

Modelado de propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas a altas concentraciones

García García Martín, Zúñiga Hinojosa María Antonieta, Macías Salinas Ricardo*

ESIQIE, Departamento de Ingeniería Química, Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, Ciudad de México. C.P. 07738. México.

*Autor para correspondencia: rms@ipn.mx

Recibido:

4/junio/2016

Aceptado:

9/agosto/2016

Palabras clave

Soluciones electrolíticas,
Energía libre de Gibbs de
exceso, Altas
concentraciones

Keywords

Electrolyte solutions,
Excess Gibbs free energy,
High concentration

RESUMEN

En este trabajo se presenta un modelo matemático para el cálculo de propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas acuosas a partir de una expresión para la energía libre de Gibbs de exceso. Dicha expresión está compuesta por tres contribuciones las cuales representan las interacciones moleculares principales entre las especies iónicas y el solvente: (1) fuerzas de corto alcance modeladas por la ecuación de Margules, (2) efectos de solvatación de las especies iónicas representadas por la ecuación de Born-modificada y (3) fuerzas electrostáticas o de largo alcance reproducidas por el modelo primitivo de MSA "Mean Spherical Approximation". El modelo propuesto se aplicó a 11 sistemas acuosos (simétricos 1-1 y asimétricos 2-1) en la reproducibilidad de datos experimentales reportados tales como coeficiente de actividad promedio de las especies iónicas y coeficientes osmóticos a 25°C y 1 atm. Los resultados indican un buen ajuste entre los datos experimentales y los datos calculados generados por el presente modelo.

ABSTRACT

A mathematical model for calculating thermodynamic properties of aqueous electrolyte solutions from an expression for the excess Gibbs free energy is presented. This expression is obtained of three contributions which represent the main molecular interactions between the ionic species and the solvent: (1) short-range forces based by the equation Margules, (2) effects of solvation of ionic species represented by the equation Born-modified and (3) electrostatic forces or long-range reproduced by the primitive model of Mean Spherical Approximation (MSA). The model was applied to 11 aqueous systems (symmetrical and asymmetrical 1-1 2-1) in reproducibility of experimental data reported mean ionic activity coefficient and osmotic coefficient at 25°C and 1 atm. The results indicate a good agreement between the experimental data and the calculation from present model.

Introducción

Las soluciones electrolíticas se encuentran de manera habitual en los procesos industriales, e.g., destilación, tratamiento de aguas residuales, destilación extractiva, cristalización fraccionada, incrustaciones en tuberías y el lavado del gas (Lin et al., 2007; Loeje *et al.*, 1997). En el caso particular de la producción de aceite y gas, los sistemas en equilibrio que contienen electrolitos se estudian para inhibir la formación de hidratos de gas, prevenir corrosión e incrementar la recuperación de aceite y gas (Ichekel *et al.*, 2008). Por otro lado, en la industria bioquímica, la concentración de sales es un factor importante en los procesos de purificación y precipitación de proteínas (Cameretti *et al.*, 2005). Asimismo, en la industria farmacéutica es de suma importancia la comprensión del comportamiento de los electrolitos en el cuerpo humano para mejorar el transporte de fármacos en el cuerpo (Tan *et al.*, 2005).

Diversos modelos semi empíricos se han publicado en la literatura; sin embargo, la aplicación de éstos se limita con respecto a varias variables, e. g., concentración, temperatura, presión o la naturaleza misma de la solución electrolítica. El modelado formal del comportamiento termodinámico de soluciones electrolíticas enfrenta grandes retos debido a la complejidad de las diferentes interacciones moleculares existentes, ya sea del tipo Lennard-Jones o electrostáticas. Una estrategia ampliamente empleada para la modelación, es la derivación de algunas propiedades termodinámicas de las soluciones electrolíticas a partir de una expresión analítica para la energía libre de Gibbs de exceso, G^{EX} , de la mezcla (Pitzer, 1973, Pitzer y Simonson, 1986, Chen et al., 1982). En general, la expresión final para G^{EX} está compuesta por dos principales contribuciones, las cuales representan el tipo de interacciones existentes en la solución: uno de largo alcance o electrostático y el otro de corto alcance o de van del Waals. La ecuación de Debye-Huckel usualmente se emplea para representar las interacciones electrostáticas de largo alcance entre las especies con carga como los iones; mientras que, una expansión virial (Pitzer, 1973, Pitzer y Simonson, 1986; Clegg y Pitzer, 1992) o un modelo de solución se utiliza para representar a los no electrolíticos (Sander et al., 1986; Lu y Maurer, 1993) o un modelo de hidratación (Ghosh y Patwardharn, 1990) puede incorporarse para describir la interacciones de corto alcance entre el solvente y los iones. El uso de un modelo basado en una

