

Sobre la termodinámica de las soluciones electrolíticas

Wilmar Osorio Viana^{a}, Óscar Hernán Giraldo Osorio^b*

^aDepartamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

^bFacultad de Ciencias y Administración. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

(Recibido el 1.º de marzo de 2005. Aceptado el 29 de octubre de 2006)

Resumen

Se presentan los elementos teóricos básicos de la fisicoquímica de las soluciones electrolíticas, buscando una conexión entre los aspectos moleculares característicos y el desarrollo de modelos termodinámicos semiempíricos apropiados para el cálculo de propiedades. Se presenta una visión general del desarrollo histórico de modelos para soluciones electrolíticas y se adoptan los modelos de Debye-Hückel y NRTL-E para describir cualitativa y cuantitativamente, mediante experimentación virtual, el desempeño de sistemas binarios solvente-electrolito inorgánico. Se aborda el problema de las soluciones multielectrolíticas, describiendo las características fundamentales del modelo del enfoque unificado, el cual se acopla al modelo NRTL-E, permitiendo generalizar el tratamiento sin la inclusión de parámetros empíricos adicionales y con interesantes aportes al entendimiento teórico.

----- *Palabras clave:* soluciones electrolíticas, termodinámica, modelamiento, Debye-Hückel, NRTL-E, enfoque unificado.

On the thermodynamics of electrolyte solutions

Abstract

The basic theoretical physical chemistry elements of electrolyte solutions are presented and subject to reflection, searching for a connection between the characteristic molecular aspects and the semi empirical thermodynamic models development, suitable for properties calculation. A general view of the historical development of models for electrolyte solutions is presented and the Debye-Hückel and NRTL-E models are adopted for describe qualitatively and

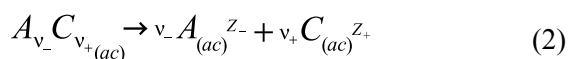
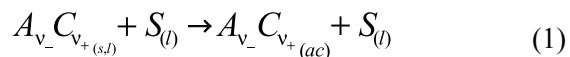
* Autor de correspondencia: teléfono: 57+6+881 00 00, 57+6+897 25 99, correo electrónico: wosoriov@unal.edu.co. (W. Osorio).

quantitatively by virtual experimentation, the performance of solvent-inorganic electrolyte binary systems. The multielectrolyte solutions problem is addressed describing the fundamental characteristics of the unified approach model which is coupled to the NRTL-E model, allowing the treatment generalization without the inclusion of additional empirical parameters and with interesting contributions to theoretical understanding.

----- *Key words:* Electrolyte solutions, thermodynamics, modeling, Debye-Hückel, NRTL-E, unified approach.

Una introducción a las soluciones electrolíticas

Se denominan electrólitos aquellas especies químicas que, en estado líquido puro o en solución con otras especies, tienen la propiedad de conducir la corriente eléctrica, al disociarse espontáneamente. El proceso de disociación (que no debe confundirse con ionización, proceso que ocurre en estado gaseoso a altas temperaturas) es un fenómeno de transformación química, una reacción química en el seno de la solución, mediante la cual la sustancia se descompone generalmente en dos especies constitutivas llamadas iones (del griego ión: solitario, errante) por la fusión o disolución de cristales iónicos en disolventes polares. Un ión positivo llamado catión y un ión negativo llamado anión, son los causantes de un cambio positivo en el número de moles del sistema. Cada ión presenta una carga eléctrica determinada. Para mantener la neutralidad eléctrica que debe conservar cualquier sistema material, debe satisfacerse el balance de cargas eléctricas negativas y positivas. Es de resaltar la denominación negativa con la que se designan las especies moleculares que permanecen inalteradas en su naturaleza (sin disociar) por el proceso de mezclado, esto es: no electrólitos, llamadas también solventes o comúnmente, disolventes. Aparecen así los electrólitos débiles como aquellas especies moleculares que se disocian en iones estableciéndose un grado apreciable de equilibrio con la especie no disociada. Los electrólitos fuertes son aquellas especies que se descomponen en iones, con un grado muy alto de conversión en el equilibrio, dando lugar a estados en los cuales es “prácticamente” nula la presencia de la especie electrólito neutro no disociado. En las ecuaciones químicas (1) y (2) se presentan las reacciones de disolución y disociación respectivamente:



Donde A : anión, C : catión, S : solvente, v_+ : coeficiente estequiométrico del catión, v_- : coeficiente

estequiométrico del anión, Z_+ : carga catiónica, Z_- : carga aniónica. Empleando la misma nomenclatura que para las ecuaciones químicas, el balance de carga viene dado por:

$$v_+ * Z_+ + v_- * Z_- = 0 \quad (3)$$

Los electrólitos pueden ser tanto de naturaleza inorgánica (sales, ácidos y bases minerales típicas) como orgánica (oligoelectrólitos: sales de ácidos carboxílicos, aminas, surfactantes iónicos) [1]; existen además los llamados líquidos iónicos (sales de amonio cuaternario y de cationes de tetraalquilfósforo, piridina y otros), los cuales, por sus propiedades físicas peculiares y controlables, se presentan como un nuevo solvente para los procesos químicos que dependen desfavorablemente de solventes de alta volatilidad [2]. También existen electrólitos poliméricos (sólidos), polímeros que presentan en su estructura grupos funcionales iónicos, tales como la membrana de ácido perfluorosulfónico, la cual es uno de los materiales más estudiados en la actualidad debido a su aplicabilidad en sistemas electroquímicos de conversión de energía, en los cuales sirve como conductor de la corriente eléctrica, como todo electrólito [3], [4].

De la estructura molecular a la termodinámica de las soluciones electrolíticas

En una solución electrolítica, surgen tres tipos de interacciones electrocinéticas entre las partículas por acercamiento y fluctuación de la densidad electrónica, de considerable importancia en los medios condensados: 1) interacción ión_i-ión_k; 2) interacción ión_i-molécula_k; 3) interacción molécula_i-molécula_k, además de las autointeracciones, las cuales contribuyen todas en grado específico a la estructura del campo molecular y a la aparición de los potenciales de interacción molecular: las fuerzas de inducción (momentos dipolares inducidos), dispersión (dipolos y múltiplos permanentes) y de orientación (cargas eléctricas constantes: iones y dipolos), interacciones no específicas de atracción y repulsión

cuya intensidad es dominante a distancias cortas y que se agrupan como fuerzas de interacción de corto alcance [5]. Adicionalmente, las partículas cargadas eléctricamente crean campos eléctricos dentro de los cuales se experimentan fuerzas de interacción atracción-repulsión, que son de largo alcance.

