

## Tesis de Posgrado

# Propiedades volumétricas de soluciones de electrolitos a alta temperatura

Svarc, Federico Eugenio

1992

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias  
Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Svarc, Federico Eugenio. (1992). Propiedades volumétricas de soluciones de electrolitos a alta temperatura. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2497\\_Svarc.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2497_Svarc.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Svarc, Federico Eugenio. "Propiedades volumétricas de soluciones de electrolitos a alta temperatura". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1992. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2497\\_Svarc.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2497_Svarc.pdf)

**UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES**

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES**

**DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA, ANALITICA  
Y QUIMICA FISICA**

**PROPIEDADES VOLUMETRICAS DE  
SOLUCIONES DE ELECTROLITOS  
A ALTA TEMPERATURA**

**Autor:**

**Federico Eugenio Svarc**

**Director:**

**Horacio Roberto Corti**

Tesis presentada para optar al titulo de Doctor en Química

-1992-

*Tesis.  
2497  
y. 2.*

Dedico este trabajo a mi esposa, a mis hijos y a mis padres,  
que me apoyaron en mis ausencias y mi cansancio.

# Agradecimientos

- Al Dr Horacio.R.Corti , por haber dirigido este trabajo esforzándose a mi par, haciéndolo de esta manera posible.
- Al Dr Roberto Fernández Prini por estimular mi idea de reiniciar un trabajo de Tesis en condiciones lejanas a las ideales.
- A mi primer Director de Tesis, el Dr.Enrique Frank, quien me enseñó que la amistad es más valiosa que cualquier sabiduría.
- A las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y de la Comisión Nacional de Energía Atómica, que permitieron en esta etapa el uso de sus equipos e instalaciones para su realización.
- Al Arq.Jose.M.Gruneiro por la confección de algunas de las figuras.
- Al Lic. Pablo Rossi por la colaboración en el desarrollo del equipamiento electrónico y al Sr.Enrique Posada por los trabajos de taller.
- A Laura Corti y Alcira Diego que contribuyeron en su tipeado final.
- A los jefes, compañeros y amigos que enriquecieron durante mi vida profesional mis conocimientos en áreas y disciplinas muy dispares.
- Finalmente, agradezco también a aquellos que, poniéndome dificultades, aumentaron mi determinación para concluir esta etapa.

Tantas veces me mataron  
tantas veces me morí  
sin embargo estoy aquí  
resucitando...  
Cantando al sol como la cigarra  
después de un año bajo la tierra,  
igual que sobreviviente  
que vuelve de la guerra.

Maria Elena Walsh

## Lista de simbolos

A	Energía libre de Helmholtz.
$A_\phi$	Pendiente límite de DH para el coeficiente osmótico.
$A_v$	Pendiente límite de DH para el volumen parcial molar.
$B_{ij}$	Segundo coeficiente de virial para electrolitos.
c	Concentración molar.
$c_{ij}$	Función de correlación directa.
$C_{ij}$	Integral de la función de correlación directa.
$C_v$	Parámetro de Pitzer para el volumen parcial molar.
d	Densidad.
e	Carga del electrón.
E	Energía interna.
$g_{ij}$	Función de correlacion de pares.
G	Energía libre de Gibbs.
$G_{ij}$	Integral de la función de correlación.
$h_{ij}$	Función de correlación total.
I	Fuerza iónica de la solución.
k	Constante de Boltzmann.
K	Constante del densímetro.
$N_i$	Número de partículas de la especie $i$ .
$N_a$	Número de Avogadro.
m	Concentración molal.
$M_2$	Masa molar del soluto.
p	Presión.
$q_i$	Densidad de carga alrededor del ion $i$ .
$r_i$	Radio iónico.
T	Temperatura.
$U_{ij}$	Potencial de interacción de pares.
V	Volumen
$V_i$	Volumen parcial molar de $i$ .
$V_2^o$	Volumen parcial molar a dilución infinita.

$V_i^o$	Volumen parcial molar iónico a dilución infinita.
$V_i^*$	Volumen molar del componente $i$ puro.
$V^{ex}$	Volumen en exceso.
$w_{ij}$	Potencial de fuerza media.
$x_i$	Fracción molar del componente $i$ (base componentes).
$x_{0i}$	Fracción molar del componente $i$ (base especies).
$z_i$	Carga iónica.
$\beta_v$	Parámetro de Pitzer para el volumen parcial molar.
$\gamma_{\pm}$	Coefficiente de actividad.
$\Gamma$	Parámetro de apantallamiento AEM.
$\varepsilon$	Constante dieléctrica.
$\kappa$	Compresibilidad.
$\kappa_D$	Parámetro de apantallamiento DH.
$\lambda_{ij}$	Parámetro de interacción binaria modelo de Pitzer.
$\mu$	Potencial químico.
$\mu_{ijk}$	Parámetro de interacción ternaria modelo de Pitzer.
$\phi$	Coefficiente osmótico.
$\phi_v$	Volumen parcial molar aparente.
$\Psi_i$	Potencial eléctrico alrededor del ion $i$ .
$\Phi_{MNX}$	Parámetro ternario de mezcla modelo de Pitzer.
$\nu_i$	Coefficiente estequiométrico del ion $i$ en la sal.
$\rho$	Densidad numérica de la solución.
$\rho_i$	Densidad numérica del ion $i$ en la solución.
$\sigma_i$	Radio de esfera rígida de la especie $i$ .
$\theta_{MN}$	Parámetro binario de mezcla modelo de Pitzer.
$\tau$	Periodo de oscilación del tubo vibrante.

# Indice General

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
1.1	Objetivo del trabajo . . . . .	1
1.2	Propiedades pVT de electrolitos: definiciones fundamentales . . . . .	3
1.2.1	Volumen parcial molar . . . . .	3
1.2.2	Volumenes parciales molares estandar . . . . .	5
1.3	Cálculo de propiedades pVT de electrolitos: métodos semiempíricos . .	8
1.3.1	Volumenes parciales molares en exceso: dependencia con la con- centración . . . . .	8
1.3.2	Volumenes parciales molares estándar . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Parte Experimental</b>	<b>17</b>
2.1	Densímetro de Tubo Vibrante: construcción y puesta a punto . . . . .	17
2.1.1	Los Comienzos: . . . . .	17
2.1.2	El Densímetro de tubo vibrante (DTV) . . . . .	19
2.1.3	Descripción del Equipo . . . . .	19
2.1.4	Circuito Electrónico del Amplificador de Audio . . . . .	24
2.2	Calibración del densímetro . . . . .	25
2.2.1	Flúidos de referencia . . . . .	25
2.2.2	Procedimiento experimental . . . . .	29
2.2.3	Resultados de la calibración . . . . .	31
2.2.4	Tratamiento de errores . . . . .	34
2.3	Medición de la densidad de soluciones de hidroxidos alcalinos . . . . .	36



# Indice General

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
1.1	Objetivo del trabajo . . . . .	1
1.2	Propiedades pVT de electrolitos: definiciones fundamentales . . . . .	3
1.2.1	Volumen parcial molar . . . . .	3
1.2.2	Volumenes parciales molares estandar . . . . .	5
1.3	Cálculo de propiedades pVT de electrolitos: métodos semiempíricos . . . . .	8
1.3.1	Volumenes parciales molares en exceso: dependencia con la concentración . . . . .	8
1.3.2	Volumenes parciales molares estándar . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Parte Experimental</b>	<b>17</b>
2.1	Densímetro de Tubo Vibrante: construcción y puesta a punto . . . . .	17
2.1.1	Los Comienzos: . . . . .	17
2.1.2	El Densímetro de tubo vibrante (DTV) . . . . .	19
2.1.3	Descripción del Equipo . . . . .	19
2.1.4	Circuito Electrónico del Amplificador de Audio . . . . .	24
2.2	Calibración del densímetro . . . . .	25
2.2.1	Flúidos de referencia . . . . .	25
2.2.2	Procedimiento experimental . . . . .	29
2.2.3	Resultados de la calibración . . . . .	31
2.2.4	Tratamiento de errores . . . . .	34
2.3	Medición de la densidad de soluciones de hidroxidos alcalinos . . . . .	36

2.3.1	Preparación de las soluciones . . . . .	36
2.3.2	Resultados experimentales . . . . .	37
<b>3</b>	<b>Interacción ion-solvente: propiedades a dilución infinita</b>	<b>47</b>
3.1	Modelo primitivo de electrolitos . . . . .	47
3.1.1	Modelos semiempíricos: extensión del modelo de Born . . . . .	47
3.1.2	El modelo de Helgeson, Kirkham y Flowers (HKF) . . . . .	49
3.2	Modelo no-primitivo de electrolitos . . . . .	53
3.2.1	Limitaciones del modelo no-primitivo . . . . .	57
3.3	Conclusiones . . . . .	59
<b>4</b>	<b>Interacción ion-ion: propiedades de exceso</b>	<b>61</b>
4.1	Teoría de soluciones . . . . .	61
4.2	Modelo primitivo de electrolitos . . . . .	63
4.2.1	Teoría de Debye-Huckel . . . . .	65
4.2.2	El modelo de Pitzer de interacción ion-ion . . . . .	68
4.3	Ecuaciones integrales: aproximación esférica media . . . . .	74
4.4	Teoría de fluctuaciones: modelo de Perry, Massie y Cummings . . . . .	78
4.4.1	Modificación del modelo de PMC . . . . .	79
4.4.2	Resultados para el NaCl(aq) . . . . .	82
4.5	Propiedades de exceso en mezclas de electrolitos . . . . .	87
4.5.1	Extensión del modelo de Pitzer . . . . .	87
4.5.2	Reglas empíricas de mezcla . . . . .	90
4.6	Conclusiones . . . . .	92
<b>5</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>94</b>
5.1	Soluciones acuosas de hidróxidos alcalinos . . . . .	94
5.1.1	Resultados experimentales . . . . .	94
5.2	Volumen parcial molar estándar de hidróxidos alcalinos . . . . .	99

5.2.1	Dependencia de $V_2^0$ con la temperatura . . . . .	99
5.2.2	Expresión de $V_2$ para electrolitos debiles . . . . .	103
5.2.3	Dependencia de $V_2^0$ con la presión . . . . .	105
5.2.4	Aditividad de los volúmenes iónicos a dilución infinita . . . . .	107
5.3	Volumen parcial molar de hidróxidos alcalinos . . . . .	109
5.3.1	Modelo AEM para hidróxidos alcalinos . . . . .	109
5.3.2	Aplicación del modelo PMC al NaOH(aq) . . . . .	112
5.4	Propiedades volumétricas de mezclas de electrolitos . . . . .	115
5.4.1	Resultados para la mezcla LiOH-KOH-H <sub>2</sub> O . . . . .	115
5.4.2	Comparación con otras reglas de mezcla . . . . .	118
5.5	Conclusiones . . . . .	120
<b>A</b>	<b>Ecuación del tubo vibrante</b>	<b>130</b>
<b>B</b>	<b>Termodinámica estadística de electrolitos</b>	<b>135</b>
B.1	Generalidades . . . . .	135
B.2	Funciones de correlación . . . . .	137
B.3	Teoría de soluciones de Kirkwood y Buff (KB) . . . . .	138
B.4	Aproximación esférica media . . . . .	142
B.4.1	Propiedades termodinámicas en exceso . . . . .	142
B.4.2	Integrales de las funciones de correlación directas . . . . .	146
B.5	Mezclas de esferas rígidas . . . . .	147
B.5.1	Propiedades termodinámicas en exceso . . . . .	147
B.5.2	Integrales de las funciones de correlación . . . . .	149
B.6	Conversión de las funciones termodinámicas de exceso del sistema Lewis-Randall al McMillan-Mayer . . . . .	150

# Capítulo 1

## Introducción

### 1 Objetivo del trabajo

El objetivo primario de este trabajo es el estudio experimental de propiedades volumétricas de soluciones acuosas de electrolitos, abarcando un amplio ámbito de temperatura. El estudio de las propiedades pVT proporciona información acerca de la estructura de la solución, de la interacción ion-solvente (propiedades de dilución infinita) y de la interacción ion-ion (propiedades de exceso) [1]. Permite además evaluar el efecto de la presión sobre las propiedades termodinámicas de exceso (i.e. coeficientes de actividad) de la solución y sobre la constante de equilibrio de reacciones en solución [2].

Es también conocido [3] que ciertas propiedades termodinámicas de exceso, como los coeficientes de actividad, presentan en los sistemas iónicos un comportamiento más predecible cuando se analizan a volumen constante, en lugar de hacerlo a presión constante. La conversión requiere del conocimiento de las propiedades volumétricas del sistema.

Finalmente, cuando se desea comparar propiedades termodinámicas de soluciones obtenidas experimentalmente en el sistema de referencia práctico o de Lewis y Randall con propiedades calculadas mediante modelos mecano-estadísticos en el sistema de referencia de McMillan-Mayer, es necesario tener información sobre el volumen y la compresibilidad de la solución [4].

El trabajo se dividió en tres etapas:

- Construcción y calibración de un densímetro de tubo vibrante, apto para determinar las densidades de fluidos a alta temperatura con una precisión mejor que 100 ppm.
- Medición de una serie de soluciones de hidróxidos alcalinos (NaOH, KOH y LiOH) y sus mezclas en un amplio ámbito de variables de estado.
- Tratamiento de los resultados experimentales y utilización de modelos teóricos para electrolitos.

Son pocos los sistemas iónicos acuosos en donde se han medido las propiedades volumétricas sobre un amplio ámbito de concentraciones y temperaturas. Los métodos experimentales conocidos hasta hace pocos años para temperaturas por encima de 100°C eran complicados y requerían una gran cantidad de tiempo para la acumulación de datos. El densímetro de tubo vibrante parece la herramienta apropiada para estudios a alta presión y temperatura, refiriéndose la primer etapa a su calibración y puesta a punto.

Para la segunda etapa de este trabajo se han elegido los sistemas formados por hidróxidos alcalinos en solución acuosa, los que aparecen en una serie de procesos naturales e industriales, y sobre los cuales no se cuenta con información experimental sobre propiedades volumétricas más allá de 75°C [5,6], con excepción del NaOH(aq) que ha sido estudiado hasta 350°C [7].

La medición de mezclas de electrolitos permitirá formular reglas de aditividad para describir las propiedades de sistemas multicomponentes en condiciones extremas de temperatura en función de las propiedades de los electrolitos binarios.

La tercera etapa se concentra sobre la obtención de propiedades de estado estándar, como el volumen parcial molar a dilución infinita, estudio de propiedades de exceso y la utilización de ecuaciones semiempíricas y modelos simples que permiten realizar

predicciones útiles sobre un amplio ámbito de temperatura y concentración, aún en condiciones experimentales distintas a las efectivamente utilizadas en el desarrollo del trabajo.

Se discutirán distintos modelos mecano-estadísticos para describir las propiedades estándar y de exceso de electrolitos simples como los estudiados en este trabajo. La comparación con los datos experimentales permitirá determinar el rango de validez de los mismos.

## 2 Propiedades pVT de electrolitos: definiciones fundamentales

### 2.1 Volumen parcial molar

Consideremos una solución formada por un solvente (1) y un soluto (2) cuya fracción molar en la solución es  $x_2$  ( $=1 - x_1$ ). Si la solución es ideal (i.e no hay interacciones entre partículas), el volumen molar de la solución es la suma pesada por composición de los volúmenes molares ( $V_i^*$ ) de los componentes puros:

$$V_{id} = x_1 V_1^* + x_2 V_2^* \quad (1.1)$$

Cuando estudiamos sistemas con fuertes desviaciones al comportamiento ideal como es el caso de soluciones de electrolitos, donde existen interacciones electrostáticas fuertes, el volumen molar de la solución puede escribirse como:

$$V = x_1 V_1 + x_2 V_2 \quad (1.2)$$

donde  $V_2$  es el volumen parcial molar del electrolito, definido como el cambio producido en el volumen de la solución, a temperatura y presión constantes, cuando se

adiciona un mol de soluto a un volumen muy grande de solución de modo que el agregado no produzca alteración de la concentración. Es decir:

$$V_2 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,p,x_2} \quad (1.3)$$

El volumen parcial molar del solvente se define en forma analoga.

Es común expresar el volumen molar de solución en términos del volumen en exceso, es decir el cambio de volumen que se produce al mezclar los componentes de la solución medido con referencia a la mezcla ideal:

$$V_{ex} = V - V_{id} = x_1(V_1 - V_{1,id}) + x_2(V_2 - V_{2,id}) \quad (1.4)$$

En el caso de electrolitos se refiere el comportamiento ideal al de la solución infinitamente diluida, entonces:

$$V_{1,ex} = V_1 - V_1^* \quad (1.5)$$

y

$$V_{2,ex} = V_2 - V_2^o \quad (1.6)$$

donde  $V_2^o$  es el volumen parcial molar del electrolito a dilución infinita en el solvente. También se utiliza en el estudio de las propiedades pVT de soluciones el **volumen parcial molar aparente**,  $\phi_v$ , definido como:

$$\phi_v = \frac{V - x_1 V_1^*}{x_2} \quad (1.7)$$

donde todo el exceso de volumen de la solución se atribuye al soluto ( $V_1 = V_1^*$ ).

La relación entre ambos volúmenes parciales molares es:

$$V_2 = \phi_v + m \left( \frac{\partial \phi_v}{\partial m} \right)_{T,p,x_2} \quad (1.8)$$

donde  $m$  es la molalidad de la solución. Es evidente que  $\phi_v$  a dilución infinita converge al valor de  $V_2^\circ$ .

$\phi_v$  se calcula muy fácilmente a partir de la densidad de la solución ( $d$ ) y de la densidad del solvente puro ( $d_1$ ) a esa misma presión y temperatura:

$$\phi_v = \frac{1000}{m} \left( \frac{1}{d} - \frac{1}{d_1} \right) + \frac{M_2}{d} \quad (1.9)$$

En esta última expresión la molalidad de la solución esta expresada en moles  $\text{kg}^{-1}$ , la densidad en  $\text{g cm}^{-3}$  y  $M_2$  es la masa molar del soluto.

Adoptando otra escala para expresar las concentraciones (e.g. molaridad) se obtienen expresiones totalmente análogas a la anterior. Sin embargo, en nuestro caso es evidente la ventaja de utilizar la escala molal (dado que no depende de  $p$  y  $T$ ).

## 2.2 Volúmenes parciales molares estandar

Las propiedades molares de una solución se pueden dividir en una contribución que depende del estado estándar (ver Apéndice B.1) elegido, mas una serie de términos dependientes de la concentración.

Vimos que en el caso del volumen:

$$V_2 = V_2^\theta + V_{2,ex}(m) \quad (1.10)$$

$V_2^\theta$  es el **volumen parcial molar estándar** que, al igual que otras propiedades parciales estándar tales como  $H_2^\theta$  y  $Cp_2^\theta$ , es independiente de la concentración por lo que su valor corresponde al de esta propiedad a dilución infinita ( $V_2^\theta = V_2^\circ$ ). Esto no ocurre con el potencial químico o la entropía parcial molar, en donde el término de mezcla ideal no es nulo [8].  $V_{2,ex}$  da cuenta de la no-idealidad de la solución.



El volumen parcial molar a dilución infinita es accesible experimentalmente partiendo de mediciones volumétricas. Su determinación requiere habitualmente la extrapolación de los datos experimentales a dilución infinita, donde se anula la contribución que efectúan los términos de exceso. En consecuencia, sus valores están afectados no solo por la incerteza experimental, sino también por el método de extrapolación utilizado [1].

La determinación del volumen parcial molar estándar de especies iónicas en solución es de fundamental importancia a alta temperatura y presión pues nos da información acerca de la interacción ion-solvente en estas condiciones extremas de trabajo.  $V_2^\circ$  esta directamente relacionada a la integral de la función de correlación directa ion-solvente,  $C_{12}$  [9]:

$$V_2^\circ = kT\kappa_1^\circ(1 - C_{12}^\circ) \quad (1.11)$$

$C_{12}$  puede calcularse a partir de modelos mecano-estadísticos que reconozcan de alguna forma las características moleculares del solvente. Su dependencia con la temperatura debería reflejar los cambios sufridos por la estructura del solvente con la temperatura y sus consecuencias en la interacción con los iones.

### Volumenes parciales molares iónicos a dilución infinita

Según el principio de aditividad, el volumen parcial molar de un electrolito MX a dilución infinita puede escribirse como suma de las correspondientes propiedades para sus componentes iónicos. Para electrolitos 1:1

$$V_{MX}^\circ = V_{M^+}^\circ + V_{X^-}^\circ \quad (1.12)$$

Tal como es el caso para otras magnitudes termodinámicas, surge una dificultad para asignar valores absolutos a los volúmenes parciales molales de los iones individuales a

dilución infinita a partir de los datos de  $V^\circ$  de soluciones de electrolitos. La división de  $V_{MX}^\circ$  de electrolitos en componentes iónicos  $V_{M+}^\circ$  y  $V_{X-}^\circ$  sólo puede realizarse utilizando métodos extra-termodinámicos ya que, salvo las medidas de potencial de vibración iónico de Zana y Yeager [10], no existen medidas directas de los parámetros iónicos individuales.

Se acostumbra estimar el  $V^\circ$  para algún ion (elegido arbitrariamente), calculando luego el valor para los otros iones aplicando el principio de aditividad. La mayoría de los autores adoptan el volumen parcial molal del protón a dilución infinita como valor de referencia, definiendo así una escala de **volumenes parciales molares convencionales** [11]:

$$V_{i,conv}^\circ = V_i^\circ - z_i V_{H+}^\circ \quad (1.13)$$

donde  $V_{i,conv}^\circ$  es el volumen parcial molal iónico convencional del ion  $i$  y  $V_{H+}^\circ$  es el volumen parcial molal absoluto del protón, ambos a dilución infinita. De acuerdo a esta definición, el volumen parcial molar estándar de un anión  $X^-$  en solución acuosa es igual al correspondiente valor de  $V_2^\circ$  para el ácido  $XH$ .

Nos remitimos a la referencia [12] para hallar una tabulación exhaustiva de valores para los volúmenes parciales molares iónicos convencionales entre 0 y 200°C. En este caso el volumen parcial molar del protón en solución acuosa es cero a todas las temperaturas. Para asignar valores de volumen parcial molar iónico estándar absoluto es necesario, como ya dijimos, asignar valores absolutos de esta propiedad para algún ion. En general se han utilizado varias aproximaciones extra-termodinámicas para estimar volúmenes parciales molares iónicos estándar y en la Tabla 1.1 se resumen los resultados obtenidos a 25°C para el protón [1], junto con el valor experimental directo [10].

Los valores de  $V^\circ$  para especies iónicas individuales permiten estimar valores confiables de volúmenes parciales molares estándar de sales cuyas densidades no han sido medidas experimentalmente, a partir del principio de aditividad.

Tabla 1.1: *Volumen parcial molar absoluto del protón a 25° C*

$V_{H^+}^{\circ}/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	Autor	aproximación
-5.4	Zana y Yeaguer	Potencial de vibración iónico
-3.8	Bernal y Fowler	$V_{Cs^+}^{\circ}/V_{Cl^-}^{\circ} = r_{Cs^+}^3/r_{Cl^-}^3$
-2.7	Rice	$V_{Cs^+}^{\circ}/V_{I^-}^{\circ} = r_{Cs^+}^3/r_{I^-}^3$
-5.3	Kobayazi	$V_{K^+}^{\circ}/V_{F^-}^{\circ} = r_{K^+}^3/r_{F^-}^3$
-5.1	Wirth	$V_{K^+}^{\circ} = V_{F^-}^{\circ}$
-6.0	Couture y Laidler	Ecuación semiempírica
-7.6	Robinson y Stokes	$V_{I^-}^{\circ} = 4.35 r_{I^-}^3$
-4.5	Mukerjee	Ajuste función $r_i^3$
-6.0	Conway	Extrapolacion $V_{RANX}^{\circ}$
-6.0	Millero	idem

Examinando los valores de  $V^{\circ}$  para distintos iones en función del tamaño, carga, temperatura, etc., es posible estudiar el efecto de estos parámetros en la interacción ion-agua obteniendo una mejor comprensión de las interacciones en soluciones acuosas.

### 3 Cálculo de propiedades pVT de electrolitos: métodos semiempíricos

#### 3.1 Volúmenes parciales molares en exceso: dependencia con la concentración

En su exhaustivo trabajo sobre propiedades volumétricas de electrolitos, Millero [1] analiza todas las expresiones que se han utilizado para expresar la dependencia de  $V_2^{\circ}$  con la concentración. Es evidente que la teoría de Debye-Huckel [13] para la interacción ion-ion en soluciones iónicas ha sido el punto de partida para deducir ecuaciones que describen la dependencia con la concentración del volumen en exceso.

Así, Redlich y Rosenfeld [14] utilizaron la relación termodinámica

$$V_2 - V_2^{\circ} = \nu kT \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial p} \right)_{T, x_2} \quad (1.14)$$

para obtener la ley límite para el comportamiento del volumen parcial molar de electrolitos en soluciones diluidas, y propusieron una expresión para el volumen parcial molar cuyo término lineal en la concentración da cuenta de la desviación al comportamiento previsto por el modelo de DH:

$$V_2 = V_2^\circ + \frac{3}{2}A_v m^{1/2} + b_v m \quad (1.15)$$

donde  $b_v$  es un parámetro empírico y  $A_v$  es la pendiente límite de DH para el volumen parcial molar, que depende de la carga de los iones en que se disocia el electrolito y de las propiedades del solvente a una dada temperatura y presión:

$$A_v = \left(\frac{N\pi}{kT}\right)^{1/2} \left(\frac{e^2 \sum \nu_i z_i^2}{\epsilon}\right) \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} - \frac{\kappa}{3}\right) \quad (1.16)$$

donde  $\nu_i$  y  $z_i$  son el coeficiente estequiométrico y la carga del ion  $i$  en el electrolito,  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del solvente y  $\kappa$  la compresibilidad del mismo.

Es posible entonces obtener los valores de las pendientes límites para electrolitos acuosos en cualquier condición de presión y temperatura a partir de las propiedades del agua. En la Tabla 1.2 se muestran los valores de  $A_v$  en agua, entre 0 y 300°C y a la presión de saturación, para un electrolito 1:1.

Puede observarse el fuerte aumento de  $A_v$  con la temperatura como consecuencia de la disminución de la constante dieléctrica y el aumento de la compresibilidad del agua. Así, para un electrolito 1:1 a 200°C,  $A_v$  es mayor que el correspondiente a un electrolito 2:2 a 25°C.

Masson [15] y otros autores han utilizado una expresión similar a la anterior para  $V_2$ , pero donde  $A_v$  es considerado un parámetro ajustable. De este modo se obtienen distintos valores de  $A_v$  para electrolitos de igual carga, un resultado sin justificación física a la luz del modelo de DH.

Tabla 1.2: *Pendiente límite de DH para el volumen parcial molar en soluciones acuosas en función de la temperatura*

T (°C)	P (bar)	$A_v$ ( $\text{cm}^3 \text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-3/2}$ )
0	1	1.504
25	1	1.875
50	1	2.372
100	1	4.050
150	5	7.477
200	16	15.06
250	40	34.40
300	86	98.73

Owen y Brinkley [16] desarrollaron una ecuación para el volumen parcial molar basada en el ecuación extendida de DH, incluyendo así el parámetro  $a$  que da cuenta de la distancia de máxima aproximación entre iones.

Hasta los años 70 estas ecuaciones eran las utilizadas para analizar las propiedades en exceso de soluciones iónicas. El uso de la ecuación de Redlich-Rosenfeld permitió confirmar sin duda la dependencia de  $A_v$  con el factor de carga y la temperatura, en agua y otros solventes [1]. El análisis de los datos de volúmenes parciales molares de exceso permitió establecer la concentración a partir de la cual comienzan las desviaciones a la ley límite. Se concluyó que este límite se desplaza a menores concentraciones a medida que aumenta la carga de los iones o disminuye la constante dieléctrica del solvente (aumento de temperatura), como puede observarse claramente en la Figura 1.1

Los valores del parámetro de desviación,  $b_v$ , para distintas sales fueron interpretados en términos de conceptos estructurales de las soluciones tales como la teoría de la co-esfera [17] y del efecto de los iones sobre la estructura del agua [18]. En base a estas ideas, el signo de  $b_v$  fue relacionado al efecto formador o destructor de la estructura del agua por parte de los iones. En ciertos casos (ej:  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  en agua) las desviaciones positivas al comportamiento límite en la región diluida fueron asignadas a la asociación iónica entre aniones y cationes.

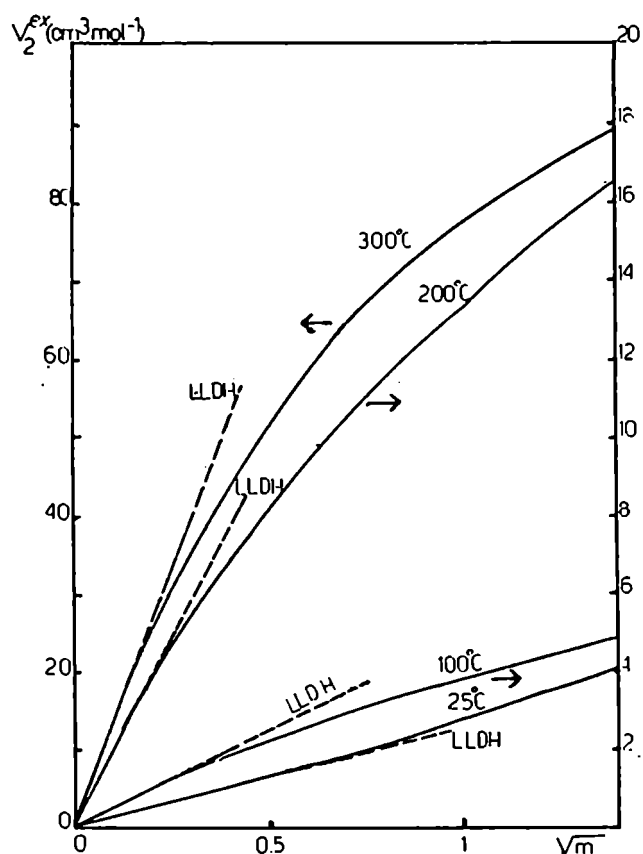


Figura 1.1: Volumen parcial molar en exceso para  $\text{NaCl}(\text{aq})$  a varias temperaturas

En el capítulo 4 discutiremos estas propiedades desde la perspectiva de las teorías más recientes de electrolitos.

### 3.2 Volúmenes parciales molares estándar

#### Modelo químico

El modelo químico de Frank y Evans [19] ha sido el más utilizado, con diversas modificaciones, para el análisis de las propiedades termodinámicas iónicas. Este modelo propone la separación de las propiedades parciales molares estándar en contribuciones "químicas" originadas en la hidratación del soluto con  $n$  moléculas de solvente (organizadas en dos coesferas de solvatación alrededor del ion) y en una contribución

electrostática que tiene en cuenta el efecto de electrostricción del agua por el campo eléctrico del ion.

Para el caso del volumen parcial molar a dilución infinita (donde el efecto de las interacciones ion-ion se anula) el modelo propone las siguientes contribuciones a  $V_i^o$ :

$$V_i^o = V_{i,cr}^o + V_{i,des}^o + V_{i,el}^o \quad (1.17)$$

donde *cr*, *des* y *el* designan a las contribuciones por el volumen cristalino del ion, una contribución debida al desorden en el solvente de la coesfera y la contribución electrostática, respectivamente.

Para iones monoatómicos la contribución del propio volumen del ion viene dada por:

$$V_{i,cr}^o = \frac{4\pi N}{3} r_{i,cr}^3 \quad (1.18)$$

siendo  $r_{i,cr}$  el radio cristalino (Pauling) del ion.

La contribución electrostática es la predominante en la mayoría de los casos y puede obtenerse aplicando el modelo de Born [20] al agua más allá de la coesfera. El modelo de Born trata al solvente como un continuo sin estructura caracterizado sólo por su constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) y compresibilidad ( $\kappa$ ); el modelo permite calcular la energía libre para cargar un ion de radio  $r_i$  inmerso en este solvente:

$$\Delta F_s = -\frac{N_a(z_i e)^2}{2r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (1.19)$$

El cambio de volumen que se produce durante este proceso es negativo y corresponde a la electrostricción del agua sobre el ion.  $V_{i,el}^o$  puede calcularse derivando la expresión para la energía libre respecto de la presión:

$$V_{i,el}^o = -\frac{N_a(z_i e)^2}{2r_i \epsilon} \left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial p}\right)_T \quad (1.20)$$

Existen extensiones de esta ecuación para incluir el efecto de saturación dieléctrica del solvente cerca de la superficie del ion [21,22] o la compresibilidad del solvente [23,24], pero en definitiva estas ecuaciones utilizan un radio iónico efectivo distinto al radio cristalográfico, el que enmascara todo refinamiento que pueda hacerse a la ecuación original.

El término debido al desorden producido en el solvente de la coesfera de solvatación ha sido tratado en forma empírica. Está relacionado al volumen que se desaprovecha en el empaquetamiento del solvente, que en el caso de empaquetamiento compacto al azar (*random close packing*) es  $4.35 r^3$ . Millero [1] ha utilizado la expresión:

$$V_{i,des}^o = \left( A - \frac{4\pi N_a}{3} \right) r^3 \quad (1.21)$$

donde la constante A vale 4.48 para el agua a 25°C.

Esta forma de separar las distintas contribuciones a  $V_i^o$  permite explicar en forma genérica el máximo observado para esta propiedad en función de la temperatura. La Figura 1.2 muestra los distintos componentes entre 0 y 200°C para un ion con un radio cristalográfico de 0,1 nm [1].

Puede verse que el máximo se debe a compensación entre los efectos de electrostricción y de desorden. El primero es el que predomina en condiciones de alta temperatura y es de esperar que para iones chicos con alta carga iónica, el máximo se encuentre desplazado hacia menores temperaturas.

### Principio de Correspondencia de Criss y Cobble

Este principio fue el primer método semiempírico desarrollado para tratar las propiedades termodinámicas de electrolitos acuosos a alta temperatura [25], permitiendo su predicción a partir de datos a otra temperatura más baja.

Este principio establece que a cada temperatura puede elegirse un estado estándar tal que las propiedades parciales molales de una clase de iones a esa temperatura están



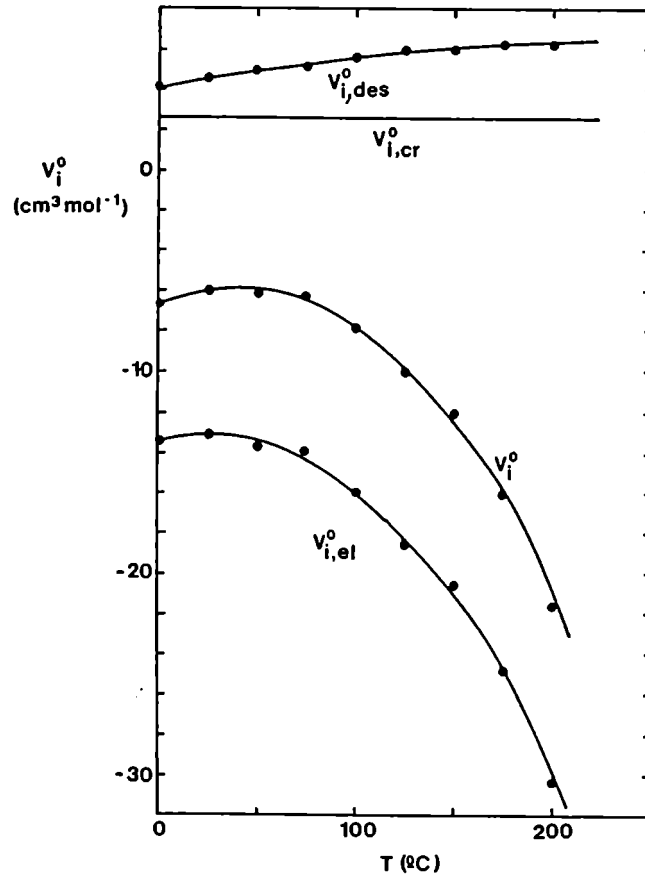


Figura 1.2: Contribuciones al  $V_i^o$  iónico

linealmente relacionados a las correspondientes propiedades parciales molales a alguna temperatura de referencia. Concretamente, para el volumen parcial molal:

$$V_i^o(T, p) = aV_i^o(T_o, P) + b \quad (1.22)$$

válido tanto para aniones como para cationes, donde  $T_o$  es la temperatura de referencia (298.15 K) y  $a, b$  son coeficientes dependientes de la temperatura y comunes a todos los iones de una misma clase.

Ellis [26] aplicó el principio de correspondencia al cálculo de volúmenes parciales molales de iones en solución acuosa a alta temperatura, para lo cual asignó valores a  $V_o^{Cl-}$

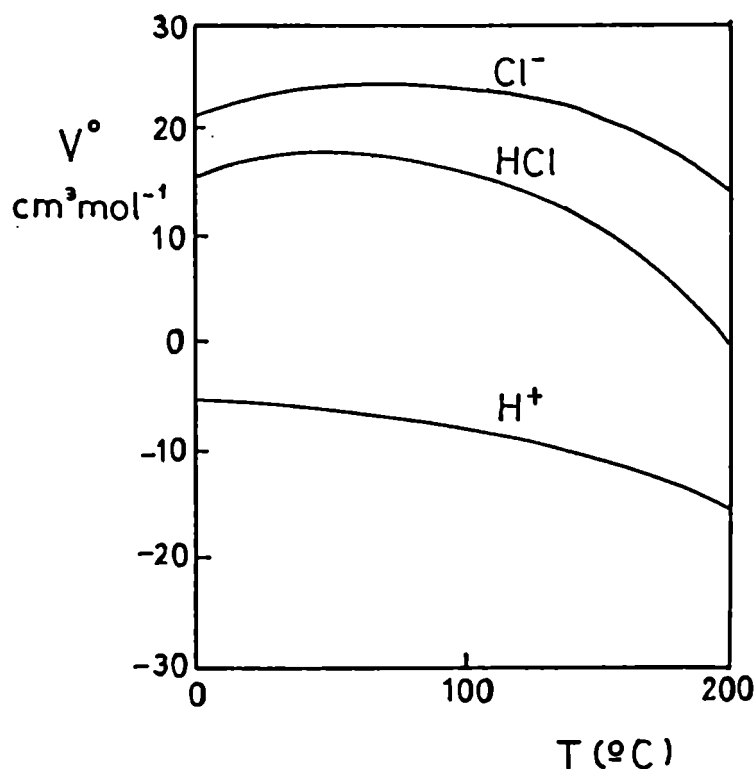


Figura 1.3: Principio de Correspondencia aplicado al  $V_o^{H^+}$

en función de la temperatura, de modo tal que para el protón resultan valores de  $V_o^{H^+}$  que cumplen con el principio de correspondencia con un valor de  $-5,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  a  $25^{\circ}\text{C}$ . En la Figura 1.3 se observan estos valores en el intervalo  $0\text{-}200^{\circ}\text{C}$  junto con los valores experimentales para el HCl [27] y los asignados para el ion cloruro utilizando el principio de aditividad.

Puede verse que la asignación de  $V^{\circ}$  para el protón utilizando el principio de correspondencia lleva a una disminución monótona de esta propiedad en función de la temperatura, mientras que los valores experimentales para el HCl, al igual de lo que sucede con otros electrolitos, muestra que los volúmenes parciales molares estándar presentan un máximo entre  $0$  y  $100^{\circ}\text{C}$  para luego decrecer fuertemente con el aumento de la temperatura. El principio de correspondencia establece esta dependencia con la temperatura al anión.

Es claro que tal diferencia en el comportamiento de estos iones no obedece a ninguna

razón física y que la causa es una simplificación inherente a la forma funcional que el principio de correspondencia asigna a las propiedades parciales molares al definir el estado estándar a distintas temperaturas. Es entonces muy limitada la capacidad de este método para poder describir las propiedades volumétricas estándar de iones a alta temperatura.

# Capítulo 2

## Parte Experimental

### 1 Densímetro de Tubo Vibrante: construcción y puesta a punto

#### 1.1 Los Comienzos:

Este trabajo comenzó en su faz experimental con el montaje y puesta a punto de un dilatómetro convencional, semejante a otros citados en la literatura [28,29,30].

Dicho equipo mide los cambios volumétricos que sufre el fluido en estudio (por efecto de las variaciones de presión y temperatura) mediante la pesada directa de la masa de mercurio desplazada de un tubo capilar durante el transcurso de dichos cambios. La celda conteniendo al fluido estaba sumergida en un baño termostático de sal fundida, cuya temperatura se regulaba con un controlador proporcional. En la Figura 2.1 se puede observar un esquema somero de lo que fue dicho equipo.

La calibración de este equipo, así como su utilización para determinar las densidades de soluciones acuosas de electrolitos a distintas temperaturas, era extremadamente larga y tediosa. Una celda típica contiene alrededor de 100 cm<sup>3</sup> de solución, la que debe ser termostaticada mejor que al 0.1K para permitir medir densidades con una precisión de 10-100ppm (valor que se alcanza fácilmente con una balanza analítica para la pesada del mercurio desplazado).

Dada la considerable masa total de la celda, el tiempo típico para termostaticar el sistema y realizar una determinación es de 24 horas. Al no trabajar en flujo es engorroso

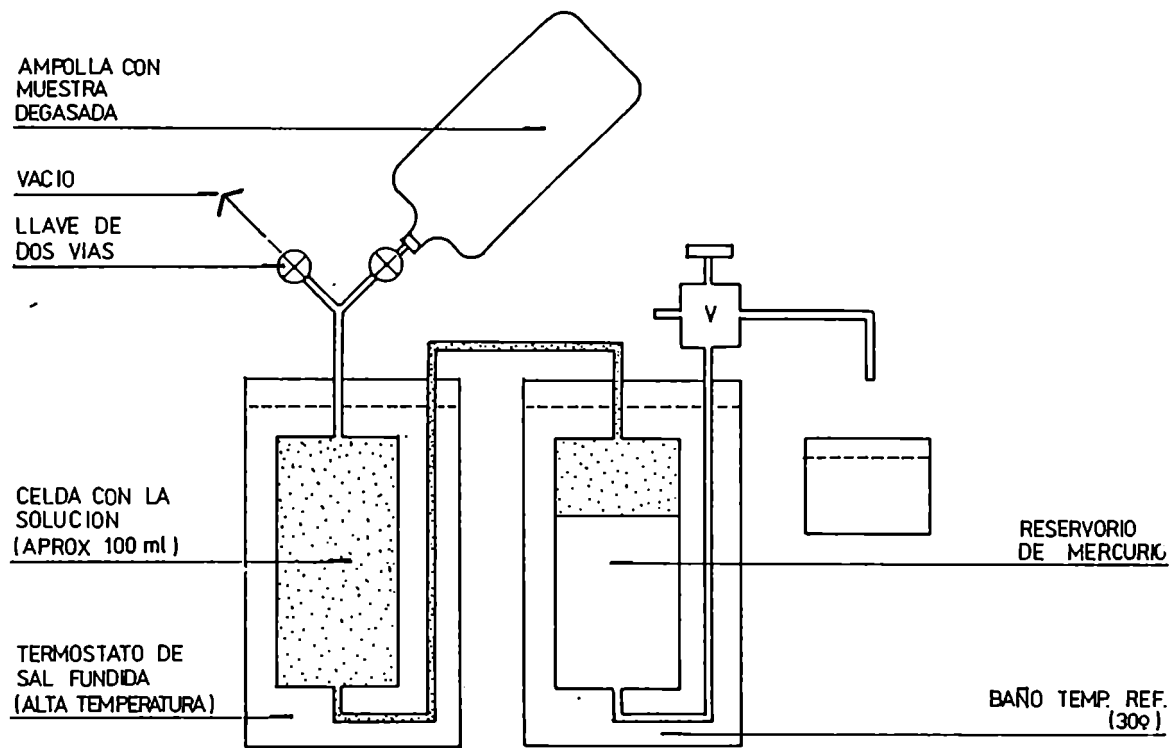


Figura 2.1: *Dilatómetro convencional*

el drenaje, enjuague y cambio de las soluciones en la celda. También se presentan problemas de corrosión por el prolongado contacto de las soluciones con las paredes internas del dilatómetro, y contaminación del mercurio. Por contrapartida se logra con este dilatómetro muy buena precisión en la medida de densidad.

Siendo nuestro objetivo la determinación de densidades de un gran número de soluciones de distinta composición y concentración a varias temperaturas, luego de algunos

ensayos previos con el dilatómetro, decidimos abandonar esta técnica y reemplazarla por otra mas moderna y versátil.

## **1.2 El Densímetro de tubo vibrante (DTV)**

Nuestro trabajo fue inspirado por el desarrollo precursor que realizó el grupo de Robert Wood en Delaware [28], sobre un trabajo original de Picker, Tremblay y Jolicouer [31]. Consistió en la adaptación de un densímetro de flujo, basado en el principio del tubo vibrante, a las condiciones de alta temperatura.

El DTV consiste esencialmente en una U capilar de acero inoxidable que oscila a una frecuencia que depende de la masa del tubo vibrante y en consecuencia puede extraerse el valor de la densidad del líquido que llena el tubo (Apéndice A). Para poder utilizarlo a alta temperatura, el sistema debe estar provisto de un horno termostatzable, un control de presión y una bomba dosificadora de alta presión.

Debe diseñarse asimismo un amplificador de audio que permita obtener una muy alta precisión en la medida de la frecuencia de oscilación del tubo en U.

## **1.3 Descripción del Equipo**

El instrumento que resultó tras ensayar varios prototipos, y con el que se realizó la mayor parte de este trabajo, se muestra en la Figura.2.2.

La parte principal del densímetro la constituye el tubo vibrante, montado sobre un bloque de aluminio (F) de 5x5x20 cm que tiene una cavidad en cuyo interior se fijó un tubo vibrante (A) de acero inoxidable 316 de 2 mm de diámetro interno y 0.2 mm de espesor de pared. El tubo fue doblado en U por la mitad, con un radio de curvatura de aproximadamente 1cm. Los dos extremos libres de la U fueron fijados al bloque de aluminio mediante una pieza de bronce (E) con dos orificios para que pasara el tubo y soldada al mismo con plata. La longitud total del tubo vibrante en forma de U fue de unos 7 cm.

Aproximadamente 2 cm por debajo del extremo del tubo en U se fijaron dos alambres de

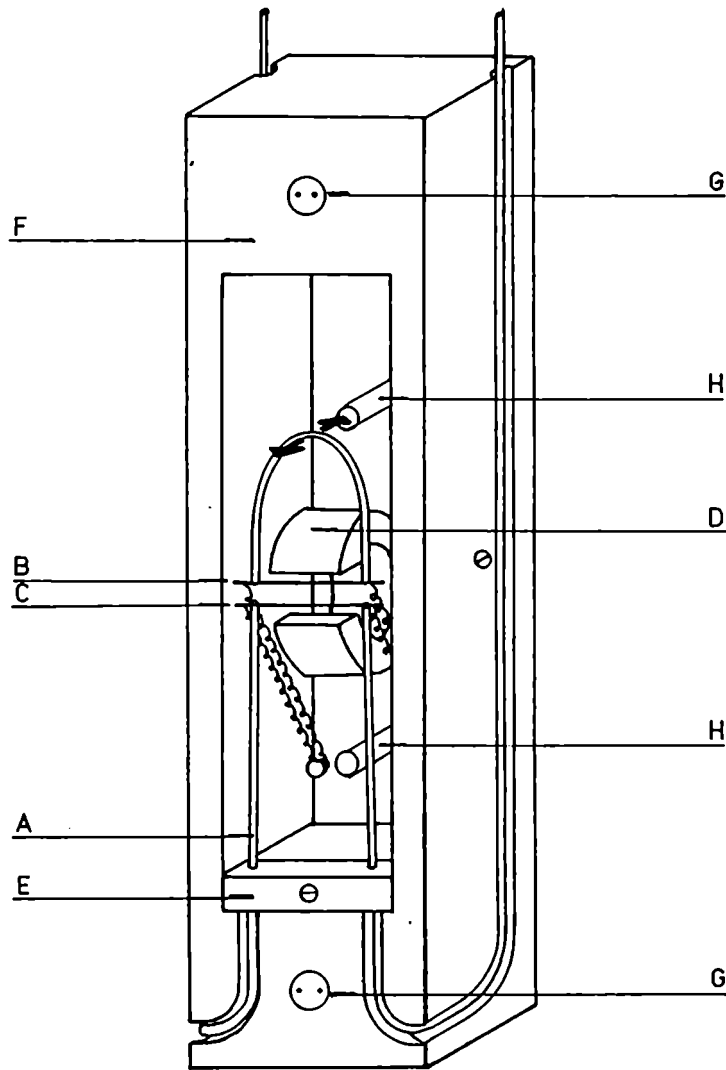


Figura 2.2: Celda del densímetro de tubo vibrante

constantan (B y C) de 0.4 mm de diametro, utilizando para ello un adhesivo cerámico no conductor (Ceramic Adhesive 944-Cotronics) de manera de aislar eléctricamente el tubo de los alambres. Estos se encontraban montados en forma paralela, separados entre sí por una distancia de 2 mm, y perpendiculares a las líneas de fuerza de un imán permanente (D) de Alnico y a las dos ramas del tubo en U.

