



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**MODELADO DE SISTEMAS ELECTROLÍTICOS EN DISOLUCIÓN  
USANDO UNA EXTENSIÓN DE LA ECUACIÓN DE ESTADO  
«CUBIC-TWO-STATE»**

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

I.Q. Mario Eduardo Cruz Sánchez

Dr. Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira  
Departamento de Físicoquímica, Facultad de Química- UNAM.

Ciudad de México, abril 2016



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**MODELADO DE SISTEMAS ELECTROLÍTICOS EN DISOLUCIÓN  
USANDO UNA EXTENSIÓN DE LA ECUACIÓN DE ESTADO  
«CUBIC-TWO-STATE»**

**T E S I S  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**P R E S E N T A**

**I.Q. Mario Eduardo Cruz Sánchez**



Ciudad de México, abril 2016

## **Jurado asignado:**

<b>Presidente:</b>	Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda
<b>Vocal:</b>	Dr. Miguel Antonio Costas Basín
<b>Vocal:</b>	Dr. Francisco Miguel Castro Martínez
<b>Vocal::</b>	Dr. Joel Reza González
<b>Secretario:</b>	Dr. Julio César Aguilar Cordero

## **Sitio donde se desarrolló el tema:**

Departamento de Físicoquímica, Laboratorio 311, Edificio F, Facultad de Química - UNAM

## **Asesor del tema:**

Dr. Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira

## **Sustentante:**

I.Q. Mario Eduardo Cruz Sánchez

Agradecimientos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de maestría otorgada con número de becario 308309.

Agradezco principalmente a mi familia, por todo su cariño y apoyo brindado en todas mis decisiones sin importar cuales fueran, por estar siempre en todos esos momentos de incertidumbre y felicidad; a Mamá Mari por todo su amor dado desde los primeros minutos de vida. A mis tías y tíos, primos y hermanos por creer en mí y en lo que hago, así como compartir y enseñarme los valores primordiales de mi familia.

A novia Elizabeth por su amor y comprensión; a mis grandes amigos de la Facultad: Jesús Ortega, Oliver Martínez, Carlos Cosío, Jorge Puga, Magdalena Vera, Fausto Ciseño, Martha Guzmán, Adriana Valenzuela, Hugo Valdez, Salvador Camargo, Edgar Obregón, Gabriel Gay, Fabián Olvera, Scarlett López, Jorge Gutiérrez, Andres Marmolejo, Antonio Romero, Donovan Zacarías por toda su tolerancia y paciencia hacia conmigo, por hacerme madurar a su lado, por esos desvelos y llantos compartidos, por no permitirme flaquear, por dejar conmigo atrás lo cotidiano y por todas esas cervezas y jacks destapados en tan innumerables momentos. Por toda su amistad y comprensión en las mejores y no tan buenas situaciones.

A todos mis profesores Carlos Álvarez, Kira Padilla, Reynaldo Sandoval, Orets Pizio, Esteban López, Rosa Elva Rivera, Mariano Pérez, Guadalupe Lemus, David Morales, José Fernando Barragán y Enrique Bazúa que me hicieron crecer personal y académicamente, por mostrarme el poder y la responsabilidad de la enseñanza y el aprendizaje. En especial a mi tutor, Milton Medeiros, por su confianza depositada en mí y por todo el apoyo que me brindó en la realización de este trabajo.

A *Grupo SSC SA de CV*, Humberto Hinojosa, Miguel Castillo, Moisés Hernández, Edgar Camacho, Cesar Carreón, Jorge Zavaleta, Javi Morlet, Karla-Andrea, Luz Adriana y Cindy González. A Humberto Hinojosa por toda su confianza y apoyo que ha depositado en mí desde el principio de este andar. Al ingeniero Fernando Balderas por su visión y confianza depositada en el desarrollo del potencial humano y el desarrollo profesional.

Al jurado de este trabajo: Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda, Dr. Miguel Antonio Costas Basín, Dr. Francisco Miguel Castro Martínez, Dr. Joel Reza González y Dr. Julio César Aguilar Cordero.

*Porque no somos lo que somos, sino, lo que nos ha formado...*a la Universidad Nacional Autónoma de México, por cobijarme desde el bachillerato, a la Facultad de Química, por todas las oportunidades dadas.



## Contenido

Contenido .....	6
I. Simbología .....	8
II. Abreviaturas .....	11
Resumen .....	12
Objetivos.....	13
Hipótesis.....	14
1 Introducción.....	15
2 Termodinámica de los Equilibrios de Fase.....	18
2.1 La ecuación fundamental de la termodinámica y condiciones de equilibrio térmico, mecánico, material y químico.....	18
2.2 Fugacidad, coeficientes de fugacidad y actividad.....	24
2.3 Termodinámica de soluciones electrolíticas – Coeficiente de actividad iónico medio y coeficiente osmótico.....	27
2.4 Cálculo de propiedades con ecuaciones de estado.....	33
2.4.1 Densidad.....	34
2.4.2 Fugacidad.....	34
2.4.3 Coeficientes de fugacidad.....	35
2.4.4 Coeficientes de actividad iónico medio.....	36
2.4.5 Presiones de vapor y coeficiente osmótico.....	36
3 La Ecuación eCTS.....	38
3.1 Generalidades de las ecuaciones de estado.....	38
3.2 Modelo eCTS.....	42
3.2.1 Contribución no específica.....	43
3.2.2 Contribución de asociación.....	45
3.2.3 Contribución electrostática.....	50
3.3 Coeficientes de fugacidad con el modelo eCTS.....	52

3.3.1	Coeficientes de Actividad iónico medio con el modelo eCTS y coeficiente osmótico. ....	53
4	Resultados y discusiones. ....	55
4.1	Parámetros para la ecuación eCTS. ....	55
4.2	Coeficiente de Actividad Iónico Medio .....	63
4.3	Densidad. ....	68
4.4	Presión de vapor. ....	72
4.5	Comparación eCTS-eNRTL.....	77
5	Conclusiones y recomendaciones .....	83
	Apéndice A .....	85
	Apéndice B .....	98
	Coeficiente de actividad.....	98
	Densidad. ....	103
	Presión de vapor .....	116
	Referencias .....	120

## I. Simbología

---

### Lista de Símbolos

---

$\hat{\phantom{x}}$	Mezcla.
$O$	Estado de referencia.
$*$	Estado de referencia asimétrica
$\infty$	Dilución infinita.
$a$	Actividad. Parámetro dispersivo de SRK para el término no específico.
$a_s$	Actividad del disolvente.
$A, a$	Energía de Helmholtz, Energía de Helmholtz molar.
$a_{0i}$	Parámetro de la parte energética del término $a$ de SRK.
$a_{ij}$	Parámetro para el término no específico entre las moléculas $i$ - $j$ .
$b$	Parámetro de co-volumen de SRK para el término no específico.
$b_{ij}$	Parámetro de co-volumen de SRK para el término no específico entre las moléculas $i$ - $j$ .
$c_{1i}$	Parámetro de la parte energética del parámetro $a$ del modelo SRK.
$E_i$	Energía asociada a una partícula.
$E_{ii}$	Energía de asociación entre la molécula $i$ .
$E_{ij}$	Energía de asociación para las moléculas $i$ - $j$ .
$f$	Fugacidad
$f_{ij}$	Función de Mayer.
$G^E$	Energía de Gibbs.
$G$	Energía de Gibbs de exceso.
$H$	Entalpía.
$k_B$	Constante de Boltzmann.
$k_{ij}$	Parámetro de interacción binaria entre a molécula $i$ la molécula $j$ .
$M$	Propiedad extensiva.
$m$	Molalidad.
$M_s$	Masa molar del solvente.
$N$	Cantidad de moles totales.
$N_A$	Número de Avogadro.
$n_c$	Número de componentes.
$n_f$	Número de fases.
$n_r$	Número de reacción.
$N_i$	Cantidad de moles del componente $i$ .
$N^0$	Cantidad de moles iniciales.
$p$	Presión del sistema.
$p_c$	Presión crítica.

---

---

$p^0$	Presión de saturación.
$p_0$	Presión de estado de referencia.
$p_s$	Presión parcial del disolvente.
$p_s^0$	Presión de vapor del disolvente puro.
$Q$	Calor. Función de partición canónica.
$q_i$	Función de partición canónica de una partícula $i$
$q_e$	Carga del electrón.
$R$	Constante la Gas Ideal.
$r_i$	Vector de posición.
$S, s$	Entropía, entropía molar.
$T$	Temperatura absoluta.
$T_c$	Temperatura crítica.
$T_r$	Temperatura reducida.
$U$	Energía interna.
$V, v$	Volumen, volumen molar.
$v_{ii}$	Volumen de asociación entre la molécula $i$ .
$v_{ij}$	Volumen de asociación para las moléculas $i$ - $j$ .
$v_s$	Volumen molar del disolvente.
$W$	Trabajo.
$W_i$	Volumen del espacio de fase de la partícula $i$ .
$x$	Composición en fase líquida.
$y$	Composición en fase vapor.
$Z$	Factor de compresibilidad
$z_i$	Carga del ion $i$ .

---

---

**Letras griegas**

---

$\Omega$	Vector de parámetros de ajuste de $FO$ .
$\Omega_i$	Vector de grados de libertad.
$\omega_{ii}$	Estado energético de monómero.
$\omega_{ij}$	Estado energético de asociación.
$\sigma$	Diámetro del ion.
$\rho^0$	Densidad en el punto de saturación de la disolución.
$\rho_s^0$	Densidad en el punto de saturación del disolvente.
$\rho$	Densidad de la disolución.
$\pi$	Número PI o presión osmótica.
$\nu^+$	Cantidad de iones positivos en disolución.
$\nu^-$	Cantidad de iones negativos en disolución.
$\nu$	Cantidad total de iones en disolución.
$\mu$	Potencial químico.
$\kappa$	Longitud inversa de Debye-Hückel.
$\gamma_{\pm}$	Coefficiente de actividad iónico medio.
$\gamma$	Coefficiente de actividad.
$\Phi^m$	Coefficiente osmótico.
$\phi$	Coefficiente de Fugacidad.
$\epsilon_d$	Constante Dieléctrica del medio.
$\zeta$	Medida de concentración.
$\chi$	Función para el término electrolítica de la ecuación eCTS.

---

## II. Abreviaturas

---

<b>Abreviaturas</b>	
<i>as</i>	Asociación.
<b>AAD</b>	Average Absolute Deviation
<i>cal</i>	Propiedad calculada.
<b>CTS</b>	Cubic-Two State.
<b>DH</b>	Debye-Hückel.
<b>eCTS</b>	Electrolyte-Cubic-Two-State.
<i>elec</i>	Electrolítico.
<b>eNRTL</b>	Electrolyte -Non-Random Two Liquid
<i>exp</i>	Propiedad experimental.
<b>FO</b>	Función Objetivo.
<i>gi</i>	Gas ideal.
<b>NRTL</b>	Non-Random Two Liquid
<i>ns</i>	No específica.
<b>PC-SAFT</b>	Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory.
<b>PHCT</b>	Perturbed Hard-Chain Theory.
<b>PR</b>	Peng–Robinson.
<i>pvT</i>	Presión-volumen-temperatura.
<b>r</b>	Residual.
<b>SRK</b>	Soave–Redlich–Kwong.
<b>TSAM</b>	Two-State association model.
<b>vdW</b>	van der Waals.

---

## Resumen

En este trabajo se desarrolló y se validó una extensión electrolítica para una ecuación de estado publicada en 2008 por Medeiros y Téllez [1] llamada Cubic Two-State (CTS). La ecuación CTS se compone de dos términos: un término no específico dado por la ecuación de Soave-Redlich-Kwong (SRK) [2] y un término de asociación dado por el modelo Two-State association model (TSAM) [3].

En 2013 se presentó la ecuación CTS con un término electrolítico (electrolyte-Cubic Two-State, eCTS) por Medeiros y Téllez [4]. El término electrolítico está dado por el modelo primitivo de Debye-Hückel [5]. La ecuación eCTS es capaz de describir las interacciones iónicas de largo alcance. Esta ecuación cuenta con seis parámetros ajustables: tres para la parte no específica ( $a_0$ ,  $c_1$  y  $b$ ), dos para el término asociación ( $v_{ii}$  y  $E_{ii}$ ) y uno para el término iónico o electrolítico ( $\sigma_i$ ).

El presente trabajo se fundamenta en parametrizar la ecuación eCTS para emplearla en cálculos de propiedades de soluciones que contienen una sola sal. Particularmente, se determinaron parámetros para la contribución no específica de los iones, ya que los sistemas estudiados son electrolitos disueltos en agua que no forman asociación por puentes de hidrógeno. Para el término electrolítico, los valores del diámetro iónico fueron tomados de Shannon [6], puesto que se les trata como esferas duras cargadas en disolución.

El único disolvente que se considera en este trabajo es el agua. Sus parámetros como componente puro se tomaron de Téllez et. al [4, 7-9]. Así esto, solo se determinaron los parámetros  $a_0$  y  $b$  de los iones disueltos.

La parametrización se realizó con la correlación de datos experimentales del coeficiente de actividad iónico medio de disoluciones a 298.15 K [10]. Los parámetros obtenidos tienen la magnitud esperada y fueron considerados independientes de la temperatura.

Para validar el modelo, se realizaron cálculos predictivos de otras propiedades fisicoquímicas: presión de vapor y densidad, comparándolas con datos experimentales [10-14]. Los resultados mostraron desviaciones bajas a los datos experimentales, del orden de  $10^{-5}$ - $10^1\%$  para la presión de vapor y  $10^{-4}$ - $10^1\%$  para la densidad.

## **Objetivos.**

Extender la ecuación de estado Cubic-Two-State (CTS) para la correlación y predicción de las propiedades de soluciones electrolíticas acuosas que contienen una sola sal, a través de la inclusión de una contribución electrolítica a la energía de Helmholtz. La ecuación resultante se nombra electrolyte-Cubic-Two-State (eCTS).

Determinar los parámetros de la ecuación eCTS para electrolitos, a partir de la correlación de datos experimentales del coeficiente de actividad medio de disoluciones electrolíticas simples.

Predecir con la ecuación eCTS algunas propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas de sales iónicas, como la densidad y la presión de vapor.

## **Hipótesis.**

La ecuación de estado eCTS es capaz de describir adecuadamente propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas, tales como la densidad, la presión de vapor y el coeficiente de actividad medio de soluciones acuosas que contienen una sola sal.

Se puede parametrizar la ecuación de estado eCTS con valores definidos para cada tipo de ion y no por tipo de sal o sustancia.

Los parámetros que se obtengan para cada ion serán independientes de la temperatura y del tipo de sal de proveniencia.

## 1 Introducción.

Las soluciones de electrolitos se encuentran en muchos procesos químicos, incluyendo la desalación, tratamiento de aguas residuales y en la destilación extractiva [15]. Asimismo, desempeñan un papel importante en la biotecnología. Por ejemplo, las sales se utilizan para precipitar las proteínas fuera del caldo de fermentación filtrado y mejorar sus condiciones de cristalización [16]. Muchos de estos procesos naturales e industriales requieren información sobre el equilibrio de fase de las disoluciones electrolíticas. Para la descripción del equilibrio de fases de sistemas que contienen electrolitos son necesarias modificaciones importantes en los modelos termodinámicos tradicionales de coeficiente de actividad [17].

Desde principios del siglo pasado, muchos investigadores han concentrado sus esfuerzos en la correlación y la predicción del equilibrio de fases en soluciones electrolíticas. En 1923, Debye y Hückel (DH) [5] publicaron uno de los artículos pioneros para describir el comportamiento de soluciones acuosas de electrolitos. En su modelo primitivo, sugieren un sistema de esferas duras en un continuo dieléctrico. Este modelo se considera a menudo como un modelo de energía de Gibbs en exceso; sin embargo, lo que desarrollaron fue una contribución electrostática a la energía de Helmholtz cuando las esferas duras se cargan a temperatura, volumen y potencial químico del disolvente constantes [5].

Por otra parte, existen ecuaciones de estado del tipo van der Waals (ecuaciones cúbicas de estado) que son las ecuaciones más utilizadas para el cálculo de propiedades termodinámicas. Estas tienen una relativa sencillez matemática y no requieren gran esfuerzo computacional en su evaluación y solución. Son muy empleadas en cálculos de equilibrio de fases de sustancias puras y mezclas de compuestos no polares. En general, estas ecuaciones contienen dos términos: un término atractivo y otro repulsivo. Los modelos más representativos de este tipo de ecuaciones son: la ecuación de Soave-Redlich-Kwong (SRK) [2] y la ecuación de Peng-Robinson (PR) [18].

Para extender las ecuaciones de estado de forma que se consideren interacciones electrostáticas ion-ion e ion-disolvente, además de la asociación por puentes de hidrógeno, se les adiciona uno o más términos electrolíticos de contribuciones de asociación.

En 2005 Cameretti y Sadowski [19] modelaron soluciones salinas con una ecuación de estado basada en la Cadena Perturbada-Teoría Estadística de Fluidos Asociados (PC-SAFT) [20] acoplada a un término de Debye-Hückel (DH) [5] para las interacciones electrostáticas, donde los iones son tomados como esferas duras cargadas. Estos ajustaron dos parámetros para cada ion, para correlacionar datos experimentales  $pVT$  (presión-volumen-temperatura) y presión de vapor. El modelo fue capaz de correlacionar los datos medidos hasta

molalidades elevadas de sal, e incluso predecir presiones de vapor en soluciones de sal mixta.

Myers y Sandler [21] en el año 2002 presentaron una ecuación de estado para soluciones electrolíticas que se aplica en intervalos amplios de temperatura, presión y composición. La ecuación se encuentra expresada en términos de la energía de Helmholtz y contiene tres términos que representan las diversas interacciones en la disolución: las interacciones entre las especies no cargadas (término de Peng-Robinson), la energía de la carga de los iones (término de Born), y las interacciones electrostáticas entre iones (término electrostático). La ecuación correlaciona los coeficientes de actividad, coeficientes osmóticos, densidades y energías libres de hidratación. En este modelo, los parámetros se ajustan para las sales y no para cada ion.

En 2010, se presentó el modelo de la ecuación de estado Cubic-Two-State (CTS) por Medeiros y Téllez-Arredondo [7]. Este surge de la unión del modelo SRK [2] con un término de asociación dado por el modelo Two-State association model (TSAM) [3] modificado para la dependencia del volumen molecular. Este término cuantifica las interacciones de corto alcance asociativas (puentes de hidrógeno). La ecuación CTS se puede transformar en un polinomio en volumen molar y es capaz de describir las presiones de vapor y el volumen molar al equilibrio de fluidos que se asocian por medio de puentes de hidrógeno, tales como agua, alcoholes y fenoles, entre otros. También es capaz de describir el equilibrio líquido-vapor de mezclas de estos compuestos con alcanos.

En 2013, Téllez-Arredondo y Medeiros [4] presentaron una extensión de la ecuación de estado CTS con un término electrolítico, donde se evaluaron fugacidades de especies iónicas en disolución. Esta ecuación contiene tres términos: (i) Un término de interacción molecular de corto alcance representado por SRK, (ii) un término de asociación para puentes de hidrógeno dado por el modelo TSAM y (iii) un término electrolítico para las interacciones ion-ion y ion-disolvente de largo alcance dado por el modelo DH. Este modelo, nombrado eCTS, se empleó en el cálculo de la absorción de gases ácidos en soluciones de alcanolaminas [4, 9].

En este trabajo, se retoma la ecuación eCTS de Téllez-Arredondo y Medeiros [4], para su aplicación a sistemas salinos simples. La organización es la siguiente. En el capítulo 2 se presentan los fundamentos teóricos termodinámicos para el cálculo de propiedades del equilibrio de fases. Se describe la ecuación fundamental de la termodinámica, así como los distintos criterios y condiciones de equilibrio. Por otra parte, se aborda el caso particular de la termodinámica de soluciones electrolíticas y sus expresiones para evaluar coeficientes de

actividad de iones disueltos. También, se presentan los modelos usados para el cálculo de propiedades, tales como las ecuaciones de estado y modelos de solución. Se muestran las expresiones para la evaluación de distintas propiedades fisicoquímicas (densidad, fugacidad, coeficientes de fugacidad, presiones de vapor y coeficiente osmótico). Además, se define el coeficiente de actividad iónico medio, utilizado para el cálculo de equilibrio en disoluciones electrolíticas.

En el capítulo 3, se expone el modelo eCTS y se describen las tres contribuciones que conforman el modelo: la contribución no específica dada por la ecuación SRK; la contribución de asociación TSAM; el modelo DH para la contribución electrolítica. Asimismo, se describen las expresiones para los potenciales químicos y el coeficiente de actividad iónico medio dados por la eCTS.

En el capítulo 4, se expone la estrategia de ajuste empleada para la correlación del coeficiente de actividad medio de disoluciones de sales simples, las funciones de error utilizadas y se reportan los parámetros obtenidos. Además se muestran resultados de la predicción de densidad y presión de vapor a diferentes composiciones y temperaturas. Al final de este capítulo se compara el modelo eCTS con el modelo electrolyte -Non-Random Two Liquid (eNRTL) [22] y se presentan los resultados.

Por último, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones del trabajo y algunas sugerencias para su continuación.

## 2 Termodinámica de los Equilibrios de Fase.

### 2.1 La ecuación fundamental de la termodinámica y condiciones de equilibrio térmico, mecánico, material y químico.

Para entender el concepto de *equilibrio termodinámico*, puede utilizarse como modelo explicativo un sistema de fases homogéneas totalmente aislado con paredes rígidas y adiabáticas. En el equilibrio, las propiedades macroscópicas de este sistema aislado permanecen con un valor constante independientes del tiempo y posición en sus fases homogéneas. Una vez que el sistema haya alcanzado el estado de equilibrio, el sistema no se alterará, a menos que interactúe con sus alrededores.

La descripción termodinámica de los procesos cuasi-estáticos (procesos en que todos los estados intermedios son de equilibrio), partiendo de la primera y la segunda ley de la termodinámica, se muestra a continuación:

- Primera Ley de la Termodinámica.

$$dU = dQ + dW \quad (2.1)$$

- Segunda Ley de la Termodinámica (procesos cuasi-estáticos).

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (2.2)$$

donde  $U$  es la energía interna del sistema,  $W$  el trabajo,  $S$  la entropía,  $Q$  el calor y  $T$  es la temperatura. El trabajo de un proceso mecánicamente reversible en un sistema cerrado puede escribirse como:

$$dW = -pdV \quad (2.3)$$

donde  $p$  es la presión y  $V$  el volumen. Se combinan las ecs. (2.1), (2.2) y (2.3), para obtener la *ecuación fundamental de la termodinámica* para sistemas cerrados, ec. (2.4).

$$dU = TdS - pdV \quad (2.4)$$

La ecuación fundamental de la termodinámica descrita en términos de la energía interna resulta ser una función con variables independientes  $S$  y  $V$ . Como se aplica a sistemas cerrados, las cantidades de materia son constantes.

En un sistema homogéneo abierto, en donde se llevan a cabo procesos de transporte de calor, trabajo y materia, la energía interna también será una función de la cantidad de materia, es decir,  $U(S,V,\mathbf{N})$  siendo  $\mathbf{N}$  la cantidad total de materia del sistema:

$$\mathbf{N} = (N_1, N_2, \dots, N_{nc}) \quad (2.5)$$

donde  $nc$  es el número de componentes existentes en el sistema de estudio.

Si se extiende diferencialmente la ecuación fundamental de la termodinámica en sus tres variables independientes, la ecuación diferencial de la función es:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,\mathbf{N}} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,\mathbf{N}} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial N_1} \right)_{S,V, N_{j \neq 1}} dN_1 + \left( \frac{\partial U}{\partial N_2} \right)_{S,V, N_{j \neq 2}} dN_2 + \dots + \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V, N_{j \neq i}} dN_i + \dots + \left( \frac{\partial U}{\partial N_{nc}} \right)_{S,V, N_{j \neq nc}} dN_{nc} \quad (2.6)$$

Por lo tanto, al simplificar se tiene:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,\mathbf{N}} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,\mathbf{N}} dV + \sum_{i=1}^{nc} \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V, N_{j \neq i}} dN_i \quad (2.7)$$

Si se comparan las ecuaciones (2.4) y (2.7), se obtienen las siguientes relaciones primarias:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,\mathbf{N}} = T \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,\mathbf{N}} = -p \quad (2.8)$$

El cambio de la energía interna  $U$  ante una variación manipulada del componente  $N_i$  se define como el *potencial químico* de la sustancia  $i$  en una mezcla  $\hat{\mu}_i$ , es decir:

$$\hat{\mu}_i = \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V, N_{j \neq i}} \quad (2.9)$$

El circunflejo  $\hat{\mu}_i$ , se refiere a que el componente  $i$  se encuentra en una mezcla. Para un componente puro, el potencial químico se denota como:  $\mu_i$ .

Si se reescribe la ec. (2.7), se tiene la ecuación fundamental de la termodinámica para sistemas abiertos escrita para la energía interna es:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^{nc} \hat{\mu}_i dN_i \quad (2.10)$$

La ecuación fundamental de la termodinámica también se puede escribir en términos de la entalpía  $H$ , la energía de Gibbs  $G$ , la energía de Helmholtz  $A$  y la entropía  $S$ .

Para que la ecuación fundamental quede en términos de la entalpía, se comienza de la definición de esta,  $H = U + pV$ , lo que resulta en:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^{nc} \hat{\mu}_i dN_i \quad (2.11)$$

A partir de un procedimiento similar, se llega a la ecuación fundamental para las energías de Gibbs  $G(T, p, \mathbf{N})$  y Helmholtz  $A(T, V, \mathbf{N})$ :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{nc} \hat{\mu}_i dN_i \quad (2.12)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^{nc} \hat{\mu}_i dN_i \quad (2.13)$$

Por último, para escribir la ecuación fundamental en términos de la entropía, se despeja  $dS$  de la ecuación escrita en términos de la energía interna, ec. (2.10), se obtiene una función  $S(U, V, \mathbf{N})$ .

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_{i=1}^{nc} \frac{\hat{\mu}_i}{T} dN_i \quad (2.14)$$

En la tabla 2.1 se resumen las ecuaciones fundamentales de la termodinámica para sistemas homogéneos y abiertos, así como sus variables independientes y criterios para el equilibrio.

**Tabla 2.1. Ecuación fundamental de la termodinámica [23-25].**

<b>Ecuación fundamental</b>	<b>Variables independientes</b>	<b>Condiciones de equilibrio</b>
$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^{nc} \hat{\mu}_i dN_i$	$S, V, \mathbf{N}$	$U$ es mínima
$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^{nc} \hat{\mu}_i dN_i$	$S, p, \mathbf{N}$	$H$ es mínima
$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{nc} \hat{\mu}_i dN_i$	$T, p, \mathbf{N}$	$G$ es mínima
$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^{nc} \hat{\mu}_i dN_i$	$T, V, \mathbf{N}$	$A$ es mínima
$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_{i=1}^{nc} \frac{\hat{\mu}_i}{T} dN_i$	$U, V, \mathbf{N}$	$S$ es máxima

La segunda ley de la termodinámica determina el estado final de un proceso que se lleva a cabo en un sistema aislado. Eso es equivalente a emplear la entropía máxima como criterio de equilibrio. Para dar un ejemplo, sea un sistema aislado con paredes rígidas y adiabáticas, es decir, que en el sistema la energía interna y el volumen se mantienen constantes. El sistema se encuentra en principio en un estado "A" y avanza al equilibrio en un proceso irreversible hacia un estado "B". Se postula que el proceso de "A" → "B" es irreversible, por lo tanto, se genera entropía. Los balances de energía y entropía para los dos estados son los siguientes:

$$\Delta U = U_B - U_A = 0 \quad (2.15)$$

$$\Delta S = S_B - S_A > 0 \quad (2.16)$$

donde el subíndice denota el estado del sistema.