Teoría electrostática-estadística de las soluciones electrolíticas

Debye y Hückel desarrollaron en 1923 una teoría que lleva su nombre para explicar la actividad de las especies iónicas en solución, y que hasta hoy sigue siendo de gran aplicabilidad en modelos semiteóricos de ingeniería para cálculos de propiedades termodinámicas. La teoría parte de la idea de que, en virtud de las interacciones elec-

trostáticas (Coulómbicas) entre los iones de una solución diluida, éstos se encuentran distribuidos de una forma no aleatoria, sino dada por la ley de Coulomb, que rige las interacciones entre las partículas cargadas eléctricamente, las cuales, por ser de largo alcance, actúan entre partículas separadas por distancias mucho mayores a las del entorno local [6]. Así, se planteó para cada ión en solución la existencia de una determinada distribución de iones a su alrededor, conocida como nube iónica. La energía potencial electrostática creada por las cargas, hace parte del potencial total isobárico-isotérmico de la solución, esto es, del potencial químico (véase figura 1). Se postula entonces que el potencial del campo eléctrico creado por cada uno de los iones presentes, se forma del potencial creado por la carga del ión central y del potencial creado por la nube iónica alrededor de él.

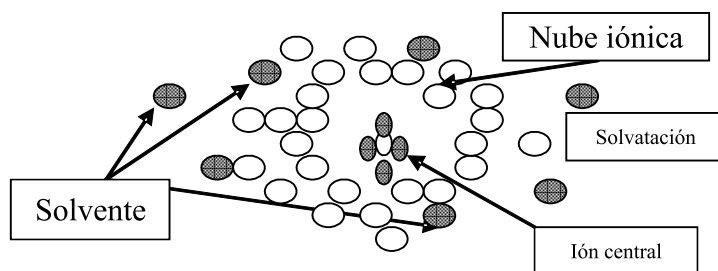


Figura 1 Representación esquemática de la estructura microscópica de la solución electrolítica según el modelo electrostático-estadístico de Debye-Hückel, también conocido como modelo tipo Poisson-Boltzmann primitivo restringido. Los círculos oscuros representan las moléculas del solvente, los blancos a los iones

Desde el punto de vista electrostático, el medio de interacción es continuo (aquí radica una de las deficiencias fundamentales de la teoría, ya que no considera las interacciones de los iones con las partículas del solvente de forma individual y todo efecto de ellas queda agrupado globalmente en la constante dieléctrica del solvente), por lo tanto, la distribución de la carga varía continuamente en el espacio de punto a punto (hipótesis aceptable cuando pensamos en que nos interesan las propiedades macroscópicas del sistema), por lo cual se puede expresar el potencial del campo

eléctrico en función de las coordenadas espaciales empleando la ecuación de Poisson. Desde el punto de vista físico-estadístico, se considera que la concentración de iones en un determinado elemento infinitesimal de la nube iónica, a una distancia dada del ión central que crea el campo, obedece la ley de distribución de Boltzmann.

Las implicaciones de los resultados son interesantes [6]: la carga neta de la nube iónica alrededor de un ión central es igual a la carga de éste, pero de signo contrario, lo que asegura la

electroneutralidad local de la solución (una de las hipótesis básicas de los modelos de composición local que se discuten posteriormente) e implica que, independientemente del movimiento del ión central, la nube iónica lo acompaña, o mejor, se forma continuamente alrededor de él. Con lo anterior se logra calcular analíticamente el potencial del campo eléctrico en función de las propiedades macroscópicas del sistema y de la distancia al ión central que lo produce. Además, se puede conocer cómo varía la densidad de la nube iónica al variar la distancia a su ión central. El radio eficaz de la nube iónica, es la distancia —o longitud de Debye— desde el ión central a la que la densidad de la nube iónica ha disminuido e veces. Su expresión matemática permite definir una variable importantísima en la termodinámica de las soluciones electrolíticas: la fuerza iónica.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 m \quad (4)$$

Donde la suma se realiza sobre todos los iones presentes en el sistema; m_j : molalidad [mol de ión j /kg de solvente], I : fuerza iónica basada en escala de molalidad, Z_j : carga iónica del ión j . Para las soluciones diluidas al máximo, existe un calor de dilución nulo y los coeficientes de actividad son unitarios (solución ideal) [7]. Adicionalmente se postula que los iones se encuentran completamente solvatados, y la energía de interacción con el disolvente es constante. Se considera entonces que la variación de este estado viene dada solamente por la interacción electrostática que ocurre debido al acercamiento de los iones al aumentar la concentración. Así, se introduce la actividad y el coeficiente de actividad, como medidas del grado de desviación del comportamiento ideal. Empleando la ecuación química (1), se puede mostrar que para el electrólito, el coeficiente de actividad resulta ser una combinación de los coeficientes de actividad de los iones que lo constituyen y que se llama coeficiente de actividad iónico medio:

$$\log(\gamma_{\pm}) = \frac{1,823 \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}} |Z_+ Z_-| \sqrt{I} \quad (5)$$

Donde γ_{\pm} : coeficiente de actividad iónico medio del electrólito (adimensional), T : temperatura (K), D : constante dieléctrica del solvente (adimensional). Se obtiene así la ley límite de Debye-Hückel (DH) o primera aproximación de la teoría que representa apropiadamente al sistema solamente para soluciones muy diluidas ($m < 0,01$ m) [6]. El modelo es riguroso a dilución infinita, por ello nos muestra el comportamiento asintótico al que todos los modelos deben adherirse. No es una ley exacta ya que, aunque sin la introducción de constantes empíricas y derivada de forma analítica a partir de principios teóricos, requiere de algunas hipótesis simplificadoras y de desarrollos en serie truncados, para facilitar la solución analítica, concuerda muy bien con los datos experimentales en el rango de su aplicabilidad [6]. Hoy se intentan soluciones numéricas con los términos exponenciales completos y con desarrollos en serie que incluyen muchos más términos, aunque algunos trabajos han mostrado que los resultados no satisfacen los requisitos de la termodinámica [8]. Pese a todo ello, en ninguna de sus variantes clásicas, el modelo tiene la precisión adecuada para representar las situaciones prácticas de ingeniería en tecnología clásica, en las que se usan soluciones de concentración moderada o alta.