Al circular corriente alterna por uno de estos alambres (portador, B), se produce una

cupla que hace oscilar el tubo en dirección perpendicular al plano formado por el tubo en U y los alambres. Esta vibración induce una corriente en el segundo alambre (receptor, C) que es amplificada y realimentada al alambre conductor (B).

El sistema alcanza así una frecuencia natural de resonancia en la zona de audio (alrededor de 4 ms) que depende de la masa del tubo y de su constante elástica (ver Apéndice A).

Las conexiones externas se realizaron mediante alambres de constantan de 0.2 mm de diámetro, soldados con plata a los extremos de los alambres B y C.

La celda de medida se completó con termoresistencias de platino (H) para la medición de la temperatura y calefactores auxiliares de baja potencia (G). La entrada y salida del líquido al tubo vibrante se realizaba a través de las ramas laterales del tubo de acero inoxidable, que se encontraban en una cavidad maquinada sobre las paredes del bloque de aluminio.

Esta forma de construir el tubo vibrante es semejante a la descrita en la ref.[28] , con la diferencia que se utilizó acero en lugar de Hasteloy y se modificó la forma de realizar la conexión externa a través de los alambres de constantan de 0.2 mm. El sistema de medida se completó con una serie de equipos auxiliares mostrados en la figura 2.3.

La celda conteniendo el tubo vibrante fue introducida en un termostato de aire (a) que consistía en dos cilindros metálicos concéntricos. El interior, de aluminio, tenía sobre su superficie externa un arrollamiento calefactor aislado (b) de 500 W conectado en serie a una lámpara de 100 W de modo de limitar la potencia disipada a cada temperatura. Este calefactor se conectó a un autotransformador variable y a un controlador (c) de temperatura (Electrargen) de tipo proporcional, utilizando como sensor una termoresistencia de platino calibrada (d) (que se ubicó en la zona entre la pared calefactora y la celda), constituyéndose en el control grueso de temperatura.

Otro controlador proporcional de temperatura (e), con las mismas características del anterior, permitió realizar el control fino de temperatura utilizando para ello dos calefactores de 50 W (G, Figura.2.2) ubicados sobre el bloque de aluminio que contenía



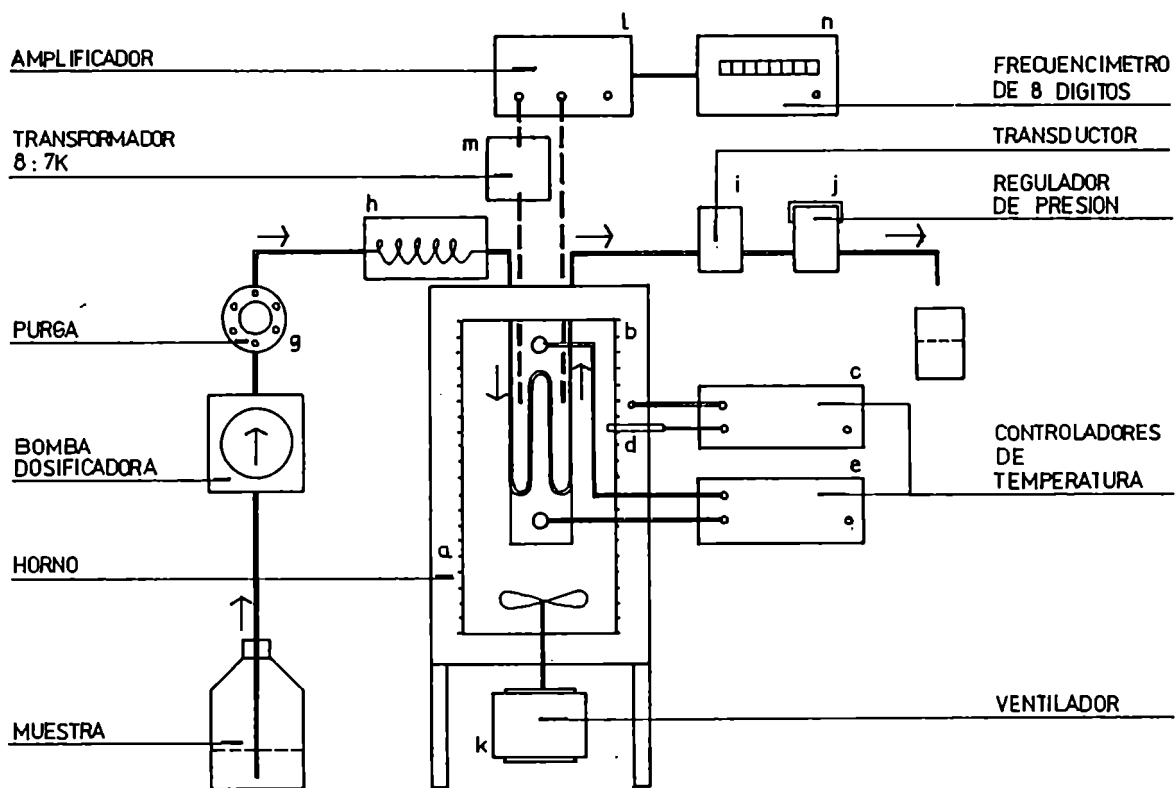


Figura 2.3: *Sistema completo de medida*

al tubo vibrante. En la parte inferior del termostato se encontraba un ventilador (k) que permitía homogeneizar la temperatura en la cámara de aire evitando gradientes térmicos.

La temperatura del horno fue fijada algunas décimas de grado por debajo de la temperatura del block de aluminio. La temperatura del bloque fue mantenida constante con una deriva menor de 0.05 K durante la medida (aprox. 30 minutos). Tras 24 horas

de operación continuada la temperatura se mantenía dentro de 0.2-0.3 K.

La medición de temperatura se realizó con las termoresistencias (H), ubicadas por encima y por debajo de la zona sensible del tubo en U, conectadas a un multímetro digital (Fluke modelo 8840 A) que permitió determinar el valor de estas resistencias con un error menor de 0.002 ohm (0.005 K). Todas ellas fueron calibradas entre 298 y 623 K en un baño de sal fundida utilizando una resistencia patrón de platino (Heraous), con una precisión de  $\pm 0.1$  K.

La diferencia de temperatura observada entre los dos puntos fué en todos los casos inferior a 0.01 K, indicando la ausencia de gradientes de temperatura en la zona de medida.

Dado que la corriente que circulaba por el alambre conductor (B) disipaba una potencia de varios mW, produciendo un aumento local de temperatura, se colocó en serie con éste alambre (de aproximadamente 5 ohm de resistencia) un potenciómetro de 50 ohm, el que se cortocircuitaba en el momento del arranque del equipo. Luego, con el tubo vibrando, se ajustaba el valor de la resistencia de modo de evitar sobrecalentamiento.

Entre el tubo vibrante y el amplificador de audio (l) se ubicó un transformador blindado (m) de alta ganancia que permitía la adaptación de impedancias y el rechazo del modo común.

La medida de la frecuencia de resonancia se realizó con un contador de 8 dígitos (n) (Electrargen) con tiempos de muestreo de 20 y 200 s, con una resolución en periodo del orden de 10 ns.

La fig.2.3 muestra también los equipos auxiliares utilizados para la inyección del líquido con control de caudal y presión de trabajo. Una bomba dosificadora de alta presión (f) (Jasco modelo BIP 1) permitió controlar el caudal de inyección de muestra al tubo vibrante (típicamente 0.05 a 0.2 cm<sup>3</sup>/min). Dado que la mayor parte del volumen muerto se encontraba en la región anterior al precalentador, se utilizó una válvula de 6 vías (g) (Valco 6CW), en la etapa de carga para purgar a la solución precedente.

A la entrada del termostato se ubicó un serpentín de acero inoxidable (h), de 2 m

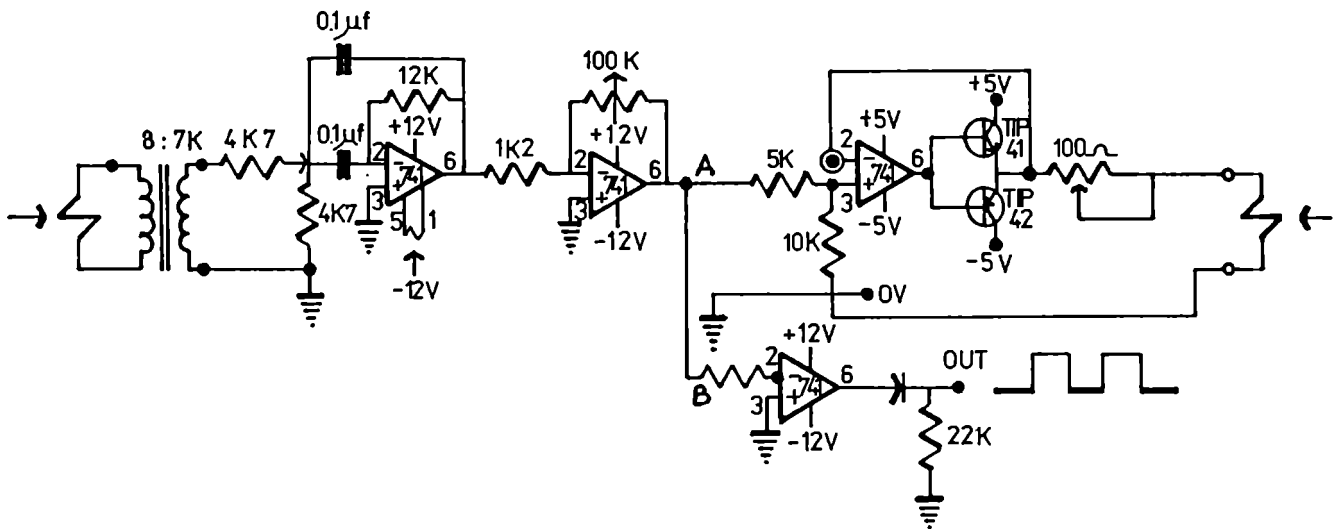


Figura 2.4: Esquema del circuito amplificador

de longitud y 0.5 mm de diámetro, rodeado por una cinta calefactora que permitió precalentar la muestra a unos 10 K por debajo de la temperatura de trabajo. Esto fué imprescindible a temperaturas mayores de 373 K a fin de evitar gradientes de temperatura durante la circulación de la solución.

A la salida del tubo vibrante se ubicó un transductor de presión (i) (Druck 10T) que permitía medirla con una precisión mejor que 0.05 MPa, seguido de un regulador de presión (Varian) para fijar la presión de trabajo deseada.

## 1.4 Circuito Electrónico del Amplificador de Audio

Los hilos conductores del portador y del receptor estaban conectados al amplificador cuyo circuito se muestra en la fig.2.4.

Una vez que el tubo está en movimiento, el pequeño voltaje inducido por su causa en el receptor es amplificado por el transformador y alimentado al primer amplificador operacional 741. Este está configurado como filtro de frecuencias con ganancia unitaria, y centrado alrededor de la frecuencia de resonancia. La señal, después de amplificada por otro 741 y desfasada en 180° respecto de la señal de entrada, es alimentada a un

par de diodos (parte A del circuito) que genera una onda cuadrada. Esta corriente, que fluye por el portador cruzando el campo magnético, produce una oscilación estable del tubo vibrante a la frecuencia de resonancia. El amplificador operacional 741 en la rama B del circuito sirve para amplificar la señal antes de ingresar al frecuencímetro. Este último promediaba lecturas de período durante 20s (alrededor de 5000 periodos), permitiendo leer en su display de 8 dígitos con una precisión de 1 ppm (mayor que la dispersión de los resultados alcanzados experimentalmente) dada por la estabilidad del oscilador de referencia del frecuencímetro, que es un cristal de cuarzo.

## 2 Calibración del densímetro

Como puede verse en el Apéndice A, la determinación de densidad con el DTV es una medida relativa en la cual se compara el período de resonancia  $\tau$  del fluido con el período de resonancia  $\tau_o$  de un líquido de referencia de densidad  $d_o$  conocida:

$$d - d_o = K(\tau^2 - \tau_o^2) \quad (2.1)$$

Para la determinación de la constante K del DTV es necesario contar con por lo menos dos fluidos de referencia, preferentemente con densidades correspondientes a los extremos del ámbito de valores a medir.

### 2.1 Fluidos de referencia

Existen en la bibliografía citas de diversos fluidos [28,30,32] que fueron utilizados para la calibración de equipos basados en el mismo principio que el nuestro y que trabajan a temperaturas por encima de 100°C.

En el rango de densidad de gases se ha utilizado como patrón al nitrógeno [28,33] los coeficientes de cuya ecuación virial de estado se conocen con suficiente precisión entre 250 K y 1000 K y presiones de 0.1 a 50 Mpa.

En el mismo ámbito, en el grupo de R.H.Wood se calibró con agua y helio [34]. En otros trabajos [5] el mismo grupo también utilizó soluciones patrones de NaCl o, por encima de 625K, agua a dos presiones distintas [35]. Simonson, en el Oak Ridge National Laboratory, utiliza soluciones de NaCl y agua [36].

Existen equipos comerciales [37] para temperaturas entre 0 y 90°C, que se calibran directamente con aire y agua.

En nuestro caso era conveniente encontrar líquidos de calibración cuyas densidades estuvieran comprendidas entre 1.0 y 1.1 g cm<sup>-3</sup> a temperatura y presión ambiente (valores en los que estaría la densidad de las soluciones de hidróxidos alcalinos y las mezclas que planeábamos medir). Adicionalmente debía pedirse para estos fluidos las siguientes condiciones:

- Baja reactividad química con las paredes del tubo vibrante y resto del circuito (bomba, acoples etc.).
- Estabilidad química sometido a condiciones extremas de temperatura y presión.
- Existencia de tablas de densidades en función de T y p (o ecuaciones de estado) precisas (mejor que 10<sup>-4</sup> g cm<sup>-3</sup>) y con ámbito de aplicación suficiente (p.ej. entre 25 y 300°C; y entre 0.1 y 20 MPa).

Es evidente que definido de esta manera, el espectro de fluidos de referencia queda limitado a un grupo bastante reducido de posibilidades.

En nuestro caso se trabajó del siguiente modo:

### Calibración entre 50 y 150°C

Se utilizó agua y etilenglicol anhidro (ET). La densidad del etilenglicol se conoce hasta 120°C [38]. Durante el curso de este trabajo se determinó la densidad del etilenglicol a 150°C por una técnica picnométrica, con una precisión mejor que 10<sup>-5</sup> gcm<sup>-3</sup>, para

extender el ámbito de validez de la ecuación hallada por los autores de la referencia. Hemos encontrado que se puede utilizar la siguiente ecuación para calcular la densidad del etilenglicol entre 25 y 150°C:

$$d = 1.12716 - 6.99510^{-4}t + 1.3810^{-7}t^2 - 3.4410^{-9}t^3 \quad (2.2)$$

La desviación estándar estimada para los valores de densidad así calculados es del 0.008 %.

### Calibración entre 150 y 250°C

Se utilizó agua y agua pesada (D<sub>2</sub>O ca.99%). Para esta última determinamos su contenido de deuterio midiendo picnométricamente su densidad a 25°C y utilizando las tablas de la ref. [39]. A alta temperatura la densidad del D<sub>2</sub>O fué corregida por su contenido de agua liviana utilizando una regla de mezcla ideal [40].

En cuanto al cálculo de la densidad del agua pesada pura, la IAPS desarrolló una ecuación de estado conceptualmente semejante a la del agua liviana (ver luego) [41], pero que tiene la desventaja de no poseer una función explícita d(T,P), requiriendo el uso de métodos iterativos de cálculo para obtener la densidad.

Este hecho, sumado a la existencia de tablas exhaustivas en un amplio rango de presiones y temperaturas [39], desde 3.8 hasta 800°C y hasta 40 MPa, nos indujo a utilizar los valores allí consignados para este fluido, realizando una interpolación lineal cuando fue necesario estimar la densidad a valores de T y p que no figuraban explícitamente.

### Ecuación de estado del agua

Es conveniente discutir en este capítulo las distintas expresiones que se utilizaron en el curso de este trabajo para calcular la densidad del agua liviana en función de T y p, así como su precisión relativa. Este punto es de fundamental importancia pues afecta,

no solo la calibración, sino también (ver ecuación 2.1), el cálculo de las densidades con la información experimental obtenida.

Uno de los primeros y mas citados trabajos sobre la ecuación del estado del agua fue la recopilación realizado por Kell en 1975 [42]. En él se expresa los valores de densidad para este fluido en forma de la función:

$$\rho(t) = \frac{a_0 + a_1t + a_2t^2 + a_3t^3 + a_4t^4 + a_5t^5}{1 + bt} \quad (2.3)$$

los valores hallados para los coeficientes fueron:  $a_0=999.83952$ ;  $a_1=16.945176$ ;  $a_2=-7.9870401 \cdot 10^{-3}$ ;  $a_3=46.170461 \cdot 10^{-6}$ ;  $a_4=105.56302 \cdot 10^{-9}$ ;  $a_5=-230.54253 \cdot 10^{-12}$ ;  $b=16.879850 \cdot 10^{-3}$ . En la expresión anterior  $t$  es la temperatura en la Escala Práctica Internacional de Temperaturas de 1968 (IPTS-68).

La ecuación anterior es válida entre 0 y 150°C y 1 bar de presión, estimándose un error (cuadrados mínimos) de 0.5 ppm a 0°C, que se incrementa a 20 ppm a 150°C.

En 1967 el International Formulation Committee [43] formuló un conjunto de ecuaciones para calcular las propiedades termodinámicas, y en particular el **volumen reducido** ( $V^* = V/V_1$ ) en función de la temperatura reducida ( $T^* = T/T_1$ ) y la presión reducida ( $p^* = p/p_1$ ), donde  $T_1 = 647.3\text{K}$ ;  $p_1 = 221120000 \text{ Nm}^{-2}$  y  $V_1 = 0.00317 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ . Dicha ecuación forma parte del programa de calculo del Apendice C.

La Asociación Internacional para el estudio de las Propiedades del Vapor (IAPS), produce en 1982 (L.Haar, J.S.Gallagher y G.S.Kell) la "Formulación Provisional para las Propiedades Termodinámicas del Agua", publicada en 1984 [44] bajo el nombre de NBS/NRC Steam Tables.

Se trata de una formulación totalmente general de las propiedades termodinámicas del agua en función de los mismos parámetros reducidos de la de 1967, pero cuyos valores numéricos han sido corregidos y puestos al día. Así,  $T_1 = 647.25 \text{ K}$ ;  $p_1 = 221150000 \text{ Nm}^{-2}$  y  $V_1 = 0.0031470 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ , valores cercanos pero no coincidentes con los parámetros críticos del agua.

Tabla 2.1: *Densidad del agua según distintas ecuaciones de estado*

T(°C)	p(MPa)	$d_{H_2O}(gcm^{-3})$ IFC-1967	$d_{H_2O}(gcm^{-3})$ IAPS-1984
55	0.1	0.98570	0.98569
100	0.4	0.95827	0.95853
150	1.5	0.91738	0.91764
204	3.0	0.86107	0.86105
250	4.8	0.80022	0.80004

La ecuación fundamental adoptada por la IAPS es la de una función de Helmholtz adimensional, a partir de la cual pueden deducirse el resto de las propiedades termodinámicas del agua, incluyendo su volumen específico. La formulación es válida entre 273.15 y 1273.15 K y en el rango de presiones que describen las siguientes condiciones:

$$p < 1500 MPa \qquad 423.15 K < T < 1273.15 K$$

$$p < 100(5 + (T - 273.15)/15) MPa \qquad 273.15 K < T < 423.15 K$$

Su precisión se estima (en el rango de utilización de este trabajo) mejor que 100 ppm. Esta disponible en medio magnético el programa de cálculo desarrollado por la IAPS para las propiedades del agua en todo el rango de presiones y temperaturas, cuyos resultados pueden considerarse los mejores valores disponibles para este fluido, los que hemos utilizado en este trabajo para calcular su densidad.

En la Tabla 2.1 se comparan los valores de densidades hallados a distintas temperaturas y presiones por medio de las mencionadas ecuaciones a fin de demostrar la importancia que tiene su correcta elección.

## 2.2 Procedimiento experimental

Como se mencionó anteriormente, la calibración se realizó utilizando como líquidos de referencia agua liviana y etilenglicol hasta 150°C y agua liviana y agua pesada por encima de esta temperatura.



Se utilizó agua destilada en un destilador de cuarzo, luego pasada por un equipo de microfiltración Milli Q (Millipore Co, TM), en forma tal que la conductividad resultante fue menor que  $10 \mu\text{Scm}^{-1}$ .

Se inyectó el agua por medio de la bomba dosificadora f (Fig.2.3) a un caudal de 2-3  $\text{cm}^3/\text{min}$ , purgando el circuito por medio de la válvula de seis vías g, luego se bajó el caudal a 0.1-0.2  $\text{cm}^3/\text{min}$  de manera que el tiempo de residencia por el precalentador fuera suficiente para permitir la salida de la muestra a no mas de 10 K por debajo de la temperatura de trabajo.

Se arancó al oscilador tal como se describe en la Sección 2.1.3 y comenzó el conteo de períodos en el frecuencímetro n, hasta notar que la temperatura (medida con e) se hubiera estabilizado y que no existieran gradientes entre las dos termoresistencias de platino (H, Fig.2.2) dentro del bloque del densímetro. Tratándose de una sustancia homogénea, hemos hallado con la experiencia que la mejor prueba experimental de constancia y uniformidad en su temperatura, así como la ausencia de impurezas, es la constancia en el período de oscilación del tubo.

Para alcanzar dicha constancia se requería, para el flujo precitado, no más de 30 minutos. En este momento se comenzaba a registrar el período de oscilación ( $\tau_o$ ) para el agua pura durante algunas decenas de conteos (recordar que cada conteo duraba 20 s y era un promedio de unos 5000 periodos)

Al mismo tiempo se registraba la temperatura en las dos resistencias de platino (H), y la presión a la que estaba sometido el sistema mediante el transductor de presión (i). Las termoresistencias de platino (RPT) eran de valor nominal de resistencia de 100 ohm (a  $0^\circ\text{C}$ ), con coeficientes de temperatura de aproximadamente 0.39 ohm/K y habían sido previamente calibradas contra una RPT patrón.

Una vez determinado que el gradiente de temperatura dentro de la cavidad del bloque de aluminio era menor de 0.01 K, se utilizó siempre para la medición una RPT cuya resistencia respondía a la siguiente ecuación de calibración:

$$R = 100.0302 + 0.3923905t - 6.62918310^{-5}t^2 \quad (2.4)$$

donde la temperatura ( $t$ ) está expresada en °C y  $R$  en ohm. La desviación estándar de la calibración es de 0.022 ohm (equivalente a 0.056 K)

La presión se mantenía constante a un valor prefijado y ligeramente mayor al valor de saturación mediante el regulador de presión  $j$ .

El voltaje de salida ( $V$ ) del transductor de presión, del orden de unos pocos milivoltios (mV), se medía mediante un voltímetro digital de cuatro dígitos (i.e. podía determinarse con una precisión de 1/1000 mV). Este transductor fue a su vez calibrado mediante una balanza de pesos muertos marca RUSKA, dotada de un detector diferencial de presión como instrumento de cero.

Los valores de calibración del transductor se ajustaron con la siguiente ecuación:

$$p = 119.124 + 78.937V - 0.053095V^2 \quad (2.5)$$

donde  $p$  está en bar y  $V$  en voltios, con una desviación estándar de 0.16 bar.

Una vez obtenido el valor de  $\tau_o$  para el H<sub>2</sub>O se comenzaba a pasar etilenglicol ( $t < 150^\circ\text{C}$ ) o D<sub>2</sub>O ( $t > 150^\circ\text{C}$ ) y se repetía el mismo procedimiento anterior para determinar  $\tau'_o$  para el segundo fluido de referencia.

Este procedimiento se repitió cíclicamente para verificar la constancia de la constante de calibración.

### 2.3 Resultados de la calibración

En la Tabla 2.2 se encuentran registrados a cada temperatura y presión los valores medidos para los períodos de oscilación y las densidades de los fluidos de calibración, los que nos permitieron calcular la constante de calibración ( $K$ ) de nuestro densímetro despejándola de la ecuación (2.1).

Tabla 2.2: Calibración del DTV entre 55 y 250°C

t(°C)	55	100	100	150	204	250
p(MPa)	0.1	0.4	0.4	1.5	3.0	4.8
$d_{H_2O}(gcm^{-3})$	0.98569	0.95853	0.95853	0.91764	0.86105	0.80004
$d_{ETG}(gcm^{-3})$	1.08853	1.05531	—	1.01447	—	—
$d_{D_2O}(gcm^{-3})$	—	—	1.06349	—	0.95402	0.88483
$\tau_{H_2O}(\mu s)$	4313.90	4362.37	4363.45	4394.51	4421.90	4422.05
$\tau_{et}(\mu s)$	4359.97	4407.23	—	—	—	—
$\tau_{D_2O}(\mu s)$	—	—	4411.22	4439.25	4465.60	4462.80
$K \cdot 10^7 (gcm^{-3}\mu s^{-2})$	2.562	2.528	2.528	2.450	2.325	2.265

Se observa, tal como fuera señalado por Wood [28,32], que K decrece casi linealmente con el aumento de la temperatura aunque el efecto no es muy marcado (10% en el ámbito de temperatura estudiado).

El valor del período de resonancia del agua pura a 55.0°C y 0.1 MPa fué de 4313.9  $\mu s$  y 46.07  $\mu s$  más alto para el etilenglicol. La diferencia en  $\tau^2$  para estos dos líquidos de calibración no cambió más de 0.1  $\mu s$  durante períodos prolongados de operación. Por ende se mantuvo también la constante de calibración.

Puede observarse que el empalme entre los valores de constantes de calibración utilizando agua/etilenglicol y agua liviana/agua pesada es bueno, indicando que el procedimiento de calibración es adecuado. Se observa también a temperaturas altas una mejora en la performance del densímetro (reducción en la incerteza en K).

Sin embargo, los valores absolutos de  $\tau_o$  presentan una ligera deriva luego de algunas horas de medición, haciendo necesario volver a determinar el período de resonancia del agua pura entre dos muestras cualesquiera a fin de utilizar el valor mas cercano de  $\tau_o$  para el cálculo de la densidad de la muestra.

Para este procedimiento fueron consideradas satisfactorias derivas en la línea de base no mayores de 0.1  $\mu s$ . Típicamente, los períodos medidos para las muestra y los líquidos de calibración se mantuvieron estables entre 0.02 y 0.05  $\mu s$ .

La constante K fue verificada una vez por día, notando que cambiaba solo ligeramente

después de muchas semanas de operación.

A los efectos de comparación, hemos hallado una constante  $K=(2.562\pm 0.004) \times 10^{-7} \text{ g cm}^{-3} \mu\text{s}^{-2}$  a  $55^\circ\text{C}$ , un valor casi tres veces menor que el del DTV utilizado por Albert y Wood [28], indicando una sensibilidad mayor para nuestro densímetro.

Como el diseño de ambos aparatos es esencialmente idéntico, la mejora se debe probablemente al uso de un tubo de acero inoxidable en vez de hastelloy, a un mayor volumen del fluido, o a una mejor ubicación de los alambres (portador y receptor) en el campo magnético del imán.

### Calibración del densímetro a $T > 250^\circ\text{C}$

A temperaturas mayores de  $250^\circ\text{C}$  los datos de densidades tabulados para el agua pesada carecen de la precisión requerida (mejor que  $10^{-4} \text{ gcm}^{-3}$ ). En este rango de temperaturas y presiones el único líquido que ha sido medido con la suficiente precisión es el agua liviana [42,43,41,44].

Como puede demostrarse que la constante de calibración  $K$  es esencialmente independiente de la presión [32] parece natural adoptarlo como fluido de calibración, determinando en forma isotérmica la diferencia de densidades para el mismo a dos presiones distintas.

Aunque en el presente trabajo no se realizaron medidas a temperaturas mayores de  $250^\circ\text{C}$ , se ilustrara en esta sección los resultados obtenidos, los que demuestran la viabilidad del procedimiento propuesto para la calibración del DTV en la zona de temperaturas extremas, próximas a la del punto crítico del agua.

Para utilizar el DTV en esta región de temperaturas, se construyó un densímetro integralmente nuevo, en el que todas las aislaciones de teflón del DTV original (que limitaba la temperatura máxima de trabajo a  $270^\circ\text{C}$ , la temperatura de ablandamiento de este material), se reemplazaron por elementos cerámicos de alta resistividad eléctrica y resistentes a la temperatura.

Además se intentó mejorar el diseño del circuito de inyección, a fin de trabajar en

forma estática (sin flujo de líquido), e incorporado un tornillo para poder variar rápida y precisamente la presión a la que estaba sometida la solución. Un esquema somero de este equipo puede observarse en la figura 2.5.

También se reemplazó el amplificador por otro totalmente nuevo, con un nuevo diseño electrónico basado en un trabajo de Wood et al. [45]. En este circuito la señal es amplificada y alimentada a un comparador de fase, siendo automáticamente ajustada de modo tal que conduce al tubo a una frecuencia en la que la señal del portador y el receptor están en fase (phase-locked loop).

A priori, este circuito tenía la ventaja de poseer un filtro para eliminar el ruido electrónico en la señal, permitiendo operar a menor potencia sobre el portador y reduciendo de este modo la disipación y calentamiento local sobre los alambres conductores.

Lamentablemente, al trabajar con soluciones muy alcalinas a temperaturas del orden de 300°C, tras algunos días de operación nuestros tubos se perforaron por corrosión en la zona de soldadura entre la U y la pieza de bronce que le sirve de soporte (E, fig.2.2). Fue posible, sin embargo, calibrar el sistema con agua a temperaturas mayores de 250°C. Resulta interesante observar en la Fig.2.6 la curva de calibración obtenida para uno de estos tubos a 300°C por variación de la presión de agua liviana.

Se obtuvo una constante  $K=2.50 \cdot 10^{-7}$ , la que no puede ser tabulada en conjunto a las de la Tabla 3.1, ya que tratándose de otro tubo posee una constante elástica distinta.

## 2.4 Tratamiento de errores

Por diferenciación de la ecuación fundamental deducida en el Apendice A, puede estimarse el error cometido en la determinación de la densidad como:

$$\Delta(d - d_o) = (d - d_o) \frac{\Delta K}{K} + 2K(\tau \Delta \tau + \tau_o \Delta \tau_o) \quad (2.6)$$

Como  $d-d_o$  varía entre aproximadamente 0.01 gcm<sup>-3</sup> a  $m=0.3$  y 0.1 gcm<sup>-3</sup> a  $m=3$ , la contribución de éste término al error en densidad varía entre  $1.5 \times 10^{-5}$  gcm<sup>-3</sup> en el

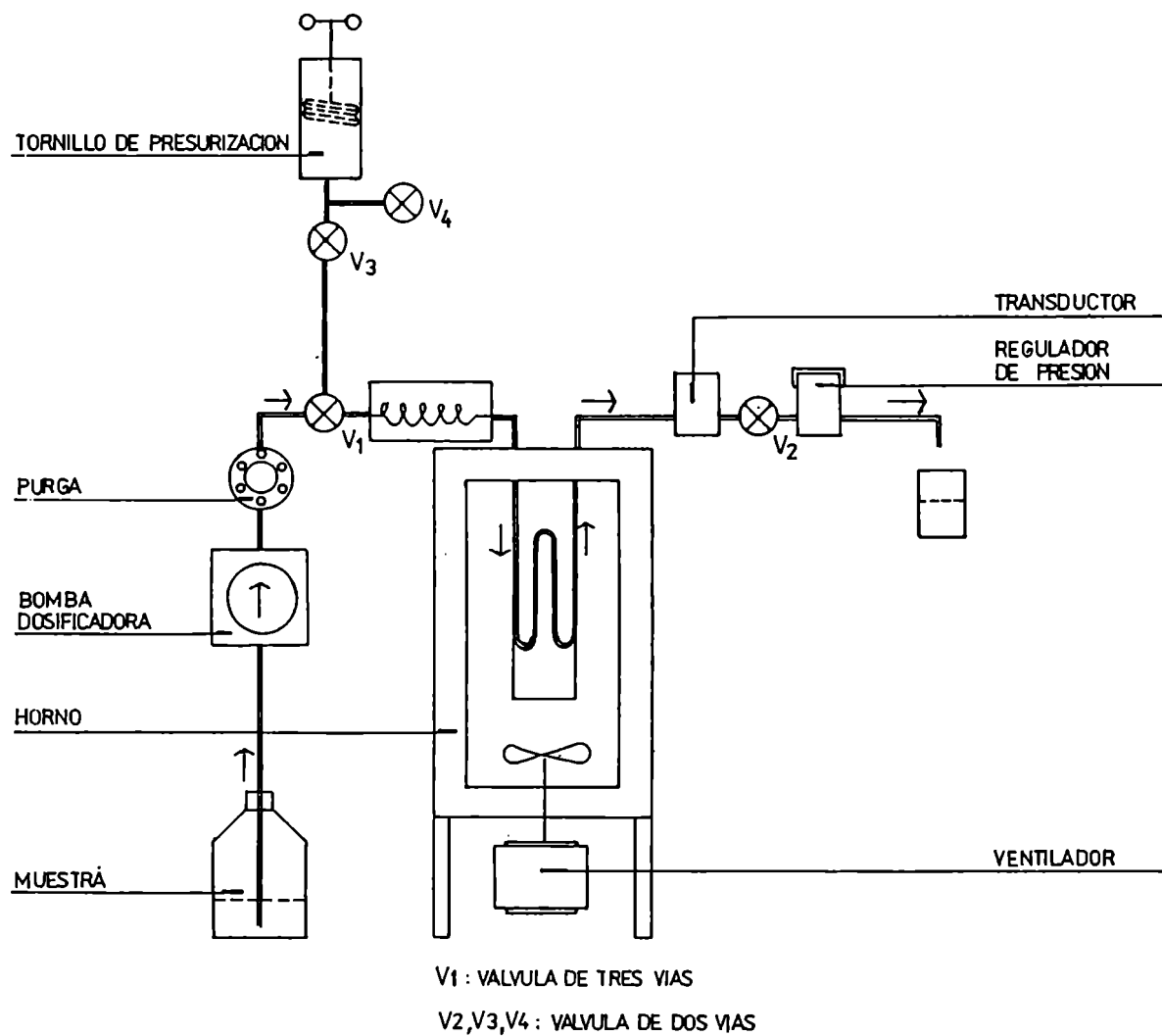


Figura 2.5: Sistema modificado de medición de densidades

límite de concentraciones bajas, hasta  $1.5 \times 10^{-4}$  en el peor de los casos ( $55^\circ\text{C}$ ), para las soluciones concentradas. Las incertezas en  $\tau$  y en  $\tau_0$  que mencionamos anteriormente (Sec 2.4 ), conducen (con  $K=2.5 \times 10^{-7} \text{ g cm}^{-3} \mu\text{s}^{-2}$  y  $\tau = 4300 \mu\text{s}$ ) a una contribución para el segundo término entre  $4 \times 10^{-5}$  y  $1 \times 10^{-4} \text{ gcm}^{-3}$ , indicando que el error total cometido en la determinación de densidades por este metodo varía entre  $5 \times 10^{-5}$  y  $1 \times 10^{-4} \text{ gcm}^{-3}$  para las soluciones diluídas y  $2-2.5 \times 10^{-4} \text{ gcm}^{-3}$  para las más

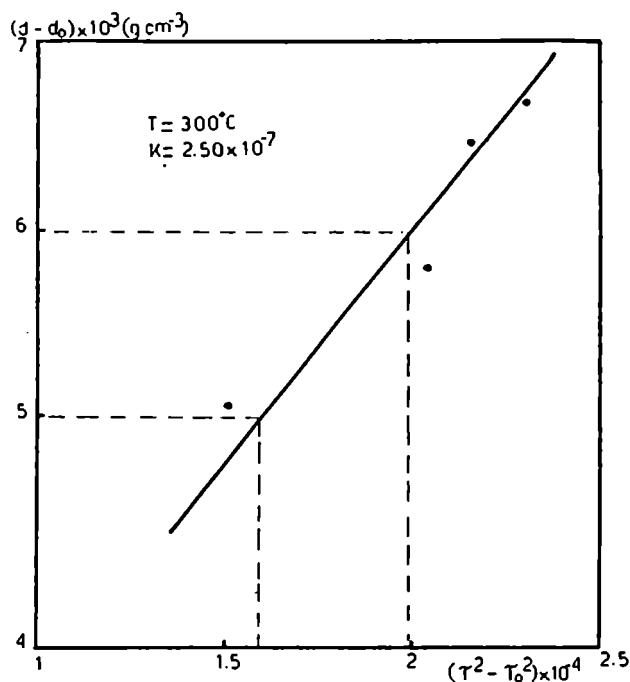


Figura 2.6: Calibración del DTV a  $T > 250^\circ \text{C}$

concentradas.

### 3 Medición de la densidad de soluciones de hidróxidos alcalinos

Se estudiaron los sistemas binarios LiOH-H<sub>2</sub>O, KOH-H<sub>2</sub>O, NaOH-H<sub>2</sub>O y el sistema ternario LiOH-KOH-H<sub>2</sub>O en el rango de concentraciones 0.3-3 molal y en el rango de temperaturas comprendido entre 55 y 250°C.

#### 3.1 Preparación de las soluciones

Las soluciones stock de los correspondientes hidróxidos (aproximadamente 3 molal) se prepararon por pesada, a partir de reactivos Merck p.a. libres de carbonatos. Estas soluciones stock fueron valoradas gravimétricamente con bifalato de potasio bajo corriente de nitrógeno, utilizando fenolftaleína como indicador de punto final.

Las soluciones utilizadas en las mediciones se prepararon por dilución por pesada de los correspondientes stock. En todos los casos se utilizó agua de conductividad menor de

0.1  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , tal como la empleada para la calibración. Las pesadas fueron corregidas al vacío, conociéndose las molalidades con una precisión del 0.01%. Las soluciones fueron conservadas bajo nitrógeno en recipientes herméticos de polietileno y dentro de un desecador hasta el momento de su uso.

Ocasionalmente se realizaron titulaciones potenciométricas con una solución 0.05 N de HCl en atmósfera de nitrógeno, utilizando un Memo-Titulador Mettler DL40 con el fin de detectar una posible carbonatación de la solución.

### 3.2 Resultados experimentales

El procedimiento experimental para la medición de densidades con el densímetro de tubo vibrante era en un todo análogo al descrito en la Sección 2.2 para la calibración, reemplazando al segundo fluido de calibración (etilenglicol o  $\text{D}_2\text{O}$ ) por las respectivas soluciones de hidróxidos alcalinos puros o sus mezclas.

Una vez alcanzado el equilibrio térmico y mecánico del sistema se procedió a registrar su temperatura y presión, así como los valores de período al que oscilaba el tubo.

En las Tablas 2.3 a 2.7 se reseñan las molalidades y períodos de vibración medidos para cada hidróxido a cada temperatura, así como las densidades calculadas a partir de ellos mediante la expresión deducida en el Apéndice A.

Como era experimentalmente muy dificultoso fijar la temperatura del tubo vibrante en valores enteros (55;100;150;200;250°C), la temperatura fue fijada lo más cercana posible a estos valores, corrigiendo las densidades por la pequeña diferencia de temperaturas. Estas diferencias nunca excedieron los 0.5°C.

Inicialmente la corrección se efectuaba utilizando el coeficiente de expansión térmica del agua pura, después de haber verificado que no se introducían errores significativos ignorando el efecto del electrolito. Esta aproximación fue verificada calculando el coeficiente de expansión térmica de las soluciones de NaOH mediante la ecuación dada por Pabalan y Pitzer [7] y comparándolo con la corrección obtenida para la expansión del agua pura.



Hemos comprobado que, dentro del error experimental, este procedimiento es equivalente a tomar  $d_0$  en la ecuación 2.2 a temperaturas enteras, suponiendo la constancia del término  $K (\tau^2 - \tau_0^2)$ . Así, por ejemplo, para una serie de datos obtenidos entre 249.5 y 250.5°C, se corrigen todos los valores para llevarlos a 250°C. El mismo método de cálculo se utilizó para los hidróxidos de potasio y de litio y para las mezclas de estos hidróxidos.

Los resultados para las mezclas preparadas con relaciones molares Li/K 0.25, 0.50 y 0.75 se muestran en las Tablas 2.8 a 2.10.

Tabla 2.3: *Periodos de Oscilación del Tubo Vibrante con Agua y Soluciones de Hidróxidos Alcalinos y las Correspondientes Densidades a 55° C*

m(mol kg <sup>-1</sup> )	$\tau$ ( $\mu$ s)	$\tau_o$ ( $\mu$ s)	K.10 <sup>7</sup>	d(g cm <sup>-3</sup> )
LiOH (55°C)				
0.3844	4331.1	4326.31	2.558	0.9963
0.6512	4334.31	4326.95	"	1.0028
1.1143	4338.79	4325.70	"	1.0147
1.5184	4343.46	4325.73	"	1.0250
1.9390	4347.68	4325.69	2.559	1.0345
3.0661	4359.16	4326.09	"	1.0592
KOH (55°C)				
0.0875	4328.55	4326.60	2.559	0.9900
0.2544	4332.05	4326.67	"	0.9976
0.5178	4337.26	4326.39	"	1.0098
0.8214	4343.63	4326.18	"	1.0244
1.1901	4350.29	4325.90	2.562	1.0399
1.6611	4359.84	4325.86	"	1.0613
2.5424	4375.71	4325.74	"	1.0971

Tabla 2.4: *Períodos de Oscilación del Tubo Vibrante con Agua y Soluciones de Hidróxidos Alcalinos y las Correspondientes Densidades a 100° C*

m(mol kg <sup>-1</sup> )	$\tau$ ( $\mu$ s)	$\tau_o$ ( $\mu$ s)	K.10 <sup>7</sup>	d(g cm <sup>-3</sup> )
<b>NaOH (100°C)</b>				
0.2944	4368.15	4362.5	2.459	0.97065
0.5162	4372.75	4362.65	"	0.98023
0.9600	4381.5	4363.5	"	0.99724
1.4595	4390.0	4369.1	"	1.0156
1.9908	4398.8	4364.1	"	1.0333
2.5052	4409.0	4365.4	"	1.0526
3.1265	4416.35	4365.4	"	1.06855
<b>LiOH (100°C)</b>				
0.4098	4367.67	4362.2	2.4685	0.97032
0.6512	4370.62	4362.3	"	0.97646
1.1143	4376.25	4362.3	"	0.9886
1.5184	4380.93	4362.7	"	0.9979
1.9390	4385.6	4362.4	"	1.0086
3.0933	4396.56	4362.3	"	1.0326
<b>KOH (100°C)</b>				
0.5178	4374.45	4363.35	2.459	0.98238
0.7262	4380.13	4363.4	"	0.99235
0.8214	4381.0	4363.5	"	0.99616
1.1901	4387.65	4362.5	"	1.0126
1.8350	4400.90	4363.5	"	1.0398
2.5424	4413.5	4362.45	"	1.0687

Tabla 2.5: *Períodos de Oscilación del Tubo Vibrante con Agua y Soluciones de Hidróxidos Alcalinos y las Correspondientes Densidades a 150° C*

m(mol kg <sup>-1</sup> )	$\tau$ ( $\mu$ s)	$\tau_o$ ( $\mu$ s)	K.10 <sup>7</sup>	d(g cm <sup>-3</sup> )
NaOH (150°C)				
0.5162	4402.41	4392.0	2.466	0.94020
0.9600	4410.60	4392.0	"	0.95801
1.4595	4420.25	4392.0	"	0.9790
1.9908	4428.91	4392.0	"	0.9979
2.5052	4437.96	4392.0	"	1.0177
3.1265	4448.33	4392.0	"	1.0404
LiOH (150°C)				
0.4098	4400.5	4394.5	2.428	0.93058
0.6512	4403.32	4394.1	2.465	0.93759
0.9344	4406.95	4394.5	2.428	0.94472
1.4666	4413.4	4394.4	2.465	0.9589
2.4809	4425.0	4394.25	2.428	0.9836
3.0661	4430.8	4393.7	2.465	0.9983
KOH (150°C)				
0.2872	4399.1	4391.8	2.465	0.93346
0.5865	4406.6	4393.2	"	0.94681
0.7262	4411.7	4395.2	2.428	0.95316
1.0113	4417.5	4394.9	"	0.96647
1.4961	4426.25	4393.1	2.465	0.9897
1.9726	4435.43	4392.9	"	1.0102
2.5686	4448.3	4394.6	2.428	1.0341

Tabla 2.6: *Períodos de Oscilación del Tubo Vibrante con Agua y Soluciones de Hidróxidos Alcalinos y las Correspondientes Densidades a 204°C*

m(mol kg <sup>-1</sup> )	$\tau$ ( $\mu$ s)	$\tau_o$ ( $\mu$ s)	K.10 <sup>7</sup>	d(g cm <sup>-3</sup> )
NaOH (204°C)				
0.5162	4431.7	4419.8	2.3582	0.88589
0.8596	4446.7	4427.8	"	0.90129
1.4595	4451.8	4420.5	"	0.9265
1.9908	4463.7	4422.3	"	0.9476
2.5052	4473.0	4422.2	"	0.9676
3.0267	4491.1	4432.8	"	0.9859
3.1265	4482.2	4420.2	"	0.9910
LiOH (204°C)				
0.6512	4431.95	4421.28	2.3582	0.88333
0.9340	4446.9	4432.15	"	0.89187
1.1288	4449.74	4432.30	"	0.89749
1.5184	4445.1	4422.3	"	0.9087
1.9390	4450.7	4422.6	"	0.9201
2.2597	4452.6	4420.1	"	0.9290
3.0661	4463.05	4421.8	"	0.9474
KOH (204°C)				
0.5687	4435.9	4420.3	2.3582	0.89238
0.8473	4441.95	4420.0	"	0.90682
1.0113	4445.74	4420.2	"	0.91432
1.6572	4460.7	4420.1	"	0.9460
2.2725	4474.2	4420.0	"	0.9747
2.5686	4490.1	4431.3	"	0.9862
2.5948	4481.1	4421.9	"	0.9853

Tabla 2.7: *Períodos de Oscilación del Tubo Vibrante con Agua y Soluciones de Hidróxidos Alcalinos y las Correspondientes Densidades a 250° C*

m(mol kg <sup>-1</sup> )	$\tau$ ( $\mu$ s)	$\tau_o$ ( $\mu$ s)	K.10 <sup>7</sup>	d(g cm <sup>-3</sup> )
NaOH (250°C)				
0.2944	4431.3	4422.8	2.3074	0.81741
0.6592	4441.0	4423.2	"	0.83645
0.8596	4445.5	4423.2	"	0.84572
1.2150	4453.8	4423.1	"	0.8629
1.8175	4467.1	4422.8	"	0.8909
1.8615	4467.7	4423.0	"	0.8917
3.0254	4492.1	4425.7	2.3088	0.9384
LiOH (250°C)				
0.4626	4431.5	4421.95	2.3074	0.81955
0.7389	4436.1	4422.0	"	0.82886
0.9238	4445.0	4427.4	"	0.83607
1.1893	4443.1	4422.28	"	0.84263
1.6540	4451.9	4424.1	"	0.8570
1.9640	4460.0	4428.0	"	0.8657
2.3084	4460.0	4424.3	"	0.8732
3.1159	4468.15	4423.4	"	0.8918
KOH (250°C)				
0.2829	4432.6	4423.7	2.3074	0.81823
0.5003	4438.8	4423.6	"	0.83112
0.8021	4446.1	4422.4	"	0.84854
1.2605	4458.1	4422.6	"	0.8728
1.9875	4475.8	4421.95	"	0.9106
2.7412	4494.4	4424.1	"	0.9447

Tabla 2.8: *Períodos de Vibración y Densidades para las Mezclas de Hidróxidos de LiOH y KOH a 100° C ( $K=2.475 \cdot 10^{-7}$ ).*

$m(\text{mol kg}^{-1})$	$y_{\text{Li}}$	$\tau (\mu \text{s})$	$\tau_o (\mu \text{s})$	$d(\text{g cm}^{-3})$
0.5216	0.75	4372.25	4364.50	0.97532
0.4974	0.50	4372.90	4364.30	0.97716
0.4906	0.25	4371.20	4361.70	0.97910
0.7543	0.75	4373.70	4362.15	0.98355
0.8709	0.50	4380.05	4365.40	0.99030
0.7858	0.25	4377.10	4362.15	0.99093
1.2064	0.75	4379.75	4362.60	0.99570
1.2240	0.50	4382.70	4362.75	1.00179
1.2418	0.25	4384.90	4361.0	1.01036
1.6965	0.75	4385.90	4362.05	1.01026
2.1596	0.50	4396.20	4362.15	1.03247
2.3898	0.25	4404.80	4362.25	1.05102
3.0376	0.75	4402.75	4362.50	1.04601
2.8479	0.50	4405.85	4362.05	1.05375
2.8502	0.25	4412.0	4361.85	1.06763

Tabla 2.9: *Períodos de Vibración y Densidades para las Mezclas de Hidróxidos de LiOH y KOH a 150° C ( $K=2.466 \cdot 10^{-7}$ ).*

$m(\text{mol kg}^{-1})$	$y_{Li}$	$\tau (\mu \text{ s})$	$\tau_o (\mu \text{ s})$	$d(\text{g cm}^{-3})$
0.4718	0.75	4404.85	4396.80	0.93511
0.4811	0.50	4405.90	4396.80	0.93739
0.4906	0.25	4409.35	4398.90	0.94034
0.7543	0.75	4408.65	4396.60	0.94380
0.8709	0.50	4411.90	4396.55	0.95098
0.7858	0.25	4414.10	4397.80	0.95306
1.2064	0.75	4415.80	4397.0	0.9585
1.2240	0.50	4418.40	4397.35	0.96340
1.2819	0.50	4412.60	4396.10	0.95348
1.2240	0.25	4420.15	4396.00	0.97014
1.6965	0.75	4423.20	4397.60	0.97333
2.1596	0.50	4433.75	4397.50	0.99659
2.3898	0.25	4443.25	4397.45	1.01749
3.0376	0.75	4440.0	4396.85	1.01167
2.8479	0.50	4442.30	4395.80	1.01899
2.8502	0.25	4448.30	4394.30	1.03539



Tabla 2.10: *Períodos de Vibración y Densidades para las Mezclas de Hidróxidos de LiOH y KOH a 25°C ( $K=2.3074 \cdot 10^{-7}$ ).*

$m(\text{mol kg}^{-1})$	$y_{Li}$	$\tau (\mu \text{s})$	$\tau_o (\mu \text{s})$	$d(\text{g cm}^{-3})$
0.4718	0.75	4434.65	4423.7	0.82242
0.4811	0.50	4438.0	4425.95	0.82468
0.4906	0.25	4438.15	4424.50	0.82795
0.7543	0.75	4440.80	4424.10	0.83420
0.7698	0.50	4441.15	4424.4	0.83839
0.7858	0.25	4444.2	4423.0	0.84342
1.2064	0.75	4449.40	4424.90	0.85021
1.2240	0.50	4450.85	4423.0	0.85706
1.2418	0.25	4454.25	4422.1	0.86589
2.0969	0.75	4467.15	4427.8	0.88080
2.1596	0.50	4468.6	4422.6	0.89441
2.3898	0.25	4483.80	4427.7	0.91539
3.0376	0.75	4479.50	4426.20	0.90957
2.8479	0.50	4484.7	4427.80	0.91705
2.8502	0.25	4491.6	4425.95	0.93523

# Capítulo 3

## Interacción ion-solvente: propiedades a dilución infinita

### 1 Modelo primitivo de electrolitos

En el estudio de las soluciones de electrolitos, es usual considerar al solvente como un medio continuo, caracterizado (únicamente) por su constante dieléctrica y su densidad. Este es el llamado **modelo primitivo de electrolitos (MPE)**, donde se considera a los iones como esferas cargadas sumergidas en ese medio continuo.