A medida que el sistema avanza hasta alcanzar el equilibrio, la entropía del universo se incrementa y, en el equilibrio, alcanza su máximo. Recuérdese que en el equilibrio las propiedades del sistema permanecen constantes a lo largo del tiempo.

$$dS \begin{cases} > 0 & \text{Proceso Irreversible.} \\ = 0 & \text{Proceso Reversible.} \end{cases}$$

En un sistema aislado, cerrado y a volumen constante (U, V y **N** constantes) el estado de equilibrio es aquel que tiene la máxima entropía.

Ahora, para poder establecer los equilibrios térmicos, mecánicos y de material, se considera un sistema heterogéneo, cerrado, aislado y a volumen constante formado por dos fases ( $\alpha$  y  $\beta$ ) fuera del equilibrio, en donde puede ocurrir transferencia de calor, trabajo y de materia entre las fases, sin reacción química. Para este sistema:

$$U = U^\alpha + U^\beta \quad (2.17)$$

$$dU = d(U^\alpha + U^\beta) = dU^\alpha + dU^\beta = 0 \quad (2.18)$$

$$V = V^\alpha + V^\beta \quad (2.19)$$

$$dV = d(V^\alpha + V^\beta) = dV^\alpha + dV^\beta = 0 \quad (2.20)$$

$$N_i = N_i^\alpha + N_i^\beta \quad (2.21)$$

$$dN_i = d(N_i^\alpha + N_i^\beta) = dN_i^\alpha + dN_i^\beta = 0 \quad (2.22)$$

donde el superíndice denota la fase y el subíndice la substancia.

Para las fases  $\alpha$  y  $\beta$  se cumple la ecuación fundamental de la termodinámica en términos de la energía interna, ec. (2.10):

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \sum_{i=1}^{nc} \hat{\mu}_i^\alpha dN_i^\alpha \quad (2.23)$$

$$dU^\beta = T^\beta dS^\beta - p^\beta dV^\beta + \sum_{i=1}^{nc} \hat{\mu}_i^\beta dN_i^\beta \quad (2.24)$$

La entropía es una variable extensiva. Por lo tanto, al aplicar la segunda ley:

$$S = S^\alpha + S^\beta \quad (2.25)$$

$$dS = d(S^\alpha + S^\beta) = dS^\alpha + dS^\beta > 0 \quad (2.26)$$

Al despejar  $dS^\alpha$  y  $dS^\beta$  de las ecs. (2.23) y (2.24), respectivamente, y sustituirse en la ec. (2.26), se obtiene:

$$dS = \frac{1}{T^\alpha} dU^\alpha + \frac{p^\alpha}{T^\alpha} dV^\alpha - \sum_{i=1}^{nc} \frac{\hat{\mu}_i^\alpha}{T^\alpha} dN_i^\alpha + \frac{1}{T^\beta} dU^\beta + \frac{p^\beta}{T^\beta} dV^\beta - \sum_{i=1}^{nc} \frac{\hat{\mu}_i^\beta}{T^\beta} dN_i^\beta > 0 \quad (2.27)$$

Recordando las restricciones aplicadas al sistema:

- Sistema adiabático; de la ec. (2.18) se obtiene:

$$dU^\beta = -dU^\alpha \quad (2.28)$$

- Sistema a volumen constante; de la ec. (2.20) se obtiene:

$$dV^\beta = -dV^\alpha \quad (2.29)$$

- Sistema cerrado, de la ec. (2.22) se obtiene:

$$dN_i^\beta = -dN_i^\alpha \quad (2.30)$$

Se sustituyen las restricciones anteriores en la ec. (2.27), se obtiene:

$$dS = \left( \frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) dU^\alpha + \left( \frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) dV^\alpha + \sum_{i=1}^{nc} \left( \frac{\hat{\mu}_i^\beta}{T^\beta} - \frac{\hat{\mu}_i^\alpha}{T^\alpha} \right) dN_i^\alpha \quad (2.31)$$

La condición de máxima entropía del estado de equilibrio final implica que todas las primeras derivadas de la entropía sean nulas. Entonces:

$$\left( \frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) = 0 \Rightarrow T^\alpha = T^\beta \quad (2.32)$$

El sistema estará en equilibrio térmico sólo si las temperaturas de todas sus fases son iguales.

$$\left( \frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) = 0 \Rightarrow p^\alpha = p^\beta \quad (2.33)$$

El sistema estará en equilibrio mecánico sólo si las presiones totales de todas sus fases son iguales.

$$\left( \frac{\hat{\mu}_i^\beta}{T^\beta} - \frac{\hat{\mu}_i^\alpha}{T^\alpha} \right) = 0 \Rightarrow \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (2.34)$$

El sistema estará en equilibrio material sólo si los potenciales químicos de todos sus componentes en cada una de las fases son iguales.

En un sistema de dos o más fases, el equilibrio entre ellas se alcanza cuando la temperatura, las presiones y el potencial químico del componente  $i$ -ésimo son iguales en todas las fases.

En un sistema con especies reaccionantes, la conversión máxima es la de equilibrio, que depende de la temperatura, presión y la concentración de las especies presentes. El *equilibrio químico* se alcanza cuando las composiciones de las fases no cambian a lo largo del tiempo. Como se habla de un sistema cerrado con variables independientes  $T$ ,  $p$  y cantidad material, el criterio de equilibrio es la mínima energía de Gibbs (ver tabla 2.1).

Si una mezcla con especies reaccionantes no está en equilibrio, cualquier reacción que ocurra en el sistema a temperatura y presión constantes, ocasiona que el sistema avance irreversiblemente al equilibrio hasta que su energía de Gibbs alcance un mínimo.

Para establecer la condición de equilibrio químico, se utiliza la ecuación fundamental de la termodinámica en términos de la energía de Gibbs a temperatura y presión constantes. Bajo estas condiciones, la ec. (2.12) es:

$$dG = \sum_{i=1}^{nc} \hat{\mu}_i dN_i \quad (2.35)$$

El balance de materia para una especie en un sistema reaccionante en términos de avance de reacción es:

$$N_i = N_i^0 + \sum_{j=1}^{n_r} \nu_{ij} \xi_j \quad (2.36)$$

donde  $N_i^0$  son las cantidades iniciales de la especie  $i$ ,  $nr$  el número de reacciones independientes,  $\nu_{ij}$  es el número estequiométrico de la especie  $i$  para la reacción  $j$  y  $\xi_j$  es el avance de la reacción  $j$ .

En un sistema con especies reactivas, la convención para los números estequiométricos es:

$$\nu \begin{cases} > 0 & \text{Positivo para productos.} \\ < 0 & \text{Negativo para reactivos.} \\ = 0 & \text{Inertes} \end{cases}$$

Como las cantidades de sustancia iniciales y los números estequiométricos son constantes, los dos primeros términos de la ecuación anterior se cancelan al diferenciarse:

$$dN_i = \sum_{j=1}^{nr} \nu_{ij} d\xi_j \quad (2.37)$$

Al combinar las ecuaciones (2.35) y (2.37) para una sola reacción, se tiene:

$$dG = \sum_{i=1}^{nc} \nu_i \hat{\mu}_i d\xi \Rightarrow \frac{dG}{d\xi} = \sum_{i=1}^{nc} \nu_i \hat{\mu}_i \quad (2.38)$$

En el equilibrio, la derivada del lado derecho de la ec. (2.35) debe ser nula. Entonces en el equilibrio químico:

$$\sum_{i=1}^{nc} \nu_i \hat{\mu}_i = 0 \quad (2.39)$$

Este es el criterio de equilibrio químico. Se puede demostrar, de forma similar, que habrá una condición de equilibrio químico, dada por la ec. (2.38), para cada reacción independiente.

## 2.2 Fugacidad, coeficientes de fugacidad y actividad.

Como se vio en el apartado anterior, el potencial químico  $\mu_i$ , es la variable que determina el equilibrio de fases. Para una sustancia pura  $i$ , el potencial químico se relaciona con la temperatura y la presión mediante la siguiente ecuación [24]:

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dp \quad (2.40)$$

donde  $s_i$  es la entropía molar y  $v_i$  es el volumen molar. Si se integra desde una presión de referencia  $p_0$  a una presión  $p$ :

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^0(T, p_0) + \int_{p_0}^p v_i dp \quad (2.41)$$

La integral de la ecuación anterior puede ser calculada a partir de datos volumétricos en el intervalo de los límites de integración. El problema radica en que hay que estipular el potencial químico a las condiciones de referencia. Por lo tanto, el potencial químico no puede ser evaluado de forma absoluta, sino como una desviación al estado de referencia arbitrario. Este estado tiene la misma temperatura del sistema en estudio.

El potencial químico de un gas ideal puro se puede determinar a partir de la relación de Maxwell:

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_T = v_i \quad (2.42)$$

$$v_i = \frac{RT}{p} \quad (2.43)$$

Si se sustituye la ecuación de gas ideal, ec. (2.43), en el volumen molar  $v_i$  de la ec. (2.42), donde  $R$  es la constante universal de los gases, y se integra desde una presión de referencia  $p_0$  hasta una presión  $p$ , se tiene:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (2.44)$$

Para un gas ideal puro a una temperatura fija, el cambio de potencial químico en el proceso de ir de una presión  $p_0$  a una presión  $p$ , da como resultado el producto  $RT$  por una simple función logarítmica de la magnitud física real, presión. Es importante observar que no fue posible determinar el potencial químico de forma absoluta, sino una diferencia entre dos estados.

Lewis [24] definió el concepto de *fugacidad* para facilitar el cálculo de potenciales químicos. La fugacidad se relaciona con el potencial químico a través de la siguiente ecuación:

$$\hat{\mu}_i(T, p, \mathbf{x}) = \hat{\mu}_i^0(T, p_0, \mathbf{x}_0) + RT \ln \frac{\hat{f}_i(T, p, \mathbf{x})}{\hat{f}_i^0(T, p_0, \mathbf{x}_0)} \quad (2.45)$$

donde  $\hat{\mu}_i$  y  $\hat{f}_i$  son el potencial químico y la fugacidad de la especie  $i$  en una mezcla, respectivamente. Todas las cantidades anteriores están a la misma temperatura  $T$ .

El complemento para la definición del concepto de fugacidad para mezclas es el siguiente límite:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{y_i p} = 1 \quad (2.46)$$

$$y_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^{nc} N_i} \quad (2.47)$$

$$p = y_i p \quad (2.48)$$

donde  $y_i$  es la fracción molar del componente  $i$  en la mezcla. Para un gas ideal puro la fugacidad es igual a la presión, y cuando el componente  $i$  está en una mezcla, la fugacidad del componente  $i$  es igual a su presión parcial, ec. (2.48).

A la relación de la fugacidad y la presión parcial se la llama *coeficiente de fugacidad*  $\hat{\phi}_i$ :

$$\hat{\phi}_i^\alpha = \frac{\hat{f}_i^\alpha}{y_i p} \quad (2.49)$$

donde  $\hat{\phi}_i^\alpha$  es el coeficiente de fugacidad de la especie  $i$  en la mezcla en la fase  $\alpha$ .

Para componente puro:

$$\phi_i^\alpha = \frac{f_i^\alpha}{p} \quad (2.50)$$

Se muestra a continuación que la igualdad de fugacidades también puede emplearse como un criterio de equilibrio. Sea un sistema multicomponente de dos fases ( $\alpha$  y  $\beta$ ) que se encuentran en equilibrio térmico y mecánico y material. Entonces, para el  $i$ -ésimo componente, se tiene:

$$\hat{\mu}_i^\alpha = \hat{\mu}_i^\beta \quad (2.51)$$

Los potenciales químicos para para el componente  $i$  en las dos fases serán:

$$\hat{\mu}_i^\alpha = \hat{\mu}_i^0 + RT \ln \frac{\hat{f}_i^\alpha}{\hat{f}_i^0} \quad (2.52)$$

$$\hat{\mu}_i^\beta = \hat{\mu}_i^0 + RT \ln \frac{\hat{f}_i^\beta}{\hat{f}_i^0} \quad (2.53)$$

Se igualan las ecs. (2.52) y (2.53) (criterio de equilibrio material):

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (2.54)$$

Es decir, las fugacidades de todas las sustancias en el equilibrio se igualan en todas las fases.

Lewis también definió el concepto de *actividad* como la relación que hay entre la fugacidad  $\hat{f}_i$  de una sustancia y su fugacidad en un estado de referencia  $\hat{f}_i^0$  [24].

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^0} \quad (2.55)$$

donde  $a_i$  es la actividad de la especie  $i$ .

El *coeficiente de actividad*  $\gamma_i$  de la especie  $i$  en una mezcla es la relación entre la actividad con respecto a alguna expresión de concentración conveniente, generalmente la fracción molar. Para disoluciones de electrolitos, suele ser más conveniente usar la *molalidad* ( $m$ , mol de soluto por kilogramo de disolvente).

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{x_i} \quad (2.56)$$

donde  $x_i$  es la fracción molar del componente  $i$  en la mezcla. Si se evalúa la fugacidad de una especie en una fase líquida a partir de las definiciones de actividad y del coeficiente de actividad se tiene:

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i^L \hat{f}_i^0 \quad (2.57)$$

donde  $\hat{f}_i^0$  es la fugacidad de la especie  $i$  en las condiciones del estado de referencia y  $\gamma_i^L$  es el coeficiente de actividad de la especie  $i$  en una disolución. A una composición dada, el coeficiente de actividad depende del estado de referencia elegido. Cuando el valor del coeficiente de actividad es exactamente igual a la unidad se dice que la disolución se comporta idealmente.

### 2.3 Termodinámica de soluciones electrolíticas – Coeficiente de actividad iónico medio y coeficiente osmótico.

Las soluciones electrolíticas se encuentran presentes en muchos procesos, tanto industriales como naturales. A diferencia de sistemas moleculares, estas soluciones se caracterizan por tener interacciones de largo alcance (coulómbicas directas). Es necesario abundar en modelos o estructuras matemáticas que puedan describir sus propiedades

fisicoquímicas como densidad, equilibrio de fase, entre otras, contemplando esta contribución adicional.

La relación entre potencial químico y actividad, dada por la ec. (2.47), puede escribirse como:

$$\hat{\mu}_i = \hat{\mu}_i^0 + RT \ln a_i = \hat{\mu}_i^0 + RT \ln(\gamma_i \zeta_i) \quad (2.58)$$

donde  $\zeta_i$  es una medida adecuada de la concentración.

En el apartado anterior se mencionó que  $\hat{\mu}_i^0$  corresponde a un estado que tiene una presión de referencia arbitraria y la misma temperatura del sistema. Comúnmente, se emplea como referencia el líquido puro. Para una mezcla que contiene un soluto no volátil en un disolvente, se utiliza la ec. (2.58) para describir el disolvente. El estado estándar para el disolvente es el líquido puro a la temperatura del sistema.

Para el soluto no volátil, el estado de referencia de líquido puro puede no ser conveniente, porque físicamente el soluto puede no existir en esta condición. En estos casos, el estado estándar más conveniente para  $\hat{\mu}_i^0$  es el soluto  $i$  en una disolución ideal hipotética en el disolvente, a la temperatura y presión del sistema y a la concentración de 1 molal.

En la solución ideal,  $\gamma_i=1$  para todas las composiciones. En una disolución real en el convenio asimétrico es  $\gamma_i=1$  cuando  $\zeta_i \rightarrow 0$ . A dilución infinita, el potencial químico del soluto tiende a  $-\infty$  [24]. Por otra parte, la escala de concentración para solutos no volátiles más adecuada para los cálculos de propiedades es la molalidad, porque no se requieren datos sobre de la densidad de la solución.

Cuando se selecciona la molalidad como medida de la concentración, se tiene:

$$\zeta_i = m_i \quad (2.59)$$

donde  $m_i$  es la molalidad de la sal en la disolución.

La ec. (2.58) se transforma en:

$$\hat{\mu}_i = \hat{\mu}_i^0 + RT \ln \left( \frac{\gamma_i^m m_i}{1m} \right) \quad (2.60)$$

donde  $\gamma_i^m$  es el coeficiente de actividad evaluado en una escala molal. El estado de referencia es la solución ideal 1 molal del soluto  $i$  en el disolvente  $j$ .

Es importante mencionar que en una disolución los potenciales químicos del soluto y del disolvente no se modifican por la elección de la escala de concentración, pero la actividad y el coeficiente de actividad sí, porque dependen no solo del estado de referencia sino también de la elección de la escala de concentración.

Para convertir los coeficientes de actividad de una escala de fracción mol a una escala molal, se emplea la siguiente relación:

$$\gamma_i^m = \left( \frac{1}{1 + \nu m_{\pm} M_s} \right) \gamma_i^x \quad (2.61)$$

donde  $\gamma_i^x$  es el coeficiente de actividad evaluado en una escala de fracción mol,  $\nu$  es el número de iones totales a una disociación completa de una molécula de sal,  $m_{\pm}$  la molalidad de la sal en la disolución y  $M_s$  es la masa molar del disolvente en  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

En una disolución de electrolitos, el soluto (alguna sal) se disocia en cationes y aniones. Sin embargo, estos no son componentes independientes debido a la condición de *electroneutralidad*. Cuando una sal eléctricamente neutra está disuelta en un disolvente con una alta constante dieléctrica, como el agua, esta se disocia en cationes y aniones siguiendo la estequiometría:



donde  $M_{\nu_+} A_{\nu_-}$  es la sal que se disocia en  $\nu_+$  iones positivos (cationes  $M$ ) y  $\nu_-$  iones negativos (aniones  $A$ ).  $z_+$  es el número de carga del catión y  $z_-$  es el número de carga del anión.

Debido a que los coeficientes de actividad de las especies iónicas individuales en una solución electrolítica no se pueden medir directamente, se define un coeficiente de actividad medio para la sal disuelta.

El criterio de equilibrio químico para la reacción (2.62) es:

$$\hat{\mu}_{M_{\nu_+} A_{\nu_-}} = \nu_+ \hat{\mu}_{M^{z_+}} + \nu_- \hat{\mu}_{A^{z_-}} \quad (2.63)$$

Se sustituyen las expresiones para los potenciales químicos dadas por la ec. (2.58), para los iones:

$$\hat{\mu}_{M_{\nu_+} A_{\nu_-}} = \nu_+ \hat{\mu}_{M^{z_+}}^0 + \nu_+ RT \ln(\gamma_+ m_+) + \nu_- \hat{\mu}_{A^{z_-}}^0 + \nu_- RT \ln(\gamma_- m_-) \quad (2.64)$$

Sea:

$$\hat{\mu}_{M_{v_+}^+ A_{v_-}^-}^0 = v_+ \hat{\mu}_{M^{z_+}}^0 + v_- \hat{\mu}_{M^{z_-}}^0 \quad (2.65)$$

La ec. (2.63) se reescribe de la siguiente forma:

$$\hat{\mu}_{M_{v_+}^+ A_{v_-}^-} = \hat{\mu}_{M_{v_+}^+ A_{v_-}^-}^0 + RT \ln(m_+^{v_+} m_-^{v_-}) + RT \ln(\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-}) = \hat{\mu}_{M_{v_+}^+ A_{v_-}^-}^0 + RT \ln(a_+^{v_+} a_-^{v_-}) \quad (2.66)$$

El *coeficiente de actividad iónico medio*  $\gamma_{\pm}$  se define como:

$$\gamma_{\pm} = \left[ (\gamma_+)^{v_+} (\gamma_-)^{v_-} \right]^{1/v} \quad (2.67)$$

El total de iones (positivos y negativos),  $v$ , es la suma de cationes y aniones:

$$v = v_+ + v_- \quad (2.68)$$

Al realizar los cálculos de equilibrio de fases para los sistemas de electrolitos, el estado de referencia de cada componente en el sistema debe ser considerado cuidadosamente. Como se mencionó, un estado conveniente para una sustancia en una disolución es el líquido puro a la temperatura y presión del sistema. Con esto, el coeficiente de actividad del disolvente en una solución electrolítica, en términos de su coeficiente de fugacidad, es:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i(T, p, \mathbf{x})}{f_i^0(T, p, x_{H_2O} = 1)} = \frac{\hat{\phi}_i(T, p, \mathbf{x})}{\phi_i^0(T, p, x_{H_2O} = 1)} \quad (2.69)$$

Para un ion en solución, también se pueden relacionar los coeficientes de actividad y fugacidad con concentraciones en molalidad:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i(T, p, \mathbf{x})}{\hat{f}_i^0(T, p, m_{\pm} = 1)} = \left( \frac{1}{1 + v m_{\pm} M_s} \right) \left( \frac{\hat{\phi}_i(T, p, \mathbf{x})}{\hat{\phi}_i^0(T, p, x_{\pm} \rightarrow 0)} \right) \quad (2.70)$$

El *coeficiente de actividad iónico medio*  $\gamma_{\pm}$ , entonces, se escribe como:

$$\gamma_{\pm} = \left( \frac{1}{1 + v m_i M_s} \right) \left( \frac{\hat{\phi}_+(T, p, \mathbf{x})}{\hat{\phi}_+^0(T, p, x_{\pm} \rightarrow 0)} \right)^{v_+/v} \left( \frac{\hat{\phi}_-(T, p, \mathbf{x})}{\hat{\phi}_-^0(T, p, x_{\pm} \rightarrow 0)} \right)^{v_-/v} \quad (2.71)$$

Otra propiedad que se analizará en este trabajo, es la presión osmótica. La *presión osmótica* cuantifica un fenómeno frecuente en la naturaleza, especialmente en sistemas biológicos. Se define como la presión necesaria para detener el flujo del disolvente a través de una membrana semipermeable [24].

Considérese un sistema de dos fases ( $\alpha$  y  $\beta$ ) divididos por una membrana semipermeable. La fase  $\alpha$  contiene únicamente el disolvente ( $s$ ) y la fase  $\beta$  contiene el disolvente ( $s$ ) y un soluto ( $e/lec$ ). Ambas fases se encuentran en equilibrio térmico. La membrana semipermeable es permeable al disolvente, pero impermeable al soluto. La presión de la fase  $\alpha$  es  $p$ , y la presión en la fase  $\beta$  es  $p + \pi$ .

La ecuación del equilibrio material para el disolvente es:

$$\mu_s^\alpha = \hat{\mu}_s^\beta \quad (2.72)$$

donde:

$$\mu_s^\alpha = \mu_s^0(T, p) \quad (2.73)$$

$$\hat{\mu}_s^\beta = \mu_s^0(T, p + \pi) + RT \ln(a_s) \quad (2.74)$$

donde  $\mu_s^0$  es el potencial químico del disolvente puro,  $a_s = \gamma_s x_s$  es la actividad del disolvente,  $\gamma_s$  es el coeficiente de actividad y  $x_s$  es la fracción molar del disolvente.

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = v \quad (2.75)$$

Para un fluido puro e incompresible (donde el volumen molar no cambia con la presión).

Para el disolvente  $s$ , se integra la ec. (2.75) desde una presión  $p$  hasta una presión  $p + \pi$ :

$$\mu_s^0(p + \pi) = \mu_s^0(p) + \pi v_s \quad (2.76)$$

donde  $v_s$  es el volumen molar del disolvente

La ec. (2.72) para este sistema, es:

$$-\ln a_s = \frac{\pi v_s}{RT} \quad (2.77)$$

La *presión osmótica*  $\pi$  de la disolución, de manera general, es:

$$\pi = -\frac{RT}{v_s} \ln a_s \quad (2.78)$$

La actividad del disolvente se obtiene a partir de la ecuación de Gibbs-Duhem, que relaciona la actividad del soluto con la del disolvente. A temperatura y presión constantes, la ecuación de Gibbs-Duhem [24] se escribe como:

$$\ln a_s = -\frac{M_s}{1000} m_i - \frac{M_s}{1000} \int_0^{m_i} m_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i^m}{\partial m_i} \right)_{T,p} dm_i \quad (2.79)$$

El *coeficiente osmótico*  $\phi^m$  evaluado en una escala molal es la relación entre la presión osmótica real  $\pi$  y presión osmótica ideal  $\pi^{(ideal)}$  [24].

$$\phi^m = \frac{\pi}{\pi^{(ideal)}} \quad (2.80)$$

Para poder obtener las presiones osmóticas real e ideal se sustituye la ec. (2.79) en (2.78); para la solución ideal la integral del segundo miembro de la ecuación (2.79) es nula [24].

$$\ln a_s^{ideal} = -\frac{M_s}{1000} m_i \quad (2.81)$$

La ecuación general para el cálculo del coeficiente osmótico es:

$$\phi^m = \frac{\ln a_s}{\ln a_s^{ideal}} = 1 + \frac{1}{m_i} \int_0^{m_i} m_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i^m}{\partial m_i} \right)_{T,p} dm_i \quad (2.82)$$

Para presiones reducidas, la actividad del disolvente es la relación entre la presión parcial del disolvente  $p_s$  y la presión de vapor del disolvente puro  $p_s^0$ , ambas a la misma temperatura:

$$a_s = \frac{p_s}{p_s^0} \quad (2.83)$$

Los coeficientes osmóticos son más adecuados que los coeficientes de actividad para representar los datos experimentales de disoluciones diluidas, porque son más sensibles a la concentración. Se combinan las ecs. (2.81) y (2.82) y se llega a una expresión sencilla para el coeficiente osmótico [24].

$$\phi^m = -\frac{1000}{M_s m_i} \ln \frac{p_s}{p_s^0} \quad (2.84)$$

Relacionando las ecs. (2.58) y (2.82), el potencial químico del disolvente en una escala molal, es:

$$\hat{\mu}_s = \mu_s^0 + \phi^m RT \ln a_s^{ideal} \quad (2.85)$$

Si la molécula de la sal se disocia en  $\nu$  iones, la actividad de la disolución ideal es:

$$\ln a_s^{ideal} = -\frac{M_s m_i \nu}{1000} \quad (2.86)$$

Para una disolución real, se sustituye la ec. (2.86) en la ec. (2.82), el coeficiente osmótico real en una escala molal se evalúa con la siguiente expresión [24]:

$$\phi^m = -\frac{1000}{M_s m_i \nu} \ln a_s \quad (2.87)$$

## 2.4 Cálculo de propiedades con ecuaciones de estado.

Para evaluar las propiedades fisicoquímicas de un sistema de fases heterogéneas  $n_f$ , es necesario evaluar las propiedades de cada una de las fases y sumarlas. Dada cualquier propiedad extensiva  $M$  como:  $U$ ,  $H$ ,  $G$ ,  $S$ , o  $A$ , se debe cumplir que;

$$M_{total} = M^\alpha + M^\beta + M^\gamma + \dots + M^{n_f} \quad (2.88)$$

donde  $M_{total}$  es la propiedad extensiva total del sistema,  $M^\alpha$ ,  $M^\beta$ ,  $M^\gamma$  y  $M^{n_f}$  son las propiedades extensivas para las fases homogéneas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $n_f$ , respectivamente. Dado esto, para cualquier sistema, sin importar el número de fases de este, es necesario conocer las propiedades de cada fase homogénea por separado.

El cálculo de propiedades termodinámicas se realiza mediante expresiones fundamentales que son desarrolladas a partir de la primera y segunda leyes de la termodinámica. Estas expresiones permiten el cálculo de propiedades a partir de información de propiedades volumétricas y capacidad calorífica [25]. También pueden ser estimadas por relaciones matemáticas con propiedades  $p\nu T$ , llamadas *ecuaciones de estado*. Existen dos grupos de ecuaciones de estado: explícitas en la presión de la forma  $p(\nu, T, \mathbf{N})$  y las explícitas en el volumen de la forma  $\nu(p, T, \mathbf{N})$ . En el capítulo siguiente se abunda de manera detallada sobre las generalidades de las ecuaciones de estado.

### 2.4.1 Densidad.

Tanto para sustancias puras como para mezclas en fases fluidas, la densidad, puede estimarse a partir de la solución de una ecuación de estado. Las ecuaciones de estado relacionan tres variables (presión, temperatura y volumen), basta con dar solo dos para poder resolverlas, generalmente se conocen la temperatura y la presión por ser cantidades que se pueden medir directamente en los procesos. Por lo tanto, al resolver estas ecuaciones se obtiene el volumen; además se conoce la cantidad de materia en los procesos y con esto se puede estimar la densidad.