Algunas modificaciones a lo anteriormente expuesto, han dado lugar a otras expresiones tipo (DH). Al considerar que los iones tienen dimensiones finitas y que por tanto no pueden acercarse infinitamente, se puede pensar en introducir una corrección en el potencial de la nube iónica que considere este hecho. Esto requiere la introducción de un parámetro empírico llamado diámetro eficaz medio de los iones. Basado en esto se obtiene la segunda aproximación de la teoría. Finalmente, una tercera aproximación de la teoría se origina cuando se considera que debe de ocurrir cierta polarización de las moléculas dipolares del solvente alrededor de los iones, lo que a su vez es la causa de que la constante dieléctrica del solvente disminuya cerca del ión. Para tal efecto, se agrega un término a la ecuación básica, dependiente de un nuevo parámetro empírico, obteniendo la llamada forma de Hückel (véase figura 2).

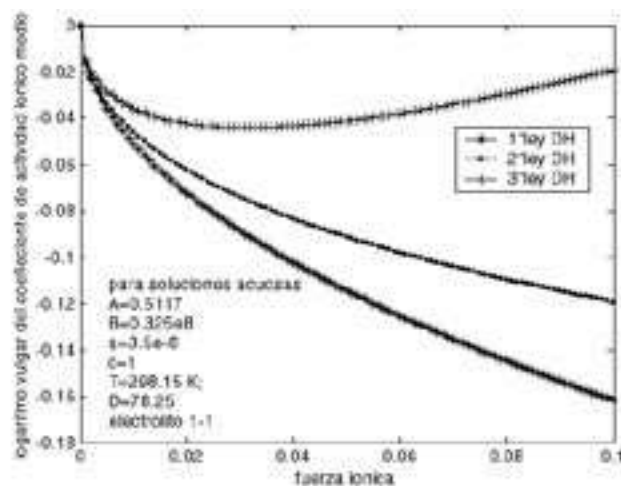


Figura 2 Simulación del modelo de Debye-Huckel en sus tres variantes clásicas. Solución acuosa de un electrólito cuyas cargas iónicas son unitarias o electrólitos 1-1 (KOH, NaCl, etc). Las constantes reportadas en la gráfica obedecen a las ecuaciones presentadas en la referencia [6].

En el límite de dilución infinita la variación del coeficiente de actividad es muy marcada y prácticamente lineal con la fuerza iónica. La tercera ley DH ofrece predicciones más cercanas al comportamiento real pero requiere del uso de constantes empíricas.

Una perspectiva sobre la modelación de soluciones electrolíticas

Una revisión de los modelos teóricos y semiempíricos que se han desarrollado para las soluciones electrolíticas de electrólitos fuertes, ha sido presentada por [8]. Siguiendo sus planteamientos puede decirse que los modelos teóricos se han desarrollado basándose en una de tres hipótesis básicas: 1) teoría de las perturbaciones, 2) ecuaciones de estado, 3) teorías químicas. Por otro lado los modelos más apropiados que se han mostrado para resolver problemas de ingeniería han sido los semiempíricos, que a su vez pueden dividirse en tres amplias categorías: 1) modelos físicos, 2) modelos químicos, 3) modelos de composición local, los cuales son un caso particular de los modelos físicos. Tratamientos avanzados

combinan modelos físicos y químicos. En una solución electrolítica existen dos tipos generales de interacciones: 1) las interacciones de largo alcance, de carácter eléctrico entre las partículas cargadas, 2) las interacciones de corto alcance que ocurren entre todas las partículas de la solución debido a la estructura y propiedades locales. Casi todos los modelos semiempíricos emplean un término del tipo DH para representar las interacciones de largo alcance. Para representar las contribuciones de corto alcance a la interacción total, existen diversas opciones adoptadas de los modelos desarrollados para soluciones de no electrólitos y adaptadas correspondientemente para la situación. Entre ellos se cuentan las expresiones de composición local (UNIQUAC, NRTL, Wilson) y las ecuaciones de Van Laar o Margules. Aunque han aparecido muchas ecuaciones empíricas para correlacionar el comportamiento termodinámico de las soluciones electrolíticas, poco se ha conseguido gracias a ellas en términos de compresión teórica. Los modelos teóricos por su parte, ahora consideran interacciones fundamentales más realistas entre los componentes e incorporan los últimos desarrollos de la simulación molecular y la termodinámica estadística [8],

pero resultan en expresiones que no permiten el cálculo directo de propiedades termodinámicas que puedan medirse o determinarse experimentalmente, además de ser demasiado complejos y difíciles de solucionar como para ser empleados en el modelamiento y simulación de problemas de ingeniería.

Las demandas que plantean los problemas de ingeniería en los que se emplean soluciones electrolíticas (extracción y recuperación de crudo, desalinización de agua, extracción y destilación salina, bombas de absorción de calor, equilibrios osmóticos en membranas semipermeables, sistemas electroquímicos para electrosíntesis, electrólisis o conversión de energía, etc.) han obligado a plantearse el estudio de los modelos para el cálculo de sus propiedades termodinámicas en tres partes [8]: 1) modelos de composición local e hidratación, 2) ecuaciones de estado empíricas y semiempíricas, 3) ecuaciones para solventes mezclados, electrólitos mezclados y mezclas de gases supercríticos y electrólitos. Discutiremos a continuación un modelo de composición local y posteriormente un “enfoque unificado” para el cálculo de propiedades de electrólitos mezclados, persiguiendo simultáneamente dos objetivos: mejorar el entendimiento del comportamiento de las soluciones electrolíticas mediante experimentos virtuales por simulación computarizada de modelos matemáticos y adquirir herramientas predictivas precisas que permitan abordar la solución de problemas de ingeniería donde intervengan estos sistemas.

