int_0^\infty dz_2 \int_{|z_1-z_2|}^\infty dr r * \right.$$

$$\left. \left\{ \frac{z_1 - z_2}{r^3} + \lambda \frac{z_1 + z_2 + 1}{r_{IM}} \right\} h_d^{(2)}(r, r_{IM}) \right] \quad (2.3.75)$$

$$K(z, z_2) = (m_2^2 - 1) +$$

$$2 \int_z^\infty dz_1 \left[(z_1 - z_2) h_S^{(2)}(1, r_{IM}^-) H(1 - |z_1 - z_2|) + \right. \\ \left. 2A \int_{|z_1 - z_2|}^\infty dr r \left\{ \frac{z_1 - z_2}{r^3} + \lambda \frac{z_1 + z_2 + 1}{r_{IM}^3} \right\} h_d^{(2)}(r, r_{IM}^-) \right] \quad (2.3.76)$$

En las ecuaciones (2.3.74)-(2.3.76),

$$h_S^{(2)}(r, r_{IM}^-) = \frac{1}{2} [g_{12}^{(2)} + g_{11}^{(2)} - 2]$$

$$h_d^{(2)}(r, r_{IM}^-) = \frac{1}{2} [g_{12}^{(2)} - g_{11}^{(2)}]$$

donde $g_{ij}^{(2)}$ es la función de distribución radial, lejos de la pared, dada por:

$$g_{ij}^{(2)}(r_1, r_2) = g_{ij}(r) \exp \left\{ -\lambda \left[g_i g_j / (\epsilon k T r_{IM}^-) \right] \right. \\ \left. \exp(\kappa r_{IM}^-) \right\}$$

$$r_{IM}^- = r_{IM}$$

donde a $r = 0$,

$$m = \min(z, 1)$$

$$m_2 = \min(1, |z, z_2|)$$

$$M_1 = \max(0, z, -1)$$

$$A = \frac{q^2}{-2\epsilon k T}$$

$$q = |q_1| = |q_2|$$

$$\rho = c D^3$$

El procedimiento consiste en calcular numéricamente $F(z)$ y $K(z, z_2)$, usando las funciones de distribución radial $g_{ij}(z)$, a partir de la teoría de Olivares y McQuarrie, y la ecuación (2.3.74) por iteración directa.

El aumento en la tensión superficial se calcula mediante las ecuaciones (2.3.28) y (2.3.29), identificadas por $\nabla\sigma^I$ y $\nabla\sigma^{II}$ respectivamente. En el caso de la ecuación (2.3.29), Croxton y McQuarrie cambian el primer término para quedar como:

$$\nabla\sigma^{II} = - \sum \int_0^{\infty} z \frac{d\psi_{ij}^{(1)}(z)}{dz} \rho_i^{(1)}(z) dz + \int_0^{\infty} [\tau_T(z) - \tau_N(z)] dz \quad (2.3.77)$$

Los componentes de los esfuerzos de corte, en este caso están dados por:

$$\tau_T(z_1) = -kT \sum_{i=1}^2 \rho_i^{(1)}(z_1) + \frac{1}{2} \sum_{ij=1}^2 \int dr_2 \left[\frac{(x_1 - x_2)^2}{r} * \frac{\partial \psi_{ij}^{(2)}}{\partial r} + \frac{(x_1 - x_2)^2}{r_{IM}} * \frac{\partial \psi_{ij}^{(2)}}{\partial r_{IM}} \right] \rho_{ij}^{(2)}(r_1, r_2) \quad (2.3.78)$$

$$\tau_N(z_1) = -kT \sum_{i=1}^2 \rho_i^{(1)}(z_1) + \frac{1}{2} \sum_{ij=1}^2 \int dr_2 \left[\frac{(z_1 - z_2)^2}{r} * \frac{\partial \psi_{ij}^{(2)}}{\partial r} + \frac{(z_1 + z_2)^2}{r_{IM}} * \frac{\partial \psi_{ij}^{(2)}}{\partial r_{IM}} \right] \rho_{ij}^{(2)}(r_1, r_2) \quad (2.3.79)$$

Estas ecuaciones son prácticamente las mismas que las de Buff-Stillinger, excepto τ_N que está ligeramente modificada por el hecho de que r_{IM} depende del diámetro de la esfera y por el sistema de

coordenadas.

En la figura (2.3.7) se muestra una comparación entre la tensión superficial calculada por Croxton y McQuarrie (BGY) y la ley limitante de Onsager-Samaras y la de Buff-Stillinger. Lo más sorprendente en esta gráfica es la semejanza observada entre los aumentos de tensión superficial obtenidos a partir de este modelo.

La aproximación de $\Delta\sigma$ obtenida a partir de estas dos rutas termodinámicas es una medida de la consistencia de esta teoría. Se cree que los valores de Onsager-Samaras caen abajo de los de BGY debido a que no consideran términos de orden más alto. La inconsistencia de la teoría de Buff-Stillinger se debe a su aproximación lineal a los valores más altos que obtiene, son probablemente debido a que utilizan un modelo iónico puntual. Esta interpretación se da en la figura (2.3.8), la cual muestra la dependencia del aumento de la tensión superficial con el radio iónico. El valor de $\Delta\sigma$ no aumenta considerablemente con valores grandes o pequeños de D , dado que su efecto no es grande.

En la figura (2.3.9) se ilustra el efecto de introducir la diferencia entre las constantes dieléctricas de las fases aire-solución electrolítica, que como se verá no difiere significativamente cuando λ cambia de .975 a 1.0.

En la figura (2.3.10) se da una comparación entre los valores de $\Delta\sigma$ obtenidos experimentalmente por Johanson y Erikson, y los obtenidos mediante este modelo. En esta gráfica también se muestra que la introducción de las interacciones de corto alcance, y la interfase solución electrolítica-pared divisoria, permiten obtener una mejor

FIGURA 2.3.7 TENSION SUPERFICIAL DE UNA SOLUCION IONICA CALCULADA A PARTIR DE LAS TEORIAS DE ONSAGER-SAMARAS, BUFF-STILLIGER Y DE CROXTON Y McQUARRIE. LAS CURVAS MARCADAS CON I Y II CORRESPONDEN A UN CALCULO DE $\Delta\sigma$ CON LAS ECUACIONES (2.3.28) Y (2.3.77), RESPECTIVAMENTE. SE UTILIZARON LOS DATOS: $D=3.5\text{\AA}$, $\lambda=1$ Y $T=25^\circ\text{C}$

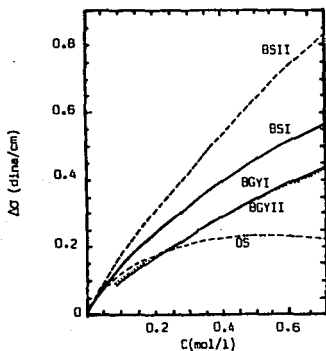


FIGURA 2.3.8 DEPENDENCIA DE $\Delta\sigma$ CON EL DIAMETRO IONICO. LA CURVA CONTINUA CORRESPONDE A UN CALCULO DE $\Delta\sigma$ CON LA ECUACION (2.3.28) Y LA CURVA INTERRUMPIDA CON LA ECUACION (2.3.77). SE UTILIZARON LOS DATOS: $C=0.5M$, $T=25^\circ\text{C}$ Y $\sigma=1.0$

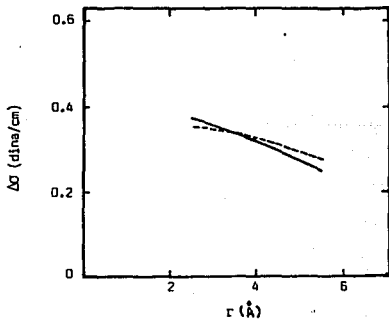


FIGURA 2.3.9 VARIACION DE $\Delta\sigma$ CON $\lambda = (\epsilon - \epsilon_0) / (\epsilon + \epsilon_0)$. LA CURVA CONTINUA CORRESPONDE A UN CALCULO DE $\Delta\sigma$ CON LA ECUACION (2.3.28) Y LA INTERRUPTIDA CON LA ECUACION (2.3.77), RESPECTIVAMENTE. SE UTILIZARON LOS DATOS: $C=0.3M$, $T=25^{\circ}C$ Y $r=2.5A$ $\sigma=0.975$ PARA UNA INTERFASE AIRE-AGUA

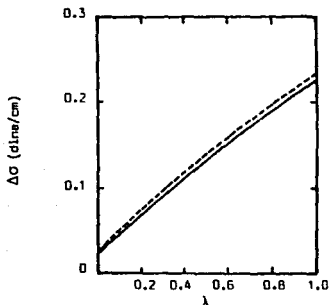
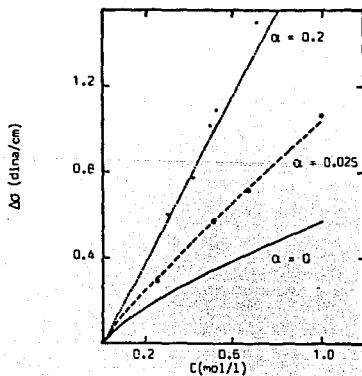


FIGURA 2.3.10 COMPARACION DE $\Delta\sigma$ CALCULADA A PARTIR DE LA TEORIA SGY Y DATOS EXPERIMENTALES. LOS VALORES DE $\Delta\sigma$ CALCULADOS CON LAS ECUACIONES (2.3.28) Y (2.3.77) SON INDISTINGUIBLES

••: Datos para KCl; •: Datos para KI



aproximación que con los modelos descritos anteriormente.

De los métodos presentados, concluimos que el propuesto por Croxton-Mcquarrie es el más preciso en virtud de que considera no solamente las interacciones electrostáticas coulombicas sino también las interacciones de corto alcance para un mayor rango de concentración $(0.1-1.5)M$. No obstante al igual que la densidad, el cálculo de la tensión superficial también estará restringido a la disponibilidad de información requerida.

Es importante mencionar en esta sección que el desarrollo del estudio de la tensión superficial ha tenido una evolución similar al de las teorías electrolíticas. No se puede decir que las primeras sean erróneas o que están muy restringidas, sino más bien que todas han ido contribuyendo a la construcción de la actualmente aplicable, como se puede observar en estos modelos presentados. Los dos primeros consideran solamente las interacciones coulombicas descritas por la teoría Debye-Hückel. Las siguientes dos, las mismas interacciones coulombicas, solo que distribuidas en esfuerzos normales y tangenciales a la superficie de la interfase líquido-aire; lo más relevante de estos dos modelos es la aplicación de la mecánica estadística y la teoría molecular a cargas puntuales. La última y más importante es la teoría de Croxton-Mcquarrie, quien propone la existencia de interacciones interiónicas de corto alcance.

NOMENCLATURA

a_i	coeficiente de actividad del componente i
c	concentración de soluto a una distancia x
$c(\omega)$	concentración del soluto en el interior de la solución
e	carga del ion, $e = z_i q$
γ^\pm	coeficiente de actividad medio
h, h	parámetro de asignación de variables
k	constante de Boltzmann
m	concentración molar
n, n_i	número de iones en solución, y número total de iones del componente i
n_α	número de iones α en el punto R_N
q	parámetro de asignación de variables, indica distancia
q	carga del ion
r	distancia interiónica
z_i	valencia del ion
N	número de puntos a estudiar (modelo Buff-Stillinger)
N_α	cantidad total de iones α en solución
$R_{i\alpha}$	conjunto de iones α en el punto i
R_N	cantidad total de conjuntos puntuales de iones
R	constante de la ley general de los gases
W	trabajo requerido para aumentar la superficie de contacto
W_i	trabajo requerido para llevar el soluto i desde la superficie hasta una distancia x
$W^{(0)}$	potencial promedio de los n_i electrolitos en los N punto

α, α	tipo de ion y orden de aproximación respectivamente
β	constante de asignación de variables
σ	tensión superficial
σ_c	tensión superficial a una concentración c
σ_0	tensión superficial del solvente
δ	espesor de la capa superficial deficiente de iones
δ	función delta Dirac
ϵ	constante dieléctrica de la solución
ϵ''	constante dieléctrica del aire
κ	distancia límite para la interacción iónica propuesta por Debye-Hückel
μ	potencial químico
μ_α	potencial químico del ion α
ν	número de los diferentes tipos de iones presentes en la solución
ξ	distancia desde la superficie a un punto x
τ_N, τ_T	esfuerzos normal y tangencial, respectivamente
ν	densidad iónica
ψ	potencial electrostático de la solución electrolítica
Γ	deficiencia iónica superficial

2.4 BIBLIOGRAFIA

a. Volumenes molares parcial y aparente

- 1.- Fajans, Kasimir y Johnson, O., *Apparent Volumes of Individual Ions in Aqueous Solutions*, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1942(668).
- 2.- Gucker, Frank T., *Apparent Molal Volumes*, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1934(115).
- 3.- Harned, H., Owen, B., *Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, ed. Reinhold, New York, 1958.
- 4.- Leyendekkers, J., *Volumes of Aqueous Electrolyte Solutions and the Tammann-Tait-Gibson*, J. Chem Soc., *Faraday Trans.*, **77**, 1981(1529).
- 5.- Lo Surdo, A. and Millero, F., *Apparent Molal Volumes and Adiabatic Compressibilities of Aqueous Transition Metal Chlorides, at 25°C*, J. Phys. Chem., **84**(7), 1980(709).
- 6.- Redlich, Otto and Mayer, D., *The Molal Volumes of Electrolytes*, Chem. Rev., **64**(3), 1964(221).
- 7.- Millero, F., *The Molal Volumes of Electrolytes*, Chem. Rev., **71**(2), 1971(147); *Volume Change for the Formation of Magnesium Sulfate Ion Pairs of Various Temperatures*, J. Phys. Chem., **78**(13), 1974(1287).
- 8.- Padova, J., *Densities and Molar Volumes of Electrolytes in Mixed Solvents*, J. Chem. Phys., **39**(10), 1963(2599); **40**(3), 1964(691).

- 9.- Redlich, O. and Bigeleisen, J., *Molal Volumes*, *Chem. Rev.*, **30**, 1942(171).
- 10.-Root, W., *An Equation Relating Density and Concentration*, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1933(850).
- 11.-Wirth, H., *The Partial Molal Volumes of Potassium Chloride, Potassium Bromide and Potassium Sulfate in Sodium Chloride Solutions*, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1937(2549).

b. Densidad

- 1.- Celeda, *Calculation of the density of aqueous solutions of strong electrolytes from individual ionic parameters*, *J. Collection Czechoslovak Chem. Commun.* **48**, 1983(1538-1551)
- 2.- Gates J., Wood R., *Densities of aqueous solutions of NaCl, MgCl₂, KCl₂, NaBr, LiCl and CaCl₂ from 0.05 to 5.0 mol kg⁻¹ and 40 MPa at 298.15 °K.*, *J. Chem. Eng. Data*, **30**(1), 1985(44-49).
- 3.- Masson O., *Phil. Mag.*, **8**, 1929(218).
- 4.- Root C., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1933(850).
- 5.- Ruby, C., Kawai, J., *The densities, equivalent conductances and relative viscosities at 25°C, of solutions of hydrochloric acid potassium chloride and sodium chloride, and of their binary and ternary mixtures of constant chloride-ion constituent content* *J. Am. Chem. Soc.*, **48**(5), 1926(1119-1128).

- 6.- Sonhel, Novotny, Solc, *Density estimates of binary aqueous solutions*, Collection Czechoslovak Chem. Commun, 48, 1983 (2327-2334).
- 7.- Teng T., Lenzi F., *Density prediction of multicomponent aqueous solutions from binary data*, Can. J. Chem. Eng., 53, 1975(673-676).

c. Tensión superficial

- 1.- Buff F., Stillinger H., *Surface tension of ionic solutions*. J. Chem. Phys, 25(2), 1956(312-318).
- 2.- Croxton L., Mcquarrie, *Theory of the surface tension of ionic solutions in the Born-Green-Yvon Equation*. J. Phys. Chem., 87 4(18), 1983(3407-3411).
- 3.- Kirwood J., Buff F., *The Statistical mechanical theory of surface tension*, J. Chem. Phys, 17(3), 1951(338-343).
- 4.- Grinnell J., Wendell A., *The surface tension of solutions of electrolytes as a function of the concentration. I A differential method for measuring relative surface tension*, J. Am. Chem. Soc., 59, 1937(187-198).
- 5.- Grinnell J., Wendell A., *The surface tension of solutions of electrolytes as a function of the concentration II*. J. Am. Chem. Soc., 63, 1941(228-294).

- 6.- Nakamura T., Tanaka T., Izumitani Y., *Self-Consistent Theory of the Surface Tension of Electrolyte Solutions*. J. Phys. Soc. Japan, Phys Soc. Japan, 51(7), 1982(2271-2279).
- 7.- Onsager L., Samaras N., *The surface tension of Debye-Huckel electrolytes*. J. Chem. Phys., 2, 1934(528-536).

CAPITULO III

PROPIEDADES DE TRANSPORTE

Es bien sabido que el conocimiento de las Leyes básicas de transporte de cantidad de movimiento, energía y materia, es muy importante en el análisis de procesos. Estas leyes definen a su vez, a las propiedades de transporte: viscosidad, en el movimiento de un fluido con un gradiente de velocidad; difusividad, en el movimiento de un fluido con un gradiente de concentración; conductancia, en el movimiento de un campo eléctrico.

Las propiedades de transporte, denominadas de naturaleza macroscópica, por medio de modelos dan información acerca del tamaño efectivo de la partícula en movimiento en una solución, por ejemplo, para el estudio de la solvatación iónica.

Estas propiedades son sensitivas a las interacciones fuertes ion-disolvente, así como a cualquier modificación en la estructura de los disolventes. En general, las propiedades de transporte pueden medirse a diferentes concentraciones.

En el presente capítulo se han considerado solamente dos propiedades de transporte: viscosidad y difusión. La conducción se ha omitido ya que esta propiedad ha sido motivo de extensos estudios, mientras que en el presente trabajo se pretende reunir la información sobre aquellas propiedades en las que la información se encuentra dispersa.

3.1 VISCOSIDAD

Si un esfuerzo cortante es aplicado a cualquier porción de un fluido confinado, el fluido se moverá produciendo un gradiente de velocidad dentro de este con una velocidad máxima en el punto donde el esfuerzo es aplicado. Si el esfuerzo cortante por unidad de área a cualquier punto se divide por el gradiente de velocidad, la razón obtenida es definida como la viscosidad del medio; su definición está dada por la Ley de Newton de la viscosidad. Visto de esta forma, la viscosidad es una medida de la fricción interna del fluido, la cual tiende a oponerse a cualquier cambio dinámico en el fluido. Las unidades de viscosidad son por lo tanto, de fuerza tiempo/longitud² o masa/longitud-tiempo, y aunque ambos grupos dimensionales son utilizados, para trabajos científicos la viscosidad se expresa en poises, centipoises y micropoises.

Las primeras investigaciones sobre la viscosidad, o su recíproco, la fluidez de soluciones, fueron realizadas por Poiseville en 1847. Con el desarrollo de la teoría de atracción interiónica, la determinación de viscosidad de soluciones de electrólitos y la interpretación teórica de los resultados, atrajo la atención de algunos investigadores. Se cree que Gruneisen, en 1905, fue el primero en hacer mediciones exactas a altas diluciones, y mostró que la viscosidad no era una función lineal de la concentración en soluciones diluidas como se creía; ya que tal comportamiento parecía general para los electrólitos.

Jones y Dole en 1929, mostraron experimentalmente que las

viscosidades de electrolitos fuertes varían linealmente con la raíz cuadrada de la concentración a altas diluciones. La ecuación empírica que desarrollaron es

$$\eta/\eta_0 = 1 + Ac^{\frac{1}{2}} + Bc \quad (3.1.1)$$

donde η y η_0 son las viscosidades de la solución y del disolvente puro respectivamente; c , es la concentración molar del soluto; y A y B son constantes empíricas para el sistema soluto-disolvente dado, y se determinan experimentalmente graficando $(\eta/\eta_0 - 1)/c^{\frac{1}{2}}$ contra $c^{\frac{1}{2}}$. De acuerdo a esto A y B son la ordenada al origen y la pendiente respectivamente. El parámetro A ha sido interpretado teóricamente de acuerdo a la teoría desarrollada por Falkenhagen (1931-1932) para soluciones de iones de cualquier valencia y movilidad, utilizando el desarrollo que Debye (1929) realizó, para el cálculo teórico de A a partir de la teoría de Debye-Hückel, con lo cual A se puede obtener de la ecuación (3.1.20) ya que $\eta/\eta_0 = 1 + \eta^*/\eta_0$.

Con respecto al parámetro B no se tiene una interpretación teórica satisfactoria, no obstante, se cuenta con mayor información y datos de este tal y como se presentará posteriormente.

En esta sección se presentan, además del fundamento teórico de la viscosidad en base a su tratamiento como un fenómeno de transporte, algunas de las ecuaciones tanto teóricas como empíricas que se han desarrollado y que se consideran de mayor utilidad.

TEORÍA DE FALKENHAGEN

Discusión preliminar de velocidad. La teoría del cambio en la viscosidad de un medio electrolítico debido a la presencia de las

fuerzas de Coulomb entre los iones fue desarrollada por Falkenhagen, y con bastante éxito para el caso de electrolitos binarios. La descripción de tal teoría se realizó de acuerdo al método de Onsager y Fouss, con el cual muestra como las fuerzas electrostáticas entre los iones influyen en la viscosidad, y estima aproximadamente el orden de magnitud de este efecto. Este procedimiento introduce los fundamentos de la teoría dinámica de fluidos viscosos necesarios para el desarrollo de la teoría general.

En la Figura (3.1.1) se considera una solución entre dos placas paralelas A y B, separadas h cm. A está fija y B se mueve con una velocidad constante v' en la dirección x . Se supone un gradiente de velocidad constante en la dirección y descrito por

$$v'/h = \partial v_x / \partial y ; \quad v_y = 0 ; \quad v_z = 0 \quad (3.1.2)$$

Introduciendo al esfuerzo cortante por unidad de área τ_{xy} , en la relación que define a la viscosidad, η , se tiene

$$\tau_{xy} = \eta(\partial v_y / \partial x + \partial v_x / \partial y) = \tau_{yx} \quad (3.1.3)$$

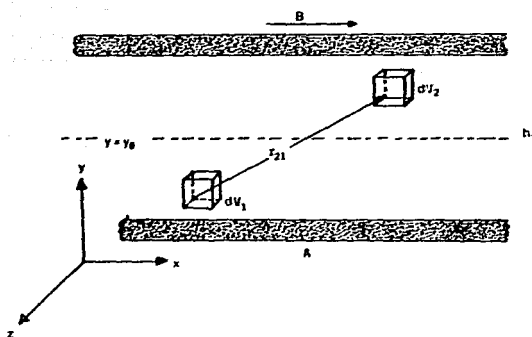
y para el caso de un flujo laminar simple

$$\tau_{xy} = \eta(\partial v_x / \partial y) \quad (3.1.4)$$

Esta ecuación expresa que la viscosidad η es el esfuerzo transferido por unidad de gradiente de velocidad por unidad de área, de cada capa de líquido a la capa por debajo de esta, o la fuerza ejercida por la porción del medio por arriba del plano, sobre la porción del medio abajo del plano por unidad de área de separación.

En una solución electrolítica, parte del esfuerzo es causado por la

FIGURA 3.1.1 DIAGRAMA REPRESENTATIVO



deformación de la atmósfera iónica. En la solución quieta cada ion es rodeado por una atmósfera de iones de signo opuesto a una distancia promedio de $1/\kappa$. Esta distribución posee una simetría esférica, por lo que un gradiente de velocidad en una solución, deformará la atmósfera de forma esférica a una forma elipsoidal. Sin embargo, las fuerzas electrostáticas y el movimiento térmico tienden a restaurar la forma original de las atmósferas. Como resultado de estas dos tendencias opuestas, y debido a que el tiempo de relajación τ es finito, persistirá una deformación estacionaria. Si la razón de deformación relativa es $\partial v_x / \partial y$, entonces una deformación permanente $\tau \partial v_x / \partial y$ prevalecerá. De acuerdo a la ecuación $\tau = f_i / \kappa^2 kT$ la deformación de las atmósferas iónicas está dada por

$$(f_i / \kappa^2 kT) (\partial v_x / \partial y) \quad (3.1.5)$$

Las fuerzas entre dos iones de carga e a una distancia $1/\kappa$ es $e^2 \kappa^2 / \epsilon$, y el total de la fuerza transferida entre los iones y su atmósfera es $1/\kappa$ veces esta cantidad, o $e^2 \kappa / \epsilon$. Esta cantidad multiplicada por el desplazamiento de la atmósfera iónica, ecuación (3.1.5), da el orden de magnitud del esfuerzo transferido entre el ion y su atmósfera.

$$(e^2 f_i / \kappa \epsilon kT) (\partial v_x / \partial y) \quad (3.1.6)$$

Sustituyendo el valor de κ^2 , e introduciendo un factor de $1/480\pi$ obtenido por la consideración general de la deformación exacta de la atmósfera iónica, se obtiene la contribución electrostática al esfuerzo,

$$\tau_{yx}^* = \frac{f_i \kappa}{480\pi} (\partial v_x / \partial y) \quad (3.1.7)$$

Por otra parte, el esfuerzo entre las moléculas del disolvente está

dado por
$$\tau_{yx}^0 = \eta_0 (\partial v_x / \partial y) \quad (3.1.8)$$

Por consiguiente, la atmósfera iónica contribuye a la viscosidad con

$$\eta^* = f_i \kappa / 480\pi \quad (3.1.9)$$

que es el resultado obtenido por Falkenhagen, con el cual verifica los resultados experimentales de Jones y Dole (1929) de que en soluciones diluidas η^* es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración.

Descripción de la solución general al problema de viscosidad.

La ecuación general de movimiento de un fluido viscoso es

$$(\partial v / \partial t) \rho + v \cdot \nabla v \rho = F \rho - \nabla P + \frac{1}{2} (\eta \nabla \nabla \cdot v) + \eta \nabla \cdot \nabla v \quad (3.1.10)$$

donde F es la fuerza por unidad de volumen y P es la presión. De acuerdo a la ecuación de continuidad, si el fluido es incompresible, ($\nabla \cdot v = 0$) y la densidad ρ se toma como la unidad, la ecuación para razones de flujo constante es

$$\eta \nabla \cdot \nabla v = \nabla P - F \quad (3.1.11)$$

Para el caso del movimiento general a un punto en un líquido localizado en r , donde la velocidad v tiene los componentes v_x , v_y y v_z , el componente y del esfuerzo τ_{yx} por unidad de área transversal al plano perpendicular a x , está dado por la ecuación (3.1.3). Hay dos factores que contribuyen al esfuerzo: uno es la fricción de moléculas de disolvente sobre moléculas de disolvente, y el otro es la interacción de las fuerzas electrostáticas entre los iones. Como un resultado, si τ_{mn}^0 es el coeficiente general para la matriz de

esfuerzos para la fuerza transferida en el disolvente puro, y τ_{mn} la misma para el movimiento en la solución, entonces

$$\tau_{mn} - \tau_{mn}^0 = \tau_{mn}^* \quad (3.1.12)$$

es la contribución de los iones al esfuerzo, y

$$\eta - \eta_0 = \eta^* \quad (3.1.13)$$

es el incremento en la viscosidad causada por la adición de soluto. Sustituyendo ésta en la ecuación (3.1.11) se obtiene

$$\eta_0 \nabla \cdot \nabla v = \nabla P + (F + \eta^* \nabla \cdot \nabla v) \quad (3.1.14)$$

Este resultado es importante porque muestra que las fuerzas electrostáticas entre los iones pueden interpretarse como una adición a la fuerza volumétrica.

Mediante un desarrollo matemático apropiado y las consideraciones pertinentes, se obtiene la contribución electrostática de la viscosidad,

$$\eta^* = (1/15) \sum_j n_j e_j \nabla \cdot \nabla \xi_j(0) \quad (3.1.15)$$

La solución de esta ecuación requiere la evaluación del término $\nabla \cdot \nabla \xi_j(0)$, lo cual puede hacerse a partir de la ecuación de continuidad, y luego de un tratamiento matemático adecuado se obtiene, para el caso de un electrólito que se disocia en dos tipos de iones

$$\nabla \cdot \nabla \xi_j(0) = \frac{ke_j}{2\epsilon kT} \left\{ \frac{f}{4\kappa^2} - \left(f_j - \frac{f^2}{f} \right) \frac{1 - (q^*)^{\frac{1}{2}}}{1 + (q^*)^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{\kappa^2} \right\} \quad (3.1.16)$$

donde:
$$f = \frac{n_1 e_1^2 / \omega_1 + n_2 e_2^2 / \omega_2}{n_1 e_1^2 + n_2 e_2^2} \quad (3.1.17)$$

$$f^2 = \frac{n_1 e_1^2 / \omega_1^2 + n_2 e_2^2 / \omega_2^2}{n_1 e_1^2 + n_2 e_2^2} \quad (3.1.18)$$

$$q^* = \frac{n_1 e_1^2 \omega_1 + n_2 e_2^2 \omega_2}{(n_1 e_1^2 + n_2 e_2^2)(\omega_1 + \omega_2)} \quad (3.1.19)$$

La ecuación (3.1.16) se utiliza entonces para obtener la contribución de viscosidad, η^* dada por la ecuación (3.1.15)

$$\eta^* = \frac{1}{15} \sum_j n_j e_j \nabla \cdot \nabla \xi_j(0) = \frac{\kappa}{480\pi} \left\{ f + 4 \left(\frac{f^2}{f} - f \right) \frac{1 - (q^*)^{\frac{1}{2}}}{1 + (q^*)^{\frac{1}{2}}} \right\} = \eta - \eta_0 \quad (3.1.20)$$

Esta ecuación, junto con las ecuaciones (3.1.17) a (3.1.19), es conocida como la Ley Límite de la Viscosidad para una solución con electrólitos de dos tipos de iones. En estas ecuaciones, e_1 y e_2 llevan el signo de la carga, por lo que para un electrólito binario, $e_1 = -e_2$, y para convertir a unidades prácticas, se pueden sustituir para κ y ω_i los valores.

$$\kappa = \left(\frac{4 \pi e^2 N}{1000 \epsilon k T} \right)^{\frac{1}{2}} (\Gamma)^{\frac{1}{2}} = \frac{35.56 \times 10^8 (\Gamma)^{\frac{1}{2}}}{(\epsilon T)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.1.21)$$

$$y \quad \omega_i = \frac{c \times 10^{-8} \Lambda_i^0}{F |z_i| e} \quad (3.1.22)$$

donde $\Gamma = \sum_i c_i z_i^2$, Λ_i^0 es la conductancia iónica límite, y $|z_i|$ es la magnitud de la valencia. Por lo tanto, para la condición de electroneutralidad

$$n_1 e_1 = -n_2 e_2 \quad \text{o} \quad n_1 |z_1| e = n_2 |z_2| e$$

donde e es la carga electrónica, y n_i está dada por $n_i = c_i N / 1000$. Aquí c_i es la concentración del ion i en moles por litro de la solución.

Para electrolitos binarios, $n_1=n_2$, y $|z_1|=|z_2|$, y consecuentemente, $q^*=1/2$, $\bar{f}=(1/\omega_1+\omega_2)/2$, y $\bar{f}^2=(1/\omega_1^2+1/\omega_2^2)/2$.

Volviendo a la ecuación (3.1.20), si el segundo término de la derecha se omite, la ecuación se asemeja a la ecuación (3.1.9). Si $\omega_1=\omega_2=\dots=\omega_s$, Onsager y Fouss convierten la ecuación en

$$\eta^* = \kappa/(480\pi\omega) \quad (3.1.23)$$

Sustituyendo en esta ecuación el coeficiente de fricción f , dado por Stokes, $1/\omega = f = 6\pi\eta r$, donde r es el radio del ion, se obtiene

$$\eta^*/\eta = \kappa r/80 = (\eta - \eta_0)/\eta \quad (3.1.24)$$

Esta ecuación muestra que, como primera aproximación, el incremento relativo en la viscosidad es proporcional a la razón entre el radio del ion, y el de su atmósfera correspondiente.

ECUACION DE THOMAS

Considerando a la ecuación (3.1.1) de Jones y Dole, y al hecho de que no existe una teoría cuantitativa para la determinación del parámetro B , se realiza una determinación cualitativa relacionando a las interacciones ion-disolvente. Ya que $A/B \ll 1$, se desprecia el segundo término de la ecuación (3.1.1), y para el rango de concentraciones de $0.002M < c < \sim 0.1M$, la ecuación queda como

$$\eta/\eta_0 = 1 + Bc \quad (3.1.25)$$

El coeficiente B se derivó empíricamente, considerándolo como una propiedad muy específica del soluto que describe las interacciones soluto-disolvente, y puede determinarse para cualquier sal a partir de

las contribuciones individuales de los iones constituyentes con la expresión

$$B = \sum n_i B_i \quad (3.1.26)$$

Donde B_i , es el coeficiente de viscosidad B para las especies iónicas i ; n_i , es el número de partículas de especies iónicas i . El coeficiente B_i se encuentra tabulado para la mayoría de los iones de interés en la Tabla (3.1.1).

Einstein (1906-1911) desarrolló una ecuación similar a la ecuación (3.1.25), para la viscosidad relativa de suspensiones diluidas de esferas rígidas y macroscópicas. La ecuación es

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2.5\Phi \quad (3.1.27)$$

donde η y η_0 son la viscosidad de la suspensión y del medio suspensor respectivamente, y Φ es la fracción de volumen de partículas.

Ahora bien, durante los años 1957-1968, varios investigadores relacionaron las ecuaciones (3.1.25) y (3.1.27) estableciendo que

$$\Phi = cV \quad (3.1.28)$$

donde V es un estimado del volumen molar de las moléculas del soluto en solución. Con esto, el coeficiente B se relaciona a V por

$$B = 2.5V \quad (3.1.29)$$

Las estimaciones de V con frecuencia están basadas en el radio del cristal o de hidratación de los iones del soluto. Sin embargo, tales investigadores no lograron establecer, con claridad, el rango de aplicación (se cree que solo aplica para iones muy grandes, de radio $>5\text{\AA}$).

Por otra parte, para la determinación, tanto teórica como empírica,

de la viscosidad de soluciones concentradas de electrolitos, en 1948, Vand presentó una ecuación de forma polinomial

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2.5\Phi + 10.05\Phi^2 + k_3\Phi^3 + \dots \quad (3.1.30)$$

Vand demostró que la adición de términos de segundo orden y mayores a la ecuación de Einstein, eran debidos a interacciones de partículas de varios tipos. En 1965, Thomas hizo un análisis de los datos experimentales, y con técnicas estadísticas determinó los coeficientes de la ecuación (3.1.30) hasta el séptimo grado, pero más tarde, demostró que una simple ecuación de segundo grado correlacionaría los datos en un 97.5% para $\Phi \leq 0.25$

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2.5\Phi + 10.05\Phi^2 \quad (3.1.31)$$

Esta ecuación parece ser válida en soluciones altamente concentradas, ya que a $\Phi=0.25$, la separación de partícula promedio es solamente 0.35 el diámetro de la partícula.

ECUACION DE BRESLAU Y MILLER

En 1970, Breslau y Miller estimaron la viscosidad de soluciones acuosas de electrolitos con bastante exactitud tratando a las soluciones como una suspensión de partículas esféricas macroscópicas. Propusieron un modelo en base a las ecuaciones (3.1.28) y (3.1.31), tal que sustituyendo la primera en la segunda resulta

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2.5cVe + 10.05c^2Ve^2 \quad (3.1.32)$$

donde Ve indica un volumen molar rígido "efectivo". Resolviendo para Ve se tiene

$$V_e = \frac{-2.5c + ((2.5c)^2 - 4(10.05c^2)(1 - \eta/\eta_0))^{1/2}}{2(10.05)c^2} \quad (3.1.33)$$

Con esta ecuación, se calcularon los valores de V_e y \bar{V}_e , volumen molar rígido "efectivo" y volumen molar rígido "efectivo" promedio, a partir de datos de concentración-viscosidad disponibles para 72 sales sobre un rango de concentración de 0.1M a ~8M.

El análisis de estos resultados muestra que para cualquier sal hay cierta variación de V_e con la concentración, pero sin ninguna trayectoria definida; y al calcular \bar{V}_e para cada sal sobre el rango entero de concentración estudiado, se observa que el rango de variación en V_e es más pronunciado en las sales con \bar{V}_e más bajo. Por lo tanto se puede decir que existe un único valor de V_e independiente de la concentración, ya que la variación detectada puede considerarse dentro del error experimental. Con los valores únicos de \bar{V}_e así obtenidos, se procedió a la búsqueda de una correlación que relacionará a \bar{V}_e y al coeficiente B de viscosidad, el cual también es único, pero está basado en datos de baja concentración. De acuerdo a esto se obtuvieron dos correlaciones, las cuales son, para sales univalentes

$$B = 2.60\bar{V}_e + 0.002 \quad (3.1.34)$$

y para sales divalentes

$$B = 5.06\bar{V}_e + 0.011 \quad (3.1.35)$$

Las gráficas que representan estas ecuaciones se muestran en las Figuras (3.1.2) y (3.1.3).

La diferencia en la pendiente de las correlaciones de sales univalentes

FIGURA 3.1.2 REPRESENTACION GRAFICA DE B PARA SALES UNIVALENTES

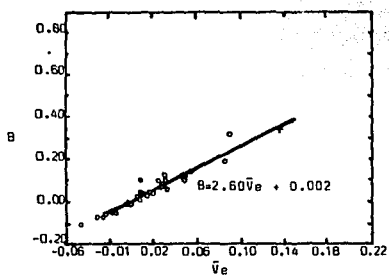
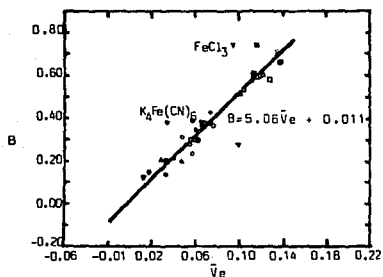


FIGURA 3.1.3 REPRESENTACION GRAFICA DE B PARA SALES DIVALENTES

- : Divalentes-Univalentes; ▲ : Univalentes-Divalentes
- : Divalentes-Divalentes ; ▼ : Tri y Tetravalentes



y divalentes, está en el hecho de que la ecuación de Thomas y de Breslau y Miller, ecuaciones (3.1.31) y (3.1.32) respectivamente, implican que a altas concentraciones la contribución más grande al incremento de viscosidad se debe a un fenómeno estrictamente hidrodinámico, es decir, a la interacción de perturbaciones del disolvente. Este efecto debe ser totalmente independiente del tipo de carga. Por lo tanto, en la ecuación modificada de Jones-Dole, ecuación (3.1.25), se consideró que el rango de concentración es tal que, las perturbaciones del flujo del disolvente podrían ser consideradas independientes y por ende, el incremento en la viscosidad es debido solamente a la interacción ion-disolvente. Esta interacción es totalmente substancial para un ion divalente en comparación con un ion univalente del mismo tamaño, y se refleja en un incremento del coeficiente B, lo cual implica que para un valor dado de \bar{V}_e , las sales divalentes exhiben un marcado incremento en los valores de B.

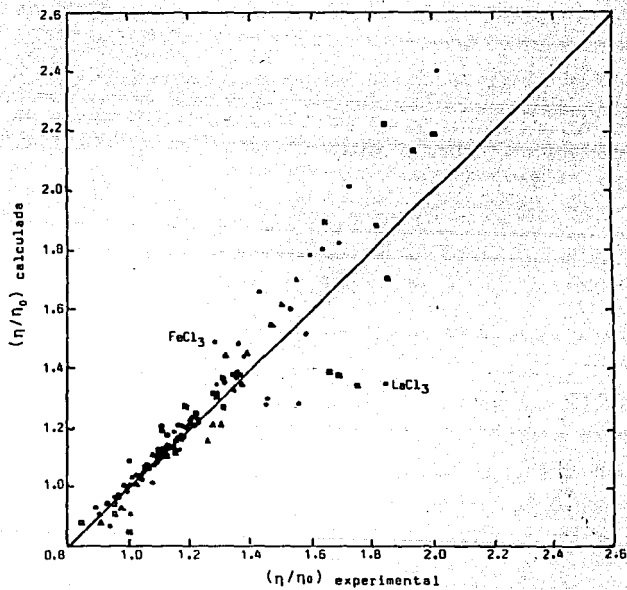
De acuerdo a las ecuaciones (3.1.32), (3.1.34) y (3.1.35) y para $B > 2.5\bar{V}_e$, es posible estimar la viscosidad de soluciones concentradas de electrolitos con buena confiabilidad, conociendo sólo el coeficiente B y bajo la suposición de que \bar{V}_e corresponde al de una partícula esférica macroscópica. Cabe aclarar que las ecuaciones (3.1.25) y (3.1.32) no aplican en el caso de que $c \rightarrow 0$, ya que la ecuación a usar sería la (3.1.1).

Una comparación de las viscosidades calculadas contra las experimentales se muestra en la Figura (3.1.4).

Desafortunadamente este procedimiento está restringido a una temperatura de 25°C, pues los datos de que se hace uso también se

FIGURA 3.1.4 VALORES CALCULADOS DE VISCOSIDAD RELATIVA (η/η_0) VS. VALORES EXPERIMENTALES, A DIFERENTES CONCENTRACIONES.

●:1M, ■:2M, ▲:3M, ○:4M, ▣:5M.



encuentran a esa temperatura.

Durante los años 1972-1974, Erdey-Gruz, Stokes y Mills, y Kay y Kell discutieron en detalle las teorías y correlaciones empíricas de viscosidad de soluciones acuosas. Sin embargo ninguna contemplaba ya las teorías de viscosidad de soluciones diluidas debido a su rango de concentración muy restringido (0-0.1m). Con estos estudios se confirmó la importancia de las interacciones ion-disolvente en la formulación acertada en las teorías de transporte de iones.

DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA Y CONCENTRACION

ECUACION DE LEYENDEKKERS

Leyendekkers, en 1979, aplica el modelo Tamman-Tait-Gibson a la viscosidad para desarrollar una ecuación aplicable en un rango de concentración desde cero hasta altas concentraciones (casi a la saturación), cubriendo cambios en la temperatura y presión que pudieran extenderse a soluciones multicomponentes, y para electrolitos de diferente tipo de carga.

La principal hipótesis del modelo TTG⁴ es que el efecto del tamaño, forma y carga iónicos sobre el agua, es equivalente al efecto de una presión aplicada (presión efectiva P_e), la cual cambia el volumen del agua a un volumen "aparente", ϕ_w . El efecto de la presión sobre el volumen de la sal en solución, ϕ_s , es despreciable. Esta hipótesis explica en forma simple las complejas interacciones ion-disolvente.

Aplicando el modelo a cualquier propiedad de una solución, se calcula primeramente la contribución del agua en solución a partir de la

función P_e y de datos para agua pura bajo presión. La función residual de la propiedad de la solución se relaciona a la concentración y a las propiedades intrínsecas de las sales. La función P_e es una función general que aplica a todas las propiedades de la solución, siempre que la función residual sea específica a las propiedades individuales, y se ha encontrado que solamente son necesarios uno o dos parámetros del modelo TTG para la función residual, a_1 y a_2 , los cuales caracterizan la propiedad de la solución desde cero hasta altas concentraciones.

Leyendekkers establece que las ecuaciones para viscosidad de soluciones, tanto teóricas como empíricas, tienen la forma general

$$\ln (\eta / \eta_{wis}) = f(m) \quad (3.1.36)$$

siendo la forma más conveniente para la aplicación del modelo TTG. η y η_{wis} son las viscosidades de la solución y del agua en solución respectivamente, m es la molalidad y la función residual $f(m)$ se puede tomar como

$$f(m) = a_1 m + a_2 m^2 + \dots \quad (3.1.37)$$

De la ecuación (3.1.36) se puede interpretar que a una temperatura dada la diferencia en volumen de la solución y del agua en solución es una función simple de la concentración. De acuerdo a esto, se puede esperar que los parámetros de $f(m)$, los parámetros TTG, serán funciones simples de las propiedades del soluto, en este caso, el volumen TTG. El valor de η_{wis} está dado por

$$\eta_{wis}^{(P)} = \eta_w^{(P_e+P)} \quad (3.1.38)$$

donde η_w es la viscosidad del agua pura; P , es la presión externa; y

P_e , es la presión efectiva debida a la sal. El valor de P_e se calcula con

$$P_e = h_0 + h_1 C + h_2 C^2 + h_3 C^3 \quad (3.1.39)$$

donde C es la concentración en g de soluto por g de solución, y h , son los parámetros en función de la temperatura pero independientes de la presión dados anteriormente por Leyendekkers⁵. La viscosidad del agua en función de T y P dada por la IAPS es

$$\eta_w = \eta_0 \exp \left[\frac{\rho}{\rho^*} \sum_i \sum_j b_{ij} \left[\left(\frac{T^*}{T} - 1 \right)^i \left(\frac{\rho}{\rho^*} - 1 \right)^j \right] \right] \quad (3.1.40)$$

con

$$\eta_0 = (T/T^*)^{\frac{1}{2}} \left[\sum_k a_k (T^*/T) \right]^{-1} \quad (3.1.41)$$

donde $T^* = 647.27^\circ\text{K}$ y $\rho^* = 317.763 \text{ Kg/m}^3$. Los coeficientes b estan dados en la literatura².

Pendiente Límite de Viscosidad. Esta se obtiene escribiendo la ecuación (3.1.36) como

$$\eta = \eta_{wis} \exp f(m) \quad (3.1.42)$$

la cual se deriva con respecto a m , se sustituye la ecuación (3.1.37) y finalmente se toma el límite cuando $m \rightarrow 0$, obteniendo

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial m} \right)_{m \rightarrow 0} = \left(\frac{\partial \eta_{wis}}{\partial m} \right)_{m \rightarrow 0} + \eta_w a_1 = \eta_w \left\{ \left(\frac{\partial \eta_{wis} / \eta_w}{\partial m} \right)_{m \rightarrow 0} + a_1 \right\} \quad (3.1.43)$$

Sustituyendo la ecuación (3.1.39) en la forma $(\partial P_e / \partial m)_{m \rightarrow 0} = M h_1 10^{-3}$, así como las ecuaciones (3.1.40) y (3.1.41), la pendiente de la viscosidad límite está dada por

$$\left(\frac{\partial \eta / \eta_w}{\partial m}\right)_{m \rightarrow 0} = (M h_1 \cdot 10^{-3} B_L + a_1) \quad (3.1.44)$$

donde:

$$B_L = D \log(\eta_w / \eta_0) + [D / 2.303 \rho^* \bar{V}_w (1 - \rho^* \bar{V}_w)] \sum_i \sum_j b_{ij} \left(\frac{T^*}{T} - 1\right)^i \times j \left(\frac{1}{\rho^* \bar{V}_w} - 1\right)^j \quad (3.1.45)$$

$$D = 0.315 / (B_T + 1) \quad (3.1.46)$$

$$B_T = 2671.8 + 19.454T - 0.27028T^2 + 9.798 \times 10^{-4}T^3 \quad (3.1.47)$$

(bares)

para $0 \leq T \leq 45^\circ\text{C}$.

En la ecuación (3.1.44), M es el peso molecular de la sal; \bar{V}_w , es el volumen específico del agua a 1 bar.

Soluciones multicomponentes. De acuerdo a los resultados obtenidos para otras propiedades Leyendekkers propone para la viscosidad de una solución de electrolitos conteniendo r sales la ecuación

$$\eta^{(P)} = \eta_w^{(P')} \exp(F(m)) \quad (3.1.48)$$

donde

$$P' = P + \sum_i^r P e_i \quad (3.1.48a)$$

donde i representa a cualquiera de las sales y

$$F(m) = \sum_i^r f(m_i) \quad (3.1.48b)$$

donde m_i es la concentración molar de la sal i en la mezcla.

Los valores de $\eta_w^{(Pe+1)}/\eta_w$ se calcularon para 20 sales con las ecuaciones (3.1.39) y (3.1.40). Los valores de η/η_w se tomaron de la literatura⁷ Por lo tanto los valores de $\ln((\eta/\eta_w)/(\eta_w^{Pe+1}/\eta_w))$ o $\ln(\eta/\eta_w^{(Pe+1)})$, divididos por m , fueron ajustados por mínimos cuadrados a m . Para la mayoría de los electrólitos sólo se requirieron dos parámetros, a_1 y a_2 , aunque para algunas tierras alcalinas se requirió un tercer parámetro. Los valores de los parámetros están dados en la Tabla (3.1.2).

Parámetros a_1 y a_2 TTG. El parámetro a_1 se encontró como una función lineal del volumen TTG, $M\phi_s$, y se representó con la ecuación

$$Y = A_0 + A_1 X \quad (3.1.49)$$

con una desviación estandar de ± 0.018 , donde $Y = a_1$ para los haluros y $Y = a_1 - a_1(\text{HCl})$ para los oxianiones. El valor de X para los haluros está dado por $M\phi/q$ y para los oxianiones por $2M\psi/q - (M\phi/q)(\text{HCl})$, donde q es la densidad de carga o ($\frac{1}{2}z^+z^-n$). Los valores de A_0 y A_1 son 0.5458 y -0.014355, respectivamente. Para cada electrólito el valor de a_1 es cercano al coeficiente B de viscosidad de Jones-Dole, lo cual es de esperarse, pues la expansión de la exponencial que involucra la ecuación (3.1.36) se aproxima a $(1+a_1m)$ a bajas concentraciones. El parámetro a_1 es también un componente de la pendiente límite de viscosidad (ecuación (3.1.44)).

Con respecto al parámetro a_2 , se encontró que está totalmente relacionado a la diferencial de temperatura del volumen TTG, y está dado por

$$Y = 0.053(dM\phi/dT) \quad (3.1.50)$$

TABLA 3.1.1 COEFICIENTES IONICOS DE VISCOSIDAD B)

Ion	F	Ion	B
Li (+)	0.147	Co (+2)	0.384
Na (+1)	0.086	Ni (+2)	0.384
K (+1)	-0.007	Fe (+2)	0.416
NH (+1)	-0.007	Ce (+3)	0.577
Be (+2)	0.392	Cl (-1)	-0.007
Mg (+2)	0.385	I (-1)	-0.069
Ba (+2)	0.220	ClO ₄ (-1)	-0.060
Pb (+2)	0.233	ClO ₃ (-1)	-0.023
Zn (+2)	0.370	IO ₃ (-1)	0.135
Cu (+2)	0.385	SO ₄ (-2)	0.209

TABLA 3.1.2 COEFICIENTES DE VISCOSIDAD TIG a 20°C (para $f(a) = a_0 + a_2 a^2 + a_3 a^3$)

Sal	$K\phi_a$ (ca ³)	$10^2 a_1$		$10^3 a_2$ (Kg/aol)	$10^3 a_3$	Rango de conc. (mol/g)
HCl	23.0	5.1091	5.1	-0.3758	-	0-16.3
LiCl	28.2	14.9090	14.1	-5.9235	0.4056	0-10.1
		14.4150		-2.0829	-	
NaCl	30.6	9.1625	10.6	3.2530	-	0-6.30
NaBr	34.6	5.2428	4.9	7.1228	-	0-6.50
KCl	38.4	-0.9153	-0.6	4.9260	-	0-4.30
KBr	42.5	-4.5560	-6.4	9.3825	-	0-5.60
NH ₄ ClO ₃	36.5	22.1080	-	12.3360	-	0-0.80
HgCl ₂	48.0	41.7630	-	-21.0490	4.9857	0-4.30
		40.5820		-0.0315	-	
CaCl ₂	52.0	29.0940	29.7	-4.5290	2.3767	0-6.00
		28.2400		8.1862	-	
SrCl ₂	52.0	30.4510	29.7	-35.5540	12.3766	0-3.60
		28.7220		4.6528	-	
BaCl ₂	57.0	27.8970	27.3	-91.0990	45.1690	0-1.70
		25.2450		-17.1890	-	
Na ₂ CO ₃	45.0	51.9500	49.6	24.9210	-	0-1.70
K ₂ CO ₃	60.6	33.3270	29.6	-22.9740	5.1024	0-4.50
		32.4480		-14.0490	-	
K ₂ CrO ₄	78.0	15.3420	16.1	-1.3510	-	0-2.20
Na ₂ SO ₄	56.0	41.5040	39.1	23.7850	-	0-1.30
K ₂ SO ₄	75.0	17.9990	20.9	63.2060	-	0-0.70
(NH ₄) ₂ SO ₄	73.9	18.5480	17.2	1.6009	-	0-4.50
MgSO ₄	44.4	64.4790	60.8	19.2920	-	0-2.90
CuSO ₄	41.6	50.8910	62.8	35.7350	-	0-1.40
ZnSO ₄	40.8	63.3330	63.4	23.7270	-	0-1.20

donde Y depende de la carga de los electrolitos, tal que, para electrolitos 1:1, $Y = 4(a_2 - 0.002)$; para electrolitos 2:2, $Y = a_2$, y para electrolitos 2:1 y 1:2, $Y = a_2 - 0.034$. $dM\phi_s/dT$ es equivalente a $\partial(\partial\phi_w/\partial T)/\partial m$, donde ϕ_w es el volumen de agua en solución. Se interpreta que a_2 surge de los cambios en la estructura microdinámica debido al incremento de interacciones ion-ion a altas concentraciones.

Para la obtención de las pendientes límite, se utilizaron los valores de a_1 dados en la Tabla (3.1.2), y se calcularon los valores de $(1/\eta_w)(\partial\eta/\partial m)_L$ de la ecuación (3.1.44). Los resultados se muestran en la Tabla (3.1.3), donde se puede ver que los valores son dominados por a_1 a 20°C ya que B_L es muy pequeño.

Con base en el modelo TIG, el valor de la ecuación (3.1.36) no es muy sensible a la presión, así que despreciando algún cambio en $f(m)$, la viscosidad de una solución a una presión P está dada por

$$\eta^{(P)}/\eta^{(1)} = \eta_{wis}^{(P)}/\eta_{wis}^{(1)} = \eta_w^{(Pe+P)}/\eta_w^{(Pe+1)} \quad (3.1.51)$$

pero aparte del trabajo de Kestin³ no hay datos de viscosidad de soluciones bajo presión.

Para soluciones multicomponentes se calcularon las viscosidades de tres sistemas utilizando la ecuación (3.1.48) y los coeficientes de la Tabla (3.1.2). La ecuación de tres parámetros se utilizó para $MgCl_2$. Las concentraciones c (moles/l) se convirtieron a m (moles/Kg) para utilizarse en la ecuación (3.1.48) con

$$m_1 = c_1/\rho_w [1 - 0.001(c_1\phi_{v_1} + c_2\phi_{v_2})] \quad (3.1.52)$$

TABLA 3.1.3 PENDIENTES LIMITE DE VISCOSIDAD A 20 °C

Sal	$10E-3Mh, B_L$	$(1/\eta_w)(dn/dm)_L$	B_{JD}^a	B_{APPR}^b
HCl	-0.0037	0.047	0.058 0.065	0.05
LiCl	-0.0090	0.140	0.143	0.13
NaCl	-0.0117	0.080	0.079	0.05
NaBr	-0.0093	0.043	-	0.02
KCl	-0.0096	-0.019	-0.027 -0.014	-0.02
KBr	-0.0074	-0.053	-0.049	-0.05
NaHCO ₃	-0.0102	0.211	-	0.10
MgCl ₂	-0.0257	0.392	0.370 0.371	0.43
CaCl ₂	-0.0256	0.265	-	0.25
SrCl ₂	-0.0246	0.280	-	0.21
BaCl ₂	-0.0247	0.254	0.207	0.16
Na ₂ CO ₃	-0.0423	0.477	-	0.37
K ₂ CO ₃	-0.0396	0.294	-	0.23
K ₂ CrO ₄	-0.0296	0.154	0.152	-
Na ₂ SO ₄	-0.0373	0.379	0.375 0.382	0.24
K ₂ SO ₄	-0.0344	0.146	0.170 0.194	0.10
(NH ₄) ₂ SO ₄	-0.0221	0.163	-	-
MgSO ₄	+0.0384	0.606	0.597	0.57
CuSO ₄	-0.0420	0.567	0.540	-
ZnSO ₄	-0.0406	0.593	-	-

a Coeficientes de Jones-Dole, Ref. 8.

b Coeficientes de Hertz a partir de la teoría de Relajación Magnética Nuclear, Ref. 8.

despreciando cualquier efecto de mezclado sobre el volumen, y de que con la aproximación de que ϕ_v en una mezcla a fuerza iónica I , es igual a ϕ_v en una solución binaria a una I dada. Los subíndices 1 y 2 se refieren a cada una de las sales, ρ_w es la densidad del agua, y ϕ_v es el volumen molal aparente. Los valores experimentales y calculados de viscosidad se comparan en la Tabla (3.1.4). La aproximación se puede considerar como excelente ya que las desviaciones caen dentro del error experimental.