### 2.4.2 Fugacidad.

Para ecuaciones de estado explícitas en la presión  $p(v, T, \mathbf{N})$ , la fugacidad se calcula a partir su relación con el potencial químico, ec. (2.45).

$$\hat{\mu}_i(T, p, \mathbf{x}) = \mu_i^0(T, p_0, \mathbf{x}_0) + RT \ln \frac{\hat{f}_i(T, p, \mathbf{x})}{\hat{f}_i^0(T, p_0, \mathbf{x}_0)} \quad (2.45)$$

La derivada de la ec. (2.45) con respecto al volumen a temperatura y composición constantes está dada por:

$$\left( \frac{\partial \hat{\mu}_i}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{N}} = RT \left( \frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{N}} \quad (2.89)$$

La relación de Maxwell correspondiente indica que:

$$\left( \frac{\partial \hat{\mu}_i}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{N}} = - \left( \frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} \quad (2.90)$$

Igualando las ecuaciones anteriores:

$$\left( \frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{N}} = - \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} \quad (2.91)$$

Por otro lado, para un gas ideal:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} = \frac{RT}{V} \quad (2.92)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial V}\right)_{T,N} = -\frac{1}{V} \quad (2.93)$$

Integrando la ec. (2.91) desde el comportamiento de gas ideal al comportamiento real:

$$\int_{\infty}^V \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial V}\right)_{T,N} dV = \int_{\infty}^V \left[-\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial N_i}\right)_{T,v,N_{j \neq i}}\right] dV \quad (2.94)$$

Finalmente se obtiene la siguiente expresión para el cálculo de la fugacidad, con una ecuación de estado explícita en presión.

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{gi}} = \int_{\infty}^V \left[-\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial N_i}\right)_{T,v,N_{j \neq i}}\right] dV \quad (2.95)$$

Es importante observar que la fugacidad de gas ideal en el denominador del lado izquierdo no es igual a la presión parcial en el sistema real, sino a la presión parcial si el gas ideal tuviera el mismo volumen del sistema real.

### 2.4.3 Coeficientes de fugacidad.

Para calcular el coeficiente de fugacidad con ecuaciones explícitas en la presión, se toma el argumento del logaritmo de la ec. (2.95):

$$\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{gi}} = \frac{\hat{f}_i}{y_i p^{gi}} \quad (2.96)$$

donde  $p^{gi}$  es la presión evaluada como gas ideal, descrita con la siguiente ecuación:

$$p^{gi} = \frac{RT}{v} \quad (2.97)$$

Se divide y multiplica por  $p^{-1}$  la ec. (2.96), se escribe en términos del factor de compresibilidad  $Z$  y de *coeficiente de fugacidad*  $\hat{\phi}_i$ :

$$\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{gi}} = \frac{\hat{f}_i}{y_i p \left(\frac{RT}{pv}\right)} = \left(\frac{pv}{RT}\right) \frac{\hat{f}_i}{y_i p} = Z \hat{\phi}_i \quad (2.98)$$

Derivando la ec. (2.95) con respecto al volumen y combinando con la ec. (2.98):

$$\left( \frac{\partial}{\partial V} \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{gi}} \right)_{p,N} = \left( \frac{\partial \ln Z \hat{\phi}_i}{\partial V} \right)_{p,N} \quad (2.99)$$

Se integra desde el comportamiento de gas ideal al comportamiento real:

$$\int_{\infty}^V \left( \frac{\partial \ln Z \hat{\phi}_i}{\partial V} \right)_{p,N} dV = \int_{\infty}^V \left[ \frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} \right] dV \quad (2.100)$$

Finalmente se obtiene la siguiente expresión para el cálculo del coeficiente de fugacidad, con una ecuación de estado explícita en la presión [25].

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_{\infty}^V \left[ \frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} \right] dV - \ln Z \quad (2.101)$$

#### 2.4.4 Coeficientes de actividad iónico medio.

Para poder evaluar el coeficiente de actividad iónico medio es necesario conocer los coeficientes de fugacidad de los iones disueltos con la ec. (2.101) a las condiciones de la ec. (2.71) [24].

$$\gamma_{\pm}^m(T, P, \mathbf{x}) = \left( \frac{1}{1 + \nu m_{\pm} M_s} \right) \left[ \frac{\hat{\phi}_{+}(T, p, \mathbf{x})}{\hat{\phi}_{+}(T, p, x_w = 1)} \right]^{\nu_{+}/\nu} \left[ \frac{\hat{\phi}_{-}(T, p, \mathbf{x})}{\hat{\phi}_{-}(T, p, x_w = 1)} \right]^{\nu_{-}/\nu} \quad (2.71)$$

#### 2.4.5 Presiones de vapor y coeficiente osmótico.

La *presión de vapor* es la presión en la que (a una temperatura determinada) una fase líquida o sólida se encuentra en equilibrio termodinámico con su vapor. Entonces, en un sistema de dos fases (líquido-vapor o sólido-vapor) a una temperatura y composición dada, la presión a la que se cumpla la condición de equilibrio material, ec. (2.54), será la presión de vapor.

En una disolución con electrolitos disociados no volátiles, la fase vapor sólo contiene el disolvente. Así, en el sistema solo hay una ecuación de equilibrio material que debe cumplirse, para el disolvente está dada por:

$$f_s^V = \hat{f}_s^L \quad (2.102)$$

donde:

$$f_s^V(T, p) = p\varphi_s^V(T, p) \quad (2.103)$$

$$\hat{f}_s^L(T, p, \mathbf{x}) = x_s p \hat{\varphi}_s^L(T, p, \mathbf{x}) \quad (2.104)$$

donde  $f_s^V$  y  $\varphi_s^V$  son la fugacidad y el coeficiente de fugacidad del disolvente puro en la fase vapor, respectivamente, a la temperatura  $T$  y presión  $p$  del sistema.  $\hat{f}_s^L$  y  $\hat{\varphi}_s^L$  son la fugacidad y el coeficiente de fugacidad del disolvente en la disolución en la fase líquida, respectivamente, a la temperatura  $T$ , presión  $p$  del sistema y composición  $\mathbf{x}$  de la fase líquida.

Con base a las ecuaciones anteriores, el equilibrio material es:

$$\varphi_s^V(T, p) = x_s \hat{\varphi}_s^L(T, p, \mathbf{x}) \quad (2.105)$$

Los coeficientes de fugacidad para las fases líquida y vapor se pueden evaluar con la ec. (2.99) a las condiciones indicadas y una ecuación de estado explícita en presión. En este trabajo, se utiliza el modelo eCTS.

Para evaluar la presión de vapor, la condición de equilibrio material a cumplirse es la ec. (2.103). En esta ecuación se evalúan los coeficientes de fugacidad para las fases líquida y vapor a sus condiciones señaladas. La presión de vapor se relaciona con el coeficiente osmótico con la ec. (2.87):

$$\phi^m = -\frac{1000}{M_s m_i \nu} \ln \frac{p_s}{p_s^0} \quad (2.87)$$

### 3 La Ecuación eCTS.

#### 3.1 Generalidades de las ecuaciones de estado.

Como se vio en el apartado anterior, siempre surge la necesidad de poder representar matemáticamente los experimentos que se realizan o los fenómenos observados, con la finalidad de poder predecir su comportamiento en un ambiente diferente y sus efectos al cambiar alguna variable del entorno (temperatura, presión o composición). Esto suele ser definitorio cuando se habla de los estados en que se puede encontrar la materia, y desde hace muchas décadas, se ha realizado un esfuerzo sustancial en el desarrollo de modelos matemáticos capaces de describir y predecir los efectos físicos sobre la materia cuando a esta se le somete a cambios en alguna de sus variables. A los modelos matemáticos capaces de realizar dichas predicciones o descripciones se les llama modelos termodinámicos. Por otra parte, a los modelos termodinámicos que describen el estado de un sistema dado se les conoce como, ecuaciones de estado.

Una *ecuación de estado* es cualquier relación funcional entre presión ( $p$ ), volumen ( $V$ ), temperatura ( $T$ ) y composición ( $\mathbf{x}$ ). Sin estas relaciones solamente existirían innumerables tablas de datos experimentales, que tienen que cumplir con protocolos para su validación y no podrán ser predichos con confiabilidad. Por esta razón existe la necesidad de las ecuaciones de estado para su uso en la correlación y predicción de propiedades volumétricas y de equilibrio termodinámico.

Dichos modelos han ido evolucionando, desde la ecuación de gas ideal que generaliza observaciones empíricas, hasta ecuaciones de estado que cuentan con decenas de parámetros con la consecuente mejora en su precisión y exactitud, pero con una estructura matemática cada vez más compleja y un gran costo numérico en su uso.

En este trabajo se utiliza una ecuación de estado explícita en la presión, es decir, una ecuación de la forma  $p(T, v, \mathbf{x})$ . Uno de los primeros modelos matemáticos de esta forma fue presentado por van der Waals en 1873 [26] y tiene la siguiente estructura:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (3.1)$$

donde  $a$  es una representación de todos los efectos de la interacción atractiva entre las moléculas y  $b$  es un parámetro que está relacionado al volumen molecular. Más adelante se abundará sobre estos parámetros.

La ec. (3.1) se puede transformar en un polinomio de tercer grado, teniendo como variable independiente al volumen molar. Este tipo de modelos son conocidos como *ecuaciones cúbicas de estado*. Este modelo presenta óptimos resultados cualitativamente en la descripción  $pVT$  de fases fluidas, pero es bien sabido que a un nivel cuantitativo su predicción es inexacta. Sobre todo, cuando se habla de equilibrios de fase. Una de las razones principales de esta desviación se debe a que la ecuación de van der Waals asume una función de distribución sencilla, ya que no considera un sistema no perturbado real, sino ideal. Es por esta razón que gran parte del estudio termodinámico en equilibrio de fases se basa en modificaciones a esta ecuación, en sus partes atractiva y repulsiva.

Analizando detalladamente los parámetros de van der Waals dentro de la ec. (3.1), el parámetro  $b$  es el volumen excluido por las moléculas y está directamente relacionado con el volumen molecular de la sustancia. La atracción entre las moléculas es descrita por el parámetro  $a$ . Este cuantifica la magnitud de la fuerza de cohesión entre las moléculas y su efecto es la reducción de la presión; estas fuerzas de cohesión son conocidas ahora como fuerzas de van der Waals [27].

Las modificaciones al modelo de van der Waals más relevantes son las ecuaciones de estado de SRK en 1972 [2] y PR en 1976 [18]. Estas no pierden la forma cúbica en el volumen, por eso también son conocidas como ecuaciones cúbicas de estado. Otras de sus grandes características es que son de muy fácil resolución matemática, y son muy aplicadas en el cálculo de propiedades fisicoquímicas, con predicciones precisas para mezclas de sustancias no polares. Además, no requieren un gran esfuerzo computacional en su evaluación y solución.

El modelo de Soave-Redlich-Kong [2] es el siguiente:

$$p^{SRK}(T, v, \mathbf{x}) = \frac{RT}{v - b(\mathbf{x})} - \frac{a(T, \mathbf{x})}{v(v - b(\mathbf{x}))} \quad (3.2)$$

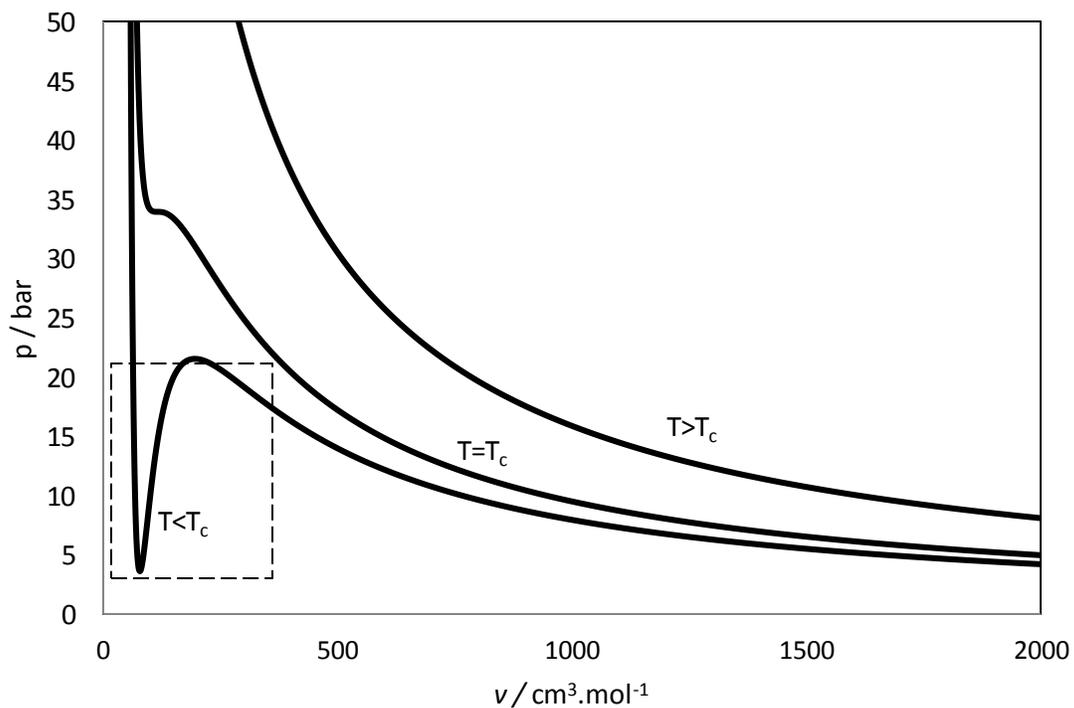
donde  $a(T, \mathbf{x})$  es el parámetro dispersivo y  $b(\mathbf{x})$  es el co-volumen.

En la figura 3.1 se muestra el comportamiento característico que una ecuación de estado debe describir, en un diagrama  $P-v$  a tres temperaturas diferentes ( $T < T_c$ ,  $T = T_c$  y  $T > T_c$ ;  $T_c$  es la temperatura crítica). En la isoterma subcrítica se denota la zona (recuadro de la figura 3.1) donde son posibles tres volúmenes distintos a una presión. El de menor tamaño corresponde al volumen molar del compuesto en estado líquido. El mayor volumen corresponde al estado gaseoso. Finalmente, el volumen que se encuentra entre estos dos no tiene significado físico, puesto que posee una pendiente positiva, como lo muestra la ec.

(3.3), violando la condición de estabilidad termodinámica; no existe fluido al que ante un incremento en la presión este aumente su volumen.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0 \quad (3.3)$$

La isoterma crítica presenta un punto de inflexión en el punto crítico de la sustancia. Por último, en la isoterma supercrítica la presión decrece a medida que el volumen crece. Este comportamiento es equiparable con el de un gas ideal.



**Figura 3.1.-Diagrama  $p$ - $v$  del nitrógeno con la ecuación de van der Waals.**

Todas las isothermas tienden al modelo de gas ideal a volúmenes molares muy grandes y las isothermas por debajo de la temperatura crítica presentarán un máximo, un mínimo y un punto de inflexión.

Por otro lado, los fluidos asociados provocan interacciones específicas y complejas de describir. El término atractivo de las ecuaciones cúbicas trata de forma unificada diferentes tipos de interacciones. Es de esperarse, por lo tanto, que estas ecuaciones no puedan representar adecuadamente sistemas que presenten interacciones intermoleculares de distintas naturalezas, como fuerzas de asociación o electrostáticas.

Cuando existe el fenómeno de asociación, las moléculas forman agregados moleculares, lo que impide el libre movimiento de las moléculas involucradas en el agregado. Si hay menos moléculas libres, habrá menos colisiones en el sistema dando lugar a una disminución en la presión total del sistema.

Para sistemas capaces de formar puentes de hidrogeno existen fuerzas intermoleculares mucho más fuertes que las interacciones de van der Waals, llamadas fuerzas de asociación. Este tipo de fuerzas intermoleculares, son altamente direccionales y sólo se llevan a cabo en sitios y orientaciones específicas. Se dice que estos sistemas presentan el fenómeno de *asociación molecular*. Cuando dos o más moléculas se encuentran reunidas por puentes de hidrógenos se dice que estas moléculas están *asociadas*.

Muchos de los trabajos actuales han enfocado su esfuerzo para obtener ecuaciones de estado que puedan representar sistemas que se asocien.

Existen otro tipo de ecuaciones que no son de la forma cúbica, obtenidas de los modelos de la mecánica estadística para fluidos sin asociación. Muchas propuestas asumen las moléculas no esféricas, por ejemplo, cadenas de segmentos esféricos libremente articuladas. A pesar de su simplicidad, estos modelos moleculares representan los efectos del tamaño y la forma de las moléculas.

Estos se han aplicado con éxito a soluciones de electrolitos que contienen una sola sal, así como, a grandes fluidos poliméricos y sus mezclas [28]. La primera ecuación de estado ampliamente aplicada y basada en este punto de vista molecular fue la ecuación de estado obtenida de la Teoría de Cadena Dura Perturbada (Perturbed Hard-Chain Theory, PHCT) desarrollada por Beret y Prausnitz en 1975 [29] y Donohue y Prausnitz en 1978 [30].

Como se mencionó, los sistemas que contienen electrolitos presentan interacciones del tipo electrostáticas. En las últimas décadas los modelos termodinámicos de ecuaciones de estado para soluciones de electrolitos se han enfocado en el coeficiente de actividad. Sin embargo, el modelado de ecuaciones de estado basadas en mezclas que contengan electrolitos sigue siendo una tarea difícil.

El enfoque utilizado en el desarrollo de ecuaciones de estado para electrolitos es extender el modelo en la energía de Helmholtz del fluido para poder cuantificar las interacciones electrostáticas con la inclusión de un término a las ecuaciones de estado, objetivo de este trabajo, esta inclusión está basada en el modelo primitivo DH [5].

El modelo DH selecciona arbitrariamente un ion de un conjunto total al cual se le asigna una carga discreta; este ion es llamado *ion central*. Estos iones deben encontrarse disueltos en un medio dieléctrico continuo, el disolvente, y las cargas de estos iones (excepto el ion

central) son asumidas como una distribución de carga espacial. La carga total de la nube que rodea al ion central es de signo contrario a este y exactamente de la misma magnitud. El medio de la disolución (agua, en este trabajo) aporta la constante dieléctrica y los iones que rodean al ion central aportan una densidad de carga en exceso.

Entonces, el modelo DH postula un ion central con iones circundantes que aportan una densidad de carga uniforme. Todos los iones en la disolución electrolítica pueden contribuir a la densidad de carga y no existen iones apareados en forma positiva-negativa para formar pares eléctricamente neutros. Solo las fuerzas de Coulomb de largo alcance son relevantes para las interacciones ion-ion. También postula que la disolución electrolítica debe ser una disolución diluida para hacer al potencial electrostático suficientemente pequeño para garantizar la linealidad de la ecuación de Boltzmann. Por último, la función del solvente es proveer un medio dieléctrico para que las fuerzas inter-iónicas se lleven a cabo.

Este modelo no aborda todas las complejidades de las disoluciones electrolíticas, ya que hace simplificaciones de la realidad, por lo que no ajusta a la perfección a los datos experimentales y las predicciones a concentraciones altas no resultan muy confiables [5].

### **3.2 Modelo eCTS.**

Una ecuación de estado que pueda usarse para determinar propiedades termodinámicas de sistemas con electrolitos debe poder ser evaluada en intervalos amplios de temperatura, presión y composición. Además, debe poder ser aplicable a fluidos puros y disoluciones tanto de una sola sal como disoluciones con dos o más sales disueltas.

En 2008, Medeiros y Téllez-Arredondo [1] emplearon la aproximación de Kontogeorgis [31] para la extensión de la ecuación SRK para sistemas con moléculas capaces de asociarse por puentes de hidrógeno. En esta ecuación se modifica el modelo TSAM [32] para describir la contribución de asociación. La ecuación resultante, llamada Cubic Two-State, CTS, se compone de dos términos: un término no específico dado por la ecuación SRK y un término de asociación dado por el modelo TSAM.

En 2013 Medeiros y Téllez [4] presentaron una extensión de la CTS para describir las interacciones ion-ion de largo alcance, basada en el modelo primitivo Debye-Hückel. La ecuación resultante fue nombrada electrolyte-Cubic Two-State, eCTS.

La ecuación eCTS tiene seis parámetros para especies iónicas: tres para la parte no específica, dos para el término asociación y uno para el término iónico o electrolítico.

El modelo eCTS toma en consideración interacciones iónicas y moleculares existentes en una disolución. Tiene tres términos para cuantificar la totalidad de las fuerzas moleculares:

- 1) *Término no específico*. Dado por la ecuación cúbica Soave-Redlinch-Kwong (SRK).
- 2) *Término de asociación*. Dado por el modelo de asociación de dos estados (TSAM).
- 3) *Término electrolítico*. Dado por el modelo primitivo de Debye-Hückel (DH).

En este modelo, la energía de Helmholtz residual  $A^r$ , está constituida por tres contribuciones.

$$A - A^{gi} = A^r = A^{ns} + A^{as} + A^{elec} \quad (3.4)$$

donde  $A^{ns}$  es la contribución no específica dada por el modelo SRK,  $A^{as}$  es la contribución de asociación dada por el modelo TSAM y  $A^{elec}$  es la contribución electrolítica dado por el modelo DH.

A continuación se describen en detalle estas tres contribuciones para la energía de Helmholtz molar.

### 3.2.1 Contribución no específica.

La contribución no específica,  $a^{ns}$  está dada por [1]:

$$\frac{a^{ns}}{RT} = \frac{a^{SRK}}{RT} = \frac{a(T, \mathbf{x})}{RTb(\mathbf{x})} \ln\left(\frac{v}{v + b(\mathbf{x})}\right) + \ln\left(\frac{v}{v - b(\mathbf{x})}\right) \quad (3.5)$$

Los parámetros  $a(T, \mathbf{x})$  y  $b(\mathbf{x})$  son obtenidos de la siguiente forma:

- Para mezclas, se emplean las reglas de combinación y mezclado cuadráticas de van der Waals:

$$a(T, \mathbf{x}) = \sum_i^{n_c} \sum_j^{n_c} x_i x_j a_{ij} \quad (3.6)$$

$$b(\mathbf{x}) = \sum_i^{n_c} \sum_j^{n_c} x_i x_j b_{ij} \quad (3.7)$$

En el caso particular del parámetro  $b_{ij}$ , ha sido una práctica común adoptar una media aritmética del tamaño efectivo de los pares de moléculas y el parámetro  $a_{ij}$  se obtiene a partir de una media geométrica entre los parámetros atractivos de las sustancias puras. A estas estructuras se les conoce como *reglas de combinación*. Es común adicionar un *parámetro de interacción binaria*,  $k_{ij}$ , para mejorar la evaluación

del equilibrio líquido-vapor, como lo hicieron Zudkevitch y Joffe [33]; este se obtiene a partir del ajuste de datos experimentales.

Las expresiones para  $a_{ij}$  y  $b_{ij}$  entonces se escriben de la siguiente forma:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.8)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (3.9)$$

En este trabajo se consideró que los parámetros de interacción binaria son nulos.

- Para las sustancias puras no iónicas:

$$a_i(T) = a_{0i} \left[ 1 + c_{1i} (1 - \sqrt{T_{ri}}) \right]^2 \quad (3.10)$$

donde  $T_{ri}$  es la temperatura reducida.  $a_{0i}$ ,  $b_i$  y  $c_{1i}$  son parámetros ajustables

- Para especies iónicas:

$a_{0i}$  y  $b_i$  son parámetros ajustables y  $c_{1i}=0$ .

Como se mencionó anteriormente, para poder resolver los problemas de equilibrio de fases es necesario obtener expresiones para el cálculo de potenciales químicos o coeficientes de fugacidad.

Para obtener los potenciales químicos, se tiene la relación primaria para la energía de Helmholtz:

$$\hat{\mu}_i = \left( \frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T, v, N_{j \neq i}} \quad (3.11)$$

El potencial químico para la contribución no específica se presenta a continuación:

$$\frac{\hat{\mu}_i^{ns}}{RT} = \frac{\hat{\mu}_i^{SRK}}{RT} = \ln \left( \frac{b_i'}{v-b} \right) + \ln \left( \frac{v}{v-b} \right) + \frac{a}{b} \left( \frac{a_i'}{a} - \frac{b_i'}{b} \right) \ln \left( \frac{v}{v+b} \right) - \frac{ab_i'}{b(b+v)} \quad (3.12)$$

$$a_i' = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial}{\partial N_i} N^2 a \right)_{T, N_{j \neq i}} \quad (3.13)$$

$$b_i' = \left( \frac{\partial}{\partial N_i} Nb \right)_{T, N_{j \neq i}} \quad (3.14)$$

En términos del factor de compresibilidad, la ec. (3.12) se escribe:

$$\frac{\hat{\mu}_i^{ns}}{RT} = \frac{\hat{\mu}_i^{SRK}}{RT} = \ln \left( \frac{Z}{Z+B} \right) + \frac{B_i}{B} \left( \frac{B}{Z-B} - \frac{A}{Z+B} \right) + \frac{A}{B} \left( 1 + \frac{A_i}{A} - \frac{B_i}{B} \right) \ln \left( \frac{Z}{Z+B} \right) \quad (3.15)$$

donde  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $A$  y  $B$  son cantidades adimensionales y son evaluadas de la siguiente forma:

$$A_i = \frac{a_i p}{(RT)^2} \quad (3.16)$$

$$B_i = \frac{b_i p}{RT} \quad (3.17)$$

$$A = \frac{ap}{(RT)^2} \quad (3.18)$$

$$B = \frac{bp}{RT} \quad (3.19)$$

### 3.2.2 Contribución de asociación.

La contribución de asociación,  $a^{as}$  está dada por [7]:

$$\frac{a^{as}}{RT} = \frac{a^{TSAM}}{RT} = - \sum_i x_i \ln \left[ 1 + \frac{1}{v} \sum_j x_j v_{ij}^{as} f_{ij}(T) \right] \quad (3.20)$$

$$f_{ij}(T) = e^{\frac{-E_{ij}^{as}}{RT}} - 1 \quad (3.21)$$

donde  $f_{ij}(T)$  es la función de Mayer. El parámetro  $E_{ij}^{as}$ , es la energía de asociación característica del par  $i-j$ . El parámetro  $v_{ij}^{as}$ , es el volumen de asociación característico del par  $i-j$ .

La energía de asociación entre un par de moléculas cuantifica la asociación, ya sea cruzada (del tipo  $i-j$ ) o autoasociación (del tipo  $i-i$ ). Cuando el signo de esta es negativo, puede interpretarse como la energía que se desprendería debido a la formación del puente de hidrogeno del par asociado.

El volumen de asociación considera la factibilidad de asociación entre un par de moléculas, ya sea cruzada o autoasociación, y este dependerá de la posición, orientación y distancia en la que se encuentren, así como su configuración interna. Este parámetro siempre será positivo y entre mayor sea la posibilidad de asociación, mayor será su valor.

Los parámetros de asociación,  $v_{ij}^{as}$  y  $E_{ij}^{as}$ , son obtenidos de la siguiente forma:

- Para las sustancias puras no iónicas que presentan asociación:  
 $v_{ij}^{as}$  es un parámetro ajustable y representa el volumen de autoasociación de la molécula  $i$ .  $E_{ij}^{as}$  es la energía de autoasociación, que también es un parámetro de ajuste.
- Para los compuestos puros que no tienen la capacidad de asociación, como las especies iónicas, estos parámetros valen cero.

La demostración de esta contribución se presenta a continuación:

Con la finalidad de aislar la contribución debida a la asociación, sea un gas ideal “asociado”, que no contempla fuerzas de repulsión ni de atracción del tipo dispersivo, donde una molécula puede estar en dos estados, asociada o libre. A partir de esta hipótesis, se construye la función de partición de una partícula en un gas donde la interacción molecular posible es la formación de asociaciones fuertes de corto alcance entre moléculas.

La aproximación del campo medio para este gas ideal asociado es:

$$Q(N, V, T) = \prod_i \frac{q_i^{N_i}}{N_i!} \quad (3.22)$$

donde  $Q(\mathbf{N}, V, T)$  es la función de partición canónica,  $q_i$  es la función de partición canónica de una partícula  $i$  y  $N_i$  es el número de partículas del tipo  $i$ .