Dentro del MPE las propiedades termodinámicas resultan de la interacción de los iones entre sí y con el medio dieléctrico que los rodea. En el caso particular de dilución infinita, las propiedades quedan determinadas exclusivamente por la interacción ion-solvente.

#### 1.1 Modelos semiempíricos: extensión del modelo de Born

Para poder describir la parte electrostática de la interacción ion-solvente en el MPE, todos los modelos semiempíricos recurren a las expresiones derivadas por Born [20] que fueron reseñadas en el Capítulo 1

Born calculó la diferencia en la energía libre de Gibbs producida al cargar una esfera de radio  $r$  en el vacío, y en un medio dieléctrico continuo de constante dieléctrica  $\epsilon$ . La derivada de esta propiedad respecto de la presión da la contribución electrostática al volumen parcial molar a dilución infinita:

$$V_{elec}^o = -\frac{(ze)^2}{2r\epsilon^2} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_T \quad (3.1)$$

Los iones son estabilizados por transferencia desde el vacío al medio dieléctrico. Sin embargo, este efecto se reduce a medida que la constante dieléctrica disminuye con el incremento de la temperatura.

Las predicciones del modelo de Born se basan en las propiedades dieléctricas del solvente, no se consideran las contribuciones no-electrostáticas o "químicas" de la interacción ion-solvente.

En esta sección desarrollaremos algunos modelos que proponen expresiones para estas últimas sobre la base de distintas suposiciones. Estrictamente hablando estos modelos no son verdaderamente primitivos, pues consideran al solvente cerca del ion con una estructura y propiedades dieléctricas diferentes a las del *bulk*.

Se puede hablar entonces de un modelo de capas, en donde se considera al ion rodeado de varias *esferas* o *capas* de hidratación. Si se compara con las moléculas de agua en el seno de la fase acuosa, la primera capa está fuertemente inmobilizada alrededor del ion, aunque existe un rápido intercambio entre ambas regiones. Esto lleva a una disminución del volumen del sistema, efecto conocido como **electrostricción**.

Las siguientes capas son menos compactas y están menos inmobilizadas, sin embargo las moléculas aún están orientadas e interfiriendo con la formación de la estructura normal del agua. Sin embargo, hay iones desordenadores de la estructura del agua en la región correspondiente a estas capas, estos son iones "grandes", como el  $\text{Cs}^+$ , el  $\text{NH}_4^+$  y aniones como  $\text{HO}^-$ , etc. En este caso el efecto es aumentar el volumen respecto del agua en el *bulk* como consecuencia de la ruptura de uniones hidrógeno.

En el Capítulo 1 hemos discutido estas contribuciones a  $V_i^o$  de un ion, incluyendo el volumen parcial molal intrínseco (o cristalino),  $V^o(\text{int})$ . Hemos visto que el término electrostático de Born da cuenta en forma cualitativa del comportamiento de  $V_i^o$  en función de la temperatura.

Wood et al. [3] han utilizado la ecuación de Born para calcular  $V_2^o$  de  $\text{NaCl}(\text{aq})$  entre

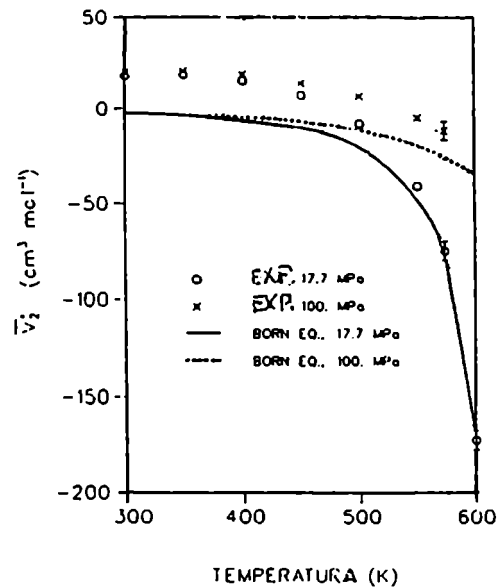


Figura 3.1: Volumen parcial molar estándar de  $\text{NaCl(aq)}$  en función de la temperatura a 17.7 y 100 MPa calculados con la ecuación de Born

300 y 600 K a 17.7 y 100 MPa, encontrando que es posible un buen acuerdo con los datos experimentales en la zona de alta temperatura (550-600 K) si se fijan los radios iónico en 0.327 nm (modelo restringido). Como puede apreciarse en la Figura 3.1, la contribución electrostática es dominante a alta temperatura, de modo que siempre es posible en esa zona utilizar un radio iónico *efectivo* en la ecuación de Born que permita reproducir los datos experimentales.

El acuerdo no es sin embargo bueno en la región de temperaturas moderadas y es allí donde es importante modelar la contribución no-electrostática. En el marco del MPE esto solo es posible mediante expresiones empíricas.

## 1.2 El modelo de Helgeson, Kirkham y Flowers (HKF)

Helgeson, Kirkham y Flowers [46] desarrollaron un modelo para la predicción de las propiedades parciales molales estándar de electrolitos acuosos con el fin de estudiar sus propiedades geoquímicas en un amplio rango de presiones y temperaturas (hasta 600°C y 5 Kbar).

Este modelo esta formulado en términos de las propiedades parciales molares convencionales y presupone la validez del principio de aditividad para el volumen parcial molar convencional, dado que la solución debe cumplir el principio de electroneutralidad (i.e., se anula el término  $(\nu_+ z_+ + \nu_- z_-) V_{H^+}^o$ ).

El modelo HKF supone, tal como vimos en el Capítulo 1, que el volumen parcial molar  $V_i^o$  es la suma de una propiedad intrínseca y una contribución de electrostricción. Esta última tiene una parte dada por la ecuación de Born y otra imputable al cambio en la estructura del solvente debido al ion (contribución no-electrostática).

Podémos agrupar la contribución intrínseca y la no-electrostática a  $V_i^o$  en un único término  $V_{ne}^o$  de modo que:

$$V_i^o = V_{i,ne}^o + V_{i,elec}^o \quad (3.2)$$

La contribución no-electrostática al volumen parcial molal estándar viene dada por una expresión empírica [47] que trata de representar la dependencia de este término con la temperatura y presión:

$$V_{i,ne}^o = a_{1,i} + \frac{a_{2,i}}{\Phi + p} + \frac{1}{T - \Theta} \left( a_{3,i} + \frac{a_{4,i}}{\Phi + p} \right) \quad (3.3)$$

donde  $a_{1,i}$ ,  $a_{2,i}$ ,  $a_{3,i}$  y  $a_{4,i}$  son constantes características del ion, mientras que  $\Phi$  y  $\Theta$  tienen relación con el solvente.

El parámetro  $\Theta$  fue introducido por analogía con los modelos para agua sobreenfriada que posee una temperatura singular cerca de  $T=228$  K donde las propiedades parciales molares divergen a  $\pm\infty$ . Cuando se utiliza la ecuación anterior para analizar el volumen parcial molar de electrolitos a dilución infinita se encuentra que, a  $p=1$  bar, el valor obtenido por regresión para  $\Theta$  se encuentra en el rango  $228 \pm 30$ .

El parámetro  $\Phi$  en la función que da cuenta del efecto de la presión tiene su origen

en la ecuación de estado de Tait, Tammann y Gibson para el agua. El análisis de los datos experimentales para NaCl y K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 25°C y presiones hasta 10 kbar permitieron ajustar el valor de  $\Phi$  en 260 MPa.

Para la parte electrostática,  $V_{i,elec}^{\circ}$ , el modelo HFK revisado [48] usa la ecuación de Born, pero con un radio electrostático efectivo ( $r_{ef}$ ) para los iones. Este radio depende de la temperatura y de la presión según:

$$r_{ef} = r_c + |z_i| / (k_i + g(T, p)) \quad (3.4)$$

donde  $r_c$  es el radio cristalográfico (Pauling);  $k_i = 0$  para aniones y 0.094 nm para cationes, y  $g(T, P)$  da la dependencia de  $r_{ef}$  con T y p. Este término está relacionado con las propiedades del solvente (no depende del tipo de ion) y es siempre negativo. Se hace importante a  $T > 473$  K y  $P > 200$  MPa.

Los valores típicos de esta función hasta temperaturas de 700 K nunca exceden los 0.005 nm, siendo sin embargo necesaria su inclusión para un mejor ajuste de las propiedades parciales molales.

Más allá del significado físico de los distintos parámetros que intervienen en el modelo de HFK, la virtud de esta formulación reside en el hecho que dichos parámetros han sido obtenidos para los iones individuales utilizando toda la información experimental disponible a alta temperatura.

Los parámetros así obtenidos permiten la predicción de los valores de  $V_2^{\circ}$  de NaCl(aq) con un muy buen acuerdo con los experimentales [49,50] hasta presiones próximas a 1000 bar y temperaturas entre 0 y 350°C, como se ve en la Figura 3.2.a El modelo permite la predicción de otras propiedades estándar tales como la capacidad calorífica parcial molar y la compresibilidad parcial molar.

Si se utiliza la ecuación de estado del agua para transformar la presión en densidad de la solución y se analiza la variación de  $V_2^{\circ}$  con la temperatura a volumen constante se encuentra (ver Fig.3.2) que esta propiedad estándar varía solo suavemente sobre la

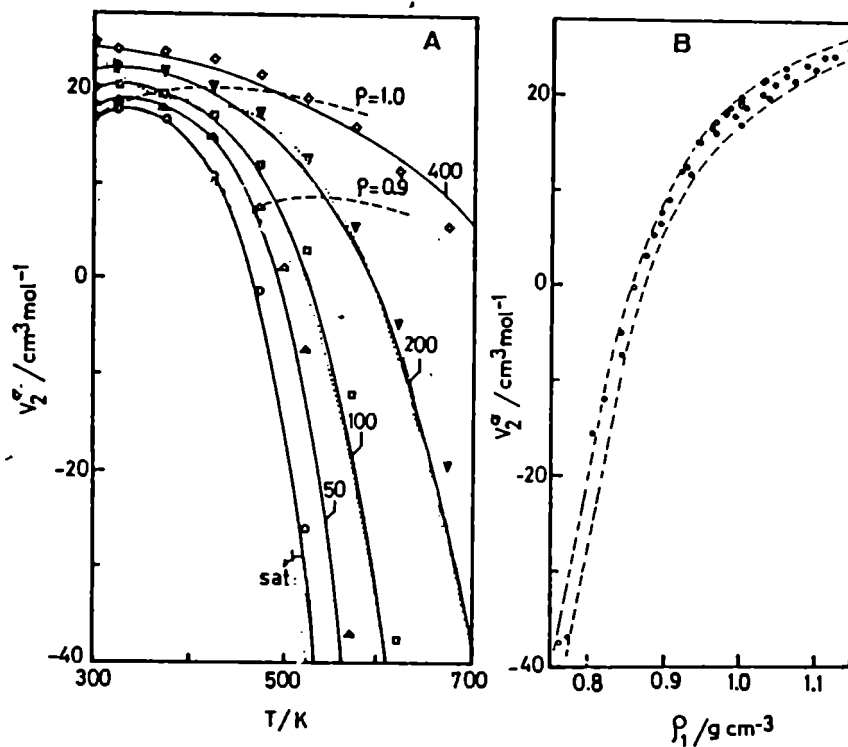


Figura 3.2: a) Volumen parcial molar estándar de  $\text{NaCl}(\text{aq})$  en función de la temperatura a varias presiones calculados con el modelo HKF. Las curvas de trazos indican las isocoras de densidad  $0.9$  y  $1.0 \text{ g cm}^{-3}$ , b) Volumen parcial molar estándar de  $\text{NaCl}(\text{aq})$  en función de la densidad

isocora correspondiente.

Se reproducen en la Tabla 4.1 los valores de los coeficientes  $a_{n,i}$  ( $n=1-4$ ) para los iones de interés para este trabajo. Utilizaremos posteriormente estos valores en el Cap.5 durante la discusión de nuestros resultados experimentales.

Las propiedades estándar de solutos iónicos en solución dependen fuertemente de la densidad del solvente y son casi independientes de la temperatura [51,2]. Por ejemplo, para el  $\text{NaCl}(\text{aq})$  el volumen parcial molar estándar de soluciones en el ámbito de temperaturas entre  $25$  y  $350^\circ\text{C}$  y presiones entre  $0.1$  y  $400 \text{ MPa}$  puede representarse con un error no mayor de  $10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  mediante una única curva que es característica de este electrolito Figura 3.2.b).

Este resultado es importante pues permite la extrapolación de propiedades parciales

Tabla 3.1: *Coefficientes del modelo de HFK para iones alcalinos y HO<sup>-</sup>*

ion	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub> ·10 <sup>-2</sup>	a <sub>3</sub>	a <sub>4</sub> ·10 <sup>-4</sup>
Li <sup>+</sup>	-0.0099	-0.2887	48.4499	-11.6150
Na <sup>+</sup>	0.7694	-9.5603	13.6229	-11.405
K <sup>+</sup>	1.4891	-6.1629	22.7396	-11.347
HO <sup>-</sup>	0.5241	0.3088	7.7080	-11.640

molares estándar mas allá del ámbito de presión y temperatura en el cual han sido ajustados los parámetros de modelos semiempíricos.

## 2 Modelo no-primitivo de electrolitos

Los modelos no-primitivos de electrolitos que se han propuesto se basan en su gran mayoría en el de una mezcla de esferas rígidas con carga (iones) y esferas rígidas con un dipolo puntual (solvente). Para este caso hay resultados teóricos en la AEM de Chan et al. [52] y más recientemente de Garisto et al. [53] quienes han considerado el caso de dipolos de diámetro  $\sigma_2$  e iones que tienen todos el mismo diámetro  $\sigma_1$ .

Un resultado interesante de estos trabajos es la expresión para la energía libre de transferencia de un ion del vacío al solvente (ecuación de Born):

$$\Delta A = -\frac{(ze)^2}{2(0.5\sigma_2 + \sigma_s)} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (3.5)$$

donde  $\sigma_s$  esta relacionada con el diámetro del solvente por:

$$\sigma_s = \left(\frac{1}{2} - \frac{3\xi}{1+4\xi}\right)\sigma_2 \quad (3.6)$$

siendo  $\xi$  un parámetro relacionado con la densidad de dipolos y el momento dipolar de los mismos.



Esta expresión da una justificación al uso de un radio efectivo mayor que el cristalo-  
gráfico en la ecuación de Born cuando se usa para interpretar datos experimentales. El  
tamaño efectivo del ion se ve incrementado en un factor que depende de las caracterís-  
ticas del solvente.

Recientemente, Blum y Wei [54,55] han encontrado una solución analítica en la AEM al  
caso de una mezcla arbitraria de iones en un solvente dipolar. En el caso de densidades  
iónicas bajas (hasta aproximadamente 3 molar), las propiedades del sistema se obtienen  
resolviendo un sistema de tres ecuaciones algebraicas en los tres parámetros:

- El parámetro de apantallamiento ion-ion,  $\Gamma$ .
- El parámetro de apantallamiento ion-dipolo,  $B^{10}$ .
- El parámetro de apantallamiento dipolo-dipolo,  $b_2$ .

Es posible obtener también una expresión para la función de correlación directa  $c_{ij}(r)$   
que una vez integrada permite obtener el volumen parcial molar a dilución infinita a  
partir de la ecuación B.27:

$$V_2^o = kT\kappa_1(1 - C_{12}^o) \quad (3.7)$$

Desafortunadamente la expresión para  $c_{ij}(r)$  para este modelo AEM no primitivo es  
muy complicada y no puede integrarse en forma directa a menos que se efectúen aprox-  
imaciones cuyo efecto sobre el resultado final es difícil de evaluar. Es conveniente de  
todos modos poder separar las contribuciones electrostáticas y no-electrostáticas a  $V_2^o$ .  
La ecuación 3.7 ha sido utilizada por Fernández Prini y Japas [56] para interpretar los  
volúmenes parciales molares de gases apolares en agua desde temperatura ambiente  
hasta condiciones supercríticas, utilizando la expresión de  $c_{12}(r)$  de Percus-Yevick para  
esferas rígidas. Obtienen de esta manera una muy buena representación de los datos

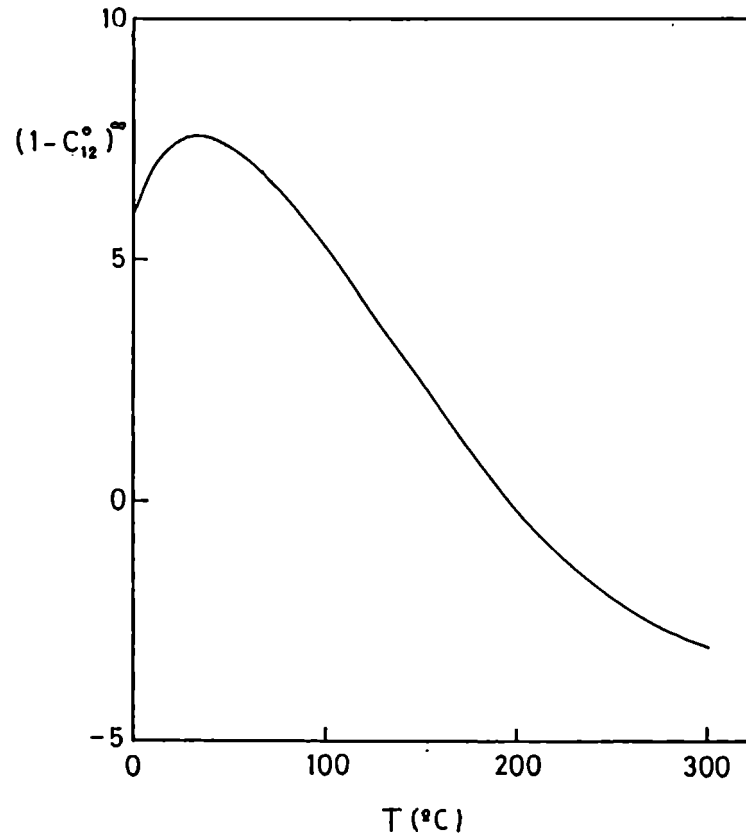


Figura 3.3:  $(1 - C_{12}^o)^{\infty}$  experimental en función de la temperatura para  $\text{NaCl}(\text{aq})$

experimentales cuando utilizan la compresibilidad experimental del agua en la ecuación anterior, junto con diámetros de esfera rígida que dependen de la temperatura.

La divergencia de  $V_2^o$  en este caso es hacia  $+\infty$  cuando nos acercamos al punto crítico, en contraste con lo que ocurre en electrolitos donde  $V_2^o$  tiende a  $-\infty$  en el mismo límite.

A los efectos de visualizar la contribución del término electrostático en el caso de soluciones iónicas se ha representado en la Figura 3.3 los valores de  $(1 - C_{12})$  obtenidos a partir de los valores experimentales de  $V_2^o(T)$  para  $\text{NaCl}(\text{aq})$  y  $\kappa(T)$  del agua pura. Puede observarse que la divergencia de  $V_2^o$  es compensada por la de la compresibilidad del solvente, de modo que  $C_{12}$  presenta un comportamiento asintótico en la zona de alta temperatura.

Podemos escribir:

$$1 - C_{12}^o = 1 - C_{12}^{o,hs} - C_{12}^{o,elec} \quad (3.8)$$

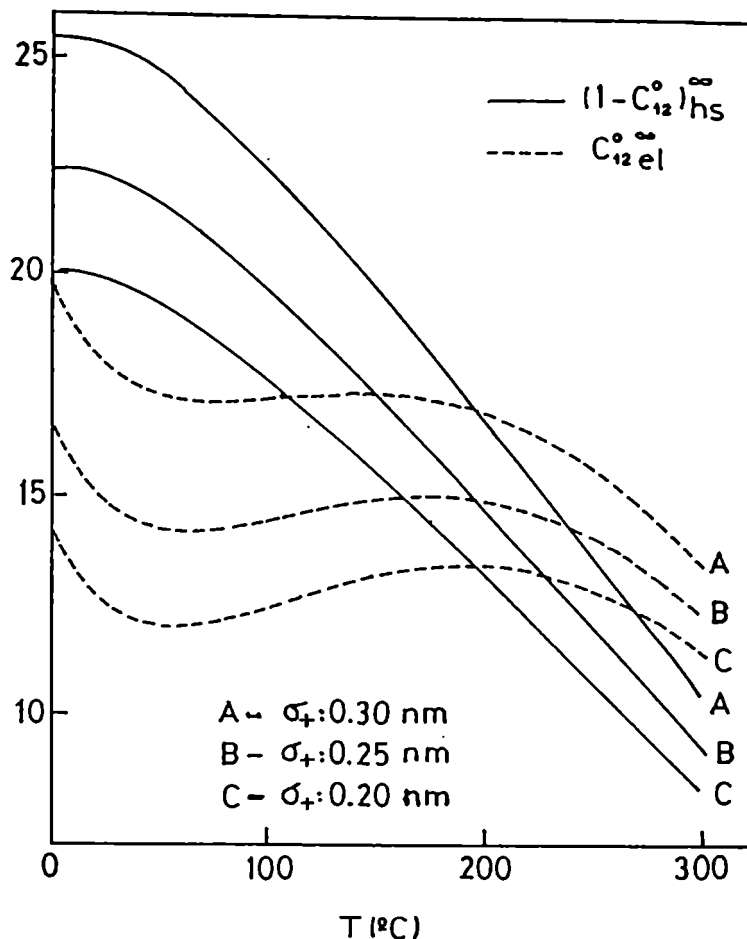


Figura 3.4: Contribuciones electrostática y de esfera rígida a  $C_{12}^{\infty}$

separando los efectos electrostáticos y de esfera rígida. Este último puede representarse utilizando la expresión obtenida en el Apéndice B (ecuación B.87) para una mezcla de esferas rígidas con la expresión de Mansoori et al. Por diferencia se obtienen entonces los valores de la integral de la función de correlación directa electrostática.

La Figura 3.4 muestra los valores obtenidos fijando el diámetro del agua en 0.276 nm., el del ion cloruro en 0.360 nm. y variando el diámetro del ion sodio entre 0.20 y 0.30 nm.

Es interesante notar el comportamiento relativamente suave del término electrostático para  $\sigma_+ = 0.20$  nm (varía entre 12 y 14) comparado con el término de esfera rígida. Al aumentar el diámetro del solvente el término electrostático presenta un descenso

monótono con la temperatura.

Cooney y O'Connell [51] han utilizado la ecuación 3.9 para efectuar correlaciones de volúmenes parciales molares a dilución infinita de electrolitos en agua hasta temperaturas de 350°C. Ellos demuestran que para cada electrolito puede representarse  $V_2^o$ , y por tanto  $(1-C_{12})$ , como una función de la densidad del solvente:

$$(1 - C_{12}^o)^\infty = a_s \left( \left( 1.0 - 7.0 \cdot 10^{-9} \exp\left(\frac{4500}{T}\right) \right) \exp(1.893\rho_1) \right) + b_s \quad (3.9)$$

donde  $\rho_1$  es la densidad reducida del agua. Para el NaCl(aq)  $a_s=0.0790$  y  $b_s=-12.72$ . Esta expresión permite correlacionar datos de  $V_2^o$  hasta presiones de 4000 bar con una desviación media de  $2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  y un error máximo de  $15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . La dependencia de  $V_2^o$  con la densidad del solvente es similar a la indicada en la Figura 3.2.b.

## 2.1 Limitaciones del modelo no-primitivo

Kusalik y Patey [57] estudiaron las propiedades a dilución infinita de soluciones iónicas en el modelo no-primitivo utilizando para el agua un potencial que además del dipolo incluye cuadrupolo y octupolo. El tratamiento utiliza la ecuación de OZ con la clausura de CHR y analizaron especialmente el caso del volumen parcial molar a dilución infinita. El volumen parcial molar iónico a dilución infinita es obtenido con la expresión:

$$V_i^o = kT\kappa_1(1 - C_{1i}) \quad (3.10)$$

mientras que el volumen parcial molar de la sal es:

$$V_2^o = kT\kappa_1((1 - C_{1-}) + (1 - C_{1+})) \quad (3.11)$$

y utilizan el valor experimental de la compresibilidad del agua.

Kusalik y Patey demuestran que si se define un volumen parcial molar iónico a dilución infinita pero en ausencia del contraión (cantidad que no puede medirse experimentalmente), resulta para esta nueva propiedad:

$$V_i^{\circ*} = kT\kappa_1(1 - C_{1i}^{\circ} - T_{1i}^{\circ}) \quad (3.12)$$

donde  $T_{1i}^{\circ}$  es la parte de la integral de la función de correlación directa que no tiene simetría esférica. Por ser proporcional a la carga iónica tiene la propiedad

$$T_{1+}^{\circ} = T_{1-}^{\circ} \quad (3.13)$$

de modo que estos términos contribuyen al volumen parcial molar iónico, pero no a  $V_i^{\circ}$ . Los volúmenes parciales molares iónicos determinados por el método de potencial ultrasónico [10] están relacionados a  $V_i^{\circ}$ .

En la Tabla 3.2 se comparan los valores de  $V_i^{\circ}$  y  $V_i^{\circ*}$  calculados con el modelo de agua multipolar con los valores experimentales. Los valores de diámetro iónico reducido corresponden al cociente entre el diámetro iónico cristalográfico y el diámetro del solvente (0.28 nm). Las especies iónicas  $E_{q^+}$  y  $E_{q^-}$  son iones de carga + y - con el mismo diámetro que el solvente.

Cuando se analizan los valores de  $V_i^{\circ}$  se observa que el grado de electrostricción del solvente es mayor en la vecindad de los cationes que en los aniones (para diámetros reducidos similares). Esta relación se invierte cuando se analiza  $V_i^{\circ*}$ , debido a la contribución del término  $kT\kappa_1 T_{1i}^{\circ}$  que es del orden de  $\pm 14.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

La función de distribución radial ion-solvente y la energía promedio ion-solvente para el mismo modelo muestran que el solvente está más compactado sobre el anión, indicando que el volumen parcial molar iónico  $V_i^{\circ*}$  es el que mejor describe las interacciones ion-solvente.

Tabla 3.2: *Volumenes parciales molares iónicos calculados y experimentales*

ion	$\sigma_r$	$V_i^o$	$V_i^{o*}$	$V_{i,exp}^o$
Li <sup>+</sup>	0.68	-30.6	-16.1	-11.2
Na <sup>+</sup>	0.84	-24.0	-9.4	-7.4
Eq <sup>+</sup>	1.00	-18.2	-3.6	—
K <sup>+</sup>	1.08	-15.3	0.8	3.4
Cs <sup>+</sup>	1.28	-8.2	6.4	15.5
F <sup>-</sup>	0.84	0.4	-14.1	3.3
Eq <sup>-</sup>	1.00	7.6	-7.0	—
Cl <sup>-</sup>	1.16	13.9	-0.7	23.7
Br <sup>-</sup>	1.28	18.5	3.9	30.2
I <sup>-</sup>	1.44	24.8	10.2	41.4

Estos resultados muestran claramente que dentro del modelo no-primitivo de electrolitos no se puede obtener información sobre la naturaleza de las interacciones específicas ion-solvente a partir de los resultados de  $V_i^o$ . Kusalik y Patey concluyen que esto puede ser también cierto para los valores experimentales.

### 3 Conclusiones

De lo analizado en este capítulo surgen algunas conclusiones generales sobre el comportamiento de las propiedades estándar, en particular el volumen parcial molar, de solutos iónicos en solución acuosa que se pueden resumir de la siguiente manera:

- Los modelos semiempíricos basados en extensiones de la ecuación de Born (como el modelo HKF) son capaces de representar la dependencia de  $V_2^o$  de electrolitos acuosos sobre un ámbito muy amplio de presiones y temperaturas. Los parámetros de este modelo han sido tabulados para una gran cantidad de especies iónicas permitiendo la predicción de las propiedades parciales molares estándar para casi todos los electrolitos de interés práctico.

- Fuera del dominio de validez de estos modelos se pueden utilizar las correlaciones

con la densidad del solvente, las que pueden dar valores confiables de las propiedades estándar aún en las cercanías del punto crítico del solvente.

- No existe un modelo no-primitivo simple que permita obtener una expresión cerrada para la parte electrostática de  $V_2^o$ , a diferencia de lo que sucede con la contribución de esfera rígida que puede modelarse con ecuaciones simples. La contribución electrostática no parece tener un comportamiento divergente a alta temperatura, pudiéndose explicar la divergencia de  $V_2^o$  al acercarse al punto crítico por el comportamiento de la compresibilidad del solvente.

- Es limitada la información que puede obtenerse sobre la interacción ion-solvente a través del análisis de datos experimentales de  $V_i^o$  para una especie iónica  $i$ .

# Capítulo 4

## Interacción ion-ion: propiedades de exceso

### 4.1 Teoría de soluciones

A los efectos de comprender mejor el problema se considerará primero el caso de los gases imperfectos, pues lo ilustra eludiendo las complicaciones de las fuerzas electrostáticas, que actúan a larga distancia.

La ecuación típicamente utilizada para describir el comportamiento volumétrico de un gas real es la del virial:

$$pV = RT + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots \quad (4.1)$$

donde la expresión para un gas ideal aparece como primer término y los coeficientes de  $p$  se denominan coeficientes del virial.

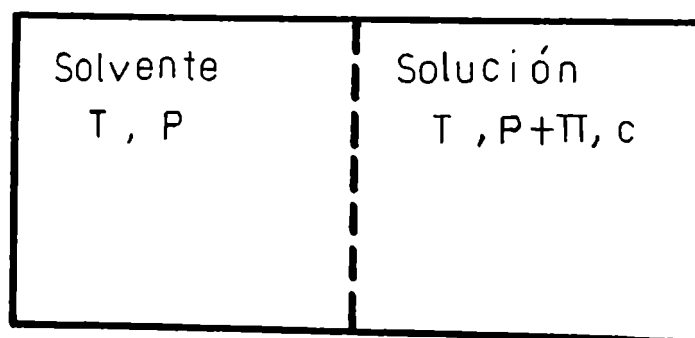
Se puede demostrar [58,39] a partir de consideraciones mecano-estadísticas que el segundo coeficiente del virial tiene su origen en las fuerzas intermoleculares entre pares de moléculas, el tercero en la interacción de tres moléculas entre sí, etc. Si la fuerza intermolecular entre pares de moléculas originada en un potencial  $u(r)$  solo depende de la distancia  $r$  entre sus centros, la ecuación para el segundo coeficiente toma la forma:



$$B = 2\pi N_a \int_0^\infty \left( 1 - \exp\left(\frac{u(r)}{kT}\right) \right) r^2 dr \quad (4.2)$$

Para moléculas que interaccionan con un potencial de corto alcance la integral converge. Para electrolitos en solución acuosa, cuando el componente mayoritario es el solvente, agua en nuestro caso, es adecuado utilizar la teoría de McMillan y Mayer (MM) [59], en la que se ignoran las interacciones detalladas del soluto con el solvente. Se considera únicamente las interacciones entre moléculas de soluto, dadas por su potencial de fuerza media en el seno del solvente.

La teoría MM demuestra que si se considera a la solución conteniendo una concentración de soluto  $c_i$  por unidad de volumen en equilibrio osmótico con el solvente a la presión  $p$ :



es posible escribir la presión en exceso (presión osmótica) como una expansión del tipo virial en la concentración de los solutos y con coeficientes que, como en el caso de  $B$  (segundo coeficiente) tienen una expresión similar a la de la ecuación 4.2, reemplazando  $u(r)$  por el potencial de fuerza media  $w(r)$  (ver Apéndice B.2).

En el caso específico de soluciones iónicas, con potenciales de interacción coulombica de largo alcance, las integrales de interacción para los coeficientes del virial divergen. Mayer [60] demostró que los términos de la expansión del virial pueden ser reordenados y sumados en forma tal de evitar la divergencia. El procedimiento resulta en un apantallamiento de la interacción ion-ion [61].

Es importante notar que cuando se utilizan modelos basados en la teoría MM, las

propiedades termodinámicas calculadas corresponden a las variables MM  $c, T$  y  $p + \Pi$ , donde  $\Pi$  es la presión osmótica de la solución. Estas propiedades no pueden compararse en forma directa con las propiedades experimentales de la solución, que usualmente se expresan en el sistema Lewis-Randall (LR), es decir  $m, T$  y  $p$ .

La conversión entre propiedades MM y LR requiere conocer las propiedades  $pVT$  del solvente y la solución y han sido reseñadas en el Apéndice B.6.

Una teoría alternativa de soluciones es la desarrollada por Kirkwood y Buff [62] (KB), que permite expresar las propiedades termodinámicas de la solución en términos de integrales sobre las funciones de correlación  $g_{ij}(r)$  de la forma:

$$G_{ij} = 4\pi \int_0^{\infty} (g_{ij} - 1)r^2 dr \quad (4.3)$$

donde en general hay contribuciones en donde una o ambas especies  $i, j$  son moléculas de solvente.

Ambas teorías, MM y KB son exactas, de modo que debieran ser equivalentes para un dado modelo de solución con potenciales de interacción similares.

## 4.2 Modelo primitivo de electrolitos

Como no existe aún una teoría enteramente satisfactoria a nivel molecular para el agua como solvente, es bastante usual considerarla como un medio continuo caracterizado (únicamente) por su constante dieléctrica y densidad macroscópica, en el que se encuentran inmersas esferas rígidas con carga (los iones). Como vimos en el Capítulo 3, todos los modelos que reúnen al menos estas características se denominan primitivos. Los modelos que vamos a esbozar en esta sección se pueden encuadrar en alguno de los dos tipos de aproximaciones mecano-estadísticas al problema de electrolitos:

- Aproximación Potencial: donde el principal objetivo es obtener una expresión para el potencial electrostático medio ( $\Psi$ ) alrededor de un ion para luego resolver la

ecuación de Poisson-Boltzmann (PB) [63]:

$$\nabla^2 \Psi(r) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \left( \sum_i e_i \rho^{(2)}(r) - e_i \delta(r_1 - r_2) \right) \quad (4.4)$$

donde  $\rho^{(2)}$  es la densidad condicional de encontrar un ion 2 en  $r_2$  cuando se fija la posición del ion 1 en  $r_1$ .

El modelo de Debye-Huckel en su versión original [13] fue deducido en esta aproximación.

- Ecuaciones Integrales: donde el principal objetivo es obtener una expresión para la función de distribución radial  $g_{ij}(r)$  que debe satisfacer la ecuación integral de Ornstein-Zernike [64]:

$$g_{ij} - 1 = c_{ij} + \sum_k \rho_k \int (g_{ik} - 1) c_{kj} dr_k \quad (4.5)$$

donde  $c_{ij}$  es la función de correlación directa, que puede vincularse al potencial de interacción entre los iones.

El potencial de interacción ( $U_{ij}$ ) entre los iones esta compuesto de una parte electrostática de largo alcance más una parte de corto alcance. Es en esta contribución donde surgen las primeras diferencias entre los distintos modelos. La mayor parte de ellos considera que el potencial de corto alcance puede representarse por el modelo de esferas rígidas; entonces el potencial de interacción más utilizado en el modelo primitivo es:

$$U_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{\epsilon r} \quad r > \sigma \quad (4.6)$$

$$U_{ij}(r) = \infty \quad r < \sigma \quad (4.7)$$

Algunos modelos resueltos dentro de este esquema dan resultados para las propiedades termodinámicas de electrolitos que quedan expresadas en términos de ciertos parámetros que se ajustan por comparación con los datos experimentales, en tal caso hablamos de modelos semiempíricos.

### 4.2.1 Teoría de Debye-Huckel

La teoría estadística moderna para las soluciones de electrolitos comenzó con el trabajo clásico de Debye y Huckel [13].

Estos autores asumieron que los iones en solución están distribuidos en forma tal que si un ion es elegido arbitrariamente como centro de coordenadas del sistema, la densidad de carga en función de la distancia radial  $r$  viene dada por la ley de distribución de Boltzmann, interaccionando entre sí con un potencial  $U_{ij}(r)$  dado por ecuación 4.6. donde  $e$  es la carga del electrón,  $z_i$  la electrovalencia (número de cargas por ion),  $\epsilon$  la constante dieléctrica del solvente y  $r$  la distancia interiónica.

Como se trabaja en la aproximación de modelo primitivo, se está aceptando implícitamente que los iones son esferas duras de diámetro  $\sigma$ , embebidas en un medio dieléctrico continuo.

Veremos más adelante (Sección 4.2.2) que para obtener resultados razonables a partir de este modelo en soluciones con  $m > 0.1$ , hay que introducir como corrección al potencial de interacción términos de corto alcance.

Consideremos ahora una mezcla de especies iónicas  $1, \dots, i, \dots, n$  con una densidad (en número)  $\rho_i$ .

La relación entre el potencial electrostático  $\Psi_i(r)$  y la densidad de carga  $q_i(r)$  que existe alrededor del ion  $i$ -ésimo, viene dada por:

$$\nabla^2 \Psi(r) = -\frac{4\pi}{\epsilon} q_i(r) \quad (4.8)$$

donde  $r$  es la distancia al centro del ion  $i$ -ésimo, ubicado en el origen de coordenadas.

La densidad de carga  $q_i(\mathbf{r})$  es función de la densidad local en número,  $\rho_j(\mathbf{r})$ , de los otros iones.

$$q_i(\mathbf{r}) = e \sum_j z_j \rho_j(\mathbf{r}) \quad (4.9)$$

Se ha encontrado que resulta conveniente expresar la densidad local en términos de la función de correlación de pares,  $g_{ij}(\mathbf{r})$ :

$$\rho_j(\mathbf{r}) = \rho_j g_{ij}(\mathbf{r}) \quad (4.10)$$

La ecuación de Poisson solo resulta de utilidad práctica cuando  $g_{ij}(\mathbf{r})$  puede expresarse en términos del potencial  $\Psi_i(\mathbf{r})$ .

Recordando la relación entre  $g_{ij}$  y el potencial de fuerza media,  $w_{ij}$  (Apendice B.2, ecuación B.8), y aproximando este por la interacción electrostática promedio y despreciando los efectos repulsivos de esfera dura, resulta:

$$w_{ij}(\mathbf{r}) = e z_j \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (4.11)$$

y para la función de correlación de pares:

$$g_{ij}(\mathbf{r}) = \exp\left(\frac{-e z_j \Psi_i(\mathbf{r})}{kT}\right) \quad (4.12)$$

Utilizando esta aproximación en la ecuación de Boltzmann, se obtiene la ecuación de Poisson-Boltzmann:

$$\nabla^2 \Psi_i(r) = -\frac{4\pi e}{\epsilon} \sum_j z_j \rho_j \exp\left(\frac{-ez_j \Psi_i(r)}{kT}\right) \quad (4.13)$$

cuya mayor deficiencia es precisamente el despreciar los efectos del volumen excluido para los iones  $j$  de la atmósfera iónica.

Aunque esta última ecuación puede ser en principio resuelta en forma cerrada para el potencial  $\Psi_i(r)$ , es no-lineal y en consecuencia intratable analíticamente (debería resolverse por métodos numéricos).

Para encontrar una solución analítica, Debye y Huckel introdujeron una aproximación adicional: linealizaron la exponencial del término derecho de la ecuación, suposición válida siempre que  $kT \gg e z_j \Psi_i(r)$ .

Utilizando esta aproximación junto con la ecuación de electroneutralidad:

$$\sum_j z_j \rho_j = 0 \quad (4.14)$$

llegaron a la ecuación linealizada de Poisson-Boltzmann:

$$\nabla^2 \Psi_i(r) = \kappa_D^2 \Psi_i(r) \quad (4.15)$$

donde

$$\kappa_D^2 = \frac{8\pi e^2 I}{\epsilon kT} \quad (4.16)$$

$I$  es la fuerza iónica de la solución ( $\frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \rho_i$ ).

Se trata de una ecuación diferencial de segundo orden con soluciones conocidas, cuyas constantes de integración pueden ser determinadas partiendo de las condiciones de contorno del problema.

Una vez resuelta la ecuación para  $\Psi_i(r)$ , puede hallarse la distribución de carga de la atmósfera iónica:

$$q_i(r) = -\frac{\kappa_D^2 \epsilon \Psi_i(r)}{4\pi} \quad (4.17)$$

y la función de correlación de pares para la teoría de DH resulta:

$$g_{ij}(r) = 1 - \frac{z_i z_j e^2 \exp(-\kappa_D r)}{\epsilon k T r} \quad (4.18)$$

Cabe aquí recordar que la utilidad práctica de la función de correlación de pares reside en el hecho que, partiendo de ella podemos calcular las propiedades termodinámicas de los fluidos iónicos (ver Apendice B.2).

Por ejemplo, la energía libre en exceso por unidad de volumen esta relacionada al exceso de energía interna por:

$$E^{ex} = \frac{\partial(\beta A^{ex})}{\partial \beta} \quad (4.19)$$

y a partir de  $A^{ex}$  se obtienen las propiedades en exceso tales como el volumen parcial molar introducido en el Capítulo 1 (ecuación 1.14).

#### 4.2.2 El modelo de Pitzer de interacción ion-ion

Durante los casi 70 años transcurridos desde la aparición de la teoría DH existieron múltiples intentos de extender su validez más allá de la región diluída, de modo de cubrir el rango completo de concentraciones: desde dilución infinita hasta saturación. Dentro de esa línea podemos mencionar los trabajos de Guggenheim, Scatchard y otros [12]. En términos generales, todos estos trabajos intentan extender las expresiones de

DH introduciendo términos de corrección por el efecto de las fuerzas repulsivas de corto alcance (i.e. sofisticando el potencial de interacción entre iones), o bien evitando la linealización de la ecuación de Poisson-Boltzmann.

La más exitosa de estas extensiones de DH ha sido sin duda la desarrollada por Pitzer [65] dada su simplicidad y fácil generalización al caso de soluciones multicomponentes. Pitzer utilizó para el potencial de interacción entre iones una combinación del potencial de esfera rígida de corto alcance mas el potencial coulombico de largo alcance y para  $g_{ij}(r)$  una expansión de la exponencial en la ecuación de Poisson-Boltzmann, en la que retuvo hasta el término cuadrático (un término mas en la expresión linealizada de DH):

$$g_{ij}(r) = 1 - \frac{z_i e \Psi_j}{kT} + \frac{1}{2} \left( \frac{z_i e \Psi_j}{kT} \right)^2 \quad (4.20)$$

observando que las funciones de correlación de pares asi calculadas resultan muy próximas a las obtenidas por simulación Monte Carlo [66], excepto para  $g_{ii}$  cuando  $r$  se aproxima al valor de  $a$ , la distancia de contacto.

Al retener el término cuadrático en el desarrollo de la función de correlación de pares no se afecta la densidad de carga, por lo que el término extra no contribuye a la energía interna para electrolitos simétricos, pero sí a la energía libre y la presión.

Sustituyendo la nueva  $g_{ij}(r)$  en la ecuación de Poisson y resolviendo la ecuación diferencial resultante se llega [65] para el coeficiente osmótico a :

$$\phi - 1 = -\frac{\kappa_D^3}{24\rho(1 + \kappa_D a)} + \frac{2\pi\rho a^3}{3} + \frac{\kappa_D^4 a}{48\pi\rho(1 + \kappa_D a)^2} \quad (4.21)$$

En la ecuación anterior el primer término de la derecha surge a partir de la energía electrostática, en tanto que el segundo tiene su origen en el potencial de contacto de los iones tomados como esferas rígidas.

El primer término se reduce a la expresión de la ley limite (DH) cuando  $\kappa_D a \rightarrow 0$ , pero



la extensión de  $g_{ij}$  permite introducir una corrección o contribución de "esfera rígida" al calculo mecano-estadístico de las propiedades de exceso, la que toma en cuenta el volumen finito del ion.

Pitzer utiliza una expansión tipo virial para la energía libre de Gibbs en exceso:

$$\frac{G^{ex}}{RT} = n_w f(I) + \frac{1}{n_w} \sum_{i,j} \lambda_{ij}(I) n_i n_j + \frac{1}{n_w^2} \sum_{i,j,k} \mu_{ijk} n_i n_j n_k + .. \quad (4.22)$$

donde  $n_w$  es el número de moles de agua y  $n_i, n_j, \dots$  son los moles de todas las especies iónicas. El primer término a la derecha de la ecuación es el término electrostático calculado a partir de la aproximación cuadrática a  $g_{ij}$ , y resulta función de la fuerza iónica con una forma límite a dilución infinita que coincide con la de DH. Los términos de corrección empíricos  $\lambda_{ij}$  y  $\mu_{ijk}$  corresponden a coeficientes del virial para interacciones de corto alcance de dos y tres iones respectivamente.