En resumen, el modelo TTG considera que el efecto del soluto en el agua (por carga, forma y tamaño del ion) se debe al cambio en la configuración molecular. Esto puede ser una deformación de enlaces de coordinación, o disminución de huecos vacantes, o cualquier otro cambio. Cualquiera que sea el efecto, hará que una molécula inicie un movimiento de difusión en la solución, lo que provocará un cambio de volumen. Esto ocurriría también con un incremento en la presión.

Por otra parte, Leyendekkers considera que la ecuación TTG, es superior a otros modelos anteriores, ya que puede aplicarse a otras propiedades de la solución, tiene menos restricciones, la ecuación (3.1.36) se extiende a concentraciones de cero, la pendiente de viscosidad límite puede describirse en términos de solo propiedades iónicas, y la ecuación es compatible con las teorías de Eyring¹ y de la relajación magnética nuclear (NMR).

ECUACION DE SLAMA Y KODEJS

También en 1979, Slama y Kodejs realizaron un estudio a fin de encontrar una relación funcional y simple entre viscosidad,

TABLA 3.1.4 COMPARACION DE VISCOSIDADES CALCULADAS Y EXPERIMENTALES PARA SISTEMAS DE TRES COMPONENTES A 20 °C

Concentraciones		η/η		
(moles/Kg)	(moles/l)	Exp*	Calc.	(100(a-b)/a)%
NaCl				
2.0844(2)	0 (0)	1.21	1.21	-0.32
1.3629(1.3)	0.7339(0.7)	1.13	1.12	0.42
1.2593(1.2)	0.8395(0.8)	1.12	1.11	0.52
1.1971(1.14)	0.9030(0.86)	1.11	1.10	0.49
1.1555(1.1)	0.9454(0.9)	1.11	1.10	0.52
1.0516(1.0)	1.0516(1.0)	1.09	1.09	0.56
1.0100(0.96)	1.0942(1.04)	1.09	1.08	0.57
0.8432(0.8)	1.2648(1.2)	1.07	1.07	0.60
0.5269(0.5)	1.5868(1.5)	1.04	1.04	0.54
0.0 (0)	2.1503(2.0)	0.99	0.99	-0.30
MgCl₂				
1.0218(1.0)	0 (0)	1.49	1.49	-0.22
0.7167(0.7)	0.3071(0.3)	1.31	1.32	-0.64
0.6148(0.6)	0.4099(0.4)	1.26	1.27	-0.87
0.5638(0.55)	0.4613(0.45)	1.23	1.24	-0.72
0.5332(0.52)	0.4922(0.48)	1.22	1.23	-0.75
0.5128(0.5)	0.5128(0.5)	1.21	1.22	-0.75
0.4924(0.48)	0.5334(0.52)	1.20	1.21	-0.71
0.4617(0.45)	0.5644(0.55)	1.19	1.19	-0.46
0.0 (0)	1.0315(1.0)	0.99	0.99	-0.30
(NH₄)₂SO₄				
0.5159(0.5)	0 (0)	1.11	1.09	1.10
0.4627(0.45)	0.0514(0.05)	1.13	1.12	0.77
0.4100(0.40)	0.1025(0.10)	1.15	1.14	0.58
0.3315(0.325)	0.1785(0.175)	1.19	1.18	0.42
0.2539(0.250)	0.2539(0.25)	1.23	1.22	0.29
0.2025(0.20)	0.3038(0.30)	1.25	1.25	0.17
0.1770(0.175)	0.3287(0.32)	1.27	1.26	0.16
0.1515(0.15)	0.3534(0.35)	1.28	1.28	0.14
0.1261(0.125)	0.3782(0.37)	1.29	1.29	0.16
0.1007(0.10)	0.4029(0.40)	1.31	1.31	0.17
0.0754(0.075)	0.4274(0.42)	1.32	1.32	0.25
0.0 (0)	0.5011(0.5)	1.39	1.37	1.60
ZnSO₄				

* Datos obtenidos por Tollert en 1939.

temperatura y concentración de soluciones acuosas altamente concentradas en las regiones por arriba y por abajo de la línea de líquido (referido a un diagrama de fases), para comparar datos de viscosidad directamente sobre el diagrama de fases de un sistema, encontraron que en la región subenfriada, la dependencia de la viscosidad con la temperatura puede aproximarse a la ecuación modificada de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) en la forma

$$\ln \eta = A' + \frac{1}{2} \ln T + DT_0 / (T - T_0) \quad (3.1.53)$$

o por la ecuación todavía más simple

$$\ln \eta = A + B / (T - T_0) \quad (3.1.54)$$

Los parámetros empíricos A , A' , B , D y T_0 varían con la concentración. T_0 se ha interpretado como una temperatura a movilidad cero, a la cual el volumen libre o la entropía configuracional de un líquido desaparece. La dependencia de B y T_0 con la concentración se estableció como

$$B = B_1 + B_2 x \quad (3.1.55)$$

$$T_0 = T_1 + T_2 x \quad (3.1.56)$$

donde B_1 , T_1 , B_2 y T_2 son parámetros, y x denota la fracción mol de la sal. Al sustituir en la ecuación (3.1.54) se tiene

$$\ln \eta = A + (B_1 + B_2 x) / (T - T_1 - T_2 x) \quad (3.1.57)$$

o en función de la temperatura para una viscosidad dada

$$T = T_1 + B_1 / (\ln \eta - A) + [T_2 + B_2 / (\ln \eta - A)] x = C + Dx \quad (3.1.58)$$

Esta relación lineal para valores de viscosidad fijos, produce líneas

llamadas de isoviscosidad, tal y como se muestran en la Figura (3.1.5) para el sistema $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$. Los parámetros de la ecuación (3.1.57), se calcularon ajustando los datos experimentales por mínimos cuadrados, la Tabla (3.1.5) muestra los parámetros para cuatro sistemas. Para probar la validez de esta ecuación se analizaron otros sistemas en la misma forma.

La ecuación (3.1.57) propuesta para describir la dependencia de temperatura y concentración, facilita el cálculo de la viscosidad de soluciones subenfriadas, altamente concentradas satisfaciendo la condición de dependencia lineal de la temperatura de cristalización sobre la composición. Su aplicación puede ser ventajosa en el caso donde un corto período de inducción de cristalización no permite determinar experimentalmente la viscosidad. La utilidad de la temperatura de transición de cristalización, como una fuente primaria de información de un sistema metaestable, ha sido nuevamente confirmada. Con el uso de la ecuación propuesta es posible estudiar la relación entre viscosidad, a la temperatura de líquidos, y el diagrama de fases de un sistema.

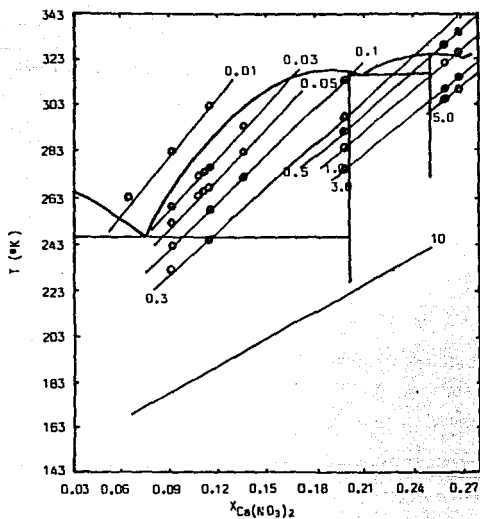
ECUACION DE OUT Y LOS

En 1980, Out y Los, presentaron los resultados de un estudio experimental sobre viscosidad de soluciones acuosas de electrolitos univalentes de 5 a 95°C, con el cual establecen que la viscosidad relativa, η/η_0 , de una solución con concentración c de la sal, puede representarse por una extensión de la ecuación de Jones-Dole.

$$\eta/\eta_0 = 1 + Ac^{\frac{1}{2}} + Bc + Dc^2 \quad (3.1.59)$$

FIGURA 3.1.5 DIAGRAMA DE FASES DE $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ MOSTRANDO LAS LINEAS DE ISOVISCOSIDAD QUE SE OBTIENEN USANDO LA ECUACION (3.1.59)

•: Datos experimentales de Bressel (1972)



donde al incluir el término extra en c^2 , la ecuación aplica para 1.0M en la mayoría de los casos.

El coeficiente A de la ecuación anterior que está determinado por la interacción ion-atmósfera y las movilidades iónicas, puede calcularse teóricamente de acuerdo a la teoría de Falkerhagen, como se mencionó al principio de esta sección. El coeficiente B, que ha sido relacionado al tamaño y forma de los iones, y a las interacciones soluto-disolvente, muestra fuerte dependencia con la temperatura para el agua. El último término de la ecuación (3.1.68), considera las interacciones soluto-soluto; sobre las cuales, Desnoyers y Perron desarrollaron algunos tratados realizados a 25°C. Por lo tanto Out y Los, extendieron las mediciones de viscosidad de algunos alcaloides y de dos sales de tetraalquilamonio de 5 a 95°C, sobre un rango suficientemente amplio de concentración para determinar tanto a B como a C. Su primer interés es la dependencia de la temperatura de B en conexión con la teoría hidrodinámica y estructural, no obstante, se esperan desviaciones de la teoría hidrodinámica causadas por interacciones en la estructura del agua, las cuales decrecen a altas temperaturas, donde la estructura del agua misma disminuye. Tales interacciones también pueden disminuir con el incremento del tamaño iónico, de aquí el interés de tratar con iones tan grandes como el tetraalquilamonio, aunque debido a la dificultad experimental, tal grupo se reduce a metil y etil.

Con respecto al tratamiento aplicado a los datos, por mínimos cuadrados se determinaron los valores de B y D de acuerdo a la ecuación (3.1.59) en la forma

$$(\eta/\eta_0 - 1 - Ac^{\frac{1}{2}})/c = B + Dc \quad (3.1.60)$$

y los valores de A se obtuvieron utilizando datos de conductividad. Los coeficientes se muestran en la Tabla (3.1.6) para siete electrólitos.

De acuerdo a sus observaciones, Out y Los, discutieron sus resultados teniendo como antecedente el hecho de que, si bien el modelo de ion atmósfera permite una excelente predicción de los coeficientes de Jones-Dole, no existe un modelo para la descripción cuantitativa de B, si se toma en cuenta que B es una medida de: 1) términos mayores que no se incluyen en la ecuación del modelo de ion-atmósfera; 2) efectos de tamaño y forma; y 3) efectos en la estructura del disolvente.

La contribución de los efectos ion-atmósfera en los coeficientes B es pequeña comparada con los efectos de forma, tamaño y estructura. Dado que es casi independiente de la temperatura, la variación que se observa en los datos de la Tabla (3.1.6) puede ser atribuida a interacciones soluto-disolvente, o discontinuidad en el disolvente.

Por discontinuidad del disolvente se entiende como el efecto sobre cualquier propiedad de transporte atribuible únicamente a la estructura del disolvente, cuando existe una pequeña relación entre las dimensiones de partícula del soluto al disolvente. No obstante, las teorías de discontinuidad no han tenido éxito en los electrólitos.

Con respecto a los coeficientes D, Out y Los confirmaron que tampoco hay un modelo para la descripción cuantitativa de D, por lo que comparando con la relación de Thomas para una suspensión de partículas esféricas acuosas

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2.5\Phi + 10.05\Phi^2 \quad (3.1.31)$$

TABLA 3.1.5 PARAMETROS DE LA ECUACION (3.1.57)
(viscosidad en Pa-s)

A	B ₁	B ₂	T ₁	T ₂	Desv. std. 1n η
Ca(NO ₃) ₂ -H ₂ O					
-8.924	290.2	2341.0	135.2	328.8	0.044
-9.118	304.2	1791.0	138.3	340.5	0.038
Mg(CH ₃ COO) ₂ -H ₂ O					
-9.937	449.9	4888.0	147.9	434.3	0.041
-9.183	325.0	7616.0	151.0	335.0	0.029
LiCl-H ₂ O					
-9.658	287.4	2556.0	154.4	-155.5	0.440
-10.722	530.5	369.2	135.8	21.1	0.220
Ca(NO ₃) ₂ -CaCl ₂ -H ₂ O, $n_{Ca}/(n_{Mg} + n_{Ca}) = 0.3$					
-9.264	380.6	2289.0	123.0	425.4	0.043

TABLA 3.1.6 COEFICIENTES DE JONES-DOLE-CALCULADOS
A(dm³/mol), B(dm³/mol), C(dm³/mol)², T(°C).

T	KCl (0.05-1.0 mol/Kg)			KBr (0.05-1.2 mol/Kg)		
	A	B	D	A	B	D
5.0	0.0047	-0.0821	0.022	0.0046	-0.1210	0.026
15.0	0.0049	-0.0421	0.012	0.0048	-0.0775	0.016
25.0	0.0051	-0.0141	0.007	0.0050	-0.0468	0.010
35.0	0.0052	0.0083	0.002	0.0052	-0.0220	0.006
45.0	0.0054	0.0250	0.000	0.0054	-0.0013	0.002
55.0	0.0056	0.0394	0.000	0.0055	0.0156	0.000
65.0	0.0057	0.0509	0.000	0.0056	0.0291	0.000
75.0	0.0059	0.0599	0.001	0.0058	0.0405	0.001
85.0	0.0060	0.0714	-0.002	0.0059	0.0506	0.001
95.0	0.0062	0.0788	-0.001	0.0060	0.0605	0.000
desv. std. prom.		0.0010	0.002		0.0010	0.002

T	Me ₄ NBr (0.10-0.5 mol/Kg)			Et ₄ NBr (0.05-0.5 mol/Kg)		
	A	B	D	A	B	D
5.0	0.0059	0.046	0.064	0.0070	0.368	0.229
15.0	0.0061	0.060	0.069	0.0072	0.349	0.203
25.0	0.0063	0.076	0.059	0.0073	0.333	0.181
35.0	0.0065	0.087	0.055	0.0075	0.322	0.160
45.0	0.0067	0.095	0.054	0.0077	0.309	0.156
55.0	0.0069	0.105	0.047	0.0078	0.302	0.141
65.0	0.0069	0.112	0.046	0.0079	0.297	0.132
75.0	0.0070	0.118	0.045	0.0079	0.292	0.112
85.0	0.0071	0.122	0.049	0.0080	0.291	0.087
95.0	0.0071	0.127	0.051	0.0081	0.292	0.088
desv. std. prom.		0.003	0.006		0.004	0.012

TABLA 3.1.6 CONTINUACION

T	KI (0.05-1.0 mol/Kg)			NaCl (0.10-1.2 mol/Kg)		
	A	B	D	A	B	D
	5.0	0.0046	-0.1709	0.044	0.0057	0.034
15.0	0.0048	-0.1228	0.029	0.0059	0.062	0.016
25.0	0.0050	-0.0896	0.021	0.0061	0.078	0.023
35.0	0.0052	-0.0625	0.015	0.0062	0.087	0.013
45.0	0.0054	-0.0416	0.011	0.0064	0.094	0.015
55.0	0.0056	-0.0270	0.013	0.0065	0.101	0.014
65.0	0.0058	-0.0124	0.012	0.0066	0.108	0.013
75.0	0.0059	0.0018	0.011	0.0068	0.115	0.011
85.0	0.0061	0.0131	0.011	0.0069	0.121	0.011
95.0	0.0063	0.0237	0.011	0.0071	0.126	0.011
desv. std. prom.		0.0010	0.002		0.003	0.004

T	LiCl (0.12-1.2 mol/Kg)		
	A	B	D
	5.0	0.0055	0.1246
15.0	0.0067	0.1320	0.0091
25.0	0.0068	0.1367	0.0097
35.0	0.0070	0.1391	0.0102
45.0	0.0071	0.1416	0.0103
55.0	0.0072	0.1446	0.0097
65.0	0.0074	0.1476	0.0094
75.0	0.0075	0.1504	0.0089
85.0	0.0076	0.1544	0.0083
95.0	0.0078	0.1560	0.0088
desv. std. prom.		0.0003	0.0005

TABLA 3.1.7 PARAMETROS DE VISCOSIDAD

T (°K)	Rango de concentr. (moles/Kg)	a ₀	b ₀	10E3 c ₀	Desv. std. ln η
Ca(NO₃)₂ - H₂O					
273.0	0.1305-13.635	1.5225	0.2769	21.5030	0.047
298.0	0.1305-12.790	0.8611	0.2813	11.5559	0.037
	0.1305-20.251	0.8711	0.2770	11.4870	0.058
308.0	0.1305-12.790	0.7001	0.2898	8.2131	0.036
343.0	0.1305-12.790	0.4127	0.3035	1.2603	0.041
MgCl₂ - H₂O					
293.0	0.1145-5.3787	1.0480	0.3210	22.3947	0.018
298.0	0.1145-5.3787	0.9356	0.3184	21.3237	0.017
308.0	0.1145-5.9872	0.7609	0.3126	20.2845	0.017
323.0	0.1145-5.9872	0.5931	0.3163	16.3528	0.018
NiCl₂ - H₂O					
288.000	0.1736-4.5901	1.1617	0.3506	18.6401	0.020
298.000	0.1736-5.6853	0.9198	0.3574	14.3925	0.020
308.000	0.1736-5.6853	0.7499	0.3581	10.8756	0.020
323.000	0.1736-5.6853	0.5596	0.3751	3.8780	0.018

de donde $D = 10.05(\frac{4}{3}\pi R^3)^2 N_A$, y sustituyendo el radio efectivo R utilizando la ecuación correspondiente $B = 2.5(\frac{4}{3}\pi R^3 N_A)$, se obtiene

$$D = (10.05/2.5^2)B^2 \quad (3.1.61)$$

Esta ecuación muestra que no puede haber valores negativos de D. Sin embargo, en un modelo macroscópico no se puede explicar una dependencia de temperatura de D, a menos que se use la ecuación (3.1.61) suponiendo que a través de ésta, la dependencia de la temperatura de B es transferida a D.

En cuanto a la discontinuidad del disolvente declaran que el valor de D será constante mientras el disolvente sea un continuo para las partículas. Su distancia mutua es constante para la misma razón de esfuerzo, lo cual no será verdad cuando el disolvente es discontinuo para las partículas, y D se afectará en forma de una dependencia de temperatura por la razón de cambio de la configuración de la partícula para todo el sistema. Para el agua este efecto es más pronunciado a bajas temperatura, ya que a altas temperaturas la discontinuidad del disolvente es disminuida notablemente.

ECUACION DE MAHLUDDIN E ISMALL

Recientemente, en 1983, los investigadores aún continúan esforzándose por encontrar una expresión que describa la dependencia de la viscosidad con la concentración, y de las propiedades de transporte en general. Mahluddin e Ismall, realizaron un análisis experimental para electrolitos acuosos a altas concentraciones, considerando que aún con los importantes avances logrados por Pitzer en 1980, la mayoría de las ecuaciones que se han publicado, tanto

empíricas como teóricas, fallan al aplicarse a altas concentraciones, excepto aquellas que están basadas en la ecuación de Vand. Sin embargo, aunque la ecuación de Vand describe empíricamente los datos experimentales a altas concentraciones, el concepto teórico sobre el cual se desarrolla no es válido a altas concentraciones. Por lo tanto, tratan de obtener una expresión para describir la dependencia de la concentración de la viscosidad, midiendo experimentalmente las viscosidades de tres sistemas de electrolitos: $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O})$, $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{NiCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ en función de la temperatura y la concentración.

Al graficar los valores obtenidos, se observó que a baja concentración hay un incremento gradual de viscosidad con la concentración, y la variación se hace más rápida a altas molalidades. Así que la ecuación empírica propuesta para describir tal dependencia de la concentración es de la forma

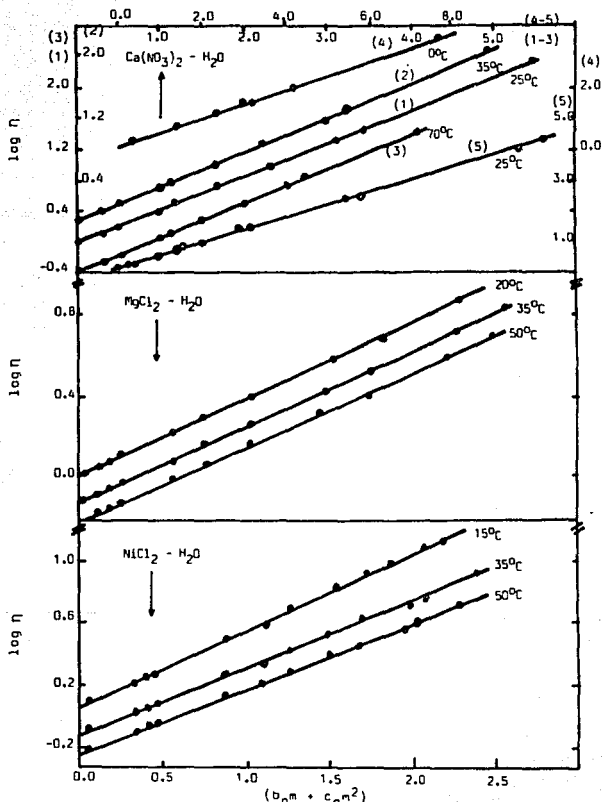
$$\eta = a_0 \exp(b_0 m + c_0 m^2) \quad (3.1.62)$$

donde a_0 , b_0 y c_0 son parámetros constantes para un sistema en particular. Para comprobar la validez de esta ecuación, el análisis se aplicó a varios sistemas, resultando satisfactoria. En graficas de $\log \eta$ contra $(b_0 m + c_0 m^2)$, tal como se muestran en la Figura (3.1.6), se observa que el ajuste lineal es exacto, y en la Tabla (3.1.7) se encuentran los parámetros para los tres sistemas bajo estudio.

Finalmente, no fue posible esclarecer la naturaleza exacta de la transición estructural que ocurre casi en la concentración crítica, aunque parece ser que se presenta una transición por una estructura casi cristalina.

FIGURA 3.1.6 GRAFICAS DE $\log \eta$ CONTRA $b_{0m} + c_{0m}^2$ PARA LOS SISTEMAS $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ Y $\text{NiCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

- Datos experimentales obtenidos
- Datos experimentales de Angel y Bressel (1972)



Concluyendo, el conocimiento que se tiene de la viscosidad de las soluciones de electrolitos es fundamentalmente empírico, ya que la teoría cinética de los líquidos se ha desarrollado en forma parcial.

Sin embargo dado que se presentan varias ecuaciones para el cálculo de viscosidad, es posible contar con su determinación eligiendo la ecuación que se adecue a las necesidades de precisión y disponibilidad de información.

NOMENCLATURA

A, A	constantes
$a_0, 1, 2$	parámetros de viscosidad
B', B'	constantes
b_0	parámetro de viscosidad
C, C	constantes
C	concentración en g de soluto/g de solución
c	concentración molar
c_0	parámetro de viscosidad
D, D	constantes
e	signo de la carga de los iones
e	carga electrónica de los iones
F	fuerza por unidad de volumen
f	coeficiente de fricción
h	parámetros de viscosidad
I	fuerza iónica
k	constante de Boltzmann
M	peso molecular
m	molalidad
N	número de Avogadro
n	número de iones
P	presión
q	densidad de carga
r	distancia de separación entre iones
r	radio del ion
T	temperatura absoluta
t	tiempo

V	volumen molar de las moléculas de soluto
\bar{V}_e	volumen molar rígido efectivo promedio
v	velocidad
v'	velocidad constante
x, y, z	direcciones referidas a un eje de coordenadas x, y, z
x	fracción mol del soluto
z	magnitud de la valencia iónica
ϵ	constante dieléctrica
γ_{\pm}	coeficiente de actividad medio iónico
Φ	fracción de volumen de las partículas
ϕ_v	volumen molar aparente
η	viscosidad de la solución
η_0	viscosidad del disolvente puro
κ	constante de Debye-Hückel (longitud inversa)
ρ	densidad
τ	esfuerzo cortante en un plano xy
τ	tiempo de relajación

3.2 DIFUSION

En el análisis de las propiedades físicas de soluciones de electrolitos se han establecido las interacciones de un ion presente en una solución, con su ambiente de moléculas de disolvente y con otros iones. Ahora bien, vamos a dirigir nuestra atención sobre el movimiento de los iones a través del ambiente en que se encuentran.

Existen dos aspectos de los movimientos iónicos. Primero se tiene el aspecto individual. Esto concierne al comportamiento dinámico de los iones como individuos: las trayectorias que trazan en el electrolito y las velocidades con que las recorren. Estos movimientos son fundamentalmente al azar en cuanto a su sentido y dirección. En segundo lugar, los movimientos iónicos tienen un aspecto de comportamiento de grupo, que es de particular importancia cuando son más los iones que se desplazan en ciertas direcciones que en otras, dando así origen a un arraste o flujo de iones. Este arrastre tiene importantes consecuencias ya que un ion posee una masa y transporta una carga. En consecuencia el flujo de iones en una dirección preferida, da como resultado un transporte de materia y flujo de cargas.

Algunos ejemplos de las aplicaciones de la difusión de especies iónicas se encuentran en el intercambio iónico, extracción de metales, reactores electroquímicos y en membranas de separación.

De forma análoga a la viscosidad, la difusividad D_{AB} de un sistema binario se define con la Ley de Fick de la difusión

$$J_A^* = -c D_{AB} \nabla x_A \quad (3.2.1)$$

Esta ecuación establece que la especie A se difunde (se mueve con relación a la mezcla) en la dirección decreciente de la fracción molar de A, de la misma forma que el calor fluye por conducción en la dirección de temperatura decreciente; es decir la difusión de A en un sistema de A y B tiene lugar debido a la existencia de un gradiente de concentración de A. Las unidades en que se expresa el coeficiente de difusión son de área por unidad de tiempo, y normalmente se da en cm^2/s .

Los procesos de transferencia de masa en sistemas de electrolitos diluidos son normalmente descritos con las ecuaciones de Nernst-Planck, y para sistemas concentrados las ecuaciones generalizadas de Maxwell-Stefan resultan ser las más convenientes según Krishna (1987). A continuación se describe brevemente el fundamento teórico de difusión y la Ley de Fick para soluciones de electrolitos; así como algunas de las ecuaciones desarrolladas para la predicción del coeficiente de difusión de estas soluciones.

LEY DE FICK

Consideremos que en una solución electrolítica la concentración de una especie varía en la dirección del eje de las x , pero permanece constante en las direcciones de los ejes de las y y de las z .

Si se transfiere un mol de la especie i desde una concentración inicial c_i en x_i hasta una concentración final de c_f a x_f , el cambio de energía libre, o potencial químico, del sistema (suponiendo que la solución se comporta idealmente) es igual a:

$$\Delta\mu = \mu_f - \mu_i = RT \ln(c_f/c_i) \quad (3.2.2)$$

El gradiente de potencial químico conduce a un movimiento neto, o transferencia de la especie i desde una región de elevado potencial químico a un potencial químico bajo. Este flujo neto de la especie i a lo largo del gradiente del potencial químico es una difusión, y por lo tanto, el gradiente del potencial químico puede considerarse como la fuerza causante de la difusión F_D . Por lo tanto, puede escribirse que

$$F_D = -d\mu_i/dx \quad (3.2.3)$$

Considerando que la fuerza de difusión produce un flujo de difusión J , que es el número de especies de la especie i que atraviesa cada segundo la unidad de área de un plano normal a la dirección de flujo, y suponiendo que, cuando se esta produciendo una difusión, la fuerza motriz F_D y el flujo J , alcanzan valores que no cambian con el tiempo (cuando el sistema ha alcanzado un régimen permanente). En este caso la relación entre el flujo de difusión J y la fuerza de difusión F_D se puede representar de manera general mediante una serie de potencias

$$J = A + BF_D + CF_D^2 + DF_D^3 + \dots \quad (3.2.4)$$

en la que A , B , C , etc., son constantes. Mediante las consideraciones apropiadas, la ecuación (3.2.4) se reduce a

$$J = BF_D \quad (3.2.6)$$

Se ha indicado que la fuerza motriz que actúa sobre 1 mol de iones es igual a $-d\mu_i/dx$ (ecuación (3.2.5)). Por lo tanto, si se conoce la concentración, c_i moles por unidad de volumen de la especie que se difunde en un punto adyacente al plano de tránsito, la fuerza motriz de este plano será $-c_i(d\mu_i/dx)$. De aquí se obtiene a partir de la ecuación

(3.2.5)

$$J = -Bc_1 d\mu_1/dx \quad (3.2.6)$$

Suponiendo un comportamiento ideal

$$\mu = \mu^0 + RT \ln c_1 \quad (3.2.7)$$

en donde μ^0 es el potencial químico a condiciones estandar, T es la temperatura absoluta y R es la constante de los gases. La ecuación (3.2.6) se transforma en

$$J = -Bc_1(RT/c_1)(dc_1/dx) = -BRT(dc_1/dx) \quad (3.2.8)$$

La ecuación (3.2.8) expresa la proporcionalidad que existe entre el gradiente de concentración y el flujo por difusión correspondiente al régimen permanente. Esta proporcionalidad también está expresada en la primera Ley de Fick para la difusión en régimen permanente.

$$J = -D dc_1/dx \quad (3.2.9)$$

en la que D es el llamado coeficiente de difusión el cual puede expresarse, para soluciones ideales, por medio de la ecuación de Nernst-Hartly como sigue

$$D = (RT/F^2 \cdot 10^7) [\Lambda_A \Lambda_B / (\Lambda_A + \Lambda_B)] z_A + |z_B| / |z_A z_B| \quad (3.2.10)$$

donde Λ_A y Λ_B son las conductancias equivalentes de los iones, F es la constante de Faraday = 96493 Coulombs/equivalente, y z_A y z_B son las valencias de los iones de la sal AB.

Igualando los coeficientes de dc_1/dx en la ecuación (3.2.8) con los que aparecen en la Ley de Fick (ecuación (3.2.9)) se tiene

$$BRT = D \quad (3.2.11)$$

Ahora bien, la ecuación (3.2.11) se obtiene suponiendo que se trata de una solución ideal. Sin embargo, en los casos en que la solución no se comporta idealmente, la expresión equivalente se obtiene partiendo de la ecuación (3.2.6) con $\mu = \mu^0 + RT \ln \gamma_i c_i$, donde γ_i es el coeficiente de actividad. Por lo tanto,

$$D = BRT(1 + d \ln \gamma_i / d \ln c_i) \quad (3.2.12)$$

Si se analiza la ecuación (3.2.12) se obtiene que el coeficiente de difusión no es exactamente una constante, ya que depende de la concentración. En la Tabla (3.2.1) se presentan los coeficientes de difusión de algunas soluciones acuosas de electrólitos a diferentes concentraciones a 25°C.

Sin embargo si la variación de los coeficientes de actividad no es significativa para la diferencia de concentraciones que es causa de la difusión, entonces $(c_i / \gamma_i) (\partial \gamma_i / \partial c_i) \ll 1$, y por lo tanto, para fines prácticos D se puede considerar constante.

Por otro lado se tiene que la ecuación (3.2.9) nos dice que relación existe entre el gradiente de concentración y el flujo en condiciones estacionarias, pero no dice nada acerca de como pasa el sistema desde el no equilibrio, hasta un estado estacionario, cuando se introduce una fuente en el interior del sistema o en el límite del mismo. Esto es, no dice nada acerca de como varia la concentración con el tiempo a diferentes distancias de la fuente, por lo que ahora se plantea la variación de la concentración con el tiempo, cuando se produce bruscamente un gradiente de concentración en un electrólito que se encuentra al inicio en un estado de equilibrio.

Variación de la concentración con el tiempo

Considerando un paralelepípedo, como el que se observa en la Figura (3.2.1), de área una unidad y longitud dx . Los iones se difunden de manera que se introducen en el paralelepípedo por la cara izquierda y salen por la cara derecha. Se supone que la concentración de los iones que se difunden son una función continua de x . Si c es la concentración de los iones en la cara izquierda, la concentración en la cara derecha será

$$c + (dc/dx) dx \quad (3.2.13)$$

La ley de Fick (ecuación (5.3.9))¹ permite expresar el flujo que entra y el que sale del paralelepípedo. Así, el flujo de la cara izquierda, J_L , es

$$J_L = -Ddc/dx \quad (3.2.14)$$

y el flujo de la cara derecha saliente es

$$J_R = -Dd(c + (dc/dx) dx)/dx \quad (3.2.15)$$

El flujo neto de salida del paralelepípedo de volumen dx , es

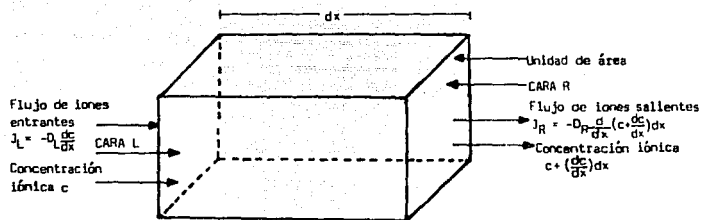
$$J_L - J_R = D(d^2c/dx^2)dx \quad (3.2.16)$$

Por lo tanto, el flujo de salida de iones por unidad de volumen y por unidad de tiempo es $D(d^2c/dx^2)$. Pero este flujo neto, es en realidad la variación de la concentración con el tiempo, dc/dt , que se ha estado buscando. Al introducir esta variación en la ecuación (3.2.16) se obtienen derivadas parciales, ya que la concentración depende tanto del tiempo como de la distancia. De aquí que

$$\partial c/\partial t = D\partial^2 c/\partial x^2 \quad (3.2.17)$$

Esta ecuación se conoce con el nombre de segunda ley de Fick, la

FIGURA 3.2.1 ESQUEMA REPRESENTATIVO



cual describe todas las características generales de los problemas de difusión, sin describir los detalles completos de un proceso de difusión en particular. Por lo tanto, resulta necesario contar con las condiciones inicial y final y a la frontera del problema en particular de que trate para resolver esta ley.

Para simplificar la solución de la segunda ley de Fick se puede hacer uso de las transformadas de Laplace, y entonces adopta la forma

$$p c - \bar{c}(t=0) = D d^2 \bar{c} / dx^2 \quad (3.2.18)$$

donde p es una cantidad positiva y \bar{c} es la transformada de Laplace de c . Esta ecuación es una diferencial total, ya que únicamente contiene la variable x que se puede resolver más fácilmente que aquella en la que aparecen derivadas parciales.

ECUACION DE WISHAW Y STOKES

Wishaw y Stokes, en 1954, llevaron a cabo mediciones experimentales de coeficientes de difusión de las soluciones acuosas de NH_4NO_3 , LiNO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 25°C . Estos datos se presentan en la Tabla (3.2.2), y en la Figura (3.2.2).

Con el estudio de estos datos presentaron una ecuación teórica para el coeficiente de difusión de soluciones de electrólitos 1:1, en el cual se considero a un electrólito 1:1 a una concentración c , en la forma de iones libres a concentración αc en equilibrio con pares de iones a concentración $(1-\alpha)c$. Se considera también que las velocidades del anión, v_A ; del catión, v_B ; de un par anión-catión, v_{AB} ; y total, v ; son iguales (debido a la condición de electroneutralidad). Finalmente se

TABLA 3.2.1 COEFICIENTES DE DIFUSION

$c \times 10^3$ (mol/ml)	Soluto	$D \times 10^5$ (cm ² /s)
0.01	NaCl	1.547
0.10	NaCl	1.485
1.00	NaCl	1.484
0.01	LiCl	1.312
0.10	LiCl	1.268
1.00	LiCl	1.302
0.01	HCl	3.182
0.10	HCl	3.056
1.00	HCl	3.453
0.01	BaCl ₂	1.239
0.10	BaCl ₂	1.106
1.00	BaCl ₂	1.179

Hamed y Owen (1958).

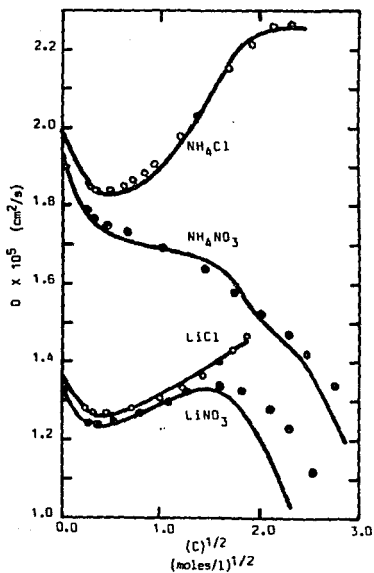
TABLA 3.2.2 COEFICIENTES DE DIFUSION EXPERIMENTALES A 25 °C.

c (moles/l)		$D \times 10^5$ (cm ² /s)	
	NH ₄ NO ₃		
0.0507		1.791	1.785
0.1011		1.769	
0.2024		1.750	1.747
0.4050		1.731	1.731
1.0010		1.695	1.685
2.0260		1.638	1.633
3.0000		1.576	
4.0000		1.522	1.522
5.1040		1.469	1.470
6.0400		1.418	1.422
7.6280		1.338	
	LiNO ₃		
0.7100		1.240	1.243
0.1279		1.240	1.240
0.2081		1.247	1.247
0.5989		1.267	1.264
1.0140		1.294	1.293
1.5730		1.320	1.319
2.5290		1.335	1.337
3.2830		1.326	1.323
4.3500		1.276	1.276
5.1270		1.230	1.227
0.4040		1.117	1.117
	(NH ₄) ₂ SO ₄		
0.0525		0.800	0.805
0.1002		0.825	0.825
0.2059		0.869	0.869
0.3824		0.915	0.917
0.5621		0.950	0.950
1.1550		1.027	1.025
2.3930		1.086	1.082
3.5940		1.126	1.124

Los valores de D se encuentran por duplicado ya que se efectuaron dos corridas para las mismas condiciones.

FIGURA 3.2.2 COMPARACION DE COEFICIENTES DE DIFUSION EXPERIMENTALES (o), CON LOS CALCULADOS CON LA ECUACION (3.2.31) (LINEA CONTINUA)

Para NH_4Cl , LiCl , LiNO_3 : $\alpha = 1$
 NH_4NO_3 : α (de Tabla 3.2.3)
 NH_4Cl : $n = 0.6$
 NH_4NO_3 : $n = 0$
 LiCl : $n = 2.8$
 LiNO_3 : $n = 2.5$



hace uso del tratamiento que para difusión de mezclas líquidas binarias desarrollaron Harthey y Crank², para obtener el coeficiente de difusión de electrólitos 1:1 hidratados y asociados. La expresión resultante es

$$D = \left(1 + m \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{dm}\right) (1 - 0.018nm) \left[1 + 0.018m \left(\frac{2D_{H_2O}^*}{D^0} - n\right)\right] \times [\alpha(D^0 + \Delta_A + \Delta_B + 2(1 + \alpha)D_{AB})\eta^0/\eta] \quad (3.2.19)$$

donde D_{AB}^* es el coeficiente de difusión del agua, el cual se considera con valor de 2.43×10^{-5} cm²/s, m y γ_{\pm} son la molalidad y el coeficiente de actividad medio molar, respectivamente. n es el número de hidratación, es decir, el número de moles de agua transportados con los iones de 1 mol de soluto como parte de las entidades de soluto difundándose. η^0/η es la viscosidad relativa de la solución, D^0 es el coeficiente de difusión límite de Nernst, Δ_A y Δ_B son pequeñas correcciones de concentración, y D_{AB} es el coeficiente de difusión de un par iónico separado. α es el grado de disociación de los pares de iones.

Para el caso del NH_4NO_3 , en la ecuación (3.2.31) se sustituyeron los siguientes valores: $n = 0$, $D^0 = 1.928 \times 10^{-5}$, $D_{AB} = 1.5 \times 10^{-5}$, $D_{H_2O}^* = 2.43 \times 10^{-5}$ y para α se utilizaron valores obtenidos a partir de datos de conductancia, los cuales se muestran en la Tabla (3.2.3).

Los coeficientes de difusión calculados se aproximan muy bien a los determinados experimentalmente hasta una concentración de 6M (8.6m) con una variación de solo 2%, tal y como se puede observar en la Figura (3.2.2).

En la Figura (3.2.2) los coeficientes de difusión experimentales son

TABLA 3.2.3 COMPARACION DE LA ECUACION (3.2.31) PARA SOLUCIONES DE NH_4NO_3

c	a	η/η_0	α^a	k_c^b	i^+ m (din 2 /dm)	$D \times 10^5$ calc.	$D \times 10^5$ exp.
(moles/l)	(moles/Kg)					(cm^2/s)	(cm^2/s)
0.1	0.1007	0.998	0.981	2.9	0.879	1.750	1.789
0.2	0.2025	0.994	0.970	3.1	0.856	1.733	1.749
0.5	0.5139	0.985	0.950	3.5	0.810	1.709	1.724
1.0	1.0550	0.972	0.923	3.5	0.766	1.691	1.690
1.5	1.6230	0.960	0.896	3.3	0.720	1.671	1.661
2.0	2.2240	0.955	0.870	3.1	0.686	1.662	1.633
2.5	2.8590	0.958	0.853	3.1	0.662	1.642	1.605
3.0	3.5330	0.970	0.841	3.1	0.631	1.608	1.578
4.0	5.0060	1.009	0.824	3.2	0.573	1.496	1.524
5.0	6.0870	1.065	0.807	3.3	0.549	1.452	1.472
6.0	8.0170	1.147	0.803	3.5	0.531	1.393	1.421
7.0	10.8600	1.255	0.806	3.9	0.511	1.312	1.379
8.0	13.5000	1.396	0.813	4.5	0.484	1.202	1.320

a: Grado de disociacion de pares de iones a partir de conductividades

b: Constante de disociacion de pares de iones en escala molar

comparados con los que predice la ecuación (3.2.19), desarrollada para nitratos y cloruros de litio y amonio. Los datos de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ no fueron analizados en detalle, ya que no se disponía de una teoría adecuada del efecto electroforético en sales asimétricas.

ECUACION DE NERNST-HASKELL

Para la difusión de soluciones de sales simples muy diluidas, Reid, Prausnitz y Sherwood (1977), proponen a la ecuación de Nernst-Haskell como la más conveniente

$$D_{AB}^0 = \frac{RT(1/z_A + 1/z_B)}{F^2(1/\Lambda_A^0 + 1/\Lambda_B^0)} \quad (3.2.20)$$

donde D_{AB}^0 es el coeficiente de difusión a dilución infinita, basada en la concentración molecular (cm^2/s), y los valores de conductancia iónicas límite (a concentración cero), Λ_A^0 y Λ_B^0 , se encuentran tabulados para varios iones de interés a 25 °C en la referencia 4 de la bibliografía base. Si se necesitan valores de conductancia a otras temperaturas se puede utilizar el factor de corrección $T/334\eta_w$, donde η_w es la viscosidad del agua (en cp) a la temperatura T.

ECUACION DE GORDON

Esta ecuación es obtenida empíricamente por Gordon² (1937) y recomendada por Reid, Prausnitz y Sherwood (1977), y es aplicable hasta concentraciones de 2N.

$$D_{AB} = D_{AB}^0 \frac{1}{\rho_s \Phi_s} \frac{\eta^0}{\eta} \left(1 + m \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial m}\right) \quad (3.2.21)$$

En algunos casos, el producto $\rho_s \bar{V}_s$ es cercano a la unidad, así como la relación η^0/η . Cuando no se dispone de valores de γ_{\pm} y Λ^0 a T, se calcula D_{AB} a 25°C y se multiplica por $(T/298)\{(\eta \text{ a } 25^\circ\text{C})/(\eta \text{ a } T)\}$. Si es necesario puede considerarse que la relación de viscosidad a 25°C es la misma a T.

Como se ha podido apreciar, actualmente se carece de datos de difusión para la mayor parte de las mezclas que tienen mayor interés en la ingeniería. Por lo tanto, se han estado utilizando valores estimados o extrapolados de D_{AB} , pero en la mayoría de los casos se ha preferido utilizar valores experimentales. No obstante el presente estudio puede proporcionar una guía para la obtención de coeficientes de difusión de sales simples o se muestran directamente algunos valores.

NOMENCLATURA

A	constante
B	constante
C	constante
c	concentración molar del soluto
D	constante
D	Coefficiente de difusión
F	constante de Faraday, 96493 coulombs/g-equivalente
F_D	fuerza de difusión
J	Flujo de difusión
M	peso molecular
m	molalidad
N	número de Avogadro
n	número de hidratación
P	presión
R	constante de los gases, 8.314 J/gmol °K
T	temperatura absoluta
t	tiempo
v	velocidad
x	fracción mol
x,y,z	direcciones referidas a un eje de coordenadas x,y,z
$z_{A,B}$	valencia de los iones A y B
α	grado de disociación de pares de iones
γ	coeficiente de actividad
γ_{\pm}	coeficiente de actividad medio iónico

$\bar{\phi}_s$	volumen molar parcial del disolvente.
$\bar{\phi}_i$	volumen molar parcial de las especies i
η	viscosidad de la solución
η^0	viscosidad del disolvente
$\Lambda_{A,B}$	conductancia equivalente de los iones A y B
Λ^0	conductancia límite equivalente
μ	potencial químico
ρ_s	densidad del disolvente.

3.3 BIBLIOGRAFIA

a. Viscosidad

- 1.- Breslau, B. R., Miller, I. F., *On The Viscosity of Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions*, J. Phys. Chem., 74, 1970(1056-1061).
- 2.- Breslau, B. R., Welsh, P. B. and Miller, I. F., *Estimating the Viscosities of Aqueous Electrolytic Solutions*, Chem. Eng., Abr. 15, 1974(112-113).
- 3.- Dole, M., *Debye's Contributions to the Theory of the Viscosity of Strong Electrolytes*, J. Phys. Chem., 88, 1984(6469-6471).
- 4.- Harned, H. S., Owen, B. B., *The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*, Ed. Reinhold, New York, 1958(236).
- 5.- Leyendekkers, J. V., *The Viscosity of Aqueous Electrolyte Solutions and the TTG Model*, J. Sol. Chem., 8(12), 1979(853-868).
- 6.- Mahluddin, S., Ismail, K., *Concentration Dependence of the Viscosity of Aqueous Electrolytes. A Probe Into Higher Concentration*, J. Phys. Chem., 87, 1983(5241-5244).
- 7.- Out, D. J. P., Los, J. M., *Viscosity of Aqueous Solutions of Univalent Electrolytes from 5 to 95 °C*, J. Sol. Chem., 9(1), 1980(19-35).

- 8.- Slama, I., Kodejs, Z., *Temperature and Composition Dependence of the Viscosity of Highly Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions*, Sol. chem., 8(11), 1979(801-808).

Referencias

- ¹ Erdey, T., Gruz, P., *Transport Phenomena in Aqueous Solutions*, Ed. Wiley, New York, 1974.
- ² International Association for the Properties of Steam Release on Dynamic Viscosity of Water Substances, Sept, 1975, Mech. Eng., July 1976(79).
- ³ Kestin, H., Khalifa, E., *J. Chem. Eng. Data*, 22, 1977(207).
- ⁴ Leyendekkers, J. V. J., *Phys. Chem.*, 81, 1977(1657-1665).
- ⁵ Leyendekkers, J. V., *J. Chem. Eng. Data*, 22, 1977(427).
- ⁶ Stokes, R. H.; Mills, R., *Viscosity of Electrolytes and Related Properties*, Ed. Pergamon Press, Oxford, 1965.
- ⁷ Wolf, A. V.; Brown, M. G.; Prentiss, P. G., *Concentrative Properties of Aqueous Solutions, Handbook of Chemistry and Physics* (Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, Ohio, 1973-1974).
- ⁸ Hertz, H. G. *In Water. A Comprehensive Treatise*, Vol. 3, Ed. Plenum Press, New York, 1973(373).
- ⁹ Angell, C. A.; Bressel, R. D., *J. Phys. Chem.* 76, 1972(3244-3249)

b. Difusión

- 1.- Bockris, J. O., *Electroquímica Moderna*, Vol. 1, Ed. Reverte, 1978(299).

- 2.- Krishna, R., *Diffusion in Multicomponent Electrolyte Systems*, Chem. Eng J. 35, 1954(19-24).
- 3.- Harned, Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic solutions*, Ed. Reinhold, New York, 1958.
- 4.- Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Sherwood, T. K., *The Properties of Gases and Liquids*, Ed. McGraw Hill, 3a. ed. U. S. A. 1977(688).
- 5.- Wendt, R. P., *J. Chem. Educ.*, 51(10), 1974(646-657).
- 6.- Wishaw, B. F., Stokes, R. H., *The Diffusion Coefficients and Conductances of some Concentrated Electrolyte Solutions at 25°C*, 76, 1954(2065-2071).

Referencias

- ¹ Gordon, A. R., *J. Chem. Phys.*, 5, 1973(522-529).
- ² Hartley, G. S., Crank, J., *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949(801-815).

CAPITULO IV

PROPIEDADES TERMODINAMICAS

En comparación con el estudio de las propiedades ya descritas, las propiedades termodinámicas han sido estudiadas más profundamente tanto teórica como experimentalmente. La razón de este creciente interés es su extensa aplicación para el diseño de procesos, en geología (análisis de procesos de transferencia de iones), etc.

Hasta ahora todos los modelos que se han ido planteando tienen como objetivo describir lo más fielmente posible el comportamiento de las soluciones electrolíticas. Tal comportamiento incluye la desviación a la idealidad producida por las fuerzas electrostáticas presentes en la solución, la cual se ha representado mediante el coeficiente de actividad iónico medio y las funciones termodinámicas en exceso. De estas alternativas, el coeficiente de actividad tiene mayor aplicación por su esencial interés para la determinación de la distribución de componentes entre dos fases o en la reacción química de un componente en solución.

Desde principios de este siglo se ha propuesto una gran variedad de modelos de interacción entre partículas iónicas para determinar las propiedades termodinámicas de las soluciones electrolíticas. Uno de los planteados inicialmente es el de van Laar, quien tomando de base la ecuación de Van der Waals, para gases, introduce el concepto de volumen de exclusión formado por solvatación iónica. Dolezalek atribuye que toda desviación de la idealidad, es producto de la acción

química. Ambos modelos surgen de la observación del comportamiento de los resultados experimentales y del entonces imperante concepto de gas ideal.

El estudio de las propiedades termodinámicas de las soluciones electrolíticas toma otra orientación cuando Lewis propone los términos fugacidad y actividad. Junto con Randall, obtiene una ecuación para el coeficiente de actividad iónico medio en función de la intensidad iónica que considera cumple para todos los sistemas de soluciones electrolíticas. No obstante, Brønsted encuentra que también depende del tipo de valencia. La contribución de Brønsted es el "Principio de las interacciones específicas", que surge de reconocer que las fuerzas entre partículas electrolíticas y no electrolíticas producen un término no lineal con la concentración para los coeficientes de actividad y osmótico. Este término es específico para cada electrolito en particular.

Retomando el trabajo de Lewis y Randall y de Brønsted, Debye y Hückel le dan un valor al término exponencial de la ecuación de Lewis y Randall, la rearreglan, y así dan a conocer su famosa ley límite que es tomada como base en todos los estudios en cuanto a soluciones electrolíticas se refiere. Desde la publicación de esta ley limitante, en 1923, el estudio de las soluciones electrolíticas ha estado orientado hacia la adición de nuevos términos a la ecuación de Debye-Hückel, con el fin de obtener una ecuación que represente una mayor variedad de soluciones electrolíticas en amplios rangos de concentración, temperatura y presión.

El origen de estos términos adicionales ha estado vinculado a la

publicación de nuevos métodos de cálculo matemático, nuevas teorías, como se observará a continuación en este capítulo. En las primeras etapas de estudio, investigadores tales como Friedman y Guggenheim, obtuvieron polinomios que relacionaban la energía libre en exceso en términos de coeficientes de interacción binarios, no obstante, como para su cálculo requerían un gran número de datos experimentales, no tuvieron gran aceptación. Posteriormente, Scatchard, Pitzer y Bromley dan un tratamiento un tanto diferente. Todos ellos dividen el efecto total observado en contribuciones Debye-Hückel, diferenciándose el trabajo de cada uno de éstos precisamente en las segundas. De éstas tres aportaciones, la más relevante y actualmente aplicada, es la de Pitzer, quien propuso un modelo de fácil solución y alta precisión. Se han publicado otro tipo de trabajos, como es el de Meissner y Kusik, que a pesar de que no dan aproximaciones muy buenas, son bastante completos, sencillos y para cálculos rápidos se recomienda su aplicación. Durante la última década se ha estado estudiando un nuevo modelo, el modelo de composición local, el cual utiliza las herramientas matemáticas más recientes, tales como el modelo NRTL.

En este capítulo se desarrollaran las propiedades termodinámicas energía libre de Gibbs, coeficientes de actividad y osmótico, entalpía, capacidad calorífica y presión de vapor, profundizando más en las tres primeras, incluidas en la sección llamada funciones termodinámicas en exceso, en virtud de que a partir de éstas se pueden derivar las demás.

4.1 FUNCIONES TERMODINAMICAS EN EXCESO

MODELO DE FRIEDMAN (1960)

Electrólitos simples.

Determina las propiedades termodinámicas de las soluciones electrolíticas con base en las funciones en exceso propuestas por Scatchard, y Scatchard y Raymond. Define las propiedades termodinámicas partiendo de la definición de potencial químico para cualquier soluto,

$$\mu_i = \mu_w^0 + RT \ln m_i \gamma_i \quad (4.1.1)$$

donde μ_i es el potencial químico del soluto i ; μ_i^0 el potencial químico del soluto en el estado de referencia a la misma temperatura y presión que la solución; m_i la molalidad de la especie i en la solución. Relaciona la molalidad del soluto con el potencial químico del solvente mediante la siguiente ecuación de Gibbs-Duhem:

$$m = \sum m_i \quad i = 1, 2, \dots$$

$$\mu_w = \mu_w^0 - RT M_w m \phi / 1000 \quad (4.1.2)$$

donde μ_w^0 es el potencial químico del solvente puro a la misma temperatura y presión que la solución; M_w es el peso molecular del solvente, y ϕ el coeficiente osmótico, dado por:

$$\phi = 1 + \frac{1}{m} \int_0^m \sum m_i d \ln \gamma_i \quad (4.1.3)$$

La energía libre parcial del solvente expresada por kilogramo, es:

$$G_w = G_w^0 - RT m \phi \quad (4.1.4)$$

Como el objetivo es expresar la energía libre en exceso de una solución electrolítica producida desde un estado de referencia representado por

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln m_i \quad (4.1.5)$$

$$G_w^* = G_w^0 - RT m \quad (4.1.6)$$

Hasta un estado definido, entonces:

$$\mu_i^{ex} = \mu_i - \mu_i^* = RT \ln \gamma_i \quad (4.1.7)$$

$$G_w^{ex} = G_w - G_w^* = RT m (1 - \phi) \quad (4.1.8)$$

para el solvente, y

$$G^{ex} = G - G^* = G^{ex} + \sum m_i \mu_i^{ex} \quad (4.1.9)$$

$$= RT m (1 - \phi + \sum x_i \ln \gamma_i) \quad (4.1.10)$$

para la solución electrolítica, donde:

$$x_i = m_i / m$$

es la fracción del soluto de las especies i . Si por conveniencia se define una cantidad de soluto medio

$$Y_{\pm} = \sum x_i Y_i$$

donde Y_i corresponde a cualquier cantidad de soluto molal parcial, la ecuación (4.1.10) queda de la siguiente forma:

$$G^{ex} = RTm (1 - \phi + \ln \gamma_{\pm}) \quad (4.1.11)$$

la cual es válida en general y puede usarse para calcular la energía libre en exceso de cualquier solución simple a partir de ϕ y γ_{\pm} conocidos.