La función de partición molecular canónica de una partícula  $i$  es:

$$q_i = \sum_k e^{[-\beta(E_i)_k]} \quad (3.23)$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (3.24)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann. La suma de la ec. (3.23) corre sobre cada microestado desde  $k=1$  hasta el número de microestados totales compatible con un

determinado macroestado.  $E_i$  se refiere a la energía de diferentes contribuciones (rotacional, vibracional, conformacional, traslacional, entre otras) de la partícula  $i$ .

El modelo TSAM [24] es un enfoque capaz de producir una expresión sencilla que se basa en términos microscópicos. Este propone que la molécula  $i$  sólo puede residir en dos tipos de estados energéticos: uno donde la molécula  $i$  está asociada y el otro estado energético es donde la molécula no está asociada. Con estos dos tipos de estados energéticos, el número total de microestados accesibles de una molécula se divide en dos: uno en los que sea un estado de asociación  $\omega_{ij}$  y en otro que sea un estado monomérico  $\omega_i$ , la función de partición para la partícula  $i$  se escribe:

$$q_i = \omega_i + \sum_j \omega_{ij} e^{-\beta E_{ij}} \quad (3.25)$$

Se define el número total de microestados  $W_i$  en los que puede estar la partícula  $i$ .

$$W_i = \omega_i + \sum_j \omega_{ij} \quad (3.26)$$

En un espacio de fase están representados todos los posibles microestados de una partícula y la cantidad  $W_i$  puede ser utilizada como una analogía a un *volumen* del espacio de fase para una partícula  $i$ . Con esto, la función de partición para la partícula  $i$  se reescribe como:

$$q_i = W_i \left[ 1 + \sum_j \frac{\omega_{ij}}{W_i} (e^{-\beta E_{ij}} - 1) \right] \quad (3.27)$$

Esta aproximación se realiza ya que se trata de una molécula de un fluido hipotético ideal que se asocia. Se asume que el número total de microestados no asociados es mucho mayor que el número de microestado asociados. Esto hace que se pueda aproximar a que la cantidad  $W_i$  sea el volumen del espacio de fases de la partícula  $i$  en un estado como si estuviera en gas ideal.

En mecánica estadística clásica, el espacio de fases proporciona un análogo de la función de partición clásica, con esto se puede escribir:

$$W_i \approx w_i = q_i^{gi} \quad (3.28)$$

donde  $q_i^{gi}$  es la función de partición para la partícula  $i$  en un estado de gas ideal.

La función de partición para la partícula  $i$  total puede ser expresada como un producto de dos contribuciones independientes:

$$q_i = q_i^{gi} q_i^{as} \quad (3.29)$$

donde:

$$q_i^{as} = 1 + \sum_j \frac{\omega_{ij}}{W_i} (e^{-\beta E_{ij}} - 1) \quad (3.30)$$

donde  $q_i^{as}$  es la función de partición para la partícula  $i$  en un estado asociado.

Como las dos contribuciones de la ec. (3.29) son independientes, cada una de ellas se puede expresar como el producto de otras funciones de partición.

Si se asume que el número total de microestados  $W_i$  puede aproximarse al volumen configuracional del espacio de una fase de una partícula  $i$  en el estado de gas ideal, se tiene:

$$W_i = \int_{\text{todo el espacio}} dr_i d\Omega_i = c_i V \quad (3.31)$$

donde  $r_i$  es el vector de posición en el espacio y  $\Omega_i$  es el vector de grados de libertad internos de la partícula  $i$ .  $V$  es el volumen total que ocupa una partícula del fluido asociado y resulta de la integración sobre todo el espacio.  $c_i$  es una constante de integración relacionada a los grados de libertad internos y rotacionales de la partícula  $i$ .

De manera análoga,  $\omega_{ij}$  puede escribirse:

$$\omega_{ij} = \int_{\text{as. en } j} dr_i d\Omega_i = c_{ij} V_{ij} \quad (3.32)$$

$V_{ij}$  es el volumen característico que ocupa una partícula  $i$  asociada con la partícula  $j$ .  $c_{ij}$  es una constante de integración relacionada a los grados de libertad internos y rotacionales de la partícula  $i$  asociada con la partícula  $j$ .

Si se relacionan las cantidades  $W_i$  y  $\omega_{ij}$ , se tiene:

$$\frac{\omega_{ij}}{W_i} = \frac{c_{ij} V_{ij}}{c_i V} = \frac{N_j v_{ij}}{V} \quad (3.33)$$

donde  $N_j$  es el número de partículas de tipo  $j$  y  $v_{ij}$  es el *volumen característico de asociación del par de moléculas  $i$ - $j$*  y tiene dos contribuciones implícitas importantes:

- La relación  $\frac{c_{ij}}{c_i}$  cuantifica la fracción total de orientaciones y conformaciones internas posibles que son compatibles con la asociación. Entre mayor sea esta relación, mayores serán las conformaciones internas.
- Cuantifica el volumen alrededor del sitio de asociación  $j$  en el que se asocia la partícula  $i$ , siempre que esta tenga la orientación correcta.

Se sustituye la relación de la ec. (3.33) en la ec. (3.30), se tiene:

$$q_i^{as} = 1 + \frac{1}{V} \sum_j N_j v_{ij} (e^{-\beta E_{ij}} - 1) \quad (3.34)$$

La ecuación resultante representa la función de partición de una partícula  $i$  capaz de asociarse con la partícula  $j$  en función de las variables  $\mathbf{N}$ ,  $V$  y  $T$ . Con esto, es posible escribir la función de partición canónica total para un fluido de gas asociado como:

$$Q^{as}(\mathbf{N}, V, T) = \prod_i (q_i^{as})^{N_i} = \prod_i \left[ 1 + \frac{1}{V} \sum_j N_j v_{ij} (e^{-\beta E_{ij}} - 1) \right]^{N_i} \quad (3.35)$$

La energía de Helmholtz de asociación estará dada por:

$$A^{as}(\mathbf{N}, V, T) = -k_B T \ln Q^{as}(\mathbf{N}, V, T) \quad (3.36)$$

$$A^{as}(\mathbf{N}, V, T) = -k_B T \sum_i N_i \ln \left[ 1 + \frac{1}{V} \sum_j N_j v_{ij} f_{ij}(T) \right] \quad (3.37)$$

$$k_B = \frac{R}{N_A} \quad (3.38)$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro.

Si se rescribe la ecuación anterior en términos de energía de Helmholtz molar  $a^{as}$ , se obtiene:

$$a^{as}(\mathbf{x}, v, T) = -RT \sum_i x_i \ln \left[ 1 + \frac{1}{v} \sum_j x_j v_{ij}^{as} f_{ij}(T) \right] \quad (3.39)$$

De manera análoga al apartado anterior el potencial químico para la contribución de asociación, en términos del factor de compresibilidad se expresa de la siguiente forma:

$$\frac{\hat{\mu}_i^{as}}{RT} = \frac{\hat{\mu}_i^{TSAM}}{RT} = \ln \left( \frac{Z}{Z + C_i} \right) - \sum_{j=1}^{n_c} \frac{x_j Y_{ji}}{Z + C_j} \quad (3.40)$$

donde las cantidades adimensionales  $C_i$  y  $Y_{ij}$  están dadas por:

$$C_i = \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T) \frac{p}{RT} \quad (3.41)$$

$$Y_{ij} = v_{ij} f_{ij}(T) \frac{p}{RT} \quad (3.42)$$

De la ecuación fundamental de la termodinámica en términos de la energía de Helmholtz molar, ec. (2.13), se tiene la relación primaria siguiente, ya en términos de asociación:

$$\left( \frac{\partial a^{as}}{\partial v} \right)_{T,N} = -p^{as}(T, v, \mathbf{x}) \quad (3.43)$$

De la relación anterior se obtiene la presión para la contribución de asociación:

$$p^{as}(\mathbf{x}, v, T) = -RT \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j v_{ij}^{as} f_{ij}(T)}{v \left[ v + \sum_j x_j v_{ij}^{as} f_{ij}(T) \right]} \quad (3.44)$$

### 3.2.3 Contribución electrostática.

La contribución electrolítica,  $a^{elec}$  está dada por [5]:

$$\frac{a^{elec}}{RT} = \frac{a^{DH}}{RT} = -\frac{\kappa q_e^2}{12\pi\epsilon_d(T)RT} \sum_i^{n_i} x_i z_i^2 \chi_i \quad (3.45).$$

La cantidad  $\chi_i$  está definida por:

$$\chi_i = \frac{3}{(\kappa\sigma_i)^3} \left[ \frac{3}{2} + \ln(1 + \kappa\sigma_i) - 2(1 + \kappa\sigma_i) + \frac{1}{2}(1 + \kappa\sigma_i)^2 \right] \quad (3.46).$$

donde  $q_e$  es la carga del electrón,  $z_i$  es el número de carga del ion  $i$ ,  $x_i$  es la fracción mol de los iones en la disolución,  $\epsilon_d(T)$  es la constante dieléctrica del medio dependiente de la temperatura (en este trabajo es estimada a partir de la correlación de Floriano y Nascimento [34]) y  $\sigma_i$  es un parámetro que se refiere al diámetro del ion.

El parámetro  $\kappa$  es la longitud inversa de Debye expresada como:

$$\kappa = \sqrt{\frac{N_A^2 q_e^2}{RT \varepsilon_d(T) V} \sum_i^{nc} X_i Z_i^2} \quad (3.47).$$

La longitud de Debye,  $\kappa^{-1}$ , es la distancia sobre la cual puede ocurrir una separación significativa de carga en una distribución de especies cargadas (iones) inmersas un medio continuo, una disolución, por ejemplo. Como se dijo antes, en el modelo DH se tiene un ion central el cual es rodeado por iones de carga opuesta y de la misma magnitud, lo que produce la formación de una esfera, llamada *esfera de Debye*, y cuyo radio es la longitud de Debye. Así que,  $\kappa^{-1}$ , tiene unidades de longitud.

Como se puede observar, en las ecuaciones descritas para la contribución electrolítica, la energía de Helmholtz posee como único parámetro el diámetro del ion,  $\sigma_i$ . En este trabajo se utilizan los radios iónicos reportados por Shannon y Prewitt [6].

Shannon y Prewitt hacen aproximaciones basadas en datos estructurales, relaciones empíricas de longitud de enlace y fuerza de enlace, y gráficos de radios vs volumen, radios vs número de coordinación, y los radios vs estado de oxidación [6].

La constante dieléctrica es calculada con la ecuación reportada por Floriano y Nascimento [34] descrita con la expresión siguiente (los parámetros son presentados en la tabla 3.2):

$$\varepsilon_d(T) = \varepsilon_{d1000} + C \ln\left(\frac{B+p}{B+1000}\right) \quad (3.48)$$

$$\varepsilon_{d1000} = U_1 \exp[U_2 T + U_3 T^2] \quad (3.49)$$

$$C = U_4 + \frac{U_5}{U_6 + T} \quad (3.50)$$

$$B = U_7 + \frac{U_8}{T} + U_9 T \quad (3.51)$$

**Tabla 3.2.- Parámetros para la expresión de la constante dieléctrica de Floriano [34].**

Parámetros del modelo de Floriano			
<b>U<sub>1</sub></b>	3.43E+02	<b>U<sub>6</sub></b>	-1.83E+02
<b>U<sub>2</sub></b>	-5.09E-03	<b>U<sub>7</sub></b>	-8.03E+03
<b>U<sub>3</sub></b>	9.47E-07	<b>U<sub>8</sub></b>	4.21E+06
<b>U<sub>4</sub></b>	-2.0525	<b>U<sub>9</sub></b>	2.1417
<b>U<sub>5</sub></b>	3.12E+03		

Estudios previos [4, 7-9] muestran buenos resultados utilizando el modelo de Floriano en la evaluación de la constante dieléctrica del agua y siendo utilizada en el modelo eCTS.

Para obtener los potenciales químicos de la contribución electrolítica para el modelo eCTS, se realiza de manera análoga a la forma descrita en los apartados anteriores. La expresión resultante es la siguiente:

$$\frac{\hat{\mu}_i^{elec}}{RT} = \frac{\hat{\mu}_i^{DH}}{RT} = \frac{\kappa N_A z_i^2 q_e^2}{24\pi RT \varepsilon_d(T)} \left[ \frac{\sum_j^{nc} x_j z_j^2 \sigma_j}{\sum_j^{nc} x_j z_j^2} + 2\chi_i \right] \quad (3.52)$$

A partir de la relación entre presión y energía de Helmholtz, se puede obtener la contribución electrostática para el modelo eCTS:

$$p^{elec} = -\frac{\kappa N_A q_e^2}{24\pi v \varepsilon_d(T)} \sum_j^{nc} x_j z_j^2 \sigma_j \quad (3.53).$$

### 3.3 Coeficientes de fugacidad con el modelo eCTS.

El modelo eCTS está formado por la adición de tres contribuciones (ecs. (3.2), (3.44) y (3.53)), como se muestra a continuación:

$$p^{ns}(T, v, \mathbf{x}) = \frac{RT}{v - b(\mathbf{x})} - \frac{a(T, \mathbf{x})}{v(v - b(\mathbf{x}))} \quad (3.2)$$

$$p^{os}(\mathbf{x}, v, T) = -RT \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j v_{ij}^{os} f_{ij}(T)}{v \left[ v + \sum_j x_j v_{ij}^{os} f_{ij}(T) \right]} \quad (3.44)$$

$$p^{elec} = -\frac{\kappa N_A q_e^2}{24\pi v \epsilon_d(T)} \sum_j^{nc} x_j z_j^2 \sigma_j \quad (3.53).$$

Combinando las ecuaciones anteriores se obtiene el modelo eCTS:

$$p^{eCTS}(T, v, \mathbf{x}) = p^{ns}(T, v, \mathbf{x}) + p^{as}(T, v, \mathbf{x}) + p^{elec}(T, v, \mathbf{x}) \quad (3.54)$$

O bien:

$$p^{eCTS}(T, v, \mathbf{x}) = \frac{RT}{v-b(\mathbf{x})} - \frac{a(T, \mathbf{x})}{v(v-b(\mathbf{x}))} - RT \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j v_{ij}^{as} f_{ij}(T)}{v \left[ v + \sum_j x_j v_{ij}^{as} f_{ij}(T) \right]} - \frac{\kappa N_A q_e^2}{24\pi v \epsilon_d(T)} \sum_j^{nc} x_j z_j^2 \sigma_j \quad (3.55)$$

La expresión para el cálculo del coeficiente de fugacidad utilizando el modelo eCTS, está dada por:

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_{\infty}^v \left[ \frac{1}{v} - \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T, v, N_{j \neq i}} \right] dV - \ln Z \quad (2.99)$$

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_i &= \ln \left( \frac{v}{v-b} \right) + \frac{b_i}{b} \left( \frac{b}{b-v} - \frac{a}{RT(v+b)} \right) \\ &+ \frac{a}{RTb} \left( 1 + \frac{a'_i}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left( \frac{v}{v+b} \right) + \ln \left( \frac{v}{v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}} \right) - \sum_k \frac{x_k v_{kj} f_{kj}}{v + \sum_j x_j v_{kj} f_{kj}} \\ &- \frac{\kappa N_A (q_e z_i)^2}{24\pi \epsilon_d RT} \left( \frac{\sum_j^{nc} x_j z_j^2 \sigma_j}{\sum_j^{nc} x_j z_j^2} + 2\chi_i \right) - \ln(Z) \end{aligned} \quad (3.56)$$

$$a'_i = \left( \frac{\partial Na}{\partial N_i} \right)_{T, N_{j \neq i}} \quad (3.57)$$

### 3.3.1 Coeficientes de Actividad iónico medio con el modelo eCTS y coeficiente osmótico.

Para el cálculo del coeficiente de actividad iónico medio, se deben estimar los coeficientes de fugacidad a las condiciones indicadas por la ec. (2.71).

Recuérdese:

$$\gamma_{\pm}^m(T, p, \mathbf{x}) = \left( \frac{1}{1 + \nu m_{\pm} M_s} \right) \left[ \frac{\hat{\phi}_{+}(T, p, \mathbf{x})}{\hat{\phi}_{+}(T, p, x_w = 1)} \right]^{\nu_{+}/\nu} \left[ \frac{\hat{\phi}_{-}(T, p, \mathbf{x})}{\hat{\phi}_{-}(T, p, x_w = 1)} \right]^{\nu_{-}/\nu} \quad (2.71)$$

Sea un sistema de dos fases (líquido-vapor o sólido-vapor), la presión en la que se cumpla el criterio de equilibrio material, ec. (2.54), será la presión de vapor. En este trabajo, el equilibrio material se evalúa en términos del coeficiente de fugacidad, ec. (2.105).

Otra propiedad que es evaluada en este trabajo es la presión de vapor de las disoluciones. La condición de equilibrio material a cumplirse es la ec. (2.105). En esta ecuación se evalúan los coeficientes de fugacidad para las fases líquida y vapor. La presión de vapor se relaciona con el coeficiente osmótico con la ec. (2.87):

$$\phi^m = - \frac{1000}{M_s m_i \nu} \ln \frac{p_s}{p_s^0} \quad (2.87)$$

## 4 Resultados y discusiones.

### 4.1 Parámetros para la ecuación eCTS.

Como se mencionó, el objetivo principal de este trabajo es describir el comportamiento termodinámico de las disoluciones electrolíticas modelando el coeficiente de actividad de estas a través de una ecuación de estado. Para ello se ajustan los parámetros del modelo eCTS. Como objetivo adicional se evalúa la predicción de propiedades termodinámicas, como la densidad y la presión de vapor de las disoluciones, utilizando los parámetros obtenidos en el ajuste para el coeficiente de actividad iónico medio.

Como primer paso, se preparó el código computacional (ver Anexo A) para estimar los parámetros de la ecuación de estado eCTS. Estos parámetros son  $a_0$  y  $b$ , para el término dispersivo de la ecuación eCTS.

Como el único disolvente utilizado fue el agua, se ocuparon los parámetros reportados por Téllez-Arredondo en su trabajo doctoral [4, 9]. Téllez-Arredondo los determinó correlacionando datos experimentales de presiones de vapor y densidad de agua líquida saturada. Estos parámetros se presentan en la tabla 4.1.

Los radios iónicos fueron tomados de Shannon [6], expuestos en la tabla 4.2. Para los iones se asumió que  $a$  (parámetro dispersivo) no es función de temperatura, por lo tanto  $a=a_0$  (ver ec. 3.6). Como los electrolitos no forman asociación, sus parámetros para esta contribución son nulos.

En suma, en este trabajo se obtuvieron los parámetros  $a$  y  $b$  para los electrolitos disueltos.

**Tabla 4.1.- Parámetros del agua para el modelo CTS y desviaciones promedios de los datos experimentales [4, 8, 9, 35].**

	$a_0$ Pa.(m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	$b \times 10^6$ m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	$c_1$	$v_{ij} \times 10^6$ m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	$-E_{ij}/R$ K	AAD ( $p^0$ )	AAD ( $\rho_s$ )
<b>Agua</b>	0.3428	15.23	0.5915	1.5483	1813.4	0.5400	0.7600

La estrategia para la determinación de  $a$  y  $b$  para los iones consistió en minimizar la siguiente función objetivo:

$$FO(\Omega) = \sum_k \left( \frac{\gamma_{\pm \text{exp}}^m - \gamma_{\pm \text{cal}}^m}{\gamma_{\pm \text{exp}}^m} \right)^2 \quad (4.1)$$

donde  $\Omega$  es el vector que contiene los parámetros a ser ajustados, los subíndices *cal* y *exp* hacen referencia a los valores calculados y experimentales, respectivamente.

El procedimiento de parametrización se describe a continuación:

- Se empleó la función objetivo de la ec. (4.1) para los iones  $\text{Li}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . En este caso  $\Omega = (a_{\text{Cl}}, a_{\text{Li}}, b_{\text{Cl}}, b_{\text{Li}})$ , es decir, se determinaron los cuatro parámetros de los datos experimentales para la sal de  $\text{LiCl}$ .
- Con los parámetros de  $\text{Li}^+$  determinados, se estimó  $a$  y  $b$  para los halogenuros  $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$  y para el ion hidroxilo  $\text{OH}^-$ . En este caso  $\Omega = (a_{\text{X}^-}, b_{\text{X}^-})$ . Al final de este paso se obtuvieron los parámetros de los aniones halogenuros.
- Con los parámetros determinados en los pasos descritos anteriormente se obtuvieron los parámetros para los cationes de la familia IA ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ). En este caso  $\Omega = (a_{\text{Y}^+}, b_{\text{Y}^+})$ .
- Con los parámetros del ion  $\text{Na}^+$  se determinaron  $a$  y  $b$  para el anión fluoruro  $\text{F}^-$ . En este caso  $\Omega = (a_{\text{F}^-}, b_{\text{F}^-})$ .
- De manera similar al paso anterior se determinaron los parámetros de los cationes bivalentes ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ).

Es importante mencionar que no existe un procedimiento único. Estrictamente, la minimización debe hacerse utilizando todos los datos experimentales para todas las sales y determinándose todos los parámetros simultáneamente. Sin embargo, esta optimización tiene una alta complejidad numérica y es poco viable para un empleo práctico. Se probaron distintos procedimientos. El descrito anteriormente fue el que presentó menores errores con respecto a las estrategias de cálculo ensayadas para este trabajo.

Una de las estrategias ensayadas tuvo la siguiente secuencia: (i) obtener los parámetros de los cationes de la familia IA ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ) a partir de las sales de cloruro, es decir, tomando como ion común  $\text{Cl}^-$ ; (ii) obtener los parámetros de los demás halogenuros ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$ ) y del ion hidroxilo,  $\text{OH}^-$ . Esta estrategia presentó mayores desviaciones que la descrita anteriormente. Además, la  $a$  resultó cero para algunos cationes monovalentes.

Otra estrategia probada fue: (i) obtener los parámetros para los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ ; (ii) con los parámetros del  $\text{Na}^+$ , se obtuvieron los parámetros para los aniones restantes. Para los aniones, a medida que crecía el tamaño del ion la desviación era mayor, dificultando aún más los ajustes para las sales de yoduro. Esta estrategia tampoco resultó ser razonable.

Todos los ajustes para el coeficiente de actividad se realizaron a la temperatura de 298.15 K, que es la temperatura a la que son reportados los datos experimentales [10]. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.2.

**Tabla 4.2.- Radio iónico [6], parámetro dispersivo  $a$  y co-volumen  $b$  para los iones estudiados.  $a$  y  $b$  se determinaron a partir del procedimiento descrito en el texto.**

ION	$\sigma$ A°	$a$ Pa.(m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	$b \times 10^6$ m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
Cl <sup>-</sup>	3.62	0.315	21.60
Br <sup>-</sup>	3.92	0.490	28.60
I <sup>-</sup>	4.40	0.629	33.30
OH <sup>-</sup>	2.64	0.811	0.400
F <sup>-</sup>	2.57	0.418	7.16
H <sup>+</sup>	2.3	0.417	0.29
Li <sup>+</sup>	1.18	0.488	5.34
Na <sup>+</sup>	1.98	0.168	5.95
K <sup>+</sup>	2.74	0.037	2.36
Rb <sup>+</sup>	3.04	0.019	2.67
Cs <sup>+</sup>	3.34	0.008	2.91
Mg <sup>2+</sup>	1.14	4.616	28.40
Ca <sup>2+</sup>	2.00	2.676	2.49
Sr <sup>2+</sup>	2.36	1.418	3.43
Ba <sup>2+</sup>	2.70	1.163	20.30
Mn <sup>2+</sup>	1.32	4.422	67.90
Fe <sup>2+</sup>	1.26	8.477	108.00
Co <sup>2+</sup>	1.16	3.333	0.47
Ni <sup>2+</sup>	1.00	3.447	37.70
Cu <sup>2+</sup>	1.14	9.720	124.00

La tendencia esperada para el parámetro  $b$  es que sea creciente con respecto al diámetro del ion, puesto que está íntimamente relacionado al volumen molecular del ion. Para la serie de aniones halogenuros esto se observó, como se exhibe en la figura 4.1. Sin embargo, para el ion hidroxilo la relación co-volumen-diámetro no está de acuerdo al comportamiento observado para los halogenuros. En el caso de los cationes, las figuras 4.2 y 4.3 muestran que la tendencia esperada no se verifica. La explicación para este hecho debe estar relacionado al procedimiento de ajuste. Los parámetros de la serie de halogenuros fueron todos determinados a partir de las sales de litio correspondientes. Es de esperarse que la tendencia de los halogenuros siga la regularidad de los datos

experimentales. Para los demás cationes, posiblemente las imperfecciones del modelo se concentraron en sus parámetros, lo que resulta en la dispersión sin una tendencia clara.

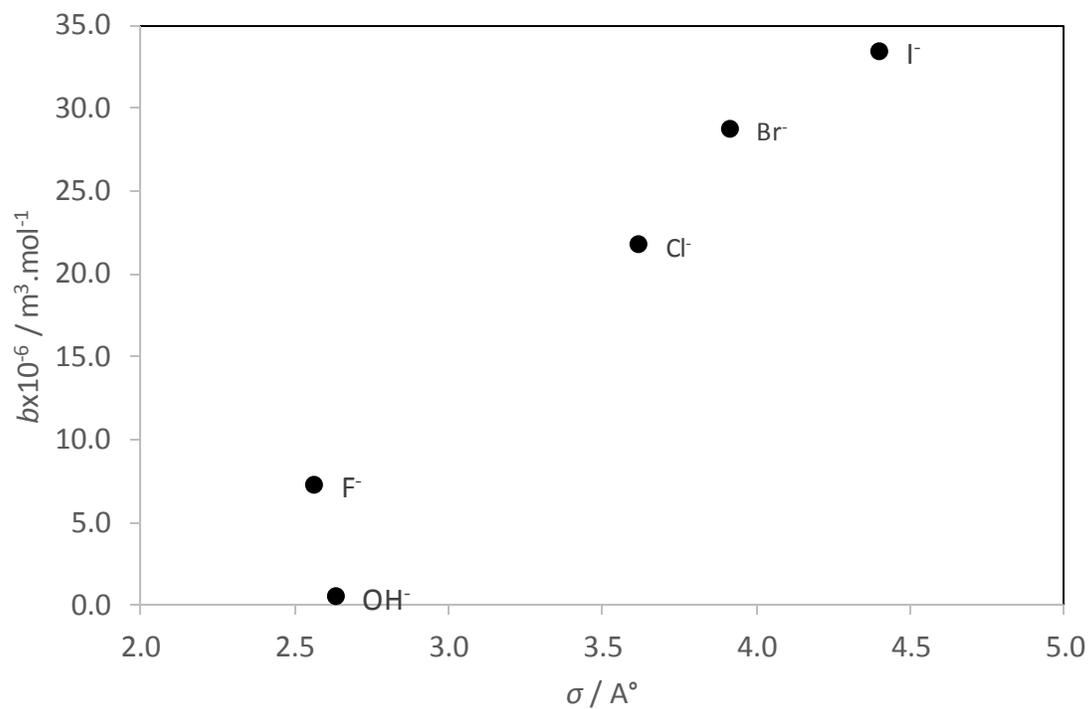


Figura 4.1.- Co-volumen  $b$  para los halogenuros como función del diámetro iónico.