Mientras que  $\lambda_{ij}$  depende de la fuerza iónica, no se ha hallado en cambio evidencia experimental de una dependencia importante en  $I$  para  $\mu_{ijk}$ .

En el caso de un electrolito  $M_{\nu_M} X_{\nu_X}$ , eligiendo combinaciones adecuadas para los coeficientes del virial, se obtiene la expresión:

$$\frac{G^{ex}}{n_w RT} = -\frac{4A_\phi I}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) + 2\nu_M \nu_X (m^2 B_{MX} + m^3 C_{MX}) \quad (4.23)$$

Donde  $A_\phi$  es la pendiente de Debye-Huckel para el coeficiente osmótico, dado por:

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left( \frac{2\pi N_a d_w}{1000} \right)^{1/2} \left( \frac{e^2}{\epsilon kT} \right)^{3/2} \quad (4.24)$$

donde  $d_w$  es la densidad y  $\epsilon$  la constante dieléctrica del agua.

El coeficiente  $C_{MX}$  es independiente de la concentración, mientras que se propuso empíricamente para  $B_{MX}$  la forma funcional:

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(o)} + \frac{2\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha^2 I} (1 - (1 + \alpha\sqrt{I}) \exp(-\alpha\sqrt{I})) \quad (4.25)$$

El parámetro  $b$  toma el valor  $1.2 \text{ (kg/mol)}^{1/2}$  para todos los electrolitos y  $\alpha$  el valor  $2.0 \text{ (kg/mol)}^{1/2}$  para todos los electrolitos 1:1. Ambos son independientes de la temperatura y de la presión.

Recordando que:

$$V^{ex} = \left( \frac{\partial G^{ex}}{\partial p} \right)_T \quad (4.26)$$

y la definición del volumen parcial molar aparente (ec. 1.7), resulta:

$$\phi_v = V_2^o + \frac{1}{n_2} \left( \frac{\partial G^{ex}}{\partial p} \right)_T \quad (4.27)$$

Con la expresión para  $G^{ex}$  del modelo de Pitzer se obtiene:

$$\phi_v = V_2^o + \frac{\nu |z_M z_X| A_v}{2b} \ln(1 + b\sqrt{I}) + 2\nu_M \nu_X RT (m B_{MX}^v + m^2 C_{MX}^v) \quad (4.28)$$

donde:

$$A_v = -4RT \left( \frac{\partial A_\phi}{\partial p} \right)_T \quad (4.29)$$

$$B_{MX}^v = \left( \frac{\partial B_{MX}}{\partial p} \right)_{T,I} \quad (4.30)$$

$$C_{MX}^v = \left( \frac{\partial C_{MX}}{\partial p} \right)_T \quad (4.31)$$

El modelo fue extensamente utilizado por varios autores para describir las propiedades volumétricas de soluciones acuosas de NaCl [67], CaCl<sub>2</sub> [68], NaOH [7] y MgSO<sub>4</sub>

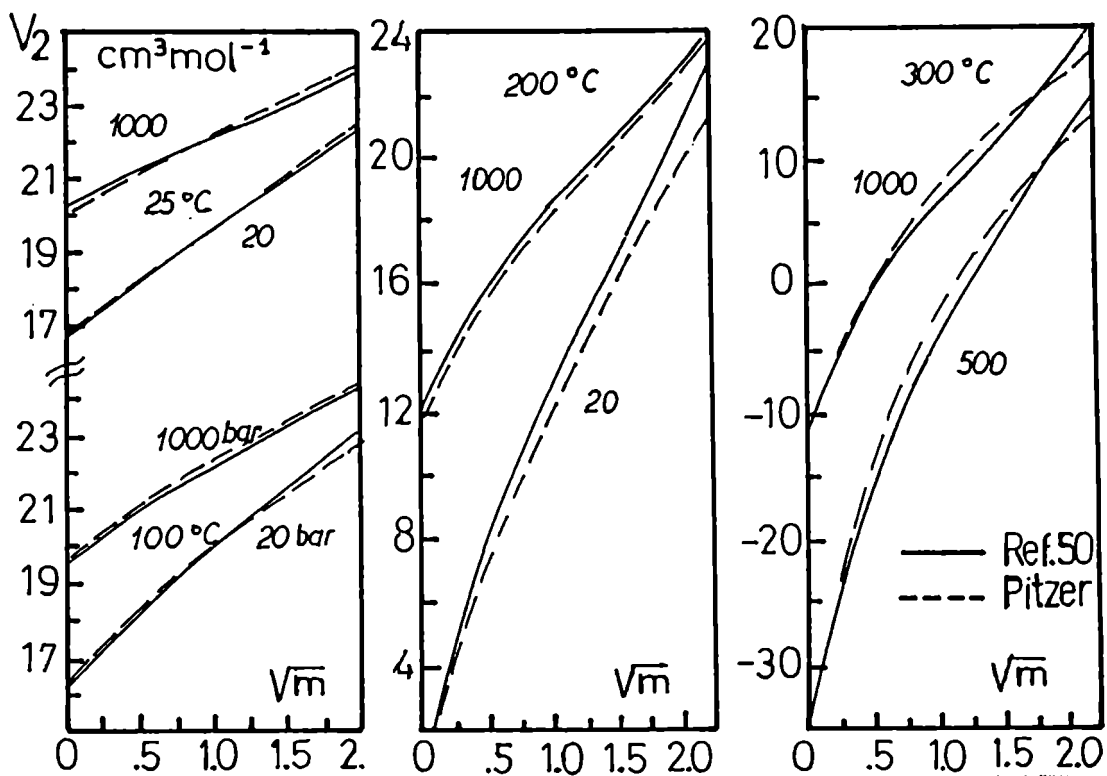


Figura 4.1: Volumen parcial molar aparente de  $\text{NaCl}(\text{aq})$  en función de la concentración a varias temperaturas calculados con el modelo de Pitzer

[69], etc., comprobando que ajusta razonablemente bien los datos experimentales en un amplio rango de temperatura, presión y concentración.

En la Figura 4.1 se muestran algunos resultados para  $\text{NaCl}(\text{aq})$  donde es posible observar el buen acuerdo entre los datos experimentales y los calculados para el volumen parcial molar aparente del  $\text{NaCl}(\text{aq})$ .

En general, la precisión de los datos experimentales de densidad de soluciones acuosas en condiciones de alta temperatura no justifica el empleo de los tres coeficientes de la ecuación de Pitzer. Es posible un ajuste dentro de error experimental considerando  $\beta_v^1 = 0$ .

La dependencia de  $\beta_v^0$  y  $C^v$  con la temperatura y la presión es complicado, como se observa en la Figura 4.2 para el caso de  $\text{NaCl}$  [67]. Debido a esto es escaso el poder predictivo del modelo ya que es difícil poder extrapolar el valor de los coeficientes a

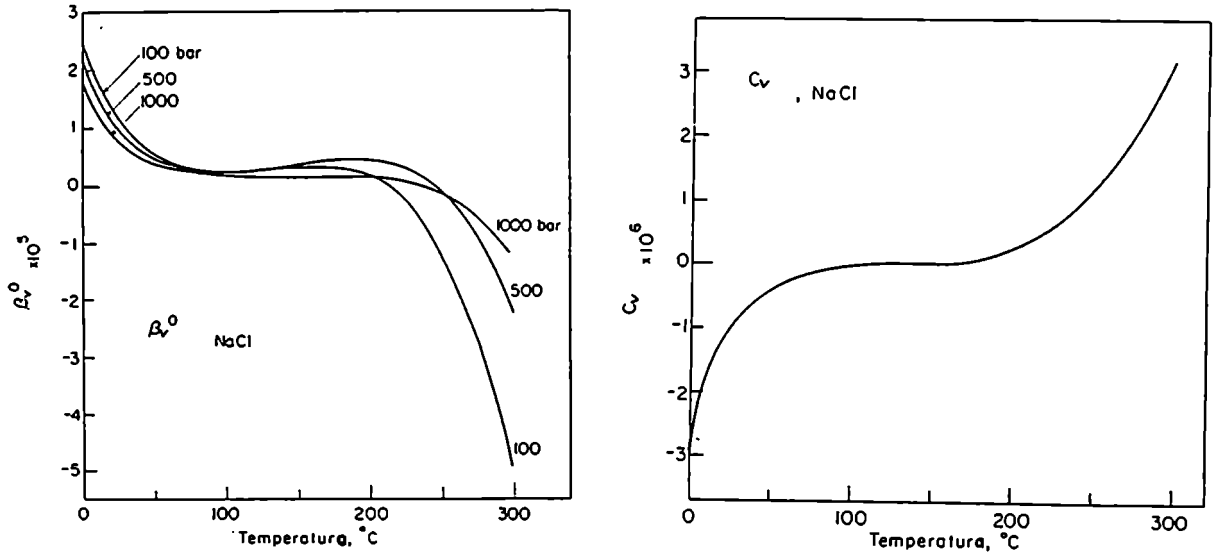


Figura 4.2: Dependencia con la temperatura de los parámetros del modelo de Pitzer

presiones y temperaturas fuera del rango en que han sido determinados experimentalmente. Es sin embargo una excelente herramienta para interpolar las propiedades de soluciones de electrolitos.

A modo de resumen podemos decir que todas las extensiones a la teoría DH que incluyan las interacciones de corto alcance y efectos de esfera dura, ignorados en esta, llevan a desarrollos tipo virial para la energía libre de Helmholtz en exceso donde el primer término es el resultado exacto (DH) a dilución infinita

$$\frac{A^{ex}}{VkT} = -\frac{\kappa_D^3}{12\pi} + \sum_{i,j} c_i c_j B_{ij}(\kappa_D) + \sum_{i,j,k} c_i c_j c_k C_{ijk}(\kappa_D) + \dots \quad (4.32)$$

Hasta este punto coinciden todas las teorías mecano-estadísticas.

Las teorías semiempíricas como la de Pitzer considera los coeficientes del virial  $B_{ij}(\kappa_D)$ ,  $C_{ij}(\kappa_D)$ , etc. como cantidades empíricas, a ser evaluadas a partir de datos experimentales.

En otros modelos que consideraremos mas adelante estos coeficientes se obtienen eva-

luando explícitamente integrales del tipo de la ecuación 4.2.

### 4.3 Ecuaciones integrales: aproximación esférica media

Las llamadas teorías integrales de electrolitos se basan en la ecuación de OZ (ver Apendice B.2). Para resolver esta ecuación hace falta una relación (**clausura**) entre las funciones de correlación total ( $h_{ij}$ ) y las funciones de correlación directa ( $c_{ij}$ ). La forma exacta de la clausura puede ser encontrada haciendo el análisis topológico de los diagramas de cluster (enjambres) que representan dichas integrales de interacción.

En la práctica se utilizan aproximaciones a la clausura exacta. Las más conocidas son la aproximación esférica media (AEM) y la aproximación de la cadena hiperreticulada (CHR) [63].

La AEM tiene solución analítica, obtenida por Waisman y Leibowitz [70], para el modelo primitivo restringido: una mezcla equimolecular de aniones y cationes del mismo tamaño. Blum la generalizó [71] para el caso de una mezcla de esferas cargadas de tamaño arbitrario en un dieléctrico continuo (modelo primitivo no-restringido).

La clausura AEM es:

$$g_{ij}(r) = 0 \quad r < \sigma_{ij} \quad (4.33)$$

$$c_{ij}(r) = -\frac{z_i z_j e^2}{\epsilon k T} \quad r > \sigma_{ij} \quad (4.34)$$

La ecuación de OZ es resuelta para condiciones de contorno particulares, que equivalen a la teoría de DH cuando los diámetros de los iones tienden a cero, transformandose en el modelo de Percus-Yevick cuando se trata de especies neutras en solución.

La AEM es una teoría linealizada como DH en el sentido que considera la función de

correlación directa igual al potencial de interacción y esto es equivalente a considerar solo el término lineal en la función de correlación total de DH. Además, la AEM considera el efecto de volumen excluido para todos los iones de la atmósfera iónica.

Las propiedades de la solución están representadas en términos de un único parámetro  $\Gamma$  cuyo significado es equivalente al de  $\kappa_D$  en la teoría DH, es decir que está relacionada a la inversa de la distancia de apantallamiento de la carga. Los restantes parámetros de las expresiones AEM para las propiedades termodinámicas son las cargas, diámetros y concentraciones de los iones presentes en la solución.

En el Apéndice B.4 se resumen los resultados obtenidos por Blum [72] para las propiedades termodinámicas de exceso en la AEM aplicado al MP no-restringido. Se obtiene además una expresión para el volumen parcial molar del electrolito que permitirá evaluar la capacidad de la AEM para predecir las propiedades pVT de soluciones acuosas de electrolitos en el ámbito de variables de estado considerados en este trabajo.

La ecuación B.52 junto con las contribuciones de esfera rígida dadas por las ecuaciones B.63 y B.64 permiten obtener el volumen parcial molar en exceso del electrolito en el sistema de referencia MM. La conversión al sistema LR para la comparación con datos experimentales se obtiene utilizando la ecuación B.82 del Apéndice B. Así:

$$V_2^{ex} = V_2^{ex,AEM} + V_2^{HS} - V_2^{o,HS} + \Delta V_2^{LRMM} \quad (4.35)$$

donde la contribución  $V_2^{HS}$  ha sido considerada en el modelo primitivo, es decir que solo se consideran las especies iónicas en el cálculo.

En la Figura 4.3 se muestran los resultados obtenidos para NaCl(aq) a diferentes temperaturas sobre la curva de saturación, utilizando el diámetro del catión como parámetro ajustable (el diámetro del anión se fijó en 0.360 nm). Resulta interesante el hecho de que utilizando un valor para el diámetro del catión igual al cristalográfico (0.190 nm), se obtienen valores para  $V_2^{ex}$  que son coincidentes con los experimentales hasta concentraciones relativamente elevadas. Además, el ámbito de acuerdo entre los valores calculados y teóricos se extiende sobre una zona cada vez mayor a medida que la

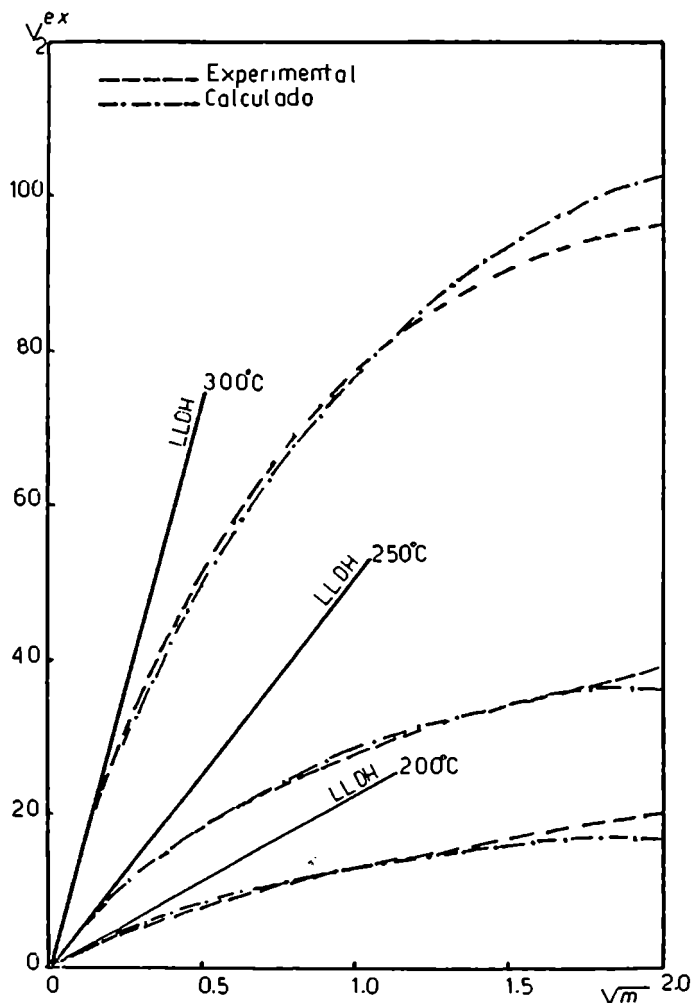


Figura 4.3: Volumen parcial molar en exceso de  $\text{NaCl(aq)}$  en función de la concentración a varias temperaturas calculado con la AEM

temperatura aumenta.

A  $25^\circ\text{C}$  no se observan desviaciones mayores de 5% hasta 0.2m, a  $150^\circ\text{C}$  hasta 1.5m, a  $200^\circ\text{C}$  hasta 2m, a temperaturas mayores el acuerdo se extiende hasta aproximadamente 3m.

Si se comparan estos resultados con la Figura 1.1 que indicaba la región de validez de la ley límite de DH, se concluye que la AEM combinada con una expresión simple para la contribución de esfera rígida es una herramienta poderosa para la predicción de volúmenes parciales molares en exceso con un mínimo de información experimental: los diámetros cristalográficos de los iones. Además, la aproximación es más útil en condiciones de alta temperatura que a temperatura ambiente, lo que unido a lo anterior

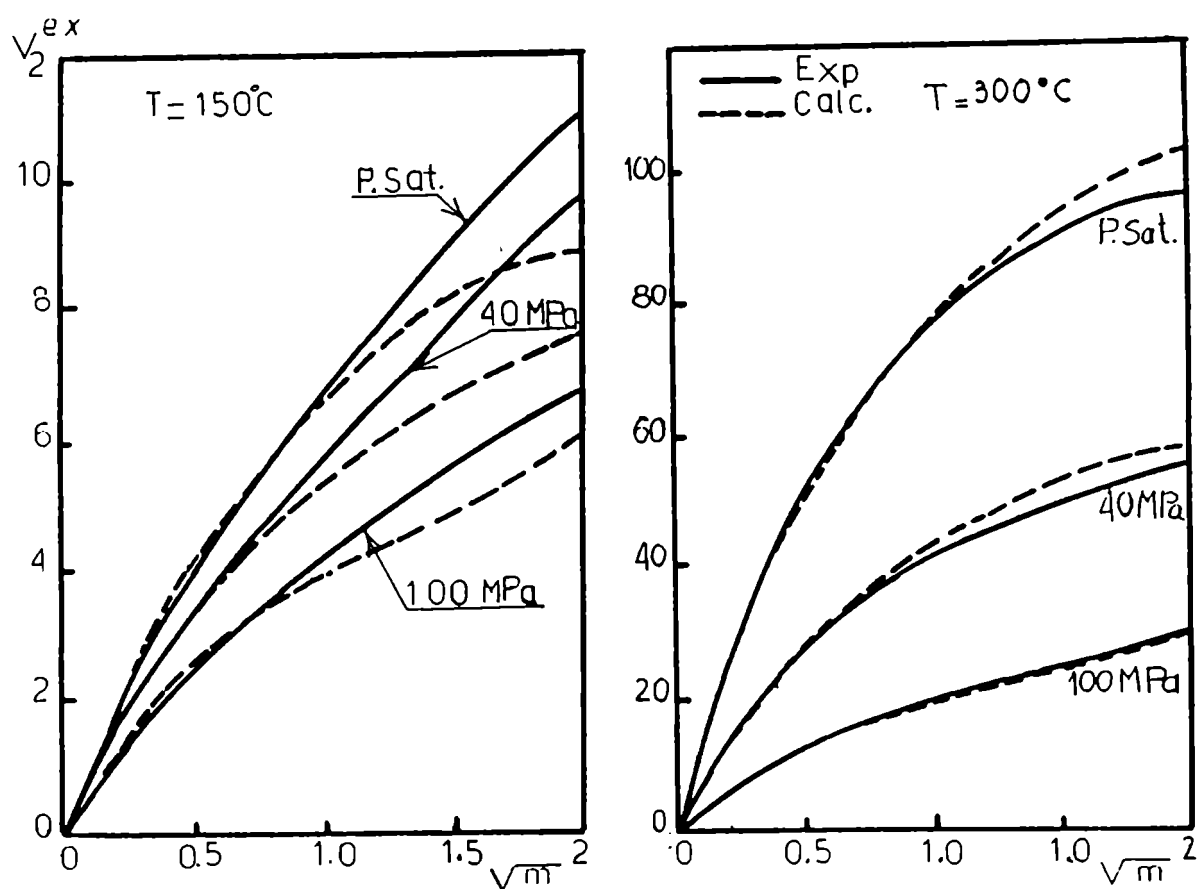


Figura 4.4: Volumen parcial molar en exceso de  $\text{NaCl}(\text{aq})$  en función de la concentración a 150 y  $300^\circ\text{C}$  a varias presiones calculado con la AEM

la convierte en una excelente herramienta de predicción de propiedades volumétricas de soluciones acuosas iónicas.

Para completar la discusión de la AEM en la Figura 4.4 se muestran algunos resultados para  $V_2^{ex}$  de soluciones acuosas de  $\text{NaCl}$  en condiciones de alta presión. Se observa que las conclusiones anteriores son válidas también para soluciones en condiciones de presiones elevadas.



## 4.4 Teoría de fluctuaciones: modelo de Perry, Massie y Cummings

En el Apéndice B.3 se presentan las ecuaciones básicas que permiten obtener las propiedades termodinámicas de soluciones de electrolitos utilizando la teoría de fluctuaciones de Kirkwood y Buff (KB).

Allí se presentan expresiones en términos de las integrales de las funciones de correlación totales y en términos de las funciones de correlación directa, estas últimas derivadas por O'Connell [9]. En este caso las propiedades que se obtienen a partir de las integrales  $C_{ij}^o$  están relacionadas con las propiedades termodinámicas en el sistema LR de modo que la comparación con los datos experimentales es directa.

La teoría KB es exacta y por tanto la aproximación se realiza en el modelo elegido para calcular las integrales  $C_{ij}^o$ .

Sobre la base de las ecuaciones de O'Connell para la teoría KB, Perry, Massie y Cummings [73] han propuesto un modelo de soluciones de electrolitos que puede considerarse como el más completo elaborado hasta el momento en términos de la teoría KB.

El modelo de Perry, Massie y Cummings (PMC) considera que la integral de la función de correlación directa para cualquier par de especies  $i,j$  se puede escribir como la correspondiente a una mezcla esferas duras que incluye a los iones y el solvente mas un término de perturbación que incluye la parte electrostática:

$$C_{ij}^o = C_{ij}^{o,hs} + C_{ij}^{o,\infty} + C_{ij}^{o,el} \quad (4.36)$$

donde el supraíndice,  $o$ , indica que se trata de las funciones de correlación de corto alcance,  $hs$  designa la contribución de esfera rígida,  $el$  la contribución electrostática y el término adicional tiene en cuenta propiedades experimentales de dilución infinita de modo de obtener los límites correctos en esa región.

El modelo de PMC utiliza la ecuación de estado de Mansoori et al [74] para evaluar

$C_{ij}^{o,hs}$ . Para la parte electrostática tenemos las integrales que corresponden a los pares ion-ion, ion-solvente y solvente-solvente. En el primer caso se considera que el efecto electrostático es más significativo y se utiliza la forma límite de AEM para obtener  $C_{ion-ion}^{o,el}$ , mientras que para las dos contribuciones restantes utilizan la forma límite de la teoría DH para obtener las integrales.

Dado que en este último caso las expresiones DH no aproximan al límite correcto a dilución infinita y como la parte de esfera rígida no es muy buena a baja concentración de sal, PMC imponen el límite correcto sobre la parte del sistema de referencia (esferas duras).

En este modelo la densidad de la solución se obtiene a partir del propio modelo integrando numéricamente la ecuación de compresibilidad:

$$\frac{(p^f - p^r)}{RT} = \sum_i (x_{oi}^f \rho^f - x_{oi}^r \rho^r) \int_0^1 \nu_i \sum_j \nu_j x_{oj} (1 - C_{ij}^o(r, \rho)) dt \quad (4.37)$$

donde:

$$t = \frac{\rho - \rho^r}{\rho^f - \rho^r} \quad (4.38)$$

y

$$x_{oj} = \frac{x_{oj}^r \rho^r + (x_{oj}^f \rho^f - x_{oj}^r \rho^r) t}{\rho} \quad (4.39)$$

donde f se refiere al estado final y r al de referencia, que es dilución infinita ( $x_{o1}^r=1$ ,  $x_{o2}^r=0$ ,  $\rho^r=\rho_1$  y  $p^r=1$  bar).

#### 4.4.1 Modificación del modelo de PMC

Es evidente que el modelo PMC es un híbrido entre el modelo primitivo (parte electrostática) y el no-primitivo (parte de esfera dura). En este trabajo hemos utilizado

el modelo con una ligera modificación: se utiliza AEM en su forma completa (no las expresiones en el límite de dilución infinita) para las tres integrales electrostáticas.

Las integrales de correlación directa que se deducen de la teoría de DH las individualizamos como  $C_{ij}^{DH}$  y aquellas que se deducen de la AEM, como  $C_{ij}^{MSA}$ .

Para un sistema de una sola sal y un único solvente, las ecuaciones B.25 a B.27 del Apéndice B se pueden invertir, resultando:

$$1 - C_{11} = \frac{\rho V_1^2}{x_{01}^2 kT \kappa_1} + \frac{\nu x_{02}^2}{x_{01}^2} \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial x_{02}} \right)_{T,p} \quad (4.40)$$

$$1 - C_{12} = \frac{\rho V_1 V_2}{\nu x_{01} kT \kappa_1} + \frac{x_{02}}{x_{01}} \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial x_{02}} \right)_{T,p} \quad (4.41)$$

$$1 - C_{22} = \frac{\rho V_2^2}{\nu^2 kT \kappa_1} + \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial x_{02}} \right)_{T,p} \quad (4.42)$$

Utilizando la ley límite de DH para  $V_2$  y  $\ln \gamma_{\pm}$  hemos encontrado las siguientes expresiones para la contribución electrostática a las DCFI que corresponde respectivamente a las interacciones solvente-solvente, soluto-solvente y soluto-soluto:

$$1 - C_{11}^{DH} = (1 - C_{11}^{\infty})(1 - \nu x_{02}) - \frac{\phi_{\kappa}^{\circ} x_{02}}{kT \kappa_1^2} - \frac{A_{\phi}}{2} (2l_{11} - l_1^2) \rho_1 \rho_{02}^{3/2} \quad (4.43)$$

$$1 - C_{12}^{DH} = \frac{V_2^{\circ}}{\nu kT \kappa_1} + \frac{3A_{\nu}}{\nu kT \kappa_1} \rho_{02}^{1/2} \quad (4.44)$$

$$1 - C_{22}^{DH} = \frac{\rho_1 V_2^{\circ 2}}{\nu^2 kT \kappa_1} - \frac{\rho_1 A_{\phi}}{2\nu^2} \rho_{02}^{1/2} \quad (4.45)$$

donde:

$\phi_K$  = Compresibilidad molar aparente a dilución infinita.

$$S_\gamma = N_a \pi^{1/2} \left( \frac{e^2}{\epsilon k T} \right)^{3/2} \left( \sum_i \nu_i z_i^2 \right)^{3/2} \quad (4.46)$$

$$l_1 = \left( \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial p} \right)_{T, \rho_{o2}} = \frac{1}{\rho_1 \kappa_1} \left( \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial p} \right)_T \quad (4.47)$$

y

$$l_{11} = \frac{1}{(\rho_1 \kappa_1)^2} \left( \frac{1}{3} \frac{\partial \kappa_1}{\partial p}_T + 3 \left( \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial p} \right)^2 - \frac{\partial^2 \ln \epsilon}{\partial p^2} - \frac{1}{6} \kappa_1^2 \right) \quad (4.48)$$

la concentración  $\rho_{o2}$  corresponde al componente electrolito y la fracción  $x_{o2}$  es el número de moles del electrolito dividido el número de moles de especies totales (iones y solvente).

En el Apéndice B.4 se encuentran las expresiones equivalentes para la  $\partial \ln \gamma_{\pm} / \partial x_{o2}$  para AEM, las que deben ser sustituidas directamente en las ecuaciones 4.40 a 4.42 para hallar  $C_{11}(\text{AEM})$ ,  $C_{12}(\text{AEM})$  y  $C_{22}(\text{AEM})$ , ya que en este caso las expresiones deben ser válidas no solamente en el límite de dilución infinita, sino a cualquier concentración de soluto.

Si se compara con las expresiones dadas por Cummings et al. [73], resulta inmediatamente la diferencia con nuestro tratamiento; aquellos autores utilizan las expresiones deducidas para dilución infinita en todo el ámbito de concentraciones, suposición de dudosa validez.

En cuanto a la contribución de esferas rígidas, también hacemos notar que las expresiones dadas en el Apéndice B no son idénticas a las del mencionado trabajo, que presentan algunos errores.

También en éste caso se fuerza a la contribución de esferas rígidas a tender al límite correcto cuando  $x_2 \rightarrow 0$  por el agregado de un término de corrección (denotado como  $C_{ij}^{hso}$ ), salvo para la interacción soluto-soluto que sí lo alcanza.

Finalmente resulta:

$$C_{11} = C_{11}(elect) + C_{11}(hs) - C_{11}(hso) \quad (4.49)$$

$$C_{12} = C_{12}(elect) + C_{12}(hs) - C_{12}(hso) \quad (4.50)$$

$$C_{22} = C_{22}(elect) + C_{22}(hs) \quad (4.51)$$

Donde  $C_{ij}(elect)$  es  $C_{ij}(DH)$  o  $C_{ij}(MSA)$ , según el caso y nos remitimos al Apéndice B para las expresiones correctas de la parte de esfera rígida.

#### 4.4.2 Resultados para el NaCl(aq)

El modelo ha sido ensayado por sus autores estudiando el coeficiente osmótico y el coeficiente de actividad media del NaCl(aq) a 25°C hasta concentraciones cercanas a saturación . El acuerdo con los datos experimentales es muy bueno (mejor que 1.5%) cuando se utilizan diámetros ajustables para las tres especies.

El modelo original y el modificado serán ahora utilizados para calcular las propiedades volumétricas de NaCl(aq) a alta temperatura. Un aspecto que hace muy atractivo este modelo es que permite el cálculo de todas las propiedades volumétricas de interés en forma simultánea y autoconsistente.

El programa de cálculo utilizado se muestra en el Apéndice C. Para poder evaluar las integrales de correlación directa (ecuaciones 4.40 a 4.42) hace falta conocer las siguientes propiedades físicas para el solvente y para la solución.

- Solvente: densidad en función de T y P, constante dieléctrica en función de T y sus derivadas respecto de la presión, compresibilidad en función de T y sus derivadas respecto de la presión.

- Solución: densidad en función de T y P, compresibilidad aparente a dilución infinita en función de T. Volumen parcial molar a dilución infinita en función de T.

Todas las propiedades de la solución de cloruro de sodio se calcularon mediante las expresiones y los coeficientes dados por Pitzer [49] (líneas 4000 a 5000).

Las propiedades del agua se calcularon tal como fue descrito en el Capítulo 2. (Líneas 3000 a 4000 del programa).

El criterio de convergencia utilizado (para los radios ajustados) requiere que  $V_2(\text{calculado}) = V_2(\text{exp})$ .

Las Figuras 4.5 y 4.6 ilustran, para el NaCl, el volumen parcial molar calculado en función del diámetro del agua para varios valores de  $\sigma_{Na+}$ , a 25°C y a 300°C respectivamente. El diámetro del anion se consideró constante e igual al cristalográfico (Pauling),  $\sigma_{Cl-} = 0.36$  nm.

Se observa que es siempre posible encontrar un valor para los diámetros del cation y del solvente que hace posible reproducir los datos experimentales mediante este modelo.

Para que el modelo tenga un mayor poder de predicción es esencial que un único conjunto de valores ( $\sigma_{Na+}$ ,  $\sigma_{Cl-}$ ,  $\sigma_{H_2O}$ ) pueda reproducir razonablemente los valores de las distintas magnitudes termodinámicas en todo el rango de m, T, y p estudiado, aún a costa de perder precisión en alguna condición particular de variables de estado.

El mejor ajuste, para todo el rango de temperatura abarcado (25°C hasta 300°C a la presión de saturación) lo hemos obtenido para los siguientes diámetros (ajuste para una solución con molalidades debajo de 0.3):

$$\sigma_{Na+} = 0.30 \text{ nm}$$

$$\sigma_{H_2O} = 0.18 \text{ nm}$$

Nuestros valores pueden compararse con los obtenidos por PMC para el NaCl ([73]) a 25°C dejando variar simultáneamente los tres diámetros (ajuste realizado sobre  $\gamma_{\pm}$ ):

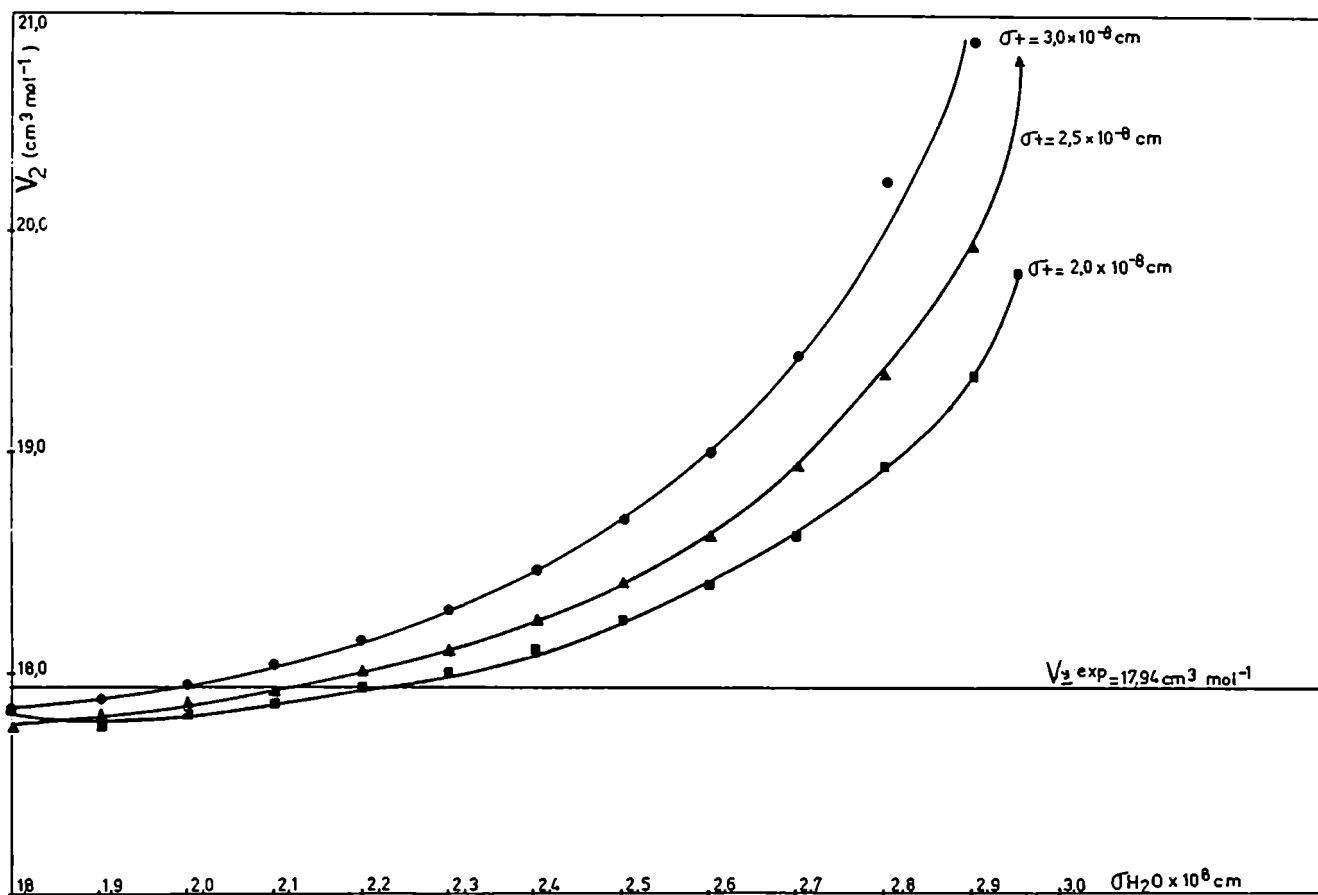


Figura 4.5: Efecto del diámetro de esfera rígida sobre el  $V_2$  calculado con el modelo PMC para NaCl a 25°C

$$\begin{aligned}\sigma_{H_2O} &= 0.205 \text{ nm} \\ \sigma_{Na^+} &= 0.296 \text{ nm} \\ \sigma_{Cl^-} &= 0.338 \text{ nm}\end{aligned}$$

Estos valores son cercanos a los obtenidos por nosotros haciendo la salvedad que, por las razones expuestas anteriormente, ambos no son estrictamente comparables.

De los resultados obtenidos de la aplicación del modelo al NaCl(aq) se observa que:

- El modelo es más sensible al radio del solvente que al del catión, ya que hasta concentraciones moderadas el efecto del volumen excluido de las moléculas de solvente (es decir su contribución al  $C_{ij}$ ) es más importante que el del soluto. Esto es lógico

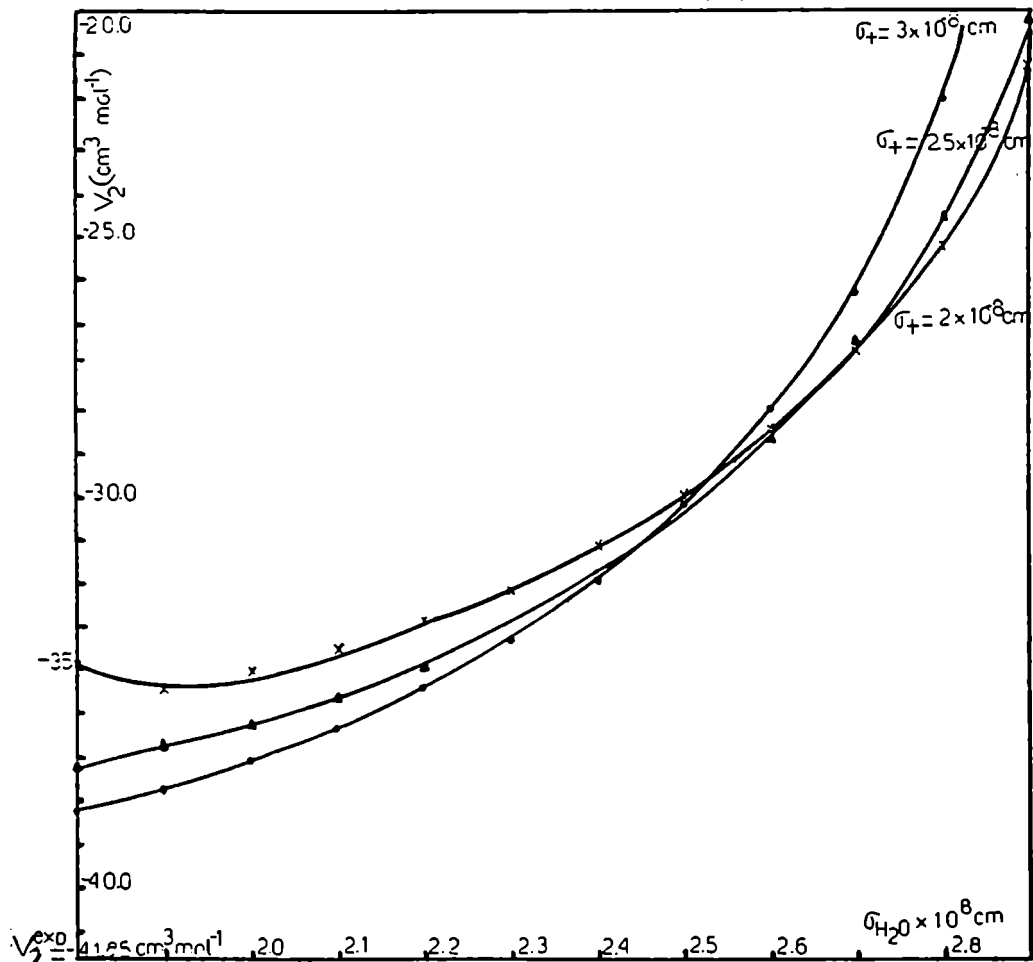


Figura 4.6: Efecto del diámetro de esfera rígida sobre el  $V_2$  calculado con el modelo PMC para NaCl a  $300^\circ \text{C}$

si se tiene en cuenta que el agua es el componente mayoritario, aún en las soluciones concentradas.

- Se observa un desplazamiento del diámetro óptimo del solvente a valores más pequeños cuando aumenta la temperatura. Los valores de diámetro para el solvente resultan demasiado pequeños, especialmente a alta temperatura. Esta es una falla del modelo que puede atribuirse a que la contribución de esfera rígida en el modelo no-primitivo exagera el volumen parcial molar de los componentes de la solución.

- A concentraciones menores de 0.1 m la contribución de esfera rígida es pequeña y no



pesa demasiado, entonces cualquier valor de los diámetros  $\sigma_{Na+}$  y  $\sigma_{H_2O}$  comprendidos entre 0.18 y 0.30 nm es suficientemente bueno para reproducir la propiedades de la solución.

Observamos en la Figura 4.7 los valores calculados con este modelo para el NaCl utilizando los radios óptimos obtenidos por nosotros para el volumen en exceso de la solución, utilizando el modelo PMC con dos aproximaciones distintas:

$$C_{11}^{el} = C_{11}^{DH} ; C_{12}^{el} = C_{12}^{DH} \text{ y } C_{22}^{el} = C_{22}^{AEM} \text{ (CDH)}$$

utilizada en el trabajo original de PMC [73], y

$$C_{ij}^{el} = C_{ij}^{AEM} \text{ para todo } i,j \text{ (CAEM)}$$

Es decir, la aproximación utilizada en nuestro caso. También se grafica el volumen en exceso experimental de esta solución.

Resulta claro que la segunda aproximación es mucho mejor que la primera, haciéndose particularmente notable la diferencia a altas concentraciones y temperaturas.

El modelo PMC modificado es capaz de reproducir el volumen parcial molar en exceso con un error inferior al 10% hasta concentraciones del orden de 1 molal en condiciones de alta temperatura. A 25°C el ámbito de validez del modelo se reduce a concentraciones algo menores.

La Figura 4.8 muestra que la compresibilidad calculada de soluciones acuosas de NaCl se aproxima muy satisfactoriamente a los valores experimentales [49].

Finalizamos ejemplificando en la Figura 4.9 el cálculo de una propiedad no volumétrica (coeficiente de actividad medio) mediante el modelo PMC, a partir de los diámetros ajustados para  $V_2$ . Nuevamente se observa un muy buen acuerdo con los valores experimentales hasta concentraciones cercanas a 1 molal. A concentraciones mayores las desviaciones se hacen apreciables.

Sin embargo, es de esperar que realizando el ajuste de diámetros sobre alguna de estas

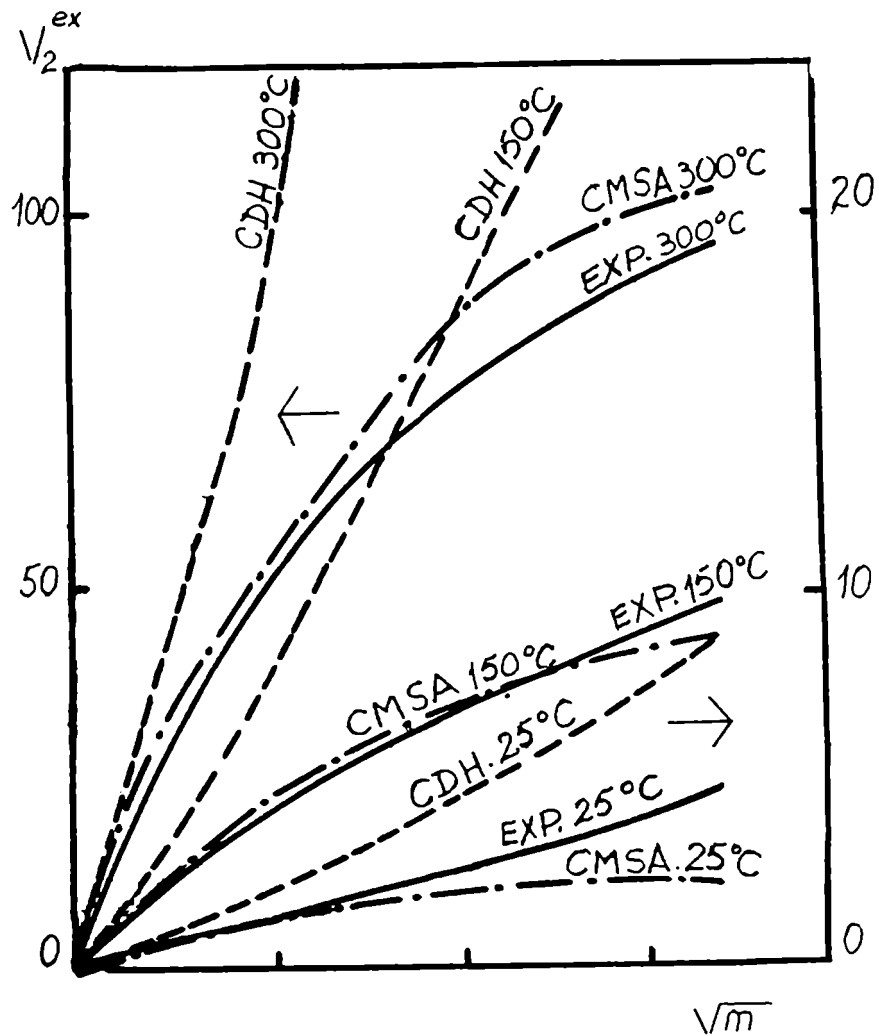


Figura 4.7: Volumen parcial molar en exceso de  $\text{NaCl}(\text{aq})$  a distintas temperaturas, experimentales y modelo PMC

propiedades, se obtenga un mejor acuerdo para las mismas, en detrimento de las otras, ya que cada una de ellas es calculada en forma independiente a partir de las  $C_{ij}^0$ .

## 4.5 Propiedades de exceso en mezclas de electrolitos

### 4.5.1 Extensión del modelo de Pitzer

Las ecuaciones de Pitzer para el caso de sistemas multicomponentes contienen, además de los parámetros de los componentes puros, parámetros de interacción entre pares y

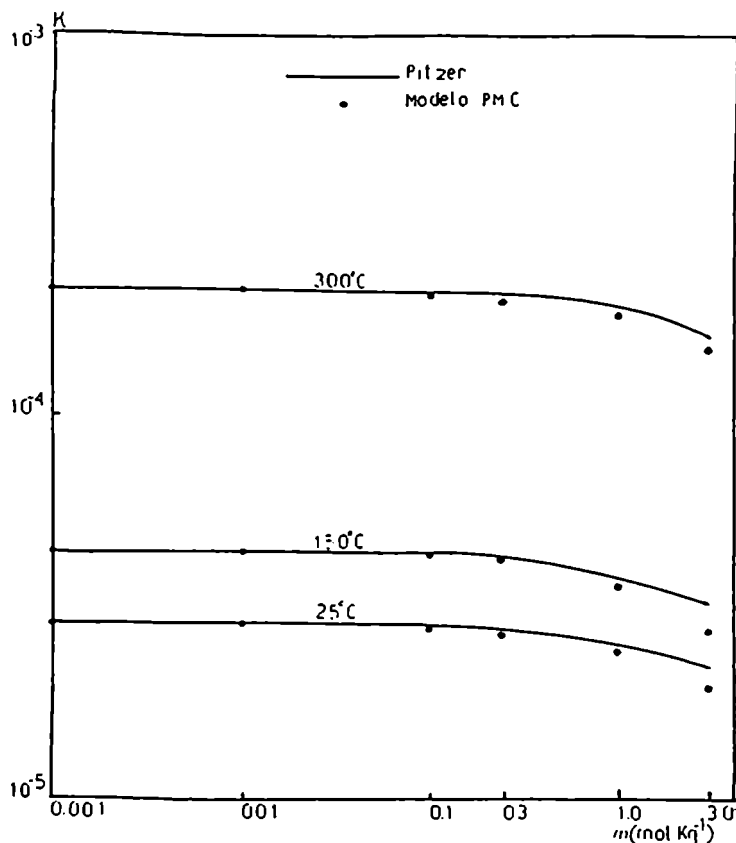


Figura 4.8: Compresibilidad experimental y calculada con el modelo PMC para  $\text{NaCl}(\text{aq})$  a varias temperaturas en función de la concentración

tripletes de iones que no aparecen en la descripción de los electrolitos binarios.