En las figuras (4.1.1-4) se ilustra el comportamiento de las propiedades en exceso G , H , V y S , para diferentes sistemas de electrolitos simples. El comportamiento de estas propiedades, Diamond lo explica como producido por una hidrólisis localizada que se lleva a cabo cuando una molécula de agua entre dos iones de carga opuesta es fuertemente polarizada. La disminución en la energía libre observada en estas gráficas, se considera debido precisamente a esta interposición.

Mezclas de electrolitos

Para mezclas de electrolitos expresa la G^{ex} como:

$$G^{ex}(y,l) = \Delta_m G^{ex}(y,l) + yG^{ex}(1,l) + (1-y)G^{ex}(0,l) \quad (4.1.12)$$

donde $G^{ex}(1,l)$ es la energía libre en exceso de una solución A formada por los iones 1-3, y $G^{ex}(0,l)$ para una solución B pura formada por los iones 2-3; $\Delta_m G^{ex}$ es el aumento en la energía libre en exceso de la mezcla, y representa una medida del cambio en las interacciones iónicas en el proceso de mezcla. Cada término de la ecuación pertenece a una solución de la misma intensidad iónica, temperatura y presión.

La energía libre en exceso en términos de la composición para cada una de las soluciones A y B, es:

FIGURA 4.1.1 FUNCIONES TERMODINAMICAS EN EXCESO PARA SOLUCIONES DE LiCl A 25°C. LA LINEA PUNTEADA SE CALCULO MEDIANTE LA RELACION $-2RT\lambda_{\pm}^2/k^2$ PROPUESTA POR FRIEDMAN ANALOGA A LA ENERGIA LIBRE EN EXCESO

(La escala para el volumen en exceso está en la ordenada a la derecha y para las demás propiedades a la izquierda)

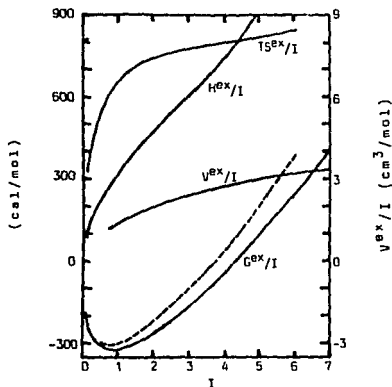


FIGURA 4.1.2 FUNCIONES TERMODINAMICAS EN EXCESO PARA SOLUCIONES DE NaCl A 25°C. LA CURVA PUNTEADA SE CALCULO MEDIANTE LA RELACION $-2RT\lambda_{\pm}^2/k^2$, ANALOGA A LA ENERGIA LIBRE EN EXCESO

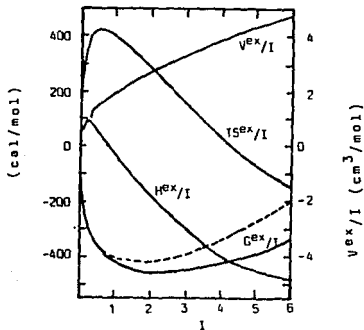


FIGURA 4.1.3 FUNCIONES TERMODINAMICAS DE EXCESO PARA SOLUCIONES ACUOSAS DE NaI A 25°C. AL IGUAL QUE EN LAS FIGURAS ANTERIORES, LA LINEA PUNTEADA SE CALCULO MEDIANTE LA RELACION $-2RT\lambda\phi/k^2$, EN ANALOGIA CON LA ENERGIA LIBRE EN EXCESO

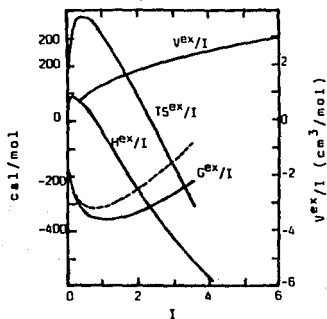
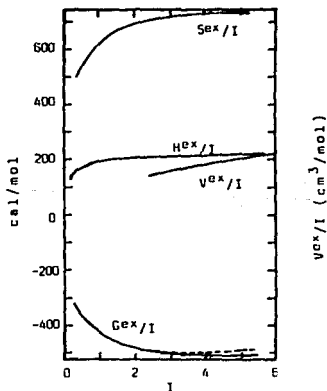


FIGURA 4.1.4 FUNCIONES TERMODINAMICAS EN EXCESO PARA SOLUCIONES ACUOSAS DE BaCl₂ A 25°C



$$G_A^{ex}(y, I) - G_A^{ex}(1, I) = -2.303RT \sum \alpha_{An} I^n (1-y)^n \quad (4.1.13)$$

$$G_B^{ex}(y, I) - G_B^{ex}(0, I) = -2.303RT \sum \alpha_{Bn} I^n y^n \quad (4.1.14)$$

$$n = 1, 2, \dots$$

$$\Delta_m G^{ex}(y, I) = I^2 RT y (1-y) \sum g_p (1-2y)^p \quad (4.1.15)$$

$$p = 0, 1, 2, \dots$$

donde los coeficientes α_{An} , α_{Bn} y g_p son función de la intensidad iónica, temperatura y presión. Además, representan las interacciones entre pares iónicos. La ecuación que relaciona α_{An} , α_{Bn} y g_p , es:

$$g_p = -2.303 \sum_{n \geq p} \left[\frac{\alpha_{An}}{|z_1 z_2|^3} + (-1)^p \frac{\alpha_{Bn}}{|z_2 z_3|^3} \right] * \\ \left[\frac{I^{n-1}}{(n+1)} \sum_{m=p}^{n-1} \binom{m}{p} 2^{1-m} \right]$$

donde $\binom{m}{p}$ es un coeficiente binomial. Los coeficientes de la ecuación anterior deberán obtenerse a partir de datos experimentales de los componentes que forman la solución.

MODELO DE GUGGENHEIM (1966)

Trabaja al igual que Friedman, a condiciones de temperatura y presión constantes, también plantea su modelo termodinámico en términos de la energía libre en exceso.

Considera un sistema formado por n número de iones, donde M y N

representan a los cationes y X y Y a los aniones. Identifica las molalidades iónicas por m_M , m_N , m_X y m_Y , tal que la molalidad total, m , es:

$$m_M + m_N = m_X + m_Y = m \quad (4.1.16)$$

Define la energía libre en exceso de las soluciones electrolíticas como aquella energía producida por las interacciones iónicas coulombicas, y la representa por un polinomio de grado n , para la concentración, como sigue:

$$G^{ex}/RT = (MX)m_M m_X + (MY)m_M m_Y + (NX)m_N m_X + (NY)m_N m_Y + \frac{1}{2} (MM)m_M^2 + \frac{1}{2} (NN)m_N^2 + \frac{1}{2} (XX)m_X^2 + \frac{1}{2} (YY)m_Y^2 + (O)m^3 \quad (4.1.17)$$

donde (MX), etc. denotan los coeficientes independientes de la composición, pero sí de la temperatura; $(O)m^3$ representa términos de mayor orden y potencias de m .

Simplificando la ecuación (4.1.17) para bajos valores de m , el último término será cero. Ahora cambiando por conveniencia la notación de los coeficientes como sigue:

$$A_{MX} = \frac{1}{2} (MM) + (MX) + \frac{1}{2} (XX)$$

$$A_{MY} = \frac{1}{2} (MM) + (MY) + \frac{1}{2} (YY)$$

$$A_{NX} = \frac{1}{2} (NN) + (NX) + \frac{1}{2} (XX)$$

$$A_{NY} = \frac{1}{2} (NN) + (NY) + \frac{1}{2} (YY)$$

$$d_{MN} = (MN) - \frac{1}{2} (MM) - \frac{1}{2} (NN)$$

$$\delta_{XY} = (XY) - \frac{1}{2}(XX) - \frac{1}{2}(YY)$$

La ecuación (4.1.17) queda finalmente:

$$G^{ex}/RT = A_{MX} m_M m_X + A_{MY} m_M m_Y + A_{NX} m_N m_X + A_{NY} m_N m_Y \\ + \delta_{MN} m_M m_N + \delta_{XY} m_X m_Y \quad (4.1.18)$$

Esta ecuación implica que se desprecian las interacciones entre tripletes iónicos y iones del mismo signo y cumple hasta una concentración $2m$. Este modelo solo considera interacciones entre pares de iones.

MODELO DE GEORGE SCATCHARD (1968)

En sus primeros estudios sobre soluciones electrolíticas (1934), George Scatchard propuso determinar las propiedades termodinámicas a partir de unas funciones en exceso, expresadas como una serie de potencias para las molalidades de los solutos. Estas funciones en exceso contemplaban todos los factores responsables de la desviación a la idealidad detectados en las soluciones electrolíticas. Posteriormente, en 1967, decide hacer una clara diferenciación entre las contribuciones no electrolíticas y electrolíticas, para lo cual considera que :

1. No debe haber una solución de un electrólito simple a causa de que cada electrólito de catión debe estar balanceado por un equivalente de anión.
2. La energía libre por mol de soluto, el coeficiente osmótico y los

logaritmos de los coeficientes de actividad contienen términos en las raíces cuadradas de la intensidad iónica, que no pueden ser representados por series de potencias enteras para la concentración.

Scatchard determina la energía libre en exceso a partir de dos contribuciones: un término Debye-Hückel, G^{DH} , y un término no Debye-Hückel, G^N , obtenidos cada uno a partir de las interacciones entre pares, tripletes, etc. iónicos.

La energía libre no Debye-Hückel la define para cada tipo de interacción como sigue:

$$(G^N/RTW)_2 = \sum_j \sum_k m_j \bar{m}_k b_{jk} = (\sum_i m_i/2)^2 \sum_j \sum_k B_{jk} x_j x_k \quad (4.1.19)$$

$$\text{con} \quad B_{jk} = (2b_{jk} - b_{jj} - b_{kk}) \quad (4.1.20)$$

$$\text{Si } z_j z_k > 0, \text{ y } B_{jk} = (2b_{jk} + b_{jj} + b_{kk}) \quad (4.1.21)$$

si $z_j z_k < 0$.

$$(G^N/RTW)_3 = \sum_j \sum_k \sum_l m_j \bar{m}_k \bar{m}_l d_{jkl} \quad (4.1.22)$$

$$(G^N/RTW)_4 = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l m_i \bar{m}_j \bar{m}_k \bar{m}_l f_{ijkl} \quad (4.1.23)$$

donde los solutos en general se denotan por los subíndices i, j, k, l , los cationes por a, b, c, d y los aniones por e, f, g, h . Por conveniencia, Scatchard expresa la cantidad y la concentración de un ion en equivalentes de la siguiente manera:

$$n_i \bar{=} n_i |z_i|$$

$$m_i \bar{=} m_i |z_i|$$

La relación que permite convertir de concentración a intensidad iónica

y viceversa es:

$$m_i^- = 2 I_i / |z_i|$$

y la relación que da la fracción equivalente:

$$x_j = m_j^- / (\sum m_i^- / 2)$$

La energía libre Debye-Hückel la expresa como:

$$G^{DH}/RT = WS \sum_i I_i X / a^- \quad (4.1.24)$$

en la cual S es la pendiente Debye-Hückel para el $\ln \gamma_{\pm}$ de un electrólito uni-univalente, es función de la temperatura y presión; $I_i = m_i^- |z_i^-| / 2$; X representa las interacciones entre pares iónicos, está dada por:

$$X = \frac{x^2 - 2x + 2 \ln(1+x)}{x^2} = 2 [x/3 - x^2/4 + x^3/5 - x^4/6 + \dots] \quad 4.1.25$$

donde $x = \kappa a = a^- / l^{\frac{1}{2}}$. El valor de a^- para electrólitos 1-1 se ha tomado igual a 1.5.

Para una mezcla, el término G^{DH} , es:

$$G^{DH}/RT = WS \sum_a \sum_f m_a^- m_f^- (|z_a| / \sum_g m_g^- + |z_f| / \sum_b m_b^-) X_{af^-} / a_{af^-} \quad (4.1.26)$$

Esta ecuación depende de la suposición:

$$a_{af^-} = (2a_{af} + a_{aa} + a_{ff}) \kappa / 4l^{\frac{1}{2}}$$

$$a_{ab^-} = (2a_{ab} - a_{aa} - a_{bb}) \kappa / 4l^{\frac{1}{2}} = 0$$

El modelo de Scatchard cumple para una solución electrolítica de cualquier número de electrólitos de cualquier valencia. También

cumple para concentraciones altas. A diferencia de la ecuación de Guggenheim, considera las interacciones entre cualquier tipo de ion, sin importar la carga, escribe el término Debye-Hückel como una expansión en series de potencias para la intensidad iónica, e introduce terceros y cuartos coeficientes viriales. A pesar de que se aproxima muy bien a los valores experimentales, su desarrollo matemático resulta un poco complicado.

MODELO DE REILLY Y WOOD (1969)

Presentan un tratamiento para determinar las propiedades termodinámicas de mezclas de electrólitos simétricas y asimétricas, el cual requiere el conocimiento de las propiedades de los electrólitos puros y de las mezclas con un ion común.

Definen la energía libre en exceso de mezclado, $\Delta_m G^{ex}$, para una mezcla con un ion común formada a I constante a partir de y kilogramos de solvente, con electrólito 1-3, y $(1-y)$ kilogramos de solvente con electrólitos 2-3, como:

$$\Delta_m G^{ex} = RTI^2 y(1-y) [g_0 + (1-2y)g_1] \quad (4.1.27)$$

donde g_0 y g_1 son constantes características de la mezcla. Para obtener los valores de estas constantes Reilly y Wood consideran el enunciado de Friedman, que dice: "La energía libre en exceso está gobernada por el cambio en las concentraciones de los pares y tripletes de iones en el proceso de mezclado". Entonces, introducen estos efectos relacionando la G^{ex} con una constante característica, B_u , de las especies u , y con el cambio en el producto de concentración, $\Delta_m C^u$, de las especies u cuando se forma la mezcla, tal que:

$$\Delta_m G^{ex} = RT \sum_j B_u \Delta_m C^u \quad (4.1.28)$$

Donde el producto de concentración, C^u , se determina multiplicando la concentración de los iones en las especies, por la masa de solvente en la solución. $\Delta_m C^u$ se evalúa al restar las condiciones iniciales de las finales. En la tabla (4.1.1) se dan las concentraciones para una mezcla de soluciones binarias con un ion común.

Para una especie $u=002$ (donde los dos primeros dígitos representan cationes y el último aniones) en una mezcla de dos soluciones binarias con un ion común, el $\Delta_m C^u$, es:

$$\Delta_m C^{002} = 1 \cdot (-y \frac{2I}{z_3(z_1 - z_3)} - \frac{2I}{z_3(z_2 - z_3)} (1-y))^2 - y \left(\frac{2I}{z_3(z_1 - z_3)} \right)^2 - (1-y) \left(\frac{-2I}{z_3(z_2 - z_3)} \right)^2 = 4y(1-y) I^2 \frac{(z_1 - z_2)^2}{z_3^2(z_1 - z_3)(z_2 - z_3)^2} \quad (4.1.29)$$

De la misma forma se calcularían los demás cambios en el producto de concentración para las demás especies iónicas presentes, es decir: $u=200, 020, 011, 110, 101$.

Aplicando la ecuación (4.1.28) a $\Delta_m C^u$ calculadas para gases iónicos, la energía libre en exceso tiene la forma:

$$\Delta_m G_{pares}^{ex} = RT^2 y(1-y) g_{pares} \quad (4.1.30)$$

donde

$$\frac{g_{pares}}{4} = \frac{-B^{200}}{z_1^2(z_1 - z_3)^2} - \frac{B^{020}}{z_2^2(z_2 - z_3)^2} - \frac{(z_1 - z_2)^2 B^{002}}{z_3^2(z_1 - z_3)^2(z_2 - z_3)^2} + \frac{B^{110}}{z_1 z_2 (z_1 - z_3)(z_2 - z_3)}$$

TABLA 4.1.1 CONCENTRACIONES DE MEZCLAS DE SOLUCIONES

	Concent. de ion 1	Concent. de ion 2	Concent. de ion 3	Masa de solvente (Kg)
Solución inicial 1	$\frac{2I}{z_1(z_1-z_3)}$	0	$\frac{-2I}{z_3(z_1-z_3)}$	y
Solución inicial 2	0	$\frac{2I}{z_1(z_1-z_3)}$	$\frac{-2I}{z_3(z_1-z_3)}$	1 - y
Solución final	$\frac{y2I}{z(-z_1)}$	$\frac{(1-y)2I}{z_1(z_1-z_3)}$	$\left\{ \frac{-y2I}{z_3(z_1-z_3)} - \frac{-(1-y)2I}{z_1(z_1-z_3)} \right\}$	1

$$-\frac{(z_1-z_2) B^{101}}{z_1 z_3 (z_1-z_3)^2 (z_2-z_3)} + \frac{(z_1-z_2) B^{011}}{z_2 z_3 (z_1-z_3) (z_2-z_3)^2} \quad (4.1.31)$$

El efecto de la formación de tripletes es más complicado, dado que en general intervienen en más de un parámetro, es decir contribuyen tanto para g_1 , como para g_0 . Los valores aproximados para estos parámetros son:

$$g_0 = g_{pares} + \frac{4I}{z_3(z_1-z_3)(z_2-z_3)} \left\{ \frac{(-z_1+3z_2-z_3) B^{201}}{z_1^2(z_1-z_3)^2} + \frac{(3z_1-z_2-2z_3) B^{021}}{z_2^2(z_2-z_3)^2} - \right. \\ \left. \frac{(z_1+z_2-2z_3) B^{111}}{z_1 z_2 (z_1-z_3) (z_2-z_3)} + \frac{(z_1-z_2)}{z_3(z_1-z_3) (z_2-z_3)^2} \left[\frac{(z_1+3z_2-4z_3) B^{102}}{z_1(z_1-z_3)} - \right. \right. \\ \left. \left. \frac{(3z_1+z_2-4z_3) B^{012}}{z_2(z_2-z_3)} \right] \right\} \quad (4.1.32)$$

$$g_1 = \frac{4I(z_1-z_2)}{z_3(z_1-z_3)(z_2-z_3)} \left\{ \frac{B^{201}}{z_1^2(z_1-z_3)^2} + \frac{B^{021}}{z_2^2(z_2-z_3)^2} - \frac{B^{111}}{z_1 z_2 (z_1-z_3) (z_2-z_3)} + \right. \\ \left. \frac{(z_1-z_2)}{z_3(z_1-z_3) (z_2-z_3)} \left[\frac{B^{102}}{z_1(z_1-z_3)} - \frac{B^{012}}{z_2(z_2-z_3)} \right] \right\} \quad (4.1.33)$$

Experimentalmente se ha encontrado que las interacciones entre pares iónicos son mucho más importantes que entre tripletes. Omitiendo éstos últimos se simplifica considerablemente el cálculo de la energía libre de Gibbs. Así, la energía libre de Gibbs para una solución conteniendo m_i^M moles de catión M_i con carga z_i^M , m_j^X moles de anión X_j con carga z_j^X , etc., en cada kilogramo de solvente, es:

$$\begin{aligned}
G = & \left(\sum_{l=1}^j \sum_{m=1}^j E_l^M E_m^X z_{lm} / 2E_l \right) G_{M_l X_m}^0 + \\
& \frac{RT}{4E} \sum_{k=2}^i \sum_{l=1}^{k-1} \sum_{m=1}^j E_k^M E_l^M E_m^X z_{km} z_{lm} g_{M_k M_l}^{X_m} + \\
& \frac{RT}{4E} \sum_{k=1}^i \sum_{l=2}^j \sum_{m=1}^{l-1} E_k^M E_l^X E_m^X z_{kl} z_{km} g_{X_l X_m}^{M_k} \quad (4.1.34)
\end{aligned}$$

donde:

$$E_l^M = z_l^M m_l^M$$

$$E_l^X = -z_l^X m_l^X$$

$$E = \sum_{k=1}^i E_k^M = \sum_{l=1}^j E_l^X$$

$$z_{km} = z_k^M - z_m^X$$

$$2I = \sum_{k=1}^i z_k^M E_k^M - \sum_{l=1}^j z_l^X E_l^X$$

$G_{M_l X_m}^0$ es la energía libre de $M_l X_m$ puro; $g_{M_k M_l}^{X_m}$ y $g_{X_l X_m}^{M_k}$ son los valores de g_0 para el mezclado de M_k y M_l en presencia de X_m ; y del mezclado de X_l y X_m en presencia de M_k .

Esta ecuación predice correctamente la energía libre en exceso para las interacciones entre pares iónicos en cualquier mezcla de electrolitos. Para mezclas que contienen solamente una clase de electrolitos simples, todos los tripletes, excepto aquellos formados por tres iones de la misma carga, se predicen correctamente. Para otro tipo de mezclas, los tripletes solo se explican parcialmente.

Las presentes ecuaciones difieren de las de Scatchard (1934) en que las propiedades de los electrolitos puros no se representan por una serie de potencias y además, los componentes de las mezclas se especifican en el primer término de la ecuación (4.1.34). Este término especifica la cantidad de cada componente en la mezcla. Al escribir los parámetros de la ecuación de Scatchard en términos que representen las propiedades de los electrolitos puros para una mezcla binaria con un ion común, obtenemos la ecuación presentada por Reilly y Wood.

La ventaja de esta ecuación es que para entalpía y volumen de mezclado, se escribe directamente en términos de cantidades obtenidas experimentalmente.

Al analizar cuatro soluciones de electrolitos formados con dos cationes y dos aniones, se encontró que la suma de la energía libre en exceso de las cuatro soluciones es igual a la suma de las energías de las mezclas que no tienen ningún ion común, es decir, cumplen la regla cruz-cuadrado. Esta observación indica que la carga de cada ion debe tomarse en cuenta.

Para cuatro soluciones de electrolitos simples con la misma cantidad de solvente y a la misma intensidad iónica, la energía libre en exceso obtenida al mezclar por pares estas soluciones es:

1. Soluciones con un anión común X (MX-NX)

$$\Delta_m G^{EX} = \frac{1}{4} RT I^2 \epsilon_{MN}^X \quad (4.1.35)$$

2. Soluciones con un anión común Y (MY-NY)

$$\Delta_m G^{EX} = \frac{1}{4} RT I^2 \epsilon_{XY}^M \quad (4.1.36)$$

3. Solución con un catión común M (MX-MX)

$$\Delta_m G^{ex} = \frac{1}{2} RT \ln^2 g_{XY}^M \quad (4.1.37)$$

4. Solución con un catión común N (NX-NY)

$$\Delta_m G^{ex} = \frac{1}{2} RT \ln^2 g_{XY}^N \quad (4.1.38)$$

De la ecuación (4.1.34), la energía libre de mezclar las soluciones MX-NY, es:

$$G = \frac{(z^{N-z^Y})G_{MX}^0 + (z^{M-z^Y})G_{MY}^0 + (z^{N-z^X})G_{NX}^0 + (z^{M-z^X})G_{NY}^0}{2(z^M + z^N - z^X - z^Y)} +$$

$$RT \ln \left[\frac{(z^{N-z^X})g_{MN}^X + (z^{M-z^Y})g_{MN}^Y + (z^{M-z^Y})g_{XY}^M + (z^{N-z^X})g_{XY}^N}{4(z^M + z^N + z^X + z^Y)} \right] \quad (4.1.39)$$

La energía libre en exceso de mezclado se determina de la diferencia entre la energía libre en exceso y la energía libre de los componentes.

Para la mezcla formada por las soluciones MX y NY:

$$\Delta_m G^{ex} = G - \frac{1}{2}G_{MX}^0 - \frac{1}{2}G_{NY}^0 =$$

$$\frac{-(z^{M-z^X})G_{MX}^0 + (z^{M-z^Y})G_{NY}^0 + (z^{N-z^X})G_{NX}^0 - (z^{N-z^Y})G_{NY}^0}{2(z^M + z^N - z^X - z^Y)} +$$

$$RT \ln \left[\frac{(z^{N-z^X})g_{MN}^X + (z^{M-z^Y})g_{MN}^Y + (z^{M-z^Y})g_{XY}^M + (z^{N-z^X})g_{XY}^N}{4(z^M + z^N - z^X - z^Y)} \right] \quad (4.1.40)$$

Para la mezcla formada por las soluciones MY-NX

$$\Delta_m G^{ex} = \frac{(z^M - z^X)G_{MX}^0 - (z^M - z^Y)G_{MY}^0 - (z^N - z^X)G_{NX}^0 + (z^N - z^Y)G_{NY}^0}{2(z^M + z^N - z^X - z^Y)} +$$

$$RT \left[\frac{(z^M - z^X)E_{MN}^X + (z^N - z^Y)E_{MN}^Y + (z^M - z^X)E_{XY}^M + (z^N - z^Y)E_{XY}^N}{4(z^M + z^N - z^X - z^Y)} \right] \quad (4.1.41)$$

Estos calculos ilustran como obtener la energía libre en exceso de una mezcla de soluciones si se conocen las propiedades de soluciones binarias con un ion común.

Sumando la energía libre en exceso de las mezclas MX-NY y MY-NX, obtenemos la energía libre en exceso total de la mezcla formada por las soluciones binarias MX-MY-NX-NY.

$$\Delta_m G_{MX-NY}^{ex} + \Delta_m G_{MY-NX}^{ex} =$$

$$\frac{1}{2}RT \left\{ \left[\frac{(z^M + z^N - 2z^X)E_{MN}^X + (z^M + z^N - 2z^Y)E_{MN}^Y}{z^M + z^N - z^X - z^Y} \right] + \right.$$

$$\left. \left[\frac{(2z^M - z^X - z^Y)E_{XY}^M + (2z^N - z^X - z^Y)E_{XY}^N}{z^M + z^N + z^X + z^Y} \right] \right\} \quad (4.1.42)$$

La regla cruz-cuadrado solo cumple cuando se tienen electrólitos de la misma clase, es decir, 1-1, 2-1.

MODELO DE PITZER (1973)

Con el objetivo de obtener una ecuación compacta, simple, precisa y con un mínimo de parámetros con significado físico; Pitzer junto con Brewer lleva a cabo una revisión bibliográfica de la cual selecciona el modelo de Guggenheim, publicado en 1955, como el mejor sistema disponible en ese tiempo, que aplicaba solamente a soluciones diluidas y con algunas modificaciones hechas por Scatchard, también a soluciones concentradas.

Pitzer, retomando la ecuación de Guggenheim y los avances publicados hasta 1972, propone un buen tratamiento semiempírico que es el que se describe en esta sección.

La contribución de Pitzer al mejoramiento de la ley limitante Debye-Hückel, es la inclusión del efecto cinético del núcleo impenetrable a la energía electrostática de la solución electrolítica. Para ello toma de base la ecuación para la presión osmótica que relaciona el potencial intermolecular y la función de distribución radial iónica con las propiedades termodinámicas. Ésta se escribe de la siguiente manera:

$$\Pi - ckT = -1/6 \sum_i \sum_j c_i c_j \int \frac{\partial u_{ij}}{\partial r} g_{ij} 4 \pi r^3 dr \quad (4.1.43)$$

donde Π es la presión osmótica, c_i y c_j las concentraciones de las especies i y j ; $c = \sum c_i$ es la concentración total de la solución, u_{ij} el potencial intermolecular, y g_{ij} la función de distribución radial.

El potencial intermolecular puede tomar diferentes valores según la distancia interiónica, r , estos son:

$$u_{ij} = \infty \quad r < a \quad (4.1.44)$$

$$u_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{\epsilon r} \quad r \geq a \quad (4.1.45)$$

z_i, z_j representan las cargas respectivas en unidades electrónicas. Introduciendo el valor del potencial electrostático en la ecuación (4.1.43)

$$\begin{aligned} \Pi - ckT &= \frac{e^2}{6\epsilon} \sum_i \sum_j c_i c_j z_i z_j \int_0^\infty g_{ij}(r) 4\pi r dr + \\ &\frac{3}{2} \pi a^3 k T \sum_i \sum_j c_i c_j g_{ij}(a) \end{aligned} \quad (4.1.46)$$

donde el segundo término involucrando la función de distribución radial en la superficie externa de contacto, $g(a)$, constituye el efecto cinético del núcleo impenetrable. En esta ecuación se asume que todos los iones son de igual tamaño.

La distancia Debye-Hückel está definida por:

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} \sum_i z_i^2 c_i \quad (4.1.47)$$

y la función:

$$q_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{\epsilon kT(1 + \kappa a)} \cdot \frac{e^{-\kappa(r-a)}}{r} \quad (4.1.48)$$

La distribución radial de iones alrededor de un ion dado, se obtendrá, al igual que en la derivación Debye-Hückel, a partir de la ley de distribución de Boltzman:

$$g_{ij}(r) = \exp(q_{ij}(r)) \quad (4.1.49)$$

con la energía de interacción dada por el producto de la carga de un

ion i , y el potencial eléctrico promedio alrededor del otro ion j . La suma de las contribuciones de todos los iones da la densidad de carga,

$$\rho_i = \sum_j c_j z_j e \exp(-q_{ij}(r)) = \sum_j c_j z_j e - \sum_j c_j z_j e q_{ij}(r) + \frac{1}{2} \sum_j c_j z_j e q_{ij}^2(r) + \dots \quad (4.1.50)$$

la cual despues de linealizarla, se substituye en la ecuación de Poisson para determinar el potencial eléctrico.

Tanto la ecuación (4.1.50) como la de Boltzman, se pueden aproximar a tres términos para simplificar matemáticamente. Aún con este truncamiento a tres términos, se obtiene una buena aproximación.

El coeficiente osmótico tomando esta base de tres términos, es:

$$\phi - 1 = \frac{\pi}{ckT} - 1 = \frac{-\kappa^3}{24 \pi c(1 + \kappa a)} + c \left[\frac{2\pi a^3}{3} + \frac{1}{48\pi} \frac{\kappa^4 a}{c^2(1 + \kappa a)^2} \right] \quad (4.1.51)$$

si todos los términos son lz

$$\phi - 1 = \frac{-z^2 l \kappa}{6(1 + \kappa a)} + c \left[\frac{2\pi a^3}{3} + \frac{\pi a z^4 l^2}{3(1 + \kappa a)^2} \right] \quad (4.1.52)$$

donde $\kappa = (4\pi l)^{\frac{1}{2}} z c^{\frac{1}{2}}$ y $l = e^2/\epsilon kT$. En estas ecuaciones el primer término representa la energía electrostática, y el segundo el efecto cinético del nucleo impenetrable. De los términos involucrados en el segundo término, solo el segundo depende de la concentración, y tiene un comportamiento como el presentado en la figura (4.1.5).

El modelo presentado por Pitzer se reduce a la ley limitante Debye-Hückel cuando κa se desprecia. En la figura (4.1.6), se ilustra la aproximación de los datos $\phi - 1$ vs $I^{\frac{1}{2}}$ obtenidos mediante la ley Debye-Hückel y por Pitzer con el tratamiento de datos experimentales de Monte Carlo. Esta gráfica muestra que el tratamiento de Pitzer a pesar de estar truncado a tres términos, es tan preciso como el método de Monte Carlo, el cual sigue un tratamiento muy riguroso.

Una de las limitaciones de este modelo es la consideración de un radio iónico único. El efecto de la variación del radio, Pitzer la obtiene de la diferencia en los coeficientes osmóticos para electrólitos simétricos. Obtiene la siguiente relación:

$$\frac{\phi_2 - \phi_1}{c} = \frac{2\pi}{3} \left\{ \frac{z^2 I^2 (a_2 - a_1)}{(1 + \kappa a_2)(1 + \kappa a_1)} + (a_2^3 - a_1^3) + \frac{z^4 I^2}{2} \left[\frac{(a_2 - a_1)(1 - \kappa^2 a_2 a_1)}{(1 + \kappa a_2)^2 (1 + \kappa a_1)^2} \right] \right\} \quad (4.1.53)$$

donde a_1 y a_2 representan las sumas de los radios iónicos en dos soluciones electrolíticas binarias, que presenta el mismo comportamiento mostrado en la figura (4.1.5). Lo más importante de este modelo es que las propiedades de los electrólitos se pueden expresar como la suma de un término electrostático y una serie de coeficientes viriales que dependen de la intensidad iónica de la solución.

En términos generales, la ecuación que describe la energía en exceso

FIGURA 4.1.5 DIFERENCIAS DE COEFICIENTE OSMOTICO PARA DIFERENTES ELECTROLITOS, COMPARADA A AQUELLA DEL $RbNO_3$

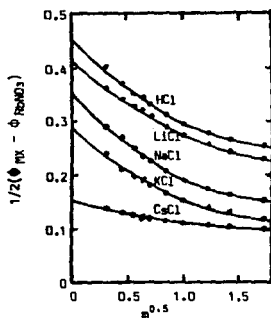
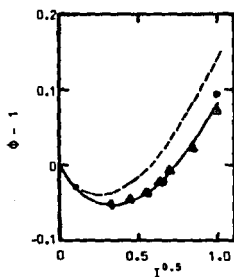


FIGURA 4.1.6 COEFICIENTE OSMOTICO PARA EL MODELO DE DEBYE-HUCKEL ($\epsilon=4.25\text{\AA}$, SOLUCION ACUOSA A 25°C)

- : Valores calculados con el Método Monte Carlo
- : Valores obtenidos con el Método de Pitzer
- - -: Valores obtenidos con la ecuación de D-H ; Pitzer
- ▲: Valores experimentales para el HBr



de Gibbs para una solución que contiene n_w kilogramos de solvente y n_i y n_j moles de soluto de las especies i, j , es:

$$G^{ex}/RT = n_w f(I) + 1/n_w \sum_{ij} \lambda_{ij}(I) n_i n_j + 1/n_w^2 \sum_{ijk} \mu_{ijk} n_i n_j n_k \quad (4.1.54)$$

donde $f(I)$ es una función que expresa las fuerzas electrostáticas de largo alcance; $\lambda_{ij}(I)$ las fuerzas electrostáticas de corto alcance, depende de la intensidad iónica; y μ_{ijk} las interacciones entre tripletes iónicos.

Los coeficientes de actividad y osmótico se obtienen derivando la ecuación para la energía libre en exceso de Gibbs, tal que:

$$\phi - 1 = \frac{\partial G^{ex}/\partial n_w}{RT \sum_i m_i} = \frac{(f' - f) + \sum_{ij} (\lambda_{ij} + I \lambda'_{ij}) m_i m_j + 2 \sum_{ijk} \mu_{ijk} m_i m_j m_k}{\sum_i m_i} \quad (4.1.55)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \frac{\partial G^{ex}}{\partial n_i} = -\frac{z_i^2}{2} f' + 2 \sum_j \lambda_{ij} m_j + \frac{z_i^2}{2} \sum_j \lambda'_{jk} m_j m_k + 3 \sum_{ijk} \mu_{ijk} m_j m_k \quad (4.1.56)$$

donde $f' = df/dI$, $\lambda'_{ij} = d\lambda_{ij}/dI$, y $m_i = n_i/n_w$.

Para electrolitos $M_{vM} X_{vX}$ (v expresa las moles de cada ion en disolución), el coeficiente de actividad es:

$$\ln \gamma_{MX} = \frac{z_M z_X}{2} f' + \frac{2v_M}{v_M + v_X} \sum_j \lambda_{Mj} m_j + \frac{2v_X}{v_M + v_X} \sum_j \lambda_{Xj} m_j +$$

$$\frac{|z_M z_X|}{2} \sum_{jk} \lambda_{ij}^m j^m k^m + \frac{3v_M}{v_M + v_X} \sum_{jk} \mu_{Mjk}^m j^m k^m + \frac{3v_X}{v_M + v_X} \sum_{jk} \mu_{Xjk}^m j^m k^m \quad (4.1.57)$$

Para un electrolito MX, los coeficientes de actividad y osmótico se reducen a:

$$\ln \gamma = \frac{|z_M z_X|}{2} f^- + \frac{m}{v} \left\{ 2v_M v_X (\lambda_{MX} + \lambda_{MX}^-) + v_M^2 (2\lambda_{MM} + \lambda_{MM}^-) + v_X^2 (2\lambda_{XX} + \lambda_{XX}^-) \right\} + \frac{9v_M v_X m^2}{v} (v_M \mu_{MMX} + v_X \mu_{MXX}) \quad (4.1.58)$$

$$\phi - 1 = \frac{|z_M z_X|}{2} (f^- - \frac{f}{T}) + \frac{m}{v} \left\{ 2v_M v_X (\lambda_{MX} + \lambda_{MX}^-) + v_M^2 (\lambda_{MM} + \lambda_{MM}^-) + v_X^2 (\lambda_{XX} + \lambda_{XX}^-) \right\} + \frac{6v_M v_X m^2}{2} (v_M \mu_{MMX} + v_X \mu_{MXX}) \quad (4.1.59)$$

En estas dos ecuaciones se han despreciado los terceros coeficientes viriales que describen las interacciones entre iones semejantes, μ_{MMM} , μ_{XXX} .

Las ecuaciones anteriores se pueden escribir en forma más simple reuniendo todos los segundos coeficientes viriales en un solo término.

$$B_{MX}^\phi(\eta) = \lambda_{MX} + \lambda_{MX}^- + (v_M/2v_X) (\lambda_{MM} + \lambda_{MM}^-) + (v_X/2v_M) (\lambda_{XX} + \lambda_{XX}^-) \quad (4.1.60)$$

$$B_{MX}^Y(l) = 2\lambda_{MX} + \lambda_{MX}^- + (v_M/2v_X)(2\lambda_{MM} + \lambda_{MM}^-) + (v_X/2v_M)(2\lambda_{MM} + \lambda_{XX}^-) \quad (4.1.61)$$

$$B_{MX}^Y(l) = B_{MX}^\phi(l) + (1/l) \int_0^l B_{MX}^\phi(x) dx \quad (4.1.62)$$

$$C_{MX}^\phi = \left[\frac{3}{(v_M v_X)} \right]^{\frac{1}{2}} \left[v_M \mu_{MMX} + v_X \mu_{MXX} \right] \quad (4.1.63)$$

$$C_{MX}^Y = 3/2 C_{MX}^\phi \quad (4.1.64)$$

$$F^\phi = \frac{1}{2} (F^- - (F/l)) \quad (4.1.65)$$

$$F^Y = \frac{1}{2} F^- \quad (4.1.66)$$

en estos términos, las propiedades del electrolito simple toman la forma:

$$\phi - 1 = |z_M z_X| f^\phi + m(2v_M v_X / v) B_{MX}^\phi + m^2 \left[2(v_M v_X)^{3/2} / v \right] C_{MX}^\phi \quad (4.1.67)$$

$$\ln \gamma = |z_M z_X| f^Y + m(2v_M v_X / v) B_{MX}^Y + m^2 \left[2(v_M v_X)^{3/2} / v \right] C_{MX}^Y \quad (4.1.68)$$

Para la energía libre en exceso:

$$G^{ex} / n_w RT = f^{G_X} + m^2 (2v_M v_X) B_{MX}^{G_X} + m^3 (2(v_M v_X)^{3/2}) C_{MX}^{G_X} \quad (4.1.69)$$

El siguiente paso en el planteamiento de estas ecuaciones es obtener las funciones que describan los términos electrostáticos, f , y los segundos coeficientes viriales. Estos se determinaron a partir de los datos experimentales reportados por Robinson y Stokes, quedando de la siguiente manera:

$$f^G = -A_\phi (4I/b) \ln(1 + bI^{\frac{1}{2}}) \quad (4.1.70)$$

$$f^\phi = -A_\phi I^{\frac{1}{2}} / (1 + bI^{\frac{1}{2}}) \quad (4.1.71)$$

$$f^Y = -A_\phi (I^{\frac{1}{2}} / (1 + bI^{\frac{1}{2}}) + (2/b) \ln(1 + bI^{\frac{1}{2}})) \quad (4.1.72)$$

$$B_{MX}^G = \beta_{MX}^{(0)} + (2\beta_{MX}^{(1)} / \alpha^2 I) (1 - \exp(-\alpha I^{\frac{1}{2}})) (1 + \alpha I^{\frac{1}{2}}) \quad (4.1.73)$$

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha I^{\frac{1}{2}}) \quad (4.1.74)$$

$$B_{MX}^Y = 2\beta_{MX}^{(0)} + (2\beta_{MX}^{(1)} / \alpha^2 I) (1 - \exp(-\alpha I^{\frac{1}{2}})) (1 + \alpha I^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2}\alpha^2 I) \quad (4.1.75)$$

$$C_{MX}^G = \frac{1}{2} C_{MX}^\phi \quad (4.1.76)$$

$$C_{MX}^Y = \frac{3}{2} C_{MX}^\phi \quad (4.1.77)$$

donde A_ϕ representa la constante Debye-Hückel; α , $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ son parámetros ajustables para cada soluto. En relación al valor de b , se hicieron una serie de cálculos tal que tomara un valor constante para todos los sistemas de electrolitos, este se fijó en $b = 1.2$. La magnitud α correspondiente a este valor es de 2. La desviación que se obtiene con estos valores, para soluciones hasta de una concentración 2M, es 0.0015. Los valores de $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ y C^ϕ para una gran variedad

de soluciones electrolíticas se dan en las tablas (4.1.2-10).

Al buscar una relación entre los segundos coeficientes viriales, β , Pitzer encuentra que al graficar $\beta^{(1)}$ vs $\beta^{(0)}$ (ver figuras 4.1.7-10), todos caen en una sola región, y que la dispersión de éstos aumenta a medida que aumenta la carga iónica. Estas dispersiones las explica como la capacidad del ion para formar o romper la estructura del disolvente. Si es un catión pequeño, tendrá la tendencia a formar una estructura, y el valor de $\beta^{(0)}$ aumentará, si es un anión grande, a romper la estructura del disolvente. Ésta no es una teoría muy válida, ya que se han encontrado iones con un comportamiento intermedio, que dan valores altos y bajos de $\beta^{(0)}$, dependiendo del otro ion presente en solución.

El efecto del diámetro iónico se puede observar en la tabla (4.1.11) en la cual se observa que para una suma de radios constante, $(R_+ + R_-)$, al pasar de iones de igual a diferente tamaño, $\beta^{(0)}$ aumenta, y $\beta^{(1)}$ disminuye.

En el caso de electrolitos 2-2 o de mayor valencia, es necesario agregar un término a β^ϕ como sigue:

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \quad (4.1.78)$$

para electrolitos 2-2, $\alpha_1 = 1.4$ y $\alpha_2 = 12$.

En estos términos el coeficiente de actividad para una mezcla de electrolitos es:

$$\phi - 1 = \left(\sum_i m_i \right)^{-1} \left\{ 2If^\phi + 2 \sum_c \sum_a m_c m_a \left[B_{ca}^\phi + \frac{\sum (mz)}{(z_c z_a)^{1/2}} C_{ca}^\phi \right] + \right.$$

TABLA 4.1.2 ELECTROLITOS INORGANICOS TIPO I-1

	$\beta^{(a)}$	$\beta^{(b)}$	C^{ϕ}	m máxima	σ
HCl	0.1775	0.2945	0.00080	6	a
HBr	0.1960	0.3564	0.00827	3	a
HI	0.2362	0.3920	0.00110	3	b
HClO ₄	0.1747	0.2931	0.00819	5.5	.002
HNO ₃	0.1119	0.3206	0.00100	3	.001
LiCl	0.1494	0.3074	0.00359	6	.001
LiBr	0.1748	0.2547	0.00530	2.5	.002
LiI	0.2104	0.3730		1.4	.006
LiOH	0.0150	0.1400		4	c
LiClO ₄	0.1973	0.3996	0.00080	3.5	.002
LiNO ₂	0.1336	0.3250	0.00530	6	.003
LiNO ₃	0.1420	0.2780	-0.00551	6	.001
NaF	0.0215	0.2107		1	.001
NaCl	0.0765	0.2664	0.00127	6	.001
NaBr	0.0973	0.2791	0.00116	4	.001
NaI	0.1195	0.3439	0.00180	3.5	.001
NaOH	0.0864	0.2530	0.00440	6	b
NaClO ₃	0.0249	0.2455	0.00040	3.5	.001
NaClO ₄	0.0554	0.2755	-0.00118	6	.001
NaBrO ₃	-0.0205	0.1910	0.00590	2.5	.001
NaCNS	0.1005	0.3582	-0.00303	4	.001
NaN ₂	0.0641	0.1015	-0.00490	5	.005
NaN ₃	0.0068	0.1783	-0.00072	6	.001
NaH ₂ PO ₄	-0.0533	0.0396	0.00795	6	.003
NaH ₂ AsO ₄	-0.0442	0.2895		1.2	.001
NaBO ₂	-0.0526	0.1104	0.01540	4.5	.004
NaBF ₄	-0.0252	0.1824	0.00210	6	.006
KF	0.08089	0.2021	0.00093	2	.001
KCl	0.04835	0.2122	-0.00084	4.8	.0005
KBr	0.0569	0.2212	-0.00180	5.5	.001
KI	0.0746	0.2517	-0.00414	4.5	.001
KOH	0.1298	0.3200	.00410	5.5	b
KClO ₃	-0.0960	0.2481		0.7	.001
KBrO ₃	-0.1290	0.2565		0.5	.001
KCNS	0.0416	0.2302	-0.00252	5	.001
KNO ₂	0.0151	0.0150	0.00070	5	.003
KNO ₃	-0.0816	0.0494	0.00660	3.8	.001
KH ₂ PO ₄	-0.0678	-0.1042		1.8	.003
KH ₂ AsO ₄	-0.0584	0.0626		1.2	.003
KPF ₆	-0.1630	-0.2820		0.5	.001
RbF	0.1141	0.2842	-0.01050	3.5	.002
RbCl	0.0441	0.1483	-0.00101	5	.001
RbBr	0.0396	0.1530	-0.00144	5	.001
RbI	0.0397	0.1330	-0.00108	5	.001
RbNO ₂	0.0269	-0.1553	-0.00366	5	.002
RbNO ₃	-0.0789	-0.0172	0.00529	4.5	.001
CsF	0.1306	0.2570	0.00430	3.2	.002
CsCl	0.0300	0.0558	0.00038	5	.002
CsBr	0.0279	0.0139	0.00004	5	.002
CsI	0.0244	0.0262	-0.00365	3	.001
CsOH	0.0150	0.3000			b
CsNO ₃	-0.0758	-0.0669		1.4	.002

a: precisión alta; b: precisión intermedia; c: precisión baja

TABLA 4.1.3 ELECTROLITOS 1-1 DE ACIDO CARBOXILICO

		$\beta^{(a)}$	$\beta^{(b)}$	C^{ϕ}	m máxima	σ
Li	Acetato	0.1124	0.2483	-0.00525	4	.001
Na	Formato	0.0820	0.2872	-0.00523	3.5	.001
Na	Acetato	0.1426	0.3237	-0.00629	3.5	.001
Na	Propionato	0.1875	0.2789	-0.01277	3	.001
NaH	Malonato	0.0229	0.1600	-0.00106	5	.002
NaH	Succionato	0.0354	0.1606	0.00040	5	.001
NaH	Adipato	0.0472	0.3168		0.7	.001
K	Acetato	0.1587	0.3251	-0.00660	3.5	.001
KH	Malonato	-0.0095	0.1423	0.00167	5	.004
KH	Succionato	0.0111	0.1564	0.00274	4.5	.002
KH	Adipato	0.0419	0.2523		1	.001
Rb	Acetato	0.1622	0.3353	-0.00551	3.5	.001
Cs	Acetato	0.1628	0.3605	-0.00555	3.5	.001
Tl	Acetato	0.0082	0.0131	-0.00127	6	.001

TABLA 4.1.4 HALUROS DE TETRA ALQUILAMONIO

	$\beta^{(a)}$	$\beta^{(b)}$	C^{ϕ}	m máxima	σ
Me ₄ NF	0.2677	0.2265	0.0013	3	.002
Et ₄ NF	0.3113	0.6155	0.0349	2	.002
Pr ₄ NF	0.4463	0.409	0.0537	2	.002
Bu ₄ NF	0.6092	0.402	-0.0281	1.7	.005
Me ₄ NC1	0.0149	-0.083	0.0057	3.4	.005
Et ₄ NC1	0.0336	-0.153	0.0084	3	.002
Pr ₄ NC1	0.1065	-0.354	0.0098	2.5	.002
Bu ₄ NC1	0.2058	-0.464	-0.0588	2.5	.001
Me ₄ NBr	-0.0363	-0.201	0.0084	3.5	.004
Et ₄ NBr	-0.0457	-0.448	0.0135	4	.001
Pr ₄ NBr	0.0108	-0.826	0.0078	3.5	.003
Bu ₄ NBr	-0.0558	-0.579	-0.0010	4.5	.007
Me ₄ NI	0.0345	-0.585		0.3	.003
Et ₄ NI	-0.1930	-0.599	-0.0401	2	.007
Pr ₄ NI	-0.2839	-0.863		0.5	.005

TABLA 4.1.5 ELECTROLITOS 1-1 Y ACIDOS SULFONICOS
(AS=AC. SULFONICO; S=SULFONATOS)

	$\beta^{(a)}$	$\beta^{(b)}$	c^{ϕ}	m máxima	σ
Metano AS	0.1298	0.629	0.0052	4	
Li metano S	0.1320	0.271	-0.0030	4	
Na metano S	0.0787	0.274	-0.0024	4	
K metano S	0.0581	0.165	-0.0046	4	
NH ₄ metano S	0.0661	0.191	-0.0041	4	
Me ₄ N metano S	0.1458	0.168	-0.0043	4	
Et ₄ N metano S	0.1548	0.090	-0.0034	4	
Bu ₄ N metano S	0.2145	0.235	-0.0392	4	
Etano AS	0.1536	0.341	-0.0056	4	
Li etano S	0.1799	0.319	-0.0118	4	
Na etano S	0.1316	0.374	-0.0082	4	
K etano S	0.0965	0.250	-0.0074	4	
NH ₄ etano S	0.1142	0.179	-0.0114	4	
Me ₄ N etano S	0.1796	0.083	-0.0116	4	
Et ₄ N etano S	0.1805	0.075	-0.0040	4	
Bu ₄ N etano S	0.1827	0.445	-0.0374	4	
Benceno AS	0.0526	0.445	0.0036	5	0.002
Li benceno S	0.1134	0.466	-0.0075	4.5	0.002
Na benceno S	0.0842	0.351	-0.0181	2.5	0.001
p-tolueno AS	-0.0366	0.281	0.0137	5	0.002
Li p-tolueno S	0.0189	0.399	0.0046	4.5	0.004
Na p-tolueno S	-0.0344	0.396	0.0043	4	0.003
K p-tolueno S	-0.0985	0.450	0.0122	3.5	0.002
2,5 Me ₂ benceno AS	-0.0965	0.141	0.0210	4.5	0.010
Li 2,5 Me ₂ benceno S	-0.0098	0.361	0.0039	3.5	0.002
Na 2,5 Me ₂ benceno S	-0.0277	0.228		1	0.005
p-Et benceno AS	-0.1736	0.435	0.0383	2	0.007
Li p-Et benceno S	-0.1438	0.804	0.0317	5	0.010
Na p Et benceno S	-0.2240	0.895	0.0355	2.5	0.010
Mesitileno AS	-0.2209	0.248	0.0432	2	0.010
Li mesitileno S	-0.1998	0.871	0.0456	2	0.004
Na mesitileno S	-0.2018	0.767		1	0.003

TABLA 4.1.6 ELECTROLITOS ORGANICOS 1-1

	$\beta^{(a)}$	$\beta^{(b)}$	c^{ϕ}	m máxima	σ
Cloro Cl	0.0457	-0.196	0.0008	6	.004
Cloro Br	-0.0066	-0.227	0.0036	6	.004
Me ₃ BzNCl	-0.0821	-0.178	0.0162	3.5	.01
Me ₃ BzNBr	-0.1517	-0.545	0.0187	3	.01
Me ₂ OEtBzNCl	-0.0879	-0.343	0.0134	4	.01
Me ₂ OEtBzNBr	-0.1518	-0.778	0.0177	3	.01
(HOC ₂ H ₄) ₂ NF	0.0938	0.128	-0.0030	4	.001
(HOC ₂ H ₄) ₂ NBr	-0.0474	-0.259	0.0106	3	.002
Me ₃ SCl	0.0314	-0.184	0.0023	6	.005
Me ₃ SBr	-0.0228	-0.245	0.0044	6	.004
Me ₃ SI	-0.0601	-0.604	0.0006	3	.01
Bu ₃ SCl	0.0726	-0.245	-0.0099	6	.01
Bu ₃ SBr	-0.0803	-0.616	0.0053	6	.01

TABLA 4.1.7 ELECTROLITOS INORGANICOS 2-1

	(4/3) $\beta^{(6)}$	(4/3) $\beta^{(11)}$	(2/5) $\beta^{(52)}$ C^{ϕ}	m máxima	σ
MgCl ₂	0.4698	2.242	0.00979	4.5	0.003
MgBr ₂	0.5769	2.337	0.00589	5	0.004
MgI ₂	0.6536	2.4055	0.01496	5	0.003
Mg(ClO ₄) ₂	0.6616	2.678	0.01806	2	0.002
Mg(NO ₃) ₂	0.4895	2.113	-0.03889	2	0.003
CaCl ₂	0.4212	2.152	-0.00064	2.5	0.003
CaBr ₂	0.5088	2.151	-0.00485	2	0.002
CaI ₂	0.5839	2.409	-0.00158	2	0.001
Ca(ClO ₄) ₂	0.6015	2.342	-0.00943	2	0.005
Ca(NO ₃) ₂	0.2811	1.879	-0.03798	2	0.002
SrCl ₂	0.3810	2.223	-0.00246	4	0.003
SrBr ₂	0.4415	2.282	0.00231	2	0.001
SrI ₂	0.5350	0.480	0.00501	2	0.001
Sr(ClO ₄) ₂	0.5692	2.089	-0.02472	2.5	0.003
Sr(NO ₃) ₂	0.1795	0.840	-0.03757	2	0.002
BaCl ₂	0.3504	1.995	-0.03654	1.8	0.001
BaBr ₂	0.4194	2.093	-0.03009	2	0.001
BaI ₂	0.5625	2.249	-0.03286	1.8	0.003
Ba(OH) ₂	0.2290	1.600		0.1	
Ba(ClO ₄) ₂	0.4819	2.101	-0.05894	2	0.003
Ba(NO ₃) ₂	-0.0430	1.070		0.4	0.001
MnCl ₂	0.1363	2.067	-0.03865	2.5	0.003
FeCl ₂	0.4479	2.043	-0.01623	2	0.002
CoCl ₂	0.4857	1.967	-0.02869	3	0.004
CoBr ₂	0.5693	2.213	-0.00127	2	0.002
CoI ₂	0.6950	2.230	-0.00880	2	0.010
Co(NO ₃) ₂	0.4159	2.254	-0.01436	5.5	0.003
NiCl ₂	0.4639	2.108	-0.00702	2.5	0.002
CuCl ₂	0.4107	1.835	-0.07624	2	0.003
Cu(NO ₃) ₂	0.4224	1.907	-0.04136	2	0.002
ZnCl ₂	0.3469	2.190	-0.16590	1.2	0.006
ZnBr ₂	0.6213	2.179	-0.20350	1.6	0.007
ZnI ₂	0.6428	2.594	-0.02690	0.8	0.002
Zn(ClO ₄) ₂	0.6747	2.396	0.02134	2	0.003
Zn(NO ₃) ₂	0.4641	2.255	-0.02955	2	0.001
Cd(NO ₃) ₂	0.3820	2.224	-0.04836	2.5	0.002
Pb(ClO ₄) ₂	0.4443	2.296	-0.01667	6	0.004
Pb(NO ₃) ₂	-0.0482	0.380	0.01005	2	0.002
UO ₂ Cl ₂	0.5698	2.192	-0.06951	2	0.001
UO ₂ (ClO ₄) ₂	0.8151	2.859	0.04089	2.5	0.003
UO ₂ (NO ₃) ₂	0.6143	2.151	-0.05948	2	0.002
Li ₂ SO ₄	0.1817	1.694	-0.00753	3	0.002
Na ₂ SO ₄	0.0261	1.484	0.00938	4	0.003
Na ₂ S ₂ O ₃	0.0882	1.701	0.00705	3.5	0.002
Na ₂ CrO ₄	0.1250	1.826	-0.00407	2	0.002
Na ₂ CO ₃	0.2530	1.128	-0.09057	1.5	0.001
Na ₂ HPO ₄	-0.0777	1.954	0.05540	1	0.002
Na ₂ HASO ₄	0.0407	2.173	0.00340	1	0.003
K ₂ SO ₄	0.0666	1.039		0.7	0.005
K ₂ CrO ₄	0.1011	1.652	-0.00147	3.5	0.002
K ₂ Pt(CN) ₄	0.0881	3.164	0.02470	1	0.001
K ₂ HPO ₄	0.0330	1.699	0.03090	1	0.001

TABLA 4.1.8 ELECTROLITOS ORGANICOS TIPO 2-1
(AS=ACIDO SULFONICO; S=SULFONATO)

	$(4/3)\beta^{(0)}$	$(4/3)\beta^{(1)}$	$2/3^{1/2}c^{\phi}$	m máxima	σ
m-Bencenedi AS	0.5611	2.637	-0.0463	1.6	0.004
Li ₂ m-Bencenedi S	0.5464	2.564	-0.0632	2.5	0.004
Na ₂ m-Bencenedi S	0.3411	2.698	-0.0419	3	0.004
4,4'bibenzyldi S	0.1136	2.432	0.0705	2	0.010
Li ₄ 4,4'bibenzyldi s	0.1810	1.755	0.0462	1.2	0.007
Na ₂ 4,4'bibenzyldi S	0.0251	1.969		0.4	0.010
Na ₂ fumarato	0.3082	1.203	-0.0378	2	0.003
Na ₂ maleato	0.1860	0.575	-0.0170	3	0.004

TABLA 4.1.9 ELECTROLITOS 3-1

	$(3/2)\beta^{(0)}$	$(3/2)\beta^{(1)}$	$3/2^{1/2}c^{\phi}$	m máxima	σ
AlCl ₃	1.0490	8.767	0.0071	1.6	.005
SrCl ₃	1.0500	7.978	-0.0840	1.8	.005
YCl ₃	0.9599	8.164	-0.0587	1.8	.007
LaCl ₃	0.9158	8.231	-0.0831	1.8	.007
CeCl ₃	0.9187	8.227	-0.0809	1.8	.010
PrCl ₃	0.9030	8.181	-0.0727	2	.006
NdCl ₃	0.9175	8.104	-0.0737	1.8	.007
SmCl ₃	0.9330	8.273	-0.0728	1.8	.010
EuCl ₃	0.9370	8.385	-0.0687	1.8	.007
CrCl ₃	1.1046	7.883	-0.1172	1.2	.005
Cr(NO ₃) ₃	1.0560	7.777	-0.1533	1.4	.004
Ga(ClO ₄) ₃	1.2381	9.794	0.0904	2	.008
InCl ₃	-1.6800	-3.850		0.01	
Na ₃ PO ₄	0.2672	5.777	-0.1339	0.7	.003
Na ₃ AsO ₄	0.3582	5.895	-0.1240	0.7	.001
K ₃ PO ₄	0.5594	5.958	-0.2255	0.7	.001
K ₃ P ₃ O ₄	0.4867	8.349	-0.0886	0.8	.004
K ₃ AsO ₄	0.7491	6.511	-0.3376	0.7	.001
K ₃ Fe(CN) ₆	0.5035	7.121	-0.1176	1.4	.003
K ₃ Co(CN) ₆	0.5603	5.815	-0.1603	1.4	.008
Co(en) ₃ Cl ₃	0.2603	3.563	-0.0916	1	.003
Co(en) ₃ (NO ₃) ₃	0.1882	3.935		0.3	.010
Co(en) ₃ (ClO ₄) ₃	0.1619	5.395		0.6	.007
Co(pn) ₃ (ClO ₄) ₃	0.2022	3.976		0.3	.003

TABLA 4.1.10 ELECTROLITOS 4-1 Y 5-1

Soluto 4-1	(8/5) β^0	(8/5) β^1	(16/5) β^0	m máxima	σ
ThCl ₄	1.622	21.33	-0.3309	1	.006
Th(NO ₃) ₄	1.546	18.22	-0.5906	1	.010
Na ₄ P ₂ O ₇	0.699	17.16		0.2	.010
K ₄ P ₂ O ₇	0.777	17.88	-0.2418	0.5	.010
K ₄ Fe(CN) ₆	1.021	16.23	-0.5579	0.9	.008
K ₄ Mo(CN) ₆	0.854	18.53	-0.3499	0.8	.010
K ₄ W(CN) ₆	1.032	18.49	-0.4937	1	.005
Me ₄ NMo(CN) ₆	0.938	15.91	-0.3330	1.4	.010
Soluto 5-1	(5/3) β^0	(5/3) β^1	5/3 ² β^0		
Na ₅ P ₃ O ₁₀	1.862	36.10	-1.630	0.4	.010
K ₅ P ₃ O ₁₀	1.939	39.64	-1.055	0.5	.015

TABLA 4.1.11 POTENCIALES ESTANDAR DE CELDAS

Celda	E ⁰
H ₂ HCl (m) AgCl, Ag	0.2224
	0.2232
H ₂ HCl (m) Hg ₂ Cl ₂ , Hg	0.2681
H ₂ HCl (m) Hg ₂ Cl ₂ , Hg	0.1392
H ₂ HBr (m) AgBr, Ag	0.0710
	0.0709
H ₂ HI (m) AgI, Ag	-0.1522
Zn, Hg ZnCl ₂ (m) AgCl, Ag	0.9845
Zn, Hg ZnBr ₂ (m) AgBr, Ag	0.8333
Zn, Hg ZnI ₂ (m) AgI, Ag	0.6097
In InCl ₃ (m) AgCl, Ag	0.5600

TABLA 4.1.12 MODELOS DE LA ESFERA IMPENETRABLE

R _k + R _j (Å)	R _k - R _j (Å)	$\beta^{(a)}$	$\beta^{(b)}$
2.90	1.64	0.1043	0.0200
2.90	0.00	0.0773	0.0497
2.76	0.86	0.0734	0.0188
4.60	0.00	0.3221	0.1431
4.60	1.00	0.3506	0.1063

FIGURA 4.1.7 RELACION DE $\beta^{(1)}$ A $\beta^{(0)}$ PARA ELECTROLITOS
1-1

○ : Solutos inorgánicos
▲ : Sales de carboxilato

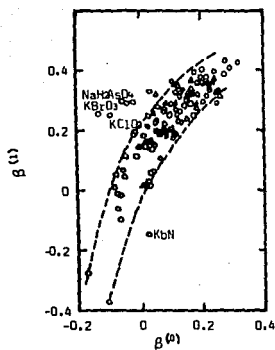


FIGURA 4.1.8 RELACION DE $\beta^{(1)}$ A $\beta^{(0)}$ PARA ELECTROLITOS
ORGANICOS TIPO 1-1

● : Acidos sulfónicos y sulfonatos
▲ : Tetraalquilamonio

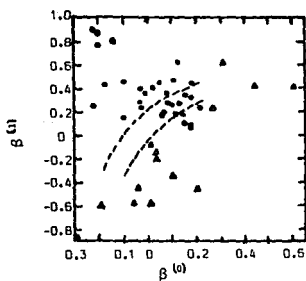


FIGURA 4.1.9 RELACION DE $\beta^{(1)}$ A $\beta^{(2)}$ PARA ELECTROLITOS 2-1.