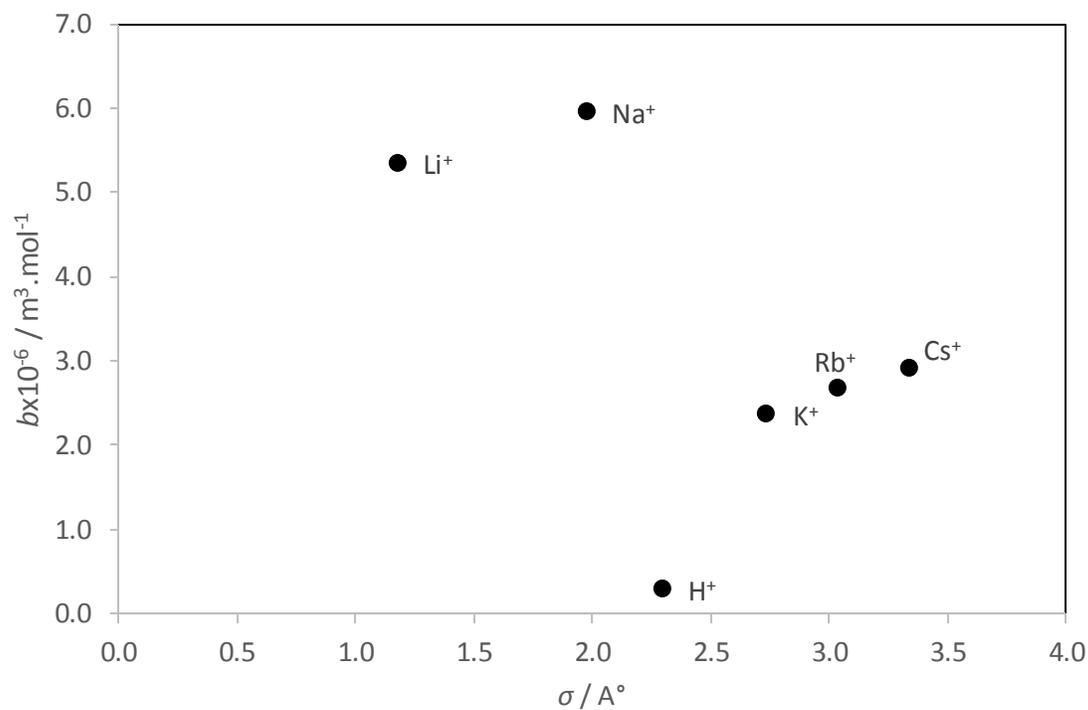


Figura 4.2.- Co-volumen  $b$  para cationes monovalentes como función del diámetro iónico.

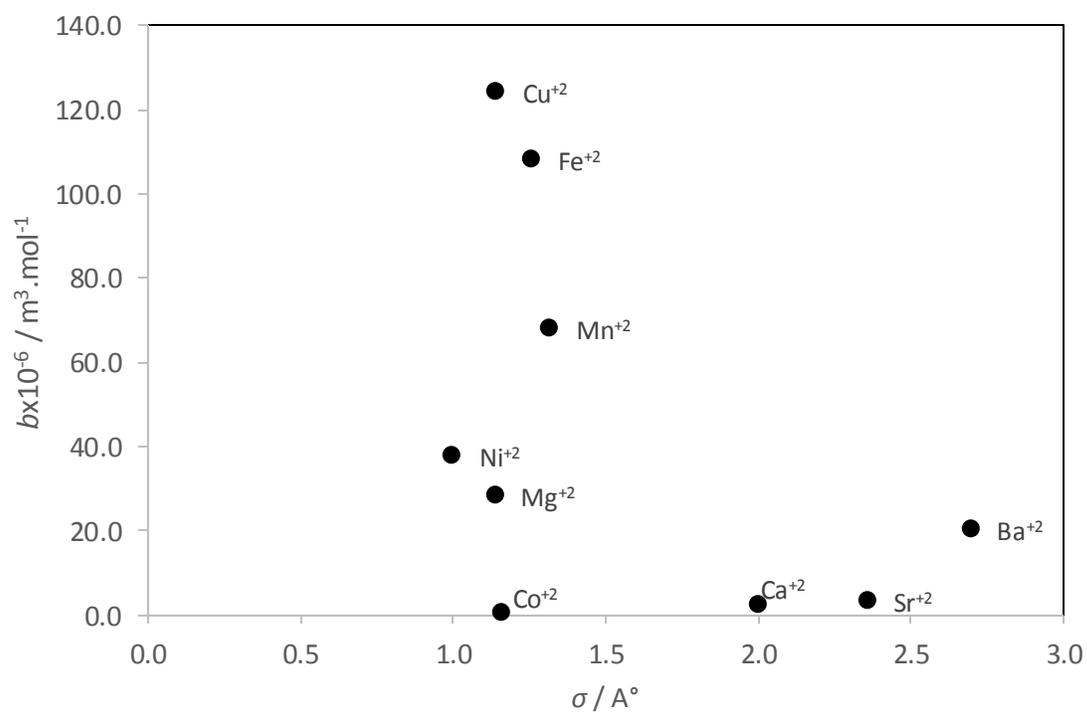
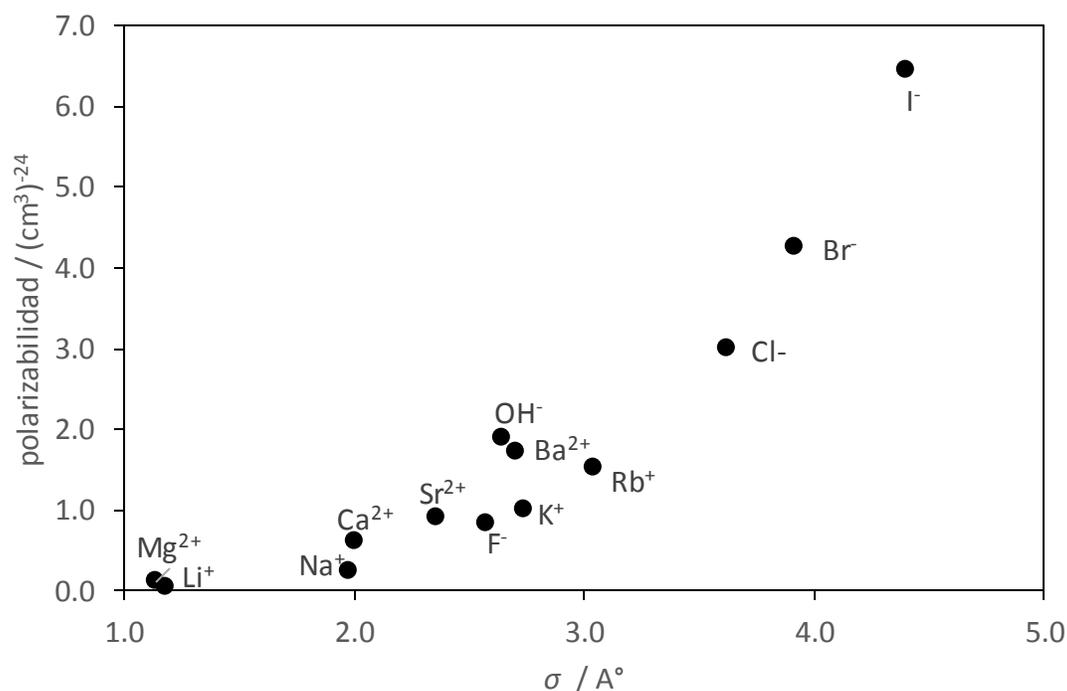


Figura 4.3.- Co-volumen  $b$  para cationes bivalentes como función del diámetro iónico.

Por otro lado, el parámetro  $a$  describe las fuerzas de dispersión intermoleculares (fuerzas de London). Estas fuerzas hacen que se atraigan las moléculas a través de dipolos instantáneos debido al movimiento azaroso de los electrones, aunque estas sean no polares. Las fuerzas de London se hacen mayores a la vez que el átomo o molécula en cuestión es más grande [36]. En la figura 4.4 se presentan la polarizabilidad de algunos iones utilizados en este estudio. Con esto, la tendencia esperada para el parámetro  $a$  es que sea creciente con respecto al diámetro del ion.



**Figura 4.4.- Polarizabilidad iónica como función del diámetro iónico [37].**

En la figura 4.5 se presenta la tendencia del parámetro  $a$  para la serie de aniones. En ella se observa que la tendencia es la esperada, no así para el ion hidroxilo. En el caso de los cationes, las figuras 4.6 y 4.7 muestran que la tendencia esperada no se verifica, particularmente para la serie de los cationes monovalentes (figura 4.6). Para esta serie, se observa una tendencia totalmente contraria a la esperada, ya que el parámetro  $a$  decae a medida que incrementa el tamaño del ion. La explicación para esto, al igual que para el volumen, posiblemente está relacionado al procedimiento de ajuste.

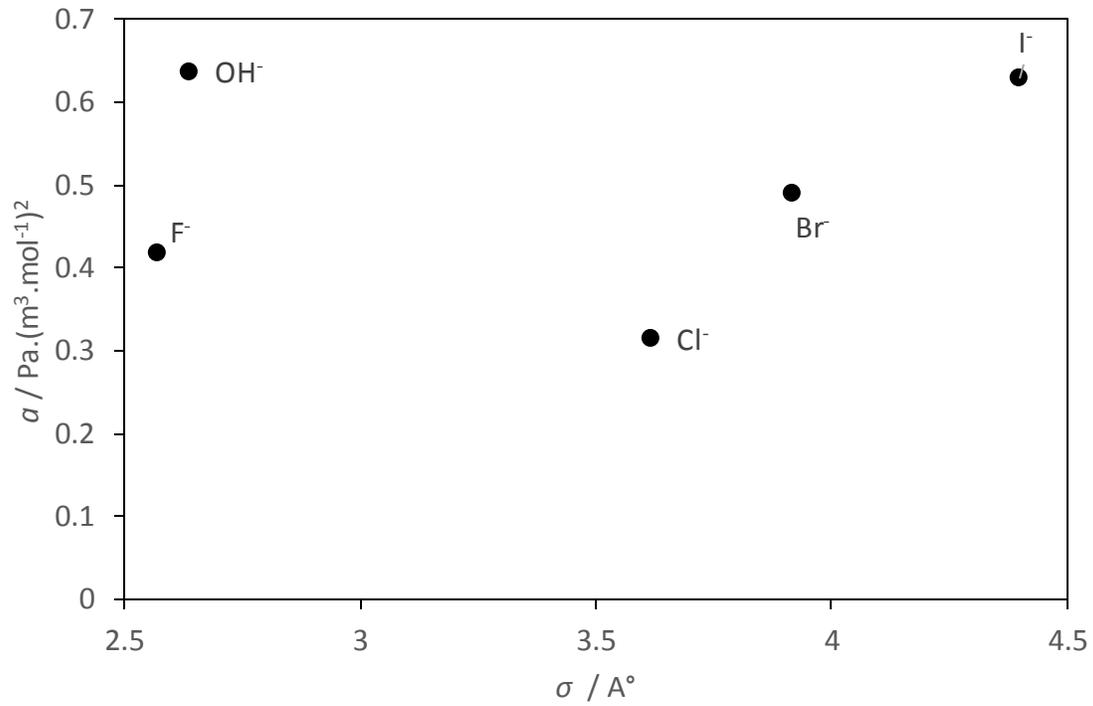


Figura 4.5.- Parámetro dispersivo  $\alpha$  para aniones como función del diámetro iónico.

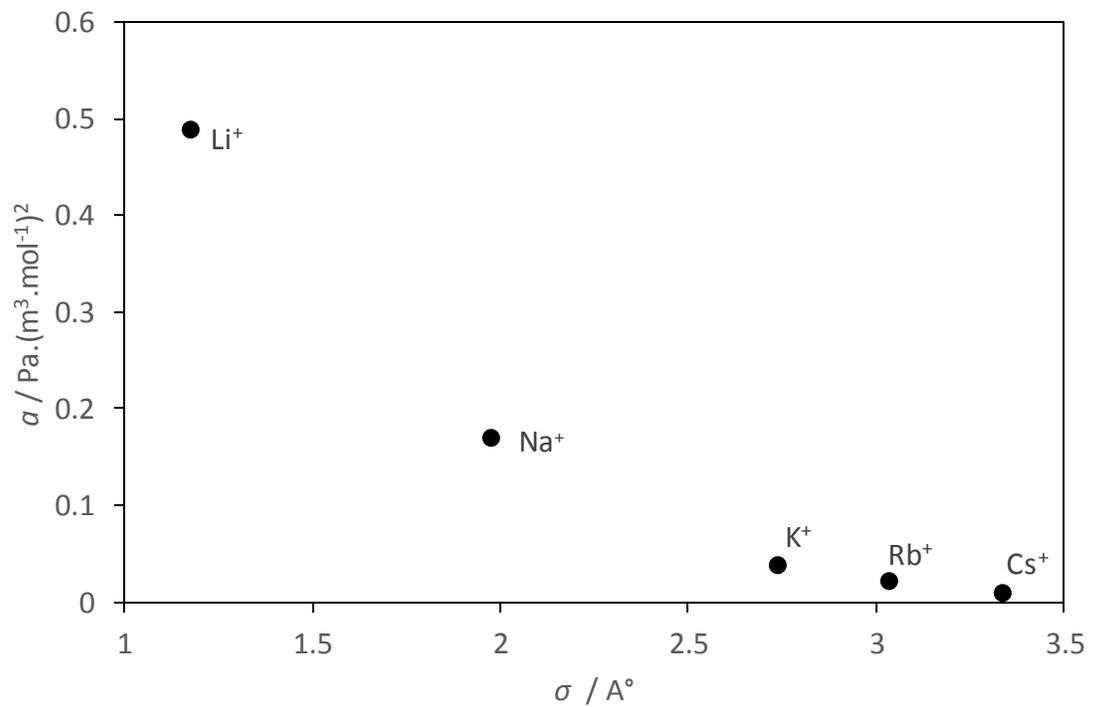
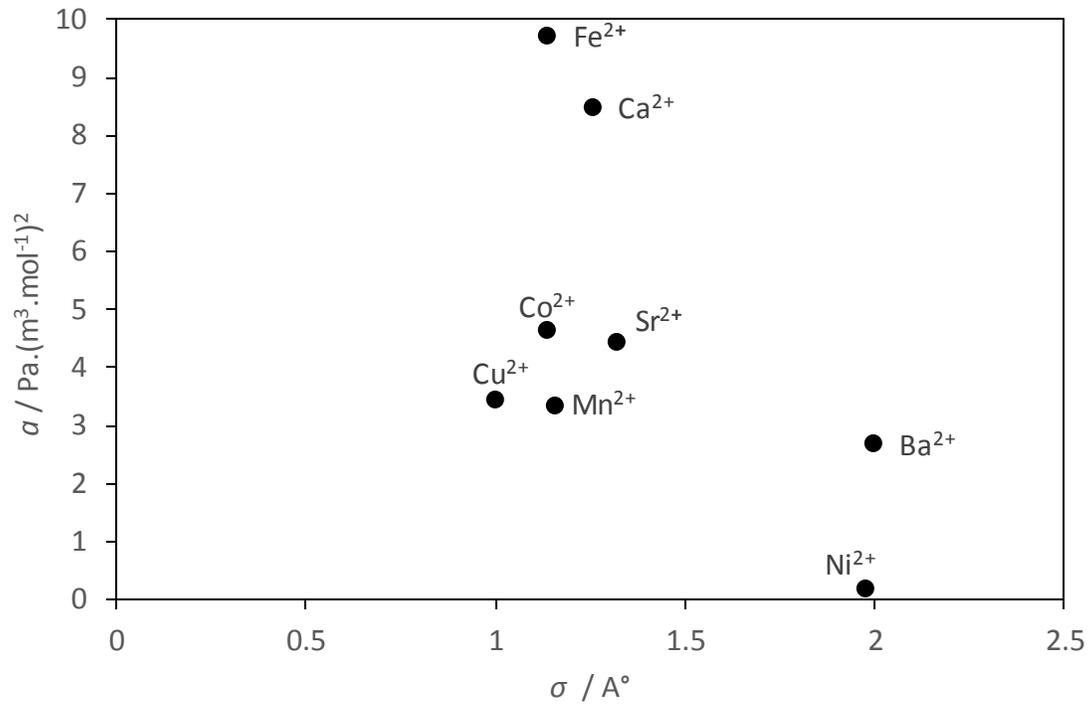


Figura 4.6.- Parámetro dispersivo  $\alpha$  para cationes monovalentes como función del diámetro iónico.

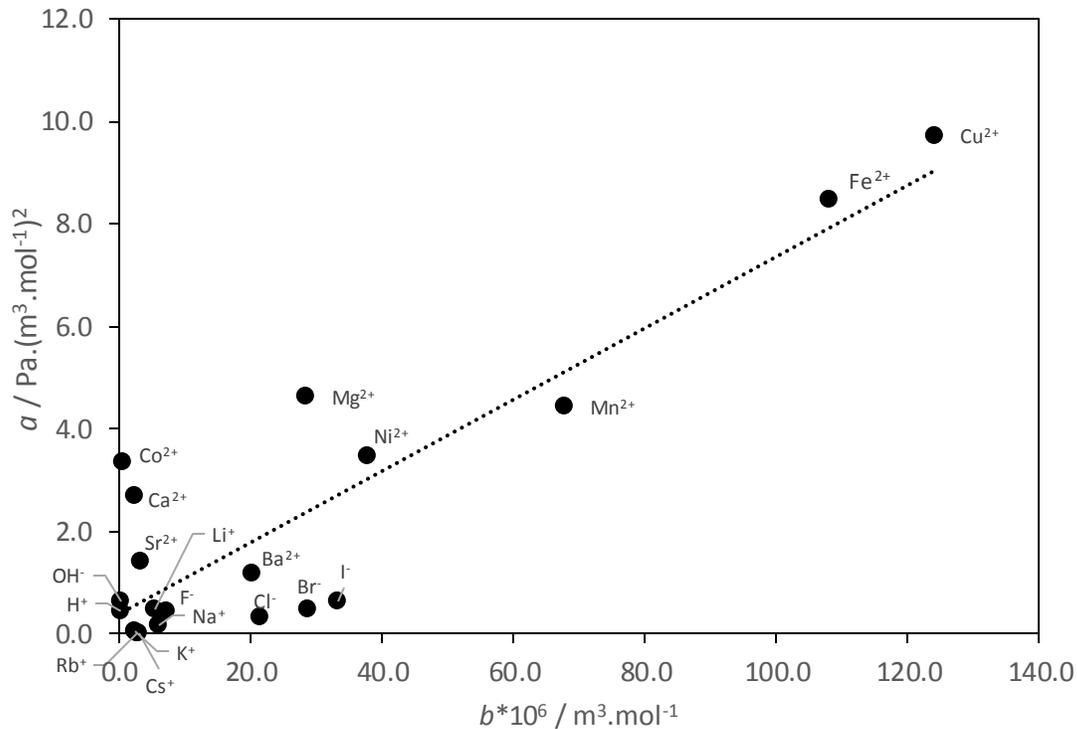


**Figura 4.7.-** Parámetro dispersivo  $\alpha$  para cationes bivalentes como función del diámetro iónico.

Por otro lado, los parámetros de corto alcance para sustancias no polares puras están relacionados a través de la siguiente expresión:

$$a = RT_c b \quad (4.2)$$

Tomando esta tendencia como cierta también para los electrolitos, se espera que  $a$  sea una función creciente de  $b$ . La temperatura crítica de los iones es proporcional a la carga iónica y también es proporcional al diámetro iónico [37]. Entonces, la tendencia esperada en la relación entre  $a$  y  $b$  es, que a medida que aumente el co-volumen, el parámetro dispersivo  $a$  también aumente. En la figura 4.8 se verifica que esta tendencia de los parámetros obtenidos es congruente a la teoría.



**Figura 4.8.-** Parámetro dispersivo  $\alpha$  para los iones estudiados como función del co-volumen  $b$  iónico.

En la tabla 4.2 se reportan los valores que se obtuvieron de  $a$  y  $b$  de los iones. Estos valores tienen el orden de magnitud esperada. Por ejemplo, para el argón los valores de  $a$  y  $b$  son  $0.1363 \text{ Pa} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^2$  y  $3.22 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Los valores calculados (tabla 4.2) para  $a$  están entre  $0.008$ - $9.7 \text{ Pa} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^2$  y para  $b$  entre  $2.9 \times 10^{-7}$ - $1 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 4.2 Coeficiente de Actividad Iónico Medio

Como se presentó en la sección anterior, el coeficiente de actividad medio fue la propiedad elegida para la parametrización del modelo eCTS. En este apartado se presentan los resultados para la correlación del coeficiente de actividad medio. Las figuras correspondientes a todos los sistemas estudiados son presentadas en el Anexo B. Aquí solo se presenta el análisis sobre algunos sistemas representativos del comportamiento general.

El alejamiento del modelo de los datos experimentales se cuantificó a través de la desviación porcentual absoluta promedio (Average Absolute Deviation, AAD) del coeficiente de actividad iónico medio. La AAD representa el error promedio sobre todos los datos experimentales que se utilizan para el ajuste de parámetros. Esta desviación se evalúa con la siguiente expresión:

$$AAD = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|\gamma_{i,cal}^{\pm} - \gamma_{i,exp}^{\pm}|}{\gamma_{i,exp}^{\pm}} \quad (4.3)$$

La figura 4.9 presenta los coeficientes de actividad iónico medio para las sales de cloruro de la familia IA, a 298.15 K. El desempeño del modelo propuesto puede considerarse bueno. Comportamientos similares se observaron para los demás halogenuros. Las figuras correspondientes se presentan en el Anexo B. La tabla 4.3 presenta las desviaciones para la serie de halogenuros e hidroxilos. Para los halogenuros la AAD promedio fue de 0.2% con un valor máximo de 0.7% para el CsI.

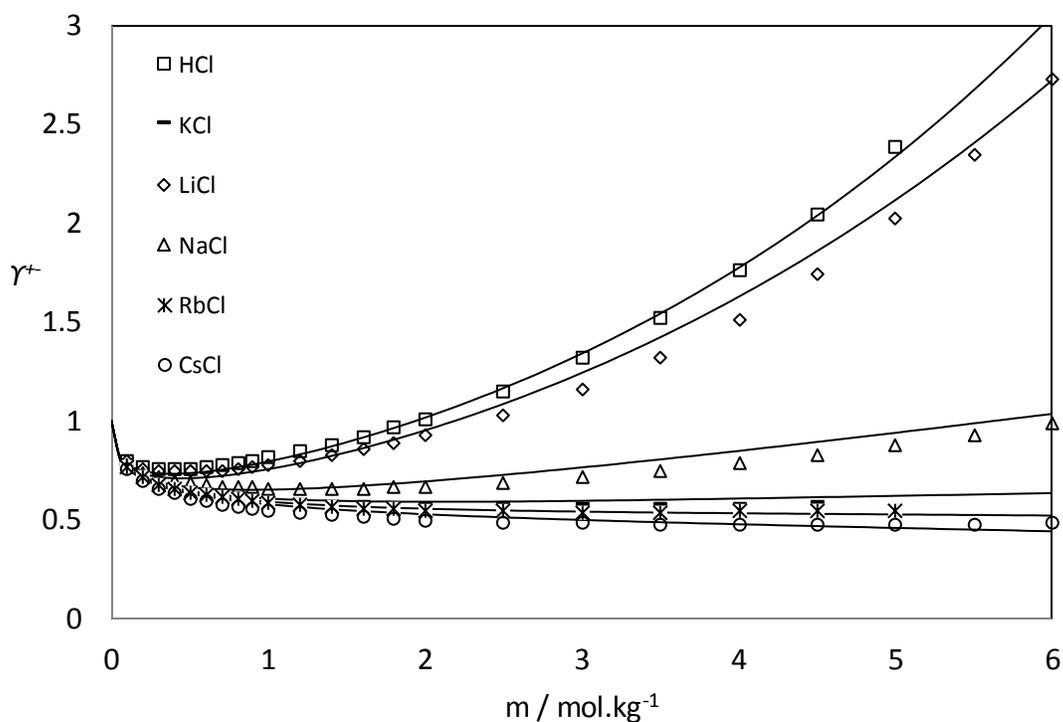


Figura 4.9.- Cloruros de la familia IA. Símbolos: datos experimentales [10]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

**Tabla 4.3- Desviaciones (AAD, ec. 4.4) de los coeficientes de actividad iónico medio para los halogenuros de la serie de la familia IA a la temperatura de 298.15 K en un intervalo de concentración de 0-6 m.**

		AAD				
		F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	Promedio
H <sup>+</sup>	**	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Li <sup>+</sup>	**	0.2	0.5	0.2	0.3	0.3
Na <sup>+</sup>	0.5	0.2	0.0	0.3	0.3	0.3
K <sup>+</sup>	0.6	0.1	0.0	0.1	0.2	0.2
Rb <sup>+</sup>	**	0	0.1	0.2	0.1	0.1
Cs <sup>+</sup>	**	0.2	0.3	0.7	0.4	0.4
<b>Promedio</b>		0.6	0.1	0.1	0.2	<b>0.2</b>

\*\* Sin datos experimentales.

La figura 4.10 muestra únicamente sales de cloruros con cationes metálicos bivalentes (Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup>). En ella se observa un buen ajuste del modelo ante comportamientos distintos en los coeficientes de actividad. La AAD para los cationes bivalentes se presenta en la tabla 4.4 donde se muestra una desviación promedio de 2.3%. Las mayores desviaciones se observan en las series de Co<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup> con una AAD del 4.4%.

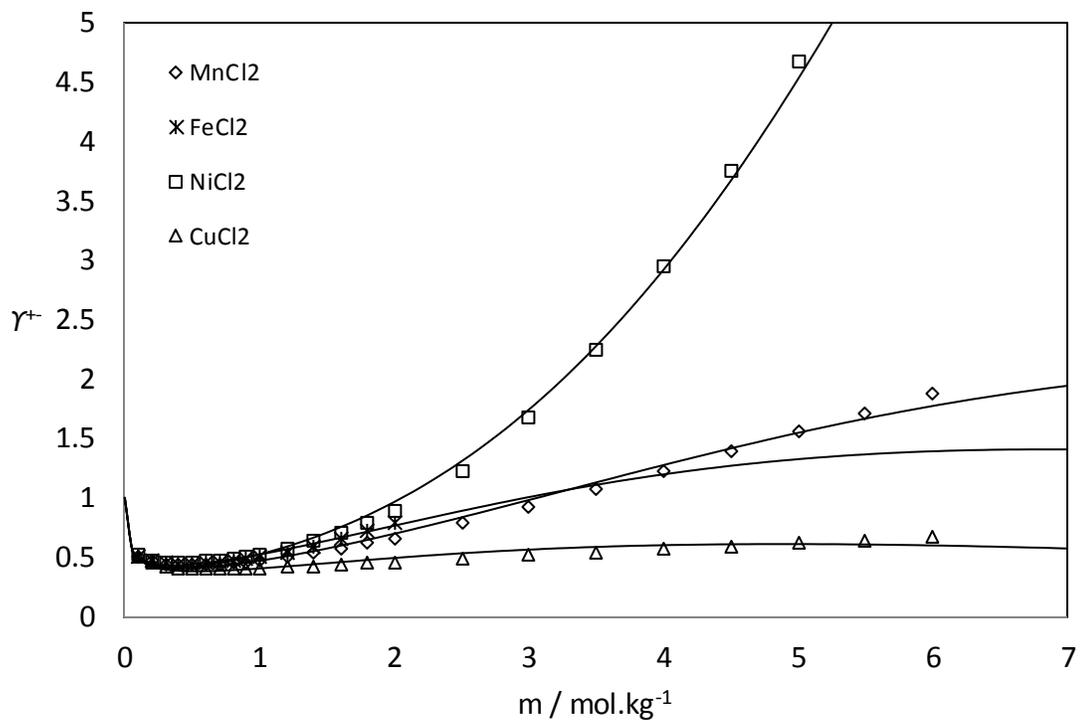


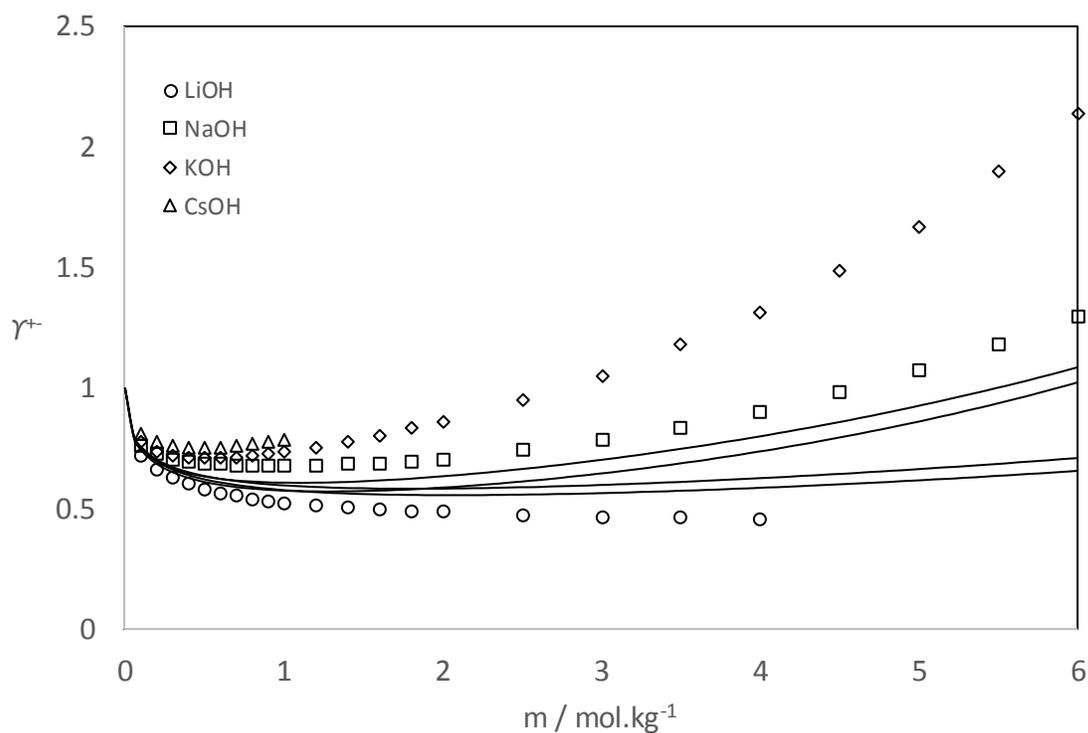
Figura 4.10.- Sales bivalentes de cloruros. Símbolos: datos experimentales [10]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

Tabla 4.4- AAD del coeficiente de actividad iónico medio para cationes bivalentes a la temperatura de 298.15 K en un intervalo de concentración de 0-6 m.