Consideremos la mezcla de dos iones M y N del mismo signo, con ion común X de signo opuesto. Por simplicidad consideremos también que los dos electrolitos son simétricos (con la misma carga), en forma tal de poder expresar sus propiedades de exceso en términos únicamente de la molalidad  $m$  del ion común y de la fracción molar,  $y$ , de la sal NX.

En la mezcla  $\text{MX}+\text{NX}$  se obtiene para el volumen parcial molar aparente del componente MX:

$$\begin{aligned} \phi_v(\text{MX}) = & V_{\text{MX}}^{\circ} + m + \frac{\nu |z_M z_X| A_v}{2b} \ln(1 + b\sqrt{I}) + 2\nu_M \nu_X RTm((1-y)B_{\text{MX}}^v + yB_{\text{NX}}^v \\ & + m((\frac{3}{2} - y)C_{\text{MX}}^v + yC_{\text{NX}}^v)) + m(y\theta_{\text{MN}}^v + (1 - \frac{y}{2})m\Psi_{\text{MNX}}^v + (1-y)I\theta_{\text{MN}}^v) \quad (4.52) \end{aligned}$$

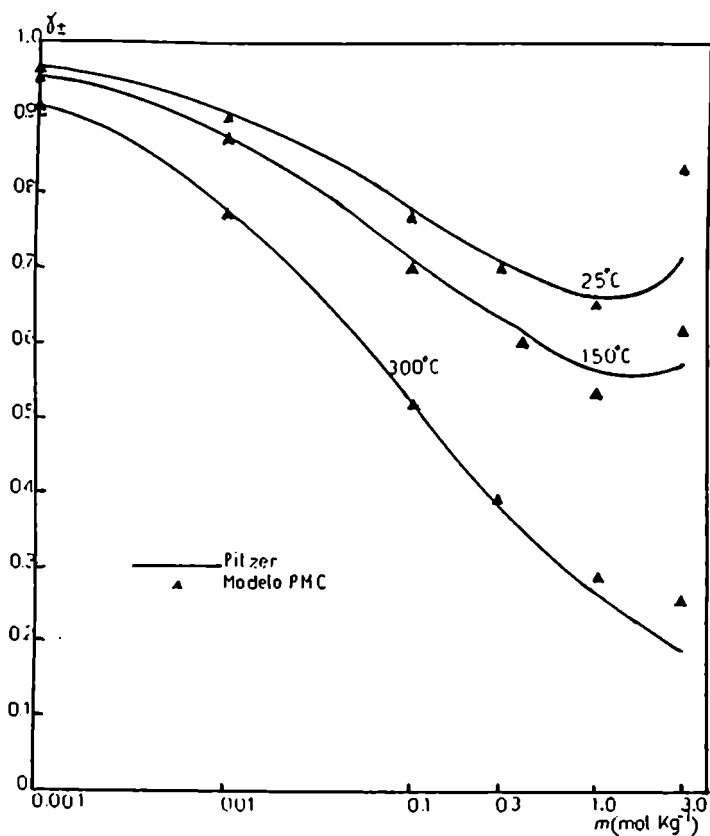


Figura 4.9: Coeficiente de actividad medio experimental y calculado con el modelo PMC para  $\text{NaCl}(\text{aq})$  a varias temperaturas en función de la concentración

En estas expresiones  $\theta_{MN}$  y  $\Psi_{MNX}$  son términos de mezclado equivalente al segundo y tercer coeficiente del virial.  $\theta'_{MN}$  es la derivada de  $\theta_{MN}$  respecto de la fuerza iónica  $I$ . Como ya señalamos, en esta expresión pueden separarse los términos de mezcla  $\theta$  y  $\Psi$  de los otros términos, los que pueden determinarse partiendo de datos de las soluciones de  $\text{MX}$  y  $\text{NX}$  puros.

Los parámetros de mezcla deben ser evaluados a partir de los datos experimentales correspondientes a los sistemas binarios y ternarios en cuestión. Habitualmente los términos ternarios son pequeños, y se los puede despreciar sin afectar la exactitud de las predicciones.

El conocimiento y tabulación actual de  $\theta$  y  $\Psi$  para numerosas mezclas binarias y ternarias, hacen de este método una poderosa herramienta predictiva.

## 4.5.2 Reglas empíricas de mezcla

### Metodo de Kumar

Atkinson y Kumar [75] adaptaron las ecuaciones de Pitzer a la evaluación de densidades y volúmenes parciales molares de mezcla. Estudiaron en particular los sistemas ternarios acuosos NaCl/KBr; KCl/NaCl; NaCl/CaCl<sub>2</sub> y KCl/CaCl<sub>2</sub>.

En el primer caso, donde no existen iones comunes, hacen falta un total de dieciséis parámetros de interacción distintos para el cálculo.

Para simplificar un tanto las ecuaciones, estos autores hicieron la aproximación de despreciar todas las interacciones entre iones de igual carga.

Por otro lado, Patwardan y Kumar [76] partieron del coeficiente de actividad iónico reducido para mezclas de electrolitos  $\Gamma^*$ , definido como:

$$\log \Gamma^* = \frac{\log \gamma^*}{\sum_i x_i z_i^2} \quad (4.53)$$

donde  $\log \gamma^*$  es el coeficiente de actividad iónica global ( $\sum_i x_i \log \gamma_i$ ) y  $\gamma_i$  representa a su vez el coeficiente de actividad iónico de la especie  $i$  en la solución de electrolitos mezcla, para llegar a la relación:

$$d = \frac{\Phi_j}{\sum_j \frac{\Phi_j}{d_{oj}}} = \frac{\sum_j 1000y_j + m_j M_j}{\sum_j (1000y_j + m_j M_j)/d_{oj}} \quad (4.54)$$

donde  $d_{oj}$  es la densidad del  $j$ -ésimo electrolito puro en solución, a la fuerza iónica de la mezcla.  $M_j$  y  $m_j$  son respectivamente su masa molar y su molalidad.

Para calcular la densidad  $d_{oj}$ , pueden utilizarse los parámetros de Pitzer determinados para los electrolitos puros. La desviación estándar así obtenida por Kumar para el ajuste de los puntos experimentales en el caso de mezclas de KCl/NaCl acuosos, fue la misma que la calculada a partir de la ecuación 4.52 y datos experimentales para los electrolitos puros en solución.

## Método de Humffray

Humffray [77] observó que la mayoría de los cálculos de densidades para mezclas de electrolitos (a partir de las densidades de las soluciones de los electrolitos puros) pasan por una etapa intermedia que consiste en evaluar el volumen parcial molal aparente del puro.

Este procedimiento puede parecer artificial y hasta pernicioso, ya que (como analizamos en la Sección 2.4), los errores cometidos en la determinación de las densidades o sus diferencias respecto de la del solvente puro, se magnifican al transformarlos en una magnitud derivada cual el volumen parcial molar.

Basándose en el análisis de los datos experimentales para soluciones acuosas de  $\text{ClNa} + \text{BrK}$  a temperatura ambiente, propuso una regla de mezcla que puede enunciarse así:

$$\Delta d = \sum_i y_i \Delta d_i \quad (4.55)$$

donde  $y_i = c_i Q_i / I$  (fracción de la fuerza iónica para el componente  $i$ ) y  $c_i$  es su concentración molar.

En esta última expresión  $Q_i = 1$  para electrolitos 1:1; 3 para electrolitos 2:1, etc. A su vez,  $\Delta d_i = d_i - d_o$  es el incremento en la densidad del electrolito  $i$  de concentración molar  $c_i$  a la fuerza iónica  $I$  respecto de la densidad del agua pura a la misma temperatura y presión.

Humffray afirmó que esta sencilla regla de mezcla representa una mejor descripción del comportamiento de las mezclas que el que se logra aplicando las ecuaciones de Kumar o de Pitzer, mucho más complejas.

Fue posteriormente rebatido [76], ya que la regla solo tiene validez en mezclas cuya densidad se comporta linealmente (en términos de  $y_i$ ) respecto de las de los componentes puros, hecho que se da en muy pocos sistemas, constituyéndose como mostraremos luego en la Sección 5.4 en una aproximación poco satisfactoria para el cálculo de

densidad de mezclas de electrolitos.

## 4.6 Conclusiones

En este Capítulo se han desarrollado los modelos teóricos y semiempíricos que pueden utilizarse para el análisis de las propiedades en exceso de soluciones de electrolitos, con especial énfasis en sus propiedades volumétricas.

Las conclusiones que se resumen a continuación se basan en los resultados que se obtuvieron al aplicar estos modelos a un sistema de prueba sencillo y representativo de electrolitos 1:1, como es el NaCl(aq):

- La extensión de Pitzer del modelo DH es de gran utilidad para describir propiedades de soluciones de electrolitos sobre un amplio ámbito de temperatura, presiones y concentraciones, como lo demuestra el trabajo del mismo Pitzer sobre NaCl y trabajos posteriores sobre otros electrolitos.

El modelo describe con mucha fidelidad la dependencia con la concentración de las propiedades en exceso de la solución y es, en este sentido, una magnífica ecuación de interpolación de estas propiedades. Sin embargo, es de escaso poder predictivo dado que los parámetros involucrados dependen en una forma no sencilla con la temperatura y presión del sistema.

- La AEM en combinación con un término de esfera rígida permite una muy buena predicción de los volúmenes parciales molares en exceso de electrolitos hasta concentraciones relativamente elevadas, en especial a alta temperatura. Notablemente, este acuerdo se logra con el sencillo recurso de fijar los diámetros iónicos en sus valores cristalográficos.

De esta manera el modelo no posee parámetros ajustables y es por lo tanto de enorme valor para la predicción en la zona de alta temperatura y presión. Tiene el inconveniente que es necesario efectuar una corrección para el cambio de sistema de referencia y esto

involucra el conocimiento de propiedades de la solución.

- El modelo PMC permite predecir las propiedades volumétricas de soluciones de NaCl(aq) hasta 1 molal con un error menor al 10% utilizando diámetros para el agua y para los iones que no dependen de la temperatura ni de la concentración. El acuerdo mejora si se permite a los diámetros variar con la temperatura.

El modelo resulta así una eficaz herramienta predictiva para calcular las propiedades volumétricas de electrolitos hasta concentraciones moderadas en la región de alta temperatura, a partir de los diámetros óptimos ajustados sobre la base de una única propiedad medida. No requiere de correcciones por cambio del sistema de referencia y todas las propiedades se calculan en forma autoconsistente.

Un inconveniente es que el diámetro del solvente que resulta de optimizar las propiedades volumétricas es demasiado pequeño como para que el modelo pueda ser considerado físicamente consistente.



# Capítulo 5

## Resultados y discusión

### 5.1 Soluciones acuosas de hidróxidos alcalinos

#### 5.1.1 Resultados experimentales

La Tabla 5.1 resume las temperaturas y las presiones a las que finalmente fueron determinadas las propiedades volumétricas de los hidróxidos de sodio, potasio y litio en solución. También incluye las densidades utilizadas para los distintos fluidos de calibración, la constante del densímetro  $A_v$  (pendiente límite de Debye-Huckel para el volumen parcial molar).

Las Tablas 5.2, 5.3 y 5.4 consignan las densidades obtenidas respectivamente para los hidróxidos de sodio, litio y potasio, y sus volúmenes molares aparentes ( $\phi_v$ ) calculados mediante la ecuación 1.9 a partir de los valores informados en las Tablas 2.3 a 2.10.

A partir de la ecuación 1.9 pueden ser estimados los errores en  $\phi_v$  debidos a incertezas

Tabla 5.1: Valores de la pendiente límite de DH, constante del densímetro y densidades de los líquidos de referencia

T(°C)	P(MPa)	$A_v$	$K \cdot 10^7$	$d_{H_2O}$	$d_{D_2O}$	$d_{ETG}$
55	0.1	2.472	2.562	0.98569	1.09319	1.08853
100	0.4	3.987	2.528	0.95853	1.06349	1.05531
150	1.5	7.338	2.450	0.91764	1.01792	1.01447
204	3.0	15.708	2.325	0.86105	0.95402	—
250	4.8	33.894	2.265	0.80004	0.88483	—

Tabla 5.2: Densidades y volúmenes parciales molares aparentes de NaOH(aq) en función de la concentración a varias temperaturas

T(°C)	P(MPa)	m(mol kg <sup>-1</sup> )	d(g cm <sup>-3</sup> )	d <sup>a</sup> (g cm <sup>-3</sup> )	ϕ <sub>v</sub> (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
100	0.4	3.1265	1.06855	1.075	3.07
		2.5052	1.05260	1.054	0.78
		1.9908	1.03330	1.036	0.78
		1.4595	1.01557	1.016	-0.76
		0.9600	0.99724	0.997	-2.07
		0.5162	0.98023	0.980	-3.93
		0.2944	0.97065	0.971	-3.03
150	1.5	3.1265	1.04040	1.037	-2.68
		2.5052	1.01767	1.016	-3.45
		1.9908	0.9979	0.998	-3.95
		1.4595	0.9790	0.978	-5.94
		0.9600	0.9580	0.958	-6.07
		0.5162	0.9402	0.940	-8.11
204	3.0	3.1265	0.99100	0.989	-8.35
		3.0267	0.98588	0.985	-8.01
		2.5052	0.96761	0.967	-9.72
		1.9908	0.94780	0.947	-11.20
		1.4595	0.92652	0.926	-13.07
		0.8596	0.90129	0.901	-15.95
		0.5162	0.88589	0.886	-17.93
250	4.8	3.0254	0.93839	0.937	-18.29
		1.8615	0.89174	0.889	-24.20
		1.2150	0.86292	0.861	-28.62
		0.8596	0.84572	0.844	-31.25
		0.6592	0.83645	0.835	-34.71
		0.2944	0.81741	0.816	-41.27

en la determinación de las densidades. Es importante observar que la proporcionalidad de  $\phi_v$  con  $m^{-1}$  hace que se compense el mayor error en las densidades a bajas concentraciones, en forma tal que a 55°C  $\phi_v$  varía entre 0.17 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup> para  $m=0.3$  y 0.09 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> para  $m=3$ . A  $T>100^\circ\text{C}$  el error se mantiene por debajo de 0.1 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>. En la Tabla 5.2 también se incluyen las densidades calculadas para el NaOH con la ecuación de Pitzer 4.28 ( $d^a$ ) utilizando los coeficientes  $\beta_v^0$ , y  $C_v$  determinados por

Tabla 5.3: Densidades y volúmenes parciales molares aparentes de LiOH(aq) en función de la concentración a varias temperaturas

T(°C)	P(MPa)	m(mol kg <sup>-1</sup> )	d(g cm <sup>-3</sup> )	d <sup>b</sup> (g cm <sup>-3</sup> )	ϕ <sub>v</sub> (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
55	0.1	3.0661	1.0592	1.05823	-0.35
		1.9390	1.0345	1.03342	-1.54
		1.5184	1.0250	1.02367	-2.26
		1.1143	1.0147	1.01407	-2.43
		0.6512	1.0028	1.00273	-2.70
		0.3844	0.9963	0.99597	-4.07
		100	0.4	3.0933	1.03257
		1.9390	1.00863		-2.98
		1.5184	0.99787		-3.09
		1.1143	0.98862		-4.27
		0.6512	0.97646		-4.89
		0.4098	0.97032		-6.27
150	1.5	3.0661	0.99834		-4.74
		2.4809	0.98362		-5.12
		1.4666	0.95894		-7.03
		0.9344	0.94472		-8.08
		0.6512	0.93759		-10.06
		0.4098	0.93058		-11.24
204	3.0	3.0661	0.94745		-9.27
		2.2597	0.92905		-11.84
		1.9390	0.92006		-12.39
		1.5184	0.90873		-13.78
		1.1288	0.89749		-15.10
		0.9340	0.89187		-16.12
		0.6512	0.88333		-17.86
250	4.8	3.1159	0.89185		-14.44
		2.3084	0.87322		-17.96
		1.9640	0.86567		-20.58
		1.6540	0.85698		-22.26
		0.9238	0.83607		-29.10
		0.4626	0.81955		-35.10

Tabla 5.4: Densidades y volúmenes parciales molares aparentes de KOH(aq) en función de la concentración a varias temperaturas

T(°C)	P(MPa)	m(mol kg <sup>-1</sup> )	d(g cm <sup>-3</sup> )	d <sup>c</sup> (g cm <sup>-3</sup> )	φ <sub>v</sub> (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
55	0.1	2.5424	1.0971	1.0978	10.62
		1.6611	1.0613	1.0613	9.35
		1.1901	1.0399	1.0408	9.51
		0.8214	1.0244	1.0243	8.09
		0.5178	1.0098	1.0103	8.78
		0.2544	0.9976	0.9980	8.63
		0.0875	0.9900	0.9900	6.19
100	0.4	2.5424	1.06870		10.20
		1.8350	1.03980		9.52
		1.1901	1.01264		8.56
		0.8214	0.99616		8.34
		0.7262	0.99235		7.57
		0.5178	0.98238		8.19
150	1.5	2.5686	1.03408		6.48
		1.9726	1.01022		4.91
		1.4961	0.98966		3.68
		1.0113	0.96647		3.61
		0.7262	0.95316		2.94
		0.5865	0.94681		2.01
204	3.0	2.5948	0.98534		0.48
		2.5686	0.98619		-0.48
		2.2725	0.97473		-2.05
		1.6572	0.94597		-3.61
		1.0113	0.91432		-5.54
		0.8473	0.90682		-7.31
		0.5687	0.89238		-8.82
250	4.8	2.7412	0.94471		-10.44
		1.9875	0.91060		-14.74
		1.2605	0.87278		-18.37
		0.8021	0.84854		-22.95
		0.5003	0.83112		-25.93
		0.2829	0.81823		-29.64

Pabalan y Pitzer [7].

Estos coeficientes fueron obtenidos a partir de medidas de densidad realizadas a la presión de saturación del agua a cada temperatura, mientras que nuestras medidas fueron realizadas a una presión ligeramente superior, tal como se muestra en la Tabla 5.1.

Sin embargo es lícito y posible efectuar la comparación entre ambos conjuntos de medidas, pues la corrección por las diferencias de presión es pequeña y puede ser ignorada considerando la precisión de los datos utilizados por Pabalan y Pitzer en su trabajo (típicamente  $0.001 \text{ g cm}^{-3}$ ). Utilizando datos de compresibilidades del NaOH acuoso [78], las correcciones a  $\phi_v$  pueden estimarse menores a  $0.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

Para los hidróxidos de litio y de potasio, nuestros valores pueden compararse con los calculados a partir de las ecuaciones dadas por Herrington et al. [6] y por Roux et al [5] ( $d^b$  y  $d^c$ ), quienes realizaron mediciones de densidad muy precisas.

Para el rango de concentraciones estudiado en el presente trabajo, se encuentran entre ambos autores diferencias de hasta  $5 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$  para el LiOH y de  $3 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$  para el KOH, que son mucho mayores que el error experimental por ellos declarado (del orden de  $1 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-3}$ ).

A pesar de la constatación anterior y de estimar nosotros un error más grande en la determinación de las densidades (ver sección 2.4), nuestros resultados se desvían de los anteriores a lo sumo en  $7 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$ .

Para calcular el volumen parcial molar de los hidróxidos alcalinos a dilución infinita hemos preferido graficar al volumen parcial molar aparente reducido, definido por:

$$\phi'_v = \phi_v - \frac{A_v}{b} \ln(1 + b\sqrt{m}) \quad (5.1)$$

en función de  $m$ . De esta manera se obtienen curvas de dependencia casi lineal en la molalidad que pueden extrapolarse a  $m=0$  con comodidad.

Si se utiliza la ecuación 4.28 de Pitzer para  $\phi_v$  y si se tiene en cuenta que en el rango

de concentraciones que abarcamos, dada la precisión de los datos, puede despreciarse el término en  $\beta_v^1$ , en forma tal que queda la cuadrática sencilla:

$$\phi'_v = V_2^\circ + 2RTm(\beta_v^\circ + mC_v) \quad (5.2)$$

Las Figuras 5.1 a 5.3 muestran el comportamiento de los volúmenes molares aparentes reducidos en función de la molaridad para los hidróxidos alcalinos puros en solución. Los valores de  $V_2^\circ$ ,  $\beta_v^\circ$  y  $C_v$  fueron obtenidos ajustando los datos experimentales por cuadrados mínimos, encontrándose los resultados en la Tabla 5.5, así como la desviación estandar obtenida para estos parámetros.

Puede notarse que la precisión de nuestros datos de densidad para el NaOH es mejor (en promedio) en un factor de tres a las informadas en literatura [7].

## 5.2 Volumen parcial molar estándar de hidróxidos alcalinos

### 5.2.1 Dependencia de $V_2^\circ$ con la temperatura

Los valores de los volúmenes parciales molares a dilución infinita informados en la Tabla 5.5 para los hidróxidos de los metales alcalinos muestran el comportamiento típico encontrado para otras soluciones iónicas acuosas (ver sección 1.3.2).  $V_2^\circ$  presenta un máximo a temperaturas cercanas a 330 K y luego se hace muy negativo a medida que aumenta la temperatura.

Solamente en el caso del NaOH es posible la comparación con los datos de Pabalan y Pitzer [7] quienes han ajustado datos de densidad de otros autores [79,80], utilizando la ecuación 4.28 con coeficientes  $V_2^\circ$ ,  $\beta_v^\circ$  y  $C_v$  dependientes con la temperatura en la forma:

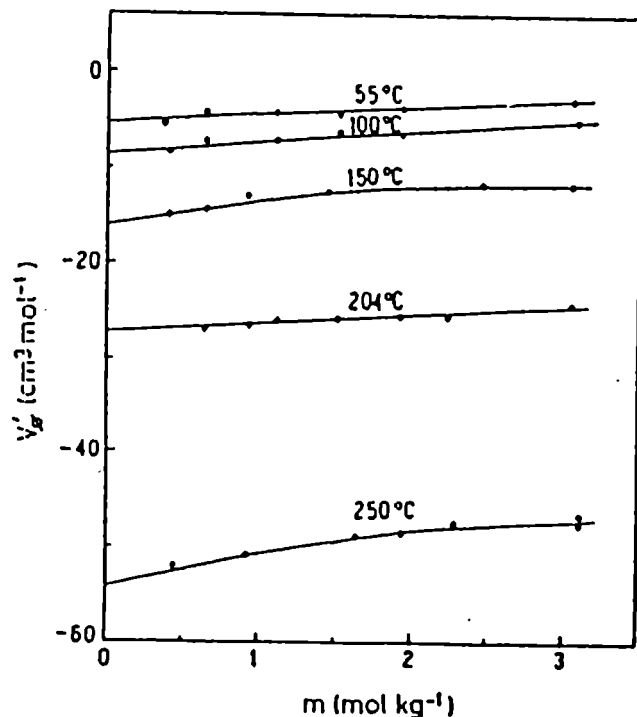


Figura 5.1: Volumen parcial molar aparente reducido de soluciones acuosas de NaOH en función de la molalidad a varias temperaturas

$$X = a + bT^{-1} + cT + dT^2 + \frac{e}{647 - T} \quad (5.3)$$

donde  $X = V_2^o$ ,  $\beta_v^o$  o  $C_v$ .

Los datos utilizados por arriba de 100°C corresponden a soluciones concentradas ( $m > 3$ ) y tienen para los datos de Dibrov [79] una incerteza promedio en  $\phi_v$  del orden de 1.5  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ , en tanto que es de 0.6  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ , para los dos puntos tomados de Krey [80]. Puede apreciarse en la Figura 5.4 que los volúmenes parciales molares a dilución infinita de soluciones acuosas de NaOH obtenidos en este trabajo concuerdan razonablemente con los calculados por Pabalan y Pitzer, excepto a temperaturas próximas a los 250°C, donde nuestros valores son más negativos en unos 6  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ .

La misma Figura también muestra la dependencia con la temperatura de los volúmenes parciales molares a dilución infinita para el LiOH y el KOH en soluciones acuosas. Es destacable que por arriba de 200°C el  $V_2^o$  del LiOH se hace más negativo que el del NaOH, cosa que no ocurre a las temperaturas más bajas. La explicación de

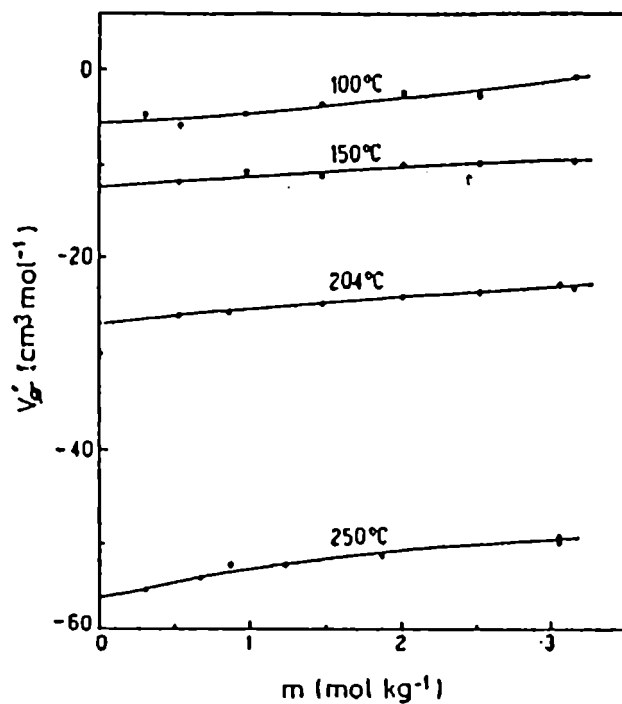


Figura 5.2: Volumen parcial molar aparente reducido de soluciones acuosas de LiOH en función de la molalidad a varias temperaturas

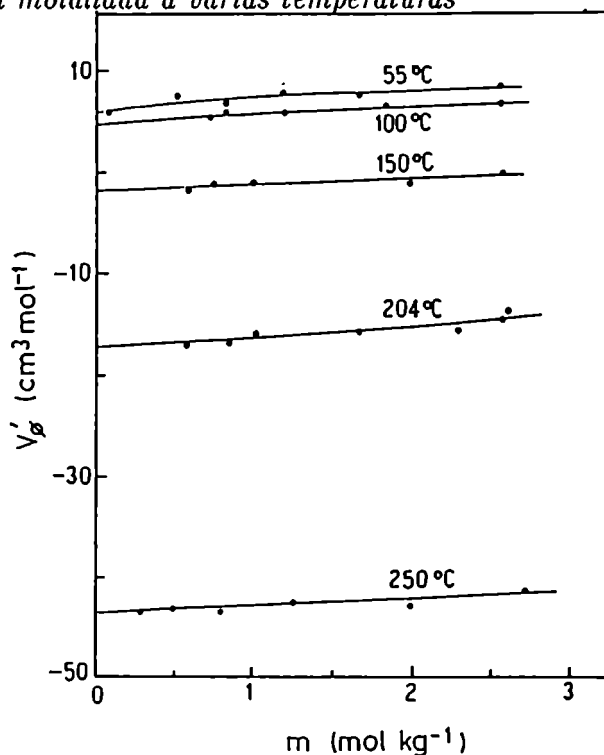


Figura 5.3: Volumen parcial molar aparente reducido de soluciones acuosas de KOH en función de la molalidad a varias temperaturas



Tabla 5.5: *Volumenes parciales molares a dilución infinita y parametros de Pitzer para hidróxidos alcalinos en función de la temperatura*

T(°C)	P(MPa)	$V_2^0(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$	$\beta_0^v(\text{kg mol}^{-1} \text{ bar}^{-1})$	$2C^v(\text{kg}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ bar}^{-1})$	$\sigma$
NaOH					
100	0.4	$-5.6 \pm 0.8$	$1.40 \cdot 10^{-5}$	$6.78 \cdot 10^{-6}$	0.79
150	1.5	$-12.4 \pm 0.9$	$1.89 \cdot 10^{-5}$	$-3.87 \cdot 10^{-6}$	0.50
204	3.0	$-26.9 \pm 0.4$	$2.02 \cdot 10^{-5}$	$-2.75 \cdot 10^{-6}$	0.21
250	4.8	$-56.1 \pm 0.8$	$4.31 \cdot 10^{-5}$	$-1.27 \cdot 10^{-5}$	0.64
LiOH					
55	0.1	$-5.2 \pm 0.5$	$1.68 \cdot 10^{-5}$	$-1.34 \cdot 10^{-6}$	0.39
100	0.4	$-8.5 \pm 0.5$	$2.50 \cdot 10^{-5}$	$-3.87 \cdot 10^{-6}$	0.38
150	1.5	$-16.0 \pm 0.5$	$5.07 \cdot 10^{-5}$	$-2.01 \cdot 10^{-5}$	0.33
204	3.0	$-27.1 \pm 0.5$	$1.12 \cdot 10^{-5}$	$0.53 \cdot 10^{-6}$	0.24
250	4.8	$-54.0 \pm 0.7$	$4.87 \cdot 10^{-5}$	$-1.44 \cdot 10^{-6}$	0.46
KOH					
55	0.1	$5.8 \pm 0.7$	$3.25 \cdot 10^{-5}$	$-1.15 \cdot 10^{-5}$	0.69
100	0.4	$4.4 \pm 0.9$	$1.83 \cdot 10^{-5}$	$-4.93 \cdot 10^{-6}$	0.31
150	1.5	$-1.7 \pm 1.1$	$-0.130 \cdot 10^{-5}$	$7.32 \cdot 10^{-6}$	0.42
204	3.0	$-17.4 \pm 1.5$	$0.553 \cdot 10^{-5}$	$7.37 \cdot 10^{-6}$	0.64
250	4.8	$-43.6 \pm 0.5$	$0.330 \cdot 10^{-5}$	$4.17 \cdot 10^{-6}$	0.41

este comportamiento anómalo puede ser dada en términos de la asociación iónica que presenta la sal de litio a altas temperaturas y que sera discutido mas adelante.

### Comparación con el modelo HKF

Hemos utilizado el modelo semiempírico de HKF (ver Sec.3.1.2) para calcular los volúmenes parciales molares iónicos a dilución infinita mediante los coeficientes de la Tabla 3.1 y la ecuacion 3.3 para la parte no electrostática, sumandole luego la contribución electrostática dada por la ecuación de Born.

Una vez obtenidos los valores de los iones individuales, en virtud del principio de aditividad (ver Sec.1.2.2) pudo estimarse  $V_2^0$  a distintas temperaturas para los tres electrolitos estudiados y graficar los valores obtenidos junto con los datos experimentales

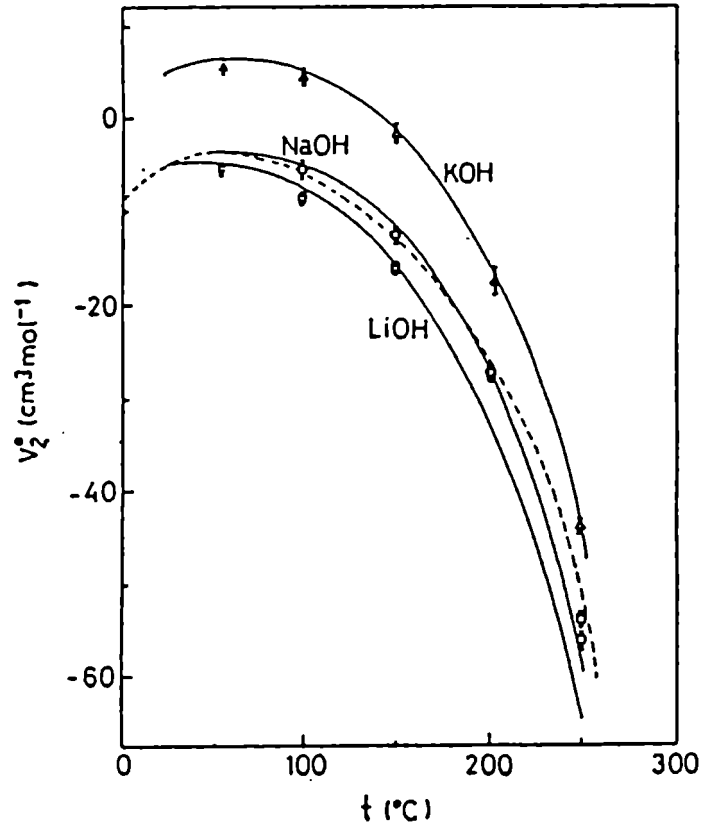


Figura 5.4: Volumen parcial molar a dilución infinita en función de la temperatura en la Figura 5.4.

### 5.2.2 Expresión de $V_2$ para electrolitos debiles

Se sabe [81] que a temperatura ambiente el LiOH en solución acuosa está debilmente asociado, en cambio, el NaOH es esencialmente un electrolito totalmente disociado. A medida que aumenta la temperatura se incrementa la constante de asociación del LiOH, hasta que una fracción significativa de los iones en solución forman pares iónicos aun en las soluciones más diluidas.

Puede explicarse este efecto recordando que el número de dichos pares aumenta con la disminución de la constante dielectrica del solvente al aumentar la temperatura (ver

Sec. 3.1.1) y tiende a incrementar el volumen parcial molar de la sal por reducción del efecto electrostrictivo dado que se forma una especie neutra (el par iónico) a partir de los iones.

En resumen, el procedimiento de extrapolación genera valores de  $V_2^o$  que son intermedios entre los correspondientes al par neutro y aquellos que produciría una sal con disociación completa.

Barta y Bradley [82] demostraron que para un electrolito débil puede expresarse el volumen parcial molar aparente observado como:

$$\phi_v^{obs} = \alpha\phi_p + (1 - \alpha)\phi_v \quad (5.4)$$

donde  $\phi_p$  es el volumen molar aparente del par iónico y  $\alpha$  es el grado de asociación del electrolito.

Para estimar el grado de asociación del LiOH a partir de la ecuación anterior necesitamos conocer  $\phi_p$ . Podemos suponer que  $\phi_p$  es el valor experimental de  $\phi_v$  en las soluciones más concentradas ( $m=3 \text{ mol kg}^{-1}$ ), ya que en estas condiciones la mayoría de los iones estarían formando pares iónicos. Además se puede calcular  $\phi_v$  utilizando la expresión de Pitzer y utilizando para  $V_2^o$  el valor obtenido del modelo HKF, para los coeficientes  $\beta_v^{(o)}$  y  $C_v$  los obtenidos para LiOH y reemplazando  $m$  por  $m(1-\alpha)$ .

A pesar de la crudeza de nuestras aproximaciones, los valores experimentales de  $\phi_v$  a concentraciones entre 0.5 y 3.0 m se explican con constantes de asociación de 90 a 204°C y 160 a 250°C.

Estos valores concuerdan razonablemente con los determinados por Wright [83] a partir de datos de conductividad, y también con los calculados a partir del modelo de Bjerrum [84] utilizando la distancia de formación de pares determinada a baja temperatura [81]. Podemos concluir que a temperaturas mayores de 200°C la asociación iónica en las soluciones acuosas de LiOH es importante. Para obtener  $V_2^o$  para el electrolito totalmente disociado, deberíamos poder medir soluciones de concentración menor que 0.01m, algo

que no es posible con nuestro densímetro de tubo vibrante.

Ya a 150°C es probable que el LiOH(aq) presente alguna asociación, pero su magnitud es tal que se engloba dentro del error experimental.

### 5.2.3 Dependencia de $V_2^o$ con la presión

Existen solo dos trabajos donde se estudia el efecto de la presión sobre la densidad de soluciones acuosas de NaOH [85,36].

Kerschbaum realizó un estudio muy exhaustivo de densidades de soluciones de NaOH entre 20 y 400°C y presiones entre 10 y 400 MPa utilizando un dilatómetro. El trabajo cubre la zona muy concentrada, entre 10 y 90% en peso (correspondiente a molalidades entre 2.78 y 225), por lo cual es muy difícil extrapolar los volúmenes parciales molares obtenidos al límite de dilución infinita.

Este autor supuso que se podía obtener una buena estimación del  $V_2^o$  a una dada presión y temperatura suponiendo que la compresibilidad parcial molar a dilución infinita ( $\kappa_2^o$ ) del NaOH(aq) es aproximadamente igual a la del NaCl(aq). En ese caso:

$$V_{NaOH}^o(p, T) = V_{NaCl}^o(p, T) - V_{NaCl}^o(0.1 MPa, T) + V_{NaOH}^o(0.1 MPa, T) \quad (5.5)$$

Se obtienen de esta manera valores para el volumen parcial molar estándar del NaOH(aq) como los observados en la Figura 5.5, donde los valores extrapolados a  $p=0.1$  MPa difieren en cerca de 20% con los obtenidos en este trabajo o con los de otros autores [7].

A temperaturas más bajas es posible comparar los datos de Kerschbaum con los de Simonson y Ryther. En la Figura 5.6 se muestran los valores de  $V_2^o$  obtenidos por extrapolación de los datos de estos autores a 20 y 50°C entre 0.1 y 40 MPa. Se puede apreciar que los valores de  $V_2^o$  de Kerschbaum son sistemáticamente más bajos: a 40 MPa las diferencias son del orden de  $3.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  a 50°C y  $3.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  a 20°C.

Las pendientes de las curvas de la Figura 5.6 dan los valores de  $\kappa_2^o$ . Para los datos de Simonson y Ryther estos valores están en excelente acuerdo con los medidos por

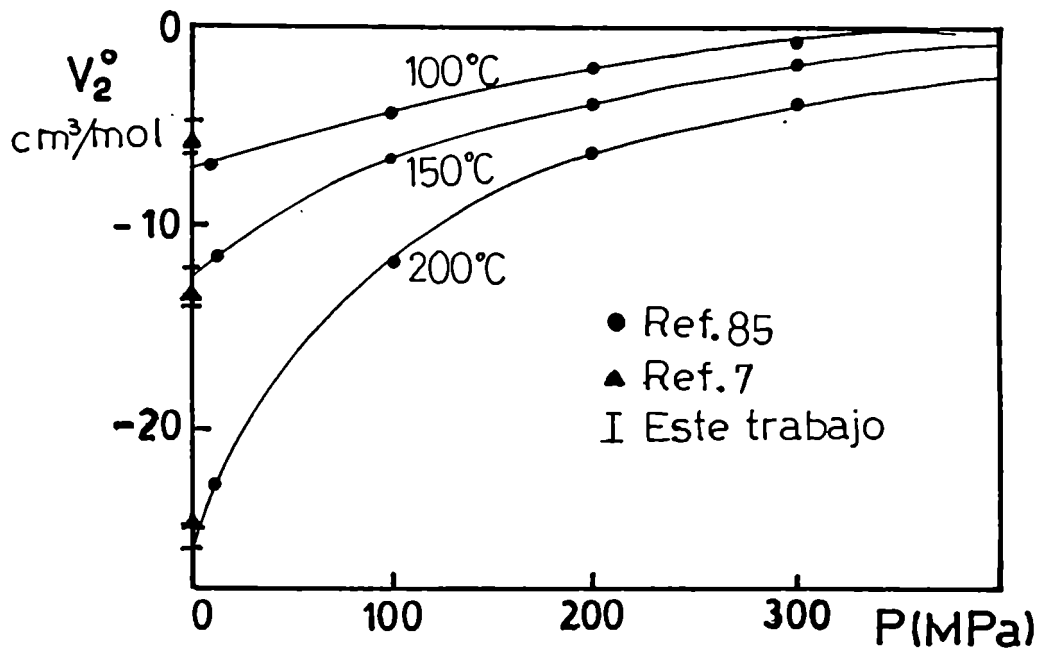


Figura 5.5: Volumen parcial molar estándar de  $\text{NaOH}(\text{aq})$  en función de la presión entre 100 y 200°C

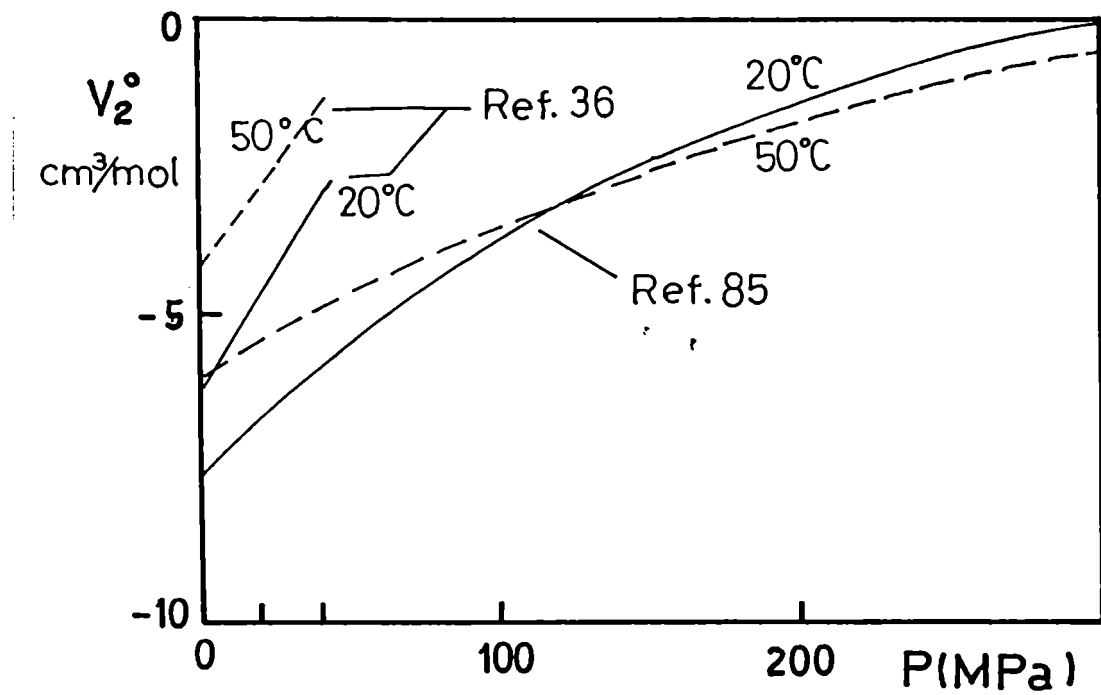


Figura 5.6: Volumen parcial molar estándar de  $\text{NaOH}(\text{aq})$  en función de la presión a 20 y 50°C

Hershey et al [86] utilizando técnicas de ultrasonido. En cambio, los valores obtenidos para  $\kappa_2^o$  a partir de los datos de Kerschbaum son mucho menores y corresponden, como era de esperar, a los valores del NaCl(aq).

En conclusión, la dependencia de  $V_2^o$  del NaOH(aq) con la presión esta bien establecida a temperaturas cercanas a la ambiente, pero a altas temperaturas los valores reportados por Kerschbaum deben tomarse con reservas.

#### 5.2.4 Aditividad de los volúmenes iónicos a dilución infinita

Como ya vimos en el Capítulo 1, la división del  $V_2^o$  de un electrolito en sus componentes iónicos requiere:

- Asumir que a dilución infinita los  $V_i^o$  son independientes de la presencia de otras especies iónicas.
- Utilizar argumentos extra-termodinámicos para definir el  $V_i^o$  de algún ion de referencia (i.e  $H^+$ ).

Independientemente de la elección realizada para el  $V_i^o$  de referencia, las diferencias entre los  $V_i^o$  de dos cationes deberían ser independientes de las sales elegidas. En consecuencia:

$$V_{K^+}^o - V_{Na^+}^o = V_{KOH}^o - V_{NaOH}^o = V_{KCl}^o - V_{NaCl}^o \quad (5.6)$$

Utilizando los datos tabulados por Ellis [26] para el de los cloruros de los metales alcalinos, en comparación a los determinados para los hidróxidos en este trabajo, pudimos establecer la Figura 5.6. También se grafican en la misma los calculados aplicando el modelo HKF.

Para el par  $Na^+/Li^+$ , tomando en cuenta el efecto de asociación mencionado más arriba, la comparación con nuestros datos se efectúa únicamente hasta 150°C.

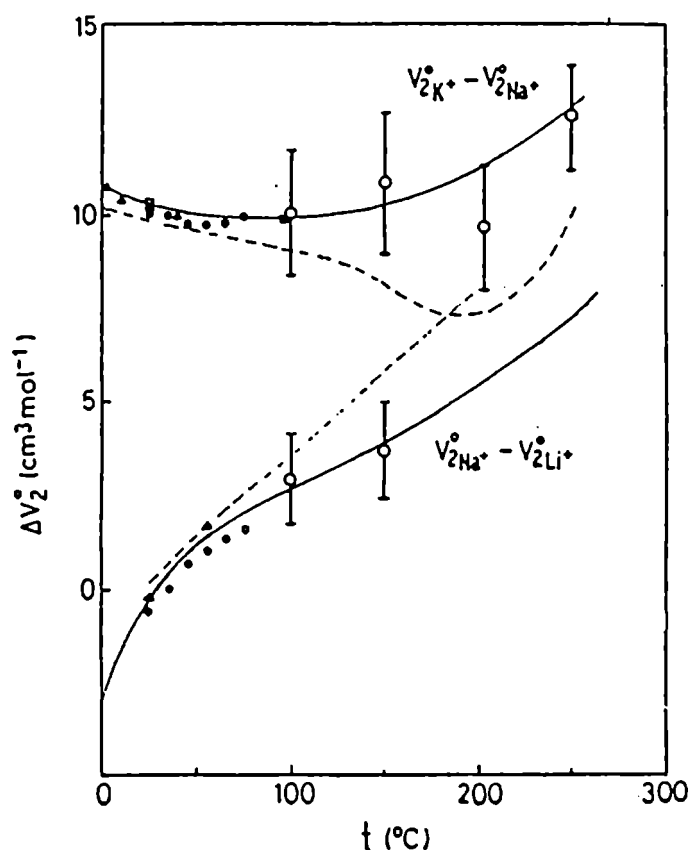


Figura 5.7: Diferencias entre volúmenes parciales molares iónicos a dilución infinita en función de la temperatura.

Resulta evidente que nuestros resultados tienen buena concordancia con los calculados a partir del modelo semiempírico, notándose en cambio diferencias importantes en los valores calculados a partir de los cloruros. Esto se hace particularmente notable por arriba de 100°C.

Esto no es extraño si se tiene en cuenta que Tanger y Pitzer [47] utilizaron todos los datos experimentales de alta temperatura cuando utilizaron el modelo HKF para dar valores de  $V_i^0$ , por lo que es de esperar una consistencia interna en el ajuste de los parámetros. En cambio, en el caso de Ellis se utilizó un único conjunto de datos experimentales.

Tabla 5.6: Volúmenes parciales molares (en  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) de  $\text{NaOH}(\text{aq})$  en función de la concentración a varias temperaturas

$m(\text{mol kg}^{-1})$	0.01	0.1	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
100°C	0.4 MPa -5.03	-3.89	-3.22	-1.77	0.29	2.42	4.74	7.34	10.15
150°C	1.5 MPa -11.35	-9.33	-8.19	-6.01	-3.66	-1.99	-0.72	0.20	0.84
204°C	3.0 MPa -24.68	-20.57	-18.36	-14.33	-10.13	-7.11	-4.69	-2.73	-1.09
250°C	4.8 MPa -55.31	-42.39	-37.60	-28.93	-20.29	-14.68	-10.82	-8.42	-7.22

### 5.3 Volumen parcial molar de hidróxidos alcalinos

A partir de la expresión de Pitzer para los volúmenes parciales molares aparentes de los hidróxidos alcalinos con los parámetros tabulados en la Tabla 5.5 es posible obtener el volumen parcial molar de estos electrolitos utilizando la ecuación 1.8. Resulta así:

$$V_2 = V_2^\circ + \frac{A_v}{2b} \ln(1 + b\sqrt{I}) + \frac{A_v}{4} \frac{\sqrt{m}}{1 + b\sqrt{m}} + RTm(4B_{MX}^v + 6mC_{MX}^v) \quad (5.7)$$

Los valores obtenidos para los hidróxidos alcalinos entre 55 y 250°C se resumen en las Tablas 5.6 a 5.8

#### 5.3.1 Modelo AEM para hidróxidos alcalinos

En la Figura 5.7 se muestran los resultados que resultan de utilizar el modelo AEM descrito en la Sección 4.3 para el cálculo de  $V_2^{c\sigma}$ . Se comparan además los valores obtenidos en este trabajo con los de Pabalan y Pitzer para  $\text{NaOH}(\text{aq})$ .