- : Solutos inorgánicos
- ▲: Solutos orgánicos

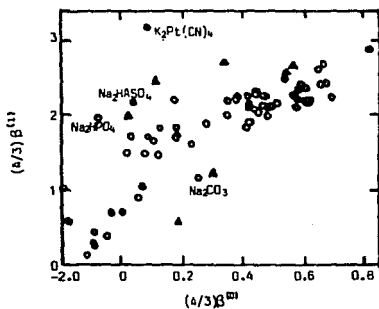
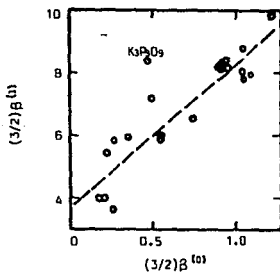


FIGURA 4.1.10 RELACION DE $\beta^{(1)}$ A $\beta^{(2)}$ PARA ELECTROLITOS 3-1



$$\sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \left[\theta_{cc'} + I \theta_{cc'}^- + \sum_a m_a \psi_{cc'a} \right] +$$

$$\sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \left[\theta_{aa'} + I \theta_{aa'}^- + \sum_c m_c \psi_{caa'} \right] \quad (4.1.79)$$

donde $\sum m z = \sum m_c z_c = \sum m_a z_a$; c, c', a, a' son índices que abarcan todos los cationes y aniones, respectivamente. En esta ecuación, el primer término entre parentesis en el término Debye-Hückel, el segundo comprende el segundo y tercer coeficientes viriales para electrolitos puros, y los dos restantes las diferencias entre los segundos y terceros coeficientes viriales de iones semejantes y iones diferentes, ambos del mismo signo. Los segundos y terceros coeficientes viriales simplificados, para mezclas de electrolitos, están definidos por:

$$\theta_{MN} = \lambda_{MN} - (z_N/2z_N) \lambda_{MM} - (z_M/2z_N) \lambda_{NN} \quad (4.1.80)$$

$$\theta_{MN}^- = d\theta_{MN}/dI = \lambda_{MN}^- - (z_N/2z_M) \lambda_{MM}^- - (z_M/2z_N) \lambda_{NN}^- \quad (4.1.81)$$

$$\psi_{MNX} = 6\mu_{MNX} - (3z_N/z_M) \mu_{MMX} - (3z_M/z_N) \mu_{NNX} \quad (4.1.82)$$

La ecuación que define el coeficiente de actividad para electrolitos 2-2 y de mayor valencia para cualquier mezcla de soluciones electrolíticas

$$\ln \gamma_{MX} = |z_M z_X| f^Y + (2v_M/v) \sum_a m_a \left[B_{Ma} + (\sum m z) C_{Ma} + \right.$$

$$\left. (v_X/v_M) \theta_{Xa} \right] + (2v_X/v) \sum_c m_c \left[B_{cX} + (\sum m z) C_{cX} + \right.$$

$$\begin{aligned}
& (v_M/v_X) \theta_{MC}] + \sum_c \sum_a m_c m_a \left\{ |z_M z_X| B_{ca}^- + \right. \\
& v^{-1} \left[2v_M z_M C_{ca} + v_M \psi_{Mca} + v_X \psi_{caX} \right] \left. \right\} + \frac{1}{2} \sum_c \sum_c m_c m_c^- \\
& \left[(v_X/v) \psi_{cc^-X} + |z_M z_X| \theta_{cc^-}^- \right] + \frac{1}{2} \sum_a \sum_a m_a m_a^- * \\
& \left[(v_M/v) \psi_{aa^-} + |z_M z_X| \theta_{aa^-}^- \right] \quad (4.1.83)
\end{aligned}$$

donde los coeficientes B_{ca} y B_{ca}^- están dados por:

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + (2\beta_{MX}^{(1)} / \alpha^2 I) \left\{ 1 - (1 + \alpha I^{\frac{1}{2}}) \exp(-\alpha I)^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (4.1.84)$$

$$B_{MX}^- = (2\beta_{MX}^{(1)} / \alpha^2 I^2) \left\{ -1 + (1 + \alpha I^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \alpha^2 I) \exp(-\alpha I)^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (4.1.85)$$

$$B_{MX} = B_{MX}^Y - B_{MX}^\phi$$

$$B_{MX}^- = (2B_{MX}^\phi - B_{MX}^Y) / I$$

$$C_{MX} = C_{MX}^\phi / (2 |z_M z_X| I^{\frac{1}{2}}) \quad (4.1.86)$$

Para una mezcla de dos electrolitos asimétricos con un ion común, la ecuación (4.1.84), queda como:

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_{MX} = z^2 f^Y + m \left\{ (2-y) B_{MX} + (1-y) B_{MX}^- + y (B_{NX} + B_{NX}^-) \right. \\
+ m \left[(3/2-y) C_{MX}^\phi + y C_{NX}^\phi \right] + y (\theta_{MN} + \frac{1}{2} m \psi_{MNX}) + \\
\left. y (1-y) \left[(m/2) \psi_{MNX} + I \theta_{MN}^- \right] \right\} \quad (4.1.87)
\end{aligned}$$

En esta ecuación $l = m z^2$ y $C^\phi = 2z C$.

En la tabla (4.1.12) se muestra el efecto de incluir los segundos y terceros coeficientes viriales en mezclas de soluciones binarias con un ion común a la máxima concentración permisible. La importancia del método presentado por Pitzer es que permite determinar las propiedades termodinámicas con un mínimo de parámetros y en caso de no disponer de datos suficientes, pueden determinarse directamente a partir de datos de electrolitos puros, ya que no existe una diferencia considerable entre la desviación mostrada en las columnas cuarta y quinta para la desviación cuadrática media, obtenida de la diferencia de $\Delta\phi$ y $\Delta\ln$ y entre los datos experimentales y los calculados mediante las ecuaciones (4.1.79) y (4.1.83).

MODELO DE MEISSNER, KUSIK Y TESTER (1972)

Proponen un método corto para determinar el coeficiente de actividad de electrolitos puros fuertes a una intensidad iónica de 20M, a 25°C.

Este método consiste en interpolar en una gráfica de $\log_{10} \Gamma^\pm$ vs I (ver figuras (4.1.11-12), trazada a partir de los datos experimentales reportados por Harned y Owen y Robinson y Stokes, siempre que se disponga de un dato del coeficiente de actividad iónico reducido, Γ^\pm , del electrolito puro a 25°C. La ventaja de introducir el término Γ^\pm , definido por

$$\Gamma^\pm = \gamma^{1/z_\pm}$$

es eliminar la variable carga iónica.

Para determinar el efecto del cambio de temperatura en el coeficiente

FIGURA 4.1.11 GRAFICA GENERALIZADA DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD IONICO REDUCIDO CONTRA INTENSIDAD IONICA EN UN RANGO DE 1 A 20

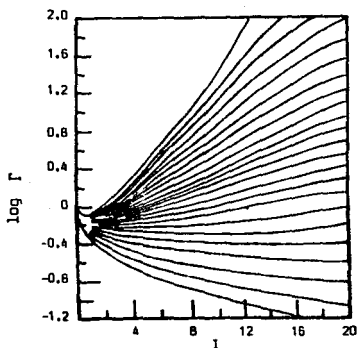
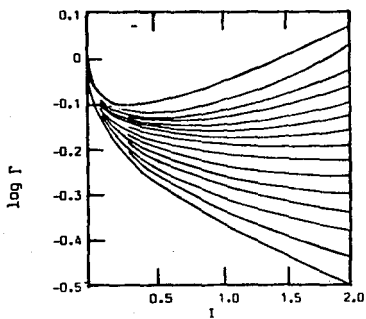


FIGURA 4.1.12 GRAFICA GENERALIZADA DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD IONICO REDUCIDO CONTRA INTENSIDAD IONICA REDUCIDA EN UN RANGO DE 0,1 A 2,0
(ESTA GRAFICA ES COMPLEMENTO DE LA ANTERIOR)



de actividad iónico medio, γ_{\pm} , utilizan la ecuación para la presión de vapor,

$$a_w = P / P_w$$

donde a_w es la actividad del agua, P la presión de vapor de la solución y P_w la presión de vapor del agua en esa solución, y la ecuación Gibbs-Duhem, tal que:

$$d \ln \gamma_{\pm} = -d \ln m - (55.5/vm) d \ln a_w \quad (4.1.88)$$

los valores de γ_{\pm} calculados a partir de esta ecuación a diferentes temperaturas se muestran en la figura (4.1.13), en la cual los valores de Γ^{\pm} que caen sobre la línea punteada son independientes de la temperatura. Tomando de referencia esta curva, todo dato de Γ^{\pm} a 25°C localizado arriba de esta curva, disminuirá a medida que aumenta la temperatura, hasta llegar a la curva limitante, mientras que todo dato de Γ^{\pm} a 25°C, localizado abajo de esta curva, aumentará conforme aumente la temperatura, es decir, la tendencia con el aumento de temperatura será a llegar a la frontera formada por la línea punteada. La máxima temperatura alcanzada hasta esta línea es de 250°C.

Para una solución de cualquier electrolito fuerte, también encontraron que el $\log \Gamma^{\pm}$ es una función única de $\log \Gamma^{\pm}$ a 25°C y que a una relación constante esta relación es una línea recta, como se ilustra en la figura (4.1.14). La ecuación que describe estos datos, es:

$$\log (\Gamma_{\gamma})_{I=10} = (1 - 0.0050 (T - 25)) \log (\Gamma_{25^{\circ}\text{C}})_{I=10} \quad (4.1.89)$$

La aproximación obtenida al usar estas gráficas es de alrededor de un 20%, porcentaje que disminuye a medida que disminuye la temperatura

FIGURA 4.1.13 LINEAS ISOTERMICAS GENERALIZADAS DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD CONTRA INTENSIDAD IONICA. LA LINEA PUNTEADA PASA A TRAVES DEL PUNTO DONDE Γ ES CERO, E $I=10$ SEPARA LA DEPENDENCIA CON LAS TEMPERATURAS

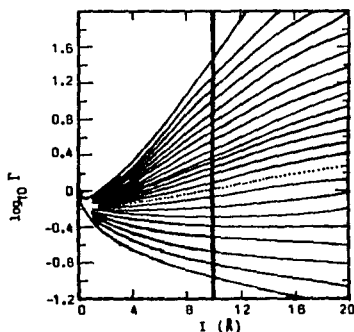
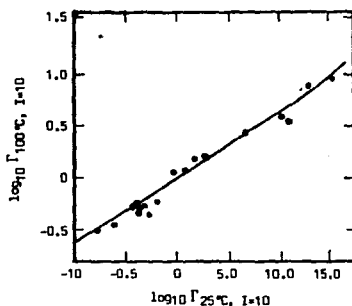


FIGURA 4.1.14 $\log_{10} \Gamma_{100^\circ\text{C}}$ CONTRA $\log_{10} \Gamma_{25^\circ\text{C}}$ A $I=10$. DE IZQUIERDA A DERECHA, LOS PUNTOS CORRESPONDIENTES SON: NH_4NO_3 , PbSO_4 , Na_2SO_4 , K_2CrO_7 , NH_4Cl , MnSO_4 , NiSO_4 , BeSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, KI , AlCl_3 , NaCl , CaBr_2 , NaI , LiCl , HCl , LiBr .



en el caso de la variación de Γ con la temperatura, y de aproximadamente un 10% para la relación $\log \Gamma$ vs I a temperatura constante. Esta desviación también disminuye si se interpola bajo pequeños rangos de intensidad iónica, es decir, a una intensidad iónica menor de 10.

Aplicando el principio de la interacción iónica de Brønsted, Meissner y Kusik obtuvieron ecuaciones que nos permiten calcular el coeficiente de actividad iónico reducido para mezclas de soluciones binarias de electrólitos.

En términos generales, la interacción entre un catión (1), y todos los aniones (2, 4, 6, ...etc) presentes en la solución y un anión (2), y todos los cationes (1,3,5,etc) presentes en soluciones, es como sigue:

1. La energía de interacción F_1 , entre el catión 1 y los aniones, está definida por:

$$F_1 = \frac{1}{2} (Y_2 \log \Gamma_{12}^0 + Y_4 \log \Gamma_{14}^0 + Y_6 \log \Gamma_{16}^0 + \dots) \quad (4.1.90)$$

donde Y_2 es la fracción aniónica definida por:

$$Y_2 = \frac{1}{2} m_2 z_2^2 / I_a$$

I_a la intensidad aniónica y, Γ_{12}^0 , Γ_{14}^0 , los coeficientes de actividad iónicos reducidos de los electrólitos puros.

2. La energía de interacción F_2 , entre el anión 2 y los aniones presentes, está definida por:

$$F_2 = \frac{1}{2} (X_1 \log \Gamma_{12}^0 + X_3 \log \Gamma_{32}^0 + X_5 \log \Gamma_{52}^0 + \dots) \quad (4.1.91)$$

donde X_1 es la fracción catiónica, expresada como:

$$X_1 = \frac{1}{2} m_1 z_1^2 / I_c$$

e I_c , la intensidad catiónica.

3. El coeficiente de actividad iónico reducido en la mezcla, está entonces dado por:

$$\Gamma_{12} = F_1 + F_2 \quad (4.1.92)$$

El cálculo de Γ para los otros electrolitos se hace de la misma manera.

Este método puede aplicarse tanto a disoluciones saturadas como no saturadas para dar una desviación menor del 10%. En la tabla (4.1.13), se muestran los datos calculados para mezclas binarias con un ion común, Cl^- , y con un anión común, Na^+ .

MODELO DE BROMLEY (1973)

La contribución de Bromley al mejoramiento de la ley limitante Debye-Hückel es la posibilidad de calcular el segundo coeficiente virial a partir de cada contribución de los iones de la solución electrolítica. Asimismo, introduce un término que involucra una transición entre los términos Debye-Hückel y lineal, para sales fuertemente disociadas, como se indica en la siguiente ecuación:

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A_{\gamma} |z_+ z_-| I^{\frac{1}{2}}}{1 + \rho I^{\frac{1}{2}}} + \frac{(B_0 - B) I}{(1 + aI)^n} + B I + C I^{\frac{1}{2}} \quad (4.1.93)$$

donde los valores $n = 2$, $\rho = 1$ y $a|z_+ z_-| = a[(\sum m_i z_i^2) / \sum m_i] = 1.5$. los obtuvo a partir de los datos experimentales reportados por

TABLA 4.1.13 VALORES EXPERIMENTALES DE γ EXPERIMENTALES Y CALCULADOS

Cl⁻ como anión común

I2	32	I	γ_{12}^0	γ_{32}^0	exp. γ_{12}	calc.	exp. γ_{32}	calc.
HCl	LiCl	2	1.009	0.921	0.986	0.96		0.96
HCl	NaCl	2	1.009	0.688	0.878	0.82		0.82
HCl	KCl	2	1.009	0.573	0.781	0.76		0.76
HCl	CsCl	2	1.009	0.496	0.641	0.71		0.71
HCl	CaCl ₂	0.3	0.588	0.326	0.578	0.58	0.334	0.34
NaCl	MgCl ₂	3	0.714	0.569	0.770	0.73	0.636	0.54
NaCl	CaCl ₂	6	0.965	0.790	0.935	0.93		0.86
NaCl	SrCl ₂	3	0.714	0.465	0.705	0.70	0.536	0.49
HCl	AlCl ₃	3	1.318	0.330	0.850	0.95	0.450	0.87
HCl	AlCl ₃	12	7.250	3.370	3.960	3.30		
HCl	LaCl ₃	1	0.809	0.282	0.655	0.73	0.256	0.38
HCl	ThCl ₄	3	1.318	0.140	0.895	0.90		0.65

Na⁺ como cation común

I2	14	I	γ_{12}^0	γ_{14}^0	exp. γ_{12}	calc.	exp. γ_{14}	calc.
NaCl	NaSO ₄	6	0.985	0.154	0.620	0.62		0.39
NaCl	NaSO ₄	1	0.655	0.310	0.600	0.60		0.36
NaCl	Na Acetato	3	0.714	0.990	0.833	0.84		0.84
NaCl	NaN ₂	6	0.985	0.370	0.610	0.60		0.60
NaCl	NaClO ₄	6	0.985	0.675	0.815	0.82		0.82

Robinson y Stokes (1968) y Wu y Hamer (1969). Al tercer coeficiente virial, Bromley le asignó el valor de cero al notar que no tenía una relación consistente con B, y que los valores de C determinados individualmente daban una distribución probabilística normal alrededor de C = 0.

La relación entre B₀ y B, la obtuvo para una temperatura de 25°C, introduciendo el término |z₊z₋| como sigue:

$$\frac{B_0 - B}{|z_+z_-|} = 0.06 + 0.6 B \quad (4.1.94)$$

esta ecuación es independiente de la temperatura en el rango de 0-100°C.

Sustituyendo la ecuación (4.1.94) y las constantes n, ρ y a en la ecuación (4.1.93),

$$\log \gamma_+ = - \frac{A_Y |z_+z_-| I^{\frac{1}{2}}}{1 - \rho I^{\frac{1}{2}}} + \frac{(0.06 + 0.6) |z_+z_-| I}{\left(1 + \frac{1.5 I}{|z_+z_-|}\right)^2} + B I \quad (4.1.95)$$

En la tabla (4.1.14), se dan valores de B a 25°C para una I = 6. La aproximación al usar estos valores en la ecuación (4.1.95) es del 5.1%.

Como se menciona al inicio de esta sección, B puede obtenerse a partir de la contribución de cada uno de los diferentes iones, y su aproximación puede incrementarse adicionando un término que representa la interacción catión-anión, así:

$$B = B_{\text{catión}} + B_{\text{anión}} + \delta_{\text{catión}} \delta_{\text{anión}} \quad (4.1.96)$$

TABLA 4.1.14 VALORES DE B A 25°C DETERMINADOS POR MÍNIMOS CUADRADOS DEL LOG Y
 A 1=6, B SE CALCULO CON LOS DATOS EXPERIMENTALES REPORTADOS POR
 NU Y HAWER (1969), ROBINSON Y STOKES (1965), LATIMER (1952) Y PIT-
 ZER. ES LA DESVIACION ESTANDAR DEL LOG Y.

Electrolito	B	σ	Electrolito	B	σ
	Kg/mol			Kg/mol	
<u>Sales 1-1</u>			NaF	0.0041	0.0006
AgNO ₃	-0.0628	0.027	Na formato	0.0515	0.006
CsAc	0.1272	0.010	NaHAsO ₄	-0.0291	0.006
CsBr	-0.0039	0.115	NaH ₂ PO ₄	-0.0460	0.003
CsCl	0.0025	0.017	NaH adipato	0.0461	0.001
CsF	0.0906	0.034	NaH melonato	-0.0011	0.002
CsI	-0.0188	0.007	NaH succinato	0.1121	0.005
CsNO ₃	-0.1173	0.024	Na histalato	-0.0467	0.006
CsOH	0.1299	0.003	NaI	0.0994	0.002
HBr	0.1734	0.004	NaNO ₃	-0.0128	0.002
HCl	0.1433	0.003	NaOH	0.0747	0.010
HClO ₄	0.1639	0.019	Na perargonato	-0.2040	0.060
HI	0.2054	0.004	Na propionato	0.1325	0.008
HNO ₃	0.0776	0.019	Na sal	-0.0200	0.011
HAc	0.1188	0.009	Na valerato	0.1222	0.057
KBr	0.0296	0.003	NH ₄ Br	-0.0666	0.013
KBrO ₃	-0.0834	0.003	NH ₄ Cl	0.0100	0.005
KCl	0.0240	0.0005	NH ₄ ClO ₄	-0.0849	0.011
KClO ₃	-0.0729	0.003	NH ₄ I	0.0210	0.004
KClO ₄	-0.1637	0.000	NH ₄ NO ₃	-0.0358	0.011
K ₂ S	0.0157	0.007	RbAc	0.1279	0.006
KF	0.0565	0.006	RbBr	0.0111	0.004
KH ₂ AsO ₄	-0.0798	0.003	RbCl	0.0157	0.005
KH ₂ PO ₄	-0.1124	0.008	RbF	0.0650	0.006
KH adipato	0.0286	0.001	RbI	0.0103	0.005
KH melonato	-0.0227	0.006	RbNO ₃	-0.0645	0.022
KH succinato	-0.0035	0.007	TiAc	-0.0224	0.014
KI	0.0428	0.008	TiCl	0.0372	0.002
KNO ₃	-0.0862	0.013	TiClO ₄	-0.1268	0.0095
KOH	0.1121	0.011	TiNO ₃	-0.2340	0.017
Ktol	-0.0525	0.012	<u>Sales 1-2 1=2n</u>		
LiAc	0.0722	0.005	Cs ₂ SO ₄	-0.0612	0.004
LiBr	0.1527	0.017	Na ₂ SO ₄	0.0006	0.175
LiCl	0.1283	0.009	K ₂ CO ₃	0.0772	0.015
LiClO ₃	0.1442	0.004	K ₂ CrO ₄	-0.0003	0.002
LiClO ₄	0.1702	0.006	K ₂ HAsO ₄	0.0296	0.015
LiI	0.1815	0.007	K ₂ HPO ₄	-0.0676	0.006
LiNO ₃	0.0928	0.014	K ₂ SO ₄	-0.0320	0.005
LiOH	-0.0097	0.022	Li ₂ SO ₄	0.0207	0.002
Litol	0.0220	0.007	Na ₂ CO ₃	0.0039	0.006
NaAc	0.1048	0.009	Na ₂ CrO ₄	0.0096	0.006
NaBr	0.0749	0.0009	Na ₂ fumarato	0.0256	0.013
NaBrO ₃	-0.0279	0.002	Na ₂ HAsO ₄	0.0022	0.016
Na buterato	0.1474	0.023	Na ₂ HPO ₄	-0.0265	0.011
Na caprato	-0.4766	0.074	Na ₂ maleato	-0.0029	0.022
Na caproato	0.0480	0.077	Na ₂ SO ₄	-0.0204	0.009
Na caprilato	-0.1419	0.060			

TABLE 4.1.14 CONTINUED.

Electrolito	B	O	Electrolito	B	O
	kg/mol			kg/mol	
<u>Sales 1-3 I= 3a</u>			<u>Sales 1-3 I= 3a</u>		
K ₂ SO ₄	0.0051	0.032	SrCl ₂	0.0247	0.032
K ₂ F(CN) ₆	0.0155	0.003	Sr(ClO ₄) ₂	0.1254	0.022
K ₃ PO ₄	0.0244	0.031	SrCl ₂	0.1255	0.025
Na ₂ As ₂ O ₄	0.0155	0.033	Sr(NO ₃) ₂	0.0125	0.012
Na ₂ CO ₃	0.0043	0.037	UO ₂ Cl ₂	0.1157	0.012
<u>Sales 1-4 I= 10a</u>			<u>Sales 1-4 I= 10a</u>		
K ₂ F(CN) ₆	0.0085	0.009	UO ₂ (ClO ₄) ₂	0.1217	0.022
K ₄ Mo(CN) ₈	0.0110	0.018	UO ₂ (NO ₃) ₂	0.1252	0.012
<u>Sales 2-1 I= 3a</u>			<u>Sales 2-1 I= 3a</u>		
BaAc ₂	0.0257	0.015	UO ₂	0.0911	0.057
BaBr ₂	0.0652	0.004	ZnCl ₂	0.0254	0.047
BaCl ₂	0.0638	0.007	Zn(ClO ₄) ₂	0.1725	0.019
Ba(ClO ₄) ₂	0.0936	0.012	ZnI ₂	0.1241	0.063
BaI ₂	0.1254	0.003	Zn(NO ₃) ₂	0.1092	0.026
Ba(NO ₃) ₂	-0.0545	0.001	<u>Sales 2-2 I= 4a</u>		
Ba(OH) ₂	-0.0240	0.003	BeSO ₄	-0.0201	0.110
CaBr ₂	0.1179	0.009	CdSO ₄	-0.0371	0.084
CaCl ₂	0.0942	0.005	CuSO ₄	-0.0364	0.066
Ca(ClO ₄) ₂	0.1457	0.003	HgSO ₄	-0.0157	0.051
CaI ₂	0.1440	0.007	NiSO ₄	-0.0295	0.052
Ca(NO ₃) ₂	0.0410	0.007	ZnSO ₄	-0.0240	0.046
CaBr ₂	-0.1701	0.007	<u>Sales 2-1 I= 6a</u>		
CdCl ₂	-0.1448	0.120	AlCl ₃	0.1029	0.015
CdI ₂	-0.2497	0.153	CaCl ₂	0.0815	0.110
Cd(NO ₃) ₂	0.0715	0.017	Co(enta)Cl ₃	-0.0221	0.016
Dobr ₂	0.1361	0.012	CrCl ₃	0.1123	0.015
CoCl ₂	0.1016	0.004	Cr(NO ₃) ₃	0.0519	0.010
CoI ₂	0.1683	0.012	EuCl ₃	0.0867	0.009
Co(NO ₃) ₂	0.0912	0.002	Ga(ClO ₄) ₃	0.1697	0.019
CuCl ₂	0.0454	0.017	LaCl ₃	0.1512	0.011
Cu(NO ₃) ₂	0.0797	0.005	LaNO ₃	0.0568	0.034
FeCl ₂	0.0561	0.001	MdCl ₃	0.0815	0.011
HgBr ₂	0.0329	0.015	PrCl ₃	0.0805	0.009
HgCl ₂	0.1419	0.012	ScCl ₃	0.0959	0.016
Hg(ClO ₄) ₂	0.1760	0.009	SmCl ₃	0.0648	0.010
HgI ₂	0.1695	0.014	YCl ₃	0.0292	0.014
Hg(NO ₃) ₂	0.1014	0.004	<u>Sales 2-2 I= 15a</u>		
MnCl ₂	0.0889	0.005	Al ₂ (SO ₄) ₃	-0.0044	0.041
NiCl ₂	0.1029	0.007	Cr ₂ (SO ₄) ₃	0.0122	0.014
Pb(ClO ₄) ₂	0.0527	0.003	<u>Sales 4-1 I= 10a</u>		
Pb(NO ₃) ₂	-0.0805	0.024	ThCl ₄	0.1132	0.052
SrBr ₂	0.1038	0.005	Th(NO ₃) ₄	0.0294	0.027

Los valores individuales de B y δ , se dan en la tabla (4.1.15). La variación del término δ está relacionado con la afinidad protónica de los iones, es decir, los δ de los aniones tienden a ser negativos y positivos los aniones. La precisión del cálculo de B mediante esta ecuación es de aproximadamente un 10% para una intensidad iónica de 6.

El efecto de la temperatura sobre el coeficiente B , se obtiene a través de la siguiente ecuación.

$$B = B^* \ln \left(\frac{T - 243}{T} \right) + \frac{B_1}{T} + B_2 + B_3 \ln T \quad (4.1.97)$$

$$B = \frac{B^*}{T - 230} + \frac{B_1}{T} + B_2 + B_3 \ln T \quad (4.1.98)$$

en donde B^* , B_1 , B_2 y B_3 son constantes que se determinan a partir de datos experimentales. La desventaja de obtener B en función de la temperatura a partir de esta correlación, es que se necesita de un gran número de datos experimentales.

Para sistemas multicomponentes, Bromley reúne las contribuciones de los segundos coeficientes viriales al igual que Meissner, ver ecuaciones (4.1.90) y (4.1.91), solo que en función de los coeficientes de actividad iónico medios, $\gamma^{0\pm}$. Así, para un catión 1, tenemos:

$$F_1 = Y_{21} \log \gamma^{0_{12}} + Y_{41} \log \gamma^{0_{14}} + Y_{61} \log \gamma^{0_{16}} + \dots + \frac{A_1 Y_1^{\frac{1}{2}}}{1 + I^{\frac{1}{2}}} [z_1 z_2 Y_{21} + z_1 z_4 Y_{41} + z_1 z_6 Y_{61} + \dots] \quad (4.1.99)$$

TABLA 4.1.15 VALORES DE LOS IONES DE B EN SOLUCIONES ACUOSAS A 25°C
E = B₊ + B₋ + δ₊δ₋

Cation	B ₊ (Kcal/mol)	δ ₊	Anion	E ₋ (KJ mol ⁻¹)	δ ₋
H ⁺	0.3975	0.105	F ⁻	0.0295	-0.470
Li ⁺	0.0691	0.158	Cl ⁻	0.0547	-0.367
Na ⁺	0.0900	0.028	Br ⁻	0.0741	-0.664
K ⁺	-0.0452	-0.079	I ⁻	0.085	0.155
Rb ⁺	-0.0537	-0.100	ClO ₃ ⁻	0.095	0.450
Cs ⁺	-0.071	-0.138	ClO ₄ ⁻	0.002	0.790
MH ₄ ⁺	-0.042	-0.020	BrO ₃ ⁻	-0.032	0.140
Tl ⁺	-0.135	-0.020	IO ₃ ⁻	(-0.04)	(0)
Ag ⁺	-0.058	(0)	NO ₃ ⁻	-0.025	0.270
Be ⁺	(0.1)	(0.2)	H ₂ PO ₄ ⁻	-0.052	0.200
Hg ⁺	0.057	0.157	H ₂ HSO ₄ ⁻	-0.050	0.050
Ca ⁺	0.0374	0.119	ClS ⁻	0.071	0.160
Sr ⁺	0.0245	0.116	OH ⁻	0.076	-1.000
Ba ⁺	0.0222	0.098	Formato (C ₁)	0.072	(-0.7)
Mn ⁺	0.037	(0.21)	Acetato (C ₂)	0.104	-0.730
Fe ⁺	0.046	(0.21)	Propionato (C ₃)	0.152	(-0.7)
Co ⁺	0.049	0.210	Butirato (C ₄)	0.167	(-0.7)
Ni ⁺	0.054	(0.21)	Valerato (C ₅)	0.142	(-0.7)
Cu ⁺	0.022	0.300	Caproato (C ₆)	0.068	(-0.7)
Zn ⁺	0.101	0.090	Heptilato (C ₇)	-0.027	(-0.7)
Cd ⁺	0.072	(0.09)	Caprilato (C ₈)	-0.122	(-0.7)
Pb ⁺	-0.104	0.250	Pelargonato (C ₉)	-0.284	(-0.7)
UD ₂ ⁺	0.079	0.190	Caprato (C ₁₀)	-0.459	(-0.7)
Cr ⁺	0.066	0.150	H Malonato (C ₃)	0.005	-0.220
Al ⁺	0.052	0.120	H Succinato (C ₄)	0.021	-0.270
Sc ⁺	0.046	(0.2)	H Adipato (C ₆)	0.053	-0.260
Y ⁺	0.037	(0.2)	Tolurato	-0.022	-0.160
La ⁺	0.036	0.270	CrO ₄ ²⁻	0.019	-0.320
Ce ⁺	0.035	(0.27)	SO ₄ ²⁻	0.000	-0.400
Pr ⁺	0.034	(0.27)	S ₂ O ₃ ²⁻	0.019	(-0.7)
Ne ⁺	0.035	(0.27)	HPO ₄ ²⁻	-0.010	-0.570
Sa ⁺	0.039	(0.27)	HAsO ₄ ²⁻	0.021	-0.670
Eu ⁺	0.041	(0.27)	CO ₃ ²⁻	0.026	-0.670
Ga ⁺	0.000	(0.2)	Fumarato (trans C ₄)	0.056	(-0.7)
Co(En) ⁺ ***	-0.065	(0)	Maleato (cis C ₄)	0.017	(-0.7)
Th ⁺ ***	0.062	0.190	PO ₄ ³⁻	0.024	-0.700

Y para un anión:

$$F_2 = X_{12} \log \gamma_{12}^0 + X_{32} \log \gamma_{32}^0 + X_{52} \log \gamma_{52}^0 + \dots +$$

$$\frac{A_Y I^{\frac{1}{2}}}{1 + I^{\frac{1}{2}}} [z_1 z_2 X_{12} + z_3 z_2 X_{32} + z_5 z_2 X_{52} + \dots] \quad (4.1.100)$$

donde:

$$\gamma_{21} = \frac{z_{12}^2 m_2}{I} = \left\{ \frac{z_1 + z_2}{2} \right\}^2 \frac{m^2}{I}$$

$$X_{12} = \frac{z_{12}^2 m_1}{I}$$

La contribución de ambos iones en la solución multicomponente, es:

$$\log \gamma_{12} = - \frac{A_Y |z_1 z_2| I^{\frac{1}{2}}}{1 - I^{\frac{1}{2}}} + \frac{z_1 z_2}{z_1 + z_2} \left[\frac{F_1}{z_1} + \frac{F_2}{z_2} \right] \quad (4.1.101)$$

Para una solución compleja de ν iones en solución:

$$\log \gamma_+ = - \frac{A_Y (\sum \nu_i z_i^2 / \nu) I^{\frac{1}{2}}}{1 + I^{\frac{1}{2}}} + \frac{\sum \nu_i F_i}{\nu} \quad (4.1.102)$$

La comparación entre los valores de γ para mezclas de soluciones binarias obtenidas a partir de la ecuación (4.1.93), y los valores experimentales reportados por Robinson y Stokes, y los valores obtenidos por Meissner se dan en la tabla (4.1.16). En ella se observa que los coeficientes de actividad iónico medios calculados por Bromley son más precisos que los obtenidos por Meissner. La aproximación para sistemas multicomponentes es igual que para el de sistemas simples en los mismos rangos de concentración y

temperatura.

La asociación iónica se ha observado solamente en los sulfatos metálicos y en los haluros de cadmio. Cuando estos iones están presentes en soluciones abajo de 0.1M, se debe adicionar a la ecuación (4.1.95), el siguiente término:

$$- \frac{2 m (\nu - 1)}{2.303K\nu}$$

en donde K es la constante de disociación. Para concentraciones más altas, se han propuesto las siguientes ecuaciones:

Para electrólitos simétricos (1-1, 2-2):

$$\log \gamma_{\pm} = \text{ecuación (4.1.95)} - E \alpha I^{\frac{1}{2}} [1 - \exp(-\alpha I^{\frac{1}{2}})] \quad (4.1.103)$$

Para electrólitos asimétricos (2-1, 1-2)

$$\log \gamma_{\pm} = \text{ecuación (4.1.95)} - E \ln(1 + \alpha^2 I) \quad (4.1.104)$$

Los valores de α obtenidos son 1 y 70 para sales 1-1 y 2-2 respectivamente. Los valores de B y E obtenidos por Pitzer para un $\alpha = 70$, se dan en la tabla (4.1.17). Es importante mencionar que aunque se trabaje a concentraciones hasta 4M ($I = 16$), se obtiene una mejor aproximación incluyendo este término de asociación.

MODELO DE CRUZ Y RENON (1978)

El modelo que ahora se analiza se basa en la teoría de atmósfera iónica de Debye-Hückel, la contribución del modelo de Born y las

TABLA 4.1.16 COMPARACION ENTRE LOS VALORES DE Y CALCULADOS POR BROMLEY Y MEISNER.

IC	32	I	Y ₁₂	Y ₃₂	Exp.	Y ₁₂		Y ₃₂		
						Calc.	Calc.	Exp.	Calc.	Calc.
HCl	CaCl ₂	0.3	0.538	0.326	0.578	0.57	0.58	0.334	0.32	0.34
NaCl	MgCl ₂	3	0.714	0.589	0.770	0.77	0.73	0.636	0.59	0.54
NaCl	CaCl ₂	6	0.965	0.790	0.935	0.97	0.93		0.94	0.86
NaCl	SrCl ₂	3	0.714	0.465	0.714	0.70	0.70	0.536	0.51	0.49
HCl	AlCl ₃	3	1.318	0.330	0.850	0.88	0.95	0.450	0.69	0.87
HCl	AlCl ₃ 12		7.250	3.370	3.960	3.09	3.30			
HCl	LaCl ₃	1	0.809	0.282	0.655	0.72	0.73	0.256	0.37	0.38
HCl	ThCl ₄	3	1.318	0.140	0.855	0.80	0.90		0.406	0.65

TABLA 4.1.17 SULFATOS METALICOS BIVALENTES. CONSTANTES DE LA ECUACION CALCULADOS A PARTIR DE LOS DATOS DE Y REPORTADOS POR FITZER. I = 16, α = 70 Y σ LA DESVIACION ESTANDAR.

Electrolito	B	E	α	K	K ₁ (Pitzer)
BeSO ₄	0.1385	0.00654	0.045	0.0034	0.0022
MgSO ₄	0.1042	0.00464	0.009	0.0048	0.0042
CaSO ₄	0.4463	0.01143	0.002	0.0019	0.0036
MnSO ₄	0.1226	0.00579	0.027	0.0037	0.0045
CoSO ₄	0.1244	0.00498	0.006	0.0044	0.0049
NiSO ₄	0.1056	0.00524	0.008	0.0042	0.0045
CuSO ₄	0.1285	0.00640	0.008	0.0035	0.0040
ZnSO ₄	0.1008	0.00493	0.009	0.0046	0.0050
CdSO ₄	0.0988	0.00526	0.014	0.0042	0.0040

composiciones locales del modelo NRTL. Es aplicable a sistemas binarios en un amplio rango de concentraciones utilizando ecuaciones analíticas para los coeficientes de actividad en la fase líquida. Incluye las contribuciones de las interacciones ion-ion, ion-molécula y molécula-molécula a la energía libre de exceso, donde un electrólito está parcial, o totalmente disociado en un disolvente. Es válido en todo el rango de concentraciones para todo tipo de electrólitos con un limitado número de parámetros ajustables, y si es necesario toma en cuenta la constante de disociación. El modelo también puede ser extendido a sistemas multicomponentes.

La termodinámica clásica proporciona el método riguroso para la obtención de coeficientes de actividad de acuerdo a la ecuación de Gibbs-Duhem con la apropiada diferenciación de la función de la energía de Gibbs de exceso del sistema, pero el problema principal es construir la función que considera las interacciones mencionadas. La expresión analítica propuesta para la energía de Gibbs de exceso permite la conexión entre las ecuaciones de Debye-Hückel para la disociación total y las ecuaciones NRTL en ausencia de alguna disociación.

La energía de Gibbs de exceso se supone como la suma de dos términos, uno relacionado a las fuerzas de largo alcance entre los iones $G^{ex,dh} + G^{ex,b}$ y otro para las fuerzas de corto alcance $G^{ex,NRTL}$, expresada por la siguiente ecuación:

$$G^{ex}(n_{AB}, n_A^+, n_B^-, n_S, T, P) = (G^{ex,dh} + G^{ex,b}) + G^{ex,NRTL} \quad (4.1.105)$$

Contribución Debye-Hückel

La primera contribución se toma como el trabajo eléctrico total necesario para cargar todos los iones en un volumen total V . Si el disolvente tiene una constante dieléctrica D_s , la expresión para el término completo de Debye-Hückel.

$$G^{ex, dh} = - \frac{e^2 N (n_A z_+^2 + n_B z_-^2)}{D_s} \left\{ \frac{\kappa}{(a'\kappa)^3} \left[\frac{1}{2} (a'\kappa)^2 - a'\kappa + \ln(1+a'\kappa) \right] \right\} \quad (4.1.106)$$

donde,

$$\kappa = \left[\frac{8\epsilon^2 N \pi I}{1000 D_s k T} \right]^{1/2}$$

y

$$I = \frac{1}{2} \left[\frac{1000 (n_A z_+^2 + n_B z_-^2)}{V} \right]$$

Generalmente se utiliza un valor promedio de 4×10^{-8} cm para a' para electrolitos en agua a 298.15 K.

Contribución del modelo de Born o de Debye-McAulay

La expresión anterior desprecia el efecto que produce la disminución de la constante dieléctrica promedio de la solución cuando se incrementa la concentración del electrolito. La elevada constante dieléctrica del agua está relacionada a la polarizabilidad de las moléculas del agua de manera que el campo eléctrico cerca de un ion pequeño es bastante fuerte como para orientar a las moléculas de agua de alrededor; de esta saturación dieléctrica resulta una reducción en la constante dieléctrica macroscópica D , de la solución.

Este efecto puede ser atenuado si se considera un trabajo eléctrico neto necesario para transferir todos los iones desde un disolvente de

constante dieléctrica D_s a un medio de constante dieléctrica D , por medio de las teorías de Born o de Debye-McAulay. Esta contribución queda también incorporada en la contribución de largo alcance.

$$G^{ex} = G^{ex, Debye-Huckel} + G^{ex, Born} \quad (4.1.107)$$

$$\text{con } G^{ex, b} = \frac{\epsilon^2 N}{2} \left[\frac{1}{D} - \frac{1}{D_s} \right] \left[\frac{n_A z_+^2}{r_A^3} + \frac{n_B z_-^2}{r_B^3} \right] \quad (4.1.108)$$

donde r_A' y r_B' son los radios efectivos de las esferas cargadas positivas y negativas transferidas entre las dos soluciones, o también son el radio de las cavidades (r_i) alrededor de los iones. Estos parámetros se pueden estimar a partir de la teoría de cavidad saturada de Onsager, definida como un volumen de solución que rodea a un ion en el cual las moléculas del disolvente pierden su polarizabilidad orientacional. Estas cavidades son introducidas en un medio dieléctrico continuo.

Suponiendo una cavidad esférica en agua, a 298.15 K, se tiene

$$r_i^c = 0.735(v_i^c)^{1/3} = 1.5|\delta_i|^{1/3} \quad (4.1.109)$$

$$\text{donde } v_i^c = -17.0\delta_i/2 \quad (4.1.110)$$

y δ_i la depresión iónica de Hasted. En la Tabla (4.1.18), se dan los valores de δ_i , así como r_i^c obtenidos a partir de δ_i . El valor de la constante dieléctrica D se espera próximo al valor promedio de la constante dieléctrica macroscópica de la solución, pero como generalmente se desconoce, una ecuación empírica para la variación de D con la concentración del electrolito es:

$$D = D_s + \omega_{AB}(D_{AB} - D_s) + \frac{\Delta_D \left[\frac{2000\delta}{v_{AB}^0} - (D_{AB} - D_s) \right] \omega_{AB}(1 - \omega_{AB})}{\omega_{AB} \left[\frac{2000\delta}{v_{AB}^0} - (D_{AB} - D_s) \right] + \Delta_D} \quad (4.1.111)$$

donde D_{AB} y Δ_D son los parámetros ajustables, ω_{AB} es la fracción de volumen aparente del electrolito. La depresión dieléctrica media δ , se calcula como

$$\delta = \frac{1}{2}(\nu_+ \delta_+ + \nu_- \delta_-) \quad (4.1.112)$$

donde se utilizan los valores individuales de δ_i dados en la Tabla (4.1.18). La contribución de la ecuación (4.1.108) puede despreciarse a altas diluciones del electrolito, ya que solo es predictiva si se conocen los valores de depresión de Hasted δ_i . El parámetro Δ_D se requiere solamente a altas concentraciones del electrolito.

Las expresiones para las interacciones iónicas suponen una convención de asimetría para la definición de coeficientes de actividad. Para las especies no disociadas como AB y el solventa, s, el estado de referencia ideal es el líquido puro a una presión y temperatura de equilibrio de referencia; para las especies iónicas, es la dilución infinita (denotada por $(*)$) en el disolvente puro a la misma presión y temperatura. Por lo tanto, los coeficientes de actividad obtenidos por la derivación parcial de $G^{ex,dh} + G^{ex,b}$ tienen los siguientes valores límite

$$Y_A^* \rightarrow 1 \text{ cuando } x_A \rightarrow 0 \text{ y } Y_{AB} \rightarrow 1 \text{ cuando } x_{AB} \rightarrow 1$$

$$Y_B^* \rightarrow 1 \text{ cuando } x_A \rightarrow 0 \text{ y } Y_s \rightarrow 1 \text{ cuando } x_s \rightarrow 1$$

$$x_A \rightarrow 0 \text{ significa que: } x_s \rightarrow 1, x_{AB} = 0 \text{ y } x_B = 0$$

Contribución NRTL.

La aplicación del modelo NRTL a éste calculo, se eligió porque permite: representar las propiedades de equilibrio de sistemas fuertemente no ideales de no electrolitos, reducir el número de parámetros ajustables, y porque la generalización de las ecuaciones NRTL a sistemas multicomponentes requiere solamente parámetros binarios.

En este modelo se define una fracción mol local verdadera x_{ki} de la molécula k alrededor de una molécula central i como:

$$x_{ki} = \frac{x_k G_{ki}}{\sum_j x_j G_{ji}} \quad \text{con} \quad \begin{cases} G_{ki} = \exp(-\alpha_{ki} \tau_{ki}) \\ \tau_{ki} = C_{ki}/RT \\ \alpha_{ki} = \alpha_{ik} \quad \text{y} \quad C_{ii} = 0 \end{cases} \quad (4.1.113)$$

donde C_{ki} es un parámetro de energía y α_{ki} un parámetro relacionado a la aleatoriedad de la distribución de los componentes k e i alrededor de una molécula central i . Su valor mínimo normalmente cae entre 0.1 y 1.0, pero se ha encontrado que un valor de 0.2 es adecuado para una buena representación de datos isotérmicos. Y un término Z_{ki} para la energía de Gibbs de exceso de una mezcla multicomponente.

$$G^{\text{ex}, \text{NRTL}} = \sum_i x_i \sum_k x_k C_{ki} = \sum_i x_i \frac{\sum_k x_k Z_{ki}}{\sum_j x_j G_{ji}} \quad (4.1.114)$$

$$\text{con} \quad Z_{ki} = G_{ki} C_{ki} = \exp(\alpha_{ki} \frac{C_{ki}}{RT}) C_{ki} \quad (4.1.115)$$

En este modelo electrolítico, se considera:

- 1) Que los pares de iones son moléculas de AB no disociadas.

2) Que los iones libres A^{z^+} y B^{z^-} están rodeados principalmente por moléculas de disolvente, y consecuentemente las fracciones mol local verdaderas del disolvente s alrededor de iones libres se aproximan a 1.0. Esta estructura de solución implica que las moléculas de AB no disociado están rodeadas por moléculas de AB y s solamente.

Estas suposiciones pueden ser irreales si se aplican a altas concentraciones de electrolito, ya que el número de moléculas de disolvente puede no ser suficiente para rodear completamente a los iones. Por esta razón, se debe tomar en cuenta una disociación parcial a fin de incrementar la relación de iones: disolvente/iones libres, para altas concentraciones de electrolito.

La ecuación resultante, que por convención, debe ser asimétrica igual que las contribuciones de largo alcance, se normaliza por coeficientes de actividad a dilución infinita con la expresión

$$G^{\text{ex},NRTL^*} = G^{\text{ex},NRTL} - RT \left[n_A \lim_{x_A \rightarrow 0} (\ln \gamma_A^{NRTL}) + n_B \lim_{x_B \rightarrow 0} (\ln \gamma_B^{NRTL}) \right] \quad (4.1.116)$$

Si se toma en cuenta la electroneutralidad macroscópica y la definición de Z_{ki} , finalmente se obtiene la expresión

$$G^{\text{ex},NRTL^*} = n_{AB} \left[\frac{n_s Z_{s,AB}}{n_s G_{s,AB} + n_{AB}} \right] + n_s \left[\frac{n_A Z_{\pm s} + n_{AB} Z_{AB,s}}{n_A G_{\pm s} + n_{AB} G_{AB,s} + n_s} \right] - n_A Z_{\pm s} \quad (4.1.117)$$

donde $Z_{\pm s}$ y $G_{\pm s}$ son: $Z_{\pm s} = Z_{A,s} + \frac{\nu_-}{\nu_+} Z_{B,s}$

$$G_{\pm s} = G_{A,s} + \frac{\nu_-}{\nu_+} G_{B,s}$$

Cuando se supone disociación completa, la ecuación (4.1.117) se reduce a

$$G^{\text{ex,NRTL}*} = Z_{\pm s} n_A \left[\frac{n_s}{(n_A G_{\pm s} + n_s)} - 1 \right] \quad (4.1.118)$$

Si se supone que no hay disociación, se recupera la ecuación NRTL para no electrólitos.

$$G^{\text{ex,NRTL}*} = n_{AB} \left[\frac{n_s Z_{s,AB}}{n_s G_{s,AB} + n_{AB}} \right] + n_s \left[\frac{n_{AB} Z_{AB,s}}{n_{AB} G_{AB,s} + n_s} \right] \quad (4.1.119)$$

En el caso de disociación parcial, la ecuación (4.1.117) requiere cuatro parámetros ajustables: $Z_{\pm s}$, $G_{\pm s}$, $C_{AB,s}$, $C_{s,AB}$; y cuando se supone disociación total la ecuación (4.1.118) requiere solo dos parámetros: $Z_{\pm s}$ y $G_{\pm s}$. Para la ecuación (4.1.119) en caso de no existir disociación, se necesitan dos parámetros $C_{AB,s}$ y $C_{s,AB}$.