NRTL-E: un modelo de composición local para electrólitos

El modelo de composición local de dos líquidos no aleatorios NRTL (*Non Random Two Liquid*) fue desarrollado por primera vez por Renon y Prausnitz (1968), para mezclas líquidas de no electrólitos. Su hipótesis básica es considerar la entropía de mezcla despreciable en comparación con la entalpía de mezclado, lo que es realista en el caso de los sistemas electrolíticos que se caracterizan por grandes calores de mezclado [5]. En

una notable serie de trabajos empezados en 1982, Chen y colaboradores han venido desarrollando un modelo basado en la idea original de NRTL para soluciones de electrólitos, conocido como NRTL-E (*Electrolyte Non Random Two Liquid*) [1, 5, 9, 10], para ser implementado en *software* de simulación comercial de procesos químicos, en uno de los proyectos más notables y exitosos a nivel comercial en la industria y la academia: *Aspen simulator* de *Aspen Technology*. Con el ánimo de comprender la dimensión de la tarea emprendida por ellos, listemos algunas características deseables de un modelo de ingeniería para soluciones electrolíticas: 1) representar adecuadamente la energía libre en exceso de la mezcla, esto es, permitir un cálculo preciso de los coeficientes de actividad de todas y cada una de las especies presentes en la solución; 2) ser lo suficientemente robusto como para ser empleado para el mayor número de sustancias posible y en la mayor región posible del campo concentracional de la mezcla, sin pérdida significativa de precisión; 3) estar de acuerdo con los comportamientos asintóticos de la solución matemática previamente establecidos, así como con los comportamientos límites del sistema físico; 4) ser autoconsistente y contener en la medida de lo posible y de lo práctico, tanto un soporte teórico riguroso como un sentido físico realista en la modelación conceptual; 5) ser computacionalmente fácil de resolver; 6) contener el menor número de parámetros ajustables y el mínimo número de constantes empíricas, con el ánimo de optimizar su capacidad predictiva y conservar su generalidad; 7) mostrarse adecuado para simular fenómenos fisicoquímicos susceptibles de ocurrir en el sistema a las condiciones externas (T y P) como equilibrios de fase y reacciones químicas; 8) ser ampliable para abordar nuevos fenómenos o situaciones. En la primera versión del modelo NRTL-E [5] se plantea la expresión para la energía libre de Gibbs en exceso de una solución binaria, acuosa de un sólo electrólito, con el objetivo de que la representación sea precisa y simple, y que el modelo matemático sea predictivo en todo el rango de concentraciones y sea generalizable a sistemas multicomponen-

tes. La hipótesis fundamental del modelo es que la energía libre de Gibbs total en exceso de la mezcla queda apropiadamente representada por la suma de dos términos que representan a su vez las interacciones de corto y largo alcance. Se defiende la tesis de que la ley de DH, según la modificación de Pitzer (DHP), representa con precisión las interacciones de largo alcance, mientras que el modelo de composición local NRTL, con las modificaciones apropiadas, lo hace bien para las interacciones de corto alcance de todos los tipos. Tanto la fórmula de DH, como el concepto de composición local son consistentes en el sentido de que ambos tienen en cuenta

la no aleatoriedad de la solución mediante la inclusión de factores del tipo Boltzmann. Las dos presupuestos fundamentales del modelo son: 1) la composición local de cationes alrededor de cationes y de aniones alrededor de aniones es cero, lo que implica que las energías de interacción entre iones de igual signo (repulsión) es muy grande (repulsión de iones iguales); 2) la distribución de cationes y de aniones alrededor de una molécula central de solvente es tal que la carga neta iónica local es cero (electroneutralidad local). La figura 3 representa esquemáticamente las tres celdas tipo que constituyen la estructura microscópica de la solución, según este modelo.

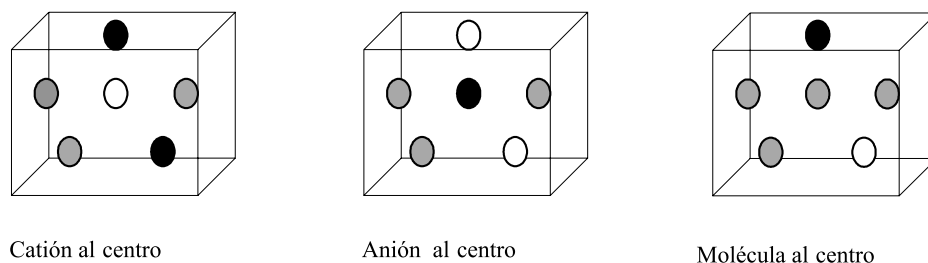


Figura 3 Tipos de celdas que conforman la estructura microscópica de la solución según el modelo NRTL-E (blanco: catión; negro: anión; gris: solvente)

Es importante recalcar que el modelo asume disociación completa de los electrolitos presentes, lo que implica que la formulación básica es rigurosa para electrolitos fuertes. En una posterior ampliación del modelo [10] se ha generalizado y robustecido el tratamiento, en especial para electrolitos débiles mediante la química de la hidratación y la disociación parcial. La ecuación (6) resume lo expuesto:

$$\frac{g^{ex}}{RT} = \frac{g^{ex,DHP}}{RT} \underset{\text{largo alcance}}{+} \frac{g^{ex,NRTL}}{RT} \underset{\text{corto alcance}}{\quad} \quad (6)$$

Donde g^{ex} : energía libre en exceso total de la mezcla, $g^{ex,DHP}$: energía libre en exceso según DHP, $g^{ex,NRTL}$: energía libre en exceso según NRTL,

R : constante universal de los gases. Tomando la derivada con respecto a la composición de la especie i (cada uno de los iones presentes):

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^{DHP}) + \ln(\gamma_i^{NRTL}) \quad (7)$$

Donde γ_i : coeficiente de actividad de i total, γ_i^{DHP} : coeficiente de actividad de i según DHP, γ_i^{NRTL} : coeficiente de actividad de i según NRTL. Las figuras 4, 5, 6 presentan la simulación del modelo NRTL-E para un conjunto de electrolitos de diferente tipo, empleando el *software Matlab R12*. Algunos de los resultados obtenidos por Chen et al. [5] se reproducen y se amplían. La tabla 1 presenta los parámetros y demás información de entrada empleada para la simulación.