expresión para G^{EX} permite el cálculo directo de coeficientes de actividad promedio de las especies iónicas disueltas, así como los coeficientes osmóticos. Sin embargo, la aplicabilidad de este tipo de modelos es limitado debido a que no es posible determinar propiedades volumétricas de la solución, aunado al hecho de que el poder predictivo del modelo disminuye drásticamente a altas temperaturas y presiones, particularmente, cerca del punto crítico del solvente.

El propósito de este trabajo es proponer un modelo de G^{EX} simple que correlacione las propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas altamente concentradas (hasta 29m) y con el menor número posible de parámetros ajustables.

Metodología

El modelo termodinámico desarrollado en este trabajo se basa en una expresión analítica para la energía libre de Gibbs de exceso G^{EX} (T, P, n). Esta expresión representa la suma de tres contribuciones requeridas para formar la solución iónica a la temperatura y concentración n de interés:

$$G^{EX} = (T, P, n) = G^{EX \text{ Margules}}(T, P, n) + G^{EX \text{ Born}}(T, P, n) + G^{EX \text{ MSA}}(T, P, n) \quad (\text{Ec. 1})$$

El vector de número de moles n incluye las siguientes especies: cationes, aniones y solvente; por lo tanto, la consideración de disociación total prevalece a cualquier T, P, y n. La contribución $G^{EX \text{ Margules}}$ representa las interacciones de corto alcance ion-solvente, las cuales se describen mediante el uso de un modelo de solución para no electrolíticos: Ecuación de Margules de un parámetro.

$$\frac{G^{EX \text{ Margules}}}{RT} = \frac{(n_+ + n_-)}{n_t^2} \beta_{sw} (n_w - n_t) \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde n es el número de moles, los subíndices +, -, t y w corresponden al catión, anión, mezcla total y solvente, respectivamente. β_{sw} es el parámetro de interacción binaria entre la sal y el solvente. Es importante notar que la expresión de Margules se ha normalizado de acuerdo a la convención no-simétrica para los coeficientes de actividad de las especies iónicas (estado de referencia: dilución infinita, $\gamma_i \rightarrow 1, n_i \rightarrow 0$). El segundo término en la (Ec. 1) captura los efectos de hidratación de las especies iónicas, es por ello que el modelo primitivo propuesto por Born se utiliza.

$$\frac{G^{EX \text{ Born}}}{RT} = \frac{N_a e_0^2}{n_t RT} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \sum_i \frac{n_i Z_i^2}{\sigma_i} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde N_a es el número de Avogadro, Z_i es la carga iónica, σ_i es el diámetro iónico hidratado (mayor que el diámetro cristalino de Pauling del ion), ϵ es la constante dieléctrica del solvente (agua), la cual se calcula mediante el modelo de Uematsu y Franck (1980). Asimismo, e_0 se definió de la siguiente manera:

$$e_0^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde e es la unidad de carga eléctrica, mientras que, ϵ_0 es la permitividad a condiciones de vacío. Cabe señalar que, en el modelo primitivo de Born, el solvente se considera como un dieléctrico continuo caracterizado por su constante dieléctrica ϵ_w ; mientras que, los iones se visualizan como esferas rígidas cargadas. Finalmente, la tercera contribución en la (Ec. 1), $G^{EX \text{ MSA}}$, describe las interacciones de largo alcance entre las especies con carga. Por lo tanto, el modelo primitivo de MSA "Mean Spherical Approximation" se emplea para modelar las interacciones ion-ion:

$$\frac{G^{EX \text{ MSA}}}{RT} = \frac{2\Gamma^3 V_w}{3\pi N_a n_t} * (1 + 1.5\sigma\Gamma) \quad (\text{Ec. 5})$$