La ecuación asimétrica para la energía de Gibbs de exceso total de un sistema de cuatro componentes está dada por la suma de la ecuación (4.1.106), (4.1.108), en la cual D se sustituye por la ecuación (4.1.111) y por la ecuación (4.1.117).

$$G^{\text{ex}} = G^{\text{ex,dh}} + G^{\text{ex,b}} + G^{\text{ex,NRTL}} \quad (4.1.120)$$

Para disociación parcial, teóricamente se necesitan seis parámetros ajustables: dos de la contribución de Born y cuatro de la contribución NRTL y para disociación total cuatro. Los números verdaderos de los componentes j , n_j , se obtienen a partir del número de moles de

electrólito n_{AB}^0 y de disolvente n_s^0 cuando la disociación es completa; pero para disociación parcial, se debe calcular un coeficiente de disociación α a partir de un valor de la constante de disociación de equilibrio $K_m^*(T)$ normalmente disponible en tablas de constantes y dado por la ecuación:

$$K_m^*(T) = \frac{(\gamma_+)^{\nu_+} (\gamma_-)^{\nu_-} \alpha^{\nu_+ \nu_-} x_{AB}^{\nu_+ \nu_-}}{\gamma_{AB}^*(1-\alpha) [\alpha x_{AB}(\nu_+ - 1) + 1]^{\nu_+ \nu_-}} \left[\frac{1000}{M_s} \right]^{\nu_+ \nu_-} \quad (4.1.121)$$

Electrólitos completamente disociados

La expresión del coeficiente de actividad medio iónico se deriva de las ecuación (4.1.h.16) y la definición de energía libre en exceso,

$$RT \ln \gamma_j = \left[\frac{\partial G^{\text{ex}}}{\partial n_j} \right]_{T, P, n_{i \neq j}} \quad (4.1.122)$$

quedando de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm}^* = & - \frac{\epsilon^2 |z_+ z_-|}{D_s kT} \left\{ \frac{\kappa}{2(1+\alpha^2 \kappa)} + \frac{\kappa}{(\alpha^2 \kappa)^2} \left[-\frac{\alpha^2 \kappa}{2} + \ln(1+\alpha^2 \kappa) \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{\alpha^2 \kappa}{2(1+\alpha^2 \kappa)} \right] \frac{\bar{v}_{AB} c_{AB}^0}{1000} \right\} + \frac{\epsilon^2}{2 \nu kT} \left(\frac{\nu_+ z_+^2}{r_A} + \frac{\nu_- z_-^2}{r_B} \right) \left[\left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_s} \right) \right. \\ & \left. - \frac{1}{D^2} \left(1 - \frac{c_{AB}^0 \bar{v}_{AB}}{1000} \right) \omega_{AB} \left(\frac{\partial D}{\partial \omega_{AB}} \right)_T \right] + \frac{z_{\pm} \nu_{\pm}}{\nu RT} \left[\frac{x_s^2}{(x_A G_{\pm s} + x_s)^2} - 1 \right] \end{aligned} \quad (4.1.123)$$

donde \bar{v}_A se calcula de la derivación parcial de $V = n_{AB}^0 \bar{v}_{AB} + n_s^0 \bar{v}_s$. Como la mayoría de los datos de literatura están dados en

escala molal, el coeficiente de actividad iónico molal medio se obtiene como:

$$\ln \gamma_{\pm m}^* = \ln \gamma_{\pm}^* - \ln(1 + 0.001 M_s m^0_{AB} \nu) \quad (4.1.124)$$

Similarmente el coeficiente de actividad verdadero del disolvente es:

$$\ln \gamma_s = \frac{\epsilon^2 |z_+ z_-| \nu}{D_s kT} \left\{ \frac{\kappa}{(a^* \kappa)^3} \left[\frac{a^* \kappa}{2} + \ln(1 + a^* \kappa) - \frac{a^* \kappa}{2(1 + a^* \kappa)} \right] \frac{\bar{v}_s c^0_{AB}}{1000} \right\} \\ + \frac{\epsilon^2}{2kTD^2} \left(\frac{\nu_+ z_+^2}{r_A} + \frac{\nu_- z_-^2}{r_B} \right) c^0_{AB} \omega_{AB} \frac{\bar{v}_s}{1000} \left(\frac{\partial D}{\partial \omega_{AB}} \right)_T + \frac{Z_{\pm s} G_{\pm s} x_s^2 A}{RT(x_A G_{\pm s} + x_s^2)} \quad (4.1.125)$$

La representación de datos de literatura con este modelo se logra bastante bien para electrólitos comunes, aunque en el caso de poliácidos (H_2SO_4 , H_3PO_4) hay ciertas discrepancias ya que se presentan los problemas de disociación parcial, poseen 2 y 3 pasos de disociación respectivamente. Estas especies poseen un bajo valor de Δ_D . La representación de datos a altas diluciones puede mejorarse si se toma a a^* como un parámetro adicional.

La figura (4.1.15), muestra las contribuciones de las interacciones de corto y largo alcance a la expresión de $\ln \gamma_{\pm NaCl, m}^*$ a 298.15°K a bajas fracciones mol. Para altas diluciones, el término más grande es para la contribución de Debye-Hückel; es una contribución negativa. La contribución del modelo de Born es positiva y se vuelve el término más grande cuando se incrementa la concentración del electrólito. El término NRTL es una contribución negativa. Los dos últimos efectos se representan aproximadamente lineales con respecto a las fracciones mol aparentes del electrólito.

Electrolitos parcialmente disociados.

El coeficiente de actividad iónico medio, en la escala de molalidad está dado por

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm m}^* = & -\frac{\epsilon^2 |z_+ z_-|}{D_s kT} \left\{ \frac{\kappa}{2(1+a'\kappa)} + \frac{\kappa}{(a'\kappa)^2} \left[-\frac{a'\kappa}{2} + \ln(1+a'\kappa) \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{a'\kappa}{2(1+a'\kappa)} \frac{\bar{v}_{AB} c^0 AB^\alpha}{1000} \right\} + \frac{\epsilon^2}{2\nu kT} \left(\frac{\nu_+ z_+^2}{r_A} + \frac{\nu_- z_-^2}{r_B} \right) \left[\frac{1}{D} - \frac{1}{D_s} \right] \\ & - \frac{\alpha}{D^2} \left(1 - \frac{c^0 AB \bar{v}_{AB}}{1000} \right) \omega_{AB} \left(\frac{\partial D}{\partial \omega_{AB}} \right)_T - \ln \left\{ 1 + 0.001 M s m^0 AB [\alpha(\nu-1) + 1] \right\} \\ & + \frac{\nu_+ x_s [x_{AB} G_{AB,s} (Z_{\pm s} / RT - \tau_{AB,s} G_{\pm s}^s) + x_s Z_{\pm s} / RT]}{\nu (x_A G_{\pm s}^s + x_{AB} G_{AB,s} + x_s^2)} - \frac{\nu_+ Z_{\pm s}}{\nu RT} \end{aligned} \quad (4.1.126)$$

La ecuación para el coeficiente de actividad verdadero de las moléculas de AB no disociado es

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{AB} = & -\frac{\epsilon^2 |z_+ z_-| \nu}{D_s kT} \left\{ \frac{\kappa}{(a'\kappa)^2} \left[-\frac{a'\kappa}{2} + \ln(1+a'\kappa) - \frac{a'\kappa}{2(1+a'\kappa)} \right] \frac{\bar{v}_{AB} c^0 AB^\alpha}{1000} \right\} \\ & - \frac{\epsilon^2}{2kTD^2} \left(\frac{\nu_+ z_+^2}{r_A} + \frac{\nu_- z_-^2}{r_B} \right) \left(1 - \frac{c^0 AB \bar{v}_{AB}}{1000} \right) \alpha \omega_{AB} \left(\frac{\partial D}{\partial \omega_{AB}} \right)_T + \frac{x_s^2 \tau_{s,AB} G_{s,AB}^2}{(x_s G_{s,AB} + x_{AB}^2)^2} \\ & + \frac{x_s x_A G_{AB,s} (\tau_{AB,s} G_{\pm s}^s - Z_{\pm s} / RT) + x_s^2 \tau_{AB,s} G_{AB,s}}{(x_A G_{\pm s}^s + x_{AB} G_{AB,s} + x_s^2)^2} \end{aligned} \quad (4.1.127)$$

Por consistencia termodinámica estos coeficientes deben satisfacer la ecuación de equilibrio de disociación. Generalmente las constantes de equilibrio dadas en la literatura, corresponden a $K_m^*(T)$. El estado de

referencia elegido para las moléculas de AB no disociado es a menudo a dilución infinita en el disolvente puro a la presión de referencia y a la temperatura de equilibrio. Esto hace que

$$\gamma_{AB}^* \rightarrow 1 \text{ cuando } x_{AB} \rightarrow 0 \quad (x_s = 1, x_A \text{ y } x_B \text{ igual a cero})$$

γ_{AB}^* es obtenido fácilmente de la ecuación (4.1.127)

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{AB}^* &= \ln \gamma_{AB} - \lim_{x_{AB} \rightarrow 0} (\ln \gamma_{AB}) \\ &= \ln \gamma_{AB} - \tau_{s,AB} - \tau_{AB,s} G_{AB,s} \end{aligned} \quad (4.1.128)$$

En la misma forma para el disolvente puro se tiene

$$\begin{aligned} \ln \gamma_s &= - \frac{\epsilon^2 |z_+ z_-| \nu}{D_s k T} \left\{ \frac{\kappa}{(a' \kappa)^3} \left[- \frac{a' \kappa}{2} + \ln(1 + a' \kappa) - \frac{a' \kappa}{2(1 + a' \kappa)} \right] \frac{\bar{v}_s^0 c^0 AB^a}{1000} \right\} \\ &+ \frac{\epsilon^2}{2kTD^2} \left(\frac{\nu_+ z_+^2}{r_A} + \frac{\nu_- z_-^2}{r_B} \right) \frac{c^0 AB^a \nu_s \omega_{AB}}{1000} \left(\frac{\partial D}{\partial \omega_{AB}} \right)_T + \frac{x_{AB}^2 G_{s,AB} \tau_{s,AB}}{(x_s G_{s,AB} + x_{AB})^2} \\ &+ \frac{x_A Z_{\pm s} / RT + x_{AB} G_{AB,s} \tau_{AB,s}}{(x_A G_{\pm s} + x_{AB} G_{AB,s} + x_s)} - x_s \frac{x_A Z_{\pm s} / RT + x_{AB} G_{AB,s} \tau_{AB,s}}{(x_A G_{\pm s} + x_{AB} G_{AB,s} + x_s)^2} \end{aligned} \quad (4.1.129)$$

El coeficiente de actividad aparente $\gamma_{\pm m}^{exp}$ que normalmente se reporta en la literatura no es el coeficiente de actividad iónico molal medio verdadero en el caso de disociación parcial. Por lo que $\ln \gamma_{\pm m}^{cal}$ se tiene que corregir con un término de $\ln \alpha$ agregado a $\ln \gamma_{\pm m}^{cal}$ dado por la ecuación (4.1.126). Si $K_m^*(T)$ se conoce, un método iterativo da el coeficiente de disociación α resolviendo la

TABLA 4.1.18 PROPIEDADES IGNICAS INDIVIDUALES

Ion	δ_i ($^{\circ}$ /gcal)	u_i^* (cal ³ /gcal)	$10E_{B_i}^*$ (cal)	$1^{\circ}E_{B_i}^*$ (cal)	$1NE_{B_i}^*$ (cal)
Li+	-9.8	-6.3	-0.56	3.21	3.60
Na+	-8.0	-6.6	0.95	3.00	3.53
K+	-6.6	3.6	1.33	2.91	3.31
Rb+	-5.6	8.7	1.48	2.86	3.29
Cs+	-4.1	15.9	1.69	2.40	3.29
MH+	-4.8	13.0	1.48	2.50	3.31
F-	-2.8	4.2	1.36	2.11	3.52
Cl-	-3.6	23.2	1.81	2.29	3.32
Br-	-4.1	30.1	2.95	2.40	3.30
I-	-4.9	41.6	2.16	2.55	3.31
H+	-16.4	-5.4		3.81	
OH-	-13.0	1.4		3.53	
F ₂ +2	-22.8	-32.0	0.85	4.22	4.28
Br+2	-20.6	-23.3	1.35	4.13	4.04
Ca+2	-21.4	-28.6	0.99	4.20	4.12
La+3	-36.8	-53.3	1.15	4.99	4.52
NO ₂ -	-4.4	34.5		2.46	3.35
H ₂ O ₂ -	-4.4	34.5		2.46	
H ₂ SO ₄ -	-4.8	41.1		2.57	
ClO ₄ -	-5.2	49.5		2.59	3.28
SO ₄ -2	6.0	24.8		2.73	3.79

TABLA 4.1.19 REPRESENTACION DEL EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOR DEL SISTEMA H₂O-HCl A 298^oC.

Parámetros

Z_{ts} (cal/K ² mol)	G_{ts}	$10E-2A_D$	C_{AB}	$C_{AB,ts}$ (KJ/gcal)	$C_{B,AB}$	$\delta P/P$	δy
27.223	1.65763	-0.69848	10.155	-10.755	12.478	1.11	0.36
26.362	1.67740	-0.71372	10.163	-10.791	11.502	0.97	0.34

FIGURA 4.1.15 CONTRIBUCIONES AL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD MEDIO IONICO PARA LA MEZCLA H₂O-NaCl

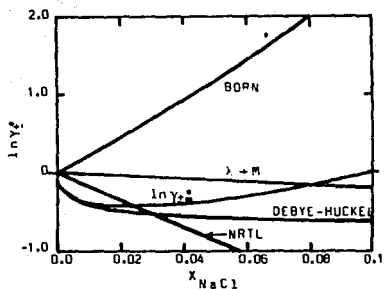
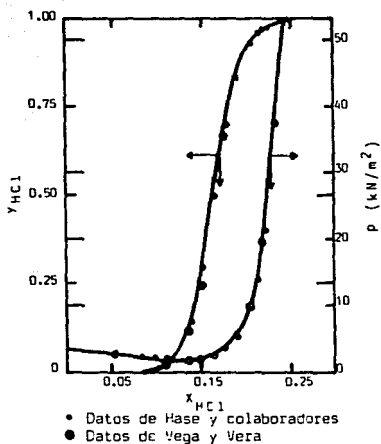


FIGURA 4.1.16 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR EN EL SISTEMA H₂O-HCl SUPONIENDO DISOCIACION PARCIAL



ecuación (4.1.120).

El modelo fue aplicado como ilustración al sistema H_2O-HCl a 298.15 K, utilizando como datos experimentales los obtenidos por Haase (1963). Los resultados de ajuste se muestran en la figura (4.1.16) y los parámetros calculados de acuerdo a los datos de Hasse, Vega y Vera, se dan en la tabla (4.1.19).

MODELO DE CHEN, BRITT Y EVANS (1982)

Este modelo fue desarrollado para representar la energía libre de Gibbs de exceso de sistemas de electrólitos, basado en el concepto de composición local. Puede aplicarse a una amplia variedad de sistemas de electrólitos tales como mezclas de electrólitos, mezclas de disolventes y electrólitos parcialmente disociados, para todo el rango de concentración y un amplio rango de temperaturas, además puede aplicarse a sistemas que involucran precipitación de sales, fases líquidas inmiscibles y soluciones de sales fundidas.

En esta sección se analizará un sistema disolvente-electrólito simple completamente disociado, a fin de enfatizar en el desarrollo del modelo, la interpretación física de los parámetros y las suposiciones del modelo. Las dos suposiciones fundamentales son:

- 1) La composición local de cationes alrededor de cationes es cero, y similar para aniones, es decir que existe una repulsión de iones semejantes.
- 2) La distribución de cationes y aniones alrededor de una molécula central de disolvente es tal que la carga iónica total neta es cero.

En este modelo, la fórmula extendida de Debye-Hückel propuesta por Pitzer (1980) se utilizó para representar las contribuciones de largo alcance de las interacciones ion-ion, y el concepto de composición local, a través del modelo NRTL para las interacciones de corto alcance de todo tipo. En este caso ambas ecuaciones se pueden conjuntar en vista de que son consistentes en el sentido de que para considerar la aleatoriedad introducen composiciones locales a través de factores de Boltzman. El modelo de composición local, a pesar de que se desarrolla como un modelo simétrico, basado en un disolvente puro y un electrólito completamente disociado, en donde el estado de referencia del electrólito puede ser hipotético o existir como una sal pura fundida, es normalizado introduciendo coeficientes de actividad a dilución infinita a fin de hacerlo asimétrico. La expresión resultante de sumar estas dos contribuciones para obtener G^{ex} , es:

$$G^{ex*}/RT = \frac{G^{ex*} pdh}{RT} + \frac{G^{ex*} lc}{RT} \quad (4.1.130)$$

Similarmente para el coeficiente de actividad

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{pdh} + \ln \gamma_i^{lc} \quad (4.1.131)$$

Contribución de Pitzer-Debye-Hückel

Para la contribución de las interacciones de largo alcance, la ecuación de Pitzer-Debye-Hückel normalizada por fracciones mol a la unidad para el disolvente y cero para el electrólito es

$$G^{ex*} pdh / RT = - \left[\sum_k x_k \right] \left[\frac{1000}{M_s} \right]^{1/2} \left[4A_\phi I_x / b \right] \ln(1 + b I_x^{1/2}) \quad (4.1.132)$$

donde la suma incluye todas las especies iónicas y moleculares. A_ϕ es el parámetro de Debye-Hückel,

$$A_\phi = \frac{1}{2} \left[\frac{2\pi N_d}{1000} \right] \frac{1}{2} \left[\frac{\epsilon^2}{D_s^2 kT} \right]^{3/2} \quad (4.1.133)$$

I_x es la fuerza iónica con base en la fracción mol.

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 x_i \quad (4.1.134)$$

b es el parámetro de "aproximación". El valor de b depende del electrólito así como de la expresión utilizada para representar las fuerzas de corto alcance. A fin de mantener la simplicidad en las ecuaciones para sistemas de electrólitos más complejos, es deseable que b tenga un mismo valor para una amplia variedad de sales.

La expresión para el coeficiente de actividad de cualquier especie se deriva de la ecuación (4.1.132), tal que:

$$\ln \gamma_i^{pdh*} = - \left[\frac{1000}{M_s} \right] \frac{1}{2} A_\phi \left\{ \left[\frac{2z_i^2}{b} \right] \ln(1 + bI_x^{1/2}) + \right. \\ \left. (z_i^2 I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2}) / (1 + bI_x^{1/2}) \right\} \quad (4.1.135)$$

Contribucion NRTL

Para las contribuciones de las interacciones de corto alcance, se eligió el modelo NRTL para sistemas de no electrólitos por las siguientes razones: a) Los sistemas de electrólitos se caracterizan por tener calores de mezclado extraordinariamente grandes, por lo que comparándolos con la entropía no ideal de mezclado, ésta es despreciable, lo cual es consistente con la suposición básica del modelo NRTL; b) Además, el modelo de composición local resultante

es algebraicamente simple y aplicable a mezclas que exhiben separación de fase líquida; c) Por otra parte, no requiere de datos de área o volumen específico como el modelo de composición local UNIQUAC (1975).

Las fracciones mol locales x_{ji} y x_{ii} de las especies j e i , respectivamente, es el espacio inmediato a una especie central i se relacionan por

$$x_{ji}/x_{ii} = (x_j/x_i)G_{ji} \quad (4.1.136)$$

donde $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$

$$\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii})/RT$$

$$x_j = x_j c_j \quad (c_j = z_j \text{ para iones y } c_j = 1 \text{ para moléculas.})$$

Las cantidades g_{ji} y g_{ii} son, respectivamente, energías de interacción entre los pares de especies j - i e i - i , y son inherentemente simétricos ($g_{ji} = g_{ij}$). El factor α_{ji} que es un factor de aleatoriedad, también se le da un valor de 0.2 y además también se considera asimétrico.

La derivación que a continuación se expone se puede generalizar para manejar todo tipo de sistemas de electrolitos, pero en este caso se contempla un sistema de electrolito líquido simple ca completamente disociado, en sus cationes c y en sus aniones a , y un disolvente simple, s , suponiendo que hay tres tipos de celdas, tal y como se muestran en la Figura (4.1.17). Un tipo de celda consiste de una molécula de disolvente central con moléculas de disolvente, aniones y cationes en el espacio inmediato, por lo que la suposición de electroneutralidad aplica a este tipo de celda. Los otros dos tipos de celda se basan en la suposición de repulsión de iones semejantes y

tienen ya sea un catión o un anión como especie central, y en el espacio inmediato contiene moléculas de disolvente y iones, pero solo de carga opuesta; es decir $x_{cc} = x_{aa} = 0$. Se debe notar que la suposición de repulsión de iones semejantes equivale a suponer que g_{cc} y g_{aa} son mucho mayores que cualquier otra energía de interacción. Las fracciones mol locales se relacionan por

$$x_{cs} + x_{as} + x_{ss} = 1 \quad (\text{celdas de disolvente central}) \quad (4.1.137a)$$

$$x_{sc} + x_{ac} = 1 \quad (\text{celdas de catión central}) \quad (4.1.137b)$$

$$x_{sa} + x_a = 1 \quad (\text{celdas de anión central}) \quad (4.1.137c)$$

Para los tres tipos de celdas hay tres relaciones diferentes de fracción mol locales: x_{cs}/x_{ss} , x_{as}/x_{ss} , x_{sc}/x_{ac} y x_{sa}/x_{ca} .

Combinando las ecuaciones (4.1.136) y (4.1.137) se pueden derivar las expresiones para las fracciones mol locales en términos de las fracciones mol totales.

$$x_{is} = x_i G_{is} / (x_a G_{as} + x_c G_{cs} + x_s G_{ss}) \quad (i=c, a, s) \quad (4.1.138a)$$

$$x_{ac} = x_a / (x_a + x_s G_{sc,ac}) \quad (4.1.138b)$$

$$x_{ca} = x_c / (x_c + x_s G_{sa,ca}) \quad (4.1.138c)$$

A fin de obtener una expresión para la energía de Gibbs de exceso, g_a , g_c y g_s se definen como las energías por mol residuales de celdas de anión, catión y moléculas de disolvente centrales, respectivamente. Estas energías de Gibbs se relacionan a las fracciones mol locales como:

$$g_a = z_a (x_{sa} g_{sa} + x_{ca} g_{ca}) \quad (4.1.139a)$$

$$g_c = z_c (x_{sc} g_{sc} + x_{ac} g_{ac}) \quad (4.1.139b)$$

$$g_s = x_{as} g_{as} + x_{cs} g_{cs} + x_{ss} g_{ss} \quad (4.1.139c)$$

Para la determinación de las energías de Gibbs del estado de referencia, se ha establecido que el disolvente puro es el estado de referencia para el disolvente, y el electrolito líquido puro completamente dissociado es el estado de referencia para el electrolito. Por lo tanto, las energías de Gibbs por mol de referencia son:

$$g_c^r = z_c g_{ac} \quad (4.1.140a)$$

$$g_a^r = z_a g_{ca} \quad (4.1.140b)$$

$$g_s^r = g_{ss} \quad (4.1.140c)$$

Ahora es posible derivar la energía de Gibbs de exceso molar sumando los cambios en la energía de Gibbs residual que resultan cuando x_s moles de disolvente se transfieren desde el estado de referencia del disolvente a sus celdas en la mezcla, y cuando x_a de aniones y x_c moles de cationes se transfieren desde el estado de referencia del electrolito a sus respectivas celdas en la mezcla. La expresión es

$$G^{ex,lc} = x_s (g_s^s - g_s^r) + x_c (g_c - g_c^r) + x_a (g_a - g_a^r) \quad (4.1.141)$$

en la cual al sustituir las ecuaciones (4.1.139) y (4.1.140) se obtiene:

$$G^{ex,lc}/RT = x_s x_{cs}^r z_{cs}^r + x_s x_{as}^r z_{as}^r + x_c x_{sc} z_{sc}^r z_{sc,ac}^r + x_a x_{sa} z_{sa}^r z_{sa,ca}^r \quad (4.1.142)$$

Aplicando la suposición de electroneutralidad local a las celdas de

moléculas de disolvente central se puede decir que

$$x_{as}z_a = x_{cs}z_c \quad (4.1.143)$$

La sustitución de la ecuación (4.1.134) en esta relación conduce a la igualdad

$$G_{as} = G_{cs} \quad (4.1.144)$$

Dado que las energías de interacción son simétricas con tal resultado se puede inferir que

$$\tau_{as} = \tau_{cs} = \tau_{ca,s} \quad (4.1.145a)$$

$$\tau_{sc,ac} = \tau_{sa,ca} = \tau_{s,ca} \quad (4.1.145b)$$

Así los parámetros binarios $\tau_{ca,s}$ y $\tau_{s,ca}$ se convierten en los únicos dos parámetros ajustables para un par binario de electrolitos simples completamente disociados y disolvente simple. En lo sucesivo se referirá a ellos como los parámetros de sal-molécula y molécula-sal respectivamente.

Para combinar la ecuación (4.1.142) con la formula de Pitzer-Debye-Hückel, se debe normalizar al estado de referencia de dilución infinita para los iones:

$$G^{ex*,lc}/RT = G^{ex,lc}/RT - x_c \ln \gamma_c^* - x_a \ln \gamma_a^* \quad (4.1.146)$$

Utilizando la ecuación (4.1.142) para obtener $\ln \gamma_c^*$ y $\ln \gamma_a^*$ y sustituyendo en la ecuación (4.1.146) se obtiene la expresión asimétrica final:

$$G^{ex*,lc}/RT = x_s(x_{cs} + x_{as})\tau_{ca,s} + x_c x_{sc} z_c \tau_{s,ca} + x_a x_{sa} z_a \tau_{s,ca} \\ - x_c(z_c \tau_{s,ca} + G_{cs} \tau_{ca,s}) - x_a(z_a \tau_{s,ca} + G_{as} \tau_{ca,s}) \quad (4.1.147)$$

Las expresiones para el coeficiente de actividad de las tres especies presentes son:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_c^{lc^*} &= x_s^2 \tau_{cs} G_{as} / (x_c G_{cs} + x_a G_{as} + x_s)^2 \\ &- z_a x_a \tau_{sa} x_s G_{sa} / (x_c + x_s G_{sa})^2 + z_c x_s \tau_{sc} G_{sc} / (x_a + x_s G_{sc}) \\ &- z_c \tau_{sc} - G_{cs} \tau_{cs} \end{aligned} \quad (4.1.148)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_b^{lc^*} &= x_s^2 \tau_{as} G_{as} / (x_c G_{cs} + x_a G_{as} + x_s)^2 \\ &- z_c x_c \tau_{sc} x_s G_{sc} / (x_a + x_s G_{sc})^2 + z_a x_s \tau_{sa} G_{sa} / (x_c + x_s G_{sa}) \\ &- z_a \tau_{sa} - G_{as} \tau_{as} \end{aligned} \quad (4.1.149)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_m^{lc} &= x_{cs} \tau_{cs} + x_{as} \tau_{as} + z_c x_c G_{sc} \tau_{sc} x_a / (x_a + G_{sc} x_s)^2 \\ &+ z_a x_a G_{sa} \tau_{sa} x_c / (x_c + G_{sa} x_s)^2 - x_c x_s G_{cs} \tau_{cs} / (x_c G_{cs} + x_a G_{as} + x_s)^2 \\ &- x_a x_s G_{as} \tau_{as} / (x_c G_{cs} + x_a G_{as} + x_s)^2 \end{aligned} \quad (4.1.150)$$

Las ecuaciones (4.1.147) y (4.1.132) se combinan como en la ecuación (4.1.130) para obtener, finalmente, la energía de Gibbs de exceso del modelo de composición local total. Similarmente las ecuaciones (4.1.148) para cationes, (4.1.149) para aniones, o (4.1.150) para especies moleculares, y la ecuación (4.1.135) se pueden combinar para obtener el coeficiente de actividad para el modelo de composición local completo.

Para la aplicación del modelo, como ya se mencionó, es deseable que tanto b en la expresión de Pitzer-Debye-Hückel, como α en la expresión

de composición local tengan un valor fijo, por lo que para el tipo de sistema que aquí se considera, se utilizaron los valores de 14.9 para b (Pitzer, 1980) y 0.2 para α . Así, el modelo se aplicó a 133 sistemas de electrolitos acuosos 1-1, 1-2, 2-1, 2-2, 3-1 y 3-2, a 298 K; y a 7 sistemas de electrolitos con disolvente metanol, con molalidades de 6 máxima, para la obtención del coeficiente de actividad iónico medio. Los parámetros resultantes del ajuste se encuentran tabulados en la referencia (3). Para algunos sistemas en particular, el modelo no es superior a otros, por ejemplo el de Pitzer, sin embargo tales modelos no han sido diseñados para aplicarse a gran variedad de electrolitos con diferentes tipos de disolvente y amplio rango de concentraciones.

Dado que el modelo de composición local aquí descrito está bajo la suposición de que los sistemas binarios son una mezcla de disolvente y electrolito completamente disociado, no se considera ni formación de iones complejos ni equilibrio químico entre las especies moleculares y iónicas. Para tomar esto en cuenta rigurosamente el sistema de electrolitos debe tratarse como un sistema multicomponente.

Al analizar el modelo es posible justificar las suposiciones que toma el modelo. Con respecto a la suposición de repulsión de iones semejantes, es bien sabido que las fuerzas de repulsión entre iones del mismo signo son muy fuertes; y en cuanto a la suposición de electroneutralidad local, la cual sugiere que para cualquier sistema de electrolitos, la carga iónica local neta alrededor de una molécula de disolvente central es cero, es decir, que la energía de interacción entre catión y moléculas de disolvente es igual a la que hay entre un

anión y una molécula de disolvente, implica que las energías de interacción anión-molécula y catión-molécula no son observables independientemente, quedando establecido con las ecuaciones (4.1.144 y 145). Además, los coeficientes de actividad del catión y del anión son iguales para cualquier sistema de electrólito simple simétrico con disolvente simple. Esto es consistente con el hecho de que en este tipo de sistemas solo los coeficientes de actividad medio iónicos son observables.

En cuanto a los parámetros binarios ajustables se ha observado que son en cierta manera indicadores de la forma de asociación iónica que se presente en la solución. Son también funciones débiles aunque no independientes de la temperatura, observándose en todos los casos de sistemas de electrólitos. Esta característica es importante y deseable para el modelo de composición local.

Por otra parte, es también observable que la contribución por interacciones de corto alcance dominará a alta fuerza iónica, y en tal caso no es tan importante tomar en cuenta con mucha exactitud, la contribución por interacciones de largo alcance. Una comparación de las contribuciones por interacciones de corto alcance basadas en el concepto de composición local, y de las contribuciones por interacciones de largo alcance basadas en la ecuación de Pitzer-Debye-Hückel se da en la Figura (4.1.12) para los coeficientes de actividad iónico medio del sistema acuoso de NaCl a 298 K. Las primeras se incrementan linealmente con el incremento de la fuerza iónica, en tanto que las segundas, se incrementan rápidamente en la región de mayor dilución.

MODELO DE BALL, FURST Y RENON (1985)

Una ecuación para la energía libre de exceso de Gibbs, derivada a partir del modelo de Cruz y Renon (1978), es propuesta por Ball, Furst y Renon en 1985. Incluye el mismo término NRTL pero solamente se necesitan dos parámetros ajustables para la representación de las propiedades de los electrolitos fuertes hasta concentraciones de 6m, y fácilmente se puede extender a mezclas de electrolitos sin parámetros adicionales.

La modificación se plantea debido a que el modelo anterior posee dos características no deseables en algunos casos: a) incluye cuando menos cuatro parámetros ajustables para la representación de sistemas binarios disolvente-sal; b) la extensión del tratamiento a mezclas introduce nuevos parámetros, lo que se debe principalmente a la forma de calcular la constante dieléctrica, de ahí que sea el término de Debye-McAulay el que se modifica substancialmente.

Contribución de Debye-Hückel

Esta contribución es similar a la que utilizaron Cruz y Renon (1978), excepto por la introducción de las molalidades m_i .

$$G^{ex, dh} = - \frac{\epsilon^2 N}{4(\pi \epsilon_0 D_s k T)} \left(\sum_i n_i z_i^2 \right) K f(\kappa a^3) \quad (4.1.151)$$

donde
$$K = \left(\frac{2 \epsilon^2 N}{4 \pi \epsilon_0 D_s k T} \right)^{\frac{1}{2}} = 1.59146 \times 10^{10} (I^3 / D_s T)^{\frac{1}{2}}$$

$$f(X) = \left(-\frac{X^2}{2} - X + \ln(1+X) \right) / X^3$$

$$I' = \frac{1}{2}(\sum_i m_i z_i^2) / \left(-\frac{1}{\rho_s} + \sum_i m_i \bar{v}_i \right)$$

donde v_i es el volumen molar parcial iónico a dilución infinita. Si el parámetro a tiene un valor de $4 \times 10^{-10} m$ se tiene

$$\kappa a' = 6.3658 (I' / D_s T)^{\frac{1}{2}} \quad (4.1.152)$$

Contribución de Debye-McAulay

De acuerdo a Debye y McAulay se propone la siguiente expresión bajo la misma base y teoría que Cruz y Renon exponen en su modelo de 1978.

$$G^{ex, dm} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_s} \right) \frac{N\epsilon^2}{2} \sum_i \frac{n_i z_i^2}{r_i} \quad (4.1.153)$$

La constante dieléctrica se estimó con la expresión de Pottel (1973)

$$D = D_s \frac{1 - \omega_c}{1 + \omega_c / 2} \quad (4.1.154)$$

El término ω_c es la fracción volumétrica de las cavidades saturadas dieléctricamente. Reemplazando ω_c por Y , la cual está dada por

$$Y = \frac{4\pi}{3} N \sum_i m_i r_i^3 / V_i \quad (4.1.155)$$

donde V_i es el volumen de la solución por Kg de disolvente:

$$V_i = \frac{1}{\rho_s} + \sum_i m_i \bar{v}_i \quad (4.1.156)$$

En cuanto a la determinación de los valores del radio iónico r_i , dado el carácter empírico de la contribución de Debye-McAulay y a la falta de datos relacionados a los efectos dieléctricos, hay cierta

incertidumbre con los valores del radio iónico, por lo que se han hecho varios cálculos de prueba. Aquí se utilizó el radio de Pauling, el cual se conoce para un gran número de iones. En el caso de los iones en que se desconoce este valor, se utilizan los valores: $r_{NO_3} = 2\text{Å}$ y $r_{SO_4^{2-}} = 2.4\text{Å}$.

Contribución NRTL

De acuerdo a las bases ya expuestas y a la definición de fracción mol local, dada por la ecuación (4.1.112), la ecuación de energía de Gibbs de exceso desarrollada para una mezcla de cationes c, aniones a y especies no disociadas ca, en un disolvente s, con componentes puros como estados de referencia, está dada por

$$\frac{G^{ex,NRTL}}{RT} = \sum_a n_a \tau_{sa} + \sum_c n_c \tau_{sc} + \sum_{ca} n_{ca} \frac{n_s G_{s,ca} \tau_{s,ca} + \sum_{ca'} n_{ca'} G_{ca',ca} \tau_{ca',ca}}{n_{ca} + n_s G_{s,ca} + \sum_{ca'} n_{ca'} G_{ca',ca}} - n_s \left(\sum_j n_j G_{js} \tau_{js} / \sum_k n_k G_{ks} \right) \quad (4.1.157)$$

donde j y k incluyen a todas las especies en solución y ca representa a lo solutos no disociados.

Dos parámetros binarios A_{ca} y B_{ca} , se definen para cada sal ca:

$$A_{ca} = G_{cs} \tau_{cs} + \frac{z}{z_a} G_{as} \tau_{as} \quad (4.1.158)$$

$$B_{ca} = G_{cs} + \frac{z_c}{z_a} G_{as} \quad (4.1.159)$$

Como una convención de asimetría para la contribución electrostática, el término NRTL debe ser normalizado al estado de referencia de

dilución infinita para los iones; para lo cual se utiliza la ecuación (4.1.115). Finalmente combinando las ecuaciones (4.1.157 a 159) y normalizando se obtiene

$$G^{ex, NRTL^*} / RT = \sum_{ca} n_{ca} \frac{(n_s G_{s,ca} \tau_{s,ca} + \sum_{ca'} n_{ca'} G_{ca',ca} \tau_{ca',ca})}{n_{ca} + n_s G_{s,ca} + \sum_{ca'} n_{ca'} G_{ca',ca}}$$

$$n_s \frac{[\sum_c n_c \sum_a z_a A_{ca} + (\sum_{ca} n_{ca} G_{ca',s} \tau_{ca',s}) (\sum_a n_a z_a)]}{[\sum_c n_c \sum_a z_a B_{ca} + (\sum_{ca} n_{ca} G_{ca,s} + n_s) (\sum_a n_a z_a)]} - \frac{\sum_c n_c (\sum_a z_a A_{ca})}{\sum_a n_a z_a}$$

(4.1.160)

En el caso de electrolitos fuertes, la ecuación (4.1.160) se reduce a una expresión involucrando dos parámetros binarios A_{ca} y B_{ca} para sistemas de sales simples, sin parámetros adicionales para mezclas de soluciones.

A partir de las ecuaciones (4.1.151), (4.1.153) y (4.1.160) se pueden calcular los coeficientes de actividad en la escala de fracción mol de acuerdo a la ecuación (4.1.121) y también el coeficiente osmótico de acuerdo a:

$$\phi = - \frac{1}{M_s \sum_i m_i} \ln(a_s')$$

(4.1.161)

En el caso de electrolitos fuertes en solución acuosa, la ecuación (4.1.122) conduce a las siguientes expresiones para los coeficientes de actividad en la escala de fracción mol:

$$\ln \gamma_a = \frac{\epsilon^2}{4\pi\epsilon_0 D_s kT} \left\{ - \frac{z_a^2 \kappa}{2(1+\alpha\kappa)} + \frac{\pi N}{V_i^2 (1-\gamma)^2} (r_a^3 v_i - \bar{v}_a \sum_j m_j r_j^3) \right\}$$

$$\begin{aligned}
& \times \sum_i (m_i z_i^2 / r_i) + \frac{z_a^2}{2r_a} \left(\frac{Ds}{D} - 1 \right) \left. \right\} + \frac{\bar{v}_a}{8\pi N a^3} \left\{ ak + \frac{ak}{1+ak} - 2 \ln(1+ak) \right\} \\
& + z_a \left\{ S_1 [S_2^2 + 2x_s S_2 S_3 - x_s S_3^2 (\sum_c x_c B_{ca})] / S_3 / (S_2 + x_s S_3) \right. \\
& \quad \left. - S_2 \sum_c x_c A_{ca} \right\} / S_3 / (S_2 + x_s S_3) \quad (4.1.162)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_c = & \frac{\epsilon^2}{4\pi\epsilon_0 D s k T} \left\{ -\frac{z_c^2 k}{2(1+ak)} + \frac{\pi N}{V_i^2 (1-Y)^2} (r_c^3 v_i - \bar{v}_c \sum_j m_j r_j^3) \right. \\
& \times \sum_i (m_i z_i^2 / r_i) + \frac{z_c^2}{2r_c} \left(\frac{Ds}{D} - 1 \right) \left. \right\} + \frac{\bar{v}_c}{8\pi N a^3} \left\{ ak + \frac{ak}{1+ak} - 2 \ln(1+ak) \right\} \\
& - \left\{ x_s S_1 (\sum_a x_a z_a B_{ca}) / (S_2 + x_s S_3) + S_2 (\sum_a x_a z_a A_{ca}) / S_3 \right\} / (S_2 + x_s S_3) \quad (4.1.163)
\end{aligned}$$

De estas ecuaciones, se pueden calcular los coeficientes de actividad ionica en la escala de molalidad, γ_i , de acuerdo a:

$$\gamma_{i,m} = \gamma_i / (1 + Ms \sum_i m_i) \quad (4.1.164)$$

Para el coeficiente osmótico se tiene la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}
\phi = & -\frac{1}{Ms \sum_i m_i} \left\{ \frac{\epsilon^2 M s l^3 k}{(4\pi\epsilon_0 D s k T \rho_s (ak))^3} \left[ak + \frac{ak}{1+ak} - 2 \ln(1+ak) \right] \right. \\
& \left. - \frac{3\epsilon^2 M s Y}{4k T V_i \rho_s (1-Y)^2} \sum_i \frac{(m_i r_i^2 / r_i)}{4\pi\epsilon_0 D s} + \frac{S_1 S_2}{(S_2 + x_s S_3)^2} + \ln x_s \right\} \quad (4.1.165)
\end{aligned}$$

$$\text{con } S_1 = \sum_c x_c \sum_a z_a Z_a A_{ca} \quad (4.1.166a)$$

$$S_2 = \sum_c x_c \sum_a z_a Z_a B_{ca} \quad (4.1.166b)$$

$$S_3 = \sum_a x_a Z_a \quad (4.1.166c)$$

Las fracciones molares se calculan a partir de las molalidades con:

$$x_s = 1 / (1 + M_s \sum_i m_i) \quad (4.1.167)$$

$$x_i = M_s m_i / (1 + M_s \sum_i m_i) \quad (4.1.168)$$

La Tabla (4.1.20) muestra los datos obtenidos del ajuste de datos de coeficientes osmóticos de soluciones acuosas de electrolitos a 25°C.

Comparación con los modelos de Pitzer (1973) y Chen (1982):

Los valores de los parámetros del modelo de Pitzer ($\beta^{(0)}$ y $\beta^{(1)}$) y del modelo en cuestión ($\tau_{ca,s}$, $\tau_{s,ca}$, A_{ca} , B_{ca}) se evaluaron mediante un análisis de mínimos cuadrados para la misma serie de datos, electrolitos acuosos fuertes a 25°C. Este análisis muestra ligeras diferencias de exactitud en la representación de los coeficientes osmóticos de sales 1-1. Para otros tipos de sales, la desviación de los valores calculados a partir de los valores experimentales es mayor, especialmente en el caso del modelo de Chen. En general el mejor ajuste se logra con el modelo de Pitzer.

Las figuras (4.1.19) y (4.1.20) ilustran, para el sistema H₂O-HCl, las diferentes contribuciones para el coeficiente osmótico derivadas a partir de los modelos de composición local. Es de notarse la tendencia opuesta de las contribuciones NRTL en cada figura. La contribución NRTL derivada a partir del modelo de Chen, es un término de repulsiones de corto alcance, lo cual es consistente con la estructura celular descrita en el modelo de Chen, en donde declara que los iones pueden estar en las cercanías inmediatas de los iones de signo

TABLA 4.1.20 RESULTADOS DEL AJUSTE DE DATOS DE COEFICIENTE OSMÓTICO DE ELECTROLITOS ACUOSOS A 25°C*

Sol. acuosa de sal	ν átomos	A_{os}	B_{os}	Desv. 100 σ_{ν}
NaCl	6	0.23016	3.05076	1.3
NaBr	4	0.67797	2.95247	0.7
NaI	3.5	0.02438	3.07738	0.6
NaF	1	1.12550	5.46681	0.02
KCl	4.8	2.05016	3.26647	0.1
KBr	5.5	2.79278	2.34475	0.1
KI	4.5	6.08256	1.02254	0.1
RbCl	5	2.16678	4.01936	0.3
RbBr	5	3.25119	3.10891	0.3
RbI	5	3.56893	3.50919	0.4
CsCl	6	2.63938	4.75717	0.8
NH ₄ Cl	6	3.99937	1.91302	0.3
NH ₄ NO ₃	6	7.13265	2.39371	0.6
AgNO ₃	6	9.04835	2.69254	0.9
NaN ₃	6	7.42037	1.95750	0.7
KNO ₃	3.5	7.12925	3.72890	0.6
LiCl	6	8.97235	2.18011	1.2*
LiBr	6	11.10510	2.16753	0.6*
LiI	3	34.50590	0.92233	1.2*
LiNO ₃	3.5	111.34534	0.26675	0.2*
NaOH	6	-0.70824	1.04936	0.9
KOH	6	-7.72454	0.86326	0.9
HCl	6	4.80594	1.75371	0.2*
HBr	3	3.45188	3.30907	0.4*
HI	3	2.86580	0.58223	0.7*
HNO ₃	3	31.22398	0.75900	0.3*
HClO ₄	6	11.09466	3.23158	0.8*
CaCl ₂	6	0.04106	261.36630	5.0
	2.5	0.26690	29.77520	1.1
CaBr ₂	6	-49.15650	0.29960	11.0
CaI ₂	2	0.30039	19.52169	1.7
MgCl ₂	5	0.79593	50.70170	1.6
MgBr ₂	5	0.43744	57.65170	3.0
MgI ₂	5	1.36670	42.52150	5.0
MgCl ₂	5	7.48032	3.55276	1.4*
MgBr ₂	5	7.17076	3.97271	1.1*
MgI ₂	5	7.57911	7.44962	1.6*
SrCl ₂	4	0.69452	18.52760	1.0
BaCl ₂	1.8	5.05275	4.15655	1.2
Pb(ClO ₄) ₂	6	18.71320	1.66744	1.5
Na ₂ SO ₄	4	18.11182	0.99301	1.2
(NH ₄) ₂ SO ₄	5	14.54094	1.22292	2.8
MgSO ₄	7	689.01706	0.14452	1.4
AlCl ₃	1.6	75.88620	1.71422	2.5
LaCl ₃	7	775.44700	0.06552	2.1
CrCl ₃	1.1	2565.46000	0.02763	2.5

*A partir de datos de Robinson y Stokes¹(1970).

†Resultados obtenidos utilizando valores de radio catiónico radio $(r_{Ca^{2+}}=0.15; r_{Mg^{2+}}=0.19; r_{Al^{3+}}=0.50)$

FIGURA 4.1.19 CONTRIBUCIONES DEL MODELO DE CHEN AL COEFICIENTE OSMOTICO PARA EL SISTEMA H₂O-HCl A 25°C

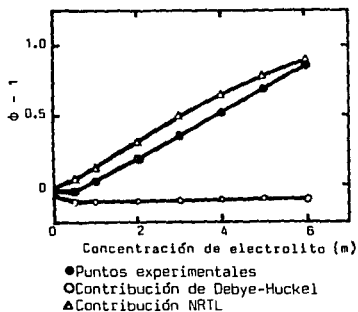
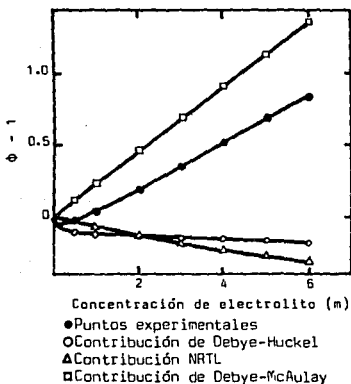


FIGURA 4.1.20 CONTRIBUCIONES DEL MODELO DE CRUZ MODIFICADO AL COEFICIENTE OSMOTICO PARA EL SISTEMA H₂O-HCl A 25°C



opuesto, tal que además de las interacciones ion-disolvente, la repulsión iónica es tomada en cuenta también. Por el contrario, el término utilizado por el modelo de Cruz modificado, se basa en la suposición de que los iones están rodeados principalmente por moléculas de disolvente. Aunque las interacciones de corto alcance están bajo esta contribución, se da mayor importancia a la hidratación iónica, a través de los parámetros ion-disolvente, por lo que el término resulta ser de atracción.

En general, el modelo de Cruz y Renon modificado presenta cierta dificultad en cuanto al tratamiento de datos. Los parámetros están fuertemente correlacionados, lo cual a menudo conduce a la incertidumbre. Al parecer es característica típica de los modelos de composición local. No obstante los tres modelos que aquí se comparan han tenido éxito en la representación de las propiedades de exceso utilizando varias contribuciones, las cuales algunas veces se compensan unas con otras. Esto proporciona cierta flexibilidad, aunque como se trata de ecuaciones simples, los efectos de las contribuciones se traslapan en forma empírica.

MODELO DE CHEN Y EVANS (1986)

El modelo más reciente presentado en este estudio es el de Chen, Britt y Evans en 1982, quienes proponen un modelo de composición local para representar la energía de Gibbs de exceso de soluciones de electrolitos con cualquier número de componentes, y cuyo propósito es examinar su comportamiento y eficiencia en aplicaciones industriales.

Chen y Evans en esta segunda etapa, confirman y generalizan las ecuaciones (4.1.130-168), anteriormente planteadas para electrólitos binarios para aplicarlas a disoluciones de cualquier número de electrólitos. En esta generalización no introducen nuevas suposiciones en virtud de que trabajan bajo las mismas bases y condiciones.

Adoptan el estado del componente puro como el estado de referencia para la energía de Gibbs de referencia de las moléculas y la mezcla homogéneamente hipotética, y una mezcla de electrólitos líquidos completamente disociados como el estado de referencia para los electrólitos. Las energías de Gibbs de referencia por mol son entonces:

$$g_c^r = z_c \sum_a (x_a g_{a,c}^r) / \sum_a x_a, \quad (4.1.169)$$

$$g_a^r = z_a \sum_c (x_c g_{c,a}^r) / \sum_c x_c, \quad (4.1.170)$$

$$g_s^r = g_{ss} \quad (4.1.171)$$

La expresión para la energía de Gibbs de exceso se deriva siguiendo el mismo procedimiento que para sistemas de electrólitos binarios, es decir

$$G^{ex,lc} = \sum_s x_s \frac{\sum_j x_j G_{js}^r}{\sum_k x_k G_{ks}^r} + \sum_c x_c \sum_a \frac{x_a \sum_j x_j G_{jc,a}^r}{\sum_a x_a \sum_k x_k G_{kc,a}^r} + \sum_a x_a \sum_c \frac{x_c \sum_j x_j G_{ja,c}^r}{\sum_c x_c \sum_k x_k G_{ka,c}^r} \quad (4.1.172)$$

Derivando apropiadamente esta ecuación se pueden obtener las expresiones para los coeficientes de actividad de todas las especies.

Para las especies moleculares está dada por

$$\begin{aligned} \ln y_s^{lc} = & \frac{\sum_k x_k G_{ks} \tau_{js}}{\sum_k x_k G_{ks}} + \sum_s' \frac{x_s' G_{ss'}}{\sum_k x_k G_{ks'}} \left[\tau_{ss'} - \frac{\sum_k x_k G_{ks'} \tau_{ks'}}{\sum_k x_k G_{ks'}} \right] \\ & + \sum_{c, a'} \frac{x_a' x_c G_{sc, a'c}}{\sum_{a''} x_{a''} \sum_k x_k G_{kc, a'c}} \left[\tau_{sc, a'c} - \frac{\sum_k x_k G_{kc, a'c} \tau_{kc, ac}}{\sum_k x_k G_{kc, a'c}} \right] \\ & + \sum_{a, c'} \frac{x_c' x_a G_{sa, c'a}}{\sum_{c''} x_{c''} \sum_k x_k G_{ka, c'a}} \left[\tau_{sa, c'a} - \frac{\sum_k x_k G_{ka, c'a} \tau_{ka, c'a}}{\sum_k x_k G_{ka, c'a}} \right] \quad (4.1.173) \end{aligned}$$

para los cationes

$$\begin{aligned} \frac{1}{z_c} \ln y_c^{lc} = & \sum_{a'} \frac{x_a' \sum_k x_k G_{kc, a'c} \tau_{kc, a'c}}{\sum_{a''} x_{a''} \sum_k x_k G_{kc, a'c}} + \sum_s \frac{x_s G_{cs}}{\sum_k x_k G_{ks}} \left[\tau_{cs} - \frac{\sum_k x_k G_{ks} \tau_{ks}}{\sum_k x_k G_{ks}} \right] \\ & + \sum_{a, c'} \frac{x_c' x_a G_{ca, c'a}}{\sum_{c''} x_{c''} \sum_k x_k G_{ka, c'a}} \left[\tau_{ca, c'a} - \frac{\sum_k x_k G_{ka, c'a} \tau_{ka, c'a}}{\sum_k x_k G_{ka, c'a}} \right] \quad (4.1.174) \end{aligned}$$

y para los aniones:

$$\begin{aligned} \frac{1}{z_a} \ln y_a^{lc} = & \sum_{c'} \frac{x_c' \sum_k x_k G_{ka, c'a} \tau_{ka, c'a}}{\sum_{c''} x_{c''} \sum_k x_k G_{ka, c'a}} + \sum_s \frac{x_s G_{as}}{\sum_k x_k G_{ks}} \left[\tau_{cs} - \frac{\sum_k x_k G_{ks} \tau_{ks}}{\sum_k x_k G_{ks}} \right] \\ & + \sum_{c, a'} \frac{x_c' x_a G_{ac, a'c}}{\sum_{a''} x_{a''} \sum_k x_k G_{kc, a'c}} \left[\tau_{ac, a'c} - \frac{\sum_k x_k G_{kc, a'c} \tau_{kc, a'c}}{\sum_k x_k G_{kc, a'c}} \right] \quad (4.1.175) \end{aligned}$$

Aplicando la suposición de electroneutralidad local y la suposición de interacción de dos cuerpos del concepto de composición local, se obtienen las siguientes relaciones:

$$G_{cs} = \sum_a x_a G_{ca,s} / \sum_a x_a, \quad (4.1.176)$$

$$G_{as} = \sum_c x_c G_{ca,s} / \sum_c x_c, \quad (4.1.177)$$

Una regla de mezclado molar promedio adoptada para los factores no aleatorios α es

$$\alpha_{cs} = \sum_a x_a \alpha_{ca,s} / \sum_a x_a, \quad (4.1.178)$$

$$\alpha_{as} = \sum_c x_c \alpha_{ca,s} / \sum_c x_c, \quad (4.1.179)$$

La variable τ_{is} se puede calcular a partir de G_{is} . Además las variables $\tau_{sa,ca}$ y $\tau_{sc,ac}$ se pueden obtener a partir de τ_{is} .

$$\tau_{sa,ca} = (g_{sa} - g_{ca}) / RT \quad (4.1.180a)$$

$$= (g_{sa} - g_{ss}) / RT + (g_{ss} - g_{aa}) / RT \quad (4.1.180b)$$

$$= \tau_{as} - \tau_{ca,s} + \tau_{s,ca} \quad (4.1.180c)$$

$$\text{y} \quad \tau_{sc,ac} = \tau_{cs} - \tau_{ca,s} + \tau_{s,ca} \quad (4.1.181)$$

Los factores no aleatorios; $\alpha_{ca,s}$, $\alpha_{ca,ca}$, $\alpha_{ca,c'a}$ y α_{ss} ; y los parámetros de energía: $\tau_{ca,s}$, $\tau_{s,ca}$, $\tau_{ca,ca}$, $\tau_{ca',ca}$, $\tau_{ca,c'a}$, $\tau_{c'a,ca}$, τ_{ss} , y $\tau_{s's}$ son los parámetros binarios ajustables para el modelo. En este trabajo, a menos que se indique otra cosa, todos los factores aleatorios se han fijado a 0.2.

$\tau_{ca,c'a}$ y $\tau_{c'a,ca}$ pueden correlacionarse con las siguientes relaciones:

$$\tau_{ca,c'a} = (g_{c'a} - g_{ca})/RT \quad (4.1.182a)$$

$$= -(g_{ca} - g_{c'a})/RT \quad (4.1.182b)$$

$$= -\tau_{c'a,ca} \quad (4.1.182c)$$

lo cual se debe a que se supone que g_{ca} y $g_{c'a}$ son cantidades de electrolitos puros, y en verdad se encontró que estas relaciones satisfacen varios sistemas de electrolitos examinados por Chen. Similarmente, $\tau_{ca,ca'}$ y $\tau_{ca',ca}$ se pueden correlacionar con

$$\tau_{ca,ca'} = \tau_{ca',ca} \quad (4.1.183)$$

Parámetros binarios:

Una ventaja de los modelos basados en el concepto de composición local es que los parámetros binarios de un sistema multicomponente y los parámetros binarios de sus sistemas binarios constituyentes son los mismos y no se requieren parámetros de orden superior. Por lo tanto, los parámetros binarios para los pares disolvente-sal de un sistema multicomponente se pueden obtener a partir de correlaciones de datos de sistemas binarios sal-disolvente. En la Tabla (4.1.21), muestran los parámetros de energía para 43 pares agua-sal. Como se puede observar en esta Tabla, el modelo da una representación exacta de las propiedades termodinámicas de electrolitos. Para algunos de los sistemas de electrolitos muestran valores de error relativamente altos, reflejan lo inadecuado de suponer disociación completa. Los datos de coeficiente osmótico y de actividad iónico medio son cantidades inherentes a la suposición de disociación completa.