ADD				
	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	Promedio
Mg <sup>2+</sup>	0.7	2.4	3.2	2.1
Ca <sup>2+</sup>	2.3	8.2	2.7	4.4
Sr <sup>2+</sup>	0.2	0.2	0.8	0.4
Ba <sup>2+</sup>	4.5	1.3	2.1	2.6
Co <sup>2+</sup>	3.1	1	9.2	4.4
Mn <sup>2+</sup>	0.2	**	**	0.2
Fe <sup>2+</sup>	0.1	**	**	0.1
Ni <sup>2+</sup>	0.3	**	**	0.3
Cu <sup>2+</sup>	0.4	**	**	0.4
Promedio	1.3	2.6	3.6	

\*\* Sin datos experimentales.

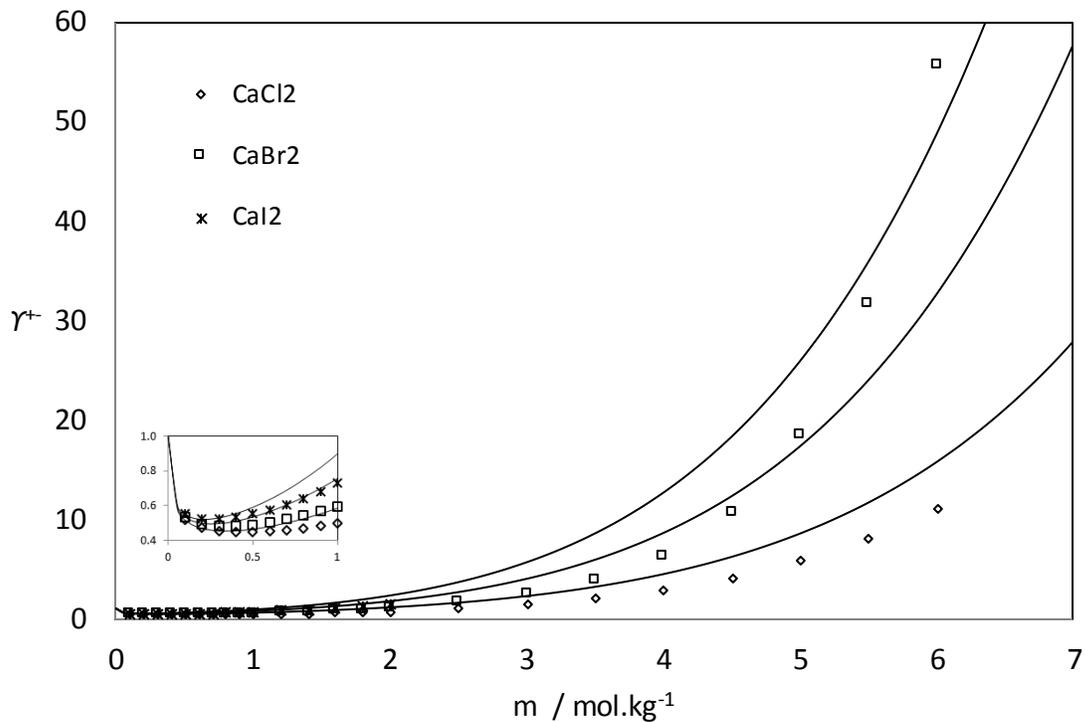
En la figura 4.11 se observa que el modelo no representó de forma adecuada los coeficientes de actividad para las bases de la familia IA a 298.15 K. En este caso, la desviación promedio fue de 7.0% pudiendo llegar hasta 14.3% para el KOH.



**Figura 4.11.- Bases de la familia IA. Símbolos: datos experimentales [10]. Líneas continuas: ecuación eCTS.**

En la figura 4.12 se presentan los coeficientes de actividad iónico medio para sales de cloruro de calcio a 298.15 K. El comportamiento del modelo eCTS muestra una desviación bastante evidente para la sal  $\text{CaBr}_2$  a concentraciones mayores de 5 molal. Sin embargo, para las sales de  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{CaI}_2$ , el modelo presenta buenos resultados. La AAD para estas sales es presentada en la tabla 4.4 donde se observa la mayor desviación en el  $\text{CaBr}_2$  con un 8.2%.

Resultados sobre la parametrización de las demás sales se presentan en el Apéndice B.



**Figura 4.12.- Sales de Calcio. Los puntos representan los datos experimentales [10]. Líneas continuas: ecuación eCTS.**

### 4.3 Densidad.

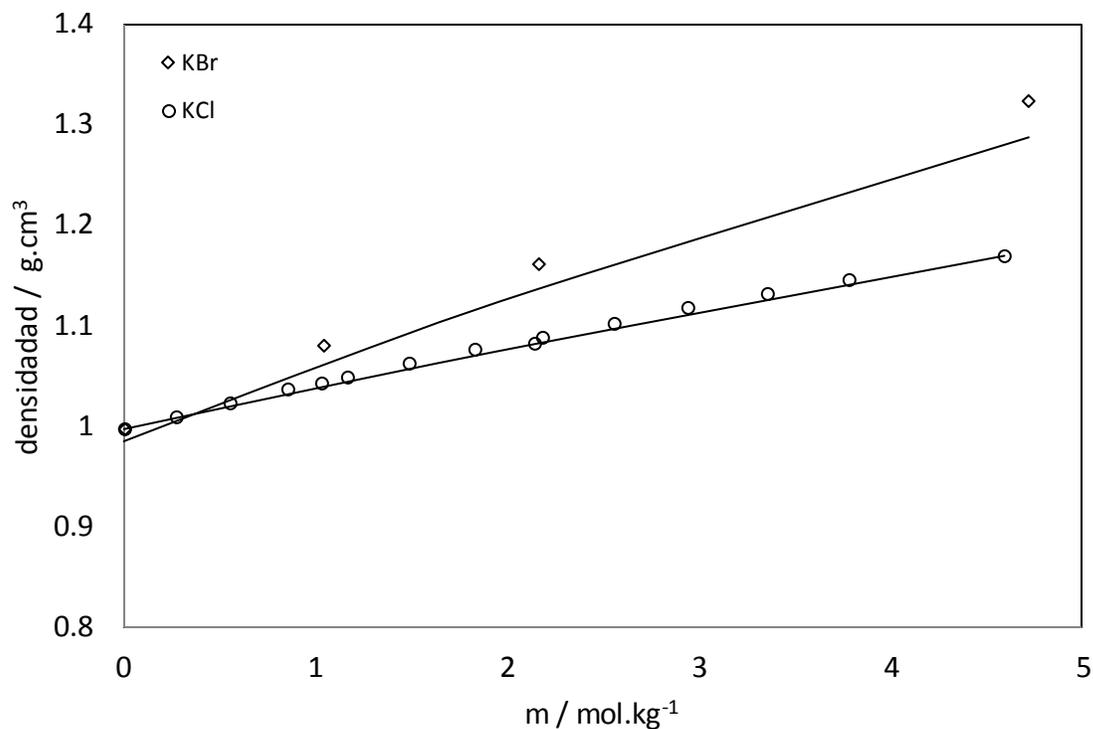
En el área de la fisicoquímica es importante el desarrollo de modelos termodinámicos capaces de predecir propiedades termodinámicas. En este sentido, uno de los objetivos de este trabajo es realizar la predicción de propiedades volumétricas como la densidad. En este apartado, se presentan resultados sobre la predicción de densidades a distintas concentraciones y temperaturas.

Los datos experimentales para comparación fueron los reportados por Zaytsev [11], datos de densidades de disoluciones de electrolitos de una sola sal a distintas concentraciones y temperaturas.

También se evaluó la AAD en la predicción de la densidad con la siguiente expresión:

$$AAD = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|\rho_{cal} - \rho_{exp}|}{\rho_{exp}} \quad (4.4)$$

En la figura 4.13 se reportan las densidades calculadas para las sales de KCl y KBr a 298.15 K, comparándolas con datos experimentales [12, 13]. Las AADs se reportan en la tabla 4.5.



**Figura 4.13.- Densidad de disolución de sales de potasio a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [12, 13]. Líneas continuas: ecuación eCTS.**

En la figura 4.14 se muestran los resultados de la predicción de densidad para las sales de cloruro, bromuro y yoduro de potasio a 273.15 K. En esta figura se observa una buena predicción con unas AADs del orden de  $10^{-3}$ - $10^{-4}$ % (tabla 4.5). En el Apéndice B se reportan resultados similares para diferentes sales a diferentes temperaturas y concentraciones.

En el caso de la dependencia de la temperatura, en la figura 4.15 se presentan los resultados para la sal de LiCl a una concentración de 1.5 m. En esta figura se observa una buena predicción.

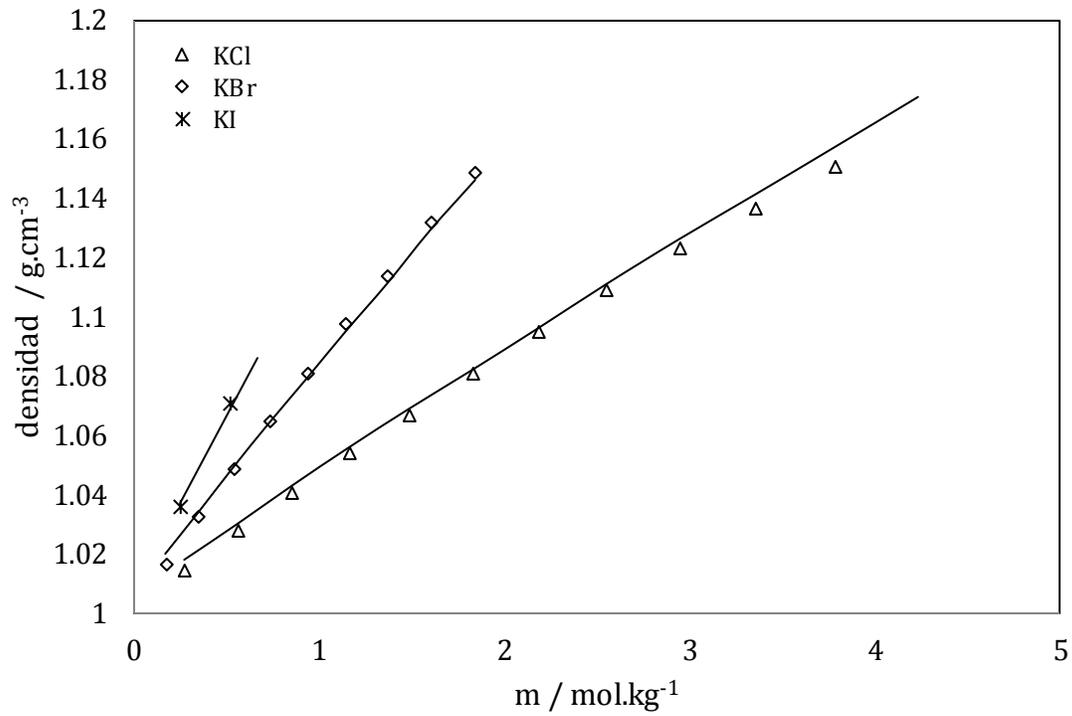


Figura 4.14.- Densidad de disolución de sales a 273.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

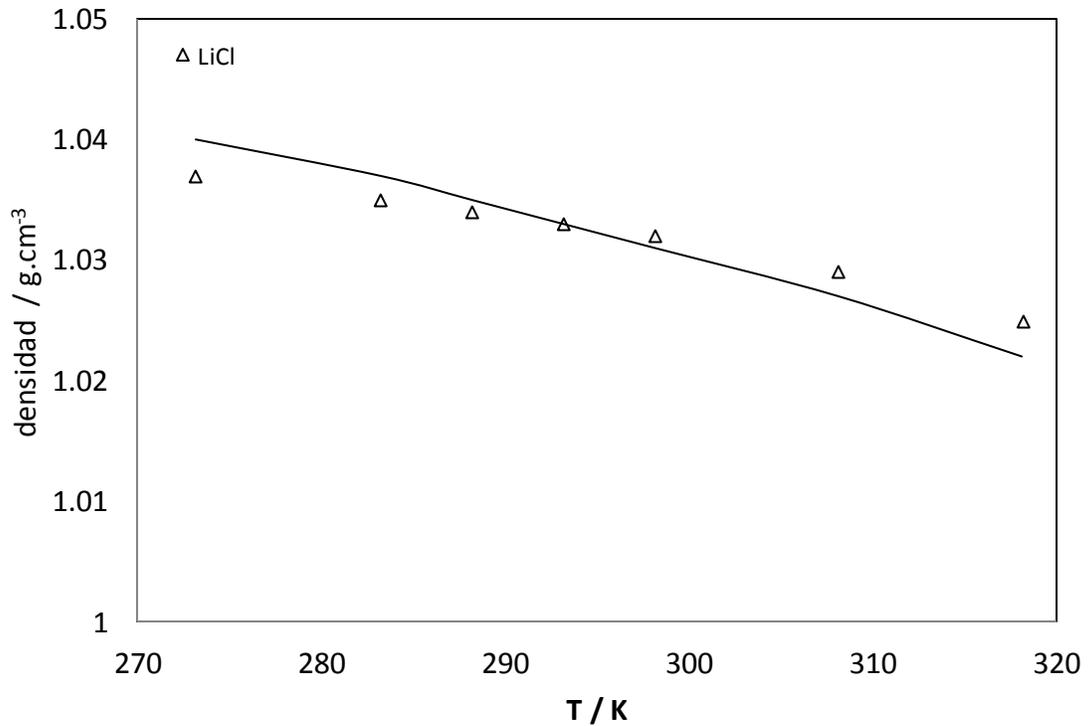


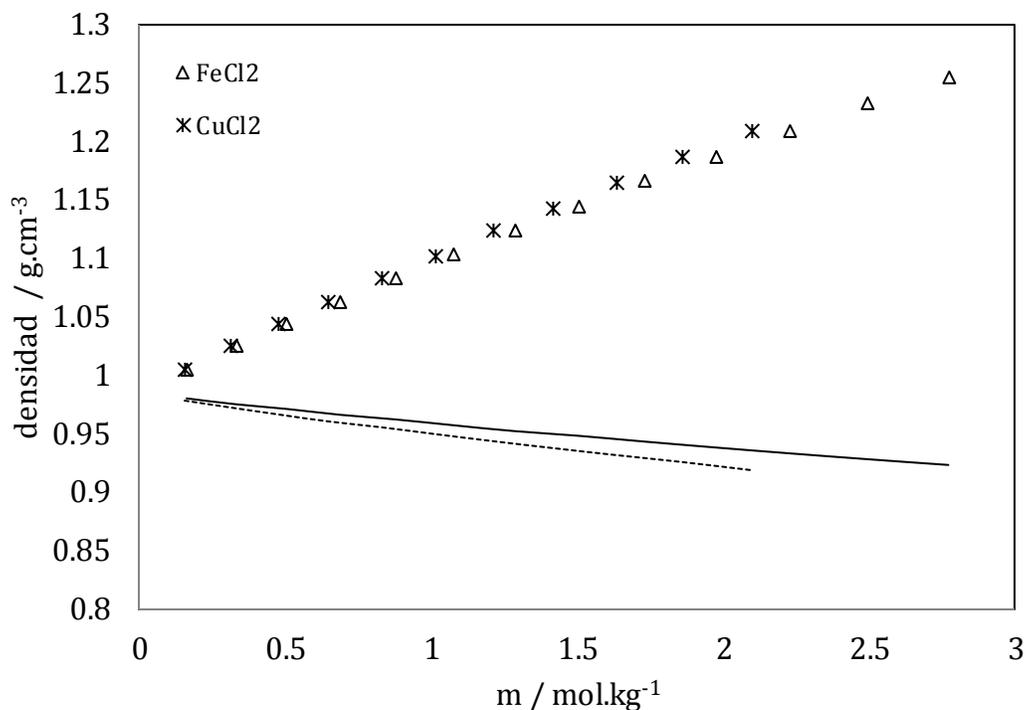
Figura 4.15.- Densidad de disolución de sales de LiCl a 1.5 molal. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

**Tabla 4.5.- AAD en la predicción de densidad a distintas temperaturas en un intervalo de concentración de 0-6m.**

<b>Sal</b>	<b>273.15 K</b>	<b>298.15 K</b>	<b>318.15 K</b>	<b>323.15 K</b>
<b>KCl</b>	0.0007	0.0024	0.0089	**
<b>KBr</b>	0.0005	0.0068	0.0094	**
<b>KI</b>	0.0002	0.0047	0.0077	**
<b>LiCl</b>	0.0032	0.0001	0.0025	**
<b>LiBr</b>	0.0063	0.0202	0.0331	**
<b>CsCl</b>	0.0236	0.0120	**	0.0104
<b>CsI</b>	0.0020	0.0008	**	0.0046
<b>NaBr</b>	0.1240	0.1461	**	0.1740
<b>BaCl<sub>2</sub></b>	0.0064	0.0198	**	0.0250
<b>BaBr<sub>2</sub></b>	0.0363	0.0550	**	0.0615
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	0.0166	0.0092	**	0.0079
<b>CaI<sub>2</sub></b>	0.0015	0.0044	**	0.0052
<b>FeCl<sub>2</sub></b>	2.9012	3.0871	**	3.1751
<b>CoCl<sub>2</sub></b>	0.0002	0.0014	**	0.0020
<b>CuCl<sub>2</sub></b>	2.1805	2.3132	**	2.3439

\*\* Sin datos experimentales.

La tabla 4.5 muestra las AADs para todas las sales a las temperaturas de estudio. Se puede observar una buena predicción, con una AAD de  $10^{-4}$  %. No obstante, para los metales de transición  $Fe^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ , el modelo eCTS muestra un comportamiento totalmente contrario a los datos experimentales (figura 4.16).



**Figura 4.16.- Densidad de disolución de sales de FeCl<sub>2</sub> y CuCl<sub>2</sub> a 323.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas: modelo eCTS.**

#### 4.4 Presión de vapor.

Un gran desafío que enfrentan los modelos termodinámicos es la predicción de la presión de vapor, tanto en componente puro como en mezclas para un intervalo amplio de concentraciones y temperatura. En este apartado se presentan los resultados en la predicción de la presión de vapor de las soluciones electrolíticas a diferentes temperaturas y concentraciones.

Los datos experimentales para el coeficiente osmótico de disoluciones de electrolitos simples fueron tomados de los reportados por Stokes [10], a distintas concentraciones y temperaturas.

La AAD para esta propiedad se calculó de la siguiente manera:

$$AAD = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|p_{cal} - p_{exp}|}{p_{exp}} \quad (4.5)$$

Las predicciones de las presiones de vapor mostrados en este apartado presentaron bajas desviaciones con respecto a los datos experimentales. Las AADs para esta propiedad son reportadas en las tablas 4.6 y 4.7.

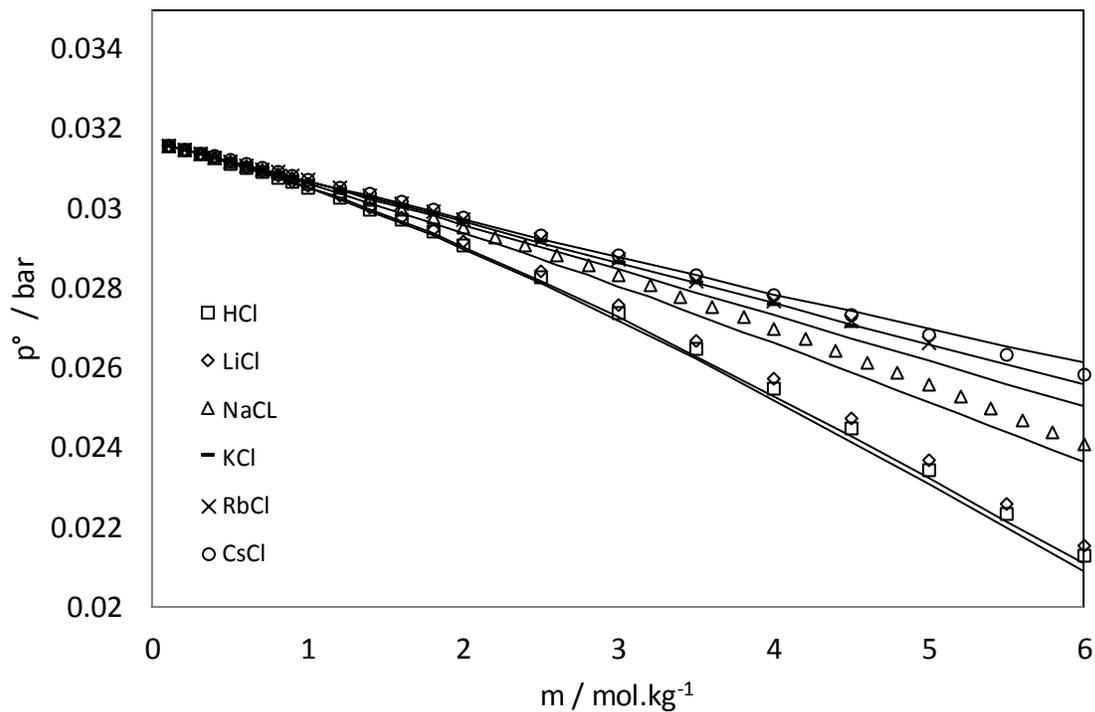
La tabla 4.6 muestra los resultados para las disoluciones de cloruro, bromuro y yoduro para la familia IA. En esta se observa un buen ajuste de la presión de vapor, las AADs promedio de cada serie de halogenuro tienen un valor máximo promedio de 0.005% y un valor mínimo de 0.0005%.

**Tabla 4.6- AAD de la predicción presión de vapor de la sales de cloruro, bromuro y yoduro de la familia IA a 298.15 K.  $n$  es el número de datos reportados en un intervalo de concentración de 0-6m.**

sal	$n$	AAD	sal	$n$	AAD
HCl	23	0.0055	HBr	17	0.0009
LiCl	23	0.01	LiBr	23	0.0048
NaCl	35	0.0119	NaBr	19	0.0011
KCl	20	0.0019	KBr	22	0.0019
RbCl	21	0.0002	RbBr	21	0.0007
CsCl	23	0.001	CsBr	21	0.0004
Error promedio		<b>0.00508</b>	Error promedio		<b>0.00163</b>

Sal	$n$	AAD
HI	17	0.001
LiI	17	0.0015
NaI	18	0.000
KI	20	0.0001
RbI	21	0.0003
CsI	17	0.0005
Error promedio		<b>0.00057</b>

En la figura 4.18 se muestran las presiones de vapor para las sales de cloruro de la familia IA a 298.15 K a diferentes concentraciones. Se alcanza a apreciar una buena predicción de los datos experimentales. Las AADs correspondientes (tabla 4.8) alcanzan un máximo de 0.01%.



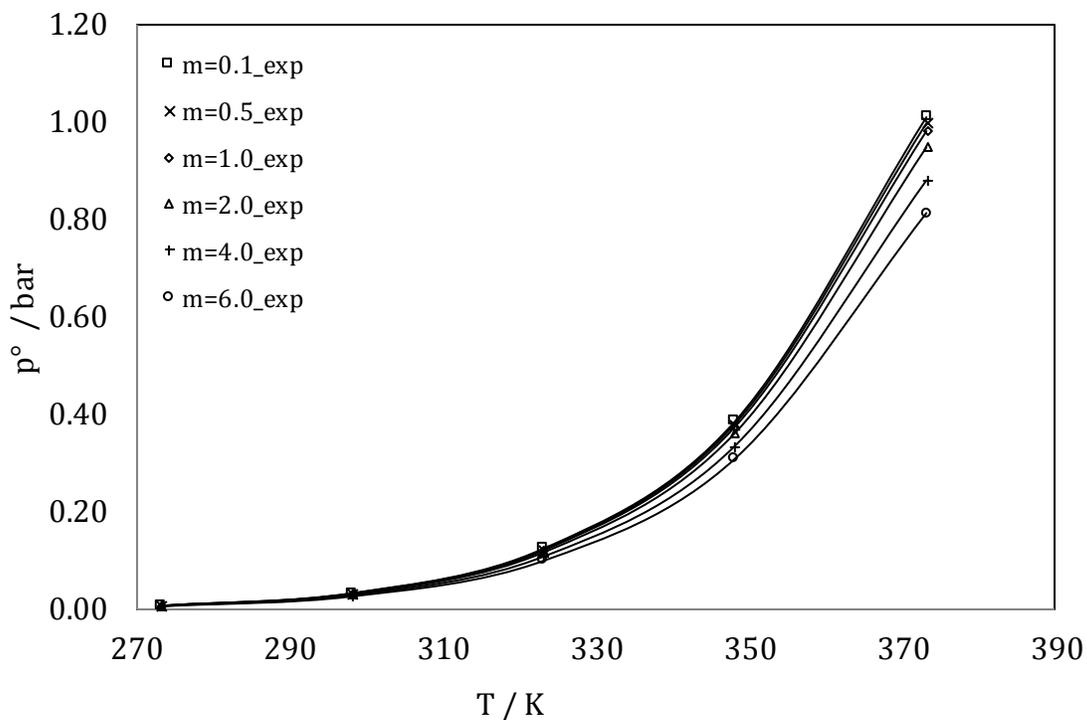
**Figura 4.17.- Presiones de vapor de disoluciones de sales de cloruros a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [10]. Líneas continuas: ecuación eCTS.**

La tabla 4.7 muestra los resultados para las disoluciones de cloruro, bromuro y yoduro para cationes bivalentes. En esta se observa un buen ajuste de la presión de vapor, las AADs promedio de cada serie de halogenuro tienen un valor máximo promedio de 0.60% y un valor mínimo de 0.30%, con un desviación mayor para la sal de  $\text{CaCl}_2$  con un AAD de 1.409%.