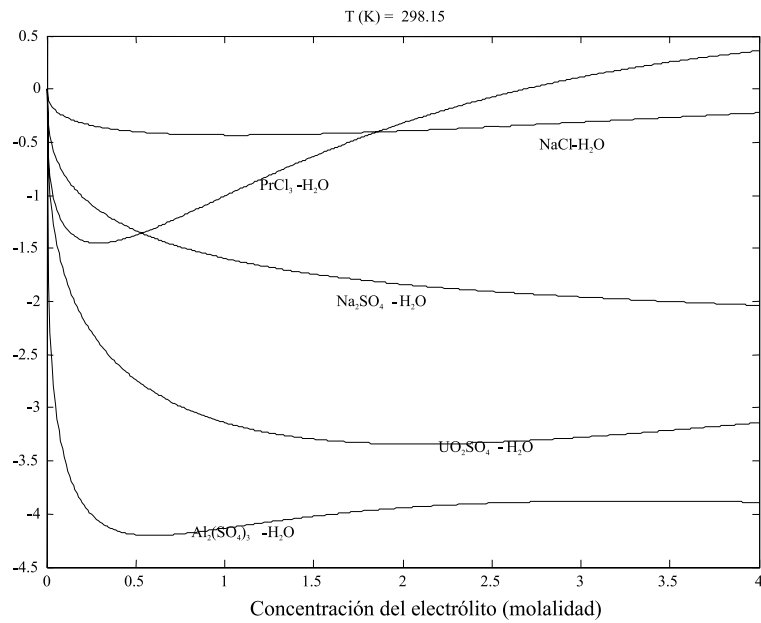


Figura 4 Logaritmo neperiano del coeficiente de actividad iónico medio contra la molalidad para soluciones acuosas de diferentes electrolitos a 25 °C, según el modelo NRTL-E. Comportamientos no ideales como el del PrCl_3 no son atípicos en las soluciones electrolíticas pero sí en las no electrolíticas

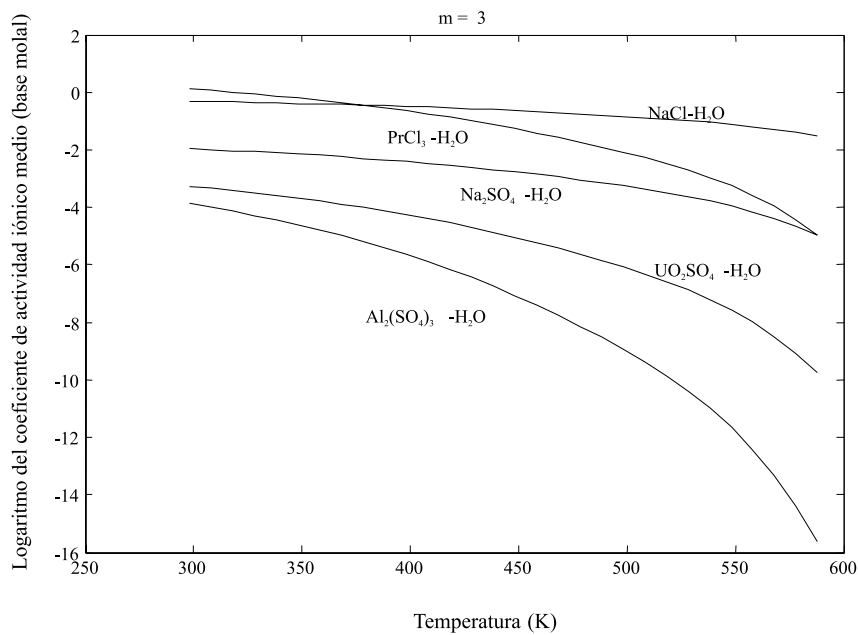


Figura 5 Logaritmo neperiano del coeficiente de actividad iónico medio contra la temperatura para soluciones acuosas, según el modelo NRTL-E, para una molalidad constante de 3 m

Tabla 1 Parámetros y propiedades empleadas en la simulación del modelo NRTL-E

<i>Electrólito</i>	$\tau_{m,ca}$	$\tau_{ca,m}$	Z_+	$ Z_- $	ν_+	ν_-
NaCl	8,8850	-4,5490	1	1	1	1
PrCl ₃	9,4200	-5,7790	3	1	1	3
Na ₂ SO ₄	8,3890	-4,5390	1	2	2	1
UO ₂ SO ₄	11,2010	-6,7640	2	2	1	1
Al ₂ (SO ₄) ₃	10,6460	-7,1160	3	2	2	3

Estos datos fueron tomados de Chen et al. (1982). $\alpha = 0,2$ (parámetro de no aleatoriedad). El solvente es agua; $\tau_{m,ca}$ y $\tau_{ca,m}$ son los parámetros de interacción energética solvente-electrólito

y electrólito-solvente respectivamente, según NRTL-E; Z_{\pm} y ν_{\pm} son la carga y el coeficiente estequiométrico aniónico ó catiónico.

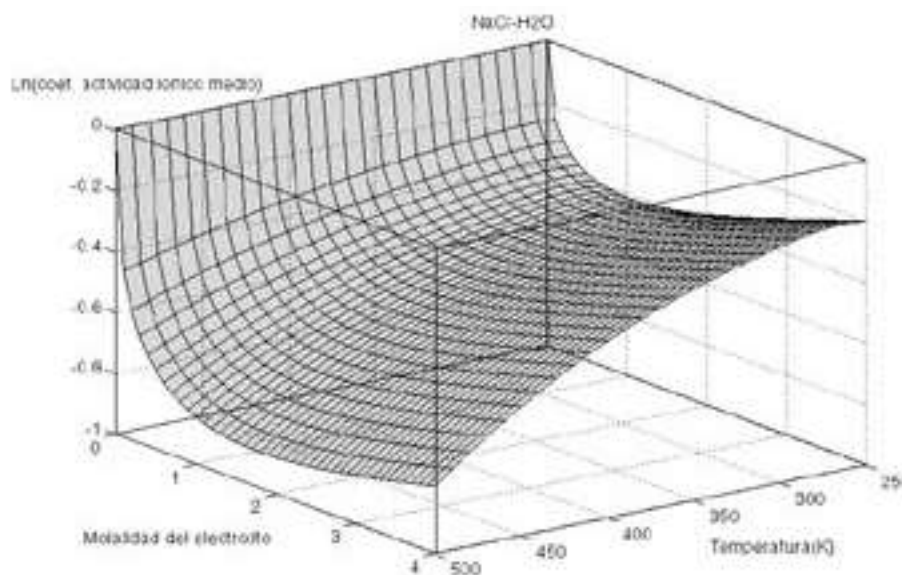


Figura 6 Variación del logaritmo neperiano del coeficiente de actividad iónico medio en función de la molalidad y la temperatura para una solución acuosa de NaCl, según NRTL-E