TABLA 4.1.21 RESULTADOS DEL AJUSTE DE DATOS DE COEFICIENTE DÍSMOTICO DE ELECTROLITOS ACUOSOS A 25°C CON $\alpha = 0.2$

Sol. acuosa de sal	n máxima	$T_{ca,w}$	T_{ice}	Desv. 100 σ_0
NaCl	6	-4.5916	9.0234	1.2
NaBr	4	-4.6070	8.9289	0.6
NaI	3.5	-4.6720	9.9820	0.7
NaF	1	-3.7493	7.4322	0.0
NaNO ₃	6	-3.6151	7.2886	0.2
KCl	4.8	-4.1341	8.1354	0.2
K ₂ r	5.5	-4.1707	8.1699	0.3
KI	4.5	-4.1217	7.9408	0.2
LiCl	6	-5.1757	10.1242	2.4
LiNO ₃	3.5	-4.6136	8.7555	0.4
AgNO ₃	6	-3.1690	7.0619	0.7
KNO ₃	3.5	-3.2747	7.2728	0.6
RbCl	5	-4.1358	8.2053	0.2
RbBr	5	-4.0399	8.0151	0.2
RbI	5	-4.0916	8.1419	0.1
CsCl	6	-4.3726	8.4238	0.4
NH ₄ Cl	6	-4.0121	7.8599	0.1
NH ₄ NO ₃	6	-3.6132	6.8739	0.5
HCl	6	-5.2285	10.1728	1.9
HBr	3	-5.2194	9.9746	0.8
HI	3	-5.2039	9.7714	1.0
HNO ₃	3	-4.3663	8.7223	0.5
LiBr	6	-5.3628	10.5393	2.8
LiI	3	-5.0683	9.5925	1.5
HC1O ₄	6	-5.4365	10.7078	3.3
NaOH	6	-4.7893	9.4200	2.3
KOH	6	-5.0644	9.2928	1.5
CaCl ₂	6	-5.2549	0.5126	9.0
	2.5	-4.8618	9.3732	2.5
CaBr ₂	6	-5.4801	11.0038	13.0
CaI ₂	2	-5.1151	9.7214	2.4
MgCl ₂	5	-5.3583	10.6681	9.0
MgBr ₂	5	-5.5307	10.9725	9.0
MgI ₂	5	-5.7064	11.3459	11.0
SrCl ₂	4	-4.9537	9.7230	5.0
BaCl ₂	1.8	-4.2068	7.9145	1.2
Pb(ClO ₄) ₂	6	-4.1308	10.1330	7.0
Na ₂ SO ₄	4	-3.8760	7.9756	2.2
(NH ₄) ₂ SO ₄	5.5	-3.7871	7.7870	0.8
MgSO ₄	3	-4.1796	8.2533	5.0
AlCl ₃	1.8	-5.2306	10.0495	6.0
LaCl ₃	2	-4.5883	9.3370	5.0
CrCl ₃	1.2	-4.7759	8.7991	3.5

^ A partir de datos de Robinson ; Stokes¹ (1970).

Este modelo es aplicable a sistemas de electrolitos acuosos con rangos de concentración desde líquido molecular hasta sal fundida, considerando solamente parámetros binarios.

Los parámetros de energía aunque débiles, dependen fuertemente de la temperatura. Utilizando la siguiente función de temperatura, sugerida por Clark y Glew (1966), el modelo se ha utilizado satisfactoriamente para correlacionar la entalpía de exceso de mezclado y capacidad calorífica de mezclado (Tecnología Aspen 1984).

$$\tau = a + b\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta}\right) + c\left\{\left(\frac{\theta - T}{T}\right) + \ln\left(\frac{T}{\theta}\right)\right\} \quad (4.1.184)$$

Ya que los datos para sistemas binarios sal-sal no están disponibles, la forma de evaluarlos es solamente a través de correlación de datos de sistemas ternarios disolvente-sal₁-sal₂. Estos parámetros binarios sal sal tienen efecto significativo sobre la no idealidad de los sistemas binarios.

El efecto de los parámetros de energía sal-sal en el coeficiente osmótico del disolvente se ilustra en la Figura (4.1.21). El coeficiente osmótico de un sistema NaCl-LiCl-H₂O molalidad total constante es comparado a 2 molal con diferentes fracciones mol de LiCl en la mezcla de la sal. La curva A de la Figura (4.1.21) muestra la interpolación lineal del coeficiente osmótico del sistema NaCl-H₂O y del sistema LiCl-H₂O, el cual representa los resultados del tratamiento de Guggenheim de soluciones de mezclas de electrolitos con un ion común.

El efecto de los parámetros de energía sal-sal sobre los coeficientes

de actividad iónico medio se ilustra en la Figura (4.1.22). Los coeficientes de actividad iónico medios de un sistema molal total constante NaCl-KCl-H₂O (4 molal) están mostrados como funciones de la fracción mol de KCl en la mezcla de la sal. Las curvas A, B y C representan los coeficientes de actividad iónicos medios con $\tau_{\text{NaCl},\text{KCl}} = -\tau_{\text{KCl},\text{NaCl}} = 0, 0.5$ y 1 , respectivamente. Es notorio que todas las curvas son casi lineales y la predicción del modelo asemeja a la regla de Harned: el logaritmo del coeficiente de actividad iónico medio de un electrólito en una mezcla de una molalidad total constante es directamente proporcional a la molalidad del otro electrólito.

Hasta ahora, aquí se ha supuesto una disociación completa de electrólitos. La suposición de disociación completa no es una parte inherente del modelo, se ha introducido para simplificar el tratamiento de correlación de datos y esto resulta, casi siempre, cuando la reacción iónica entre varias especies se vuelve significativa, o la disociación está muy lejos de completarse. La suposición de disociación completa puede conducir a resultados insatisfactorios, como en el caso de los sistemas NaOH-H₂O, CaBr₂-H₂O y HCl-H₂O de la Tabla (4.1.21).

La consideración de un equilibrio iónico es esencial en la representación de datos de equilibrio líquido-vapor de ácidos fuertes acuosos con la estructura termodinámica molecular. Por ejemplo, el HCl molecular existe en una fase acuosa como un resultado de la disociación parcial del HCl.

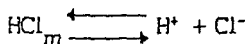


FIGURA 4.1.21 PREDICION DE COEFICIENTE OSMOTICO DE UN SISTEMA NaCl-LiCl-H₂O A 25°C

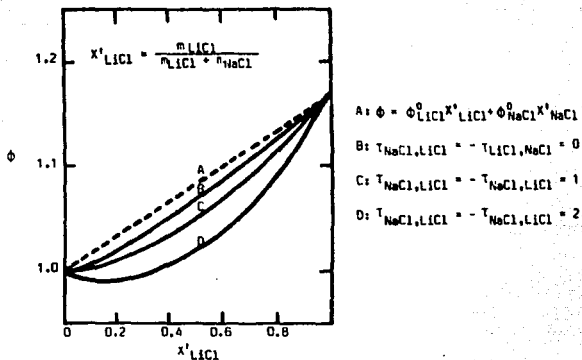
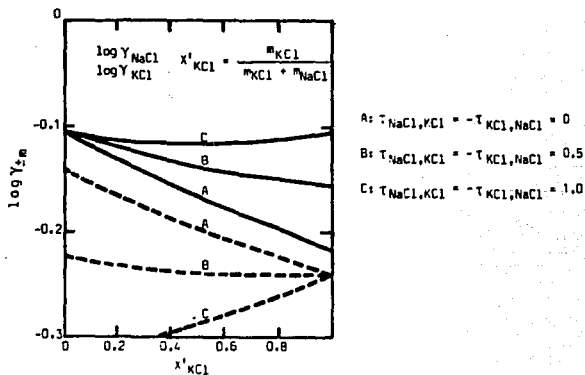


FIGURA 4.1.22 PREDICION DE COEFICIENTE DE ACTIVIDAD MEDIO IONICO DE UN SISTEMA NaCl-KCl-H₂O A 25 °C



Como se muestra en la Tabla (4.1.22), los datos del equilibrio líquido-vapor para el sistema HCl-H₂O estuvieron bien correlacionados ajustando los parámetros de energía del par HCl-H₂O y la constante de la ley de Henry del HCl_m en solución acuosa. Los otros parámetros se tomaron como cero y la concentración máxima del electrolito es de 42% en peso del HCl.

Aplicaciones industriales

El modelo NRTL de electrolitos proporciona una estructura general con la cual los datos experimentales de sistemas de electrolitos industriales se pueden representar satisfactoriamente con solo dos parámetros binarios. Se ha utilizado con bastante éxito como modelo en muchos sistemas de electrolitos importantes industrialmente tales como: el sistema de remoción de carbonato, el sistema agotador de agua ácida, el sistema de desulfuración de gas, etc.

Concluyendo, los modelos de composición local que se han presentado, establecen el rango de aplicación más amplio, lo cual los pone en ventaja respecto a los modelos anteriores. Los cuatro modelos propuestos pueden ser aplicados a sistemas binarios, sin embargo, el último modelo propuesto por Chen puede ser aplicado además, a sistemas con cualquier número de componentes. El modelo de Cruz es propuesto también con la posibilidad de extenderse a sistemas multicomponentes, aunque en el presente análisis no se contempla aún tal desarrollo. Dadas las situaciones que tanto el modelo de Cruz como el de Chen pretenden cubrir, este último parece ser el más ambicioso.

TABLA 4.1.22 RESULTADOS DEL AJUSTE DE DATOS PARA EL EQUILIBRIO
 LIQUIDO-VAPOR DE SOLUCIONES ACUOSAS DE HCl^a

T(K)	T_{HCl,H_2O}	$T_{H_2O,HCl}$	$\ln H_{HCl,g}$	Desv. σ_p^*
273.15	-32.268	65.694	15.322	0.010
293.15	-32.681	64.568	15.352	0.017
298.15	-32.784	64.278	15.363	0.014
313.15	-32.604	63.036	15.934	0.012
333.15	-33.130	62.235	15.957	0.017
353.15	-34.861	62.610	15.214	0.016
373.15	-34.968	61.538	15.706	0.057

^aA partir de datos de Perry y Chilton (1973).

* $\sigma_{HCl,H_2O} = 0.03$, $\sigma_{H_2O,HCl} = -3.8$.

En general, la estructuración de la ecuación de energía de Gibbs de exceso que cada modelo propone es similar y se encuentra bien fundamentada, por lo que la recomendación de alguno de ellos está en función de la información necesaria y disponible para algún sistema en particular.

NOMENCLATURA

A_ϕ	parámetro de Debye-Hückel.
a^+	distancia entre iones de signos opuestos.
a_{AB}^0	actividad verdadera del electrolito AB no disociado.
a_s^0	actividad verdadera del disolvente.
b	parámetro de aproximación de la ecuación de Pitzer-Debye-
C_{ki}	parámetro NRTL, $C_{ki} = g_{ki} - g_{ii}$, J/gmol.
C_{AB}^0	molaridad estequiométrica del electrolito AB, gmol/l.
D	constante dieléctrica macroscópica de la solución.
D_s	constante dieléctrica del disolvente líquido puro.
f_j	fugacidad de la especie j , N/m ² .
G^{ex}	energía de Gibbs de exceso total en escala de fracción mol, J.
G_{ki}	parámetro NRTL.
g_i	energía de Gibbs por mol residual de celda de i central.
g_{ji}, g_{ii}	parámetros de interacción entre los componentes j - i e i - i .
I	fuerza iónica, gmol/l.
I'	fuerza iónica utilizada en el modelo de Cruz modificado.
I_x	fuerza iónica en escala de fracción mol.
$K(T)$	constante de equilibrio de disociación.
k	constante de Boltzman 1.380541×10^{-23} J/K (molécula).
M	peso molecular, g/gmol.
M_s	peso molecular del disolvente, g/gmol.
m_i^0	molalidad estequiométrica de la especie j , gmol/Kg disolv.
N	número de Avogadro 6.02252×10^{23} moléculas/gmol.
n_j	número de moles de j en el volumen total V .
n^0	número inicial de moles.

P	presión, N/m ² .
R	constante de los gases, 8.3143 J/K-gmol.
r_i^*	radio de la cavidad iónica saturada alrededor del ion i , cm.
r_i	radio iónico.
r_i^P, r_i^N	radios iónicos de Pauling y de Nightengale, cm.
T	temperatura absoluta, K.
V	volumen total del sistema, cm ³ .
V_i	volumen de la solución por Kg de disolvente, m ³ .
v_i^c	volumen molar de la cavidad saturada alrededor de los iones, i cm ³ /gmol.
v_j^0	volumen molar del componente j puro, cm ³ /gmol.
\bar{v}_j	volumen molar parcial del componente j , cm ³ /gmol.
x_{ji}	fracción mol local efectiva de la especie j alrededor de i en los modelos de Chen.
x_j^a	fracción mol aparente de la especie j en la fase líquida, $n_j^0 / \sum_i n_i^0$.
x_j	fracción mol en la fase líquida verdadera de la especie j , iónica o molecular, $n_j / \sum_i n_i$.
y_j	fracción mol de la especie j en la fase vapor.
Z_{ki}	parámetro NRTL, J/gmol.
z_j	valor absoluto de la carga iónica de la especie j .
z_+, z_-	carga y signo de la carga de los iones.
α	coeficiente de disociación.
α_{ki}	parámetros NRTL de aleatoriedad.
γ	coeficiente de actividad.
Δ_D	parámetro de no idealidad dieléctrica.

δ, δ_i	depressiones de Hasted, l/gmol.
ϵ_0	permitividad eléctrica de espacio libre, 8.854×10^{-12} F/m.
e	carga del electrón, 4.80298×10^{-10} ues-cgs.
κ	longitud inversa de Debye, cm^{-1} .
μ	potencial químico, J/gmol.
ν_+, ν_-	números estequiométricos de iones en la ecuación de disociación, $\nu = \nu_+ + \nu_-$.
τ_{ki}	parámetros NRTL de interacción binaria.
ρ_s	densidad del disolvente puro, Kg/m^3 .
Φ_j	coeficiente de fugacidad de la especie j .
ω_j	fracción de volumen aparente de j en la fase líquida, $\omega_{AB} = n^0_{AB} v^0_{AB} / V$.
ω_c	fracción volumétrica de las cavidades saturadas dielectricamente.

superíndices

*	se refiere al estado de dilución infinita, o que la expresión es asimétrica.
a	aparente.
l	se refiere a la fase líquida.
r	se refiere al estado de referencia.
s	saturado.
v	se refiere a la fase vapor.

subíndices

- AB se refiere a un electrólito AB.
a se refiere al anión de un electrólito ca.
c se refiere al catión de un electrólito ca.
i, j, k, .. se refiere a las especies presentes en una solución.
m se refiere a la escala de molalidad.
s se refiere al disolvente.
w se refiere al agua.
± medio iónico.

4.2. PROPIEDADES DE MEZCLADO

Una de las metas de la investigación de las propiedades de mezclado de soluciones de electrolitos, es la predicción de propiedades a partir de tan pocas mediciones como sea posible. Este es el caso del calor de mezclado por ejemplo, que tiene como objetivo desarrollar y mejorar los métodos para la estimación de coeficientes de actividad de las soluciones de electrolitos. Este tipo de propiedades fundamenta su estudio en reglas aproximadas o reglas de mezclado.

Las propiedades que aquí se presentan son el calor de mezclado y el calor de dilución

CALOR DE MEZCLADO

El calor de mezclado es posible definirlo como el cambio de entalpía (ΔH_m) que tiene lugar cuando se mezclan dos o más sustancias para formar un gas o una solución líquida. Comúnmente se dice que se absorbe o se desprende calor durante el mezclado.

Para el estudio del calor de mezclado de las soluciones electrolíticas se presenta el análisis de los siguientes casos de mezclado:

Calor de mezclado de soluciones de electrolitos 1-1

La determinación de los calores de mezclado de soluciones de electrolitos con tipo de carga 1-1, la realizaron Wu, Smith y Young (1965), confirmando además, la regla de Young.

Se consideraron cuatro soluciones acuosas de electrólitos, las cuales están indicadas en las esquinas del cuadrado de la Figura (4.2.1). Si 0.5 moles de LiCl se mezclan con 0.5 moles de LiBr (cada una en una solución 1m a 25°C), el calor absorbido son 0.81 cal/mol de electrólito, como se indica en el lado izquierdo del cuadrado. El mezclado de 0.5 moles de LiCl y 0.5 moles de NaCl está acompañado por la absorción de 21.25 cal/mol, y lo mismo indican los valores de las otras dos caras del cuadrado para la mezcla de las soluciones correspondientes.

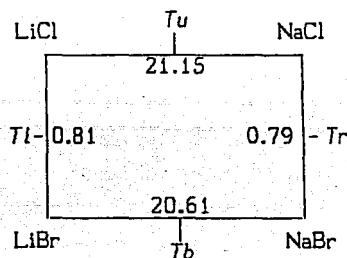
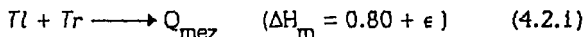


Figura.4.2.1 Calores de mezclado de cuatro pares de electrólitos.

T_u representa a la mitad de la solución ternaria producida por el mezclado de las soluciones de LiCl y NaCl. Esta contiene 0.25 moles de Li^+ , 0.25 moles de Na^+ , 0.5 moles de Cl^- y 500 g de agua; por lo cual se representa, en la Figura (4.2.1), a la mitad del lado superior del cuadrado. De igual forma, T_b , en el lado inferior del cuadrado

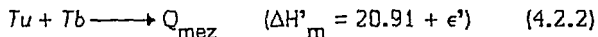
representa una mitad de la solución formada por la mezcla de las soluciones de LiBr y NaBr. Esta solución contiene 0.25 moles de Li^+ , 0.25 moles de Na^+ , 0.5 moles de Br^- y 500 g de agua. El hecho de que el calor de mezclado de los iones Cl^- y Br^- en presencia de Li^+ (0.81 cal/mol) difiera muy poco del calor de mezclado de esos aniones en presencia de Na^+ (0.79 cal/mol), sugiera que el calor de mezclado de los iones Cl^- y Br^- en presencia de una mezcla equimolar Li^+ y Na^+ debe ser ~ 0.8 , la media de 0.81 y 0.79.

Denotando la diferencia entre la actual ΔH_m y 0.8 por ϵ , se tiene



donde Q_{mez} designa a una solución conteniendo cantidades iguales de los cuatro iones (es decir, cantidades iguales de los cuatro electrólitos) en una solución acuosa de fuerza iónica igual a 1. Lo que ahora se ha formado con los cuatro electrólitos y el agua se puede considerar como una mezcla quintuple.

Por otra parte el calor de mezclado de los iones Li^+ y Na^+ en presencia de Cl^- (21.15 cal/mol) difiere también muy poco del calor de mezclado de los iones Li^+ y Na^+ en presencia de Br^- (20.67 cal/mol). Es probable, por lo tanto, que el calor de Li^+ y Na^+ en presencia de una mezcla equimolar de Cl^- y Br^- se aproximaría a 20.91, la media de 21.15 y 20.67 cal/mol. Definiendo entonces a ϵ' se tiene



Las mezclas quintuples que se han producido en los dos procesos son idénticas. Los dos procesos tienen los mismos pasos en los dos caminos, cada uno de los cuales comienza con 0.25 moles de cada uno

de los cuatro electrolitos y finalizan en una solución quíntuple. Las cantidades de calor absorbido a lo largo de los dos caminos necesariamente son iguales. De aquí que

$$\frac{1}{2}(21.15 + 20.67) + 0.80 + \epsilon = \frac{1}{2}(0.81 + 0.79) + 20.91 + \epsilon' \quad (4.2.3)$$

De acuerdo a esto $\epsilon = \epsilon'$. La magnitud de ϵ para cada serie de cuatro electrolitos puede determinarse experimentalmente. El método más directo puede ser la medición calorimétrica de los calores absorbidos ya sea de la mezcla de T_u y T_b o la mezcla de T_r y T_l , sustituyendo el incremento de entalpía observado ΔH_m en la ecuación (4.2.1), o $\Delta H_m'$ en la ecuación (4.2.2).

Hay un tercer camino por el cual la misma solución quíntuple se puede obtener a partir de una serie idéntica de cuatro soluciones iniciales. El mezclado de 0.5 moles de LiBr y 0.5 moles de NaCl produce la misma solución quíntuple producida en los procesos 1 y 2. De forma semejante el calor de mezclado de 0.5 moles de LiCl y 0.5 moles de NaBr producen la misma solución. Estas dos mezclas se representan por las diagonales del cuadrado de la Figura (4.2.1). Para distinguir tales mezclas de las mezclas de ion común, se referirá a ellas como las mezclas en cruz. Así, el tercer camino mencionado es un medio de la suma de las dos mezclas en cruz. Por lo tanto, un medio de la suma de los dos calores de las dos mezclas en cruz, debe ser igual a cada una de las sumas indicadas en la ecuación (4.2.3). Cada una de estas sumas puede ser descrita como ϵ , más un medio de la suma de los cuatro calores de mezclas de ion común mostradas a los lados respectivos del cuadrado, la cual se representa por $\sum \square$. La suma de los dos calores de mezclas en cruz serán representados por $\sum \times$. De

aquí se tiene

$$\frac{1}{2}\sum \square + \epsilon = \frac{1}{2}\sum \times \quad (4.2.4)$$

ya que ϵ a menudo es muy pequeño nos conduce a

$$\frac{1}{2}\sum \square \approx \frac{1}{2}\sum \times \quad (4.2.5)$$

esta ecuación es la que se ha denominado como la regla de Cruz-Cuadrado.

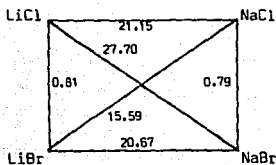
Regla de Cruz-Cuadrado:

En el diagrama superior de la Figura (4.2.2) están los valores de ΔH_m a $x_3=0.5$, para las seis mezclas posibles de los cuatro electrolitos representados en las esquinas del cuadrado de la Figura (4.2.1). Es de notarse que $\frac{1}{2}\sum \square$ es 21.71 cal y $\frac{1}{2}\sum \times$ es 21.645 cal, por lo que la diferencia ϵ es -0.065 cal.

En la figura (4.2.2) están cuatro diagramas que ilustran la operación de la regla de cruz-cuadrado. Para los tres primeros sistemas, ϵ es sorprendentemente pequeño, quizá más que la incertidumbre experimental.

La desviación del cuarto sistema es considerablemente más grande. Esto se debe probablemente a interacciones especiales, y relativamente grandes, entre los iones alcalimetálicos y el ion nitrato. También es posible que se deba a error experimental.

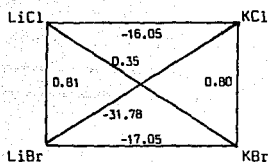
FIGURA 4.2.2 COMPARACION DE CALORES DE MEZCLAS EN CRUZ
CON CALORES DE MEZCLAS CON ION COMUN A $x_3 = 0.5$ (cal/mol)



$$1/2 \Sigma X = 21.645$$

$$1/2 \Sigma D = 21.71$$

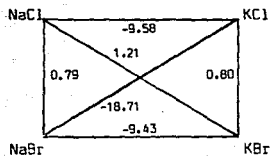
$$\epsilon = -0.065$$



$$1/2 \Sigma X = -15.715$$

$$1/2 \Sigma D = -15.745$$

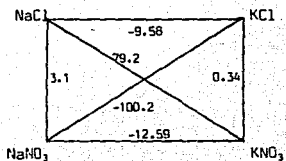
$$\epsilon = 0.03$$



$$1/2 \Sigma X = -8.75$$

$$1/2 \Sigma D = -8.71$$

$$\epsilon = -0.04$$



$$1/2 \Sigma X = -10.5$$

$$1/2 \Sigma D = -9.4$$

$$\epsilon = -1.1$$

Calor de mezclado de soluciones de electrólitos que contienen un ion común

El estudio de este tipo de soluciones de electrólitos también lo realizaron Wu, Smith y Young, y aunque en la sección anterior de electrólitos 1-1 se consideraron también las soluciones con ion común ahora se presenta un tratamiento diferente para la determinación de calores de mezclado.

Wu, Smith y Young (1965) midieron los calores de mezclado de 24 pares de soluciones acuosas 1m a 25°C conteniendo un ion común, lo cual les permitió establecer las ecuaciones que predicen los calores de mezclado de estas soluciones. Consideraron como antecedente el hecho de que en dos soluciones acuosas de dos electrólitos fuertes que se mezclan, tienen cambios en el volumen y en la entalpía del sistema muy pequeños o definitivamente cero, siempre y cuando las dos soluciones que se mezclan y la tercera que se produce, sean de la misma fuerza iónica y además, que ésta no sea tan grande.

El cambio en el volumen de exceso o en la entalpía de exceso durante el mezclado es el incremento en el volumen total o en la entalpía total, denotándose como ΔV_m y ΔH_m respectivamente. Para mezclas de electrólitos a fuerza iónica constante con tipo de carga 1-1, ΔH_m y ΔV_m se pueden representar por simples ecuaciones de series de potencias. Para ΔH_m se tiene

$$\Delta H_m / x_2 x_3 = a + b x_3 + \dots \quad (4.2.6)$$

función explícita de las fracciones mol de soluto x_2 y x_3 . Así x_3 representa la fracción mol $n_3 / (n_2 + n_3)$ de uno de los solutos, n_2 y n_3 ,

etc., son los números de moles de los solutos respectivos. Los símbolos a , b , etc., denotan constantes empíricas.

Una ecuación alternativa es

$$\Delta H_m / x_2 x_3 = \alpha + \beta(x_2 - x_3) + \dots \quad (4.2.7)$$

la cual ofrece la ventaja de que la primera constante empírica, α , se relaciona en forma simple a una característica geométrica de la curva que representa la ecuación; esto es cuatro veces la ordenada a $x_2=0.5=x_3$.

Electrólitos 1-1:

Las constantes de la ecuación (4.2.7) para los 24 pares de electrólitos 1-1 se muestran en la Tabla (4.2.1). La columna cinco lista los valores de $\alpha/4$ que es ΔH_m a $x_2=0.5$; la última columna muestra la abscisa de cada ΔH_m máximo o mínimo, x_3 denota la fracción mol del soluto de los electrólitos de mayor peso molecular.

Con los datos de esta tabla se pueden determinar las constantes para la ecuación (4.2.6) de acuerdo a

$$a = \alpha + \beta \quad (4.2.8)$$

$$b = -2\beta \quad (4.2.9)$$

Mezclas de NaCl-Na₂SO₄:

Dado que también se midieron los cambios de entalpía de mezclas de NaCl-Na₂SO₄, a fuerza iónica igual a 1, se derivaron ecuaciones para obtener el calor de mezclado. La ecuación (4.2.10) muestra la relación de calor absorbido en calorías por unidad de fuerza iónica,

I.ii.

$$\Delta H_{\text{m}}/y_2 y_3 = -27.1 + 3.0(y_2 - y_3) \text{ cal/lu} \quad (4.2.10)$$

donde la fracción de fuerza iónica, y_3 , se define como

$$y_3 = 3n_3/(n_2 + 3n_3) \quad (4.2.11)$$

La ecuación (4.2.12) es la relación de calor absorbido en calorías por equivalente

$$\Delta H_{\text{m}}/y_2^2 y_3^2 = -33.2 - 3.1(y_2^2 - y_3^2) \quad (4.2.12)$$

donde la fracción de equivalente, y_3^2 , (o fracción de normalidad) se define como

$$y_3^2 = 2n_3/(n_2 + 2n_3) \quad (4.2.13)$$

Para ilustrar la aplicación de estas ecuaciones se escogió la siguiente mezcla: 0.2 moles de NaCl (1m) y 0.1 moles de Na_2SO_4 ($\frac{1}{2}$ m). En esta solución ternaria hay 500g de agua y 0.3 moles de NaCl. Sustituyendo en las ecuaciones (4.2.11) y (4.2.13) pero en función del soluto 2, NaCl, se obtiene la fracción de fuerza iónica, y_2 , con un valor de 0.4; y la fracción de equivalentes, y_2^2 , con un valor de 0.5.

$$y_2 = n_2/(n_2 + 3n_3) = 0.2/(0.2 + 3(0.1)) = 0.4$$

$$y_2^2 = n_2/(n_2 + 2n_3) = 0.2/(0.2 + 2(0.1)) = 0.5$$

Para el soluto 3, Na_2SO_4 , cuya fracción mol es de 0.333, su fracción de fuerza iónica, y_3 , es 0.6, y su fracción de equivalente, y_3^2 , es 0.5 (sustituyendo en las mismas ecuaciones)

$$y_3 = 3(0.1)/(0.2 + 3(0.1)) = 0.6$$

$$y_3^2 = 2(0.1)/(0.2 + 2(0.1)) = 0.5$$

Sustituyendo en las ecuaciones (4.2.10) y (4.2.12) los valores

correspondientes se obtiene

$$\Delta H_m = -6.6 \text{ cal/I.u.}$$

$$\Delta H_m = -8.3 \text{ cal/Equiv}$$

Regla del ion común:

Según los estudios de Young, Wu y Krawetz (1957) el calor de mezclado del Cl^- y Br^- es casi siempre el mismo, si es que el mezclado se hace en presencia de Li^+ , Na^+ o K^+ . Esto es importante ya que sugiere que las interacciones entre un par del mismo signo de carga son relativamente poco afectados por un ion común, como puede observarse en la Tabla (4.2.2).

Diferencia H^+ ; Li^+ :

El calor de mezclado de varios electrólitos al mezclarse, tal como el HCl o LiCl, tienen una diferencia muy regular entre ellos, pues varían de 11.4 a 14.6 cal/mol. Por ejemplo, el calor de mezclado del HCl con el NaCl a $x_3=0.5$ es 32.52 cal/mol, y para la mezcla LiCl-NaCl el calor de mezclado es 21.15 cal/mol. La Figura (4.2.3) muestra esta variación para cinco electrólitos.

Dependencia con la temperatura

Otro estudio para la determinación de los calores de mezclado de electrólitos acuosos con un ion común, lo realizaron Anderson y Linda Petree (1969), con el fin de determinar la dependencia del calor de mezclado con la temperatura. El ion común considerado es específicamente el anión, y su trabajo está apoyado en las

TABLA 4.2.1 CALORES DE MEZCLADO DE ELECTROLITOS
1-1 CON ION COMUN
(I=1.0, T=25°C, ΔHm=cal/mol)

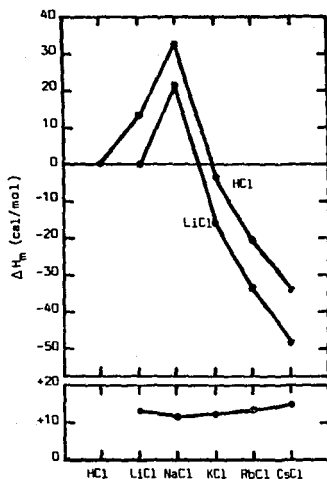
Electrolitos	No. de puntos	α	β	Hm a x ₂ =0.5
Pares con aniones comunes				
HCl-LiCl	2	52.0	-2.8	13.01
HCl-NaCl	4	130.1	13.3	32.52
HCl-KCl	10	-15.0	1.7	-3.74
HCl-RbCl	2	-82.2	-1.5	-20.55
HCl-CsCl	10	-136.0	-15.9	-34.01
LiCl-NaCl	12	84.6	6.6	21.15
LiCl-KCl	4	-64.2	-3.0	-16.05
LiCl-RbCl	2	-135.3	-10.6	-33.83
LiCl-CsCl	2	-194.6	-8.9	-48.65
NaCl-KCl	12	-38.3	0.5	-9.58
NaCl-RbCl	2	-49.5	3.3	-12.36
NaCl-CsCl	2	-34.8	-0.2	-8.69
KCl-RbCl	2	9.6	1.2	2.40
KCl-CsCl	2	6.4	-0.1	1.59
RbCl-CsCl	3	1.5	0.3	0.38
LiBr-NaBr	2	82.7	7.5	20.67
LiBr-KBr	2	-68.2	0.4	-17.05
NaBr-KBr	2	-37.7	1.0	-9.43
NaNO ₃ -KNO ₃	2	-50.3	-1.7	-12.57
Pares con cationes comunes				
LiCl-LiBr	2	3.2	0.1	0.81
NaCl-NaBr	2	3.2	-0.1	0.79
KCl-KBr	2	3.2	1.0	0.80
NaCl-NaNO ₃	2	12.4	1.4	3.10
KCl-KNO ₃		1.4	0.6	0.34

TABLA 4.2.2 EFECTO SOBRE EL CALOR DE MEZCLADO POR LA VARIACION DE UN ION COMUN
(I=1.0, T=25°C, ΔHm=cal/mol)

Heteroiones	Ion comun	ΔHm a x ₂ =0.5
Aniones comunes		
Li ⁺ - Na ⁺	Cl ⁻	21.15
Li ⁺ - Na ⁺	Br ⁻	20.67
Li ⁺ - K ⁺	Cl ⁻	-16.05
Li ⁺ - K ⁺	Br ⁻	-17.05
Na ⁺ - K ⁺	Cl ⁻	-9.58
Na ⁺ - K ⁺	Br ⁻	-9.43
Na ⁺ - K ⁺	NO ₃ ⁻	-12.57
Cationes comunes		
Cl ⁻ - Br ⁻	Li ⁺	0.81
Cl ⁻ - Br ⁻	Na ⁺	0.79
Cl ⁻ - Br ⁻	K ⁺	0.80
Cl ⁻ - NO ₃ ⁻	Na ⁺	3.10
Cl ⁻ - NO ₃ ⁻	K ⁺	0.34

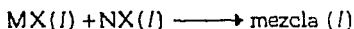
FIGURA 4.2.3 CALOR DE MEZCLADO DE CLORUROS A 25 °C ($I = 1.0$,
 $x_3 = 0.5$)

Línea superior: calor de mezclado de HCl con cloruros alcalimetálicos
 Línea media: calor de mezclado de LiCl con cloruros alcalimetálicos
 Línea inferior: ordenadas de la línea superior (para HCl) menos
 las ordenadas de la línea media (para LiCl)



investigaciones de Wood y Smith (1965).

En la mezcla de dos soluciones acuosas a fuerza iónica constante, I , de acuerdo a



se tiene la ventaja de cancelar los efectos debidos a la atmosfera iónica. Además, en la presencia del anión común, X , se cancela el efecto debido a las interacciones de pares cargados opuestamente, así que uno solo observa el fenómeno debido a las interacciones de pares con carga semejante y de orden superior. Por otra parte el trabajo de Young, Wu y Krawetz (1957) en el que se dice que para mezclas con ion común, el signo del calor de mezclado puede predecirse clasificando los iones en dos grupos: cuando los iones de clasificación semejante se mezclan, el calor de mezclado es endotérmico; y cuando los iones de clasificación no semejante se mezclan, el calor de mezclado es exotérmico. Anderson y Wood (1967) afirman que tal clasificación se basa en relaciones estructurales ion-agua, donde un ion se clasifica ya sea como constructor de estructura o como destructor de estructura.

Ahora bien, Anderson y Petree tratan de obtener información más específica acerca de la naturaleza de las interacciones soluto-disolvente, pues hasta ahora se encuentran discrepancias en cuanto a la naturaleza de las interacciones iónicas específicas. Hay quienes defienden el principio de interacción iónica específica de Brønsted, como Scatchard (1961); y hay quienes lo refutan como Friedman (1960), Wood y Smith (1965). Anderson y Petree parten del hecho de que si la estructura del agua es fuertemente dependiente de la

temperatura, la dependencia del calor de mezclado con ésta deberá aclarar en mucho, el papel que tiene el agua en la determinación de la naturaleza de las interacciones iónicas.

Para la experimentación utilizaron cinco soluciones regulares aproximadamente 5m de NaCl, LiCl, KCl, HCl, y $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ a temperaturas de 40, 60 y 80°C.

Los valores de calor de mezclado experimentales se ajustaron por mínimos cuadrados a la ecuación

$$\Delta H_m = RT^2 y(1-y) [h_0 + (1+2y)h_1] \quad (4.2.14)$$

donde ΔH_m está dado en cal/Kg de disolvente, I es la fuerza iónica total molal, y es la fracción mol del componente que tiene el peso molecular más grande, h_0 es la magnitud de la interacción y h_1 es la medida de la asimetría de la relación cuadrática con respecto a la fracción mol. Estos parámetros se encuentran en la Tabla (4.2.3), observándose que RTh_1 es muy pequeño comparado con RTh_0 .

Este tipo de mezclas ya ha sido estudiado a 25°C, observándose que en el rango de concentración 0.1-1.0m, la magnitud de la desviación del término RTh_1 es muy pequeña. De igual forma en este trabajo los resultados indican que aquellas interacciones que contribuyen a dicha desviación no aumentan de manera importante con la temperatura. Esto significa que las interacciones triples involucrando interacciones de iones cargados semejantemente o interacciones de orden superior, no ganan importancia con temperaturas altas. Luego entonces ya que los calores de mezclado no cambian dramáticamente con la temperatura, las interacciones solamente cambian en grado y no en

tipo.

Estructura soluto-disolvente:

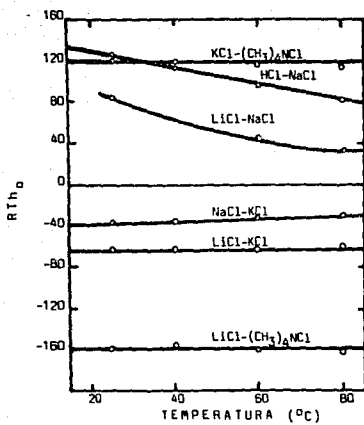
La dependencia con la temperatura de los calores de mezclado se observa en la Figura (4.2.4). Para tres de las mezclas ($\text{LiCl-KCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl}-(\text{CH}_3)_4\text{NCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl}-(\text{CH}_3)_4\text{NCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$) los calores de mezclado son constantes dentro del error experimental, lo que significa que cada una de las energías libres de exceso de mezclado para estos tres sistemas son una función lineal simple de la temperatura, y que se puede representar como

$$\Delta G_m^e(t_2) = \Delta G_m^e(t_1) - \Delta S_m^e(t_1)\Delta T \quad (4.2.15)$$

lo cual sugiere que las interacciones estructurales agua-soluto o de mezclado son independientes de la temperatura para tales sistemas, indicando que las energías de interacción son mayores que la energía térmica disponible. Las tres mezclas involucran iones muy diferentes, el Li^+ es un ion pequeño constructor de estructura, el K^+ es un ion de tamaño medio destructor de estructura, y el $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ es un ion grande destructor de estructura. De acuerdo a estas diferencias, no es lógico pensar que la falta de dependencia del calor de mezclado con la temperatura sea accidental.

Se han hecho interpretaciones de los calores de mezclado de soluciones de electrólitos a 25°C haciendo uso del modelo constructor de estructura y destructor de estructura de Frank-Evans-Wu (1957) para iones en agua. Este modelo supone que los iones están inmediatamente rodeados por una región de estructura hecha (agua fuertemente asociada con el ion, es decir, la primera esfera de

FIGURA 4.2.4 PARAMETROS DE CALOR DE MEZCLADO



hidratación), seguida por una región de agua de estructura rota, que esta entre el agua de estructura hecha alrededor del ion y el agua en si.

Con base en este modelo se pueden explicar los resultados obtenidos por Anderson y Petree, si se supone que las interacciones específicas observadas en el mezclado involucran interacciones ion-disolvente en la primera región de hidratación, suponiendo además insensibilidad de esta primera esfera de hidratación a la temperatura. Sin embargo, se ha reconocido que la estructura de un volumen dado de agua es sensible a la temperatura. Por ejemplo, Bonner y Woolsey (1968) han estimado que la cantidad de agua desestructurada (monómero del agua) se incrementa en ~50% en el rango de temperaturas de 25 a 80°C.

La razón para sugerir que las interacciones probablemente ocurren en la interfase entre las regiones de estructura hecha y estructura rota, se basan en los resultados de las mezclas de HCl-NaCl-H₂O, LiCl-NaCl-H₂O y NaCl-KCl-H₂O, ya que éstas muestran una dependencia con la temperatura fuera del error experimental, tal y como se aprecia en la Figura (4.2.4). En dos de los sistemas la dependencia es grande, aunque no parece haber tendencia de ir a cero dentro de un rango razonable de temperaturas. Las tres mezclas contienen el ion Na⁺, el cual se ha considerado como un ion indefinido en cuanto al esquema de clasificación: constructor de estructura o destructor de estructura. Es posible que la interfase entre la región de estructura hecha y de estructura rota esté menos definida y susceptible a los cambios de temperatura, lo que puede ser reflejado en los calores de mezclado.

Calores de mezclado de soluciones acuosas de electrólitos: haluros de alcalinotérreos.

Sobre este tipo de electrólitos Wood y Anderson (1966) midieron los calores de mezclado en un rango de concentración de 0.1m a 2.0m a fuerza iónica constante y a 25°C.

En este trabajo se tomó en cuenta el trabajo de Young (1957-1965), a fin de probar la generalidad de las conclusiones que se extrajeron de los estudios de electrólitos 1-1; pero ahora en soluciones de electrólitos de haluros de tierras raras considerando la teoría de mezclas de electrólitos de Friedman.

Los datos obtenidos en forma experimental se ajustaron a la ecuación

$$\Delta H_m = RT^2x(1-x) [h_0 + (1-2x)h_1] \quad (4.2.16)$$

donde x es la fracción mol de la sal con el mayor peso molecular. Los resultados se muestran en la Tabla (4.2.4).

Anteriormente con Wood y Smith (1965), se había concluido que RTh_0 para las mezclas de ion común de haluros y nitratos de alcalimetales no mostraban fuerte dependencia con la concentración, debido a que se interpreto que las interacciones triples y de orden superior son relativamente pequeñas, pero para los sistemas en cuestión, RTh_0 , disminuye notablemente con la disminución de la concentración, lo cual indica que las interacciones triples son más importantes en estas sales, que a su vez, son resultado del incremento de carga en los cationes. Se observó también que los calores de mezclado de los cationes de tierras alcalinas son en promedio mucho más pequeñas que los calores de mezclado de los cationes de metales alcalinos.

TABLA 4.2.3 PARAMETROS DE CALOR DE MEZCLADO

Mezcla	I	25°C	40°C			60°C		80°C	
		RTh ₀	RTh ₀	RTh ₁	RTh ₀	RTh ₁	RTh ₀	RTh ₁	
LiCl-KCl	1.0	-64.2	-63.9±0.7	-3.3±1.0	-63.0±0.3	-2.8±0.5	-61.1±1.6	-4.7±2.3	
LiCl-(CH ₃) ₄ NCI	0.5	-160.8	-157.1±1.9	-5.5±2.8	-161.3±1.5	-6.6±2.1	-162.8±4.5	-	
KCl-(CH ₃) ₄ NCI	0.5	118.9	118.4±1.0	-	114.7±1.4	-	112.9±6.5	-	
NaCl-KCl	1.0	-39.1	-36.6±0.4	-	-35.1±0.3	-	-31.2±0.6	-	
LiCl-NaCl	1.0	84.0	84.2±0.3	3.8±0.4	44.5±0.4	2.4±0.6	33.0±1.1	-	
HC1-NaCl	1.0	124.0	112.3±0.8	8.0±1.0	95.5±1.1	5.6±1.4	82.2±1.1	3.6±1.5	

TABLA 4.2.4 PARAMETROS DE CALOR DE MEZCLADO

Mezcla	I	RTh ₀	RTh ₁	ΔH ₁ y=0.5
		(cal-Kg ⁻¹ sec ⁻¹)	(cal-Kg ⁻¹ sec ⁻¹)	(cal/Kg)
MgCl ₂ -CaCl ₂	3.0	1.55±0.04	0.09±0.04	3.50
MgCl ₂ -SrCl ₂	3.0	3.84±0.05	0.18±0.03	8.65
	2.0	3.63±0.03	0.17	3.63
	1.0	3.30±0.20	0.20±0.20	0.82
	0.6	3.10±0.50	-	0.27
MgCl ₂ -BaCl ₂	3.0	8.26±0.05	0.089±0.04	18.59
	2.0	8.00±0.06	0.80±0.10	8.00
	1.0	6.70±0.30	-	1.67
	0.6	4.50±0.50	-	0.41
	0.3	5.00±1.00	-	0.12
CaCl ₂ -SrCl ₂	3.0	0.28±0.01	-	0.54
CaCl ₂ -BaCl ₂	3.0	3.59±0.10	0.30±0.20	8.07
SrCl ₂ -BaCl ₂	3.0	1.47±0.05	0.08±0.04	3.32
MgBr ₂ -CaF ₂	3.0	1.22±0.04	0.14±0.04	2.79
MgCl ₂ -MgBr ₂	3.0	1.81±0.03	0.05±0.03	4.08
	2.0	1.57±0.05	-	1.57
CaCl ₂ -CaBr ₂	3.0	1.96±0.03	-	4.42
MgCl ₂ -CaBr ₂	3.0	9.29±0.07	0.24±0.03	18.66
	2.0	7.30±0.06	0.24±0.08	7.30
	1.0	5.80±0.40	-	1.44
	0.6	5.10±0.30	-	0.46
MgBr ₂ -CaCl ₂	3.0	-1.70±0.02	0.14±0.03	-3.63

Se determinó que el calor de mezclado de los cationes de tierras alcalinas en presencia de un anión común fueron todos endotérmicos, de acuerdo a la clasificación de tamaño de los cationes de Young, Wu y Krawetz (1957), con la que predijeron el calor de mezclado. Los cationes de tierras alcalinas son todos pequeños (iones constructores de estructura). Por lo tanto, la predicción del signo del calor de mezclado de acuerdo a la correlación de Young, puede extenderse para incluir los cationes de las tierras alcalinas.

En las mezclas de ion común se observó que los calores de mezclado son relativamente independientes del ion común, y así lo muestran por ejemplo los iones Cl^- y Br^- en presencia de los iones comunes Mg^{+2} y Ca^{+2} . Sin embargo, en mezclas con KNO_3 , por ejemplo, que es una sal con un fuerte carácter ion-par, no se observa este comportamiento. Para corroborar esto se compararon los calores de mezclado de mezclas Cl-Br en presencia de los cationes comunes alcalimetálico y alcalinotérreo, suponiendo que las interacciones de par son las principales.

De esta comparación se obtiene que, a fuerza iónica constante

$$\Delta H_m^{2,1} = \frac{4}{9} \Delta H_m^{1,1} \quad (4.2.17)$$

Así por ejemplo, se tiene que para la mezcla $\text{MgCl}_2\text{-MgBr}_2$ (mezcla con ion común alcalinotérreo), se predice con esta ecuación, un $\Delta H_m = 0.36$ cal/Kg disolvente, ya que para la mezcla de iones Cl^- - Br^- con ion común alcalinotérreo se tomó un valor de 0.80 cal/Kg disolvente.

Se confirmó además, que las interacciones de par son las de mayor

contribución al calor de mezclado. En la mayoría de los casos un cambio de anión (aun con diferente carga) no cambia las interacciones más allá de un 10%, y en el caso de las mezclas Cl-Br, las interacciones son las mismas en presencia de ya sea Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{+2} o Ca^{+2} dentro del 10% de variación.

Con este estudio se derivó una ecuación general para la entalpía y la energía libre de exceso de cualquier número de electrólitos con un mismo tipo de carga. Estas ecuaciones se basan solamente en el conocimiento de las propiedades termodinámicas de las mezclas de ion común y de soluciones de electrólitos puros. Las mezclas se suponen formadas por mezclas a fuerza iónica constante y que la solución resultante contiene 1 Kg de disolvente.

La ecuación general para la entalpía es

$$\Delta H_m = RTI^2 \left[\sum x_{R_h} x_{R_i} x_{R_j} h_{R_h R_i}^{X_j} + \sum x_{X_i} x_{X_k} x_{R_l} h_{X_i X_k}^{R_l} \right] \quad (4.2.18)$$

A partir de esta ecuación se puede mostrar que la regla de cruz-cuadrado es un caso específico de ésta. Considerando una mezcla recíproca de MX-NY a fuerza iónica total constante y con $x_{MX} = x_{NY}$, se tiene

$$\Sigma \square = \Sigma \times \quad (4.2.19)$$

donde:

$$\Sigma \times = \Delta H_m (MX+NY) + \Delta H_m (MY+NX) \quad (4.2.20)$$

$$\Sigma \square = \Delta H_m (MX+NX) + \Delta H_m (MY+NY) + \Delta H_m (MX+MY) + \Delta H_m (NY+NY) \quad (4.2.21)$$

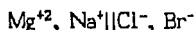
Finalmente, la regla de cruz cuadrado se verificó para una mezcla de electrólitos 2-1. La mezcla a que se aplicó fue $\text{MgCl}_2\text{-CaBr}_2$

produciendo

$$\begin{aligned} \sum \square &= \Delta H_m (\text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2) + \Delta H_m (\text{CaCl}_2 - \text{CaBr}_2) + \Delta H_m (\text{MgBr}_2 - \text{CaBr}_2) + \\ &\quad \Delta H_m (\text{MgCl}_2 - \text{MgBr}_2) = 14.76 \text{ cal/Kg disolvente} \\ \sum \times &= \Delta H_m (\text{MgCl}_2 - \text{CaBr}_2) + \Delta H_m (\text{MgBr}_2 - \text{CaCl}_2) = \\ &\quad 14.83 \text{ cal/Kg disolvente} \end{aligned}$$

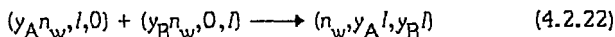
Dentro del error experimental se concluye que dicha regla es válida para este sistema

Calor de mezclado de soluciones acuosas del par recíproco de sales:



La investigación de los calores de mezclado de las mezclas que resultan de este par recíproco de sales, lo llevaron a cabo Reilly y Wood en 1972, con el propósito de establecer la validez de la regla de Cruz-Cuadrado de Young para mezclas de cargas asimétricas, es decir, mezclas conteniendo especies de diferentes tipos de cargas, y a altas concentraciones. Para esto se realizaron mediciones experimentales de todas las combinaciones posibles del par recíproco de sales Mg^{+2} , $2\text{Na}^+ || 2\text{Cl}^-, 2\text{Br}^-$; a fuerza iónica molal constante, I , y a equivalentes por kilogramo de disolvente constante, E .

La reacción a I constante está dada por



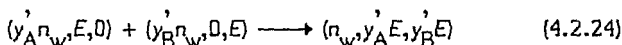
donde una solución se caracteriza por la cantidad de fuerza iónica del agua de la solución A, y fuerza iónica de la sal B. El cambio en la

entalpía para este proceso, ΔH_m , se representa por la ecuación

$$\frac{\Delta H_m}{n_w M_w} = y_A y_B I^2 [RTh_0^I + (y_B - y_A) RTh_1^I] + \dots \quad (4.2.23)$$

donde y_A es la fracción de fuerza iónica de la sal A, y_B es la fracción de fuerza iónica de la sal B, I es la fuerza iónica molar ($I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$), y $n_w M_w$ es el peso del agua en Kg. La cantidad RTh_0^I es la medida de la magnitud del calor de mezclado a $y = 0.5$, y la cantidad RTh_1^I es la medida de la desviación en el calor de mezclado. El superíndice I en los coeficientes h_0 y h_1 indican que el mezclado es a fuerza iónica constante.

Una mezcla a E constante está dada por la ecuación



donde E es la concentración en equivalentes por kilogramo de disolvente ($E = \frac{1}{2} \sum_i m_i |z_i|$); y_A' y y_B' son las fracciones equivalentes de las sales A y B, respectivamente, en la mezcla final. El cambio de entalpía en este proceso está dado por la ecuación

$$\frac{\Delta H_m}{n_w M_w} = y_A' y_B' E^2 (RTh_0 + (y_B' - y_A') RTh_1) + \dots \quad (4.2.25)$$

En electrolitos del mismo tipo de carga un mezclado a I constante también es un mezclado a E constante, pero tratándose de mezclas de cargas asimétricas ésto no se cumple. Con este antecedente, Wood y Ghamkhar (1962), sugirieron la conveniencia de una escala de concentración de E para altas concentraciones para este tipo de mezclas.

De las mediciones experimentales de las mezclas del par de sales en cuestión, se verificó que los calores de mezclado a E constante son menores que los calores de mezclado a I constante para mezclas de cargas asimétricas, tal como se puede ver en la Tabla (4.2.5) donde se muestran los resultados.

Para las mezclas a $I=E=6$ los resultados fueron tratados en la siguiente forma: si la ecuación (4.2.23) se reordena en forma tal de poder graficarla se tiene

$$\Delta H_m / [A(1-y_A)^2 n_w M_w] = RTh_0^I + (1-2y_A)RTh_1^I + \dots \quad (4.2.26)$$

donde y_B se sustituye por $(1-y_A)$. Si se grafica el lado izquierdo de la ecuación (4.2.26) contra $(1-2y_A)$, la pendiente de la línea es RTh_1^I , y la ordenada a $1-2y_A=0$ es RTh_0^I . La gráfica obtenida no es estrictamente una recta, sin embargo las desviaciones son muy pequeñas. En la Tabla (4.2.6) se dan los valores de la pendiente y la ordenada a $1-2y_A=0$, es decir RTh_1^I y RTh_0^I , tanto para E como para I constantes, $E=I=6$.

En la Tabla (4.2.6) también se dan los resultados para $I=E=1$ y 3. Los valores de RTh_0 se calcularon con las ecuaciones (4.2.23) y (4.2.25) despreciando la contribución de RTh_1 , (los seis valores que están por duplicado son valores obtenidos en otras investigaciones, por lo que se puede ver que hay buena aproximación entre ellos).

Recordando que todas las mezclas de un par recíproco se representan por el diagrama

TABLA 4.2.5 ENTALPIA DE EXCESO DE MEZCLADO COMO UNA FUNCION DE y Y A FUERZA IONICA Y EQUIVALENTE DE δ .