Se han utilizado nuevamente los diámetros cristalográficos para el cálculo ( $\sigma_{HO} = 0.28\text{nm}$ ) y se observa que hasta concentraciones cercanas a 0.5 molal el acuerdo es razonable. Este límite es algo inferior al obtenido para el  $\text{NaCl}$ , lo cual indicaría que



Tabla 5.7: *Volumenes parciales molares (en cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) de LiOH(aq) en función de la concentración a varias temperaturas*

m(mol kg <sup>-1</sup> )	0.01	0.1	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
55°C	0.1 MPa -4.84	-4.07	-3.59	-2.58	-1.29	-0.20	0.72	1.56	2.32
100°C	0.4 MPa -7.91	-6.67	-5.89	-4.25	-2.23	-0.67	0.61	1.62	2.42
150°C	1.5 MPa -14.91	-12.50	-10.96	-7.85	-4.50	-2.75	-2.23	-2.94	-4.75
204°C	3.0 MPa -24.90	-20.91	-18.83	-15.21	-11.37	-8.57	-6.19	-4.05	-2.06
250°C	4.8 MPa -49.20	-40.20	-35.31	-26.54	-17.43	-11.62	-7.66	-5.29	-4.20

Tabla 5.8: *Volumenes parciales molares (en cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) de KOH(aq) en función de la concentración a varias temperaturas*

m(mol kg <sup>-1</sup> )	0.01	0.1	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
55°C	0.1 MPa 6.17	7.09	7.72	9.05	10.59	11.46	11.82	11.64	10.98
100 °C	0.4 MPa 4.98	6.15	6.84	8.20	9.74	10.76	11.45	11.82	11.94
150°C	1.5 MPa -0.68	1.10	1.99	3.54	5.38	7.11	9.02	11.18	13.64
204°C	3.0 MPa -15.20	-11.29	-9.28	-5.75	-1.75	1.62	4.97	8.49	12.26
250°C	4.8 MPa -38.88	-30.56	-26.40	-19.46	-12.51	-7.59	-3.36	0.53	4.31

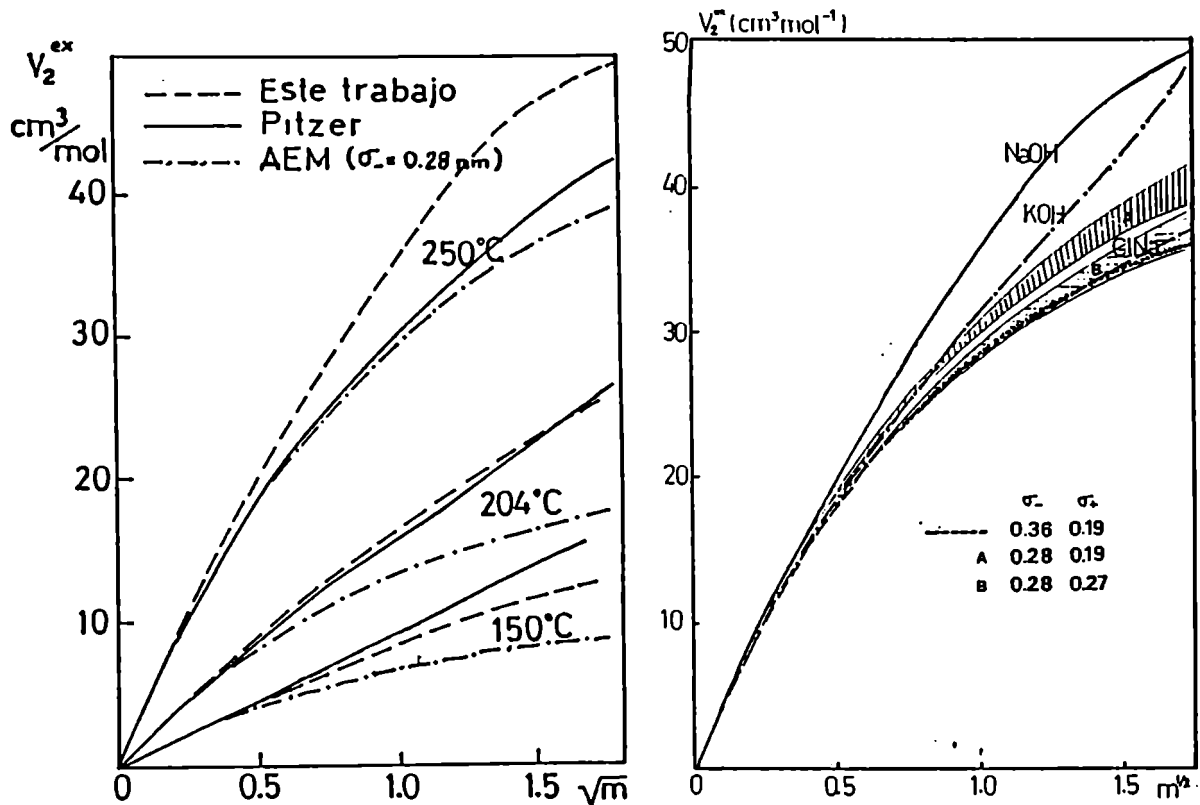


Figura 5.8: Volumen parcial molar en exceso experimental y calculado por AEM. a) NaOH(aq) en función de la concentración a varias temperaturas, b) NaCl, NaOH y KOH a 25°C

el ion HO<sup>-</sup> por la posibilidad de formación de uniones puente H con el agua está más lejos de comportarse como una esfera rígida con carga.

Los valores de  $V_2^{ex}$  para el KOH(aq) a temperaturas por encima de 100°C son menores que los correspondientes al NaOH(aq) a la misma concentración. Esto se muestra en la Figura 5.8b, donde se comparan los volúmenes parciales molares en exceso de ambos hidróxidos.

Dado que no es posible efectuar la corrección por cambio de sistema de referencia para estos hidróxidos por carecer de datos de compresibilidad a altas temperaturas, se ha aplicado el modelo AEM utilizando como corrección la correspondiente al NaCl en

un caso y sin corrección en el otro. Resultan así dos franjas de posibles valores para  $V_2^{ex}$  que se muestran en dicha Figura. Puede verse que el modelo predice la tendencia correcta: cuanto mayor es el tamaño del cation, menor es el volumen parcial molar en exceso para la correspondiente sal. Lo mismo sucede para el anion cuando se compara NaCl y NaOH.

### 5.3.2 Aplicación del modelo PMC al NaOH(aq)

Se calcularon algunas propiedades termodinámicas para soluciones de NaOH, procurando abarcar el mismo ámbito de temperaturas, concentraciones y presiones que el estudiado experimentalmente.

Se pretendió verificar cual era el ámbito de concentraciones en los que este modelo reproduce correctamente los volúmenes parciales molares de estas soluciones para un único valor del radio del solvente y del radio del cation. Se intentó también determinar si estos valores ajustados eran físicamente aceptables y cual era el error porcentual cometido en el cálculo del volumen parcial molar en función de la concentración de la solución. Colateralmente, se calcularon coeficientes de actividad iónicos medios y compresibilidades.

La densidad y el volumen parcial molar de la solución de hidróxido de sodio se calcularon mediante la ecuación de Pitzer, utilizando los coeficientes que ajustan nuestros datos experimentales (Tabla 5.5)

En este último caso, visto que todas nuestras medidas fueron realizadas a presiones próximas a las de saturación, no se pudo obtener datos de compresibilidad. Afortunadamente, como el modelo estadístico utilizado es autoconsistente, y en principio permite obtener todas las propiedades termodinámicas del sistema, la compresibilidad de la solución se obtuvo a partir del mismo modelo.

El mejor ajuste, para todo el rango de temperatura abarcado (100°C hasta 250°C a la presión de saturación) lo hemos obtenido para los siguientes diámetros (ajuste para una solución con molalidades debajo de 0.3):

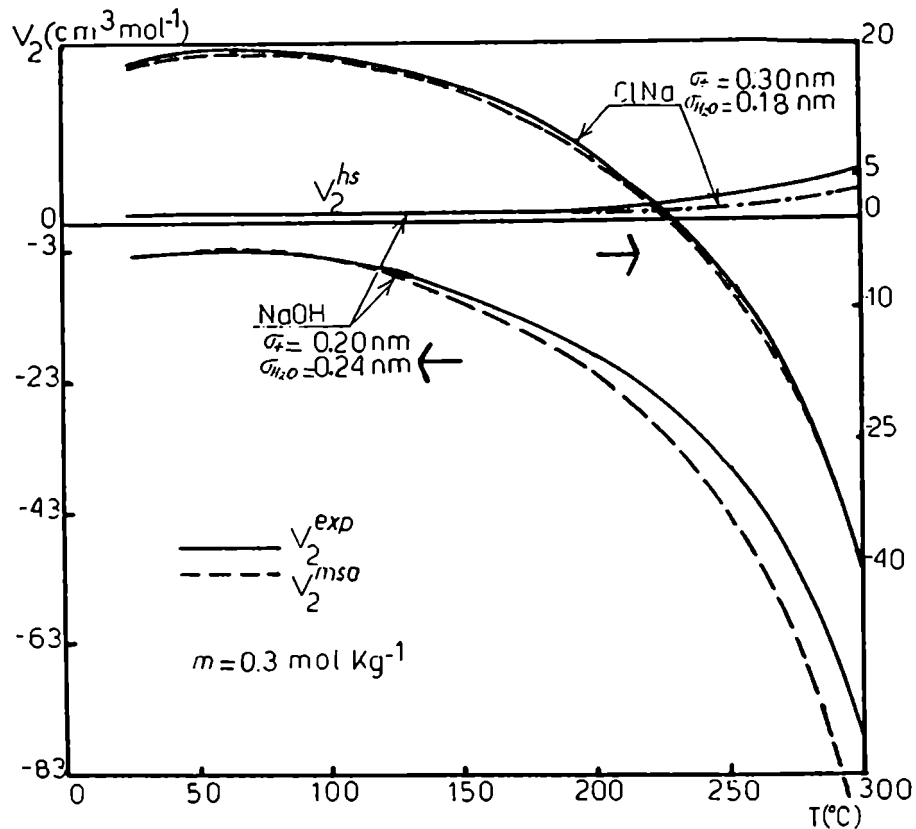


Figura 5.9: Contribuciones electrostáticas y de esfera rígida al volumen parcial molar

$$\sigma_{Na^+} = 0.20 \text{ nm}$$

$$\sigma_{H_2O} = 0.24 \text{ nm}$$

En cuanto a la diferencias entre los diámetros del sodio y del solvente para el caso del NaCl y el del NaOH, no tenemos al presente una explicación física que las justifique. Hacemos notar sin embargo, que perdiendo algo de precisión, podríamos haber reproducido las propiedades termodinámicas de ambas sustancias en solución apelando al mismo juego de valores en los dos casos.

La Figura 5.9 permite visualizar la importancia relativa de la contribución electrostática ( $V_2^{AEM}$ ) y de esfera rígida ( $V_2^{hs}$ ) al volumen parcial molar, tanto en el caso de NaCl como en el del NaOH en función de la temperatura del sistema y a una única concentración de soluto (0.3m).

La elección se debe al hecho que el modelo se comporta bien hasta esta concentración,

Tabla 5.9: Valores calculados y experimentales del coeficiente de actividad medio y compresibilidad calculada para NaOH(aq).

T(C)	m (mol kg <sup>-1</sup> )	$\kappa$ (bar <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (PMC)	$\gamma$ (exp)
25	0.3	$4.18 \cdot 10^{-5}$	0.678	0.707
150	0.3	$7.40 \cdot 10^{-4}$	0.587	0.613
300	0.3	$4.84 \cdot 10^{-3}$	0.372	0.360

comenzando a desviarse apreciablemente a concentraciones mayores de 1 molal.

Por claridad se ha representado con línea llena los valores experimentales [87] para el NaCl, y para el NaOH [7] y con líneas punteadas las respectivas contribuciones electrostáticas.

Se observa, como es de esperar, que a medida que aumenta la temperatura y disminuye la constante dieléctrica del solvente, la contribución electrostática define las propiedades de la solución.

La contribución de esferas rígidas es relativamente pequeña a esta concentración, pero se hace importante a concentraciones mas elevadas:

Si bien los resultados para  $V_2$  son menos satisfactorios en el caso del NaOH(aq), debe destacarse que en este caso se ha utilizado la compresibilidad calculada del propio modelo, introduciendo un nuevo factor de aproximación.

El modelo resulta útil para predecir las propiedades de soluciones de electrolitos hasta concentraciones del orden de 1m en la región de alta temperatura con errores menores al 10%, a partir de los diámetros óptimos ajustados sobre la base de una única propiedad medida.

Por ejemplo, utilizando  $\sigma_{H_2O} = 0.24$  nm,  $\sigma_{Na^+} = 0.20$  nm, obtenidos ajustando el volumen parcial molar, podemos predecir para NaOH(aq) los siguientes valores

## 5.4 Propiedades volumétricas de mezclas de electrolitos

### 5.4.1 Resultados para la mezcla LiOH-KOH-H<sub>2</sub>O

Se determinó experimentalmente a cada temperatura (55, 100, 150, 204 y 250°C) con el densímetro de tubo vibrante el período ( $\tau$ ) de resonancia de mezclas de LiOH-KOH en solución acuosa. Dichas soluciones estaban preparadas como se indicó en la Sec.2.3 a fracciones en moles Li/K,  $y$ , de 0.25, 0.50 y 0.75.

Se determinó la densidad de cada solución mediante el mismo procedimiento utilizado para los hidróxidos puros y se calculó el volumen parcial molar aparente experimental de la mezcla ( $\phi_{mez}$ ) mediante la ecuación 1.9.

En esta última se reemplaza  $M_2$  por la masa molar promedio ( $M_p$ ) de los hidróxidos en solución:

$$M_p = yM_{LiOH} + (1 - y)M_{KOH} \quad (5.8)$$

donde  $M_{LiOH}=23.946 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_{KOH}=56.11 \text{ g mol}^{-1}$ .

Por otro lado, se calculó  $\phi_v^{id}$ , definido por:

$$\phi_v^{id} = yV_{LiOH}^{\circ} + (1 - y)V_{KOH}^{\circ} + \frac{A_v}{b} \ln(1 + b\sqrt{m}) + 2RTm (y(\beta_{vLiOH}^{\circ} + mC_{vLiOH}) + (1 - y)(\beta_{vKOH}^{\circ} + mC_{vKOH})) \quad (5.9)$$

Esto equivale a aceptar una regla de mezcla ideal, pues se toman los coeficientes de Pitzer de los componentes puros, despreciando los parámetros de interacción  $\theta$  y  $\Psi$  definidos en la sección 4.5.

Los resultados obtenidos a 100, 150 y 250°C se muestran en las Figuras 5.10, 5.11 y 5.12 respectivamente.

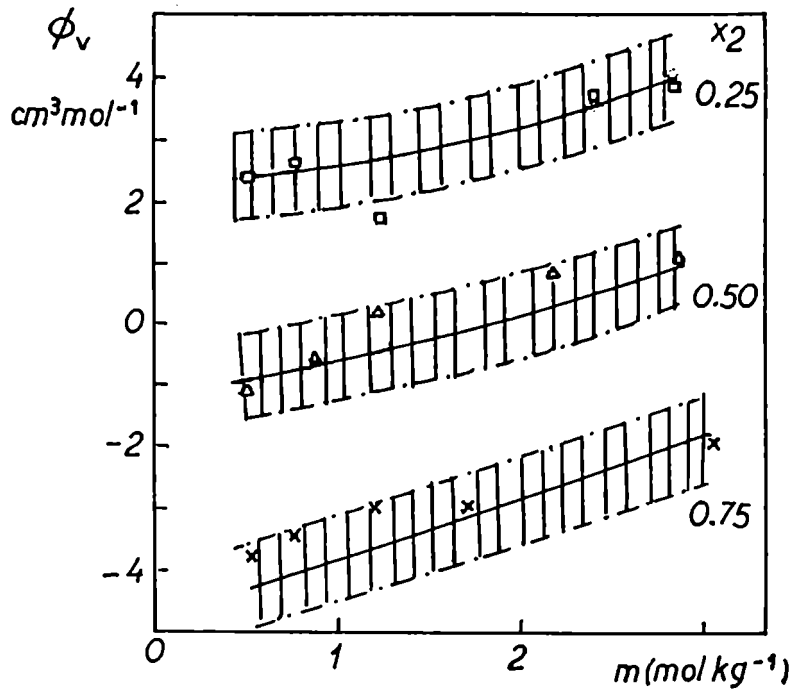


Figura 5.10: Volumen parcial molar aparente de soluciones acuosas de LiOH+KOH en función de la molalidad a 100°C.

Las líneas llenas unen los puntos calculados mediante la ecuación 5.9, en tanto que las cruces son los valores experimentales obtenidos para  $y = 0.25$ , los triángulos para  $y=0.50$  y los cuadrados para  $y=0.75$ . Las bandas sombreadas delimitan una estimación del error que se comete al utilizar los coeficientes de los componentes puros para calcular  $\phi_v^{id}$  derivado del ajuste de los datos experimentales a partir de la ecuación de Pitzer. Observando la Tabla 5.5:

$$0.24 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1} \leq \sigma_{LiOH} \leq 0.46 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$$

$$0.31 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1} \leq \sigma_{KOH} \leq 0.69 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$$

pudiendo estimarse el error global cometido en  $\phi_v$  entre 0.69 y 1.08  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$  en el rango de temperaturas y concentraciones estudiado.

Se aprecia que prácticamente todas las determinaciones experimentales están incluidas dentro de las respectivas bandas de error, lo que nos induce a aceptar que dentro del error experimental la mezcla se comporta idealmente.

Podemos generalizar la regla del siguiente modo: para un mezcla de  $n$  electrolitos, el volumen parcial molar aparente de la solución puede aproximarse por la ecuación:

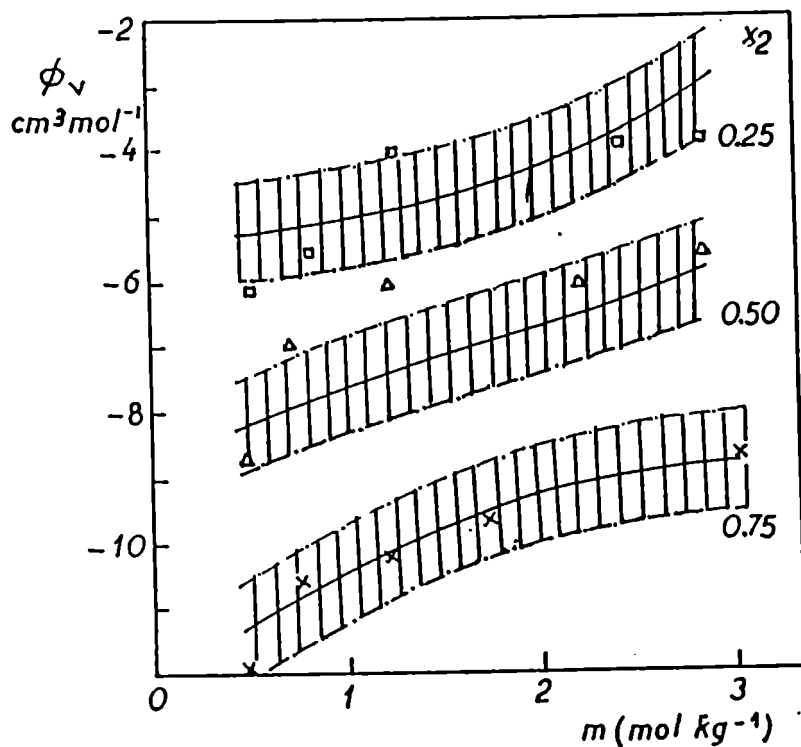


Figura 5.11: Volumen parcial molar aparente de soluciones acuosas de LiOH+KOH en función de la molalidad a 15°C.

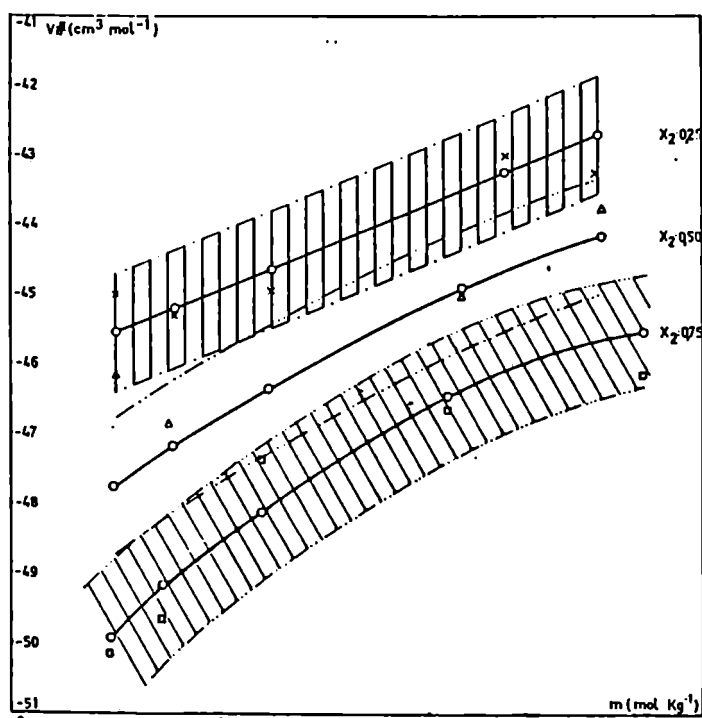


Figura 5.12: Volumen parcial molar aparente de soluciones acuosas de LiOH+KOH en función de la molalidad a 25°C.



$$\phi_v = \sum_i^n y_i \phi_{v,i} \quad (5.10)$$

siendo  $y_i$  la fracción molar del componente  $i$  en la mezcla. La sumatoria se extiende sobre todos los electrolitos en solución y su fuerza iónica es la misma que la de las soluciones de los componentes puros.

La validez de esta aproximación esta limitada a los casos donde las interacciones entre iones distintos se compensan o son pequeñas, pareciendo difícil de sostener a priori en el caso de mezclas asimétricas de iones, o cuando existe asociación.

### 5.4.2 Comparación con otras reglas de mezcla

A los efectos de comparar el método utilizado en esta sección con los descritos en la Sección 4.5.2 (Kumar y Humffray), procedimos a aplicar las ecuaciones 4.54 y 4.55 al cálculo de la densidad de soluciones acuosas de mezclas de LiOH y KOH a partir de las densidades de las soluciones de los componentes puros. En el caso de la aproximación utilizada por Kumar, el cálculo se realizó (como en nuestro caso) a la fuerza iónica de la mezcla, en cambio al aplicar la regla de Humffray se trabajó calculando las densidades  $d_i$  a la concentración  $m_i$  de los componentes puros.

Dichas densidades se calcularon a partir de las ecuaciones de Pitzer (ecuación 4.28), despejando  $d$  de la ecuación 1.9. De esta manera, se partió en los tres casos de la misma base, comparando los resultados obtenidos con el valor experimental medido por nosotros en el DTV. En la Figura 5.13 se grafican las diferencias porcentuales de densidad respecto de la experimental, obtenidas en los tres casos estudiados.

Se observa que utilizando la regla enunciada mediante la ecuación 5.9 y la regla de Kumar se obtiene a todas las temperaturas estudiadas resultados equivalentes para el sistema LiOH/KOH. En cambio, la aplicación de la regla de Humffray conduce a errores muy grandes para este mismo sistema.

La comparación de las densidades mezcla calculadas mediante la utilización de la ecuación 5. y las experimentales muestra diferencias que son parcialmente imputables a los

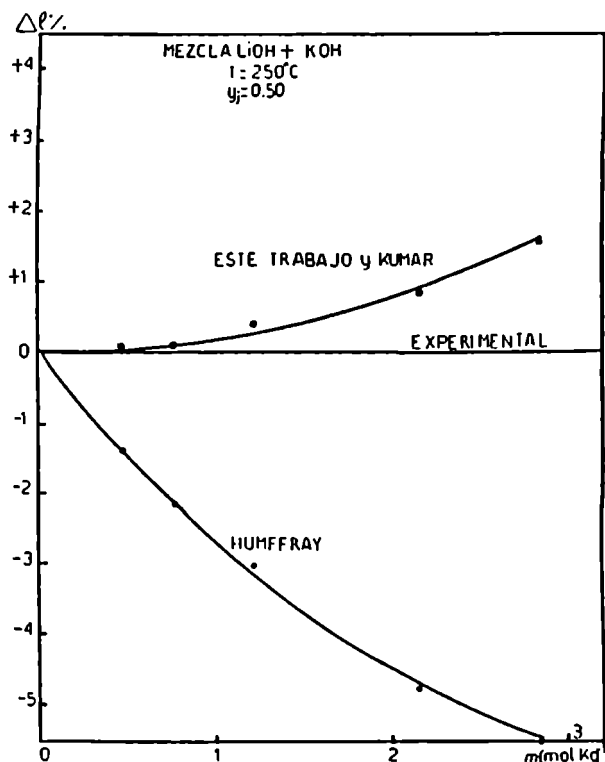


Figura 5.13: Error porcentual en el cálculo de la densidad de soluciones de LiOH+KOH a 250 C

errores cometidos en el cálculo de la densidad de los puros con las ecuaciones de Pitzer y los coeficientes que hemos hallado y consignado en la Tabla 5.5.

Sin duda, también contribuye al error el no haber tenido en cuenta los parámetros de mezcla  $\theta_{MN}$  y  $\Psi_{MNX}$ . Evidentemente, el error cometido es mas pequeño para las soluciones más diluídas, donde estos parámetros tienen menor peso relativo, incrementandose considerablemente a concentraciones mayores. En cuanto a las reglas de Kumar y Hummfray, llegamos a las siguientes conclusiones:

- La regla de Kumar se constituye en una buena aproximación para el cálculo de la densidad de soluciones mezcla de electrolitos a partir de las densidades de soluciones de sus componentes puros determinadas a la misma fuerza iónica que la de la mezcla. Suponiendo que dichas densidades sean conocidas, es más fácil de aplicar que las expresiones de Pitzer (4.40), ya que no requiere del conocimiento de parámetros de interacción iónicos, de difícil determinación en sistemas de este tipo. La regla en sí, equivale a hallar las densidades (o los volúmenes específicos) de la mezcla ponderando las contribuciones de los distintos electrolitos que la componen por el factor

$$\frac{\Phi_j}{\sum_j \Phi_j}$$

en lugar de hacerlo por su fracción en moles  $y_i$ . Esta dependencia surge de la aplicación del concepto de coeficiente de actividad iónico reducido para electrolitos mezcla (presentado en la sección 4.2) y su relación con el coeficiente de actividad de los componentes puros, al caso específico de las propiedades volumétricas del sistema mixto.

- La regla de Humffray (4.40) pretende calcular la densidad de mezclas de electrolitos a partir del conocimiento de las densidades de soluciones binarias puras, pero tal como esta formulada conduce a errores sistemáticos, al menos en lo que respecta al sistema aquí estudiado y al ámbito de temperaturas abarcado. Tal parece ser el caso también para otros sistemas medidos anteriormente [76].

## 5.5 Conclusiones

- Se han podido medir mediante un DTV las densidades de soluciones acuosas de electrolitos a alta temperatura con la suficiente precisión como para realizar un análisis termodinámico detallado de sus propiedades volumétricas.
- Hemos estudiado las propiedades volumétricas de soluciones acuosas de hidróxidos alcalinos (Na, Li, K) en un amplio ámbito de temperaturas y concentraciones ( $55^\circ\text{C} \leq T \leq 250^\circ\text{C}$ ,  $0 \leq m \leq 3$ ), extendiendo significativamente para los dos últimos el abarcado por otros autores y mejorando en el primer caso la precisión con la que se conocían
- Se utilizó el modelo de interacción de iones de Pitzer para obtener expresiones semiempíricas que describen el comportamiento de estos sistemas en el rango estudiado.
- Se determinaron las propiedades volumétricas de la mezcla ternaria LiOH-KOH-H<sub>2</sub>O en el mismo ámbito de variables de estado. Se pudo establecer para este sistema una

regla de mezcla que permite dentro del error experimental, obtener las propiedades del sistema ternario a partir de las soluciones binarias.

- Se estudiaron las propiedades estándar utilizando un modelo simple de hidratación de iones (HFK), observando que reproduce aceptablemente el comportamiento del volumen parcial molar a dilución infinita en función de la temperatura. Se concluye que los modelos no-primitivos de electrolitos permiten separar las contribuciones electrostáticas y no-electrostáticas a esta propiedad, pero es dudosa su utilidad para interpretar la interacción ion-solvente.

- Se explicó el comportamiento anómalo que se encontró para el  $\text{LiOH(aq)}$  a alta temperatura mediante un modelo de asociación iónica.

- Se empleó un formalismo mecano-estadístico, derivado de la teoría de fluctuaciones de Kirkwood y Buff para fluidos para estudiar las propiedades de exceso (interacción ion-ion). Para obviar las indeterminaciones que se producen en las integrales de las funciones de correlación de pares, se definió siguiendo a Perry las funciones de correlación directa de corto alcance, para las que se buscó un modelo que permitiera su evaluación numérica.

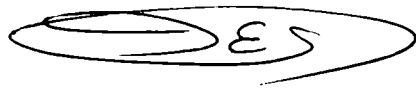
El modelo modificado fue ensayado contra datos experimentales para el  $\text{NaCl(aq)}$  y aplicado luego al  $\text{NaOH(aq)}$ .

Llegamos a la conclusión que funciona satisfactoriamente hasta concentraciones del orden de 1 molal, permitiendo reproducir las propiedades termodinámicas de soluciones de electrolitos usando como parámetros ajustables únicamente los diámetros del solvente y del cation.

- Se desarrollaron las ecuaciones teóricas que permiten obtener el volumen parcial molar en exceso con la AEM y se las utilizó para formular un modelo primitivo sencillo con el cual se buscó interpretar los resultados experimentales obtenidos en este trabajo

y para el sistema de prueba (NaCl(aq)).

El modelo permite predecir sorprendentemente bien las propiedades volumétricas de exceso hasta concentraciones moderadamente concentradas utilizando los diámetros cristalográficos, es decir, no se necesitan parámetros ajustables en un amplio ámbito de temperaturas, presiones y concentraciones.

F. SVARC  


  
H.R. Corti

# Bibliografía

- [1] F.J. Millero. *Chem.Rev.*, 71:147, 1971.
- [2] R.J. Fernandez Prini, H.R. Corti, and M.L. Japas. *Cap.3 en High Temperature Aqueous Solution:Thermodynamic Properties*. C.R.C Press.
- [3] R.H. Wood, D. Smith-Magowan, K.S. Pitzer, and P.S.Z. Rogers. *J.Phys.Chem.*, 87:3297, 1983.
- [4] H.L. Friedman. *J.Solution Chem.*, 1:387, 1972.
- [5] A.H. Roux, G. Perron, and J. Desnoyers. *Can.J.Chem.*, 62:878, 1983.
- [6] T.M. Herrington, H.D. Pethybridge, and M.G. Roffey. *J.Chem.Eng.Data*, 31:31, 1986.
- [7] R.T. Pabalan and K.S. Pitzer. *Geochim.Cosmochim.Acta*, 51:829, 1987.
- [8] R.A. Robinson and R.H. Stokes. *Electrolyte Solutions*. Butterworths Sci.Publ., London, 1955.
- [9] J.P. O'Connell and A.E. DeGance. *J.Solution.Chem.*, 4:763, 1975.
- [10] R. Zana and J. Yeager. *J.Phys.Chem.*, 71:521, 1967.
- [11] B.E. Conway. *J.Solution Chem.*, 7:721, 1978.
- [12] F.J. Millero. Cap.15 en. *Structure and Transport Process in Water and Aqueous Solutions*.

- [13] P. Debye and E. Huckel. *Zeitschr.Physik*, 24:185, 1923.
- [14] O. Redlich and P. Rosenfeld. *Z.Elektrochem.*, 37:705, 1931.
- [15] D.O. Masson. *Phil.Mag.*, 8:218, 1929.
- [16] B.B. Owen and S.R. Brinkley. *Ann.N.Y.Acad.Sci.*, 51:753, 1949.
- [17] R.W. Gurney. *Ionic Processes in Solution*. McGraw-Hill, New York, 1953.
- [18] H.S Frank. *J.Phys.Chem.*, 67:1554, 1963.
- [19] H.S. Frank and M.W. Evans. *J.Chem.Phys.*, 13:507, 1945.
- [20] M. Born. *Zeitschr.Physik*, 1:45, 1920.
- [21] M. Abraham. *J.C.S.Faraday Trans.I*, 74:1604, 1978.
- [22] Abe.M. *J.Phys.Chem.*, 90:713, 1986.
- [23] R.H. Wood, J.R. Quint, and J.E. Grollier. *J.Phys.Chem.*, 85:3944, 1981.
- [24] J.R. Quint and R.H. Wood. *J.Phys.Chem.*, 89:380, 1985.
- [25] C.M. Criss and J.W. Cobble. *J.Am.Chem.Soc.*, 86:5390, 1964.
- [26] A.J. Ellis. *Geochim.Cosmochim.Acta*, 36:413, 1968.
- [27] J Ellis and I.M. McFadden. *Chem.Commun.*, 9:516, 1968.
- [28] H.J. Albert and R.H. Wood. *Rev.Sci.Instrum.*, 55:589, 1984.
- [29] A. LoSurdo, K. Bernstrom, C.A. Jonsson, and F.J. Millero. *J.Phys.Chem.*, 83:1255, 1979.
- [30] J.K. Hovey, L.G. Hepler, and P.T. Tremaine. *J.Phys.Chem.*, 92:1323, 1988.
- [31] P. Picker, E. Tremblay, and C. Jolicoeur. *J.Solution Chem.*, 3:377, 1974.

- [32] V. Majer, J.A. Gates, A. Inglese, and R.H. Wood. *J.Chem.Thermodynamics*, 20:949, 1988.
- [33] A. LoSurdo and F.J. Millero. *J.Solution Chem.*, 9:163, 1980.
- [34] V. Majer, L. Hui, R. Crovetto, and R.H. Wood. *J.Chem.Thermodynamics*, 23:213, 1991.
- [35] V. Majer, R.H. Wood, and R. Crovetto. Personal communication. 1989.
- [36] J.M. Simonson and R.J. Ryther. *J.Chem.Eng.Data*, 34:57, 1989.
- [37] Manual del Densimetro Paar DMA 46. 1986.
- [38] R. Crovetto, R. Fernandez Prini, and N. Gentili. *An.Asoc.Quim.Argent.*, 73:31, 1985.
- [39] P.G. Hill, McMillan and V. Lee; *Tables of Thermodynamic Properties of Heavy Water in SI Units*, AECL Report 7531 (1981)
- [40] M.K. Dutta-Chgoudry and A. Van Hook. *J.Phys.Chem.*, 84:2735, 1980.
- [41] J. Kestin and J.V. Sengers. *J.Phys.Chem.Ref.Data*, 15:305, 1986.
- [42] G.S. Kell. *J.Chem.Eng.Data*, 20:97, 1975.
- [43] E. Schmidt ; *Properties of Water and Steam in SI Units*, Springer-Verlag, 1969
- [44] L. Haar, J.S. Gallagher, and G.S. Kell. Hemisphere Publishing, Washington, D.C., 1984.
- [45] R.H. Wood, C.W. Buzzard, and V. Majer. *Rev.Sci.Instrum.*, 60:493, 1989.
- [46] H.C. Helgeson, D.H. Kirkham, and G.C. Flowers. *Amer.J.Sci.*, 281:1249, 1981.
- [47] J.C. Tanger IV and H.C. Helgeson. *Amer.J.Sci.*, 288:19, 1988.



- [48] E.L. Shock and H.C. Helgeson. *Geochim.Cosmochim.Acta*, 52:2009, 1988.
- [49] P.S.Z. Rogers and K.S. Pitzer. *J.Chem.Phys.Ref.Data*, 11:15, 1981.
- [50] R. Hilbert. Doctoral Dissertation, Univ. of Karlsruhe, Germany, 1979.
- [51] W.R. Conney and J.P. O'Connell. *Chem.Eng.Comm.*, 56:341, 1987.
- [52] D.Y.C. Chan, D.J. Mitchell, and B.W. Ninham. *J.Chem.Phys.*, 70:2946, 1979.
- [53] F. Garisto, P.G. Kusalik, and P.G. Patey. *J.Chem.Phys.*, 79:6294, 1983.
- [54] L. Blum and D. Wei. *J.Chem.Phys.*, 87:555, 1987.
- [55] D. Wei and L. Blum. *J.Chem.Phys.*, 87:2999, 1987.
- [56] R. Fernandez Prini and M.L. Japas. *J.Phys.Chem.*, 93:3802, 1989.
- [57] P.G. Kusalik and G.N. Patey. *J.Chem.Phys.*, 88:7715, 1988.
- [58] H.L. Friedman. Prentice-Hall,Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1985.
- [59] R. McMillan and J.E. Mayer. *J.Chem.Phys.*, 13:276, 1945.
- [60] J.E. Mayer. *J.Chem.Phys.*, 18:1426, 1950.
- [61] K.S. Pitzer. *Cap.3 en Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. CRC Press, 1989
- [62] J.G. Kirkwood and F.P. Buff. *J.Chem.Phys.*, 19:774, 1951.
- [63] C.W. Outhwaite. *Statistical Mechanics, Vol.2*, The Chemical Soc., 1975.
- [64] J. Ornstein and Zernike.P. *Proc.Akad.Sci.(Amsterdam)*, 17:793, 1914.
- [65] K.S. Pitzer. *J.Phys.Chem.*, 77:268, 1973.
- [66] J.P. Valleau, L.K Cohen, and D. Card. *J.Chem.Phys.*, 72:5942, 1980.
- [67] P.S.Z. Rogers, D.J. Bradley, and K.S. Pitzer. *J.Chem.Eng.Data*, 27:47, 1982.

- [68] J.A. Gates and R.H. Wood. *J.Chem.Eng.Data*, 34:53, 1989.
- [69] R.C. Phutela and K.S. Pitzer. *J.Chem.Eng.Data*, 31:320, 1986.
- [70] E. Waisman and J.L. Lebowitz. *J.Chem.Phys.*, 56:3086, 1972.
- [71] L. Blum. *Mol.Phys.*, 30:1529, 1975.
- [72] L. Blum. *Vol. 5 en Theoretical Chemistry:Advances and Perspectives*.
- [73] R.I. Perry, J.D. Massie, and P.T. Cummings. *Fluid Phase Equilibria*, 39:227, 1988.
- [74] N.F. Mansoori, N.F. Carnahan, K.E. Starling, and T.W. Leland. *J.Chem.Phys.*, 54:1523, 1971.
- [75] A. Kumar. *J.Chem.Eng.Data*, 33:198, 1988.
- [76] A. Kumar. *Can.J.Chem.*, 66:266, 1988.
- [77] A.A. Humffray. *Can.J.Chem.*, 65:833, 1987.
- [78] J.P. Hershey and R. Damesceno. *J.Sol.Chem.*, 13:825, 1984.
- [79] I.A. Dibrov, V.P. Mashovets, and R.P. Matveeva. *Zh.Prikl.Khim.*, 37:29, 1964.
- [80] J. Krey. *Zeit.Physik Chem.*, 81:252, 1972.
- [81] H.R. Corti, R. Crovetto, and R. Fernandez Prini. *J.Sol.Chem.*, 8:897, 1979.
- [82] L. Barta and D.J. Bradley. *J.Sol.Chem.*, 12:631, 1983.
- [83] J.M. Wright, W.T. Lindsay, and T.R. Druga. *Report WAPD-TM-204*.
- [84] N. Bjerrum. *Dan.Vidensk.Selsk.Math.Fys.Medd.*, 7:1, 1926.
- [85] S. Kerschbaum. Tesis, Universidad de Karlsruhe, 1988.
- [86] J.P. Hershey, R. Damesceno, and F.J. Millero. *J.Solution Chem.*, 13:825, 1984.
- [87] D.J. Bradley and K.S. Pitzer. *J.Phys.Chem.*, 83:1599, 1979.



# Apéndice A

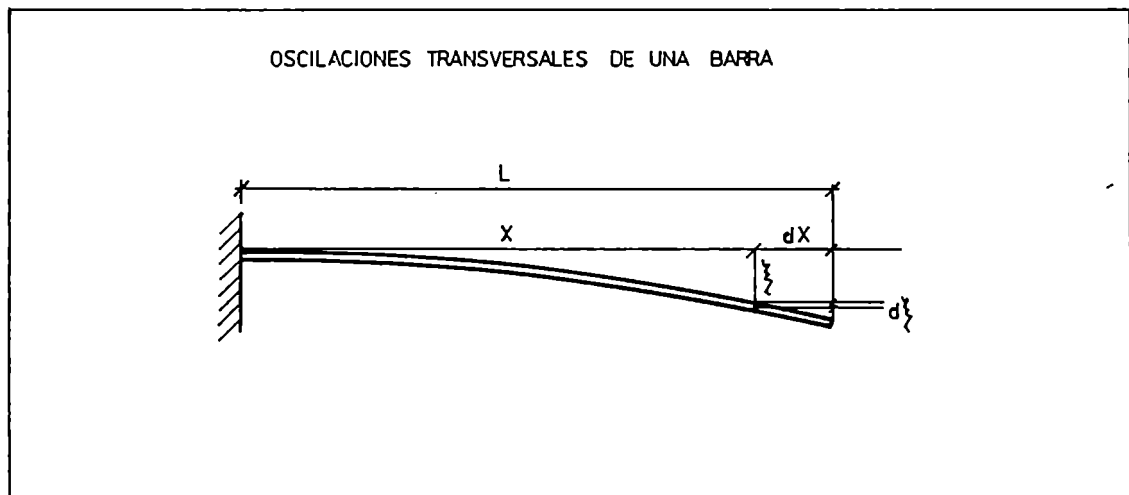
## Ecuación del tubo vibrante

La base teórica que justifica la relación entre masa y periodo de resonancia del tubo vibrante se desarrolla a partir del análisis de las oscilaciones transversales de una barra rígida uniforme, fija en un extremo y libre en el otro.

Suponiendo una barra de sección mucho menor que su longitud, fija en uno de sus extremos (fig.A.1), pequeños desplazamientos transversales para una dada posición  $x$  de la barra producirán un ángulo  $\theta$  entre la barra y la horizontal cuyo valor es:

$$\theta = \operatorname{tg} \theta = \frac{d\xi}{dx} \quad (\text{A.1})$$

FIGURA A.1



En el caso de esfuerzos de corte, la ley de Hooke indica que  $\theta$  es proporcional a la

tensión transversal aplicada:

$$\sigma_T = G \frac{d\xi}{dx} = \frac{M}{Sx} \quad (\text{A.2})$$

donde M es la cupla que la fuerza F genera en el punto x. Luego:

$$\sigma \frac{d^2\xi}{dx^2} = -\frac{M}{Sx} + \frac{1}{Sx} \frac{dM}{dx} \quad (\text{A.3})$$

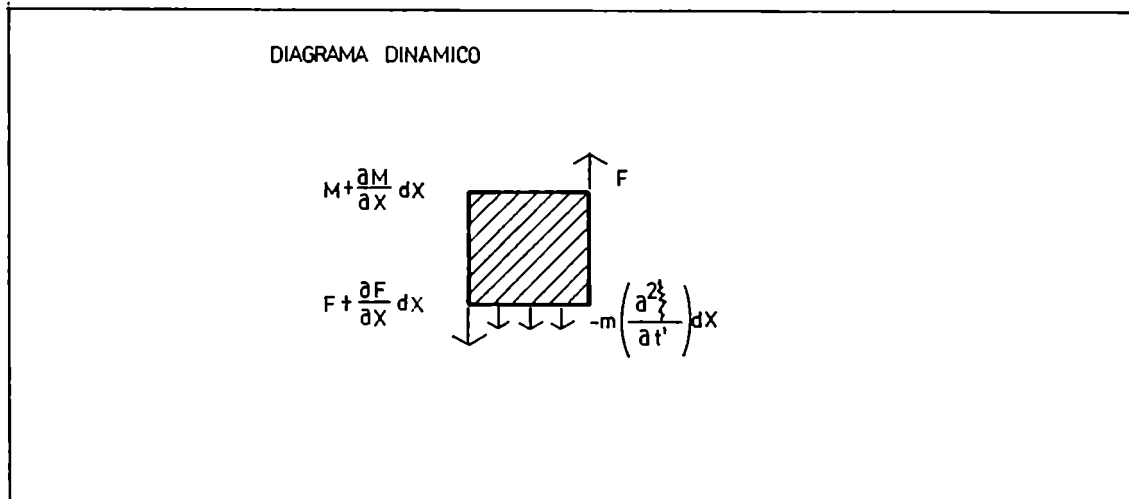
si  $\dot{M}$  no depende de la posición (carga uniforme)

$$M = -GSx^2 \frac{d^2\xi}{dx^2} = -EI \frac{d^2\xi}{dx^2} \quad (\text{A.4})$$

donde I es el momento de inercia de la masa de la barra en posición x y E es el módulo de elasticidad.

El diagrama dinámico de un elemento de volumen de la barra sería (ver fig.A.2)

FIGURA A.2



Dado que:

$$F_x = \frac{\partial M}{\partial x} \quad (\text{A.5})$$

y

$$F - \left(F + \frac{dF}{dx} dx\right) = -m \frac{d^2 \xi}{dt^2} dx \quad (\text{A.6})$$

Entonces:

$$-\frac{dF}{dx} = -\frac{\partial^2 M}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 (EI \frac{\partial^2 \xi}{dx^2})}{\partial x^2} \quad (\text{A.7})$$

Luego:

$$\frac{\partial^2 (EI \frac{\partial^2 \xi}{dx^2})}{\partial x^2} = -m^2 \frac{\partial^2 \xi}{dt^2} \quad (\text{A.8})$$

En el caso en que E, I y m son constantes en x, y suponiendo:

$$\xi(x, t) = \xi(x) \exp(i\omega t) \quad (\text{A.9})$$

queda:

$$\frac{\partial^4 \xi}{\partial x^4} - k^4 \xi = 0 \quad (\text{A.10})$$

donde  $k^4 = m \omega^2 / SI$ . Además:

$$\left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} - k^2\right) \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + k^2\right) = 0 \quad (\text{A.11})$$

y la solución general será la suma de las soluciones para cada operador por separado:

$$\xi(x) = A \cosh(kx) + B \sinh(kx) + C \cos(kx) + D \sin(kx) \quad (\text{A.12})$$

Al aplicar las condiciones de contorno (extremo fijo), k se cuantizará para cada modo de oscilación que pueda tener la barra, pero será una constante en cada caso, por lo que:

$$m = k\tau^2 \quad (\text{A.13})$$

donde  $\tau$  es el periodo de oscilación.

Teniendo en cuenta que el tubo tiene una masa ligeramente mayor a una distancia  $L$  (posición del centro de masa del sistema) se obtiene para la frecuencia fundamental de vibración:

$$\omega^2 = \omega_o^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{C}{m}\right)^2 \quad (\text{A.14})$$

$$\omega_o^2 = \frac{kf}{m} \quad (\text{A.15})$$

donde  $kf$  es la constante elástica y  $m$  la masa del sistema.

También,  $\omega_o$  es la frecuencia natural (no amortiguada) del sistema,  $C$  es la constante de amortiguamiento y  $C/m$  es  $\omega_o/Q$ , donde  $Q$  es proporcional a la inversa de la dispersión del pico de resonancia.

En el caso ideal  $Q$  es grande y la frecuencia de resonancia es la diferencia de densidad entre un fluido dado y otro de referencia. Si el volumen interior del tubo es constante, está relacionado con la diferencia de masas en ambos casos como:

$$m - \frac{m_o}{v} = \frac{kf}{v}\left(\frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{\omega_o^2}\right) = d - d_o \quad (\text{A.16})$$

o también:

$$d - d_o = k(\tau^2 - \tau_o^2) \quad (\text{A.17})$$

donde

$$k = \frac{kf}{4\pi^2v} \quad (\text{A.18})$$

La constante  $k$  se determina midiendo los periodos de fluidos de densidad conocida.





# Apéndice B

## Termodinámica estadística de electrolitos

### 1 Generalidades

Toda propiedad termodinámica extensiva puede ser descrita en términos de una contribución independiente de la concentración (**Propiedad estándar**), más otra contribución dependiente de la concentración de la solución.

El valor de la primera depende del **estado estándar** elegido para el sistema.