Investigaciones previas [5] han mostrado que el modelo predice con precisión aceptable los resultados experimentales para un conjunto importante de electrólitos y que resulta apropiado para modelar equilibrios de fase líquido-vapor

y líquido-líquido [11], obteniéndose resultados que concuerdan bastante bien con los datos experimentales. Para modelar los equilibrios de fase, se ha despreciado la contribución de las interacciones de largo alcance (el término DH)

de la formulación aquí presentada, argumentándose que la energía libre en exceso de la mezcla está dominada por las contribuciones de corto alcance [11].

Aunque aquí simulamos el modelo con propósitos descriptivos que nos permitan observar el desempeño de las soluciones electrolíticas, la comparación de los resultados predichos con los resultados experimentales muestra que el modelo es lo suficientemente preciso sobre todo el rango de composiciones como para ser empleado en problemas de ingeniería [5]. El desempeño asintótico a dilución infinita, es congruente con lo esperado según la teoría electrostática-estadística y el modelo se reduce al modelo de DH. Cabe hacer notar que el modelo se reduce al clásico modelo NRTL para no electrólitos cuando todos los $Z_i^{\pm} = 0$ (sistemas puramente moleculares), y puede representar sales fundidas puras, proveyendo una conexión continua entre todos éstos sistemas límite. La capacidad predictiva ha sido contrastada contra otros modelos propuestos [5, 11, 12], mostrándose simple, físicamente realista y aceptablemente preciso en el cálculo de los coeficientes de actividad. El hecho de requerir de sólo dos parámetros específicos, los llamados parámetros binarios de interacción energética solvente electrólito y electrólito-solvente (que pueden hacerse dependientes de la concentración y la temperatura [2], mejorando aún más su capacidad predictiva) es una de sus más notables ventajas sobre otros modelos, más precisos en situaciones particulares pero con gran cantidad de parámetros ajustables, como los de modelos desarrollados como expansiones en serie para la energía libre de Gibbs en exceso con coeficientes viriales (modelo de Pitzer [5, 7]).

Un enfoque unificado para el cálculo de propiedades de mezclas multielectrolíticas

En una admirable serie de trabajos investigativos, [13], caracterizaron la no idealidad de una solución acuosa de electrólitos mezclados (solución multielectrolítica) mediante la adaptación de un

parámetro previamente propuesto por [14] llamado coeficiente iónico reducido, el cual había sido empleado exitosamente por estos últimos para la estimación grafo-numérica de coeficientes de actividad iónicos medios a altas concentraciones en función de la fuerza iónica, haciendo uso de la primera ley de DH, pero que se mostró aplicable mucho más allá de sus límites. Patwardhan y Kumar adaptaron la idea del coeficiente iónico reducido y la generalizaron, mediante unas agudas observaciones de regularidad fenomenológica, para dar origen al concepto de coeficiente de actividad iónico global reducido. [13, 15]. Partiendo de la necesidad de desarrollar un modelo semiempírico que mejorara los enfoques teóricos complejos y limitados que se habían desarrollado hasta la fecha, se propusieron desarrollar ecuaciones suficientemente precisas y simples para el cálculo de propiedades PVT de soluciones multielectrolíticas, mediante lo que denominaron un enfoque unificado, esto es: un set de ecuaciones que pudiera ser usado para la predicción de todas las propiedades en todo el rango de concentraciones prácticas usando las propiedades de los subsistemas binarios electrólito-solvente, sin necesidad de recurrir a parámetros ajustables. La tarea no era nada sencilla, pero los planteamientos realizados dieron origen a un potente método predictivo, simple, preciso y consistente termodinámicamente. Aunque la validación por contrastación con resultados experimentales fue variada y exitosa [13], los límites de aplicabilidad no pudieron ser debidamente establecidos. Ello, sin embargo, no resta mérito a una idea hermosa por su simplicidad, y valiosa por las regularidades fenomenológicas que sustenta. Originalmente, el enfoque unificado fue empleado para el cálculo de propiedades como la presión de vapor y el calor de vaporización, y propiedades térmicas y volumétricas como la entalpía, la densidad y el calor específico [13, 15, 16].

La tesis planteada por ellos dice que la no idealidad de las soluciones de electrólitos mezclados se puede representar con precisión aceptable por una combinación lineal de los efectos de no idealidad de cada uno de los subsistemas bina-

rios electrólito-solvente a igual fuerza iónica que la mezcla multielectrolítica. La analogía con la relación de “aditividad” para las propiedades de las soluciones de electrólitos, en términos de las propiedades de sus componentes, que se planteó en el siglo XVIII salta a la vista. Se puede resumir el planteamiento matemático en las siguientes ecuaciones.

Se define el coeficiente de actividad iónico reducido Γ_i° , para una solución binaria solvente-electrolito i , en función del respectivo coeficiente de actividad iónico medio (para los estudios aquí realizados en escala de fracción molar), calculado a la misma fuerza iónica total que posee la solución multielectrolítica bajo estudio:

$$\log(\Gamma_i^\circ) = \frac{\log(\gamma_{\pm i}^\circ)}{Z_+ Z_-} \quad (8)$$

Γ_i° : coeficiente de actividad iónico reducido de i en el subsistema binario a igual fuerza iónica que el sistema mezclado, $\gamma_{\pm i}^\circ$: coeficiente de actividad iónico medio de i en el subsistema binario.