Par de sales	I = 6		E = 6	
	y	$\Delta H_e / (y_A(1-y_A)^2 n_{\pm})$ (cal:Kg/mol ²)	y	$\Delta H_e / (y_A(1-y_A)^2 n_{\pm})$ (cal:Kg/mol ²)
MgCl ₂ -NaCl	0.686	69.49	0.665	16.96
	0.613	66.35	0.596	14.66
	0.408	59.07	0.591	14.32
	0.342	56.21	0.392	9.58
			0.355	8.66
MgBr ₂ -NaBr	0.656	71.65	0.652	7.39
	0.608	68.71	0.665	6.88
	0.432	63.21	0.612	5.05
	0.364	61.13	0.406	-0.18
			0.357	-0.83
NaBr-NaCl	0.654	3.70		
	0.581	3.67		
	0.392	3.75		
	0.355	3.85		
MgBr ₂ -MgCl ₂	0.653	2.01	0.658	3.65
	0.585	2.04	0.591	3.71
	0.398	2.05	0.388	3.89
	0.329	2.10	0.32	3.92
MgBr ₂ -NaCl	0.676	59.41	0.671	1.87
	0.599	56.33	0.591	0.41
	0.415	49.15	0.405	-3.03
	0.353	47.52	0.347	-3.82
NaBr-MgCl ₂	0.635	75.99	0.655	19.87
	0.571	77.72	0.616	20.70
	0.368	85.94	0.392	27.11
	0.311	88.51	0.335	28.78

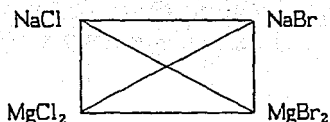
TABLA 4.2.6 ENTALPIA DE MEZCLADO A FUERZA IONICA Y EQUIVALENTE CONSTANTES

Fuerza ionica molal constante (I)

Par de sales	y_A	I = 1		I = 3		I = 6	
		RT_H^I cal·kg/mol ²	y_A	RT_H^I cal·kg/mol ²	$RT_H^I (y=0.5)$ cal·kg/mol ²	RT_H^I cal·kg/mol ²	
MgCl ₂ -NaCl	0.510	171.8, 172.5	0.512	114.1, 113.6	62.1	-18.1	
MgBr ₂ -NaBr	0.511	168.2	0.519	110.2	65.1	-15.9	
NaBr ₂ -NaCl ₂	0.506	3.7, 3.2	0.505	4.5, 4.3	3.71	0.2	
MgBr ₂ -MgCl ₂	0.506	1.8	0.506	1.9, 1.8	2.05	0.1	
		345.1		238.2	132.6		
MgBr ₂ -NaCl	0.509	172.4	0.515	107.3	52.2	-17.9	
NaBr-MgCl ₂	0.488	174.1	0.477	127.4, 127.4	80.4	18.6	
		346.5		234.7	132.6		
		1.4		-3.5	0.0		

Equivalentes por kg. de agua constantes (E)

Par de sales	y_A	E = 1		E = 3		E = 6	
		RT_H^E (cal·kg/mol ²)	y_A	RT_H^E (cal·kg/mol ²)	$RT_H^E (y=0.5)$ (cal·kg/mol ²)	RT_H^E (cal·kg/mol ²)	
MgCl ₂ -NaCl	0.510	105.1	0.515	53.9	12.0	-12.3	
MgBr ₂ -NaBr	0.509	92.4	0.515	46.4	1.9	-12.0	
NaBr ₂ -NaCl ₂	0.506	-3.7	0.505	4.5	3.71	0.2	
MgBr ₂ -MgCl ₂	0.506	3.9	0.504	4.6	3.77	0.4	
		205.1		109.4	21.4		
MgBr ₂ -NaCl	0.508	108.5	0.510	46.5	-1.4	-9.8	
NaBr-MgCl ₂	0.489	97.6	0.481	62.3	23.9	14.1	
		206.1		108.8	22.5		
		1.0		-0.6	1.1		



que representa a la regla de Cruz-Cuadrado de Young, para el par de sal recíproco en cuestión se tiene

$$\begin{aligned}
 RT_0^I (\text{MgBr}_2 - \text{NaCl}) + RTh_0^I (\text{NaBr} - \text{MgCl}_2) &= RTh_0^I (\text{MgCl}_2 - \text{NaCl}) \\
 + RTh_0^I (\text{MgBr}_2 - \text{NaBr}) + \frac{4}{5} RTh_0^I (\text{NaBr} - \text{NaCl}) + \frac{6}{5} RTh_0^I \times & \\
 (\text{MgBr}_2 - \text{MgCl}_2) & \quad (4.2.27)
 \end{aligned}$$

Así que de acuerdo al resultado de la Tabla (4.2.6A) se observa que esta ecuación se obedece muy bien dentro del error experimental, hasta fuerza iónica de 6 molal.

Para mezclas a E constante del mismo par de sales, la regla de Cruz-Cuadrado es

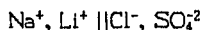
$$\begin{aligned}
 RTh_0^E (\text{MgBr}_2 - \text{NaCl}) + RTh_0^E (\text{NaBr} - \text{MgCl}_2) &= RTh_0^E (\text{MgCl}_2 - \text{NaCl}) \\
 + RTh_0^E (\text{MgBr}_2 - \text{NaBr}) + RTh_0^E (\text{NaBr} - \text{NaCl}) & \\
 + RTh_0^E (\text{MgBr}_2 - \text{MgCl}_2) & \quad (4.2.28)
 \end{aligned}$$

Los resultados de la Tabla (4.2.6B) también muestran que la regla de Cruz-Cuadrado a E constante es exacta dentro del error experimental.

En general, el hecho de que el calor de mezclado en las mezclas a E constante conteniendo un ion común son normalmente más pequeñas que las mezclas a I constante, indica que si el término de RTh_0 se

desconoce, la ecuación a E constante daría resultados más exactos, ya que los términos RTh_0 despreciados serían más pequeños. Por otra parte esto también puede dar una aproximación muy pobre a bajas concentraciones (más o menos 0.1m).

Calor de mezclado de soluciones acuosas del par recíproco de sales:



La determinación de los calores de mezclado de las mezclas de este par de sales fue realizada por Wood, Smith, Chen y Thompson en 1975.

Este estudio se llevó a cabo con el propósito de verificar la ventaja relativa del uso de la escala de concentración de E cuando están presentes fuertes interacciones ion-anión. El antecedente y base de este trabajo es el anterior realizado por Reilly y Wood para el par de sales $Mg^{+2}, Na^+ || Cl^-, Br^-$.

El tratamiento de los datos experimentales obtenidos tanto a I y a E constante fue el mismo que para el estudio anterior. Los datos se ajustaron por mínimos cuadrados a las ecuaciones (4.2.23) y (4.2.25), y los resultados se muestran en la Tabla (4.2.7). Con esto se comprobó que no son necesarios términos superiores en estas ecuaciones para obtener un buen ajuste de datos. El rango cubierto por y_A fue de 0.1 a 0.25 y de 0.75 a 0.9; y para y'_A el rango cubierto fue desde 0.25 a 0.75.

En los resultados se puede observar que para las mezclas Na_2SO_4-NaCl y Li_2SO_4-LiCl , los valores de RTh_0 a E constante son del mismo

TABLA 4.2.7 ENTALPIA DE MEZCLADO A FUERZA IÓNICA Y EQUIVALENTES CONSTANTES

A) Fuerza iónica molar constante (I)

Par de sales	I = 1 mol/Kg		I = 3 mol/Kg		I = 6 mol/Kg	
	RT_{10}^I (cal-Kg/mol ²)	RT_{10}^I (cal-Kg/mol ²)	RT_{10}^I (cal-Kg/mol ²)	RT_{10}^I (cal-Kg/mol ²)	RT_{10}^I (cal-Kg/mol ²)	RT_{10}^I (cal-Kg/mol ²)
Na ₂ SO ₄ -Li ₂ SO ₄	48.7	4.0	34.4	5.8	20.0	5.0
NaCl-LiCl	82.5	6.0	59.0	13.0	34.0	14.0
Na ₂ SO ₄ -NaCl	-26.6	+2.1	-13.7	+4.9	-7.2	+4.5
Li ₂ SO ₄ -LiCl	-26.0	+8.0	-26.0	+1.3	-34.4	+3.0
	<u>72.0</u>		<u>49.0</u>		<u>10.0</u>	
Na ₂ SO ₄ -LiCl	61.6	-6.0	6.0	3.4	-22.9	8.0
Li ₂ SO ₄ -NaCl	<u>18.7</u>	-11.0	<u>43.0</u>	-8.0	<u>41.2</u>	-4.2
	<u>80.0</u>		<u>49.0</u>		<u>18.3</u>	

B) Equivalentes por Kg de disolvente constantes

Par de sales	E = 1 mol/Kg		E = 3 mol/Kg		E = 6 mol/Kg	
	RT_{10}^E (cal-Kg/mol ²)	RT_{10}^E (cal-Kg/mol ²)	RT_{10}^E (cal-Kg/mol ²)	RT_{10}^E (cal-Kg/mol ²)	RT_{10}^E (cal-Kg/mol ²)	RT_{10}^E (cal-Kg/mol ²)
Na ₂ SO ₄ -Li ₂ SO ₄	106.0	14.0	49.5	12.0	34.0	8.0
NaCl-LiCl	82.5	6.0	59.0	13.0	34.0	14.0
Na ₂ SO ₄ -NaCl	-21.7	2.0	-7.0	1.0	17.0	2.0
Li ₂ SO ₄ -LiCl	-4.7	3.0	<u>13.0</u>	3.0	<u>19.9</u>	0.1
	<u>172.0</u>		<u>115.0</u>		<u>105.0</u>	
Na ₂ SO ₄ -LiCl	258.0	12.0	127.0	22.0	71.0	5.0
Li ₂ SO ₄ -NaCl	<u>-77.0</u>	-28.0	<u>-10.7</u>	-18.0	<u>32.0</u>	-7.0
	<u>181.0</u>		<u>116.0</u>		<u>103.0</u>	

orden de magnitud que RTh_0 a I constante.

Aplicando la regla de cruz-cuadrado de Young a las mezclas de par de sales recíproco aquí tratado se tiene

$$RTh_0^I(LiCl-Na_2SO_4) + RTh_0^I(NaCl-Li_2SO_4) = RTh_0^I(NaCl-Na_2SO_4) + RTh_0^I(LiCl-Li_2SO_4) + \frac{4}{5}RTh_0^I(NaCl-LiCl) + \frac{6}{5}RTh_0^I(Na_2SO_4-Li_2SO_4) \quad (4.2.29)$$

Los resultados en la Tabla (4.2.7) muestran que la regla de cruz-cuadrado es totalmente exacta a $I=3$, aceptable a $I=1$, pero definitivamente falla a $I=6$ mol/Kg.

Para las mezclas a E constante la ecuación es

$$RTh_0^E(LiCl-Na_2SO_4) + RTh_0^E(NaCl-Li_2SO_4) = RTh_0^E(NaCl-Na_2SO_4) + RTh_0^E(LiCl-Li_2SO_4) + RTh_0^E(NaCl-LiCl) + RTh_0^E(Na_2SO_4-Li_2SO_4) \quad (4.2.30)$$

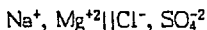
de acuerdo a los resultados de la Tabla (4.2.7) se determina que la regla de cruz-cuadrado es totalmente exacta a $E=3$ y 6 , y aceptable a $E=1$ mol/Kg.

Estos datos, aunque muy limitados, indican que la regla de cruz-cuadrado de Young a E constante es obedecida a concentraciones mayores que para I constante, no obstante que se esperaba que dicha regla fallara, ya que en el sistema en cuestión se suponen interacciones principalmente de fuerzas de atracción entre los iones Li^+ o Na^+ y SO_4^{2-} .

En general, no obstante que los datos generados son limitados, parece ser que también en este caso, resulta más ventajoso un proceso de

mezclado a E constante para altas concentraciones. Para el sistema tratado, las mezclas de ion común no tienen un calor de mezclado mucho más pequeño a E constante, pero la regla de cruz-cuadrado cumple a altas concentraciones en mezclas a E constante.

Calor de mezclado de soluciones acuosas del par recíproco de sales:



En base a los estudios de los pares recíprocos de sales anteriores: $\text{Na}^+, \text{Mg}^{+2} || \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ y $\text{Na}^+, \text{Li}^- || \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{-2}$; ambos a E e I constantes, en los que la regla de cruz-cuadrado aplica aún a $E = 6$ mol/Kg, Srna y Wood (1975) llevaron a cabo las mediciones de calor de mezclado de todas las soluciones acuosas resultantes de la combinación del par de sales $\text{Na}^+, \text{Mg}^{+2} || \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{-2}$, a 25°C . El objeto de tal investigación fue verificar la aplicabilidad de la regla de cruz-cuadrado en sistemas con dos iones divalentes y con interacciones mucho más fuertes entre esos dos iones, Mg^{+2} y SO_4^{-2} . El interés desde el punto de vista práctico en este sistema es que precisamente sus componentes son los que el agua de mar contiene en mayor proporción.

El tratamiento de los datos fue similar al de los casos anteriores, solo que las ecuaciones para representar el cambio de la entalpía requirieron un término cuadrático. El cambio de entalpía para el mezclado de dos soluciones a I constante está dado por

$$\frac{\Delta H_m}{n_w M_w} = y_A y_B I^2 \left[RTh_0^I + (y_B - y_A) RTh_1^I + (y_B - y_A)^2 RTh_2^I \right] \quad (4.2.31)$$

y para el cambio de entalpía del mezclado de dos soluciones a

E constante, está dado por

$$\frac{\Delta H_m}{n_w M_w} = y_A^2 y_B^2 E^2 \left[RTh_0^E + (y_B^2 - y_A^2) RTh_1^E + (y_B^2 - y_A^2)^2 RTh_2^E \right] \quad (4.2.32)$$

Los resultados obtenidos del ajuste por mínimos cuadrados se muestran en la Tabla (4.2.8). El término RTh_2 en estas dos ecuaciones, el cual indica que las líneas que representan las ecuaciones no son rectas, solo fue necesario para el ajuste de datos de mezclas de ion común, para $E = 3$ mol/Kg de Na_2SO_4 - $MgSO_4$ y para $E=1$ mol/Kg de $MgCl_2$ - $MgSO_4$; y en las mezclas sin ion común, se requirió para el ajuste de nueve de las doce concentraciones, tal y como se observa en la Tabla (4.2.8) y en las Figuras (4.2.5) y (4.2.6).

La regla de cruz-cuadrado con los factores de ponderación para el presente sistema es

$$RTh_0^I (MgSO_4-NaCl) + RTh_0^I (Na_2SO_4-MgCl_2) = \frac{5}{6} RTh_0^I (Na_2SO_4-NaCl) + \frac{7}{6} RTh_0^I (MgSO_4-MgCl_2) + \frac{5}{6} RTh_0^I (MgCl_2-NaCl) + \frac{7}{6} RTh_0^I (MgSO_4 - Na_2SO_4) \quad (4.2.33)$$

y para las mezclas a E constante la regla de cruz-cuadrado, en la cual no se necesitaron factores de ponderación, es

$$RTh_0^E (MgSO_4-NaCl) + RTh_0^E (Na_2SO_4-MgCl_2) = RTh_0^E (Na_2SO_4-NaCl) + RTh_0^E (MgSO_4-MgCl_2) + RTh_0^E (MgCl_2-NaCl) + RTh_0^E (MgSO_4-Na_2SO_4) \quad (4.2.34)$$

Sin embargo al utilizar los valores dados en la Tabla (4.2.8) y

TABLA 4.2. B ENTALPIAS DE MEZCLADO DEL SISTEMA Na^+ , Mg^{2+} || Cl^- , SO_4^{2-} A 25°C

A) Fuerza iónica molal constante (I)

Par de sales	I = 1 mol/Kg			I = 3 mol/Kg			I = 6 mol/Kg		
	RTh_0^I	RTh_1^I (cal-Kg/mol ²)	RTh_2^I	RTh_0^I	RTh_1^I (cal-Kg/mol ²)	RTh_2^I	RTh_0^I	RTh_1^I (cal-Kg/mol ²)	RTh_2^I
Na_2SO_4 -NaCl	-26.9	2.0		-13.0	4.9		-7.2	4.5	
MgSO_4 -MgCl	0.0	-4.4		-7.9	-0.4		7.1	1.0	
MgCl_2 -NaCl	172.2	-12.0		113.6	-18.0		62.0	-18.0	
Na_2SO_4 - MgSO_4	<u>78.6</u>	6.0		<u>70.9</u>	9.0		<u>78.6</u>	7.0	
	236.2			157.0			67.4		
MgSO_4 -NaCl	56.2	-12.0	-4.0	73.0	-17.0	2.0	52.0	-13.0	-11.0
Na_2SO_4 - MgCl_2	<u>197.0</u>	-11.0	-16.0	<u>97.0</u>	2.0	-8.0	<u>45.5</u>	4.7	0.0
	255.0			170.0			78.0		

B) Equivalentes por Kg de disolvente constantes

Par de sales	E = 1 mol/Kg			E = 3 mol/Kg			E = 6 mol/Kg		
	RTh_0^E	RTh_1^E (cal-Kg/mol ²)	RTh_2^E	RTh_0^E	RTh_1^E (cal-Kg/mol ²)	RTh_2^E	RTh_0^E	RTh_1^E (cal-Kg/mol ²)	RTh_2^E
Na_2SO_4 -NaCl	-21.1	2.0		-7.0	1.0		17.0	2.0	
MgSO_4 - MgCl_2	20.0	-2.7		4.2	0.5		35.0	3.0	
MgCl_2 -NaCl	105.0			53.9			12.0	-12.0	
Na_2SO_4 - MgSO_4	<u>175.5</u>	12.0		<u>85.0</u>	16.0		<u>32.0</u>	8.0	
	279.0			136.0			76.0		
MgSO_4 -NaCl	-50.0	-57.0	-19.0	26.0	-35.0	-5.0	50.0	-29.0	-8.0
Na_2SO_4 - MgCl_2	<u>383.0</u>	-6.0	-29.0	<u>143.7</u>	10.0	-6.0	<u>80.9</u>	8.0	8.0
	333.0			167.0			110.0		

FIGURA 4.2.5 CALOR REDUCIDO DE MEZCLADO CONTRA FRACCION DE FUERZA IONICA O FRACCION DE EQUIVALENTE DE $MgSO_4$ PARA LAS MEZCLAS DE $MgSO_4-NaCl$

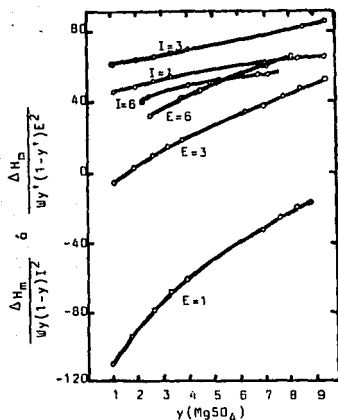
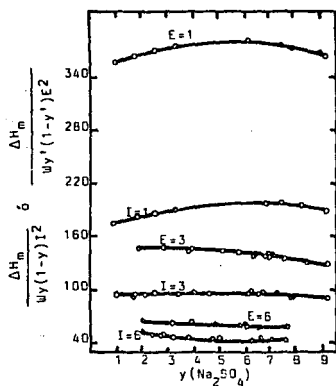


FIGURA 4.2.6 CALOR REDUCIDO DE MEZCLADO CONTRA FRACCION DE FUERZA IONICA O FRACCION DE EQUIVALENTE DE Na_2SO_4 PARA LAS MEZCLAS DE $Na_2SO_4-MgCl_2$



sustituyendolos en las ecuaciones anteriores, se observó que la regla de cruz-cuadrado no aplica en ningún caso ni para mezclas a E constante ni para I constante. La diferencia es de $\sim 20\%$ para las primeras y de $\sim 10\%$ para las segundas.

La explicación mas probable de la falla de la regla de cruz-cuadrado para este sistema es la presencia de grandes fuerzas de atracción entre algunos iones, tales como las soluciones de $MgSO_4$, para las cuales se ha encontrado una fuerte asociación iónica.

Por lo tanto, luego de un análisis de los efectos obtenidos con la aplicación de modelos de apareamiento iónico, Srna y Wood responsabilizaron a las fuerzas de atracción entre el Mg^{+2} y SO_4^{-2} de la inaplicabilidad de la regla de cruz-cuadrado para el presente sistema.

Calor de mezclado de soluciones acuosas de tres sales de carga asimétrica: $LiCl-NaCl-MgCl_2$

En base a los estudios de las mezclas tratadas anteriormente, Wood y Falcone (1975), llevaron a cabo una prueba de las ecuaciones a E constante para mezclas de tres cationes: Li^+ , Na^+ y Mg^{+2} ; con un anión común, Cl^- .

Los calores de mezclado de las soluciones de dos sales a E constante, se representaron también con la ecuación (4.2.25), y los valores de RTh_0 y RTh_1 obtenidos por mínimos cuadrados se presentan en la Tabla (4.2.9). En la Tabla (4.2.10) se reporta el cambio de entalpía por Kg de disolvente, $\Delta H/W$, cuando una solución de $MgCl_2$ se mezcla

TABLA 4.2.9 VALORES DE RT_0^E Y RT_1^E PARA MEZCLAS DE DOS SALES

Mezcla	E (mol/Kg)	RT_0^E (cal-Kg/mol ²)	RT_1^E (cal-Kg/mol ²)
NaCl-LiCl	1.0	85.0	7.0
		84.6	
		83.6	6.0
	3.0	82.5	6.0
		58.0	12.0
		57.8	12.0
MgCl ₂ -NaCl	1.0	59.2	13.0
		31.0	11.0
		32.0	12.0
	3.0	34.0	14.0
		104.6	-9.0
		105.1	
6.0	52.0	-13.0	
	53.9		
	12.7	-13.0	
MgCl ₂ -LiCl	1.0	12.0	-12.0
		+2.6	
		-2.0	+1.2
3.0	-2.0	+1.2	
	6.0	-8.0	0.0

TABLA 4.2.10 PRUEBA DE LA PREDICCIÓN DE MEZCLAS DE TRES SALES PARA (Li, NaCl) CON MgCl₂

X_{Li}	X_{Na}	X_{Mg}	$-\Delta H/W$ exp. (cal/Kg)	$-\Delta H/W$ calc. (cal/Kg)
E = 1 mol/Kg				
0.2195	0.4464	0.3740	12.25	11.61
0.2154	0.4309	0.3536	12.17	11.82
0.1143	0.2379	0.6478	13.28	12.06
0.1144	0.2344	0.6512	12.90	11.91
0.2322	0.1069	0.6609	4.16	3.68
0.2278	0.1066	0.6656	4.13	3.71
0.2497	0.2559	0.4944	9.01	8.24
0.2521	0.2512	0.4967	9.52	8.06
0.2500	0.2434	0.5066	8.74	7.92
E = 3 mol/Kg				
0.2526	0.2537	0.4937	37.08	24.26
0.2540	0.2551	0.4909	37.09	23.76
E = 6 mol/Kg				
0.2592	0.2550	0.5064	7.81	-52.82
0.2613	0.2590	0.4796	8.16	-52.54

Los valores de $\Delta H/W$ son los cambios en la entalpia por Kg de disolvente para el proceso de secado de una solución de LiCl-NaCl con MgCl₂ para formar una solución final de X_{Li} , X_{Na} y X_{Mg} fracciones de equivalentes.

con una solución conteniendo NaCl y LiCl para formar una solución final que contenga las fracciones de equivalentes de Li^+ , Na^+ y Mg^{+2} iguales a y_{Li}' , y_{Na}' , y y_{Mg}' . Todas las soluciones contienen E equivalentes por Kg de disolvente.

Los valores de $\Delta H/W$ calculados, son los calores de reacción predichos por Reilly y Wood para la entalpía de mezclas a E constante, y la ecuación utilizada es

$$H^{\text{ex}}/W = \sum_{M,X} y_M' y_X' (H_{MX}^{\text{e}}/W) + RTE^2 \sum_{M \langle N, Y} y_M' y_N' y_X' h_{M,N} + RTE^2 \sum_{X \langle Y, N} y_N' y_X' y_Y' h_{X,Y}^N \quad (4.2.35)$$

donde $H_{M,X}^{\text{e}}$ es la entalpía en exceso de una solución de MX puro a una concentración E, y_M' es la fracción de equivalente del catión M ($y_M' = m_M |z_M| / (\sum_N m_N |z_N|)$), las sumas están sobre los cationes M y N con los aniones X y Y, y una suma a con M < N significa que cada término h es tomado solamente una vez; es decir, ya sea h_{MN}^X o h_{NM}^X X pero no ambos. El término $h_{M,N}$ es justamente h_0 para la mezcla de MX con NX a E constante.

Para aplicar la ecuación (4.2.35) a los datos obtenidos experimentalmente de la Tabla (4.2.10) se dice que

$$\Delta H = H_f^{\text{ex}} - H_i^{\text{ex}} \quad (4.2.36)$$

donde

$$H_i^{\text{e}} = \left[\left\{ y_{\text{Li}}' / (y_{\text{Li}}' + y_{\text{Na}}') \right\} (H_{\text{LiCl}}^{\text{e}}/W) + \left\{ y_{\text{Na}}' / (y_{\text{Li}}' + y_{\text{Na}}') \right\} \times \right]$$

$$(H_{\text{NaCl}}/W) + RTE^2 \left\{ y_{\text{Li}}' y_{\text{Na}}' / (y_{\text{Li}}' + y_{\text{Na}}')^2 \right\} h_{\text{LiNa}}^{\text{Cl}} (y_{\text{Li}}' + y_{\text{Na}}') + y_{\text{Mg}}' (H_{\text{MgCl}_2}/W) \quad (4.2.37)$$

ya que la solución inicial de LiCl y NaCl contiene $y_{\text{Li}}' + y_{\text{Na}}'$ Kg de agua y tiene fracciones de equivalente de $y_{\text{Li}}' / (y_{\text{Li}}' + y_{\text{Na}}')$ y $y_{\text{Na}}' / (y_{\text{Li}}' + y_{\text{Na}}')$, respectivamente. El primer término en la ecuación anterior es para la mezcla LiCl-NaCl y el segundo término es para la solución inicial MgCl_2 . Similarmente la ecuación (4.2.35) se utiliza para calcular H_f^e y posteriormente ambas H_f^e y H_i^e se sustituyen en la ecuación (4.2.36), obteniendo finalmente

$$\Delta H/W = RTE^2 \left[y_{\text{Li}}' y_{\text{Mg}}' h_{\text{LiMg}}^{\text{Cl}} + y_{\text{Na}}' y_{\text{Mg}}' h_{\text{NaMg}}^{\text{Cl}} + \left\{ (y_{\text{Li}}' y_{\text{Na}}' - y_{\text{Li}}' y_{\text{Na}}') / (y_{\text{Li}}' + y_{\text{Na}}') \right\} h_{\text{LiNa}}^{\text{Cl}} \right] \quad (4.2.38)$$

Esta ecuación muestra que el calor de mezclado de tres sales se predice a partir de las propiedades de las tres mezclas conteniendo dos sales. La comparación de las entalpías calculadas y experimentales se da en la Tabla (4.2.10). Se observa que a baja concentración, $E=1$ mol/Kg, las entalpías predichas son ~10% menores que las experimentales, indicando que aunque las ecuaciones no son exactas son muy útiles. A $E=3$ la discrepancia es mayor (30%), y a $E=6$, las entalpías predichas son mayores por un factor de 7, por lo que las ecuaciones ya no son aplicables a esta concentración.

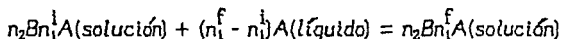
Finalmente, después de presentar la determinación del calor de mezclado de diferentes casos de soluciones de electrolitos,

clasificados según su tipo de carga, se puede decir que esta propiedad es relativamente simple de obtener, dado que obedece ciertas reglas de mezclado, como la de cruz-cuadrado. Se presentan además, las ecuaciones desarrolladas de acuerdo a la aplicación de las reglas mencionadas, así como los datos necesarios para su directa utilización con solo la ubicación del tipo de solución a manejar.

CALOR DE DILUCION

El calor de dilución es definido como el calor que es transferido desde o hacia el medio ambiente cuando se agrega disolvente adicional a una solución. Éste depende entonces, de la concentración original de la solución y de la cantidad de disolvente añadido.

El cambio de estado que tiene lugar cuando una solución de electrólito es diluida a presión y temperatura constantes se puede describir como



donde n_1 y n_1^f son los números inicial y final de moles del disolvente A, n_2 es el número de moles del soluto B en la solución. Se dice que el calor absorbido durante este cambio de estado, es igual al cambio en la entalpía de exceso H^E de la solución. La entalpía de exceso por mol de soluto, H^E/n_2 , se conoce como "calor molar aparente relativo del soluto.

Entre las primeras ecuaciones desarrolladas para el cálculo de calor de dilución de electrólitos fuertes, se encuentra la Regla de Robinson y Frank (1934), basada en la Regla de Akerlof (1934) sobre los

coeficientes de actividad. Sin embargo esta ecuación no presentó un significado muy claro y además su utilidad se vió muy limitada por el hecho de no aplicar a otras temperaturas diferentes de 25°C y por su incertidumbre a bajas molalidades.

Posteriormente Young (1932), Guggenheim (1954) y Gibbard Jr (1969) presentaron algunos métodos para la determinación del calor de dilución, no obstante, fueron superados por los métodos analíticos que a continuación se presentan.

Método de Bahe

Bahe (1972) aplicando la termodinámica clásica a la expresión de la energía libre determina el calor de dilución y las entalpías molares parciales relativas.

Del trabajo de Harned y Owen (1958), se establece que la energía libre de electrolitos 1-1 está dada por

$$\bar{G}_2 = \bar{G}_2^0 + RT \ln x^2 + RT \ln \gamma_{\pm}^2 \quad (4.2.39)$$

donde \bar{G}_2 es la energía libre de Gibbs molar parcial, x es la fracción mol iónica media, y f_{\pm} es la fracción mol media del coeficiente de actividad iónico. Al dividir entre T y derivando con respecto a T , siendo P y composición constantes, se obtiene

$$\frac{\partial((\bar{G}_2 - \bar{G}_2^0)/T)}{\partial T} = -(\bar{H}_2 - \bar{H}_2^0)/T^2 = 2R(\partial \ln f_{\pm} / \partial T)_{P,n} \quad (4.2.40)$$

De acuerdo a un desarrollo anterior de Bahe

$$\ln f_{\pm} = -2.3026Ac^{\frac{1}{2}} + 2.3026Bc \quad (4.2.41)$$

donde c es la concentración molar. Derivando con respecto a T

$$\partial \left[\frac{\ln f_{\pm}}{\partial T} \right]_{P,n} = 2.3026 \left[A \frac{\partial c^{\frac{1}{2}}}{\partial T} \right]_{P,n} - c^{\frac{1}{2}} \frac{\partial A}{\partial T} \Big|_{P,n} + B \left[\frac{\partial c}{\partial T} \right]_{P,n} + c \left[\frac{\partial B}{\partial T} \right]_{P,n} \quad (4.2.42)$$

Relacionando las ecuaciones (4.2.41) y (4.2.42), y considerando bajas concentraciones se tiene

$$2R \left[\frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial T} \right]_{P,n} = 2(2.3026)R \left[- \left[\frac{\partial A}{\partial T} \right]_{P,n} c^{\frac{1}{2}} \right] \quad (4.2.43)$$

$$\text{donde: } A = \frac{(N(\text{Mad})z^2\epsilon^2 / (2 \cdot 2.3026)R) ((2N/1000)^{\frac{1}{2}})}{DT} \quad (4.2.44)$$

en donde (Mad) es la constante de Madelung. Derivando esta ecuación con respecto a T , y evaluando para el agua a 298.15°K se obtiene

$$\left| \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{P,n} = 3.56547 \times 10^{-4} \quad (4.2.45)$$

Combinando las ecuaciones (4.2.2.7) y (4.2.2.6)

$$\bar{H}_2 - \bar{H}_2^0 = \bar{L}_2 = 2(2.3026)RT^2(\partial A/\partial T)_{P,n}c^{\frac{1}{2}} \quad (4.2.46)$$

donde \bar{L}_2 es el calor molar parcial relativo de la sal. Sustituyendo la ecuación (4.2.45) 25°C en la ecuación (4.2.46)

$$\bar{H}_2 - \bar{H}_2^0 = 290.05c^{\frac{1}{2}} \quad (4.2.47)$$

De acuerdo al desarrollo de Harned y Owen, se tiene que

$$\bar{H}_2 - \bar{H}_2^0 = \bar{L}_2 = \partial(m\phi_{\pm})/\partial m = \rho_0^{\frac{1}{2}}(290.05)m^{\frac{1}{2}} \quad (4.2.48)$$

$$\text{de donde: } \phi_L = -\Delta H_D = \frac{3}{4} \rho^{\frac{1}{2}} (290.05) m^{\frac{1}{2}} = 217.15 c^{\frac{1}{2}} \quad (4.2.49)$$

donde ϕ_L es el calor molar aparente relativo y ΔH_D es el calor de dilución.

Esta ecuación indica que a bajas concentraciones, una gráfica de $\phi_L = -\Delta H_D$ contra $c^{\frac{1}{2}}$ da una línea recta con pendiente 217.5. Puesto que los valores de ϕ_L se obtienen por extrapolación usando la raíz cuadrada de m , la línea podría no pasar por cero, por lo que se requeriría de un término constante que se agregará a la ecuación (4.2.49) para corregir tal extrapolación. De acuerdo a esto, para concentraciones cercanas a cero, Bahe ajusta la ecuación como:

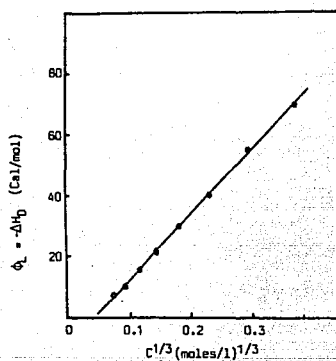
$$\phi_L = 217.5 c^{\frac{1}{2}} - \phi_L^0 \quad (4.2.50)$$

siendo ϕ_L^0 la constante para corregir la extrapolación. La figura (4.2.7) muestra la gráfica de ϕ_L contra $c^{\frac{1}{2}}$ para NaCl, los valores experimentales fueron tomados de los reportados por Harned y Owen¹. Aplicando a estos datos un tratamiento de mínimos cuadrados, la pendiente obtenida es de 217.0 y la ordenada al origen de -9.4. En conclusión los datos experimentales y los resultados predichos están en excelente acuerdo.

Método de Snipes, Manly y Ensor

Este método fue presentado en 1975 y se desarrolló a partir de una serie de mediciones experimentales para determinar el calor de dilución de electrolitos acuosos y su dependencia con la temperatura. Se consideró un rango de concentración de 0.005-2.0m, temperaturas de 40-80°C, y electrolitos de tipo 1-1, 1-2, 2-1 y 2-2

FIGURA 4.2.7 VARIACION DEL CALOR DE DILUCION DE NaCl CON LA RAIZ CUBICA DE LA CONCENTRACION MOLAR A 25°C A MUY BAJAS CONCENTRACIONES
PENDIENTE EXPERIMENTAL 217.0, PENDIENTE CALCULADA 217.5



(principalmente aquellos contenidos en el agua de mar: KCl, MgCl₂, MgSO₄ y Na₂SO₄).

El tratamiento para la determinación del calor de mezclado de los electrólitos surgió como una extensión de un tratamiento similar para coeficientes osmótico y de actividad de NaCl, (la descripción del experimento se da en la literatura fuente que se reporta en la bibliografía).

El calor de dilución desde una concentración inicial hasta dilución infinita, el cual es igual pero de signo opuesto al calor molar relativo aparente, ϕ_L , no es una cantidad directamente medible, por lo que el calor experimental medido fue un $\Delta\phi_L$, o sea, el calor involucrado al ir desde una concentración inicial hasta una concentración final finita. Para extrapolar los datos a dilución infinita se utilizó una extensión de la ley límite de Debye-Hückel de la forma

$$\phi_L = \frac{\nu}{2} A_H |z^+ z^-| I^{\frac{1}{2}} \left[(1 + I^{\frac{1}{2}})^{-1} - \frac{\sigma(I^{\frac{1}{2}})}{3} \right] + BI + CI^{3/2} \quad (4.2.51)$$

donde: $\sigma(I^{\frac{1}{2}}) = 3(I^{\frac{1}{2}})^{-3} [1 + I^{\frac{1}{2}} - 2 \ln(1 + I^{\frac{1}{2}} - 1/(1 + I^{\frac{1}{2}}))]$ (4.2.52)

La validez de esta ecuación fue comprobada por Jongenburger y Wood (1965) para electrólitos 1-1, 2-1 y 1-2 a concentraciones mayores de 0.1m para los dos primeros casos y a concentraciones menores de 0.05 para el último caso. Para los electrólitos 2-2 no se tenía la seguridad aunque se creía que la obedecían a concentraciones menores de 0.5m.

Los datos obtenidos de $\Delta\phi_L$ junto con la apropiada pendiente de Debye-Hückel tomada de Lewis y Randall (1961), se sustituyeron en la

ecuación (4.2.49); y por tratamiento de mínimos cuadrados se determinaron los valores de B y C, los cuales se muestran en la Tabla (4.2.11). El valor de ϕ_L de todas las concentraciones finales experimentales se evaluó utilizando los valores apropiados de B y C en la ecuación (4.2.51). Este valor se agregó al $\Delta\phi_L$ determinada experimentalmente y se obtuvo el ϕ_L para esa concentración inicial en particular.

Posteriormente los datos de ϕ_L para todas las sales a cada temperatura se ajustaron a la ecuación polinomial

$$\phi_L = a + bm^{\frac{1}{2}} + cm + dm^{3/2} \dots \quad (4.2.53)$$

Los coeficientes de esta ecuación se muestran en la Tabla (4.2.12) y se utilizó para el cálculo de los calores molares parciales relativos L_1 y L_2 del soluto y del disolvente respectivamente, y posteriormente para el cálculo de coeficientes de actividad y osmótico.

Los métodos presentados son simples y sus resultados son buenos por lo que su aplicación es confiable si se trata de sistemas de electrólitos 1-1, 1-2, 2-1 y 2-2 hasta un rango de concentración de $2m$.

El método de Bahe se desarrolló para una temperatura de 25°C mientras que el método de Snipes considera un rango de $40-80^\circ\text{C}$, lo cual hace más flexible su utilización.

TABLA 4.2.11 COEFICIENTES DE EXTRAFOLACION

T (°C)	B	C	ED (cal/mcl)
KCl			
40	-782.99	1378.78	2.1
60	-158.55	-533.71	1.7
80	-1006.82	2094.88	2.3
MgCl ₂			
40	-377.89	633.22	5.4
50	-231.76	326.67	4.4
60	621.17	-1267.88	4.4
70	1738.30	-4575.80	5.5
80	679.29	-1949.08	5.1
MgSO ₄			
40	2125.02	-2988.20	9.6
60	19594.80	-43115.70	6.8
80	7307.60	-11066.90	10.5
Na ₂ SO ₄			
40	-402.38	-1177.90	2.2
60	511.79	-2649.73	3.2
80	7789.30	-20777.09	5.1

TABLA 4.2.12 COEFICIENTES DE CALOR MOLAR (APARENTE) (cal/mcl)

T (°C)	a	b	c	d	e
KCl (0.1 - 4.0m)					
40	37.95	358.01	-373.35	75.86	-
60	47.84	453.72	-292.58	52.66	-
80	45.17	584.23	-387.81	82.75	-
MgCl ₂ (0.1 - 2.0m)					
25	178.98	1483.59	-842.51	478.21	-
40	356.58	269.10	379.17	-	-
50	348.37	1264.10	253.97	-	-
60	374.17	1481.40	264.97	-	-
70	529.36	1412.30	414.06	-	-
80	641.21	1521.90	441.88	-	-
MgSO ₄ (0.1 - 2.0m)					
25	242.02	2645.40	-2455.13	661.73	-
40	624.61	921.67	-27.74	-	-
60	971.55	2594.20	-618.19	-	-
80	1641.30	1758.90	47.21	-	-
Na ₂ SO ₄ (0.1 - 2.0m)					
25	-11.50	2966.40	-5025.70	2650.00	-470.40
40	-378.64	4753.20	-775.49	3429.46	-
60	194.82	2624.90	-2699.20	546.60	-
80	591.90	2516.30	-901.15	-	-

NOMENCLATURA

a	distancia aproximada al ion central.
D	constante dieléctrica del disolvente.
E	energía libre.
E	concentración en equivalentes por Kg de disolvente.
I	fuerza iónica.
G^e	energía libre de exceso de Gibbs.
\bar{G}^e	energía libre de Gibbs molar parcial del soluto.
H	entalpía.
H^e	entalpía de exceso.
$\bar{H}_{1,2}$	entalpía molar parcial del disolvente y soluto respectivamente
$\bar{H}_{1,2}^0$	entalpía molar parcial estandar del disolvente y soluto respectivamente.
$h_{0,1,2}$	parámetros para la determinación de calor de mezclado.
$L_{1,2}$	calor molar parcial relativo del disolvente y soluto respectivamente.
m	molalidad.
$n_{i,j,k}$	número de moles de las especies de solutos i, j, k respectivamente.
N	número de Avogadro.
P	presión.
R	constante de los gases.
T	temperatura.
V	volumen.
W_1	peso del disolvente.
x	fracción mol iónica media.

$x_2, 3$	fracción mol de los solutos 2, 3, ...; cuyo orden va de mayor a menor peso molecular.
y	fracción de fuerza iónica, cuyo orden va de mayor a menor peso molecular de los solutos.
y'	fracción de equivalentes (sigue el mismo orden que y).
f_{\pm}	coeficiente de actividad iónico medio.
ΔH_D	calor de dilución.
ΔH_m	calor de mezclado.
ϵ	carga del electrón.
ϕ_L	calor molar aparente relativo.
$1/\kappa$	espesor de la atmósfera del ion, o longitud inversa de Debye.
ρ_1	densidad del disolvente.

4.3 CAPACIDAD CALORIFICA

Una forma de conocer las propiedades termodinámicas en función de la temperatura es mediante la capacidad calorífica, definida como la cantidad de calor absorbido por un gramo de sustancia para elevar su temperatura un grado centígrado. Esta propiedad se puede determinar tanto a partir de las contribuciones de los distintos tipos de interacción, para una temperatura dada, como a partir de datos experimentales y a diferente temperatura. Por la importancia que tiene para la determinación de otras propiedades, su estudio se ha orientado más frecuentemente a la obtención de correlaciones de datos experimentales, para el caso de electrolitos simples, y a la introducción de términos de corrección en estas correlaciones para mezclas de electrolitos. Este segundo método presenta la ventaja de absorber las desviaciones a la idealidad por el cambio de concentración, así como por el tipo de interacción presente en la solución.

En esta sección se darán los dos métodos antes mencionados, aunque profundizando más en el segundo.

CALCULO DEL C_p A PARTIR DE ECUACIONES TERMODINAMICAS

Así como la entalpía y la energía libre de Gibbs se obtienen por integración de una correlación del calor específico, también la capacidad calorífica se puede obtener por derivación de estas, solo que a una temperatura dada. La elección de la ecuación a derivar, depende de la información disponible y de la precisión requerida. En esta

sección se partirá de las ecuaciones propuestas por Pitzer (1983) y no de las publicadas más recientemente, en virtud de que además de ser muy precisas, son de fácil aplicación.

Reescribiendo la ecuación (4.1.54) en términos de los segundos y terceros coeficientes viriales B, θ y C, ψ para electrolitos simples y mezclas de electrolitos respectivamente,

$$G^{EX}/n_w RT = f(I) + 2 \sum \sum [B_{ca} + (\sum mz) C_{ca}] + \sum \sum m_{cc'} [\theta_{cc'} + \sum m_a \psi_{cc'a} / 2] + \sum \sum m_a m_{a'} [\theta_{aa'} + \sum m_c \psi_{caa'} / 2] \quad (4.3.1)$$

y derivando dos veces esta ecuación en función de la temperatura, obtenemos el Cp en exceso, como sigue:

$$C_p^{EX}/n_w RT^2 = (A_j I/RTb) \ln(1 + b I^{\frac{1}{2}}) - 2 \sum \sum m_c m_a [B_{ca}^J + (\sum mz) C_{ca}^J] - \sum \sum m_c m_{c'} [\theta_{cc'}^J + \sum m_a \psi_{cc'a}^J / 2] - \sum \sum m_a m_{a'} [\theta_{aa'}^J + \sum m_c \psi_{caa'}^J / 2] \quad (4.3.2)$$

donde:

$$B^J = \partial^2 B / \partial T^2 + (2/T) (\partial B / \partial T) \quad (4.3.3)$$

$$C^J = \partial^2 C / \partial T^2 + (2/T) (\partial C / \partial T) \quad (4.3.4)$$

$$\theta^J = \partial^2 \theta / \partial T^2 + (2/T) (\partial \theta / \partial T) \quad (4.3.5)$$

$$\psi^J = \partial^2 \psi / \partial T^2 + (2/T) (\partial \psi / \partial T) \quad (4.3.6)$$

Las ecuaciones que describen los coeficientes B, θ C y ψ son (4.1.73), (4.1.80), (4.1.76) y (4.1.82), respectivamente.

Friedman (1962), aplicando el método de integración de grupos propuso la siguiente ecuación análoga a la energía libre en exceso,

$$A^{ex}/VRT = -\kappa^2/12\pi + \sum \sum c_i c_j [(2\pi z_i z_j l)/\kappa^2 J_{ij}(\kappa, z_i, z_j, \dots)] \quad (4.3.7)$$

para determinar los coeficientes viriales, que incluyen solamente interacciones entre pares de iones de diferente carga y signo. esta situación permite evaluar el efecto de las fuerzas electrostáticas en los segundos coeficientes viriales θ_{MN} , sin hacer una suposición detallada de las fuerzas de corto alcance. Así, θ_{MN} se obtiene como:

$$\theta_{MN} = {}^s\theta_{MN} + {}^e\theta_{MN} \quad (4.3.8)$$

donde el primer término a la derecha se obtiene de los efectos combinados de las fuerzas de corto alcance que actúan directamente o a través del solvente, del uso de molalidades en lugar de concentración, y de la diferencia del término Debye-Hückel entre las ecuaciones (4.3.1) y (4.3.7); y el segundo, a partir de los términos correspondientes de la teoría de integración de grupos con la omisión de las fuerzas de corto alcance. De la definición de θ_{MN} , ecuación (4.1.80)

$${}^e\theta_{MN} = {}^e\lambda_{MN} - (z_N/2z_M) {}^e\lambda_{MM} - (z_M/2z_N) {}^e\lambda_{NN} \quad (4.3.9)$$

$$e^{\lambda_{ij}} = (z_i z_j / 4l) J_{ij} \quad u_{ij} = 0 \quad (4.3.10)$$

$$J_{ij} = \kappa^2 / z_i z_j l \int_0^\infty (1 + q_{ij} + \frac{1}{2} q_{ij}^2 - \exp(q_{ij})) r^2 dr \quad (4.3.11)$$

con las substitutiones:

$$y = \kappa r \quad (4.3.12)$$

$$x = z_i z_j l \kappa \quad (4.3.13)$$

$$q = - (x/y) \exp(-y) \quad (4.3.14)$$

$$J(x) = x^{-1} \int_0^\infty (1 + q + \frac{1}{2} q^2 - \exp(q)) y^2 dy \quad (4.3.15)$$

Si $x_{ij} = 6 z_i z_j A_\phi l^{\frac{1}{2}}$

$$e^{\theta_{MN}} = (z_M z_N / 4l) [J(x_{MN}) - \frac{1}{2} J(x_{MM}) - \frac{1}{2} J(x_{NN})] \quad (4.3.16)$$

El correspondiente valor de θ_{MN} para la capacidad calorífica es:

$$e^{\theta_{MN}} = \frac{z_M z_N}{4l} \left\{ \left[\frac{\partial x_{MN}}{\partial T} \right]^2 J''(x_{MN}) + \left[\frac{\partial^2 x_{MN}}{\partial T^2} + \frac{2}{T} \frac{\partial x_{MN}}{\partial T} \right] \right.$$

$$J'(x_{MN}) \left. \right\} - \frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{\partial x_{MM}}{\partial T} \right]^2 J''(x_{MM}) + \left[\frac{\partial^2 x_{MM}}{\partial T^2} + \right. \right.$$

$$\left. \frac{2}{T} \frac{\partial x_{MM}}{\partial T} \right] J'(x_{MM}) \left. \right\} - \frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{\partial x_{NN}}{\partial T} \right]^2 J''(x_{NN}) + \right.$$

$$\left[\frac{\partial^2 x_{NN}}{\partial T^2} + \frac{2}{T} \frac{\partial x_{NN}}{\partial T} \right] J^{-1}(x_{NN}) \quad (4.3.17)$$

$$\frac{\partial x_{ij}}{\partial T^2} + \frac{2}{T} \frac{\partial x_{ij}}{\partial T} = \frac{3z_i z_j A_j}{2RT^2} J^{-1/2}$$

A_j es el parámetro Debye-Hückel, y es función de la temperatura y la presión. Esta ecuación tiene la misma precisión que las ecuaciones termodinámicas de las cuales son derivadas.

CALCULO DEL C_p A PARTIR DE CORRELACIONES SEMIEMPIRICAS

A pesar de la gran cantidad de datos experimentales reportados de capacidad calorífica de soluciones electrolíticas, existe aun gran interés para la obtención de correlaciones semiempíricas debido al gran número de combinaciones concentración-temperatura posibles para cada solución.

Las correlaciones propuestas van desde las más sencillas, que incluyen parámetros de correlación sin significado físico, hasta las más complejas, que aplican funciones de distribución, interacciones entre iones, leyes electrostáticas, capas de hidratación, etc. estas últimas son más importantes en virtud de que tienen una aplicación más general.

En casi todos los casos, se ha relacionado la variación de la capacidad calorífica, por los cambios de temperatura o concentración, con la hidratación iónica en vista de que ésta se puede determinar directamente si se conocen las propiedades de los iones y del solvente.

Para las soluciones electrolíticas diluidas, Abraham y Marcus (1986) han probado la aditividad de las contribuciones iónicas, obtenidas de graficar la capacidad calorífica molar aparente contra $m^{1/2}$. El cumplimiento de esta regla se asegura siempre que la diferencia de C_p para dos aniones consecutivos, previamente seleccionados y tabulados, sea constante. Los datos de C_p para algunos electrolitos se muestran en la tabla (4.3.1).

La capacidad calorífica molar aparente se calcula, a partir del calor específico medido experimentalmente, ($C_p(T,m)$), como:

$$\phi C_{p(T,m)} = M_2 C_p(T,m) + \frac{1000(C_p(T,m) - C_p^0(T))}{m} \quad (4.3.18)$$

Para soluciones a una concentración mayor, 0.1 mol/Kg., proponen la siguiente ecuación empírica:

$$\phi C_p = \phi C_p^\infty + (0.5 \sum \nu_i z_i^2)^{3/2} S(\phi C_p) m^{1/2} + bm \quad (4.3.19)$$

donde $S(\phi C_p)$ es la pendiente teórica Debye-Hückel para electrolitos 1-1 y b una constante de ajuste empírica.

La capacidad calorífica iónica, \bar{C}_p^∞ , la calculan de acuerdo a la suposición:

$$\bar{C}_p^\infty(\text{Ph}_4\text{P}^+, \text{aq}) = \bar{C}_p^\infty(\text{Ph}_4\text{B}^-, \text{aq}) \quad (4.3.20)$$

que nos dice que la capacidad calorífica del catión, es igual a la del anión estando ambos en solución acuosa. En la tabla (4.3.2), se dan valores de \bar{C}_p^∞ .

Calculados los \bar{C}_p^∞ , la capacidad calorífica estandar de hidratación se

TABLA 4.3.1 VALORES DE E_p^{cc} PARA OBTENER LA CONTRIBUCION IONICA SIMPLE
(LOS VALORES ENTRE PARENTESIS ESTAN BASADOS EN ELECTROLITOS
SIMPLES), EN J/K-MOL A 298.15°K.

Electrolito	obs.	calc.	Electrolito	obs.	calc.
HF		-116	Et ₄ NI	392	393
LiF		-54	Pr ₄ NI	804	802
NaF	-75	-73	Bu ₄ NI	1218	1218
KF	-104	-103	HNO ₃	-72	-72
RbF	-125	-125	LiNO ₃		-10
CsF	-136	-139	NaNO ₃	-29	-29
HCl	-127	-127	KNO ₃	-60	-59
LiCl	-65	-65	RbNO ₃		-81
NaCl	-84	-84	CsNO ₃		-95
KCl	-114	-114	NH ₄ NO ₃	-2	-2
RbCl	-136	-136	Mg(NO ₃) ₂	-160	-160
CsCl	-149	-150	Ca(NO ₃) ₂	-170	-171
NH ₄ Cl	-57	-57	Zn(NO ₃) ₂	-165	-166
Me ₄ NCI	108	110	Cd(NO ₃) ₂	-152	-152
Et ₄ NCI	389	387	Mn(NO ₃) ₂	-156	-156
Pr ₄ NCI	796	796	Co(NO ₃) ₂	-170	-171
Bu ₄ NCI	1209	1212	Ni(NO ₃) ₂	-187	-186
Pe ₄ NCI		(1547)	Cu(NO ₃) ₂	-161	-163
Bu ₄ PCl		(1255)	Al(NO ₃) ₃	-335	-335
Ph ₄ PCl	1085	1085	HClO ₄	-27	-25
Ph ₄ AsCl	1112	(1112)	LiClO ₄		37
MgCl ₂	-269	-270	NaClO ₄	17	18
CaCl ₂	-282	-281	KClO ₄		-12
SrCl ₂	-289	(-289)	RbClO ₄		-34
BaCl ₂	-300	(-300)	CsClO ₄		-49
ZnCl ₂		-276	NH ₄ ClO ₄	47	45
CdCl ₂		-262	Mg(ClO ₄) ₂	-66	-66
MnCl ₂		-266	Ca(ClO ₄) ₂	-77	-77
CoCl ₂	-279	-281	Zn(ClO ₄) ₂	-73	-72
NiCl ₂	-294	-296	Cd(ClO ₄) ₂	-57	-58
CuCl ₂		-274	Mn(ClO ₄) ₂	-62	-62
AlCl ₃	-499	-500	Co(ClO ₄) ₂	-81	-77
HBr	-133	-131	Ni(ClO ₄) ₂	-93	-92
LiBr	-69	-69	Cu(ClO ₄) ₂	-72	-70
NaBr	-88	-88	HOH	-140	-140
KBr	-118	-118	LiOH	-78	-78
RbBr	-139	-140	NaOH	-97	-97
CsBr	-155	-154	KOH	-128	-127
NH ₄ Br	-61	-61	NaNO ₂	-51	(-51)
Me ₄ NBr	107	106	KPhO ₄	1	(1)
Et ₄ NBr	380	383	NaReO ₄	37	(37)
Pr ₄ NBr	790	792	K ₂ BPh ₄	1113	(1113)
Bu ₄ NBr	1210	1208	Na(HS)	-51	(-51)
Pe ₄ NBr	1543	(1543)	Na(HCO ₃)	-9	-10
Bu ₄ PBr	1251	(1251)	Y(HCO ₃)	-40	-40
Ph ₄ PBr	1081	1081	Na(HSO ₃)	34	32
Ph ₄ AsBr		1108	K(HSO ₃)	1	2
HI		-121	Na ₂ SO ₄	-192	-194
LiI		-59	K ₂ SO ₄	-255	-254
NaI	-77	-78	Na ₂ CO ₃	-215	(-215)

Tabla 4.3.1 CONTINUACION

CsI	-145	-144	NaBrO ₃	-51	-49
NH ₄ I		-51	KBrO ₃	-77	-79
Ne ₄ NI	117	116	HIO ₃		-75
NaIO ₃	-29	-29	222Na ⁺	1093	(1093)
KIO ₃	-59	-59	222K ⁺	1031	(1031)
Na(H ₂ PO ₄)	9	(9)	222Rb ⁺	961	(961)
Na ₂ (HPO ₄)	-168	(-168)	222Ca ⁺²	854	(854)
Na ₂ PO ₄	-367	(-367)	222Sr ⁺²	998	(998)
H(HSO ₄)	22	(22)	222Ba ⁺²	939	(939)
K ₂ Fe(CN) ₆	-213	(-213)	LaCl ₃	-465	-507
K ₄ Fe(CN) ₆	-471	(-471)	PrCl ₃	-541	-546
HCO ₂ Na	-41	-42	NdCl ₃		-535
HCO ₂ H ⁺	-85	-85	SmCl ₃	-531	-530
CH ₃ CO ₂ Na	68	69	EuCl ₃	-507	-519
CH ₃ CO ₂ H ⁺	27	26	GdCl ₃	-479	-499
C ₂ H ₅ CO ₂ Na	158	156	TbCl ₃	-498	-508
C ₂ H ₅ CO ₂ H ⁺	112	113	DyCl ₃		-502
C ₆ H ₅ CO ₂ Na	253	253	HoCl ₃	-503	-507
C ₆ H ₅ CO ₂ H ⁺	210	210	ErCl ₃		-520
o-HOC ₆ H ₄ CO ₂ Na	235	(235)	TaCl ₅	-491	-504
m-HOC ₆ H ₄ CO ₂ Na	200	(200)	YbCl ₃		-518
p-HOC ₆ H ₄ CO ₂ Na	197	(197)	LuCl ₃	-496	-508
n-C ₇ H ₁₅ CO ₂ Bu ₄ N	1550	(1550)	UDCl ₂	-234	-237
n-C ₇ H ₁₅ CO ₂ Na	594	604	La(NO ₃) ₃	-347	-342
n-C ₇ H ₁₅ CO ₂ Bu ₄ N	1910	1900	Pr(NO ₃) ₃	-354	-381
n-C ₉ H ₁₉ CO ₂ Na	770	(770)	Nd(NO ₃) ₃	-341	-370
NH ₄ ⁺	-7	-1	Sm(NO ₃) ₃	-355	-365
MeNH ₂ Cl	-6	(7)	Eu(NO ₃) ₃		-354
EtNH ₂ Cl	62	(101)	Gd(NO ₃) ₃	-323	-354
MeNH ₂ Br	3	(3)	Tb(NO ₃) ₃	-329	-343
EtNH ₂ Br	97	(97)	Dy(NO ₃) ₃	-325	-337
PrNH ₂ Br	188	(188)	Ho(NO ₃) ₃	-337	-342
BuNH ₂ Br	270	(270)	Er(NO ₃) ₃	-349	-355
PeNH ₂ Br	356	(356)	Tm(NO ₃) ₃	-339	-339
HexNH ₂ Br	445	(445)	Yb(NO ₃) ₃	-355	-353
HeptNH ₂ Br	532	(532)	Lu(NO ₃) ₃	-343	-343
OctNH ₂ Br	622	(622)	UD ₂ (NO ₂) ₃	-129	-127
DodecylNH ₂ Br	1003	(1003)	La(ClO ₄) ₃	-239	-201
c-PropylNH ₂ Br	135	(135)	Pr(ClO ₄) ₃	-272	-240
c-PentylNH ₂ Br	263	(263)	Nd(ClO ₄) ₃	-258	-229
c-HexylNH ₂ Br	335	(335)	Sm(ClO ₄) ₃	-254	-224
c-HeptylNH ₂ Br	392	(392)	Eu(ClO ₄) ₃	-225	-213
c-OctylNH ₂ Br	455	(455)	Gd(ClO ₄) ₃	-223	-193
c-DodecylNH ₂ Br	702	(702)	Tb(ClO ₄) ₃	-226	-202
Et ₃ N(CH ₂) ₃ NEt ₃ Br ₂	548	(548)	Dy(ClO ₄) ₃	-208	-196
Et ₃ N(CH ₂) ₄ NEt ₃ Br ₂	625	(625)	Ho(ClO ₄) ₃	-211	-201
Et ₃ N(CH ₂) ₆ NEt ₃ Br ₂	834	(834)	Er(ClO ₄) ₃	-220	-214
Et ₃ N(CH ₂) ₈ NEt ₃ Br ₂	1034	(1034)	Tm(ClO ₄) ₃	-211	-198
Et ₃ N(CH ₂) ₁₀ NEt ₃ Br ₂	1187	(1137)	Yb(ClO ₄) ₃	-230	-212
222H ⁺	919	(919)	Lu(ClO ₄) ₃	-215	-202
222H ₂ ⁺²	746	(746)			

TABLA 4.3.2 CONTRIBUCION IGUALICA BASADA EN EL $\Sigma_{i=1}^{25} (F_{i+1}^+ - F_i^+) \cdot 10^6$ (PH 6.7), EN J/((K-MOL) A 298,15K. EL NUMERO DE ELECTROLITOS EMPLEADOS EN LA DETERMINACION SE DA EN LA TERCER COLUMNA.