En la versión original del modelo MSA, el factor de "screening" Γ requiere de una solución implícita a partir de una ecuación complicada. En este trabajo, se emplea una aproximación del modelo de MSA explícita en Γ , la cual es propuesta por Harvey et al. (1988):

$$\Gamma = \frac{1}{2\sigma} \left[(1 + 2\sigma\kappa)^{(1/2)} - 1 \right] \quad (\text{Ec. 6})$$

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e_0^2 N_a^2}{(\epsilon RT V_w)} * \sum_i n_i Z_i^2 \quad (\text{Ec. 7})$$

En esta aproximación explícita se asume que todos los iones tienen un mismo diámetro efectivo definido por:

$$\sigma = \frac{\sum_i n_i \sigma_i}{\sum_i \sigma_i} \quad (\text{Ec. 8})$$

El parámetro κ en la (Ec. 7) representa el recíproco de la longitud de Debye-Hückel; por lo tanto, el modelo de MSA se reduce a la expresión de Debye-Hückel en el límite de $\sigma \rightarrow 0$. A diferencia de la ecuación de Debye-Hückel, el modelo de MSA toma en cuenta los tamaños

finitos de la partícula siendo aplicable a mayores concentraciones del soluto. Es importante notar que los modelos primitivos de Born y MSA se desarrollaron dentro del formalismo de McMillan-Meyer, donde las variables independientes son la temperatura T , el volumen V , el número de moles n y el potencial químico del solvente μ_w . Por lo tanto, una inconsistencia se presenta, ya que las propiedades termodinámicas obtenidas dentro de este formalismo, no son idénticas a las obtenidas bajo el formalismo de Lewis-Randall (cuyas variables independientes son T , P y n) utilizado en este estudio. Por otro lado, de acuerdo a Cardoso y O'Connell (1987), tal inconsistencia no tiene un efecto significativo sobre la expresión propuesta para G^{EX} (Ec. 1) debido a que es posible determinar directamente las siguientes propiedades termodinámicas típicas de una solución electrolítica:

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{(\delta n_t \cdot G^{EX} / RT)}{(\delta \cdot n_i)} \right)_{T,P,n_j(i)} \quad (\text{Ec. 9})$$

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{(v_+ \ln \gamma_+ + v_- \ln \gamma_-)}{(v_+ + v_-)} \quad (\text{Ec. 10})$$

$$\ln \gamma_{\pm,m} = \ln \gamma_{\pm} - [1 + 0.001 M_w (v_+ + v_-) m] \quad (\text{Ec. 11})$$

$$\phi = \frac{-n_w}{n_+ + n_-} \ln(x_w \gamma_w) \quad (\text{Ec. 12})$$

Donde γ_i es el coeficiente de actividad de cada especie, γ_{\pm} es el coeficiente de actividad iónico promedio (base fracción mol), $\gamma_{\pm,m}$ es el coeficiente de actividad iónico promedio (base molal), ϕ es el coeficiente osmótico, v es el número de iones que se forman en solución, M_w es peso molecular del agua y m molalidad de la solución.

Resultados y discusión

El modelo de solución propuesto inicialmente se aplicó a varios sistemas acuosos simétricos (i.e., por cada catión le corresponde un anión, 1-1) y un asimétrico (i.e., por cada catión le corresponde dos aniones, 2-1), en la representación de datos experimentales reportados tales como el coeficiente de actividad promedio de las especies iónicas, $\gamma_{\pm,m}$, y el coeficiente osmótico, ϕ , a 25 °C y 1 atm. Los parámetros ajustables de modelo son, el diámetro del catión $\sigma_+ = \sigma^+ + \alpha n_+$, para la expresión de Born (Ec. 3) y el parámetro de interacción binaria entre la sal y el agua β_{sw} en la ecuación de Margules (Ec. 2).

La elección del diámetro del catión, σ_+ como parámetro ajustable se justifica basándose en la evidencia experimental de que el catión se hidrata en mayor proporción que el anión en soluciones acuosas. De acuerdo a esto, el valor del diámetro del anión, σ_- utilizado en el modelo corresponde al diámetro cristalino de Pauling. En la Tabla 1 se presentan los valores de los parámetros ajustados para las 11 soluciones consideradas en este trabajo junto con las desviaciones absolutas promedio (AAD) obtenidas entre los datos experimentales y los valores calculados a partir del modelo desarrollado.