**Tabla 4.7- AAD de la predicción presión de vapor de las sales de cloruro, bromuro y yoduro con cationes bivalentes a 298.15 K.  $n$  es el número de datos reportados en un intervalo de concentración de 0-6m.**

Sal	$n$	AAD%	Sal	$n$	AAD%
BaCl <sub>2</sub>	14	0.012	BaBr <sub>2</sub>	15	0.0089
CaCl <sub>2</sub>	23	1.409	CaBr <sub>2</sub>	23	0.607
CoCl <sub>2</sub>	19	0.552	CoBr <sub>2</sub>	22	1.352
MgCl <sub>2</sub>	21	0.899	MgBr <sub>2</sub>	21	1.022
CuCl <sub>2</sub>	21	0.021	SrBr <sub>2</sub>	15	0.02
FeCl <sub>2</sub>	15	0.0017	Error total		<b>0.60198</b>
MnCl <sub>2</sub>	23	0.1013			
NiCl <sub>2</sub>	21	0.1917	Sal	$n$	AAD%
SrCl <sub>2</sub>	19	0.108	BaI <sub>2</sub>	15	0.0011
Error total		<b>0.36619</b>	CaI <sub>2</sub>	15	0.0753
			CoI <sub>2</sub>	23	0.8284
			MgI <sub>2</sub>	21	0.6245
			SrI <sub>2</sub>	15	0.0102
			Error total		<b>0.3079</b>

La figura 4.18 muestra el comportamiento  $PT$  de la sal de cloruro de potasio para seis diferentes concentraciones. Como se observa en la tabla 4.8, las AADs correspondientes para esta sal es de 0.16%. Esto indica una buena predicción de la presión de vapor para las soluciones de esta sal.

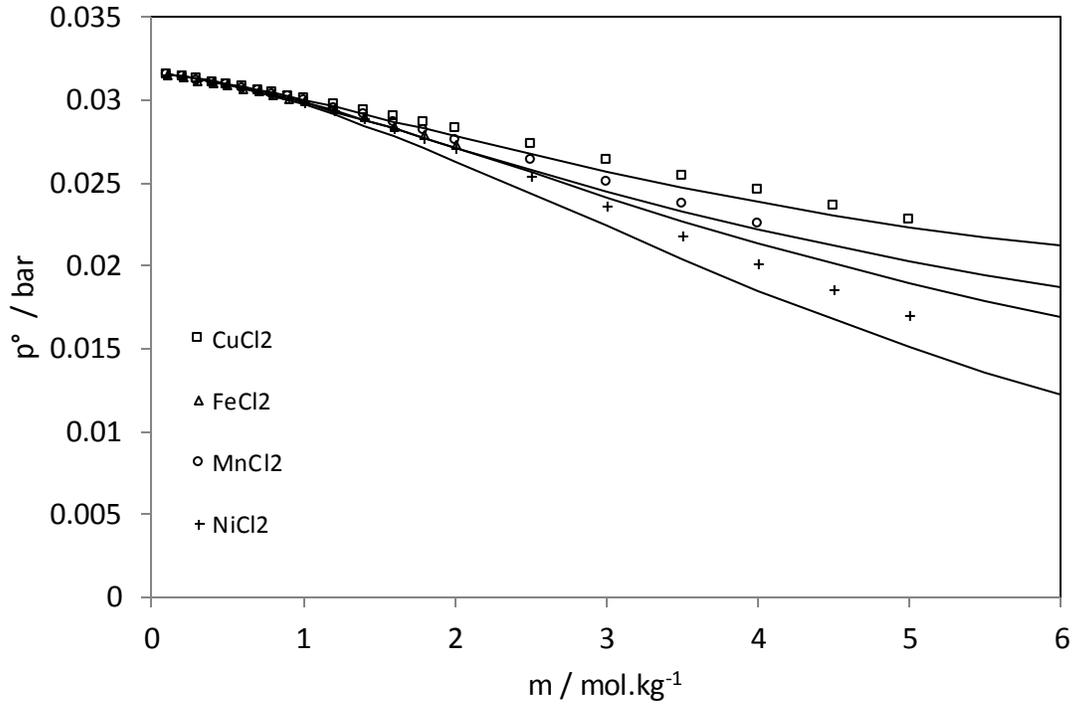


**Figura 4.18.- Diagrama *PT* de disoluciones de KCl a diferentes concentraciones. Símbolos: datos experimentales [13]. Líneas continuas: ecuación eCTS.**

**Tabla 4.8- AAD de la predicción presión de vapor de la sales de NaCl [14] y KCl [13] a diferentes temperaturas. *n* es el número de datos reportados en un intervalo de concentración de 0.1-6m.**

Sal	<i>n</i>	AAD%
NaCl	10	0.0411
KCl	28	0.1621
Error promedio		<b>0.2032</b>

La predicción de la presión de vapor para las sales de los metales de transición se muestra en la figura 4.19. En la tabla 4.7 se muestran las AADs calculadas para esta propiedad. Con base en estos resultados se puede afirmar que la predicción es buena, con una desviación promedio para la serie de cloruros de 0.36%.



**Figura 4.19.- Presiones de vapor de disoluciones de cloruros con metales de transición a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [10]. Líneas continuas: ecuación eCTS.**

#### 4.5 Comparación eCTS-eNRTL.

Es importante comparar el modelo eCTS con otros que puedan evaluar las propiedades estudiadas en este trabajo. Uno de estos es el modelo eNRTL [22]. En cálculos de propiedades de disoluciones, este es quizás el modelo termodinámico más utilizado para la determinación del coeficiente de actividad de soluciones salinas.

La ecuación del modelo eNRTL para la energía de Gibbs es [38]:

$$G^* = x_w \mu_w^0 + \sum_s x_s \hat{\mu}_s^{*j} + \sum_k x_k \hat{\mu}_k^{\infty} + RT \sum_j x_j \ln x_j + G^{E*} \quad (4.6)$$

donde  $G^{E*}$  es la energía de Gibbs de exceso, se define con el estado de referencia asimétrica: como agua pura y dilución infinita de solutos moleculares o iones. El superíndice \*, se refiere al estado de referencia asimétrica.

La energía de Gibbs del agua pura (o potencial termodinámico)  $\mu_w^0$ , se calcula a partir de la contribución de los gases ideales. Esta es una función de la capacidad calorífica de los gases ideales.  $\hat{\mu}_s^*$ , es la contribución de la energía de Gibbs de un disolvente distinto al agua.

El potencial termodinámico acuoso a dilución infinita  $\hat{\mu}_k^\infty$ , se calcula a partir del modelo polinomial de la capacidad calorífica en fase acuosa a dilución infinita. El subíndice  $k$  se refiere a un ion o soluto molecular.

La expresión para el cálculo del coeficiente de actividad usando el modelo eNRTL es la siguiente [39]:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ij} G_{ij}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{ki}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mi} G_{mi}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (4.7)$$

donde:

$$G_{ij} = e^{(-\alpha_{ij} \tau_{ij})} \quad (4.8)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad (4.9)$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij} (T - 273.15K) \quad (4.10)$$

donde  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$ ,  $c_{ij}$ ,  $e_{ij}$  y  $f_{ij}$  son parámetros binarios asimétricos, es decir,  $a_{ij}$  no necesariamente es igual a  $a_{ji}$ . Estos parámetros son determinados a partir de la determinación del equilibrio de fase. Los parámetros para componente puro  $G_{ii}=1$  y  $\tau_{ii}=0$ .

Esta comparación, en el caso de las presiones de vapor, se presenta en las figuras 4.20 a 4.23. Se utilizó el simulador de proceso ASPEN PLUS 8.4 en los cálculos de las propiedades con el modelo eNRTL. Es evidente que el modelo eCTS representa muchísimo mejor el comportamiento real de la presión de vapor de estas soluciones.

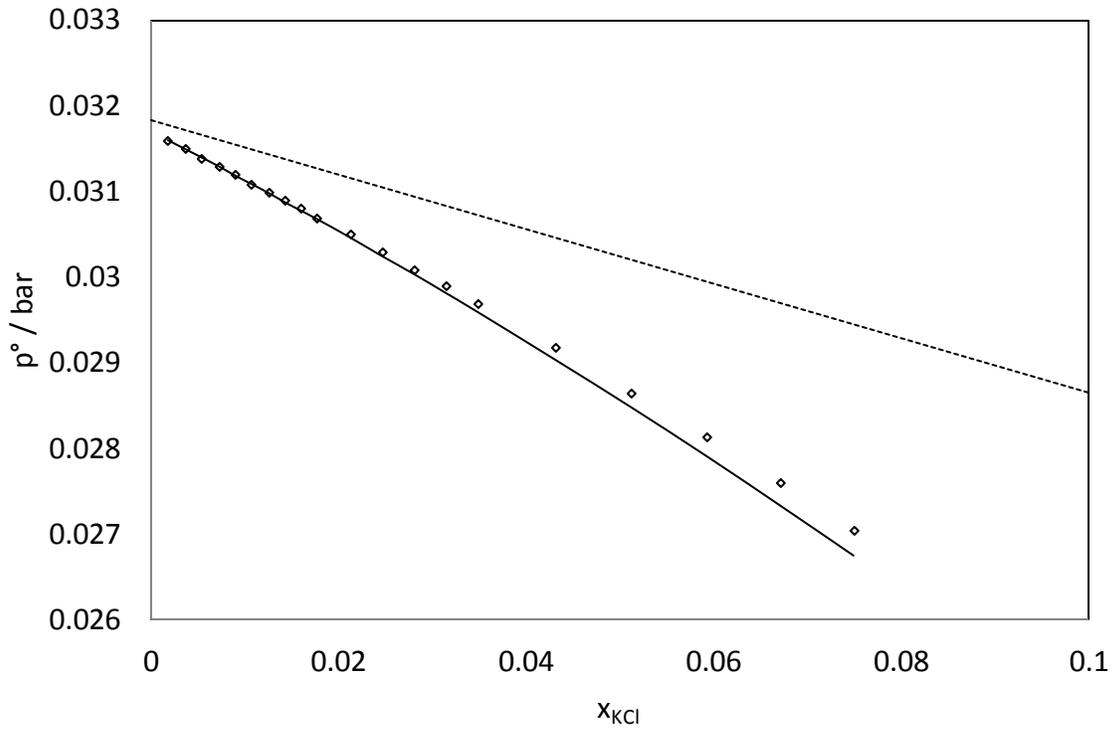


Figura 4.20.- Presiones de vapor de disoluciones de KCl a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [10]. Líneas continuas: ecuación eCTS. Líneas punteadas: ecuación eNRTL.

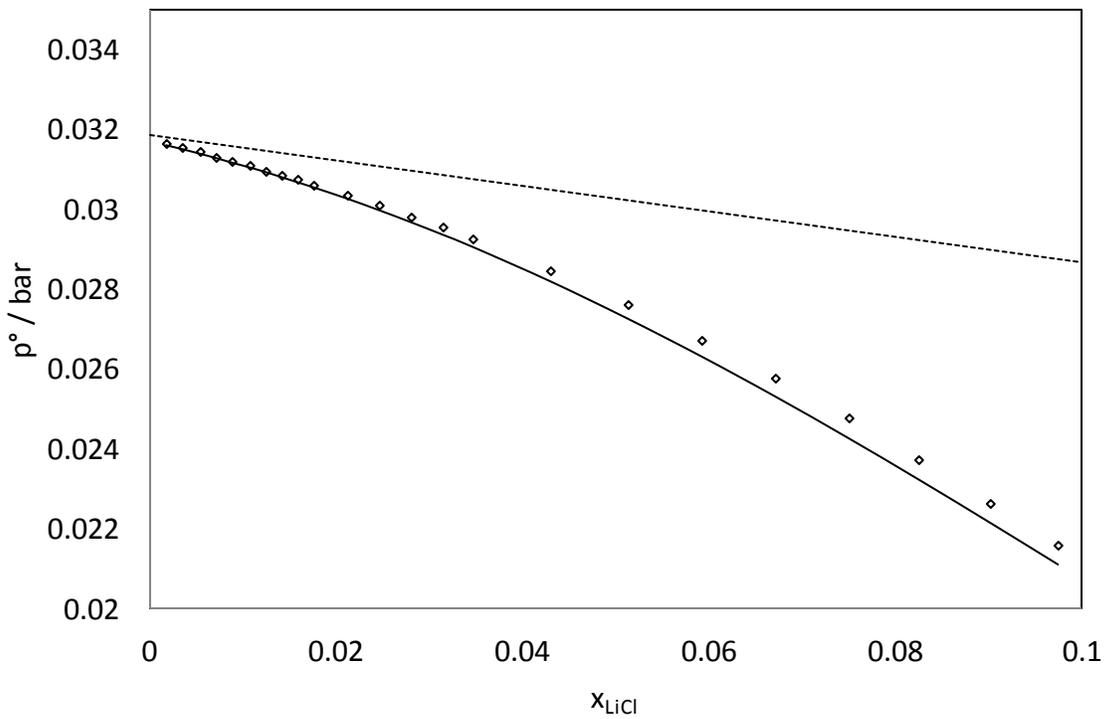


Figura 4.21.- Presiones de vapor de disoluciones de LiCl a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [10]. Líneas continuas: ecuación eCTS. Líneas punteadas: ecuación eNRTL.

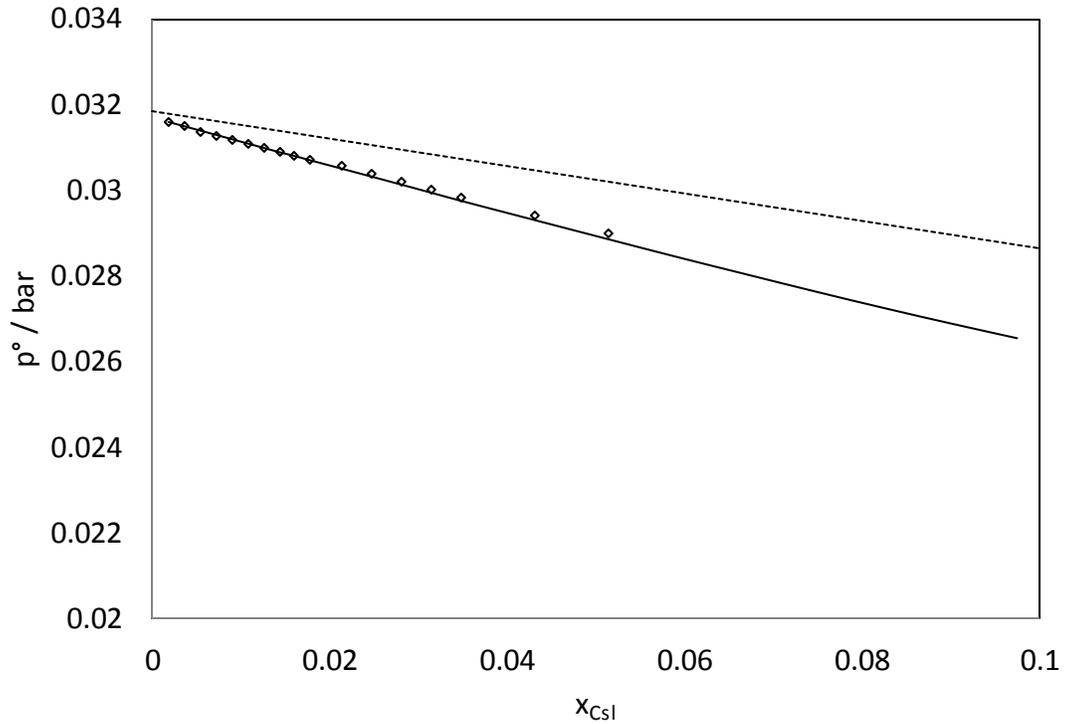


Figura 4.22.- Presiones de vapor de disoluciones de CsI a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [10]. Líneas continuas: ecuación eCTS. Líneas punteadas: ecuación eNRTL.

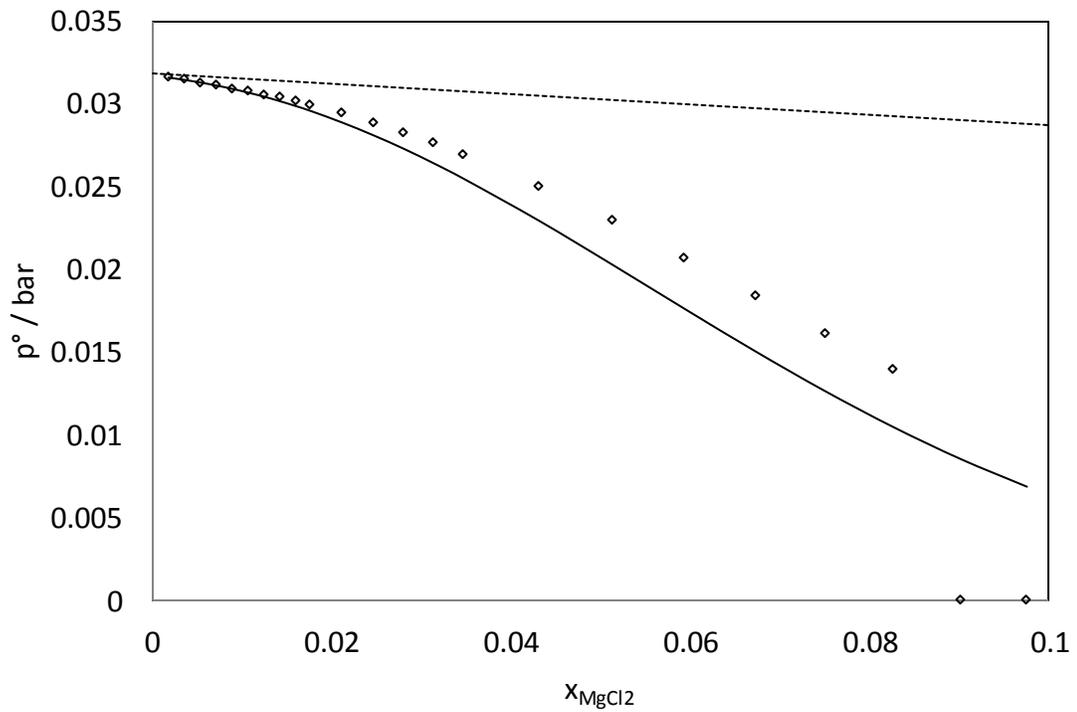
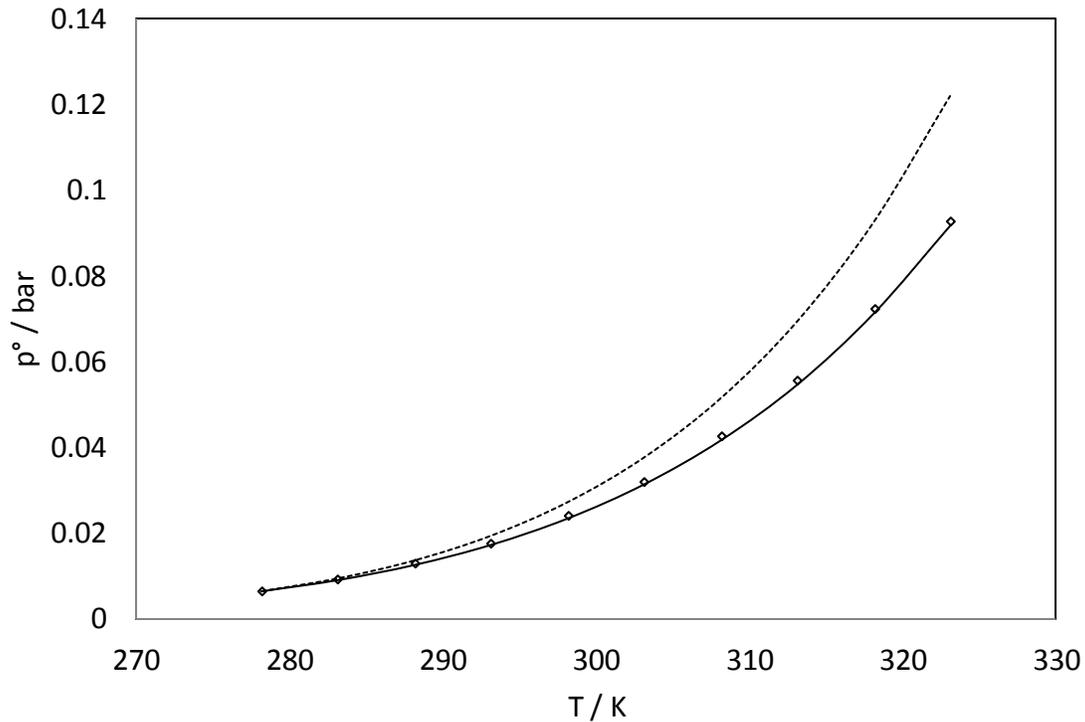


Figura 4.23.- Presiones de vapor de disoluciones de MgCl<sub>2</sub> a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [10]. Líneas continuas: ecuación eCTS. Líneas punteadas: ecuación eNRTL.

En la figura 4.24 se muestra el comportamiento  $PT$  para la sal de cloruro de sodio al 10% de fracción mol. De igual forma, el modelo eCTS representa mas exacto los datos medidos que el modelo eNRTL.



**Figura 4.24.- Diagrama  $PT$  de NaCl al 10 %. Símbolos: datos experimentales [14]. Líneas continuas: ecuación eCTS. Líneas punteadas: ecuación eNRTL.**

También se compararon los valores calculados para la densidad con ambos modelos. Los resultados típicos se presentan en las figuras 4.25 y 4.26. En todos los sistemas estudiados el modelo eNRTL presentó una tendencia contraria a la experimental de la densidad como función de la concentración. Para el modelo eCTS, como se mostró en el apartado anterior, lo mismo sucedió solamente para las sales de  $FeCl_2$  y  $CuCl_2$ . Por lo tanto se puede afirmar que el modelo eCTS es más exacto que el modelo eNRTL (al método utilizado por el simulador ASPEN para el cálculo de densidad).

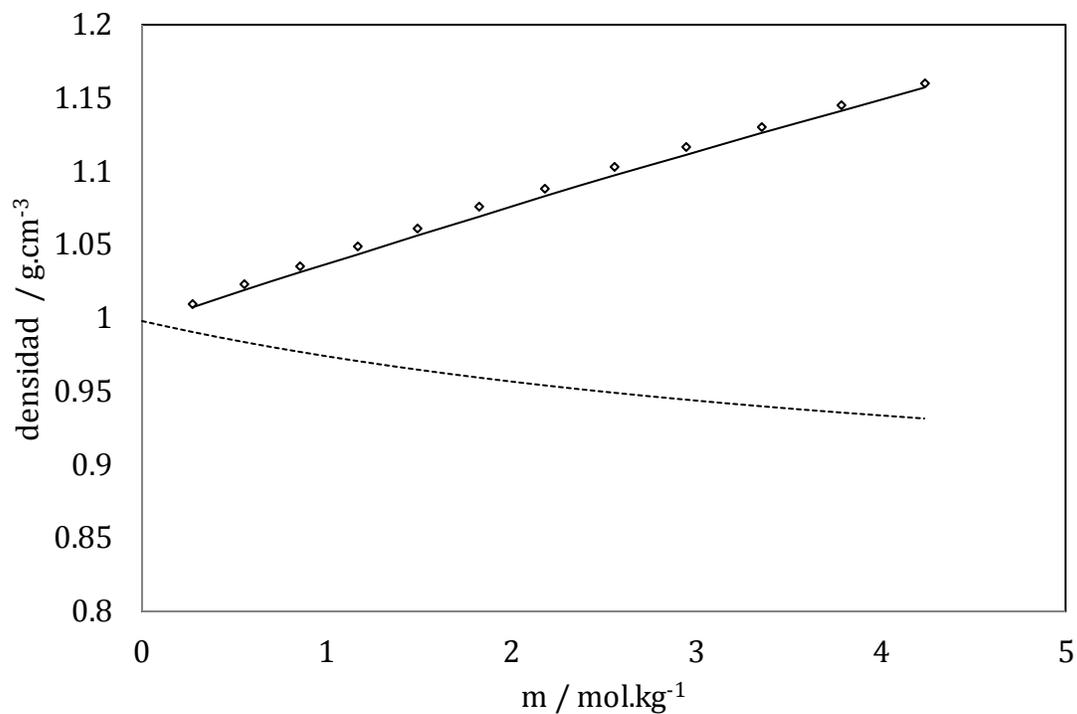


Figura 4.25.- Densidad de KCl a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS. Líneas punteadas: ecuación eNRTL.

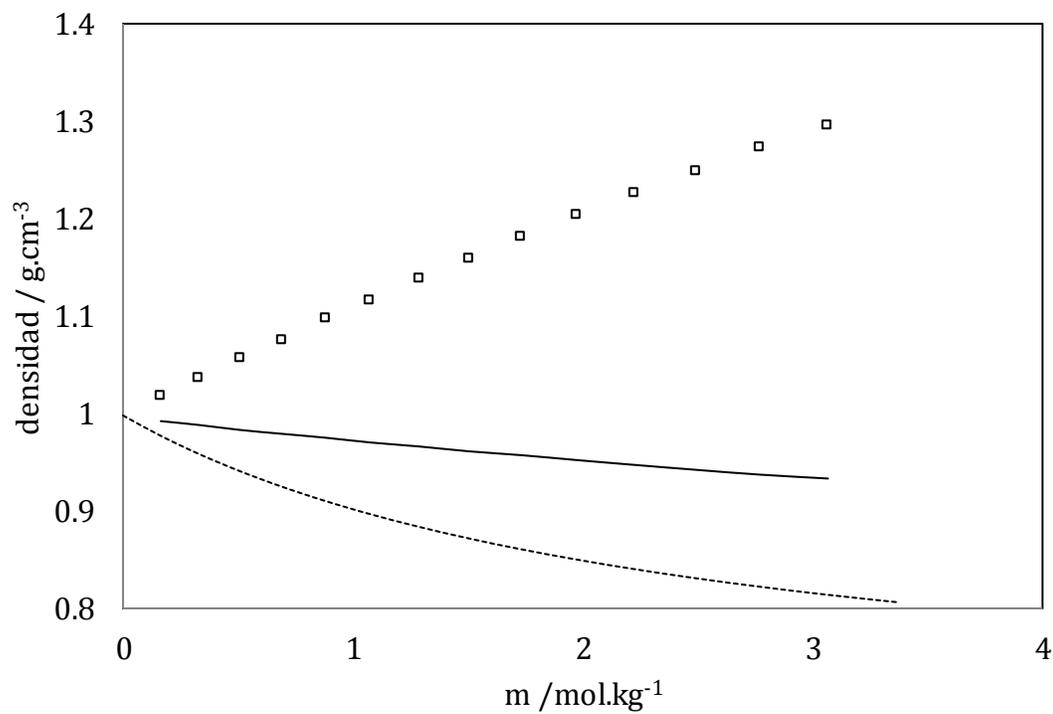


Figura 4.26.- Densidad de FeCl<sub>2</sub> a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS. Líneas punteadas: ecuación eNRTL.

## 5 Conclusiones y recomendaciones

Se logró extender la ecuación de estado CTS (cubic two-state) con la inclusión de un término para la contribución electrolítica. Se correlacionaron los datos experimentales del coeficiente de actividad iónico medio a 298.15 K.

Son dos los parámetros ( $a$  y  $b$ ) necesarios para cada tipo de ion. Estos son independientes de la temperatura. Sus valores, para cada tipo de ion (no por tipo de sal), están dentro del intervalo esperado.

La predicción con la ecuación eCTS de las propiedades fisicoquímicas de soluciones electrolíticas simples, como la densidad y la presión de vapor, fue buena. Las desviaciones fueron relativamente bajas y menores que las correspondientes al modelo estándar para simulaciones de procesos.

Las mayores desviaciones en los ajustes del coeficiente de actividad medio se presentaron con los cationes con carga 2+, posiblemente debido a la estrategia de cálculo utilizada. Como bien se mencionó, una minimización formal debe hacerse utilizando todos los datos experimentales disponibles. Dicha optimización global es compleja, puesto que posiblemente habrá varios mínimos locales. Para que se tenga una dimensión de este problema, esta minimización involucraría la determinación de 42 parámetros simultáneamente (números de parámetros determinados en este trabajo).

Otra variante en la estrategia de cálculo puede ser incluir una propiedad adicional, como la densidad. En la sección anterior se mencionó que las sales de  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{CuCl}_2$  presentaron un comportamiento contrario a los datos experimentales en la densidad. Esto puede mejorarse con la estrategia de ajuste con dos propiedades.

Es importante mencionar que los cálculos se realizaron con la constante dieléctrica del agua pura. Una mejora a este trabajo puede ser el estudio de dicha constante dieléctrica como una función de la concentración de las sales. En 2012 Nir Gavish y Keith Promislow presentaron una dependencia de la constante dieléctrica como función de la concentración iónica [40].