Ion	Valor	Nu.m	Ion	Valor	Nu.m.	
Li^+	-71	1	Eu^{+3}	-351	17	2
Na^+	-9	1	Bi^{+3}	-351	27	3
K^+	-22	1	Te^{+3}	-340	21	3
Rb^+	-32	1	Oy^{+3}	-334	17	2
Cs^+	-67	1	Ho^{+3}	-335	8	3
MeNH^+	-94	1	Er^{+3}	-322	5	2
NeH^+	-1	3	Te^{+3}	-336	15	3
EtNH^+	162	3	Yb^{+3}	-350	25	2
PrNH^+	443	3	Lu^{+3}	-340	13	3
PnNH^+	852	3	Zn^{+2}	919		1
EuNH^+	1268	3	Zn^{+2}	746		1
PmNH^+	1603	1	Zn^{+2}	1093		1
SmNH^+	1311	1	Zn^{+2}	1031		1
PhNH^+	1141	1	Zn^{+2}	961		1
Ph_2NH^+	1168	1	Zn^{+2}	854		1
Me_2NH^+	63	1	Zn^{+2}	998		1
Et_2NH^+	157	1	Zn^{+2}	939		1
Pr_2NH^+	248	1	HO^-	-69	1	4
Bu_2NH^+	330	1	F^-	-45	2	4
Pe_2NH^+	416	1	Cl^-	-56	1	12
Hex_2NH^+	505	1	Br^-	-60	2	12
Hept_2NH^+	592	1	I^-	-50	1	8
Oct_2NH^+	682	1	NO_2^-	-23		1
DodecilNH_3^+	1065	1	NO_3^-	-1	1	4
$\text{c-Pr}_3\text{NH}_3^+$	195	1	ClO_3^-	13	3	2
$\text{c-F}_3\text{NH}_3^+$	322	1	BrO_3^-	-21	3	2
$\text{c-Hex}_3\text{NH}_3^+$	395	1	IO_3^-	-1	1	2
$\text{c-Hept}_3\text{NH}_3^+$	452	1	ClO_4^-	46	1	2
$\text{c-Dec}_3\text{NH}_3^+$	515	1	ReO_4^-	65		1
c-DodecilNH_3^+	762	1	MnO_4^-	59		1
Mg^+	-158	1	HS^-	-23		1
Ca^+	-168	1	HSO_3^-	60	3	2
Sr^+	-177	1	HSO_4^-	93		1
Ba^+	-188	1	HCO_3^-	18	1	2
Zn^+	-164	2	H_2FO_4^-	37		1
Cd^+	-150	1	PhAB	1141		1
Mn^+	-154	1	HCO_2^-	-14	2	2
Co^+	-169	3	CH_3CO_2^-	97	2	2
Ni^+	-184	2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-$	184	2	2
Cu^+	-162	4	$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{CO}_2^-$	282		1
UO_2	-125	3	$\text{n-C}_7\text{H}_{15}\text{CO}_2^-$	632	17	2
$\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NEt}_3$	650	1	$\text{n-C}_9\text{H}_{19}\text{CO}_2^-$	798		1
$\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NEt}_3$	745	1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$	261	1	2
$\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NEt}_3$	954	1	$\text{o-H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2^-$	267		1
$\text{Et}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NEt}_3$	1154	1	$\text{m-H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2^-$	226		1
$\text{Et}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NEt}_3$	1307	1	$\text{p-H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2^-$	225		1
Al^+	-372	1	CN^-	-159		1
La^+	-229	4	SO_4^{--}	-178	2	2

obtiene de:

$$\Delta_{\text{h}} C_p^0 = \bar{C}_p^{\infty}(\text{aq}) - C_p^0(\text{g}) \quad (4.3.21)$$

Para los iones monoatómicos el $C_p^0(\text{g})$ es igual a la capacidad calorífica traslacional del gas ideal, $5/2 R$. Para iones poliatómicos se obtiene adicionando las contribuciones rotacionales, R para un ion lineal y $3/2 R$ para uno no ideal, y vibracionales.

$$C_p^0(\text{vib}) = R \sum g_i u_i^2 \exp(u_i) [\exp(u_i) - 1]^{-2} \quad (4.3.22)$$

Para cada frecuencia vibracional, ν_i , g_i es la degeneración y $u_i = 1.4388 \nu_i / T$. La suma se extiende para todos los grados vibracionales de libertad $3n-6$, donde n es el número de átomos en el ion. En iones donde la rotación interna de una parte poliatómica ocurre libremente con otra poliatómica, el modo vibracional se transforma en uno rotacional, contribuyendo entonces en $\frac{1}{2} R$ al $C_p^0(\text{g})$. En la tabla (4.3.3), se dan valores de $\bar{C}_p^{\infty}(\text{aq})$, $C_p^0(\text{g})$ y $\Delta_{\text{h}} C_p^0$ calculados por Loewenschuss y Marcus (1984). Debido a que en este cálculo no interviene el signo de la carga iónica, se espera que al graficar C_p contra el radio iónico, los calores de C_p tanto para aniones como para cationes caigan sobre la misma curva. Ver figuras (4.3.1) y (4.3.2).

El término $\Delta_{\text{h}} C_p^0$, se obtiene de las contribuciones de los efectos estructurales (N), electrostáticos (E) y otros (C), como:

$$\Delta_{\text{h}} C_p^0 = N + E + C \quad (4.3.23)$$

El primer término N, también llamado término neutro, se calcula como la capacidad calorífica de hidratación de una molécula neutra del mismo tamaño que el ion, ya que genera una molécula neutra al

TABLA 4.3.3 CAPACIDAD CALORIFICA MOLAR ESTÁNDAR DE HIDRATACION IÓNICA EN J/(K·MOL) A 298.15°K.

Ion	r (nm)	$\bar{C}_p^{\text{est}}(\text{aq})$	$C_p^{\text{est}}(\text{g})$	$\Delta_h C_p^{\text{est}}$	Ion	r (nm)	$\bar{C}_p^{\text{est}}(\text{aq})$	$C_p^{\text{est}}(\text{g})$	$\Delta_h C_p^{\text{est}}$
Li^+	0.064	-9	21	-30	F^-	0.133	-45	21	-66
Na^+	0.102	-26	21	-49	Cl^-	0.181	-56	21	-77
K^+	0.138	-58	21	-79	Br^-	0.196	-60	21	-81
Rb^+	0.149	-85	21	-101	I^-	0.220	-50	21	-71
Cs^+	0.170	-94	21	-115	OH^-	0.133	-69	29	-98
H_3O^+	0.130	-71	35	-106	SH^-	0.207	-53	29	-82
NH_4^+	0.148	-1	35	-36	NO_2^-	0.179	-1	45	-46
Mg^{+2}	0.072	-158	21	-179	ClO_3^-	0.200	15	58	-45
Ca^{+2}	0.100	-169	21	-190	BrO_3^-	0.191	-21	60	-81
Sr^{+2}	0.113	-177	21	-196	IO_3^-	0.191	-4	62	-66
Ba^{+2}	0.136	-188	21	-209	ClO_4^-	0.240	46	62	-16
Zn^{+2}	0.075	-164	21	-185	MnO_4^-	0.250	60	72	-12
Co^{+2}	0.095	-150	21	-171	ReO_4^-	0.260	65	75	-10
Ni^{+2}	0.083	-154	21	-175	HCO_3^-	0.155	18	51	-33
Cu^{+2}	0.075	-169	21	-190	HSO_3^-	0.170	60	57	7
Ni^{+2}	0.089	-184	21	-205	HSO_4^-	0.190	93	71	22
Cu^{+2}	0.075	-162	21	-187	H_2PO_4^-	0.200	57	63	-26
LD^{+2}	0.210	-125	49	-174	CO_3^{+2}	0.175	-159	44	-203
La^{+3}	0.105	-379	21	-360	SO_4^{+2}	0.230	-178	67	-200
Pr^{+3}	0.100	-376	21	-359	HPO_4^{+2}	0.200	-112	68	-180
Nd^{+3}	0.076	-367	21	-386	FO_3^{+3}	0.228	-285	65	-348
Sm^{+3}	0.096	-362	21	-383	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{+3}$	0.440	-59	217	-256
Eu^{+3}	0.095	-351	21	-372	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{+4}$	0.450	-239	211	-450
Gd^{+3}	0.094	-371	21	-352	N_2H_5^+	0.290	166	99	67
Tb^{+3}	0.092	-340	21	-361	Et_3NH^+	0.327	443	191	252
Dy^{+3}	0.091	-334	21	-355	Pr_4N^+	0.379	552	283	569
Ho^{+3}	0.090	-329	21	-360	Bu_4N^+	0.413	1266	375	893
Er^{+3}	0.089	-352	21	-373	Fe_4N^+	0.440	1690	467	1136
Ta^{+3}	0.088	-326	21	-257	Ph_4P^+	0.424	1141	369	772
Yb^{+3}	0.087	-350	21	-371	Ph_4As^+	0.425	1168	372	796
Lu^{+3}	0.086	-346	21	-361	Et_4N^+	0.420	1141	367	774

FIGURA 4.3.1 CONTRIBUCION ESTRUCTURAL A LA CAPACIDAD CALORIFICA MOLAR ESTANDAR DE HIDRATACION IONICA, C_1 .

- : Cationes univalentes; ▲: Cationes divalentes
- : Cationes trivalentes; ●: Aniones univalentes
- ▲: Aniones divalentes; ■: Aniones trivalentes
- ×: Iones tetraalquil y tetraaril

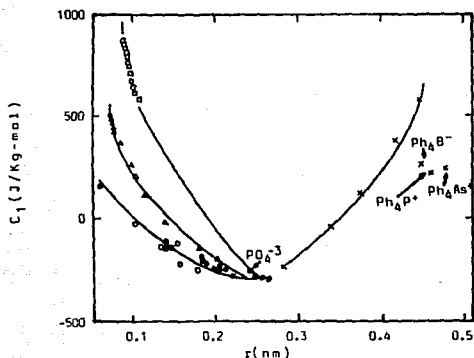
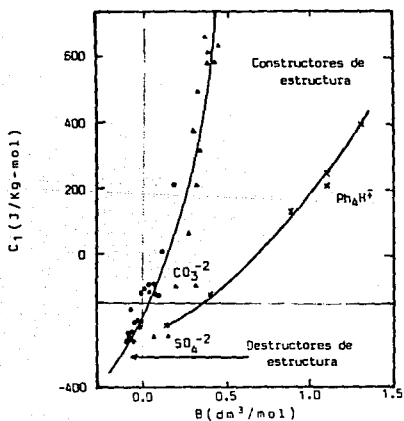


FIGURA 4.3.2 CONTRIBUCION ESTRUCTURAL A LA CAPACIDAD CALORIFICA MOLAR DE HIDRATACION IONICA C_1 , CON SUS COEFICIENTES DE VISCOSIDAD

(Los símbolos tienen el mismo significado que en la Figura 4.3.1)



enlazarse las moléculas polarizadas del agua con los iones. Los efectos electrostáticos, E , se calculan mediante la teoría del continuo en la cual el solvente se caracteriza por su constante dieléctrica y las derivadas de ésta con la temperatura. Como las interacciones restantes no se pueden determinar independientemente, se agrupan en un término configuracional C .

Abraham y Marcus (1986) calculan el $\Delta_h Cp^0$ a partir de un método general basado en un modelo de hidratación iónica en el cual se supone que al $\Delta_h Cp^0$ contribuyen dos sumas. En este modelo el ion está rodeado de una primera capa de solvente, por una segunda capa transicional y finalmente por el resto del solvente.

En la primera suma el término neutral N se calcula a partir del $\Delta_h Cp^0$ para gases raros, de la siguiente manera.

$$N_1 = -55 + 1380(r/\text{nm}) \quad (4.3.24)$$

El rango de radios del gas raro está entre 0.13 y 0.205 nm. Esta ecuación excluye efectos hidrofóbicos.

El término electrostático E_1 se calcula a partir del modelo de solvatación de una capa, propuesto por Abraham y colaboradores, a través de la ecuación:

$$E_1 = Az^2T \left\{ \left[\left(\frac{-2}{\epsilon_1^3} \right) \left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} \right)^2 + \left(\frac{1}{\epsilon_1^2} \right) \left(\frac{\partial^2 \epsilon_1}{\partial T^2} \right) \right] \left[\frac{1}{r} - \frac{1}{b} \right] + \left[\frac{-2}{\epsilon_0^3} \left(\frac{\partial \epsilon_0}{\partial T} \right)^2 + \frac{1}{\epsilon_0^2} \left(\frac{\partial^2 \epsilon_0}{\partial T^2} \right) \right] \frac{1}{b} \right\} \quad (4.3.25)$$

donde ϵ_0 es la constante dieléctrica del solvente, ϵ_1 la constante dieléctrica de la primera capa de hidratación de espesor $(b - r)$, y r el

radio iónico. Los valores de la constante dieléctrica y sus derivadas con la temperatura son: $\epsilon_1 = 1.87$; $\epsilon_0 = 78.36$; $\partial\epsilon_1/\partial T = -1.6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$; $\partial\epsilon_0/\partial T = -0.3595 \text{ K}^{-1}$; $\partial^2\epsilon_1/\partial T^2 = 0$; $\partial^2\epsilon_0/\partial T^2 = 1.553 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-2}$; $(b - r) = 0.15 \text{ nm}$; $A = 69454 \text{ J/mol nm}$ a $298.15 \text{ }^\circ\text{K}$.

C_1 se obtiene de restar E_1 y N_1 de la ecuación (4.3.23). La figura (4.3.1) da el valor de C_1 en función del radio. El término C_1 también se puede relacionar con la fluidez de la solución, el coeficiente de viscosidad B y el coeficiente de relajación protónica, como se muestra en la figura (4.3.2). En esta figura se observa que los iones hidrofílicos caen en dos diferentes cuadrantes dependiendo de su carácter como formador o rompedor de estructuras. Para los iones hidrofóbicos no se hace una diferenciación similar, ya que son característicos formadores de estructuras.

La segunda suma incluye los efectos hidrofóbicos al calcular $\Delta_{\text{H}}C_p$ de solutos hidrofóbicos. N_2 se calcula como:

$$N_2 = 1 + 1814 (r/\text{nm})^3$$

para valores de $r \geq 0.25 \text{ nm}$. E_2 se evalúa de la contribución electrostática de las moléculas de solvente que no están en contacto con el ion, es decir, a un radio $r + 0.28 \text{ nm}$. donde 0.28 es el radio de una molécula de agua. Entonces:

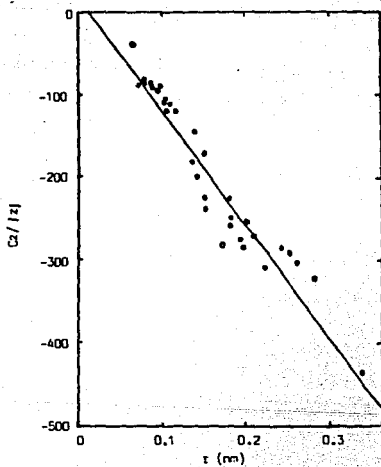
$$E_2 = A z^2 T \left[\left(\frac{-2}{\epsilon_0^3} \right) \left(\frac{\partial\epsilon_0}{\partial T} \right)^2 + \left(\frac{1}{\epsilon^2} \right) \left(\frac{\partial^2\epsilon_0}{\partial T^2} \right) \right] \frac{1}{b} \quad (4.3.26)$$

con $b = (r + 0.28) \text{ nm}$.

En la figura (4.3.3) se grafican los valores de $C_2/|z|$ vs r para cationes simple, doble y triplemente cargados, y para aniones de carga

FIGURA 4.3.3 CONTRIBUCION DE LA ORIENTACION RELATIVA A LA CAPACIDAD CALORIFICA MOLAR PARCIAL ESTANDAR DE LOS IONES DE HIDRATACION, $C_2/|z|$, GRAFICADA CONTRA EL RADIO IONICO r .

•: Cationes, •: Aniones



simple. Esta línea está representada por la ecuación:

$$C_2/|z| = 15 - 1350 (r/nm)$$

que tiene una desviación de ± 20 J/Kmol.

De los métodos presentados en esta sección, el de Abraham y Marcus es el más relevante por su significado físico, precisión y simplicidad. A diferencia de los anteriores, en el planteamiento de este modelo existe un mayor interés por entender describir y reproducir los fenómenos interactivos entre partículas en el seno de la solución, lo cual es omitido totalmente en los generados de correlacionar datos experimentales.

Si se desean conocer las propiedades de algún electrólito, y éste fue usado para la obtención de alguna correlación para la C_p , es más recomendable utilizar dicha correlación para el cálculo. No obstante, para determinado electrólito de interés, el método de abraham da una buena aproximación.

NOMENCLATURA

C	contribución a los efectos no definidos, ecuación (4.3.23)
b	constante de ajuste
C_p	calor específico medido experimentalmente
$C_{p_i}^0$	capacidad calorífica parcial del componente i
${}^\phi C_p$	capacidad calorífica molal aparente
C_p^∞	capacidad calorífica iónica
$\Delta_h C_p^0$	capacidad calorífica estandar de hidratación
E	efectos electrostáticos, ecuación (4.3.23)
M_2	peso molecular del soluto
n	número de átomos en el ion
N	efectos estructurales, ecuación (4.3.23)
r	radio iónico
S	pendiente Debye-Hückel

4.4 PRESION DE VAPOR

La presión de vapor definida como la presión a la que coexisten las fases líquido vapor es importante en ingeniería química para el cálculo de bombas, determinar el equilibrio líquido vapor, diseñar intercambiadores de calor, etc. Sus estudios datan desde 1878, cuando Dühring propuso su regla de la correlación de temperaturas (que se mencionará más adelante).

Las presiones de vapor de las soluciones electrolíticas se pueden calcular a partir de datos de: temperatura de ebullición, presión osmótica, actividad del agua, coeficientes de actividad iónicos, elevación del punto de ebullición y depresión de la presión de vapor; los procedimientos de cálculo pueden ser tan sencillos como es la sustitución de datos en la ecuación de una línea recta o complicados si se introducen ecuaciones termodinámicas. En ambos casos los procedimientos incluyen métodos gráficos y analíticos, de los cuales los primeros presentan la desventaja de ser lentos y estar sujetos a errores de apreciación, mientras que los segundos en algunos casos utilizan ecuaciones matemáticas tan complejas que su solución complicada los hace poco prácticos.

Independientemente del método elegido, al igual que para el cálculo de las otras propiedades, es necesario el conocimiento de parámetros de cálculo y en algunos casos al menos un dato experimental.

En esta sección se estudiarán solamente métodos analíticos que utilizan correlaciones de datos experimentales y datos de coeficientes de actividad y osmótico.

PRESION DE VAPOR MEDIANTE CORRELACIONES DE DATOS EXPERIMENTALES

Al estudiar las curvas de presión de vapor contra concentración, se encontró que todas tenían la misma forma, como se observa en la figura (4.4.1). Basándose en esta observación, en 1878 Dühring desarrolló la siguiente regla, bajo la suposición de que las curvas nunca se cruzan, que dice: "si la temperatura de saturación de una sustancia A, se grafica contra aquella de B, para los mismos valores de presión, el resultado es aproximadamente una línea recta". La expresión para la pendiente de Dühring es:

$$(T_{A,1} - T_{A,2}) = K (T_{B,1} - T_{B,2}) \quad (4.4.1)$$

donde los subíndices 1 y 2 indican datos de temperatura de ebullición a las presiones P_1 y P_2 , respectivamente. En esta ecuación B se toma como la sustancia de referencia (agua). Para que se cumpla esta regla, A y B deben ser químicamente similares. Zdanovskii (1939), encontró que esta regla varía entre 8 y 11 °C, en un rango de temperatura de 150-135°C, por lo que solamente se recomienda para cálculos aproximados. La ecuación semiempírica propuesta por este autor es:

$$\Delta P_v = \Delta P_w (1 - \exp(2148.9/(T - 273.15) - 5.7611)) \quad (4.4.2)$$

En esta ecuación la temperatura está dada en °C.

La ecuación propuesta por Othmer y colaboradores² (1968) bajo el mismo principio es:

$$\log P = A \log P_w + B \quad (4.4.3)$$

donde P es la presión de vapor de la solución electrolítica, P_w la

presión de vapor del agua y A y B coeficientes característicos del electrolito disuelto, a temperatura constante. Para la evaluación de A y B, se deben conocer al menos dos datos de presión de vapor de la solución o un dato y el calor de vaporización de acuerdo a:

$$A = (\Delta H_{\sqrt{\Delta H_{v,w}}}) (P_w/P) (\Delta V_w/\Delta V) \quad (4.4.4)$$

donde $\Delta H_{v,w}$ es el calor de vaporización del agua pura, ΔV cambio de volumen de la solución debido a la vaporización del agua, y ΔV_w cambio de volumen del agua pura. Puchkov y colaboradores (1978) encontraron que la aproximación de esta ecuación es del 2-4% para soluciones de LiOH y KOH, siendo inaplicable para soluciones de NaOH.

Tratando de eliminar la dependencia de la presión de vapor con la sustancia de referencia, Haas⁴ (1971, 1976), propone la siguiente ecuación:

$$\ln P = e_0 + (e_1/z) + (e_2w/z) + 1 \times 10^{e_3w^2} - 1 + e_4 \times 10^{e_5Y^{1.25}} \quad (4.4.5)$$

donde

$$w = z^2 - e_6$$

$$Y = 647.27 - T_w$$

$$z = T_w + 0.01$$

Los datos de e_0, \dots, e_6 , están dados por Haas (1976). El error calculado por esta ecuación es de 0.32%.

Bencowitz y Hotchkiss⁵ (1926) encontraron que la relación de la disminución de presión de vapor a cualquier grado de saturación (ΔP_v) y la disminución de la presión de vapor de una solución saturada (ΔP_{sat}), es independiente de la temperatura y una función del grado de

saturación (S_d), como se escribe a continuación:

$$\Delta P_v / \Delta P_{sat} = S_d^h \quad (4.4.6)$$

donde $h = K (a/b) = \partial \log \Delta P_v / \partial \log S_d$, y a , b , K son constantes.

Relacionando la presión de vapor a la temperatura absoluta, obtienen la siguiente expresión:

$$\log \Delta P_v = K (1/T - a(1 - \log) (S_d/b)) \quad (4.4.7)$$

En 1969, McMullin desarrolla algoritmos para determinar la presión de vapor del agua en soluciones acuosas de sales inorgánicas. Expresa la presión de vapor en función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$), concentración (p % peso de la sal / % peso del agua), y la caída de presión molar relativa (k) como:

$$P = (1 - k p) P_w \quad (4.4.8)$$

si la concentración de la solución es menor del 15% sal, k toma un valor constante a cualquier temperatura. La desventaja de este método es que es necesario conocer datos experimentales para obtener la dependencia $k = k(T, p)$.

PRESIONES DE VAPOR A PARTIR DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y OSMOTICO

La actividad del agua en una solución acuosa está definida por:

$$a_w = f/f_w \sim \gamma_w P / \gamma_w^* P \quad (4.4.9)$$

donde f y f_w son las fugacidades del vapor de agua sobre la disolución y agua pura, respectivamente. En este caso para conocer P , es necesario buscar la información necesaria en literatura, o bien aplicar

las ecuaciones dadas en la sección 4.1 (para determinar los coeficientes de actividad). A presiones moderadas, la presión de vapor se comporta tan idealmente que la fugacidad puede reemplazarse por la presión de vapor, tal que:

$$a_w = P/P_w \quad (4.4.10)$$

En virtud de la importancia de esta propiedad, en esta sección se darán algunos planteamientos de cálculo.

Introduciendo las siguientes igualdades en la ecuación de Bromley (4.1.95),

$$B_0 - B = (0.06 + 0.6B) |z_+ z_-|$$

$$n = 2$$

$$a = 1.5/|z_+ z_-|$$

$$c = 0$$

$$\rho = 1$$

Rastogi y Tassios⁶ (1980) determinaron la presión de vapor para una temperatura de 25°C e $I = 6$. Las ecuaciones para los coeficientes de actividad y osmótico resultantes son:

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A |z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \frac{(0.06 + 0.6B) |z_+ z_-| I}{[1 + (1.5I/|z_+ z_-|)]^2} + B I$$

$$y \quad 1 - \phi = 2.303A |z_+ z_-| \sigma(\rho I^{1/2}) I^{1/2} - 2.303 (0.06 + 0.6B) I |z_+ z_-| [\psi(aI)/2] - 2.303 B(I/2)$$

$$\text{donde} \quad \psi(aI) = (2/aI) (1 + 2aI)/(1 + aI)^2 - \ln(1 + aI)/aI$$

$$\sigma(\rho I^{1/2}) = (3/(\rho I^{1/2})^3) [1 + \rho I^{1/2} - 1/(1 + \rho I^{1/2}) - 2 \ln(1 + \rho I^{1/2})]$$

Conocido ϕ y si el vapor del solvente es ideal, la presión de vapor de

la solución electrolítica, P , puede calcularse a partir de la siguiente ecuación:

$$\phi = \left\{ \frac{1000}{\nu m_2 M_w} \right\} \ln \left\{ \frac{P_w - (P - P_w)}{P_w} \right\} \quad (4.4.11)$$

Si su comportamiento es real,

$$\phi = \left\{ \frac{1000}{\nu m_2 M_w} \right\} \ln \left\{ \frac{P}{P_w} \right\} + \frac{1000(P_w - P) B_w}{\nu m_2 M_w RT} \quad (4.4.12)$$

Los valores de B_w dados en esta última ecuación, pueden obtenerse de una correlación de ϕ a 100°C . La dependencia de B con la temperatura, está dado por la siguiente ecuación para el rango de temperatura $25 - 100^\circ\text{C}$.

$$BT = B^* T \ln ((T - 243) / T) \quad (4.4.13)$$

Valores para B en el rango $(25 - 100)^\circ\text{C}$ son reportados por Rastogi y Tassios (1980), para diferentes electrolitos.

Uno de los métodos más recientes y de carácter general, es el propuesto por Partwardhan y Anil Kumar (1986). Estos autores para obtener la presión de vapor de las soluciones electrolíticas aplican la definición de actividad del agua (4.4.10) y la ecuación de Gibbs-Duhem para una mezcla de soluciones electrolíticas a T y P constantes. La ecuación de Gibbs-Duhem para estas condiciones es expresada como:

$$1000/M_w d \log a_w + m_T \sum x_i d \log a_i = 0 \quad (4.4.14)$$

Ahora, considerando un proceso transitorio, la actividad global de la solución electrolítica (a^*) está dada por:

$$d \log a^* = \sum x_i d \log a_i \quad (4.4.15)$$

escribiendo a_w en términos del coeficiente osmótico, ϕ :

$$\log a_w = -(M_w/2.303)\phi m_T \quad (4.4.16)$$

sustituyendo las ecuaciones (4.4.15) y (4.4.16) en la ecuación (4.4.14):

$$d \log a^* = d\phi/2.303 + \phi d \log m_T \quad (4.4.17)$$

Dado que: $a_w^* = \gamma^* m^*$ (4.4.18)

Entonces: $d \log m_T = d \log m^*$ (4.4.19)

a $x_i = \text{constante}$:

$$d \log \gamma^* = d\phi/2.303 + (\phi-1) d \log m_T \quad (4.4.20)$$

Sustituyendo (4.4.15) y (4.4.18) en la ecuación (4.4.14),

$$d \log a_w = -(M_w/1000) m_T (d \log \gamma^* + d \log m^*) \quad (4.4.21)$$

donde el coeficiente de actividad de la solución, γ^* , y la molalidad m^* , para $x_i = \text{constante}$, están dados por:

$$d \log \gamma^* = (2I/m) d \log \Gamma^* \quad (4.4.22)$$

obtenida de la ecuación de disociación de una mezcla de electrólitos y la ley de Debye-Hückel. Y por:

$$d \log m^* = dm_T/(2.303 m_T) \quad (4.4.23)$$

obtenida de la regla de mezclado:

$$\log m^* = \sum x_i \log m_i \quad (4.4.24)$$

Sustituyendo las ecuaciones (4.4.22) y (4.4.23) en la ecuación (4.4.21):

$$\log a_w = -(M_w m_T)/2.303 - (M_w I \log \Gamma^*)/500 +$$

$$(M_w/500) \int_0^I \log \Gamma^* dI \quad (4.4.25)$$

Soluciones acuosas de mezclas de electrolitos

Para una solución de mezclas de electrolitos, si m_j es la molalidad de una solución conteniendo solamente el electrolito j , y $a_{w,j}^0$, la actividad del agua en esa misma solución, la ecuación (4.4.25) puede escribirse como:

$$\log a_{w,j} = - (M_w m_j \nu_j) / 2.303 - (M_w I \log \Gamma_j) / 500 + M_w / 500 \int_0^I \log \Gamma_j dI \quad (4.4.26)$$

Ahora si m_j es la molalidad del electrolito j en la solución de mezclas de electrolitos, entonces:

$$I = \sum m_j \theta_j = m_j \theta_j \quad \text{para toda } j \quad (4.4.27)$$

donde $m_j = y_j m_j$

$$y \quad \theta_j = (\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2) / 2 \quad (4.4.28)$$

En la figura (4.4.1), se muestran curvas de $\log \Gamma^*$ vs I para diferentes sistemas de electrolitos acuosos. En esta gráfica se observa que los valores del $\log \Gamma$ caen entre aquellos para los electrolitos simples que forman la mezcla, para una misma intensidad iónica total. En la figura (4.4.2), se observa que el $\log \Gamma^*$ cambia linealmente con la concentración a $I = \text{constante}$, tal que para una solución de más de dos electrolitos:

$$\log \Gamma^* = \sum y_j \log \Gamma_j \quad (4.4.29)$$

Por similitud con la ecuación (4.4.29), la actividad del agua se

FIGURA 4.4.1 $\log \Gamma^*$ CONTRA I PARA SOLUCIONES ACUOSAS DE ELECTROLITOS SIMPLES Y MEZCLAS DE ELECTROLITOS

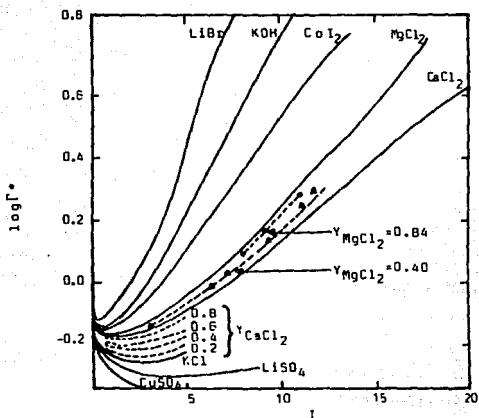
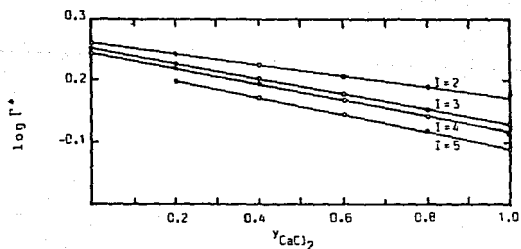


FIGURA 4.4.2 VARIACION DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD IONICO REDUCIDO A DIFERENTES INTENSIDADES IONICAS PARA EL SISTEMA KCl-CaCl2



puede escribir como:

$$\log a_w = \sum y \log a_{w,j} \quad (4.4.30)$$

ecuación que cumple para amplios rangos de concentración y temperatura con una precisión de $\pm 2\%$. Para soluciones de electrólitos simples y mezclas de electrólitos, ver figura (4.4.3).

METODO ANALITICO A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES

De los dos métodos propuestos por Partwardhan y Kumar, este es el más sencillo. Consiste en seleccionar dos electrólitos como electrólitos de referencia y fijar la posición de la curva $\log \Gamma$ vs I para cualquier otro electrólito en relación a las líneas de referencia, mediante un parámetro simple. La figura (4.4.1) muestra diferentes graficas de $(\log \Gamma - \log \Gamma_2)$ vs $(\log \Gamma_1 - \log \Gamma_2)$ donde todos los Γ se refieren a la misma intensidad iónica, y los subíndices 1 y 2 a las soluciones de referencia LiBr y NH_4NO_3 respectivamente a 25°C . En esta gráfica se observa que los electrólitos dan líneas casi rectas, de manera que su pendiente permite obtener un parámetro simple para la representación del coeficiente de actividad de cualquier electrólito. Si k es la pendiente de cualquier línea en la figura (4.4.1),

$$\log \Gamma = k \log \Gamma_1 + (1 - k) \log \Gamma_2 \quad (4.4.31)$$

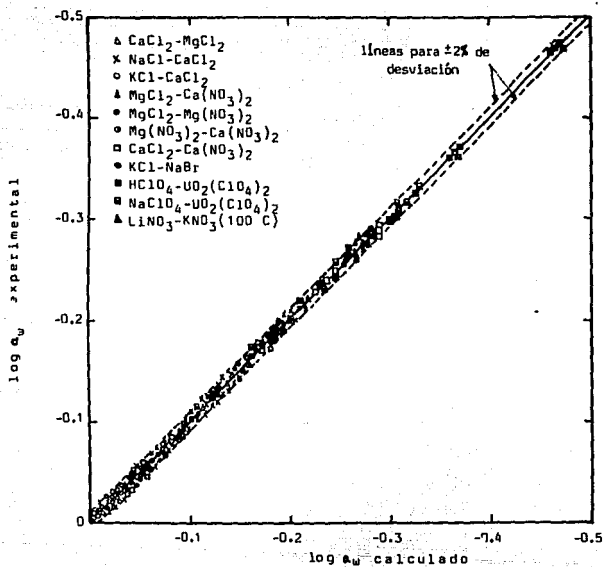
Si $m_T = \nu m$ y $m = I \theta$, la ecuación (4.4.25) puede ser escrita como:

$$I \log \Gamma^* + \int_0^I \log \Gamma^* dI = - (500/M_w) \log a_w - (500/2303) \nu I/\theta \quad (4.4.32)$$

Escribiendo esta ecuación para el LiBr y NH_4NO_3 ,

$$\log a_w = k \log a_{w_1} - (1 - k) \log a_{w_2} \quad (4.4.33)$$

FIGURA 4.4.3 VALORES EXPERIMENTALES Y PREDICHOS DE $\log a_w$ PARA VARIOS SISTEMAS



Ahora, de la ecuación (4.4.32) a l constante:

$$\log a_w = k \log a_{w_1} + (1 - k) \log a_{w_2} + (36 \text{ l}/2303) (1 - \delta) \quad (4.4.34)$$

donde la a_w , a_{w_1} y a_{w_2} están dadas a la misma intensidad iónica y $\delta = \nu/(2\theta)$. En la tabla (4.4.1) se observa que la precisión promedio de la presión de vapor de agua es de 1.5%.

Variación de k con la temperatura

Se ha observado que los datos de presión de vapor del agua medidos a 25°C varían de aquellos a 100°C, tal que es común observar que para una solución dada, una gráfica de $\ln P$ vs $1/T$ de una línea recta representada por la siguiente relación:

$$\ln P = A + B/T \quad (4.4.35)$$

donde A y B son constantes. Dado que $a_w = P/P_w$, la diferenciación de la ecuación (4.4.34) da:

$$\frac{dk}{d(1/T)} = \frac{(d \log a_w) / d(1/T)}{\log (a_{w_1}/a_{w_2})} \quad (4.4.36)$$

Sustituyendo en la ecuación (4.4.36),

$$\frac{dk}{d(1/T)} = \frac{B - B_w}{m(a_{w_1}/a_{w_2})} \quad (4.4.37)$$

En esta ecuación se observa que el segundo miembro es una constante, lo que indica que k es lineal con $1/T$. El cálculo de k a cualquier temperatura está dado por las relaciones:

$$\frac{dk}{d(1/T)} = \text{constante}$$

TABLA 4.4.1 RESUMEN DEL ANALISIS DE DIFERENTES TIPOS DE ELECTROLITOS EN SOLUCIONES ACUOSAS A 25°C.

Tipo de electrolito	Num. total de electrolitos	Num. total de puntos	σ
1-1	63	341	1.31
2-1 o 1-2	55	385	1.47
3-1 o 1-3	11	62	0.74
2-2	8	48	0.41
2-3 o 3-2	2	12	1.18

$$\frac{k - k_1}{k - k_2} = \frac{(1/T) - (1/T_1)}{(1/T_2) - (1/T_1)} \quad (4.4.38)$$

Conociendo k , la actividad del agua se calcula mediante la ecuación (4.4.34). En la figura (4.4.4) se muestran los resultados de tales cálculos para seis electrólitos diferentes; estos presentan una precisión del 1.6%.

Soluciones acuosas de mezclas de electrólitos

En analogía con la ecuación (4.4.31), la ecuación que describe el comportamiento de mezclas de electrólitos, es:

$$\log \Gamma^* = k_m \log \Gamma_1 + (1 - k_m) \log \Gamma_2 \quad (4.4.39)$$

donde $k_m = \sum y_j k_j$, que indica que k_m puede calcularse a partir de los valores k_j para soluciones simples:

Similarmente con la ecuación (4.4.33), la actividad del agua en mezclas de electrólitos se calcula a partir de la ecuación:

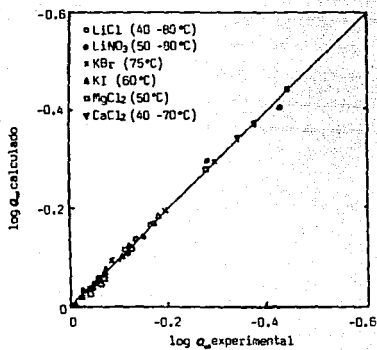
$$\log a_w = k_m \log a_{w_1} + (1 - k_m) \log a_{w_2} + (36 \text{ l}/2303)(1 - \sum y_j \delta_j) \quad (4.4.40)$$

Así, si se conocen las k para los diferentes componentes se puede calcular k_m y por consiguiente la a_w y la presión de vapor de la solución.

De los dos métodos propuestos, el segundo es más completo, ya que permite conocer la presión a diferentes temperaturas. Tiene una desviación del 2 %.

De los métodos presentados en esta sección, se recomienda aplicar los obtenidos a partir de parámetros termodinámicos, en vista de que

FIGURA 4.4.4 ACTIVIDAD DEL AGUA OBTENIDA EXPERIMENTALMENTE Y CALCULADA PARA SOLUCIONES ACUOSAS DE ALGUNOS ELECTROLITOS A TEMPERATURAS INTERMEDIAS



requieren información más general, como es la estructura de la sal (carga iónica) o las características de la solución (concentración, intensidad iónica). La consideración en estos métodos de información contenida en tablas y monogramas, les da la característica de tener una aplicación práctica y generalizada. Los primeros métodos presentados, dan una mayor variación si no se aplican para los rangos de temperatura y concentración para los cuales cumplen, y están limitados a la disponibilidad de datos experimentales.

NOMENCLATURA

a^*	actividad global del agua (calculada de la contribución de los iones)
a_i	actividad del componente i en solución
a_w	actividad del agua
a, b	constantes de la ecuación (4.4.6)
A, B	coeficientes característicos del electrolito (ecuación (4.4.3))
B, B^*	constantes de Bromley
e_0, \dots, e_6	constantes en la ecuación (4.4.5)
f, f_w	fugacidad del vapor de agua sobre la disolución y del agua pura respectivamente
$\Delta H_{v,w}$	calor de vaporización del agua pura
k	caída de presión molar relativa
k	pendiente de la ecuación (4.4.31)
m^*	concentración global
m_T	concentración molar de la solución electrolítica
p	concentración % en peso
P	Presión de vapor de la solución electrolítica
ΔP_{sat}	disminución de presión de vapor de una solución saturada
ΔP_v	Disminución de la presión de vapor
S_d	grado de saturación
$T_{A,1}$	temperatura del componente A a la presión P_1
$T_{B,1}$	temperatura del componente B a la presión P_1
ΔV	cambio de volumen de la solución
ΔV_w	cambio de volumen del agua pura
y	fracción molar del componente j en la solución electrolítica

γ^*	coeficiente de actividad global
θ_j	intensidad iónica de una mezcla de electrolitos
ϕ	coeficiente osmótico
Γ^*	coeficiente de actividad iónico reducido global

4.5 BIBLIOGRAFIA

a. Propiedades termodinámicas en exceso

- 1.- Ball F., Furst W. and Renon H., *An NRTL Model for Representation and Prediction of Deviation from Ideality in Electrolyte Solutions Compared to the Models of Chen (1982) and Pitzer (1973)*, AICHE J., 31(3), 1985(392).
- 2.- Ball F., Planche H. Furst W. and Renon H., *Representation of Deviation from Ideality in Concentrated Aqueous Solutions of Electrolytes Using a Mean Spherical Approximation Molecular*, AICHE J., 31(8), 1985(1233).
- 3.- Bromley L., *Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions*, AICHE J., 19(2), 1973(313).
- 4.- Chen C., Britt H., Boston J. and Evans L., *Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems. Part I. Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolyte Systems*, AICHE J., 28(4), 1982(588-596).
- 5.- Chen C., Evans L., *A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of aqueous Electrolyte Solutions*, AICHE J., 32(3), 1986(444-454).
- 6.- Conway B., Bockris J. and Yaeger E., *Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol. 5,1, Thermodynamics and Transport Properties of Aqueous and Molten Electrolytes*, ed. Plenum Press,

New York, 1983.

- 7.- Covington A., Lilley T. and Robinson R., *Excess Free Energies of Aqueous Mixtures of Some Alkali Metal Halide Salt Pairs*, J. Phys. Chem., 72(8), 1968(2759).
- 8.- Cruz J., renon H., *A New Thermodynamic Representation of Binary Electrolyte Solutions Nonideality in the Whole Range of Concentrations*, AIChE J., 24(5), 1978(817).
- 9.- Friedman H., *Thermodynamic Excess Functions for Electrolyte Solutions*, J. Chem. Phys., 32(5), 1960(1351).
- 10.-Guggenheim E., *Mixtures of 1-1 Electrolytes*, Trans. Faraday Soc., 62, 1966(3446).
- 11.-Lim T., Chan C. and Khoo K., *Activity Coefficients of Electrolytes in Binary Mixtures Calculated Using Total Molal Quantities*, J. Solution Chem., 9(7), 1980(507).
- 12.-Matheson R., *The Thermodynamic of Electrolyte Equilibria in Media of Variable Water Concentration*, J. Phys. Chem., 73(11), 1969(3635).
- 13.-McKay H., *Activities and Activity Coefficients in Ternary Systems*, Trans. Faraday Soc., 49, 1953(237).
- 14.-Meissner H., Kusik C. and Tester J., *Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions. Effect of Temperature*, AIChE J., 18(3), 1972(661).

- 15.-Meissner H., Kusik C., *Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Multicomponent Aqueous Solutions*, *AICHE J.*, 18(2), 1972(294).
- 16.-Pitzer K., *Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations*, *J. Phys. Chem.*, 77(2), 1973(268).
- 17.-Pitzer K., Mayarga G., *Thermodynamics of Electrolytes. II Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One of the Both Ions Univalent*, *J. Phys. Chem.*, 77(19), 1973(2300).
- 18.-Reilly P., Wood R. and Robinson R., *The Prediction of Osmotic and Activity Coefficients in Mixed-Electrolyte Solutions*, *J. Phys. Chem.*, 75(9), 1971.
- 19.-Saluja P., Pitzer K. and Phutela R., *High Temperature Thermodynamic Properties of Several 1-1 Electrolytes*, *Can. J. Chem.*, 64, 1986(1328).
- 20.-Scatchard G., *Osmotic Coefficients and Activity Coefficients in Mixed Electrolyte Solutions*, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1961(2636).
- 21.- Scatchard G., *The Excess Energy and Related Properties of Solutions Containing Electrolytes*, *J. Am. Chem. Soc.*, 90(12), 1968(3124).
- 22.- Planche H., Renon H., *Mean Spherical Approximation Applied to*

a Simple but Nonprimitive Model of Interaction for Electrolyte Solutions and Polar Substances, *J. Phys. Chem.*, 85(25), 1981(3924).

23.- Vlachy V., *On the Virial Equations for the Osmotic Pressure of Linear Polyelectrolytes*, *J. Chem. Phys.*, 77(11), 1982(5823).

24.- Young T., Smith M., *Thermodynamic Properties of Mixtures of Electrolytes in Aqueous Solutions*, *J. Phys. Chem.*, 73(12), 1969(716).

Referencias

¹ Harned H. and Owen B., *The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*, Reinhold Publishing Corporation, 3a. ed., New York, 1958.

² Robinson R. and Stokes R., *Electrolyte Solutions*, Butterworths Scientific Publications, London, 1955.

b. Propiedades de mezclado

1.- Anderson, H. L.; Petree, L. A., *Heats of Mixing. I. Temperature Dependence of Aqueous Electrolytes with a Common Anion*, *J. Phys. Chem.*, 74(7), 1970(1455-1459).

2. Bahe, L. W., *Relative Partial Molar Enthalpies and Heats of Dilutions of Electrolytes in Water*, *J. Phys. Chem.*, 76(11), 1972(1608-1611).

- 3.- Gibbard, F. H., *A New Analytical Treatment of Heats of Dilution of Electrolyte Solutions*, J. Phys. Chem., 73(7), 1969(2382-2385).
- 4.- Reilly, P. J.; Wood, R. H., *Heats of Mixing Aqueous Electrolytes IX. The Reciprocal Salt Pair Mg^{+2} , $Na^+ || Cl^-, Br^-$* , J. Phys. Chem., 76(23), 1972(3474-3479).
- 5.- Robinson, L., J. Am. Chem. Soc., 56, 1935(2312-2313).
- 6.- Snipes, H. P.; Manly, C.; Ensor, D. D., *Heats of Dilutions of Aqueous Electrolytes: Temperature dependence*, 20(3), 1975(287-291).
- 7.- Srna, R. F.; Wood, R. H., *Heats of Mixing Aqueous Electrolytes. XIII. The Reciprocal Salt Pair Na^+ , $Mg^{+2} || Cl^-, SO_4^{2-}$* , J. Phys. Chem., 79(15), 1975(1535-1540).
- 8.- Wood, R. H.; Anderson, H. L., *Heats of Mixing of Aqueous Electrolytes. II. Alkaline Earth Halides*, J. Phys. Chem., 70(4), 1966(992-997).
- 9.- Wood, R. H.; Falcone, M. V., *Heats of Mixing Aqueous Electrolytes. XIV Charge Asymmetric Mixtures of The Three Salts at Constant Equivalents Per Kilogram. Lithium Chloride-Sodium Chloride - Magnesium Chloride*, J. Phys. Chem., 79(15), 1975(1540-1542).
- 10.- Wood, R. H.; Smith, D. E.; Chen, K. W.; Thompson, P. T.,

Heats of Mixing Aqueous Electrolytes. XII. The Reciprocal Salt Pair Na⁺, Li⁺ || Cl⁻, SO₄⁻², J. Phys. Chem., 79(15), 1975(1532-1535).

- 11.- Wu, Y. C.; Smith, M. B.; Young, T. F., *Heats of Mixing of Electrolytes Having Common Ions*, J. Phys. Chem., 69(6), 1965(1868-1872).
- 12.- Wu, Y. C.; Smith, M. B.; Young, T. F., *Heats of Mixing of Electrolytes of the 1-1 Carge type*, J. Phys. Chem., 69(6), 1965(1873-1876).

Referencias

- 1 Harned, H. S.; Owen, B. B., *Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, 3a. ed. Ed. Reinhold Princeton, N. J., 1958(322).

c. Capacidad calorífica

- 1.- Abraham, M.; Marcus, Y., *Thermodynamic of Solvation of Ions. Part 1. The Heat Capacity of Hydration at 298 °K*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 82, 1986(3255).
- 2.- Horvath, A., *Handbook of Aqueous Electrolyte Solutions Physical Properties, Estimations and Correlations Methods*, Ed. Ellis Horwood Limited, New York, 1985.
- 3.- Partwardham, V.; Kumar, A., *A Unified Approach for Prediction of Thermodynamic Properties of Aqueous Mixed-Electrolyte*

Solutions, *AIChE J.*, 32(9), 1986(1429).

- 4.- Pitzer, K., *Thermodynamic of Unsymmetrical Electrolyte Mixtures. Enthalpy and Heat Capacity*, *J. Phys. Chem.*, 87, 1983(2360-2364).
- 5.- Saluja, P.; LeBlanc, J.; Hume, H., *Apparent Molar Heat Capacities and Volumes of Aqueous Solutions of Several 1-1 Electrolytes at Elevated Temperatures*, *Can. J. Chem.*, 64, 1986(926-931).
- 6.- Saluja, P.; Pitzer, K., Phutela, R., *High-Temperature Thermodynamic Properties of Several 1-1 Electrolytes*, *Can. J. Chem.*, 64, 1986(1328-1335).

d. Presión de vapor

- 1.- Horvath, A. L., *Handbook of Aqueous Electrolyte Solutions Physical Properties, Estimation and Correlation Methods*, Ed. Ellis Horwood Limited, New York, 1985(55-79).
- 2.- Kumar, A.; Partwardhan, V., *Prediction of Vapour Pressure of Aqueous Solutions of Single and Mixed Electrolytes*, *Can. J. Chem. Eng.* 64, 1986(831).
- 3.- Partwardhan, V.; Kumar, A., *A Unified Approach for Prediction of Thermodynamic Properties of Aqueous Mixed-Electrolyte Solutions*, *AIChE J.*, 32(9), 1986(1941).

Referencias

- ¹ Zdanovskii, A. B., Byull. Inst. Halurgii, 1939(2, 12, 35-46, 12-16).
- ² Othmer, D. F.; Chen, H., Ind. Eng. Chem., 60(4), 1968(39-61).
- ³ Puchkov, L.; Chakhal'yan, O.; Kebe, M., Zh. Prikl. Khim., 51(11), 1978(2442-2446).
- ⁴ Haas, J., Am. Geophys. Union Trans., 52, 1971(379); *Physical Properties of the Coexisting Phases and Thermochemical Properties of the H₂O Component in Boiling NaCl Solutions*, Geological Survey Bull., 1421-A, 1976(73).
- ⁵ Bencowitz, I.; Hotchkiss, H., J. Phys. Chem., 30, 1926(643-659).
- ⁶ Rastogi, A.; Tassios, D., I & EC Proc. Des. Dev., 19(3), 1980(477-482).

CAPITULO V

CONCLUSIONES

Para el desarrollo del presente trabajo se realizó una extensa revisión bibliográfica en la cual se observó el gran número de estudios realizados sobre electrolitos específicos. La información de carácter general realmente es poca, así como lo es aquella que aporta conocimientos trascendentales que permitieran cambiar la línea de estudio. A ciencia cierta esto solo se presentó con Debye-Hückel, de manera que las ecuaciones aquí presentadas son todas derivaciones o extensiones de su famosa Ley Límite.

No solo se han incluido los últimos trabajos publicados, sino también trabajos anteriores que describen a las soluciones electrolíticas con buena aproximación, de manera que se tenga la opción de elegir las ecuaciones de acuerdo a las necesidades y a la información disponible.

Para cada propiedad se incluyeron algunos de los métodos (o ecuaciones) de cálculo publicados desde 1950, ya que éstos no han sido modificados sustancialmente hasta ahora, el significado físico de cada uno de los parámetros que las forman, y gráficas o tablas de los parámetros para las sales más comunes, requeridos en los cálculos.

Por las características de este tipo de soluciones, se convino en incluir, además de las ecuaciones, la descripción de los fenómenos electrostáticos presentes en el seno de la solución con el fin de dar una visión más clara del porque no se ha obtenido una ecuación

general que describa cada propiedad.

Haciendo un balance entre los objetivos planteados al inicio de este trabajo y lo realizado, consideramos que los objetivos se cumplieron satisfactoriamente.

Las ecuaciones, datos y modelos que aquí se presentan, son lo suficientemente confiables como para utilizarse en determinaciones de equilibrio líquido-vapor, absorción química, intercambio iónico, para el diseño de equipo de transferencia de calor y en general en todos aquellos cálculos que involucran la caracterización del fluido a manejar.

Es importante señalar que este estudio no comprende todas las propiedades de las soluciones de electrolitos dada la falta de información al respecto, debido principalmente a que se han ido estudiando de acuerdo a necesidades inmediatas según se observó durante la revisión bibliográfica, a que el tema es muy complejo, y a la herramienta matemática entonces disponible.

Hasta ahora no existe un modelo el cual se haya verificado para todas las soluciones electrolíticas más comunes, o bien comparado la precisión de varios modelos para un determinado tipo de soluciones, debido a que en su mayoría el rango de aplicación es diferente. La precisión de estos solamente se ha comparado contra datos experimentales reportados en las fuentes confiables más conocidas (Robinson y Stokes y Harned y Owen).

Por lo anterior se recomienda hacer un estudio que complementa aquellas propiedades de las cuales hay poca información, así como la

comparación de los métodos para cada una de las propiedades publicadas hasta ahora.

Es evidente que este no es el único enfoque de estudio, ya que depende mas bien de los requerimientos e intereses individuales. En este caso las perspectivas planteadas están dirigidas para la ampliación de este trabajo.