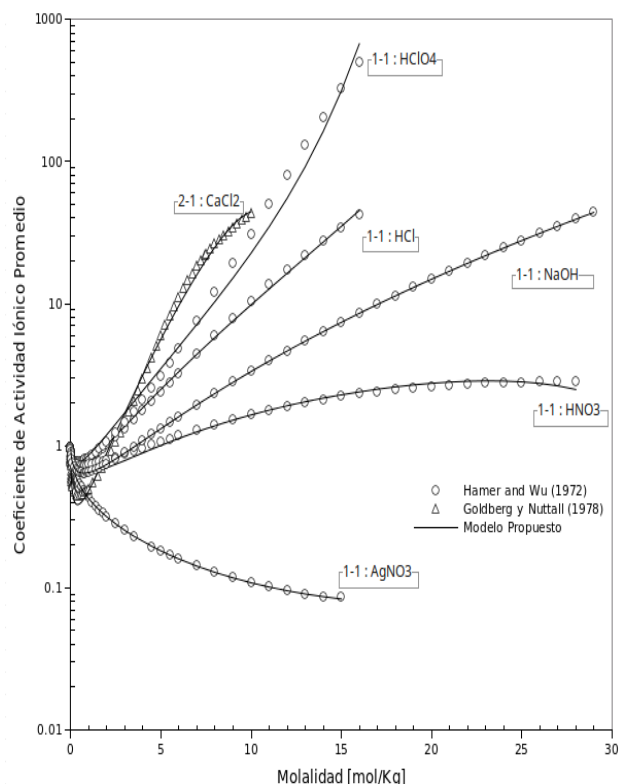


Figura 1. Coeficiente de actividad iónica promedio vs molalidad (mol/kg) para los electrolitos, e.g., CaCl_2 , HClO_4 , HCl , NaOH , HNO_3 y AgNO_3 a 25°C y 1 atm.

Tabla 1. Parámetros ajustados a 25°C y 1 atm.

Electrolito	σ_+ Å	σ_- Å	N	$m_{\max, \text{ref}}$	$m_{\max, \text{mod}}$	β_{ref}	$\text{ADD}_{\text{T}_2-\text{M}}$	$\text{ADD}_{\text{O}_2-\text{M}}$
AgNO_3	1.26	3.78	37	15	15	2.32	0.748	0.994
CaCl_2	1.98	3.62	65	10	10	-18.7	13.07	7.194
HCl	1.20	3.62	39	16	15	-5.82	3.34	1.6361
HClO_4	1.20	4.72	39	16	15	-5.82	10.19	3.9274
HNO_3	1.20	3.78	51	28	14	-3.41	8.56	4.117
KF	2.66	2.72	40	17	17	-3.65	3.81	2.082
KOH	2.66	2.80	43	20	14	-4.34	11.39	4.907
LiBr	1.20	3.90	43	20	15	-5.95	12.27	4.321
LiNO_3	1.20	3.78	43	20	17	-4.6	3.291	1.527
NaOH	1.90	2.80	52	29	10	-4.91	13.045	5.810
NH_4NO_3	2.96	3.78	48	25	22	0.853	4.42	4.96
Global			500				7.660	3.761

Como puede observarse en la Tabla 1 la representación global para los coeficientes de actividad iónica promedio es de 7.66% y con un 3.76% para los coeficientes osmóticos. Cabe mencionar que, a pesar de que las desviaciones son altas se tiene una buena concordancia entre los valores obtenidos con el modelo desarrollado y los valores experimentales al acercarse a la reproducibilidad de las sales a altas concentraciones como lo muestran las columnas $m_{\max, \text{mod}}$ y $m_{\max, \text{ref}}$. En la Figura 1 se presenta la reproducibilidad de los coeficientes de actividad iónica promedio utilizando el modelo propuesto para varios sistemas acuosos conteniendo electrolitos a 25°C y dentro de un amplio intervalo de molalidades; mientras que en la Figura 2 se muestra una comparativa con el modelo reportado por Macías-Salinas (2003), el cual presenta un modelo que expresa propiedades termodinámicas a partir de una G^{EX} . En esta Figura se observa que las capacidades correlativas del modelo propuesto en este trabajo tienen un mejor ajuste que los valores obtenidos a partir del modelo propuesto por Macías-Salinas (2003) a 25°C y 1 atm.