Igualmente, se define la fracción de fuerza iónica que le corresponde al electrólito i en la mezcla multielectrolítica como:

$$Y_i = \frac{I_{m_i}}{I_{tot}} = \frac{m_i \theta_i}{\sum_j m_j \theta_j} \quad (9)$$

$$\theta_i = \frac{1}{2} [v_{+i} Z_{+i}^2 + v_{-i} Z_{-i}^2] \quad (10)$$

Donde la suma se realiza para todos los electrólitos presentes en la mezcla multielectrolítica. Y_i : fracción de la fuerza iónica en la solución mezclada que le corresponde al electrólito j , I_{tot} : fuerza iónica total de la solución de electrólitos mezclados basada en escala de molalidad, I_{m_i} : fuerza iónica del electrólito i basada en escala de molalidad, m_j : molalidad del electrólito j . Por último podemos computar el coeficiente de actividad iónico global reducido Γ como:

$$\log(\Gamma) = \sum_j Y_j \log(\Gamma_j^\circ) \quad (11)$$

Donde Γ : coeficiente de actividad iónico global reducido. De nuevo la suma se efectúa sobre todos los electrólitos presentes en la mezcla multicomponente. Podemos hacer uso del modelo NRTL-E, aquí descrito, para calcular los coeficientes de actividad iónicos medios de los subsistemas binarios solvente-electrolito y emplearlos en el enfoque unificado para predecir el comportamiento iónico global reducido de un sistema con el que queramos experimentar virtualmente, lo que resulta atractivo tanto por el entendimiento que nos permite del desempeño del sistema, como por el hecho de que es más económico, seguro y simple que un experimento real con la solución en el laboratorio, lo que ha convertido a la simulación en una herramienta sofisticada para el estudio de sistemas y procesos [17].

Las figuras 7 y 8 presentan los resultados obtenidos de las simulaciones realizadas para este trabajo del modelo del enfoque unificado acoplado con el modelo NRTL-E.

La ecuación (11) es el punto de partida para derivar las ecuaciones para el cálculo predictivo de otras propiedades termodinámicas de soluciones mezcladas. Su significado termodinámico ha sido interpretado por Patwardhan y Kumar: “(...) su implicación es que cuando dos soluciones electrolíticas de igual fuerza iónica se mezclan, el cambio en la energía libre se debe exclusivamente al proceso de mezclado” [13].

El modelo NRTL-E resulta fácilmente acoplable al modelo del enfoque unificado, y permite la experimentación virtual con sistemas electrolíticos complejos. Sin embargo, la necesidad de disponer de gran cantidad y variedad de datos experimentales precisos, es innegable y el éxito de cualquier modelo reposa sobre la capacidad de ser convalidado frente a éstos.

Se ha recomendado [13, 15, 16] la generalización del modelo del enfoque unificado para tratar sistemas con solventes no acuosos y sistemas

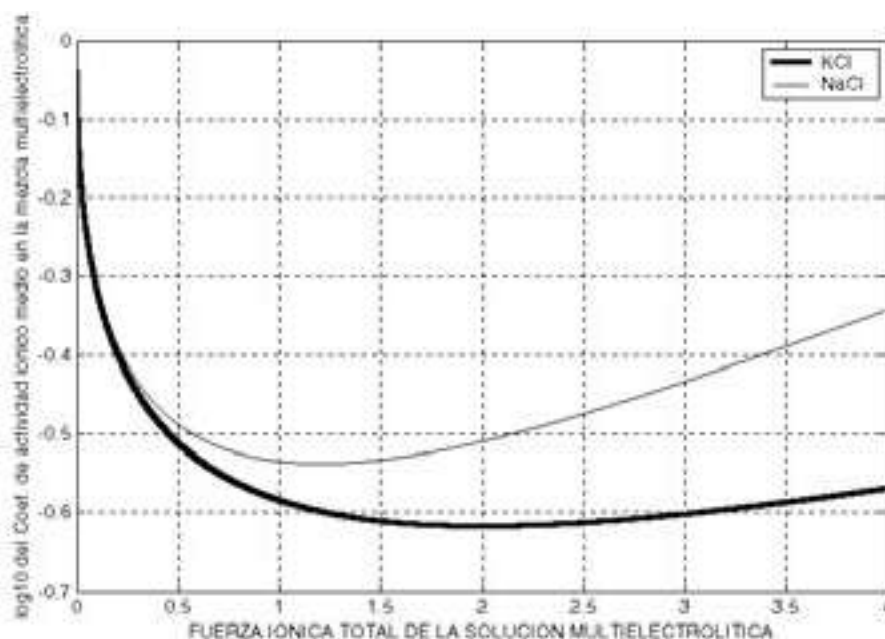


Figura 7 Log₁₀ del coeficiente de actividad iónico medio de cada uno de los electrólitos en la mezcla multielectrolítica Agua-KCl-NaCl, a 110°C y una fracción de fuerza iónica para el KCl constante de 0.6, empleando el modelo binario NRTL-E con los parámetros presentados por Chen et al. (1982) y siguiendo los planteamientos de Patwardhan & Kumar (1992)

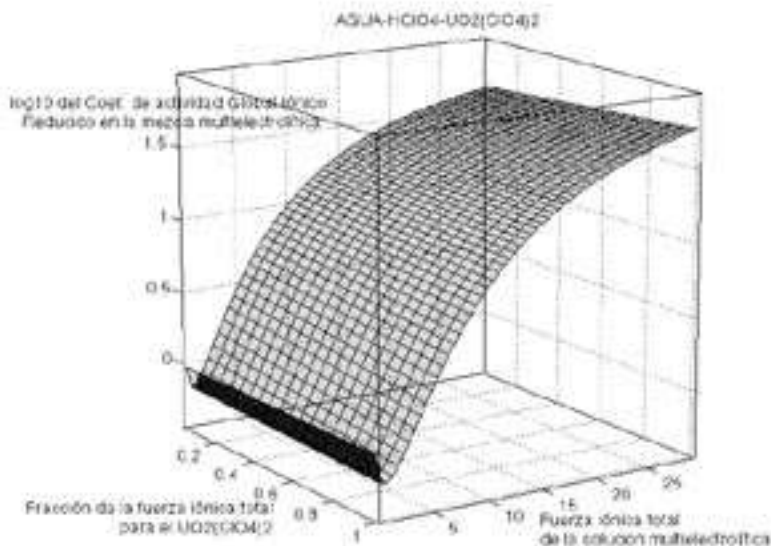


Figura 8 Logaritmo en base 10 del coeficiente de actividad iónico global reducido de la mezcla multielectrolítica Agua-HClO₄-UO₂(ClO₄)₂ en función de la fracción de fuerza iónica total del UO₂(ClO₄)₂ y de la fuerza iónica total de la mezcla, a una temperatura de 90°C.

con electrólitos débiles. Adicionalmente, puede mencionarse la pertinencia de una extensión al tratamiento de sistemas con solventes mezclados.