Las propiedades parciales molares se obtienen por derivación de la correspondiente propiedad extensiva. Así, el potencial químico para el ion  $i$  es la energía libre parcial molar:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial m_i} \right)_{T,p,m_{j \neq i}} \quad (\text{B.1})$$

Para describir al electrolito en solución, se deben definir sus propiedades parciales molares medias, en particular:

$$\nu \mu_{\pm} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (\text{B.2})$$

donde la sumatoria se extiende sobre todos los iones positivos y negativos.

$$\nu = \nu_+ + \nu_- \quad (\text{B.3})$$

El potencial químico molar medio toma la forma:

$$\mu_{\pm} = \mu^{\ominus} + \nu RT \ln m + \nu RT \ln \gamma_{\pm} \quad (\text{B.4})$$

Para una sustancia dada,  $\mu^{\ominus}$ , el potencial químico estándar, es solo función de  $p$  y  $T$ . Es el potencial químico de un estado hipotético correspondiente a una solución ideal con  $m=1 \text{ mol kg}^{-1}$ , definido a la presión estándar de 0.1 MPa (una atmósfera). Los otros dos términos son dependientes de la composición de la solución.

La idealidad viene definida simplemente por la condición  $\gamma_{\pm} = 1$ , denominándose a  $\gamma_{\pm}$  coeficiente de actividad iónico medio. El término de exceso,  $\nu RT \ln \gamma_{\pm}$ , mide la magnitud de la desviación respecto del comportamiento ideal.

En este trabajo interesa el volumen parcial molar, que puede obtenerse a partir de la relación:

$$V_i = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,m} \quad (\text{B.5})$$

con lo cual:

$$V_i = V_i^{\circ} + \nu_i RT \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial p} \quad (\text{B.6})$$

Las propiedades de exceso se definen como la diferencia entre los valores que adoptan las propiedades reales del sistema y las que tendría una solución ideal a esa misma  $T$ ,  $p$  y  $m$ . Para volumen parcial molar en exceso:

$$V_{i,ex} = V_i - V_i^{\circ} = \nu_i RT \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial p} \quad (\text{B.7})$$

## 2 Funciones de correlación

Todo tratamiento termodinámico estadístico moderno de soluciones iónicas se basa en la **función de distribución radial de pares**,  $g_{ij}(r)$ .

Para especies cuyo potencial de interacción tiene simetría esférica,  $g_{ij}$  es proporcional a la densidad de probabilidad de encontrar esos iones separados por una distancia  $r$  ( $r=|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|$ ).

En el caso de los líquidos se observa que la correlación es de corto alcance, no más de tres diámetros moleculares. Esta es una característica esencial de estos fluidos, la que los distingue de los gases y los sólidos. Se restringen las interacciones a pocas partículas simultáneas, generando expansiones del tipo del virial.

Se define el **potencial de fuerza media**,  $w_{ij}(r)$ , como:

$$g_{ij}(r) = \exp\left(\frac{-w_{ij}}{kT}\right) \quad (\text{B.8})$$

El potencial de fuerza media incluye todas las interacciones, electrostáticas y repulsivas. Representa al potencial interiónico promediado sobre todas las moléculas de solvente. Conocida la función de correlación de pares, es posible calcular todas las demás propiedades termodinámicas mediante alguna de las siguientes expresiones:

- Energía interna en exceso:

$$\Delta E = \frac{2\pi e^2}{\epsilon} \sum_{ij} \rho_i \rho_j \int_0^\infty z_i z_j r g_{ij}(r) dr \quad (\text{B.9})$$

- Ecuación de presión:

$$P = kT \sum_i \rho_i - \frac{1}{6} \sum_{ij} \rho_i \rho_j \int_0^\infty r \frac{dU_{ij}(r)}{dr} g_{ij}(r) dr \quad (\text{B.10})$$

donde  $U_{ij}(r)$  es el potencial de interacción de pares.

Como habitualmente no es posible obtener una expresión exacta para  $g_{ij}(r)$ , ambas ecuaciones no son mutuamente consistentes. (i.e. en virtud de las aproximaciones realizadas a  $g_{ij}(r)$  no se obtienen los mismos resultados para las propiedades termodinámicas, obtenidas a partir de una u otra ecuación).

Se define a la **función de correlación total** como:

$$h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1 \quad (\text{B.11})$$

Una solución de electrolitos conteniendo a especies iónicas, es descrita por la **ecuación de Ornstein y Zernicke (OZ)**:

$$h_{ij}(r) = c_{ij}(r) + \sum_k \rho_k \int c_{ik}(r_{ik}) h_{jk}(r_{jk}) dr_k \quad (\text{B.12})$$

Donde la integral es evaluada sobre todo el espacio. Las funciones  $h_{ij}(r)$  y  $c_{ij}(r)$  describen la distribución de una especie iónica  $i$ , localizada en  $r_i$ , y una especie  $j$  localizada en  $r_j$  que interactúan entre sí.

La función  $c_{ij}(r)$  se llama **función de correlación directa**, y viene definida por la ecuación de OZ, cuyo último término a la derecha representa la interacción de  $i$  con  $j$  a través de terceras partículas.

Dicha ecuación no resuelve el problema de hallar  $g_{ij}$ , simplemente lo plantea correctamente dividiendo la contribución a la correlación en una parte directa y otra indirecta.

### 3 Teoría de soluciones de Kirkwood y Buff (KB)

La teoría de fluctuaciones desarrollada por Kirkwood y Buff [1] para soluciones permite obtener expresiones para las propiedades termodinámicas de las mismas, tales como

volumen parcial molar y compresibilidad en términos de integrales de las funciones de distribución radiales para los diversos pares de especies presentes en solución.

En un sistema abierto de volumen V, las fluctuaciones de composición están relacionadas a la variación del potencial químico con la composición:

$$\langle N_i N_j \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle = \frac{|A|_{ij}}{|A|} \quad (\text{B.13})$$

donde  $|A|_{ij}$  es el cofactor del determinante  $|A|$  de la matriz de elementos:

$$A_{ij} = \beta \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)_{T, V, N_k} \quad (\text{B.14})$$

Las fluctuaciones de composición pueden a su vez expresarse en términos de las integrales de la función de distribución radial:

$$G_{ij} = 4\pi \int h_{ij}(r) r^2 dr = V \frac{\langle N_i N_j \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle}{\langle N_i \rangle \langle N_j \rangle} - \frac{\delta_{ij}}{c_i} \quad (\text{B.15})$$

donde  $h_{ij} = g_{ij} - 1$ ,  $N_i$  es el promedio (en el macrocanónico) del número de moléculas  $N_i$  para la especie  $i$  y  $\delta_{ij}$  es la delta de Kronecker.

A partir de las ecuaciones anteriores es posible eliminar las fluctuaciones de composición:

$$\beta \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)_{T, V, N_k} = \frac{|B|_{ij}}{V |B|} \quad (\text{B.16})$$

donde  $|B|_{ij}$  es el cofactor del determinante  $|B|$  de la matriz de elementos:

$$B_{ij} = \rho_i \delta_{ij} + \rho_i \rho_j G_{ij} \quad (\text{B.17})$$

Las expresiones que resultan para el volumen parcial molar y la compresibilidad son las siguientes:

$$V_i = \frac{\sum_j \rho_j |B|_{ij}}{\sum_{ij} \rho_i \rho_j |B|_{ij}} \quad (\text{B.18})$$

y

$$kT\kappa_T = \frac{|B|}{\sum_{ij} \rho_i \rho_j |B|_{ij}} \quad (\text{B.19})$$

En el caso de electrolitos debe cumplirse la condición de electroneutralidad:

$$G_{+-} = G_{++} + \frac{1}{\rho_+} = G_{--} + \frac{1}{\rho_-} \quad (\text{B.20})$$

y si el solvente (1) se trata a nivel molecular (modelo no-primitivo):

$$G_{+1} = G_{-1} \quad (\text{B.21})$$

Kusalik y Patey [2] han señalado que estas condiciones llevan a indeterminaciones en las expresiones de KB y derivaron expresiones para  $V_i$  y  $\kappa_T$  utilizando un formalismo que permite tomar el límite de carga neutra en forma analítica.

Para el volumen parcial molar del soluto obtienen:

$$V_2 = \nu_+ V_+ + \nu_- V_- = \frac{1 + \rho_1(G_{11} - G_{+1})}{\rho_2(1 + \rho_1(G_{11} + G_{+-} - 2G_{+1}))} \quad (\text{B.22})$$

y para la compresibilidad:

$$kT\kappa_T = \frac{G_{+-} + \rho_1(G_{+-}G_{11} - G_{+1}^2)}{1 + \rho_1(G_{11} + G_{+-} - 2G_{+1})} \quad (\text{B.23})$$

O'Connell [3] obtuvo expresiones para las propiedades termodinámicas de soluciones utilizando la teoría KB en términos de las integrales  $C_{ij}$  de la función de correlación

directa, que son equivalentes a las anteriores cuando se utiliza la ecuación de OZ para relacionar las funciones de correlación total y directa.

Sin embargo, cuando se utiliza en electrolitos, las integrales  $C_{ij}$  son infinitas para la interacción ion-ion. O'Connell ha resuelto este problema [3,4] expresando las propiedades de la solución en términos de las integrales de las funciones de correlación directa de corto alcance (no divergente), definidas por:

$$C_{ij}^{\circ} = 4\pi\rho \int \left( c_{ij}(r) - \frac{z_i z_j e^2}{kTr} \right) r^2 dr \quad (\text{B.24})$$

Para una solución compuesta por un solvente (1) y una sal (2) resultan las siguientes expresiones:

$$\frac{1}{\rho kT \kappa_T} = x_{01}^2 (1 - C_{11}^{\circ}) + 2\nu x_{01} x_{02} (1 - C_{12}^{\circ}) + \nu^2 x_{02}^2 (1 - C_{22}^{\circ}) \quad (\text{B.25})$$

$$\frac{1}{\rho kT \kappa_T} \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial x_{02}} \right)_{T,p} = \nu x_{01}^2 [(1 - C_{11}^{\circ})(1 - C_{22}^{\circ}) - (1 - C_{12}^{\circ})^2] \quad (\text{B.26})$$

$$\frac{V_2}{kT \kappa_T} = \nu [x_{01} (1 - C_{12}^{\circ}) + \nu x_{02} (1 - C_{22}^{\circ})] \quad (\text{B.27})$$

donde  $\nu = \nu_+ + \nu_-$  es el coeficiente estequiométrico de la sal y las composiciones se expresan en fracciones molares de componentes respecto del número total de especies (ej:  $x_{02} = N_2 / (N_1 + N_+ + N_-)$ ).

Además:

$$\nu C_{12}^{\circ} = \nu_+ C_{1+}^{\circ} + \nu_- C_{1-}^{\circ} \quad (\text{B.28})$$

$$\nu C_{22}^{\circ} = \nu_+^2 C_{++}^{\circ} + 2\nu_+ \nu_- C_{+-}^{\circ} + \nu_-^2 C_{--}^{\circ} \quad (\text{B.29})$$



La teoría KB permite entonces obtener expresiones exactas para las propiedades termodinámicas de soluciones de electrolitos en términos de las integrales  $G_{ij}$  o  $C_{ij}^{\circ}$ , pero para obtener estas es necesario realizar distintos tipos de aproximaciones (AEM, CHR, etc).

## 4 Aproximación esférica media

### 4.1 Propiedades termodinámicas en exceso

Las propiedades termodinámicas de una mezcla arbitraria de esferas cargadas en un medio continuo (modelo primitivo) tiene solución analítica [5] en la aproximación esférica media (AEM) propuesta por Waisman y Lebowitz [6].

Al igual que en la aproximación de Debye-Huckel, la solución se reduce a encontrar un parámetro de apantallamiento,  $\Gamma$ , cuya expresión es:

$$4\Gamma^2 = \alpha^2 \sum_i^s \frac{\rho_i a_i^2}{b_i} \quad (\text{B.30})$$

donde:

$$\alpha^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} \quad (\text{B.31})$$

$$a_i = z_i - \frac{\pi}{2\Delta} P_n \sigma_i^2 \quad (\text{B.32})$$

$$b_i = 1 + \sigma_i \Gamma \quad (\text{B.33})$$

$$P_n = \frac{1}{\Omega} \sum_i^s \frac{\rho_i \sigma_i z_i}{b_i} \quad (\text{B.34})$$

$$\Omega = 1 + \frac{\pi}{2\Delta} \sum_i^s \frac{\rho_i \sigma_i^3}{b_i} \quad (\text{B.35})$$

$$\Delta = 1 - \frac{\pi}{6} \sum_i^s \rho_i \sigma_i^3 \quad (\text{B.36})$$

Las sumatorias son sobre las  $s$  especies iónicas que componen el sistemas con concentración (en partículas por unidad de volumen)  $\rho_i$  y diámetro  $\sigma_i$ .

Las propiedades termodinámicas de exceso vienen dadas por las siguientes expresiones:

$$\beta \Delta E = -\frac{\alpha^2}{4\pi} \left( \Gamma \rho_2 \sum_i^s \frac{\nu_i z_i^2}{b_i} + \frac{\pi}{2\Delta} \Omega P_n^2 \right) \quad (\text{B.37})$$

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{1}{\nu \rho_2} \left( \beta \Delta E - \frac{\alpha^2}{8\Delta^2} P_n^2 \right) = -\frac{\alpha^2 \Gamma}{4\pi \nu} \sum_i^s \frac{\nu_i z_i^2}{b_i} - \frac{\alpha^2}{8\nu \rho_2} \left( \frac{P_n^2 \Omega}{\Delta} + \frac{P_n^2}{\Delta^2} \right) \quad (\text{B.38})$$

Algunas relaciones útiles para el desarrollo de la teoría involucran a las derivadas respecto de la concentración iónica de los parámetros de la AEM. Estas expresiones se resumen a continuación:

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \rho_2} = \frac{\Delta - 1}{\rho_2} \quad (\text{B.39})$$

$$\frac{\partial (P_n \Omega)}{\partial \rho_2} = \frac{P_n \Omega}{\rho_2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \rho_2} \sum_i^s \frac{\rho_i z_i \sigma_i^2}{b_i^2} \quad (\text{B.40})$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \rho_2} = \frac{(\Omega - 1)}{\Delta \rho_2} - \frac{\pi \rho_2}{2\Delta} \frac{\partial \Gamma}{\partial \rho_2} \sum_i^s \frac{\nu_i \sigma_i^4}{b_i^2} \quad (\text{B.41})$$

$$\frac{\partial P_n}{\partial \rho_2} = \frac{P_n}{\rho_2} - \frac{P_n}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial \rho_2} - \frac{\rho_2}{\Omega} \frac{\partial \Gamma}{\partial \rho_2} \sum_i^s \frac{\nu_i z_i \sigma_i^2}{b_i^2} \quad (\text{B.42})$$

En estas expresiones aparece la derivada del parámetro de apantallamiento respecto de la concentración. A partir de la ecuación (1):

$$8\Gamma \frac{\partial \Gamma}{\partial \rho_2} = \frac{4\Gamma^2}{\rho_2} - 2\alpha^2 \rho_2 \sum_i \frac{\nu_i a_i}{b_i} \left( \frac{\pi \sigma_i^2}{2b_i} \frac{\partial (P_n/\Delta)}{\partial \rho_2} + \frac{a_i \sigma_i}{b_i^2} \frac{\partial \Gamma}{\partial \rho_2} \right)$$

Utilizando las expresiones anteriores se obtiene:

$$8\Gamma \frac{\partial \Gamma}{\partial \rho_2} = \frac{4\Gamma^2}{\rho_2} - \frac{\pi \alpha^2 P_n}{\Omega \Delta^2} \sum_i \frac{\nu_i a_i \sigma_i^2}{b_i^2} - 2\alpha^2 \rho_2 \frac{\partial \Gamma}{\partial \rho_2} \left( \sum_i \frac{\nu_i a_i}{b_i} \left( \frac{\pi^2 P_n \rho_2 \sigma_i^2}{4b_i \Delta^2 \Omega} \sum_i \frac{\nu_i \sigma_i^4}{b_i^2} - \frac{\pi \rho_2 \sigma_i^2}{2b_i \Delta \Omega} \sum_i \frac{\nu_i z_i \sigma_i^2}{b_i^2} + \frac{a_i \sigma_i}{b_i^2} \right) \right)$$

Reordenando y definiendo las funciones:

$$\Phi = \frac{4\Gamma^2}{\rho_2} - \frac{\pi \alpha^2 P_n}{\Delta^2 \Omega} \sum_i \frac{\nu_i a_i \sigma_i^2}{b_i^2} \quad (\text{B.43})$$

$$\Psi = 8\Gamma + 2\alpha^2 \sum_i \frac{\rho_i \sigma_i a_i^2}{b_i^3} - \frac{\pi \alpha^2}{\Delta \Omega} \left( \sum_i \frac{\rho_i a_i \sigma_i^2}{b_i^2} \right)^2 \quad (\text{B.44})$$

resulta:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \rho_2} = \frac{\Phi}{\Psi} \quad (\text{B.45})$$

Ahora es posible calcular la derivada del coeficiente de actividad medio respecto de la concentración. A partir de la ecuación (B.38):

$$\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial \rho_2} = -\frac{\alpha^2}{4\pi \nu} \frac{\partial \Gamma}{\partial \rho_2} \sum_i \frac{\nu_i z_i^2}{b_i^2} + \frac{\alpha^2 P_n^2}{8\nu \Delta \rho_2^2} \left( \Omega + \frac{1}{\Delta} \right) - \frac{\alpha^2}{8\nu \rho_2} \left( \frac{P_n}{\Delta} \frac{\partial (P_n \Omega)}{\partial \rho_2} - \left( \frac{P_n^2 \Omega}{\Delta^2} + \frac{2P_n^2}{\Delta^3} \right) \frac{\partial \Delta}{\partial \rho_2} + \left( \frac{P_n \Omega}{\Delta} + \frac{2P_n}{\Delta^2} \right) \frac{\partial P_n}{\partial \rho_2} \right)$$

El término entre paréntesis en la última ecuación puede desarrollarse y resulta ser igual a:

$$P_n^2 \left( \frac{\Omega}{\Delta \rho_2} + \frac{1}{\Delta^2 \rho_2} + \frac{2}{\Delta^3 \Omega \rho_2} \right) - \frac{\partial \Gamma}{\partial \rho_2} \left( \frac{2P_n}{\Delta} \left( 1 + \frac{1}{\Delta \Omega} \right) \sum_i \frac{\rho_i z_i \sigma_i^2}{b_i^2} - \frac{\pi P_n^2}{2\Delta^2 \Omega} \left( \Omega + \frac{2}{\Delta} \right) \sum_i \frac{\rho_i \sigma_i^4}{b_i^2} \right)$$

Reemplazando en la ecuación anterior y utilizando las ecuaciones B.39 a B.42 , resulta:

$$\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial \rho_2} = -\frac{\alpha^2 P_n^2}{4\nu \rho_2^2 \Delta^3 \Omega} - \frac{\Phi^2}{4\pi\nu\Psi} \quad (\text{B.46})$$

El volumen parcial molar en exceso del electrolito es:

$$V_2^{ex} = V_2 - V_2^{\infty} = \nu kT \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial P} \right)_{T, x_1, x_2} \quad (\text{B.47})$$

en donde:

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial p} \right)_{T, x_1, x_2} = \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial p} \right)_{T, \rho_2} + \left( \frac{\partial \rho_2}{\partial p} \right)_{T, x_1, x_2} \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial \rho_2} \right)_{T, p} \quad (\text{B.48})$$

Dado que:

$$\left( \frac{\partial \rho_2}{\partial p} \right)_{T, x_1, x_2} = \rho_2 \kappa_T \quad (\text{B.49})$$

y:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\alpha^3 f(\rho_2) \quad (\text{B.50})$$

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial p} \right)_{T, \rho_2} = \frac{\ln \gamma_{\pm}}{\alpha^3} \left( \frac{\partial \alpha^3}{\partial p} \right)_{T, \rho_2} = -\frac{3 \ln \gamma_{\pm}}{2} \left( \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial p} \right)_{T, \rho_2} \quad (\text{B.51})$$

resulta finalmente:

$$V_2^{ex} = -\frac{3}{2}\nu kT \ln \gamma_{\pm} \left( \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial p} \right)_{T, \rho_2} - kT \kappa_T \left( \frac{\alpha^2 P_n^2}{4\rho_2 \Delta^3 \Omega} + \frac{\rho_2 \Phi^2}{4\pi \Psi} \right) \quad (\text{B.52})$$

Donde el primer término es el que domina en la región diluída y la pendiente límite del volumen parcial molar en la AEM coincide con la pendiente límite en la aproximación de Debye-Huckel.

## 4.2 Integrales de las funciones de correlación directas

Las integrales de las funciones de correlación directas pueden relacionarse en forma simple con las cantidades calculadas anteriormente y que pueden ser obtenidas experimentalmente. Perry *et al* [4] han deducido las siguientes expresiones para las integrales de las funciones de correlación directa solvente-solvente, solvente-electrolito y electrolito-electrolito, respectivamente:

$$1 - C_{11}^o = \frac{\rho V_1^2}{kT \kappa_T} + \frac{\nu x_2^2}{x_1^2} \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial x_2} \quad (\text{B.53})$$

$$1 - C_{12}^o = \frac{\rho V_1 V_2}{\nu kT \kappa_T} + \frac{x_2}{x_1} \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial x_2} \quad (\text{B.54})$$

$$1 - C_{22}^o = \frac{\rho V_2^2}{\nu^2 kT \kappa_T} + \frac{1}{\nu} \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial x_2} \quad (\text{B.55})$$

donde  $\rho$  es la densidad de especies:

$$\rho = \frac{n_1 + \nu n_2}{V} = \frac{1}{V} \quad (\text{B.56})$$

y  $V_1$  es el volumen parcial molar del solvente:

$$V_1 = \frac{V}{x_1} \left( 1 - x_2 \frac{V_2}{V} \right) \quad (\text{B.57})$$

Por otra parte,

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1} = \rho \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial \rho_2} \right)_{T,P,x_1} \quad (\text{B.58})$$

A partir de las ecuaciones B.17 y B.23 es posible entonces obtener las integrales  $C_{ij}^{\circ}$ .

## 5 Mezclas de esferas rígidas

### 5.1 Propiedades termodinámicas en exceso

La solución exacta de la ecuación generalizada de Percus-Yevick para una mezcla de esferas rígidas fue hallada por Lebowitz [7]. Las funciones de correlación  $g_{ij}(r)$  y  $c_{ij}(r)$  tienen expresiones simples en función de las densidades y diámetros de las especies y a partir de ellas pueden obtenerse las propiedades termodinámicas utilizando la ecuación de compresibilidad o la ecuación del virial.

Estos dos caminos dan resultados diferentes para las propiedades calculadas debido a las diferentes aproximaciones que implican, pero es la ecuación de compresibilidad la que da resultados más parecidos a los obtenidos por dinámica molecular. En forma empírica, Mansoori et al [8] propusieron una expresión para la presión de una mezcla de esferas rígidas:

$$p = \frac{1}{3}(2p^c + p^v) \quad (\text{B.59})$$

donde los supraíndices indican la propiedad calculada con la ecuación de compresibilidad (c) o virial (v). Las propiedades termodinámicas de mezclas calculadas con esta

expresión coinciden muy bien con los resultados de simulación.

Aceptando que la ecuación de estado anterior es la mejor para mezclas de esferas rígidas, el cálculo de las integrales  $C_{ij}$  debe hacerse en forma indirecta ya que no conocemos las funciones  $c_{ij}(r)$  correspondientes.

La presión de la mezcla de esferas rígidas es:

$$\frac{\pi p}{6 kT} = \frac{\xi_0}{1 - \xi_3} + \frac{3\xi_1\xi_2}{(1 - \xi_3)^2} + \frac{3\xi_2^3 - \xi_2^3\xi_3}{(1 - \xi_3)^3} \quad (\text{B.60})$$

donde

$$\xi_k = \frac{\pi}{6} \sum_i \rho_i \sigma_i^k$$

siendo  $\rho_i$  y  $\sigma_i$  la densidad y diámetro de la especie  $i$ .

La energía libre de Helmholtz puede obtenerse ahora por integración y de allí los potenciales químicos:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_i^{\epsilon x}}{kT} &= \frac{\pi \sigma_i^3 p}{6kT} - \ln(1 - \xi_3) + \frac{3\xi_2\sigma_i + 3\xi_1\sigma_i^2}{1 - \xi_3} + \frac{9\xi_2^2\sigma_i^2}{2(1 - \xi_3)^2} \\ &+ 3 \left( \frac{\xi_2\sigma_i}{\xi_3} \right)^2 \left( \ln(1 - \xi_3) + \frac{\xi_3}{1 - \xi_3} - \frac{\xi_3^2}{2(1 - \xi_3)} \right) - \left( \frac{\xi_2\sigma_i}{\xi_3} \right)^3 \left( 2 \ln(1 - \xi_3) + \frac{\xi_3(2 - \xi_3)}{1 - \xi_3} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.61})$$

A partir de la relación termodinámica:

$$\frac{V_i}{\kappa_T} = \left( \frac{\partial p}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_j=i} \quad (\text{B.62})$$

se obtiene la expresión para el volumen parcial molar:

$$\frac{\beta V_i}{\kappa_T} = \frac{1}{1 - \xi_3} + \frac{\sigma_i(\xi_0\sigma_i^2 + 3\xi_1\sigma_i + 3\xi_2)}{(1 - \xi_3)^2} + \frac{\xi_2\sigma_i^2(6\xi_1\sigma_i + 9\xi_2 - \xi_2^2\sigma_i - 3\xi_2\xi_3)}{(1 - x_{i3})^3} + \frac{\xi_2^3\sigma_i^3(9 - 3\xi_3)}{(1 - \xi_3)^4} \quad (\text{B.63})$$

En el límite de dilución infinita:

$$\frac{\beta V_i^o}{\kappa_T^o} = \frac{1}{1 - \xi_3^o} + \frac{\xi_3^o(d^3 + 3d^2 + 3d)}{(1 - \xi_3)^2} + \frac{\xi_3^{o2}(6d^3 + 9d^2 - \xi_3^o d^3 - 3\xi_3^o d^2)}{(1 - x_{i3})^3} + \frac{\xi_3^{o3}d^3(9 - 3\xi_3)}{(1 - \xi_3^o)} \quad (\text{B.64})$$

donde  $d = \sigma_i / \sigma_1$ .

## 5.2 Integrales de las funciones de correlación

A partir de la relación de Ornstein-Zernike generalizada al caso de varios componentes se obtiene [7]:

$$\rho_i \int c_{ij}(r) dr = \delta_{ij} - \beta \rho_i \frac{\partial \mu_i}{\partial \rho_j} = \beta \rho_i \frac{\partial \mu_i^{ex}}{\partial \rho_j} \quad (\text{B.65})$$

La integral de la función de correlación directa ha sido obtenida siguiendo este procedimiento por Perry et al [4], pero dado que la expresión final tiene varios errores, daremos aquí el resultado correcto:

$$\begin{aligned} -\frac{C_{ij}^{hs}}{\xi_o} &= \frac{(\sigma_i + \sigma_j)^3}{1 - \xi_3} + \frac{\xi_o(\sigma_i\sigma_j)^3 + 3\xi_1(\sigma_i\sigma_j)^2(\sigma_i + \sigma_j) + 3\xi_2\sigma_i\sigma_j((\sigma_i + \sigma_j)^2 + \sigma_i\sigma_j)}{(1 - \xi_3)^2} \\ &+ \frac{3(\sigma_i\sigma_j\xi_2)^3(3 - \xi_3)}{(1 - \xi_3)^4} + \frac{6\xi_2(\sigma_i\sigma_j)^2(\xi_3 - (\sigma_i + \sigma_j)\xi_2 + \sigma_i\sigma_j\xi_2^2\xi_3^{-1}) \ln(1 - \xi_3)}{\xi_3^3} + \frac{\xi_2(\sigma_i\sigma_j)^2}{(1 - \xi_3)^3} \end{aligned}$$



$$\left( 6\sigma_i\sigma_j\xi_1 + \frac{6 + \xi_3(9\xi_3 - 15)}{\xi_3} - \frac{(\sigma_i + \sigma_j)\xi_2(6 + \xi_3(3\xi_3 - 15))}{\xi_3^2} + \frac{\sigma_i\sigma_j\xi_2^2(6 + \xi_3(\xi_3(11 - 3\xi_3) - 15))}{\xi_3^3} \right) \quad (\text{B.66})$$

En el límite de dilución infinita del electrolito:

$$\lim \xi_k = \xi_k^o = \frac{\pi}{6} \rho_1 \sigma_1^k \quad (\text{B.67})$$

y los valores para los límites a dilución infinita de sal para las integrales de las funciones de distribución solvente-solvente y solvente-ion resultan:

$$C_{11}^{hso} = \frac{\xi_3^o(2\xi_3^o - 8)}{(1 - \xi_3^o)^4} \quad (\text{B.68})$$

$$\begin{aligned} -C_{1i}^{hso} &= \frac{\xi_3^o}{1 - \xi_3^o} + \frac{3\xi_2^o\sigma_i}{(1 - \xi_3^o)^2} + \frac{\xi_1^{o2}\sigma_i^2}{(1 - \xi_3^o)^3} (3 + 6\xi_3^o - 3\xi_3^{o2}) \\ &+ \frac{\xi_0^o\sigma_i^3}{(1 - \xi_3^o)^4} (1 + 4\xi_3^o + 3\xi_3^{o2} - 2\xi_3^{o3}) \end{aligned} \quad (\text{B.69})$$

## 6 Conversión de las funciones termodinámicas de exceso del sistema Lewis-Randall al McMillan-Mayer

La determinación experimental de propiedades termodinámicas se realiza habitualmente en condiciones de T,p y m constantes. Las funciones termodinámicas de exceso se derivan en este caso de la energía libre en exceso de Gibbs por kilogramo de solvente ( $G^{ex}$ ) y se las denomina funciones de Lewis -Randall (LR) o funciones prácticas.

En cambio, cuando se realizan cálculos mecano-estadísticos para soluciones, se utiliza la teoría de McMillan-Mayer [9] donde la solución se supone en equilibrio osmótico con el solvente puro a la presión  $p$ . Así, la presión sobre la solución es  $p + \Pi$ , donde  $\Pi$  es la presión osmótica de la solución conteniendo solutos de densidad  $\rho_i = N_i/V$  a temperatura  $T$

Es decir que el conjunto de variables independientes utilizadas en el sistema McMillan-Mayer (MM) es  $c, T, p + \Pi$ , y la función principal es la energía libre en exceso de Helmholtz por unidad de volumen ( $A^{ex}$ ).

Friedman [10] ha dado las expresiones generales que permiten convertir funciones en exceso de un sistema a otro:

$$\frac{A^{ex}(c, T, p + \Pi)}{cRT} = \frac{G^{ex}(m, T, p)}{mRT} + Q(m, T, p) \quad (\text{B.70})$$

donde:

$$Q(m, T, p) = \ln \frac{V(m, T, p + \Pi)}{V(0, T, p)} + \frac{1}{mRT} \int_p^{p+\Pi} V(m, T, p') dp' - \frac{\Pi V(m, T, p + \Pi)}{mRT} \quad (\text{B.71})$$

En el caso particular de los volúmenes en exceso, es posible relacionar el volumen en exceso MM por unidad de volumen de solución:

$$V_{MM}^{ex} = \left( \frac{\partial A^{ex}}{\partial p} \right)_{MM} \quad (\text{B.72})$$

con el volumen en exceso LR por kilogramo de solvente:

$$V_{LR}^{ex} = \left( \frac{\partial G^{ex}}{\partial p} \right)_{LR} \quad (\text{B.73})$$

a través de la ecuación [11]:

$$\frac{V_{MM}^{ex}}{c} = \frac{V_{LR}^{ex}}{m} + RT \left( \frac{\partial Q}{\partial p} - \frac{(1 - \phi_{LR} - mQ_{\pm})}{V_1^*} \frac{\partial V^*}{\partial p} \right) \quad (B.74)$$

donde  $V^*$  se refiere a los volúmenes a la presión  $p + \Pi$ ,  $Q_{\pm} = \partial Q / \partial m$  y  $\phi_{LR}$  es el coeficiente osmótico práctico de la solución.

Todas estas cantidades pueden ser calculadas a partir de los datos tabulados para las propiedades volumétricas del solvente y la solución.

Friedman ha dado la siguiente expresión aproximada derivada de la ecuación anterior y que es válida cerca de temperatura ambiente:

$$\frac{V_{MM}^{ex}}{c} = \frac{V_{LR}^{ex}}{m} + RT \kappa (1 - \phi_{MM} \frac{\kappa}{\kappa_1}) \quad (B.75)$$

Para convertir datos de volúmenes molares aparentes de un sistema a otro se utilizan las relaciones:

$$\frac{V_{MM}^{ex}}{c} = \phi_v^{MM} - V_2^{\circ}(T, p) \quad (B.76)$$

y

$$\frac{V_{LR}^{ex}}{m} = \phi_v^{LR} - V_2^{\circ}(T, p) \quad (B.77)$$

donde  $V_2^{\circ}$  es el volumen parcial molar del electrolito a dilución infinita.

Finalmente, para convertir volúmenes parciales molares se utilizan las relaciones:

$$\phi_v^{LR} = V_2^{LR} + \frac{1}{m} (V_1(p) - V_1^{\circ}(p)) \quad (B.78)$$

y

$$\phi_v^{MM} = V_2^{MM} + \frac{1}{m} (V_1(p + \Pi) - V_1^{\circ}(p + \Pi)) \quad (B.79)$$

donde  $V_1$  y  $V_1^0$  son los volúmenes parciales específicos del solvente en la solución y puro respectivamente.

Dado que:

$$\frac{\partial Q}{\partial p} = -\kappa_s(m, T, p + \Pi)(1 - \phi_{MM}) + \kappa_1^0(T, p) + \frac{V(m, T, p + \Pi) - V(m, T, p)}{2mRT} \quad (\text{B.80})$$

y

$$\frac{(1 - \phi_{LR} - mQ_{\pm})}{V_1^*} \frac{\partial V^*}{\partial p} = -(1 - \phi_{MM})\kappa_s \quad (\text{B.81})$$

resulta la expresión final:

$$V_2^{LR} - V_2^{MM} = \frac{V(m, T, p + \Pi) - V(m, T, p)}{2mRT} + \kappa_1^0 \quad (\text{B.82})$$

Para soluciones de NaCl hay suficiente información experimental [12] como para calcular la corrección por cambio de sistema sin ninguna aproximación. Al contrario de lo que sucede en el caso de la corrección al coeficiente osmótico [13], donde al aumentar la temperatura la corrección no aumenta, la corrección al volumen parcial molar se vuelve muy importante en la zona concentrada y a altas temperaturas como se aprecia en la Figura B.1

En la misma figura se representa con líneas de trazo la corrección aproximada propuesta por Friedman. Puede verse que esta aproximación es solo válida a 25°C y en la región diluida. A temperaturas mayores la expresión aproximada tiende a exagerar la corrección (que siempre es negativa) aunque hay compensación a altas concentraciones, donde la expresión aproximada da valores menores para la corrección.

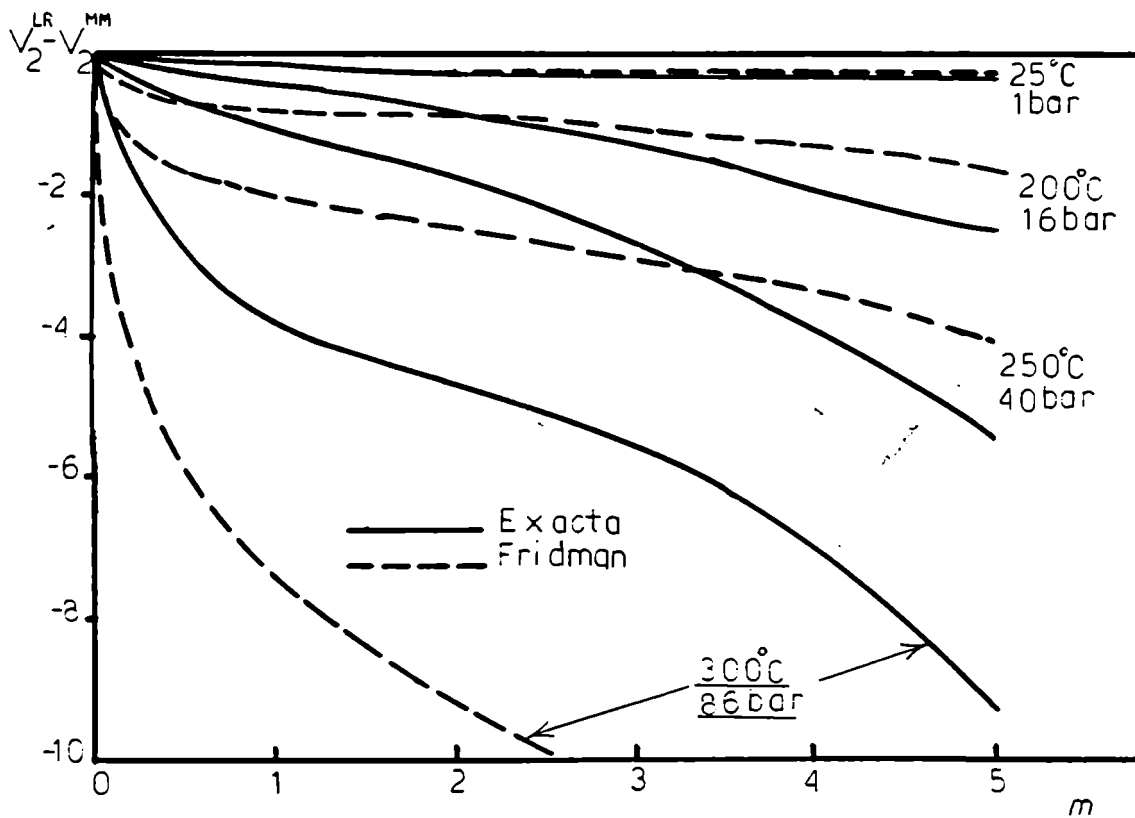


Figura B.1: Corrección por cambio de sistema de referencia para el volumen parcial molar de NaCl en soluciones acuosas

# Bibliografía

- [1] J.G. Kirkwood and F.P. Buff. *J.Chem.Phys.*, 19:774, 1951.
- [2] P.G. Kusalik and G.N. Patey. *J.Chem.Phys.*, 86:5110, 1987.
- [3] J.P. O'Connell and A.E. DeGance. *J.Solution.Chem.*, 4:763, 1975.
- [4] R.L. Perry, H. Cabezas, and J.P. O'Connell. *Mol.Phys.*, 63:189, 1988.
- [5] L. Blum. *Mol.Phys.*, 30:1529, 1975.
- [6] E. Waisman and J.L. Lebowitz. *J.Chem.Phys.*, 56:3086, 1972.
- [7] J.L. Lebowitz. *Phys.Rev.*, 133:895, 1964.
- [8] N.F. Mansoori, N.F. Carnahan, K.E. Starling, and T.W. Leland. *J.Chem.Phys.*, 54:1523, 1971.
- [9] R. McMillan and J.E. Mayer. *J.Chem.Phys.*, 13:276, 1945.
- [10] H.L. Friedman. *J.Solution Chem.*, 1:387, 1972.
- [11] H.L. Friedman. *J.Solution Chem.*, 1:409, 1972.
- [12] P.S.Z. Rogers and K.S. Pitzer. *J.Chem.Phys.Ref.Data*, 11:15, 1981.
- [13] R.J. Fernandez Prini, H.R. Corti, and M.L. Japas. *Cap.3 en High Temperature Aqueous Solution:Thermodynamic Properties*. C.R.C Press.

# Bibliografía

- [1] J.G. Kirkwood and F.P. Buff. *J.Chem.Phys.*, 19:774, 1951.
- [2] P.G. Kusalik and G.N. Patey. *J.Chem.Phys.*, 86:5110, 1987.
- [3] J.P. O'Connell and A.E. DeGance. *J.Solution.Chem.*, 4:763, 1975.
- [4] R.L. Perry, H. Cabezas, and J.P. O'Connell. *Mol.Phys.*, 63:189, 1988.
- [5] L. Blum. *Mol.Phys.*, 30:1529, 1975.
- [6] E. Waisman and J.L. Lebowitz. *J.Chem.Phys.*, 56:3086, 1972.
- [7] J.L. Lebowitz. *Phys.Rev.*, 133:895, 1964.
- [8] N.F. Mansoori, N.F. Carnahan, K.E. Starling, and T.W. Leland. *J.Chem.Phys.*, 54:1523, 1971.
- [9] R. McMillan and J.E. Mayer. *J.Chem.Phys.*, 13:276, 1945.
- [10] H.L. Friedman. *J.Solution Chem.*, 1:387, 1972.
- [11] H.L. Friedman. *J.Solution Chem.*, 1:409, 1972.
- [12] P.S.Z. Rogers and K.S. Pitzer. *J.Chem.Phys.Ref.Data*, 11:15, 1981.
- [13] R.J. Fernandez Prini, H.R. Corti, and M.L. Japas. *Cap.3 en High Temperature Aqueous Solution:Thermodynamic Properties*. C.R.C Press.

# Apéndice C

Programa para el cálculo de  $V_2$  por PMC



```

10 PRINT "Este programa calcula propiedades termodinamicas de electrolitos
20 PRINT "a partir de la teoria de Kirkwood-Buff, segun el modelo de Perry,
25 PRINT "Massie y Cummings, Fluid Phase Equilibria 39, 227 (1988)."
30 MW=18.01534
31 M2=58.4428
32 NA=6.023E+23
34 KB=1.38044E-16
35 KBB=83.1696
36 CE=4.80286E-10
38 PI=3.141593
40 DIM C(3,3),XI(4),SIG(3),RO(16),RON(4),ROM(4),A(3,3),B(3,3),D(3,3),E(3,3),F(
3),F1(16),F2(16),F3(16),X1(16),X2(16),AX(3),BX(3)
50 PRINT "temperatura:(C)"
60 INPUT T
70 PRINT "ingrese el valor de la presion(bar):"
80 INPUT P
90 PRINT "valor de la presion:";P
95 PE=P:PL=P:PP=P
100 T=T+273.15
110 PRINT "molalidad?"
120 INPUT M
125 LPRINT "IFCD de NaCl(aq) a T=";T;"K-,P=";P;"bar- y m=";M
130 GOSUB 3000
135 GOSUB 4000
136 V2INFLR=V2INF
150 POSM=2*M*R*T*CO/(VS)
155 LPRINT"PRESION OSMOTICA :";POSM
160 LPRINT"COEFICIENTE OSMOTICO:";CO
165 X02=M*MW/(1000+2*M*MW)
170 X01=1-2*X02
175 GOSUB 5000
176 SIG(2)=2E-08
180 SIG(1)=1.8E-08
185 SIG(3)=3.6E-08
190 ROT=DENS
195 V=1
200 REM *****densidad en particulas por cc*****
210 RON(1)=ROT*NA/(MW*(1+M*M2/1000))
220 RON(2)=ROT*M*NA/(1000+M*M2)
230 RON(3)=RON(2)
240 ROTN=RON(1)+RON(2)+RON(3)
250 REM *****densidad en moles por cc*****
260 ROM(1)=RON(1)/NA
270 ROM(2)=RON(2)/NA
280 ROM(3)=RON(3)/NA
290 ROTM=ROM(1)+ROM(2)+ROM(3)
300 REM *** comienza integracion para calcular densidad de la solucion ***
310 INT1=0
320 INT2=0
330 ROMI=DENS/MW
340 ROMF=ROTM
350 FOR L=1 TO 16
360 RO(L)=ROMI+(ROMF-ROMI)*T(L)
365 ROTM=RO(L)
370 X1(L)=(ROMI+(X01*ROMF-ROMI)*T(L))/RO(L)
380 X2(L)=X02*ROMF*T(L)/RO(L)
382 MM=X1(L)*MW+X2(L)*M2
384 RON(1)=RO(L)*MM*NA/(MW*(1+M*M2/1000))
386 RON(2)=RO(L)*MM*M*NA/(1000+M*M2)
388 RON(3)=RON(2)
390 ROM(1)=RON(1)/NA
392 ROM(2)=RON(2)/NA
394 ROM(3)=RON(3)/NA
400 GOSUB 1000

```

```

410 F1(L)=C11
420 CC=C*.0006024
430 F3(L)=C22
450 INT1=INT1+W(L)*(X1(L)*(1-F1(L))+2*X2(L)*(1-F2(L)))
460 INT2=INT2+W(L)*(X1(L)*(1-F2(L))+2*X2(L)*(1-F3(L)))
470 CLS
480 PRINT "INTEGRANDO-----L=";L
490 NEXT L
500 ROF=((P-1)/(KBB*T)+ROMI*INT1)/(X01*INT1+X02*INT2)
510 CLS
520 PRINT "iteracion ";V-1,"densidad=";ROFA
530 PRINT "iteracion ";V,"densidad=";ROF
540 IF ABS(ROF-ROFA)<.000001 THEN GOTO 600
550 ROFA=ROF
560 V=V+1
570 ROT=ROF*(X01*MW+X02*M2)
580 GOTO 200
600 LPRINT
604 LPRINT "diametros(A)", "agua=";SIG(1)*1E+08, "cloruro=";SIG(3)*1E+08, "sod
=";SIG(2)*1E+08
610 RON(1)=ROT*NA/(MW*(1+M*M2/1000))
620 RON(2)=ROT*M*NA/(1000+M*M2)
630 RON(3)=RON(2)
640 ROTN=RON(1)+RON(2)+RON(3)
660 ROM(1)=RON(1)/NA
670 ROM(2)=RON(2)/NA
680 ROM(3)=RON(3)/NA
690 ROTM=ROM(1)+ROM(2)+ROM(3)
700 GOSUB 1000
710 LPRINT
720 LPRINT "ij","Cdh","Chs","Chso","CMSA"
730 LPRINT "11",C11DH,C11HS,C11HSO,C11MSA
740 LPRINT "12",C12DH,C12HS,C12HSO,C12MSA
750 LPRINT "22",C22DH,C22HS,C22HSO,C22MSA
760 LPRINT
800 KAPPA=1/(ROF*KBB*T*(X01^2*(1-C11)+4*X01*X02*(1-C12)+4*X02^2*(1-C22)))
820 DLNDX=ROF*KAPPA*KBB*T*2*X01^2*((1-C11)*(1-C22)-(1-C12)^2)
830 V2C=KAPPA*KBB*T*2*(X01*(1-C12)+2*X02*(1-C22))
831 V2ELECT=KAPPA*KBB*T*2*(X01*(1-C12MSA)+2*X02*(1-C22MSA))
832 V2HS=KAPPA*KBB*T*2*(X01*(-C12HS+C12HSO)+2*X02*(-C22HS))
840 GOSUB 6500
850 LPRINT "propiedad","experimental", "calculada"
852 LPRINT "(1-C11)", DC11, 1-C11
854 LPRINT "(1-C12)", DC12, 1-C12
856 LPRINT "(1-C22)", DC22, 1-C22
858 LPRINT "densidad", DSOL, ROF*(X01*MW+X02*M2)
860 LPRINT "kappa", KAPPAS, KAPPA
865 LPRINT "gamma", CA, EXP(LNG)
870 LPRINT "dlnq/dm", DCADM, DLNDX*MW*X01^2/1000
880 LPRINT "V2", V2, "V2ELECT=";V2ELECT, "V2HS=";V2HS, "V2C=";V2C
890 LPRINT "-----"
900 SIG(1)=SIG(1) + 1E-09
910 IF (SIG(1)<3.1E-08) THEN 190
925 SIG(2)=SIG(2)+ 5E-09
930 IF (SIG(2)<3.1E-08) THEN 180
990 END
1000 REM *****
1010 REM CALCULO DE LA PARTE ELECTROSTATICA DE CIJ
1020 REM *****
1030 SG=SQR(PI*NA)*(2*CE^2/(CD*KB*T))^(3/2)
1040 SV=KBB*T*SG*(CDPT/CD-KAPPA1/3)
1070 ALFA=SQR(4*PI*(CE^2)/(CD*KB*T))
1100 GOSUB 5500
1200 C22DH=1-DENS*V2INF^2/(4*MW*KBB*T*KAPPA1)+ROTM*SG/(8*SQR(ROM(2)))