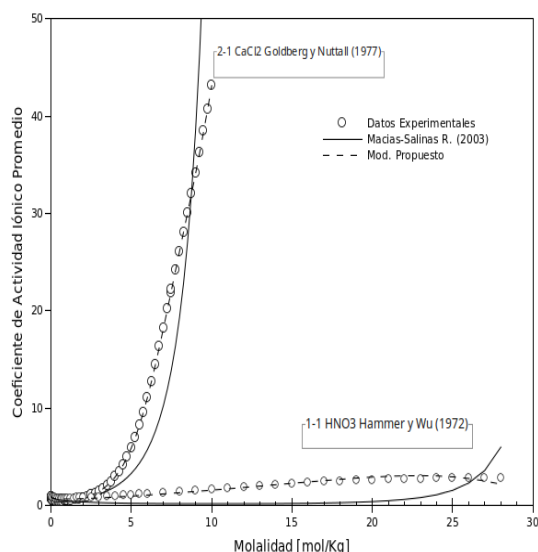


Figura 2. Coeficiente de actividad iónica promedio vs molalidad (mol/kg) para los electrolitos, e.g., CaCl_2 y HNO_3 a 25°C y 1 atm.

Conclusiones

Un modelo matemático sencillo se desarrolló a partir de una expresión para la energía libre de Gibbs de exceso para el cálculo de propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas acuosas simétricas (1,1) y antisimétricas (2,1), la cual se aplicó en un amplio



intervalo de molalidades, a 25°C y 1 atm. Dicho modelo presentó una concordancia satisfactoria entre los valores reportados experimentalmente y los valores obtenidos con el modelo desarrollado.

Agradecimientos

García-García M. agradece a CONACYT por la beca de doctorado número 550010.

Referencias

Cameretti, L., Sadowski, G., Mollerup, J. (2005). Modeling of Aqueous Electrolyte Solutions with Perturbed-Chain Statistical Associated Fluid Theory. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 9: 3355-3362.

Chen C., Britt, H., Boston, J., Evans, L. (1982). Local composition model for excess Gibbs energy system. Part 1: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems. *AIChE J.*, 28: 588-596.

Clegg, S., y Pitzer K. (1992). Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions: generalized equations for symmetrical electrolytes. *J. Phys. Chem.*, 96: 3005.

Ghosh S. y Patwardhan V. (1990). Aqueous solution of single electrolytes: a correlation based on ionic hydration. *Chem. Eng. Sci.*, 45: 79-87.

Ichekel, R., de Hemptinne J., Furst W. (2008). The simultaneous representation of dielectric constant, volume and activity coefficients using an electrolyte equation of state. *Fluid Phase Equil.* 271: 19-27.

Lin, Y., Thomsen, K., Heptinne, J. (2007). Multicomponent equation of state for electrolytes. *AIChE J.*, 53, 4, 989-1005.

Loeche, J. R. y Donohue, M. D. (1997). Recent advances in modeling thermodynamic properties of aqueous strong electrolytes systems. *AIChE J.*, 43, 180-195.

Lu X. y Maurer G. (1993). Model for describing activity coefficients in mixed electrolyte aqueous solutions, *AIChE J.*, 39, 9, 1527-1538.

Macias-Salinas, R. (2003). Un modelo de exceso simple para soluciones acuosas conteniendo electrolitos Fuertes. *AMIDIQ*, 1158-1163.

Pitzer, K. S. y Simonson, J. M. (1986). Thermodynamics of Multicomponent, Miscible, Ionic Systems: Theory and Equations. *J. Phys. Chem.*, 90, 13: 3005-3009.

Pitzer, K. S. (1973). Thermodynamics of electrolytes I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.*, 77, 2: 268-277.

Sander, B., Fredenslund, A., Rasmussen, P. (1986). Calculation of vapor-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation. *Chem. Eng. Sci.*, 41, 1171-1183.

Tan, S., Adidharma, H., Radosz, M. (2005). Statistical associating fluid theory coupled with restricted primitive model to represent aqueous strong electrolytes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 19: 4442-4452.

Uematsu M., Franck E. (1980). Static dielectric constant of water and steam. *J. Phys. Chem.*, 9, 4: 1291-1306.