Consideraciones finales

Es sorprendente que se hayan podido desarrollar modelos tan potentes como el del enfoque unificado para sistemas tan complejos como las soluciones electrolíticas, partiendo de la definición de nuevas variables sugeridas por analogías y de lo sugerido por la ley límite de Debye-Hückel. El modelo del enfoque unificado es un bello ejemplo de construcción de modelos semiempíricos a partir de la teoría y las observaciones experimentales. En la actualidad, el desarrollo y utilización de modelos para procesos industriales y diseño de productos es una cuestión de capital importancia, ya que la experimentación virtual por simulación computarizada de modelos matemáticos es una herramienta potente para el análisis de sistemas fisicoquímicos, lo que crea un camino apropiado para que, tanto las especulaciones teóricas como las ensimismadas prácticas de laboratorio, se encuentren en favor de su beneficio mutuo y de la solución de los problemas y necesidades humanas mediante la ciencia aplicada.

Las soluciones electrolíticas presentan características únicas que no tiene correlato en las soluciones de sustancias moleculares. La presencia de los iones en la solución, da lugar a interacciones microscópicas que alteran notablemente su desempeño macroscópico-termodinámico, dando origen con ello a problemas y oportunidades de ingeniería que aún requieren trabajo y exploración. Una de las tecnologías en las que las soluciones electrolíticas han encontrado mayor aplicabilidad, y en la que por ende lo presentado en este artículo se pondría “manos a la obra”, es la de los sistemas electroquímicos.

Agradecimientos

Esta investigación es financiada por la Dirección de Investigaciones Manizales, DIMA, según el programa Semilleros de Investigación en desarrollo en la Universidad Nacional de Colombia

Sede Manizales. Agradecemos también la colaboración de los ingenieros químicos: profesor Dr. Carlos Ariel Cardona, Ángela Sofía Silva Ramírez y César Augusto Sánchez en la revisión del manuscrito.

Referencias

1. C. C. Chen; C. P. Bokis; P. Mathias, “Segment-based excess Gibbs energy model for aqueous organic electrolytes”, *AIChE Journal*. 2001. Vol. 47. pp. 2593-2602.
2. J. F. Brennecke; E. J. Maginn, “Ionic liquids: innovative fluids for chemical processing”, *AIChE Journal*, 2001. Vol. 47. pp. 2384-2389.
3. J. Y. Huh; Y. Ch. Bae, “Water activities of fluorinated solid polymer electrolyte/water systems using group-contribution method”, *Chem. Eng. Sci.*, 2002. Vol. 57. pp. 2747-2752.
4. J. Y. Huh; Y. Ch. Bae. “Vapor-liquid equilibria of perfluorinated SPE/fuel system using group-contribution method”, *Electrochimica Acta*, 2001. Vol. 46. pp. 3535-3541.
5. Ch. Ch. Chen; H. I. Britt; J. F. Boston; L. B. Evans. “Local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems. Part I: single solvent, single completely dissociated electrolyte systems”, *AIChE Journal*. 1982. Vol. 28. pp. 588-596.
6. Y. Guerasimov; V. Dreving; E. Eriomin; A. Kiseliyov; V. Lebedev; G. Pachenkov; A. Shliguin. “*Curso de química física*”. Tomo II. Editorial MIR. Moscú. 1980. pp. 414-419.
7. K. S. Pitzer, “*Thermodynamics*”, International Edition, McGraw-Hill. Singapur, 1995. p. 254.
8. J. R. Loehe; M. D. Donohue, “Recent advances in modeling thermodynamic properties of aqueous strong electrolyte systems”, *AIChE Journal*. 1997. Vol. 43. pp. 180-195.
9. C. C. Chen; L. B. Evans, “A Local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems”, *AIChE Journal*, 1986. Vol. 32. pp. 444-454.
10. C. C. Chen; P. M. Mathias; H. Orbey, “Use of the hydration and dissociation chemistries with the Electrolyte-NRTL model”, *AIChE Journal*, 1999. Vol. 45. pp. 1576-1586.
11. B. Mock; L. B. Evans; Ch. Ch. Chen, “Thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems”, *AIChE Journal*, 1986. Vol. 32. pp. 1655-1664.
12. L. J. Janson; I. A. Furzer, “A comparison of thermodynamic models for VLE data in electrolyte systems”, *AIChE Journal*, 1989. Vol. 35. pp. 1044-1048.

13. V. S. Patwardhan; A. Kumar, "A unified approach for prediction of thermodynamic properties of aqueous mixed-electrolyte solutions. Part I: vapor pressure and heat of vaporization", *AIChE Journal*, 1986. Vol. 32. pp. 1419-1427.
14. H. P. Meissner; J. W. Tester, "Activity coefficients of strong electrolytes in aqueous solutions", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop*, 1972. Vol. 11. pp. 128-133.
15. V. S. Patwardhan; A. Kumar, "A unified approach for prediction of thermodynamic properties of aqueous mixed-electrolyte solutions. Part II: volume, thermal, and other properties", *AIChE Journal*, 1986. Vol. 32. pp. 1429-1437.
16. A. Kumar; V. S. Patwardhan, "Activity coefficients in mixed aqueous electrolyte solutions with a common ion", *AIChE Journal*, 1992. Vol. 38. pp. 793-796.
17. C. C. Chen; P. M. Mathias, "Applied thermodynamics for process modeling", *AIChE Journal*, 2002. Vol. 48. pp. 194-200.