```

```

1210 C12DH=1-V2INF/(2*KBB*T*KAPPA1)-3*SG*L1*ROTM*SQR(ROM(2))/4
1220 C11DH=1-X01*MW/(DENS*KBB*T*KAPPA1)+FIK0*X02/(KBB*T*KAPPA1^2)+(ROTM*SG/2)*
*L11-3*L1^2)*(ROM(2))^(3/2)
1230 REM "C11DH=";C11DH
1240 REM "C12DH=";C12DH
1250 REM "C22DH=";C22DH
1260 REM***** Cij POR MSA *****
1262 SUM1=0
1264 SUM2=0
1266 SUM3=0
1268 SUM4=0
1270 FOR I=2 TO 3
1280 AX(I)=Z(I)-PI*PN*SIG(I)^2/(2*DELTA)
1290 BX(I)=1+LAMDA*SIG(I)
1295 SUM1=SUM1+AX(I)*SIG(I)^2/BX(I)^2
1300 SUM2=SUM2+RON(I)*SIG(I)*AX(I)^2/BX(I)^3
1305 SUM3=SUM3+RON(I)*AX(I)*SIG(I)^2/BX(I)^2
1308 SUM4=SUM4+Z(I)^2/BX(I)
1310 NEXT I
1311 FOR K=0 TO 2
1312 XIE(K)=0
1313 FOR I=2 TO 3
1314 XIE(K)=XIE(K)+(PI/6)*RON(I)*SIG(I)^K
1315 NEXT I
1316 NEXT K
1320 PSI=4*LAMDA^2/RON(2)-PI*ALFA^2*PN*SUM1/(DELTA^2*OMEGA)
1330 PHI=8*LAMDA+2*ALFA^2*SUM2-PI*ALFA^2*SUM3^2/(DELTA*OMEGA)
1331 FIHS=(1/XIE(0))*(XIE(0)/DELTA+(3*XIE(1)*XIE(2))/(DELTA^2)+(3*XIE(2)^3)/DE
A^3)
1332 GAMMAHS=FIHS-1-LOG(DELTA)+3*XIE(1)*XIE(2)/(XIE(0)*DELTA)+3*(XIE(2)^3)/(2*
E(0)*DELTA^2)
1335 LNG=-LAMDA*ALFA^2*SUM4/(8*PI)-(ALFA^2*PN^2/(16*RON(2)))*(OMEGA/DELTA+1/DEL
^2))
1336 GAMMA=EXP(LNG+GAMMAHS)
1337 LNG=LOG(GAMMA)
1338 PRINT "ln gamma=";LNG
1340 DLGDXC=-ALFA^2*(PN/RON(2))^2/(8*DELTA^3*OMEGA)-PSI^2/(8*PI*PHI)
1345 DLGDXC=ROTN*DLGDXC
1348 PRINT "dlng/dx2=";DLGDXC
1350 V2MSA=V2INF-3*KBB*T*LNG*CDPT/CD-KBB*T*KAPPAS*(ALFA^2*PN^2/(4*RON(2)*DELTA
*OMEGA)+RON(2)*PSI^2/(4*PI*PHI))
1355 PRINT "v2msa=";V2MSA
1400 C11MSA=1-(1-X2*V2MSA/VMS)^2*VMS/(X1^2*KAPPAS*R*T)+2*X2^2*DLGDXC/X1^2
1410 C12MSA=1-(1-X2*V2MSA/VMS)*V2MSA/(2*X1*KAPPAS*R*T)+X2*DLGDXC/X1
1420 C22MSA=1-V2MSA^2/(4*VMS*KAPPAS*R*T)-DLGDXC/2
1430 PRINT "c11msa=";C11MSA
1440 PRINT "c12msa=";C12MSA
1450 PRINT "c22msa=";C22MSA
2000 REM*****
2010 REM Calculo de la la parte de esfera rigida de Cij
2020 REM*****
2100 FOR K=0 TO 3
2110 XI(K)=0
2120 FOR I=1 TO 3
2130 XI(K)=XI(K)+(PI/6)*RON(I)*SIG(I)^K
2140 NEXT I
2160 NEXT K
2200 FOR I=1 TO 3
2210 FOR J=1 TO 3
2220 A(I,J)=(SIG(I)+SIG(J))^3/(1-XI(3))
2230 B(I,J)=(XI(0)*(SIG(I)*SIG(J))^3+3*XI(1)*(SIG(I)*SIG(J))^2*(SIG(I)+SIG(J))
*XI(2)*SIG(I)*SIG(J)*((SIG(I)+SIG(J))^2+SIG(I)*SIG(J))/(1-XI(3))^2
2240 D(I,J)=3*(SIG(I)*SIG(J)*XI(2))^3*(3-XI(3))/(1-XI(3))^4
2250 E(I,J)=(XI(2)*(SIG(I)*SIG(J))^2/(1-XI(3))^3)*(6*SIG(I)*SIG(J)*XI(1)+(6+XI

```

```

) * (9 * XI(3) - 15) / XI(3) - (SIG(I) + SIG(J)) * XI(2) * (6 + XI(3) * (3 * XI(3) - 15)) / XI(3) ^ 2 + SIG
) * SIG(J) * XI(2) ^ 2 * (6 + XI(3) * (XI(3) * (11 - 3 * XI(3)) - 15)) / XI(3) ^ 3
2260 F(I, J) = 6 * XI(2) * (SIG(I) * SIG(J)) ^ 2 * LOG(1 - XI(3)) * (XI(3) - (SIG(I) + SIG(J)) * XI(2
SIG(I) * SIG(J) * XI(2) ^ 2 * XI(3) ^ (-1)) / XI(3) ^ 3
2270 C(I, J) = -XI(0) * (A(I, J) + B(I, J) + D(I, J) + E(I, J) + F(I, J))
2290 NEXT J
2300 NEXT I
2310 C12HS = (C(1, 2) + C(1, 3)) / 2
2320 C22HS = (C(2, 2) + 2 * C(2, 3) + C(3, 3)) / 4
2330 C11HS = C(1, 1)
2340 REM "C12HS="; C12HS
2350 REM "C22HS="; C22HS
2360 REM "C11HS="; C11HS
2400 FOR K=0 TO 3
2430 XI(K) = (PI/6) * RON(1) * SIG(1) ^ K
2460 NEXT K
2500 FOR I=1 TO 3
2510 FOR J=1 TO 3
2520 A(I, J) = (SIG(I) + SIG(J)) ^ 3 / (1 - XI(3))
2530 B(I, J) = (XI(0) * (SIG(I) * SIG(J)) ^ 3 + 3 * XI(1) * (SIG(I) * SIG(J)) ^ 2 * (SIG(I) + SIG(J))
* XI(2) * SIG(I) * SIG(J) * ((SIG(I) + SIG(J)) ^ 2 + SIG(I) * SIG(J))) / (1 - XI(3)) ^ 2
2540 D(I, J) = 3 * (SIG(I) * SIG(J) * XI(2)) ^ 3 * (3 - XI(3)) / (1 - XI(3)) ^ 4
2550 E(I, J) = (XI(2) * (SIG(I) * SIG(J)) ^ 2 / (1 - XI(3)) ^ 3) * (6 * SIG(I) * SIG(J) * XI(1) + (6 + XI
) * (9 * XI(3) - 15)) / XI(3) - (SIG(I) + SIG(J)) * XI(2) * (6 + XI(3) * (3 * XI(3) - 15)) / XI(3) ^ 2 + SIG
) * SIG(J) * XI(2) ^ 2 * (6 + XI(3) * (XI(3) * (11 - 3 * XI(3)) - 15)) / XI(3) ^ 3
2560 F(I, J) = 6 * XI(2) * (SIG(I) * SIG(J)) ^ 2 * LOG(1 - XI(3)) * (XI(3) - (SIG(I) + SIG(J)) * XI(2
SIG(I) * SIG(J) * XI(2) ^ 2 * XI(3) ^ (-1)) / XI(3) ^ 3
2570 C(I, J) = -XI(0) * (A(I, J) + B(I, J) + D(I, J) + E(I, J) + F(I, J))
2590 NEXT J
2600 NEXT I
2610 C12HSO = (C(1, 2) + C(1, 3)) / 2
2620 C22HSO = (C(2, 2) + 2 * C(2, 3) + C(3, 3)) / 4
2630 C11HSO = C(1, 1)
2640 REM PRINT "C12HSO="; C12HSO
2650 REM PRINT "C22HSO="; C22HSO
2660 REM PRINT "C11HSO="; C11HSO
2700 C22=C22MSA+C22HS
2710 C11=C11MSA+C11HS-C11HSO
2720 C12=C12MSA+C12HS-C12HSO
2800 RETURN
3000 REM*****
3010 REM calcula el volumen especifico y la densidad del agua a la temperatura
ada
3020 REM*****
3030 PE=PE*101325!
3040 T1=T/647.3
3050 VC1=3.17
3060 PC1=22120000#
3070 PR=PE/PC1
3080 A11=7.982692717#:A12=-.02616571843#:A13=.00152241179#:A14=.02284279054#:A
=242.1647003#:A16=1.269716088D-10:A17=.0000002074838328#:A18=.0000000217402035
A19=1.105710498D-09:A20=12.93441934#:A21=.00001308119072#:A22=6.047626338D-14
3090 AA5=.0497585887#:AA6=.65371543#:AA7=1.15E-06:AA8=1.5108E-05:AA9=.14188:AA
=7.002753165#:AA11=.0002995284926#:AA12=.204:AA1=.8438375405#:AA2=.00053621621
#:AA3=1.72:AA4=.07342278489#
3100 YE=1-AA1*T1^2-AA2/(T1^6)
3110 Z=YE+SQR(AA3*YE^2-2*AA4*T1+2*AA5*PR)
3120 ZPT=4.58069E-03*AA5/(Z-YE)
3140 VR=A11*AA5*Z^(-5/17)+(A12+A13*T1+A14*T1^2+A15*(AA6-T1)^10+A16*(AA7+T1^19)
-1)-(A17+2*A18*PR+3*A19*PR^2)/(AA8+T1^11)-A20*T1^18*(AA9+T1^2)*(-3/(AA10+PR)^
AA11)+3*A21*(AA12-T1)*PR^2+4*A22*PR^3/(T1^20)
3150 U=VR*VC1
3190 VRPT=(-5/17)*A11*AA5*Z^(-22/17)*ZPT-(2*A18+6*A19*PR)*(101325!/PC1)/(AA8+T
11)-A20*T1^18*(AA9+T1^2)*(12*101325!/PC1)*(AA10+PR)^(-5)+6*A21*(AA12-T1)*PR*10

```

```

25!/PC1+12*A22*PR^2*101325!/(T1^20*PC1)
3200 DENS=1/U
3205 LPRINT "Propiedades del agua"
3210 KAPPA1=-VC1*VRPT/U
3220 DEPT=(-1/U^2)*VC1*VRPT
3250 VRP2T=5*A11*AA5*Z^(-22/17)*ZPT^2*(22/(17*Z)+1/(Z-YE))/17-(4.58069E-03)^2*
*A19/(AA8+T1^11)+60*A20*T1^18*(AA9+T1^2)/(AA10+PR)^6+6*A21*(AA12-T1)+24*A22*PR
1^20)
3260 VRP2T=VRP2T*VC1
3270 DKDP=(VRPT*VC1)^2/U^2-VRP2T/U
3350 REM *****
3360 REM calculo de la constante dielectrica y su derivada con la presion
3370 REM *****
3380 UU1=342.79:UU2=-.0050866:UU3=9.469E-07:UU4=-2.0525:UU5=3115.9:UU6=-182.89
U7=-8032.5:UU8=4214200!:UU9=2.1417
3390 D1000=UU1*EXP(UU2*T+UU3*T^2):C=UU4+UU5/(UU6+T):BE=UU7+UU8/T+UU9*T
3400 CD=D1000+C*LOG((BE+PL)/(BE+1000))
3410 CDPT=C/(BE+PL)
3420 DLCDP2=-C*(1+C/CD)/(CD*(BE+PL)^2)
3460 L1=CDPT/(DENS*KAPPA1*CD/MW)
3470 L11=(DKDP/3+3*(CDPT/CD)^2-DLCPD2-(1/6)*KAPPA1^2)/(DENS*KAPPA1/MW)^2
3480 LPRINT "densidad=";DENS, "kappa=";KAPPA1, "dK/dP=";DKDP
3490 LPRINT "cte dielectrica=";CD, "dE/dP=";CDPT, "d2lnE/dP2=";DLCDP2
3495 LPRINT "l1=";L1, "l11=";L11
3500 RETURN
4000 REM *****
4010 REM Calculo de propiedades de soluciones de NaCl en funcion de P y T
4020 REM *****
4025 PP=P
4030 ZM=1:ZX=-1:NUM=1:NUX=1
4040 NU=NUM+NUX
4060 Y=10: M1=5.5550825#: NU=2 : B=1.2: R=83.144
4070 REM *****
4075 REM calcula los coeficientes Ao,Av y Ak en funcion de T y P
4080 REM *****
4085 AO=SQR(2*PI*6.022045E+20*DENS)*(CE^2/(KB*T*CD))^(3/2)/3
4090 AOPT=(AO/2)*((DEPT/DENS)-3*CDPT/CD)
4095 AV=-4*R*AOPT*T
4100 AK=6*R*T*AO*(DLNCDP-DBDP/3-1.5*(CDPT/CD+VRPT/(3*U))^2)
4120 REM coeficientes para el calculo del coef. osmotico por ecuacion de Pitze
4130 REM *****
4140 IF T<273.15+65 THEN 4160 ELSE 4230
4150 REM*****
*
4160 REM coeficientes para beta0, beta1 y c-fi a baja temperatura (<65 C)
4170 REM*****
*
4180 Z17=-656.81518#:Z18=24.879183#:Z19=-.000021552731#:Z20=.000000050166855#:
1=0:Z22=-4.4640952#:Z23=.011087099#:Z24=-.000000064479761#:Z25=-2.3234032D-10:
6=0:Z27=-.0000052194871#:Z28=2.444521E-10:Z29=2.8527066D-13:Z30=-1.5696231#:Z3
.0022337864#
4190 Z32=-.00000063933891#:Z33=4.5270573D-11:Z34=5.4151933#:Z35=0:Z36=0:Z37=0:
8=119.31966#:Z39=-.48309327#:Z40=.0014068095#:Z41=-4.2345814#:Z42=-6.1084589#:
3=.40743803#:Z44=-6.815243E-06:Z45=-.075354649#:Z46=.00012609014#:Z47=.0000000
480692#
4200 Z48=.000000018994373#:Z49=-1.0731284D-10:Z50=.32136572#:Z51=-.00025382945
Z52=0:Z53=0
4210 GOTO 4300
4220 REM*****
*
4230 REM coeficientes para beta0, beta1 y c-fi a alta temperatura (>65 C)
4240 REM*****
*
4250 Z17=-656.81518#:Z18=24.86913:Z19=.000053812753#:Z20=-5.588747E-08:Z21=6.5

```

```

3263D-12:Z22=-4.4640952#:Z23=.011109914#:Z24=-.00000026573399#:Z25=.0000000001
6007#:Z26=1.0462619D-14:Z27=-.0000053070129#:Z28=8.6340233D-10:Z29=-4.1785962D
3:Z30=-1.579366
4260 Z31=.0022022821#:Z32=-.00000013105503#:Z33=-6.3813683D-11:Z34=9.706578:Z3
-.026860396#:Z36=.000015344744#:Z37=-.0000000032153983#:Z38=119.31966#:Z39=-.4
09327#:Z40=.0014068095#:Z41=-4.2345814#:Z42=-6.1084589#:Z43=.40217793#:Z44=.00
22902837#
4270 Z45=-.075354649#:Z46=.00015317673#:Z47=-.000000090550901#:Z48=-.000000015
6008#:Z49=8.69266E-11:Z50=.35310414#:Z51=-.00043314252#:Z52=-.091871455#:Z53=.
051904777#
4300 BETA0=Z17/T+Z18+Z19*P+Z20*P^2+Z21*P^3+Z22*LOG(T)+(Z23+Z24*P+Z25*P^2+Z26*P
)*T+(Z27+Z28*P+Z29*P^2)*T^2+(Z30+Z31*P+Z32*P^2+Z33*P^3)/(T-227)+(Z34+Z35*P+Z36
^2+Z37*P^3)/(680-T)
4310 BETA1=Z38/T+Z39+Z40*T+Z41/(T-227)
4320 CFI=Z42/T+Z43+Z44*P+Z45*LOG(T)+(Z46+Z47*P)*T+(Z48+Z49*P)*T^2+(Z50+Z51*P)/
-227)+(Z52+Z53*P)/(680-T)
4330 B=1.2
4340 ALFAS=2
4350 REM *****
4360 REM calcula el coeficiente osmotico y el coeficiente de actividad ionica
ra la temperatura y presion elegidas
4370 REM *****
4380 CO=1-AO*M^.5/(1+B*M^.5)+M*2*(BETA0+BETA1*EXP(-ALFAS*M^.5))/NU+M^2*CFI
4390 CA=-ABS(ZM*ZX)*AO*(M^.5/(1+B*M^.5)+2*LOG(1+B*M^.5)/B)+M*NUM*NUX*(2*BETA0+
BETA1*(1-(1+ALFAS*M^.5-ALFAS^2*M/2)*EXP(-ALFAS*M^.5))/(ALFAS^2*M))+3*M^2*(2*(N
*NUX)^1.5*CFI/NU)/2
4400 CA=EXP(CA)
4410 DCADM=-AO*(B+1.5*M^(-.5))/(1+B*M^.5)^2+2*BETA0+BETA1*(2-M^.5)*EXP(-AL
S*M^.5)+3*M*CFI
4570 REM*****
4580 REM "Volumen de soluciones acuosas de NaCl en funcion de T y P"
4590 REM*****
4600 PO=1.01325
4610 IF T-273.16>50 GOTO 4690
4620 REM Coeficientes para el polinomio V(ml) para baja temperatura"
4630 U1=1083.7195#:U2=-.24749323#:U3=.0012442861#:U4=0:U5=-.077222249#:U6=.000
423439#:U7=-.00000057917599#:U8=.0000033254437#:U9=0:U10=-.000021451068#:U11=.
22324909#:U12=-.000000064950599#:U13=.000000002450302#:U14=0
4640 U15=.00000010033371#:U16=-.0000012784026#:U17=-4.6468063D-10:U18=5.705413
-13:U19=0:U20=0:U21=1.3581172D-10:U22=0:U23=0:U24=-.000006815243#:U25=-.000253
945#:U26=.000000062480692#:U27=-1.0731284D-10:U28=0
4650 GOTO 4720
4670 REM Coeficientes para el polinomio V(ml); BVMX; CVMX para alta temperatur
4690 U1=1024.9125#:U2=.27796679#:U3=-.00030203919#:U4=.0000014977178#:U5=-.072
2329#:U6=3.145313E-04:U7=-.00000059795994#:U8=-.000006659601#:U9=.000000030407
1#:U10=.000053699517#:U11=.0022020163#:U12=-.00000026538013#:U13=8.6255554D-10
4700 U14=-2.682931E-02:U15=-.0000001173488#:U16=-.00000026249802#:U17=3.49265
10:U18=-8.3571924D-13:U19=3.066994E-05:U20=1.9767979D-11:U21=-1.9144105D-10:U2
3.1387857D-14:U23=-.0000000096461948#:U24=.000022902837#:U25=-.00043314252#:U2
-9.05509E-08
4710 U27=8.69266E-11:U28=.00051904777#
4720 VM1=U1+U2*T+U3*T^2+U4*T^3+(PP-PO)*(U5+U6*T+U7*T^2)+(PP-PO)^2*(U8+U9*T)
4730 BVMX=U10+U11/(T-227)+U12*T+U13*T^2+U14/(680-T)+(PP-PO)*(U15+U16/(T-227)+U
*T+U18*T^2+U19/(680-T))+(PP-PO)^2*(U20+U21/(T-227)+U22*T+U23/(680-T))
4740 CVMX=.5*(U24+U25/(T-227)+U26*T+U27*T^2+U28/(680-T))
4750 HI=LOG(1+B*SQR(M))/(2*B):HI1=LOG(1+B*SQR(M1))/(2*B)
4760 VS=M*(VM1/M1+(1000/M-MW*Y)*U+NU*ABS(ZM*ZX)*AV*(HI-HI1)+2*NUX*NUM*R*T*(M-
)*BVMX+NUM*ZM*(M^2-M1^2)*CVMX)
4770 V2=VS/(1000*M)-U/M+AV*M^.5/(2000*(1+B*M^.5))+2*R*T*(BVMX+2*M*CVMX)*M/1000
4800 V2INF=VM1/M1-1000*U/M1-2*AV*HI1-2*R*T*(M1*BVMX+M1^2*CVMX)
4830 DBVDP=U15+U16/(T-227)+U17*T+U18*T^2+U19/(680-T)+2*(PP-PO)*(U20+U21/(T-227
+U22*T+U23/(680-T))
4860 DV2DP=(U5+U6*T+U7*T^2+2*(PP-PO)*(U8+U9*T)-1000*VRPT*VC1)/M1-2*AK*HI1-2*R*
M1*DBVDP

```

```

4880 KAPPAS=(-1/VS)*(1000*VRPT*VC1+M*DV2DP+2*AK*M*HI+2*R*T*M^2*DBVDP)
4885 FIKO=-DV2DP
4890 DSOL=(1000+M*M2)/VS
4900 REM *****
4905 REM calculo de los Cij experimentales
4910 REM *****
4920 X2=M*MW/(1000+2*M*MW)
4925 X1=1-2*X2
4930 DLGDX=DCADM*1000/(MW*X1^2)
4935 VMS=VS/(1000/MW+M)
4940 V2=V2*1000
4945 DC11=(1-X2*V2/VMS)^2*VMS/(X1^2*KAPPAS*R*T)+2*X2^2*DLGDX/X1^2
4950 DC12=(1-X2*V2/VMS)*V2/(2*X1*KAPPAS*R*T)-X2*DLGDX/X1
4955 DC22=V2^2/(4*VMS*KAPPAS*R*T)+DLGDX/2
4980 RETURN
5000 REM *****
5010 REM Integracion numerica utilizando cuadratura de Gauss-Legendre
5020 REM *****
5030 DIM AA(8),H(8),T(16),W(16)
5040 AA(1)=.98940093499#:AA(2)=.94457502307#:AA(3)=.86563120239#:AA(4)=.755404
835#
5050 AA(5)=.6178762444#:AA(6)=.45801677766#:AA(7)=.28160355078#:AA(8)=.0950125
84#
5060 H(1)=.02715245941#:H(2)=.06225352394#:H(3)=.09515851168#:H(4)=.1246289712
5070 H(5)=.14959598882#:H(6)=.16915651939#:H(7)=.18260341504#:H(8)=.1894506104
5080 FOR I=1 TO 8
5090 J=I+8
5100 T(I)=(1+AA(I))/2
5110 T(J)=(1-AA(I))/2
5120 W(I)=H(I)/2
5130 W(J)=H(I)/2
5140 NEXT I
5190 RETURN
5500 REM*****
*
5510 REM CALCULO DE PARAMETROS TEORIA MSA
5520 REM*****
*
5552 Z(2)=1
5554 Z(3)=-1
6000 KA=ALFA*SQR(RO(2)*Z(2)^2+RO(3)*Z(3)^2)
6005 SM=SIG(2)+SIG(3)
6010 LAMDA0=(SQR(1+2*SM*KA)-1)/(2*SM)
6015 PRINT "LAMDA0=";LAMDA0
6020 DELTA=0
6030 OMEGA=0
6040 PN=0
6060 FOR I=2 TO 3
6070 DELTA=DELTA+(PI/6)*RO(I)*SIG(I)^3
6080 OMEGA=OMEGA+(PI/(2*DELTA))*(RO(I)*SIG(I)^3/(1+SIG(I)*LAMDA0))
6090 PN=PN+(RO(I)*Z(I)*SIG(I))/(1+SIG(I)*LAMDA0)
6100 NEXT I
6110 DELTA=1-DELTA
6120 OMEGA=1+OMEGA
6130 PN=PN/OMEGA
6140 LAMDA=0
6150 FOR I=2 TO 3
6160 LAMDA=LAMDA+RO(I)*(Z(I)-(PI/(2*DELTA))*PN*SIG(I)^2)^2/((1+SIG(I)*LAMDA0)
)
6170 NEXT I
6180 LAMDA=SQR(ALFA^2*LAMDA/4)
6185 PRINT "LAMDA=";LAMDA
6190 IF ABS((LAMDA-LAMDA0)/LAMDA0)<.0001 THEN 6300
6200 LAMDA0=LAMDA
6250 GOTO 6020
6300 RETURN

```

# Apéndice D

Programa para el cálculo de  $V_2$  por AEM



```

10 PRINT "Este programa calcula el volumen parcial molar de soluciones de NaCl
20 PRINT "a partir de MSA y esferas rigidas"
30 MW=18.01534
31 M2=58.4428
32 NA=6.023E+23
34 KB=1.38044E-16
35 KBB=83.1696
36 CE=4.80286E-10
38 PI=3.141593
40 DIM XI(4),XIE(4),SIG(3),RON(4),ROM(4),VEX(4)
50 PRINT "temperatura:(C)"
60 INPUT T
70 PRINT "ingrese el valor de la presion(bar):"
80 INPUT P
85 PE=P:PP=P:PL=P
90 PRINT "valor de la presion:";P
92 PRINT "Correccion?"
95 INPUT CORR
100 T=T+273.15
105 GOSUB 3000
110 PRINT "molalidad?"
120 INPUT M
125 LPRINT "V2 de NaCl(aq) a T=";T;"K-,P=";P;"bar- y m=";M
135 GOSUB 4000
136 V2INFLR=V2INF
140 SIG(1)=1E-12
145 SIG(3)=3.6E-08
170 X02=M*MW/(1000+2*M*MW)
180 X01=1-2*X02
186 PRINT "diametro del sodio?"
187 INPUT SIG(2)
188 SIG(2)=SIG(2)*1E-08
190 ROT=DENS
198 LPRINT "diametros: H2O=";SIG(1),"Cl- =";SIG(3),"Na+=";SIG(2)
200 REM *****densidad en particulas por cc*****
210 RON(1)=ROT*NA/(MW*(1+M*M2/1000))
220 RON(2)=ROT*M*NA/(1000+M*M2)
230 RON(3)=RON(2)
240 ROTN=RON(1)+RON(2)+RON(3)
250 REM *****densidad en moles por cc*****
260 ROM(1)=RON(1)/NA
270 ROM(2)=RON(2)/NA
280 ROM(3)=RON(3)/NA
290 ROTM=ROM(1)+ROM(2)+ROM(3)
1000 REM *****
1010 REM CALCULO DE LA PARTE ELECTROSTATICA DE V2
1020 REM *****
1070 ALFA=SQR(4*PI*(CE^2)/(CD*KB*T))
1100 GOSUB 5500
1200 SUM1=0
1210 SUM2=0
1220 SUM3=0
1225 SUM4=0
1230 FOR I=2 TO 3
1235 AX(I)=Z(I)-PI*PN*SIG(I)^2/(2*DELTA)
1240 BX(I)=1+LAMDA*SIG(I)
1245 SUM1=SUM1+AX(I)*SIG(I)^2/BX(I)^2
1250 SUM2=SUM2+RON(I)*SIG(I)*AX(I)^2/BX(I)^3
1255 SUM3=SUM3+RON(I)*AX(I)*SIG(I)^2/BX(I)^2
1260 SUM4=SUM4+Z(I)^2/BX(I)
1270 NEXT I
1311 FOR K=0 TO 2
1312 XIE(K)=0
1313 FOR I=2 TO 3

```

```

1314 XIE(K)=XIE(K)+(PI/6)*RON(I)*SIG(I)^K
1315 NEXT I
1316 NEXT K
1320 PSI=4*LAMDA^2/RON(2)-PI*ALFA^2*PN*SUM1/(DELTA^2*OMEGA)
1330 PHI=8*LAMDA+2*ALFA^2*SUM2-PI*ALFA^2*SUM3^2/(DELTA*OMEGA)
1331 FIHS=(1/XIE(0))*(XIE(0)/DELTA+(3*XIE(1)*XIE(2))/(DELTA^2)+(3*XIE(2)^3)/DE
A^3)
1332 GAMMAHS=FIHS-1-LOG(DELTA)+3*XIE(1)*XIE(2)/(XIE(0)*DELTA)+3*(XIE(2)^3)/(2*
E(0)*DELTA^2)
1335 LNGE=-LAMDA*ALFA^2*SUM4/(8*PI)-(ALFA^2*PN^2/(16*RON(2)))*(OMEGA/DELTA+1/DE
A^2))
1336 GAMMA=EXP(LNGE+GAMMAHS)
1337 LNG=LOG(GAMMA)
1338 PRINT "ln gamma=";LNG
1340 DLGDXC=-ALFA^2*(PN/RON(2))^2/(8*DELTA^3*OMEGA)-PSI^2/(8*PI*PHI)
1345 DLGDXC=ROTN*DLGDXC
1348 PRINT "dln g/dx2=";DLGDXC
1350 V2MSA=V2INF-3*KBB*T*LNGE*CDPT/CD-KBB*T*KAPPAS*(ALFA^2*PN^2/(4*RON(2)*DELT
3*OMEGA)+RON(2)*PSI^2/(4*PI*PHI))
2000 REM*****
2010 REM Calculo de la la parte de esfera rigida de V2
2020 REM*****
2100 FOR K=0 TO 3
2110 XI(K)=0
2120 FOR I=1 TO 3
2130 XI(K)=XI(K)+(PI/6)*RON(I)*SIG(I)^K
2140 NEXT I
2160 NEXT K
2180 XI30=(PI/6)*RON(1)*SIG(1)^3
2190 FOR I=2 TO 3
2195 RD=SIG(I)/SIG(1)
2200 KTVI=1/(1-XI(3))+SIG(I)*(XI(0)*SIG(I)^2+3*XI(1)*SIG(I)+3*XI(2))/(1-XI(3))
+XI(2)*SIG(I)^2*(6*SIG(I)*XI(1)+9*XI(2)-XI(2)^2*SIG(I)-3*XI(2)*XI(3))/(1-XI(3))
3+XI(2)^3*SIG(I)^3*(9-3*XI(3))/(1-XI(3))^4
2210 KTVINF=1/(1-XI30)+XI30*(RD^3+3*RD^2+3*RD)/(1-XI30)^2+XI30^2*(6*RD^3+9*RD^
XI30*RD^3-3*XI30*RD^2)/(1-XI30)^3+XI30^3*RD^3*(9-3*XI30)/(1-XI30)^4
2220 VHSI=KBB*T*KAPPAS*KTVI
2230 VHSINF=KBB*T*KAPPA1*KTVINF
2240 VEX(I)=VHSI-VHSINF
2250 NEXT I
2300 V2HS=VEX(2)+VEX(3)
2305 V2C=V2MSA+V2HS+CORR
2310 LPRINT "V2(calc)=";V2C,"V2ex(calc)=";V2C-V2INF,"V2MSA=";V2MSA
2350 LPRINT "V2HS=";V2HS,"CorrV2=";CORR,"CorrV2(aprox)=";-KBB*T*KAPPA1*(1-CO*K
PAS/KAPPA1)
2410 LPRINT "V2(exp)=";V2*1000,"V2ex(exp)=";V2*1000-V2INF,"V2inf=";V2INF
2420 LPRINT "-----"
2500 GOTO 110
3000 REM*****
3010 REM calcula el volumen especifico y la densidad del agua a la temperatura
ada
3020 REM*****
3030 PE=PE*101325!
3040 T1=T/647.3
3050 VC1=3.17
3060 PC1=22120000#
3070 PR=PE/PC1
3080 A11=7.982692717#:A12=-.02616571843#:A13=.00152241179#:A14=.02284279054#:A
=242.1647003#:A16=1.269716088D-10:A17=.0000002074838328#:A18=.0000000217402035
A19=1.105710498D-09:A20=12.93441934#:A21=.00001308119072#:A22=6.047626338D-14
3090 AA5=.0497585887#:AA6=.65371543#:AA7=1.15E-06:AA8=1.5108E-05:AA9=.14188:AA
=7.002753165#:AA11=.0002995284926#:AA12=.204:AA1=.8438375405#:AA2=.00053621621
#:AA3=1.72:AA4=.07342278489#
3100 YE=1-AA1*T1^2-AA2/(T1^6)

```

```

3110 Z=YE+SQR(AA3*YE^2-2*AA4*T1+2*AA5*PR)
3120 ZPT=4.58069E-03*AA5/(Z-YE)
3140 VR=A11*AA5*Z^(-5/17)+(A12+A13*T1+A14*T1^2+A15*(AA6-T1)^10+A16*(AA7+T1^19)
-1)-(A17+2*A18*PR+3*A19*PR^2)/(AA8+T1^11)-A20*T1^18*(AA9+T1^2)*(-3/(AA10+PR)^
AA11)+3*A21*(AA12-T1)*PR^2+4*A22*PR^3/(T1^20)
3150 U=VR*VC1
3190 VRPT=(-5/17)*A11*AA5*Z^(-22/17)*ZPT-(2*A18+6*A19*PR)*(101325!/PC1)/(AA8+T
11)-A20*T1^18*(AA9+T1^2)*(12*101325!/PC1)*(AA10+PR)^(-5)+6*A21*(AA12-T1)*PR*10
25!/PC1+12*A22*PR^2*101325!/(T1^20*PC1)
3200 DENS=1/U
3210 KAPPA1=-VC1*VRPT/U
3250 VRP2T=5*A11*AA5*Z^(-22/17)*ZPT^2*(22/(17*Z)+1/(Z-YE))/17-(4.58069E-03)^2*
*A19/(AA8+T1^11)+60*A20*T1^18*(AA9+T1^2)/(AA10+PR)^6+6*A21*(AA12-T1)+24*A22*PR
1^20)
3260 VRP2T=VRP2T*VC1
3270 DKDP=(VRPT*VC1)^2/U^2-VRP2T/U
3350 REM *****
3360 REM calculo de la constante dielectrica y su derivada con la presion
3370 REM *****
3380 UU1=342.79:UU2=-.0050866:UU3=9.469E-07:UU4=-2.0525:UU5=3115.9:UU6=-182.89
U7=-8032.5:UU8=4214200!:UU9=2.1417
3390 D1000=UU1*EXP(UU2*T+UU3*T^2):C=UU4+UU5/(UU6+T):BE=UU7+UU8/T+UU9*T
3400 CD=D1000+C*LOG((BE+PL)/(BE+1000))
3410 CDPT=C/(BE+PL)
3420 DLCDP2=-C*(1+C/CD)/(CD*(BE+PL)^2)
3500 RETURN
4000 REM *****
4010 REM Calculo de propiedades de soluciones de NaCl en funcion de P y T
4020 REM *****
4030 ZM=1:ZX=-1:NUM=1:NUX=1
4040 NU=NUM+NUX
4060 Y=10: M1=5.5550825# : NU=2 : B=1.2: R=83.144
4070 REM *****
4075 REM calcula los coeficientes Ao,Av y Ak en funcion de T y P
4080 REM *****
4085 AO=SQR(2*PI*6.022045E+20*DENS)*(CE^2/(KB*T*CD))^(3/2)/3
4090 AOPT=(AO/2)*(KAPPA1-3*CDPT/CD)
4095 AV=-4*R*AOPT*T
4100 AK=6*R*T*AO*(DLCDP2-DKDP/3-1.5*(CDPT/CD+VRPT*VC1/(3*U))^2)
4120 REM coeficientes para el calculo del coef. osmotico por ecuacion de Pitze
4130 REM *****
4140 IF T<273.15+65 THEN 4160 ELSE 4230
4150 REM*****
*
4160 REM coeficientes para beta0, beta1 y c-fi a baja temperatura (<65 C)
4170 REM*****
*
4180 Z17=-656.81518#:Z18=24.879183#:Z19=-.000021552731#:Z20=.000000050166855#:
1=0:Z22=-4.4640952#:Z23=.011087099#:Z24=-.000000064479761#:Z25=-2.3234032D-10:
6=0:Z27=-.0000052194871#:Z28=2.444521E-10:Z29=2.8527066D-13:Z30=-1.5696231#:Z3
.0022337864#
4190 Z32=-.00000063933891#:Z33=4.5270573D-11:Z34=5.4151933#:Z35=0:Z36=0:Z37=0:
8=119.31966#:Z39=-.48309327#:Z40=.0014068095#:Z41=-4.2345814#:Z42=-6.1084589#:
3=.40743803#:Z44=-6.815243E-06:Z45=-.075354649#:Z46=.00012609014#:Z47=.0000000
480692#
4200 Z48=.000000018994373#:Z49=-1.0731284D-10:Z50=.32136572#:Z51=-.00025382945
Z52=0:Z53=0
4210 GOTO 4300
4220 REM*****
*
4230 REM coeficientes para beta0, beta1 y c-fi a alta temperatura (>65 C)
4240 REM*****
*
4250 Z17=-656.81518#:Z18=24.86913:Z19=.000053812753#:Z20=-5.588747E-08:Z21=6.5

```

```

3263D-12:Z22=-4.4640952#:Z23=.011109914#:Z24=-.00000026573399#:Z25=.0000000001
6007#:Z26=1.0462619D-14:Z27=-.0000053070129#:Z28=8.6340233D-10:Z29=-4.1785962D
3:Z30=-1.579366
4260 Z31=.0022022821#:Z32=-.00000013105503#:Z33=-6.3813683D-11:Z34=9.706578:Z3
-.026860396#:Z36=.000015344744#:Z37=-.0000000032153983#:Z38=119.31966#:Z39=-.4
09327#:Z40=.0014068095#:Z41=-4.2345814#:Z42=-6.1084589#:Z43=.40217793#:Z44=.00
22902837#
4270 Z45=-.075354649#:Z46=.00015317673#:Z47=-.000000090550901#:Z48=-.000000015
6008#:Z49=8.69266E-11:Z50=.35310414#:Z51=-.00043314252#:Z52=-.091871455#:Z53=.
051904777#
4300 BETA0=Z17/T+Z18+Z19*P+Z20*P^2+Z21*P^3+Z22*LOG(T)+(Z23+Z24*P+Z25*P^2+Z26*P
)*T+(Z27+Z28*P+Z29*P^2)*T^2+(Z30+Z31*P+Z32*P^2+Z33*P^3)/(T-227)+(Z34+Z35*P+Z36
^2+Z37*P^3)/(680-T)
4310 BETA1=Z38/T+Z39+Z40*T+Z41/(T-227)
4320 CFI=Z42/T+Z43+Z44*P+Z45*LOG(T)+(Z46+Z47*P)*T+(Z48+Z49*P)*T^2+(Z50+Z51*P)/
-227+(Z52+Z53*P)/(680-T)
4330 B=1.2
4340 ALFAS=2
4350 REM *****
4360 REM calcula el coeficiente osmotico y el coeficiente de actividad ionica
ra la temperatura y presion elegidas
4370 REM *****
4380 CO=1-AO*M^.5/(1+B*M^.5)+M*2*(BETA0+BETA1*EXP(-ALFAS*M^.5))/NU+M^2*CFI
4390 CA=-ABS(ZM*ZX)*AO*(M^.5/(1+B*M^.5)+2*LOG(1+B*M^.5)/B)+M*NUM*NUX*(2*BETA0+
BETA1*(1-(1+ALFAS*M^.5-ALFAS^2*M/2)*EXP(-ALFAS*M^.5))/(ALFAS^2*M))+3*M^2*(2*(N
*NUX)^1.5*CFI/NU)/2
4400 CA=EXP(CA)
4410 DCADM=-AO*(B+1.5*M^(-.5))/(1+B*M^.5)^2+2*BETA0+BETA1*(2-M^.5)*EXP(-AL
S*M^.5)+3*M*CFI
4570 REM*****
4580 REM "Volumen de soluciones acuosas de NaCl en funcion de T y P"
4590 REM*****
4600 PO=1.01325
4610 IF T-273.16>50 GOTO 4690
4620 REM Coeficientes para el polinomio V(ml) para baja temperatura"
4630 U1=1083.7195#:U2=-.24749323#:U3=.0012442861#:U4=0:U5=-.077222249#:U6=.000
423439#:U7=-.00000057917599#:U8=.0000033254437#:U9=0:U10=-.000021451068#:U11=.
22324909#:U12=-.000000064950599#:U13=.0000000002450302#:U14=0
4640 U15=.00000010033371#:U16=-.0000012784026#:U17=-4.6468063D-10:U18=5.705413
-13:U19=0:U20=0:U21=1.3581172D-10:U22=0:U23=0:U24=-.000006815243#:U25=-.000253
945#:U26=.000000062480692#:U27=-1.0731284D-10:U28=0
4650 GOTO 4720
4670 REM Coeficientes para el polinomio V(ml); BVMX; CVMX para alta temperatur
4690 U1=1024.9125#:U2=.27796679#:U3=-.00030203919#:U4=.0000014977178#:U5=-.072
2329#:U6=3.145313E-04:U7=-.00000059795994#:U8=-.000006659601#:U9=.000000030407
1#:U10=.000053699517#:U11=.0022020163#:U12=-.00000026538013#:U13=8.6255554D-10
4700 U14=-2.682931E-02:U15=-.00000011173488#:U16=-.00000026249802#:U17=3.49265
10:U18=-8.3571924D-13:U19=3.066994E-05:U20=1.9767979D-11:U21=-1.9144105D-10:U2
3.1387857D-14:U23=-.0000000096461948#:U24=.000022902837#:U25=-.00043314252#:U2
-9.05509E-08
4710 U27=8.69266E-11:U28=.00051904777#
4720 VM1=U1+U2*T+U3*T^2+U4*T^3+(PP-P0)*(U5+U6*T+U7*T^2)+(PP-P0)^2*(U8+U9*T)
4730 BVMX=U10+U11/(T-227)+U12*T+U13*T^2+U14/(680-T)+(PP-P0)*(U15+U16/(T-227)+U
*T+U18*T^2+U19/(680-T))+(PP-P0)^2*(U20+U21/(T-227)+U22*T+U23/(680-T))
4740 CVMX=.5*(U24+U25/(T-227)+U26*T+U27*T^2+U28/(680-T))
4750 HI=LOG(1+B*SQR(M))/(2*B):HI1=LOG(1+B*SQR(M1))/(2*B)
4760 VS=M*(VM1/M1+(1000/M-MW*Y)*U+NU*ABS(ZM*ZX)*AV*(HI-HI1)+2*NUX*NUM*R*T*(M-
)*BVMX+NUM*ZM*(M^2-M1^2)*CVMX)
4770 V2=VS/(1000*M)-U/M+AV*M^.5/(2000*(1+B*M^.5))+2*R*T*(BVMX+2*M*CVMX)*M/1000
4800 V2INF=VM1/M1-1000*U/M1-2*AV*HI1-2*R*T*(M1*BVMX+M1^2*CVMX)
4830 DBVDP=U15+U16/(T-227)+U17*T+U18*T^2+U19/(680-T)+2*(PP-P0)*(U20+U21/(T-227
+U22*T+U23/(680-T))
4860 DV2DP=(U5+U6*T+U7*T^2+2*(PP-P0)*(U8+U9*T)-1000*VRPT*VC1)/M1-2*AK*HI1-2*R*
M1*DBVDP

```

```

4880 KAPPAS=(-1/VS)*(1000*VRPT*VC1+M*DV2DP+2*AK*M*HI+2*R*T*M^2*DBVDP)
4885 FIKO=-DV2DP
4890 DSOL=(1000+M*M2)/VS
4900 RETURN
5500 REM*****
*
5510 REM CALCULO DE PARAMETROS TEORIA MSA
5520 REM*****
*
5552 Z(2)=1
5554 Z(3)=-1
6000 KA=ALFA*SQR(RON(2)*Z(2)^2+RON(3)*Z(3)^2)
6005 SM=SIG(2)+SIG(3)
6010 LAMDAO=(SQR(1+2*SM*KA)-1)/(2*SM)
6015 PRINT "LAMDAO=";LAMDAO
6020 DELTA=0
6030 OMEGA=0
6040 PN=0
6060 FOR I=2 TO 3
6070 DELTA=DELTA+(PI/6)*RON(I)*SIG(I)^3
6080 OMEGA=OMEGA+(PI/(2*DELTA))*(RON(I)*SIG(I)^3/(1+SIG(I)*LAMDAO))
6090 PN=PN+(RON(I)*Z(I)*SIG(I))/(1+SIG(I)*LAMDAO)
6100 NEXT I
6110 DELTA=1-DELTA
6120 OMEGA=1+OMEGA
6130 PN=PN/OMEGA
6140 LAMDA=0
6150 FOR I=2 TO 3
6160 LAMDA=LAMDA+RON(I)*(Z(I)-(PI/(2*DELTA))*PN*SIG(I)^2)/((1+SIG(I)*LAMDAO)
)
6170 NEXT I
6180 LAMDA=SQR(ALFA^2*LAMDA/4)
6185 PRINT "LAMDA=";LAMDA
6190 IF ABS((LAMDA-LAMDAO)/LAMDAO)<.0001 THEN 6300
6200 LAMDAO=LAMDA
6250 GOTO 6020
6300 RETURN
4880 KAPPAS=(-1/VS)*(1000*VRPT*VC1+M*DV2DP+2*AK*M*HI+2*R*T*M^2*DBVDP)
4885 FIKO=-DV2DP
4890 DSOL=(1000+M*M2)/VS
4900 RETURN
5500 REM*****
*
5510 REM CALCULO DE PARAMETROS TEORIA MSA
5520 REM*****
*
5552 Z(2)=1
5554 Z(3)=-1
6000 KA=ALFA*SQR(RON(2)*Z(2)^2+RON(3)*Z(3)^2)
6005 SM=SIG(2)+SIG(3)
6010 LAMDAO=(SQR(1+2*SM*KA)-1)/(2*SM)
6015 PRINT "LAMDAO=";LAMDAO
6020 DELTA=0
6030 OMEGA=0
6040 PN=0
6060 FOR I=2 TO 3
6070 DELTA=DELTA+(PI/6)*RON(I)*SIG(I)^3
6080 OMEGA=OMEGA+(PI/(2*DELTA))*(RON(I)*SIG(I)^3/(1+SIG(I)*LAMDAO))
6090 PN=PN+(RON(I)*Z(I)*SIG(I))/(1+SIG(I)*LAMDAO)
6100 NEXT I
6110 DELTA=1-DELTA
6120 OMEGA=1+OMEGA
6130 PN=PN/OMEGA
6140 LAMDA=0

```

```

6150 FOR I=2 TO 3
6160 LAMDA=LAMDA+RON(I)*(Z(I)-(PI/(2*DELTA))*PN*SIG(I)^2)/((1+SIG(I)*LAMDA0)
)
6170 NEXT I
6180 LAMDA=SQR(ALFA^2*LAMDA/4)
6185 PRINT "LAMDA=";LAMDA
6190 IF ABS((LAMDA-LAMDA0)/LAMDA0)<.0001 THEN 6300
6200 LAMDA0=LAMDA
6250 GOTO 6020
6300 RETURN
6150 FOR I=2 TO 3
6160 LAMDA=LAMDA+RON(I)*(Z(I)-(PI/(2*DELTA))*PN*SIG(I)^2)/((1+SIG(I)*LAMDA0)
)
6170 NEXT I
6180 LAMDA=SQR(ALFA^2*LAMDA/4)
6185 PRINT "LAMDA=";LAMDA
6190 IF ABS((LAMDA-LAMDA0)/LAMDA0)<.0001 THEN 6300
6200 LAMDA0=LAMDA
6250 GOTO 6020
6300 RETURN
6150 FOR I=2 TO 3
6160 LAMDA=LAMDA+RON(I)*(Z(I)-(PI/(2*DELTA))*PN*SIG(I)^2)/((1+SIG(I)*LAMDA0)
)
6170 NEXT I
6180 LAMDA=SQR(ALFA^2*LAMDA/4)
6185 PRINT "LAMDA=";LAMDA
6190 IF ABS((LAMDA-LAMDA0)/LAMDA0)<.0001 THEN 6300
6200 LAMDA0=LAMDA
6250 GOTO 6020
6300 RETURN
6150 FOR I=2 TO 3
6160 LAMDA=LAMDA+RON(I)*(Z(I)-(PI/(2*DELTA))*PN*SIG(I)^2)/((1+SIG(I)*LAMDA0)
)
6170 NEXT I
6180 LAMDA=SQR(ALFA^2*LAMDA/4)
6185 PRINT "LAMDA=";LAMDA
6190 IF ABS((LAMDA-LAMDA0)/LAMDA0)<.0001 THEN 6300
6200 LAMDA0=LAMDA
6250 GOTO 6020
6300 RETURN

```