Trabajo adicional sugerido:

- Aumentar la base de datos de los parámetros de otros iones no revisados en este trabajo a fin de poder generalizar la ecuación eCTS.

- Utilizar la ecuación de estado eCTS en el cálculo y predicción del equilibrio en mezclas complejas de electrolitos en disolución acuosa para un amplio intervalo de temperaturas y composiciones.
- Evaluar los efectos “salting in-out” a través de las ecuaciones de estado con términos de asociación y electrolítico.

## Apéndice A

Para los cálculos realizados en este trabajo se utilizó el programa *Mathcad 14*® y en este apéndice se da un ejemplo del cálculo de parametrización para los iones  $\text{Li}^+$  y  $\text{Cl}^-$  como sal de  $\text{LiCl}$  disuelta en agua usando la ecuación de estado eCTS.

### 0. Unidades

$$\text{bar} \equiv 10^5 \cdot \text{Pa} \quad \text{L} \equiv 10^{-3} \text{ m}^3 \quad \text{Ang} \equiv 10^{-10} \text{ m} \quad \text{g} \equiv 10^{-3} \text{ kg}$$

### 1. Constantes, Propiedades Críticas

$$R \equiv 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$N_A \equiv 6.023 \times 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$q_e \equiv 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$T_c \equiv 647.25 \text{ K}$$

#### 1.1 Temperatura Reducida

$$T_r(T) \equiv \frac{T}{T_c}$$

#### 1.2 Constante Dieléctrica del agua pura

$$\varepsilon_d(T) \equiv \left\{ \begin{array}{l} T_e \leftarrow \frac{T}{K} \\ \text{eps1000} \leftarrow 3.4279 \times 10^2 \cdot \exp\left(-5.0866 \times 10^{-3} \cdot T_e + 9.469 \times 10^{-7} \cdot T_e^2\right) \\ C_e \leftarrow -2.0525 + \frac{3.1159 \times 10^3}{-1.8289 \times 10^2 + T_e} \\ B_e \leftarrow -8.0325 \times 10^3 + \frac{4.21452 \times 10^6}{T_e} + 2.1417 T_e \\ 8.8541610^{-12} \cdot \frac{\text{C}}{\text{V} \cdot \text{m}} \cdot \left( \text{eps1000} + C_e \cdot \ln\left(\frac{B_e + 1}{B_e + 1000}\right) \right) \end{array} \right.$$

## 2 Ecuación eCTS

### 2.1 Parámetros de asociación agua

$$\varepsilon \equiv 1428.04345332760$$

$$v_0 \equiv \frac{1}{119169.076870363} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$f_{11}(T) \equiv v_0 \cdot \left( \exp\left(\frac{\varepsilon}{T}\right) - 1 \right)$$

### 2.2 Parámetros de los iones

$$\sigma_{\text{cat}} \equiv 2.059 \text{Ang}$$

$$\sigma_{\text{an}} \equiv 2.181 \text{Ang}$$

$$z_q \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

### 2.3 Parámetros dispersivos

$$a_{01} \equiv 0.201294259173227 \text{a} \cdot \left( \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2$$

$$b_1 \equiv 1.734863314004098 \text{E-}005 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$b_{11} \equiv -6.708276226214107 \text{E-}009 \frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$c_1 \equiv 1.62524691468611$$

$$a_1(T) \equiv a_{01} \left[ 1 + c_1 \cdot \left( 1 - T_r(T)^{0.5} \right) \right]^2$$

$$a(T, ac, aa) \equiv \begin{pmatrix} a_1(T) \\ ac \\ aa \end{pmatrix}$$

$$a_{ij}(T, ac, aa) \equiv \left| \begin{array}{l} \text{for } i \in 0..2 \\ \text{for } j \in 0..2 \\ be_{i,j} \leftarrow \left( a(T, ac, aa)_i \cdot a(T, ac, aa)_j \right)^{0.5} \cdot [(i=0) \vee (j=0)] \\ be \end{array} \right.$$

$$b(T, bc, ba) \equiv \left( \begin{array}{c} b_1 + b_{11} \cdot T \\ bc \\ ba \end{array} \right)$$

$$b_{ij}(T, bc, ba) \equiv \left| \begin{array}{l} \text{for } i \in 0..2 \\ \text{for } j \in 0..2 \\ be_{i,j} \leftarrow \frac{b(T, bc, ba)_i + b(T, bc, ba)_j}{2} \\ be \end{array} \right.$$

## 2.4 Reglas de Mezclado

$$a_m(T, y, ac, aa) \equiv \sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^2 (y_i \cdot y_j \cdot a_{ij}(T, ac, aa)_{i,j})$$

$$b_m(T, y, bc, ba) \equiv \sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^2 (y_i \cdot y_j \cdot b_{ij}(T, bc, ba)_{i,j})$$

$$a_p(T, y, i, ac, aa) \equiv 2 \cdot \sum_{j=0}^2 (y_j \cdot a_{ij}(T, ac, aa)_{i,j}) - a_m(T, y, ac, aa)$$

$$b_p(T, y, i, bc, ba) \equiv 2 \cdot \sum_{j=0}^2 (y_j \cdot b_{ij}(T, bc, ba)_{i,j}) - b_m(T, y, bc, ba)$$

## 2.5 Funciones Electrólitos

$$\kappa(T, v, x) \equiv \left[ \frac{N_A^2 \cdot q_e^2}{v \cdot \varepsilon_d(T) \cdot R \cdot T} \cdot \sum_{i=0}^2 \left[ (z_{q_i})^2 \cdot x_i \right] \right]^{0.5}$$

$$\chi(T, v, x, j, sc, sa) \equiv \begin{cases} \kappa \leftarrow \kappa(T, v, x) \\ ss \leftarrow \sigma_{ion}(sc, sa)_j \\ 0 \text{ if } x_j = 0 \\ \frac{3}{(\kappa \cdot ss)^3} \cdot \left[ \frac{3}{2} + \ln(1 + \kappa \cdot ss) - 2 \cdot (1 + \kappa \cdot ss) + \frac{1}{2} \cdot (1 + \kappa \cdot ss)^2 \right] \text{ otherwise} \end{cases}$$

$$\sigma_j(T, v, x, j, sc, sa) \equiv -2 \cdot \chi(T, v, x, j, sc, sa) + \frac{3}{1 + \kappa(T, v, x) \cdot \sigma_{ion}(sc, sa)_j}$$

## 2.6 Ecuación para presión

$$p_{el}(T, v, x, sc, sa) \equiv -\frac{\kappa(T, v, x) \cdot N_A \cdot q_e^2}{24 \pi \cdot \varepsilon_d(T) \cdot v} \cdot \sum_{i=1}^2 \left[ x_i \cdot (z_{q_i})^2 \cdot \sigma_j(T, v, x, i, sc, sa) \right]$$

$$z_{el}(T, v, x, sc, sa) \equiv -\frac{\kappa(T, v, x) \cdot N_A \cdot q_e^2}{24 \pi \cdot \varepsilon_d(T) \cdot R \cdot T} \cdot \sum_{i=1}^2 \left[ x_i \cdot (z_{q_i})^2 \cdot \sigma_j(T, v, x, i, sc, sa) \right]$$

$$p_{srk}(T, v, x, ac, aa, bc, ba) \equiv \frac{R \cdot T}{v - b_m(T, x, bc, ba)} - \frac{a_m(T, x, ac, aa)}{v \cdot (v + b_m(T, x, bc, ba))}$$

$$z_{srk}(T, v, x, ac, aa, bc, ba) \equiv \frac{v}{v - b_m(T, x, bc, ba)} - \frac{a_m(T, x, ac, aa)}{R \cdot T} \cdot \frac{1}{v + b_m(T, x, bc, ba)}$$

$$p_{as}(T, v, x) \equiv -R \cdot T \cdot \frac{(x_0)^2 \cdot fl1(T)}{v \cdot (v + x_0 \cdot fl1(T))}$$

$$z_{as}(T, v, x) \equiv -\frac{(x_0)^2 \cdot fl1(T)}{v + x_0 \cdot fl1(T)}$$

$$pr(T, v, x, ac, aa, bc, ba, sc, sa) \equiv p_{srk}(T, v, x, ac, aa, bc, ba) + p_{as}(T, v, x) + p_{el}(T, v, x, sc, sa)$$

$$z_r(T, v, x, ac, aa, bc, ba, sc, sa) \equiv z_{srk}(T, v, x, ac, aa, bc, ba) + z_{as}(T, v, x) + z_{el}(T, v, x, sc, sa)$$

## 2.7 Ecuación para compresibilidades y volúmenes de gas - Agua Pura

$$x_p \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\alpha(T, p) \equiv \frac{a_m(T, x_p, 0, 0) \cdot p}{(R \cdot T)^2} \quad \beta(T, p) \equiv \frac{p \cdot b_m(T, x_p, 0, 0)}{R \cdot T}$$

$$\gamma(T, p) \equiv \frac{p \cdot fl1(T)}{R \cdot T}$$

$$z_p(T, p) \equiv \begin{bmatrix} -\beta(T, p) \cdot \gamma(T, p) \cdot (\alpha(T, p) + \beta(T, p)) \\ \gamma(T, p) \cdot [\alpha(T, p) - \beta(T, p) \cdot (\beta(T, p) + 1)] - \alpha(T, p) \cdot \beta(T, p) \\ \alpha(T, p) - \beta(T, p) \cdot (\beta(T, p) + 1) \\ \gamma(T, p) - 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$z_{lp}(T, p) \equiv \text{if}(\text{Im}(\text{polyroots}(z_p(T, p))_1) = 0, \text{polyroots}(z_p(T, p))_1, \text{polyroots}(z_p(T, p))_3)$$

$$z_{vp}(T, p) \equiv \text{if}(\text{Im}(\text{polyroots}(z_p(T, p))_3) = 0, \text{polyroots}(z_p(T, p))_3, \text{polyroots}(z_p(T, p))_1)$$

$$v_{lp}(T, p) \equiv z_{lp}(T, p) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

$$v_{vp}(T, p) \equiv z_{vp}(T, p) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

## 2.8 Fugacidades y presión de saturación

$$\mu_{\text{srk}}(T, v, x, i, \text{ac}, \text{aa}, \text{bc}, \text{ba}) \equiv \begin{cases} \text{bm} \leftarrow b_{\text{m}}(T, x, \text{bc}, \text{ba}) \\ \text{am} \leftarrow a_{\text{m}}(T, x, \text{ac}, \text{aa}) \\ \text{db} \leftarrow b_{\text{p}}(T, x, i, \text{bc}, \text{ba}) \\ \text{da} \leftarrow a_{\text{p}}(T, x, i, \text{ac}, \text{aa}) \\ \frac{\text{db}}{v - \text{bm}} + \ln\left(\frac{v}{v - \text{bm}}\right) + \frac{1}{\text{bm} \cdot R \cdot T} \cdot \ln\left(\frac{v}{v + \text{bm}}\right) \cdot \left(\text{am} + \text{da} - \frac{\text{am} \cdot \text{db}}{\text{bm}}\right) - \frac{\text{am} \cdot \text{db}}{\text{bm} \cdot R \cdot T \cdot (v + \text{bm})} \end{cases}$$

$$\mu_{\text{as}}(T, v, x, i) \equiv \begin{cases} 0 & \text{if } i \neq 0 \\ \ln\left(\frac{v}{v + x_0 \cdot \text{fl1}(T)}\right) - \frac{x_0 \cdot \text{fl1}(T)}{v + x_0 \cdot \text{fl1}(T)} & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$\mu_{\text{el}}(T, v, x, i, \text{sc}, \text{sa}) \equiv \begin{cases} 0 & \text{if } i = 0 \\ \frac{-\kappa(T, v, x) \cdot N_{\text{A}} \cdot q_{\text{e}}^2 \cdot (z_{\text{q}_i})^2}{24 \pi \cdot \varepsilon_{\text{d}}(T) \cdot R \cdot T} \cdot \left[ 2 \cdot \chi(T, v, x, i, \text{sc}, \text{sa}) + \frac{\sum_{k=1}^2 \left[ x_k \cdot (z_{\text{q}_k})^2 \cdot \sigma_{\text{j}}(T, v, x, k, \text{sc}, \text{sa}) \right]}{\sum_{k=1}^2 \left[ x_k \cdot (z_{\text{q}_k})^2 \right]} \right] & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$\Phi_{\text{L}}(T, p, x, i, \text{ac}, \text{aa}, \text{bc}, \text{ba}, \text{sc}, \text{sa}) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_1(T, p, x, \text{ac}, \text{aa}, \text{bc}, \text{ba}, \text{sc}, \text{sa}) \\ \exp(\mu_{\text{srk}}(T, v, x, i, \text{ac}, \text{aa}, \text{bc}, \text{ba}) + \mu_{\text{as}}(T, v, x, i) + \mu_{\text{el}}(T, v, x, i, \text{sc}, \text{sa}) - \ln(z_1(T, p, x, \text{ac}, \text{aa}, \text{bc}, \text{ba}, \text{sc}, \text{sa}))) \end{cases}$$

$$\Phi_{\text{V}}(T, p) \equiv \begin{cases} v \leftarrow v_{\text{v}}(T, p, x_{\text{p}}) \\ \exp(\mu_{\text{srk}}(T, v, x_{\text{p}}, 0, 0, 0, 0, 0) + \mu_{\text{as}}(T, v, x_{\text{p}}, 0) - \ln(z_{\text{v}}(T, p, x_{\text{p}}))) \end{cases}$$

$$\gamma_1(T, p, x, \text{ac}, \text{aa}, \text{bc}, \text{ba}, \text{sc}, \text{sa}) \equiv \frac{\Phi_{\text{L}}(T, p, x, 1, \text{ac}, \text{aa}, \text{bc}, \text{ba}, \text{sc}, \text{sa})}{\Phi_{\text{L}}(T, p, x_{\text{p}}, 1, \text{ac}, \text{aa}, \text{bc}, \text{ba}, \text{sc}, \text{sa})}$$

$$\gamma_2(T, p, x, \text{ac}, \text{aa}, \text{bc}, \text{ba}, \text{sc}, \text{sa}) \equiv \frac{\Phi_{\text{L}}(T, p, x, 2, \text{ac}, \text{aa}, \text{bc}, \text{ba}, \text{sc}, \text{sa})}{\Phi_{\text{L}}(T, p, x_{\text{p}}, 2, \text{ac}, \text{aa}, \text{bc}, \text{ba}, \text{sc}, \text{sa})}$$

$$m_{\text{s}}(x) \equiv \frac{1000x}{18.0153(1-x)}$$

$$x_s(m) \equiv \left( \begin{array}{c} 1 - 2 \cdot \frac{m}{\frac{1000}{18.0153} + m} \\ \frac{m}{\frac{1000}{18.0153} + m} \\ \frac{m}{\frac{1000}{18.0153} + m} \end{array} \right)$$

$$\gamma_{1m}(T, p, x, ac, aa, bc, ba, sc, sa) \equiv \frac{\gamma_1(T, p, x, ac, aa, bc, ba, sc, sa)}{1 + 0.00118.0153m_s(x_1)}$$

$$\gamma_{2m}(T, p, x, ac, aa, bc, ba, sc, sa) \equiv \frac{\gamma_2(T, p, x, ac, aa, bc, ba, sc, sa)}{1 + 0.00118.0153m_s(x_2)}$$

$$\gamma_{mm}(T, p, x, ac, aa, bc, ba, sc, sa) \equiv \left( \gamma_{1m}(T, p, x, ac, aa, bc, ba, sc, sa) \cdot \gamma_{2m}(T, p, x, ac, aa, bc, ba, sc, sa) \right)^{\frac{1}{v}}$$

$$K_{LV}(T, p, x, ac, aa, bc, ba, sc, sa) \equiv \frac{x_0 \cdot \Phi_L(T, p, x, 0, ac, aa, bc, ba, sc, sa)}{\Phi_V(T, p)}$$

$$F1(T, p, x, ac, aa, bc, ba, sc, sa) \equiv K_{LV}(T, p, x, ac, aa, bc, ba, sc, sa) - 1$$

$$p0 \equiv 0.0 \text{ bar}$$

$$T0 \equiv 373.15 \text{ K}$$

$$p_{s1}(T, x, ac, aa, bc, ba, sc, sa) \equiv \text{root}(F1(T, p0, x, ac, aa, bc, ba, sc, sa), p0)$$

$$T_{s1}(p, x, ac, aa, bc, ba, sc, sa) \equiv \text{root}(F1(T0, p, x, ac, aa, bc, ba, sc, sa), T0)$$

### 3.- Datos Experimentales

$$\gamma_{\text{exp}} \equiv \begin{pmatrix} 0.79 \\ 0.757 \\ 0.744 \\ 0.74 \\ 0.739 \\ 0.743 \\ 0.748 \\ 0.755 \\ 0.764 \\ 0.774 \\ 0.796 \\ 0.823 \\ 0.853 \\ 0.885 \\ 0.921 \\ 1.026 \\ 1.156 \\ 1.317 \\ 1.51 \\ 1.741 \\ 2.02 \\ 2.34 \\ 2.72 \end{pmatrix} \quad m_{\text{exp}} \equiv \begin{pmatrix} 0.1 \\ 0.2 \\ 0.3 \\ 0.4 \\ 0.5 \\ 0.6 \\ 0.7 \\ 0.8 \\ 0.9 \\ 1 \\ 1.2 \\ 1.4 \\ 1.6 \\ 1.8 \\ 2 \\ 2.5 \\ 3 \\ 3.5 \\ 4 \\ 4.5 \\ 5 \\ 5.5 \\ 6 \end{pmatrix}$$

### 4.- Primera estimación

$$a_{\text{ions}} := \begin{pmatrix} 0.48800 \\ 0.31500 \end{pmatrix} \cdot \left[ \text{Pa} \cdot \left( \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2 \right]$$

$$b_{\text{ions}} := \begin{pmatrix} 0.000005339 \\ 0.000021620 \end{pmatrix} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$w := \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

#### 4.1.-Función de minimización

$$\text{erg}(\pi) := \sum_{i=0}^{\text{rows}(m_{\text{exp}})-1} \left( \frac{\gamma_{\text{exp}_i} - \gamma_{\text{mm}}(298.15 \text{ K}, 1.013 \text{ bar}, x_s(m_{\text{exp}_i}), \pi_0 \cdot \text{aions}_0, \pi_1 \cdot \text{aions}_1, |\text{bions}_0|, \text{bions}_1, \text{sions}_0, \text{sions}_1)}{\gamma_{\text{exp}_i}} \right)^2$$

$$w := \text{Minimize}(\text{erg}, w)$$

#### 4.2.-Resultados

$$\text{erg}(w) = 0.04149351$$

$$w_0 \cdot \text{aions}_0 = 0.488 \frac{\text{m}^5 \cdot \text{kg}}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}^2}$$

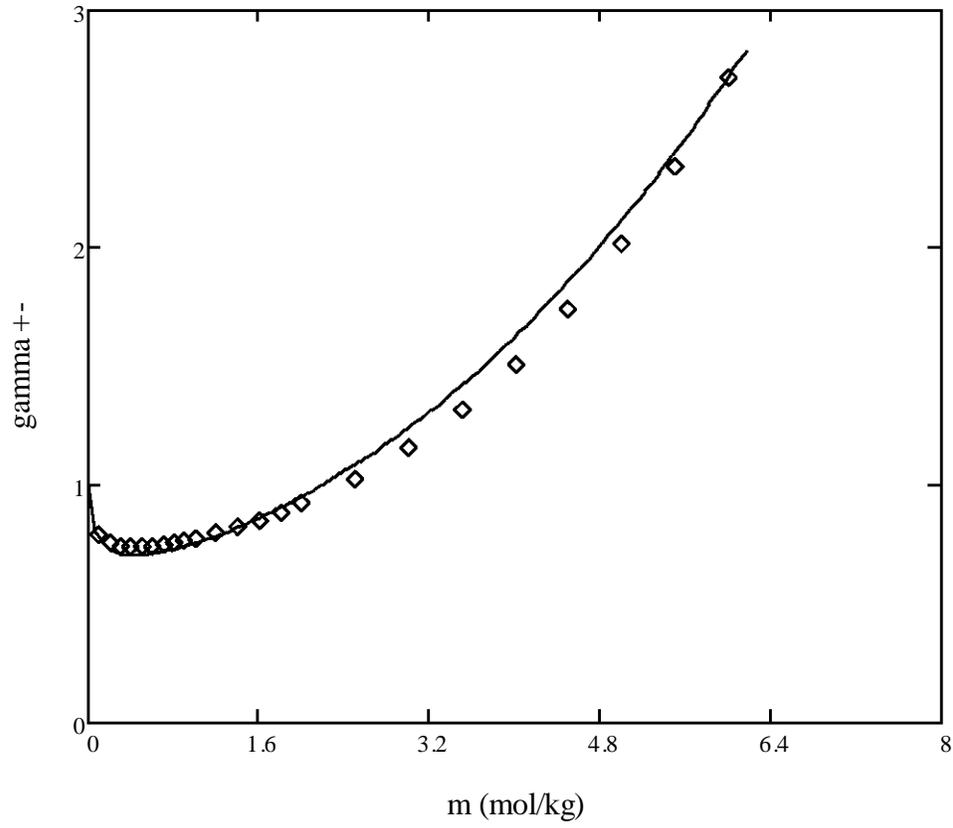
$$\text{bions}_0 = 5.339 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$w_1 \cdot \text{aions}_1 = 0.315 \frac{\text{m}^5 \cdot \text{kg}}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}^2}$$

$$\text{bions}_1 = 2.162 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

### 4.3- Coeficiente de Actividad

xx:= 0,0.001.0.1



$$\gamma_{mm} \left[ 298.15 \text{ K}, 1.013 \text{ bar}, \begin{pmatrix} 1 - 2 \cdot xx \\ xx \\ xx \end{pmatrix}, w_0 \cdot a_{ions_0}, w_1 \cdot a_{ions_1}, b_{ions_0}, b_{ions_1}, s_{ions_0}, s_{ions_1} \right]$$

#### 4.4.- Presión de Vapor

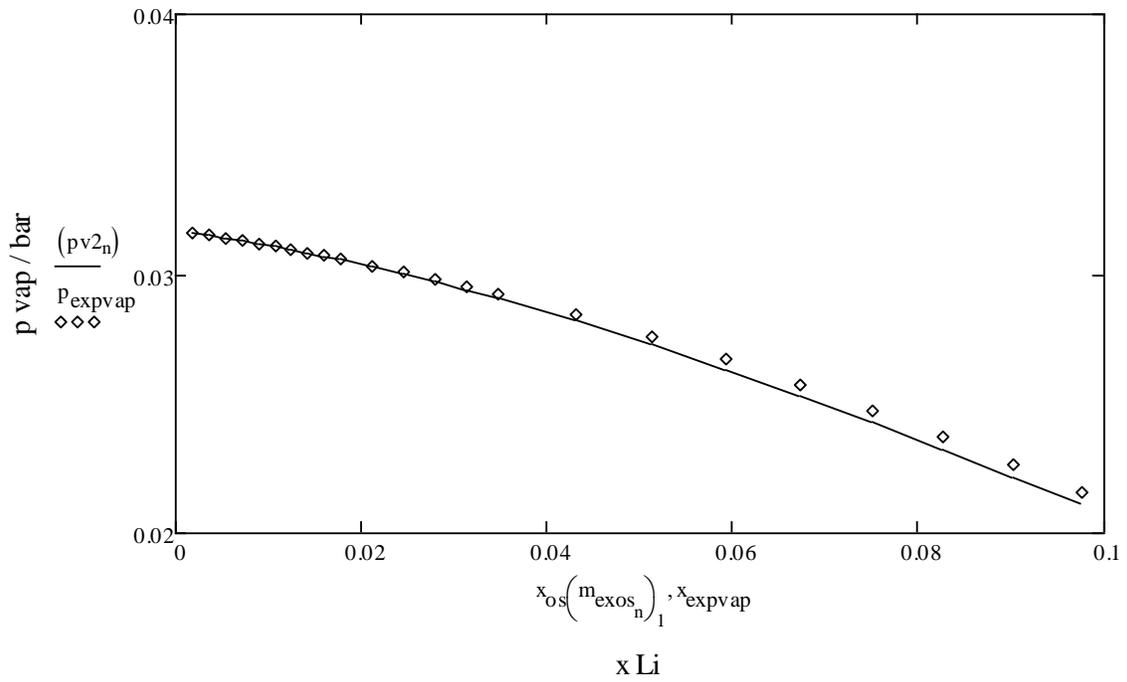
$$x_{OS}(m) \equiv \left( \begin{array}{c} 1 - 2 \cdot \frac{m}{\frac{1000}{18.0153} + m} \\ \frac{m}{\frac{1000}{18.0153} + m} \\ \frac{m}{\frac{1000}{18.0153} + m} \end{array} \right)$$

#### 4.5-EXPERIMENTALES P vap

$$m_{\text{exos}} \equiv \left( \begin{array}{c} 0.1 \\ 0.2 \\ 0.3 \\ 0.4 \\ 0.5 \\ 0.6 \\ 0.7 \\ 0.8 \\ 0.9 \\ 1 \\ 1.2 \\ 1.4 \\ 1.6 \\ 1.8 \\ 2 \\ 2.5 \\ 3 \\ 3.5 \\ 4 \\ 4.5 \\ 5 \\ 5.5 \\ 6 \end{array} \right)$$

$$n := 0, 1.. \text{rows}(m_{\text{exos}}) - 1$$

$$pv2_n := p_{s1}(298.15K, x_{os}(m_{\text{exos}}_n), aions_0, aions_1, bions_0, bions_1, sions_0, sions_1)$$



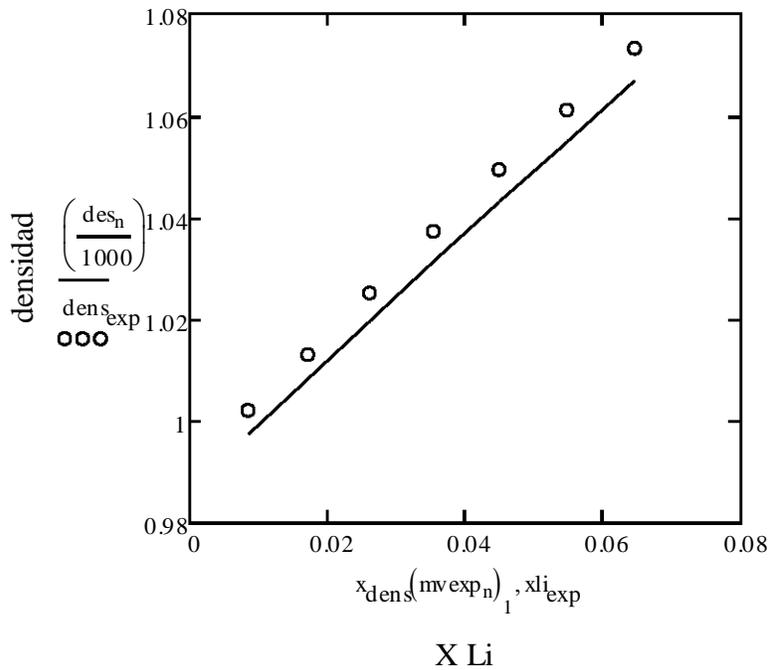
## 6.-Densidad

$$mv_{\text{exp}} \equiv \begin{pmatrix} 0.481392727 \\ 0.982843484 \\ 1.505632571 \\ 2.051151619 \\ 2.620915958 \\ 3.216578675 \\ 3.839946636 \end{pmatrix}$$

$$x_{\text{dens}}(m) \equiv \begin{pmatrix} 1 - 2 \cdot \frac{m}{\frac{1000}{18.0153} + m} \\ \frac{m}{\frac{1000}{18.0153} + m} \\ \frac{m}{\frac{1000}{18.0153} + m} \end{pmatrix}$$

n := 0, 1..rows(mvexp) - 1

$$\text{des}_n := \frac{\left(x_{\text{dens}}(\text{mvexp}_n)\right)_0 \cdot 18.0153 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + \left(x_{\text{dens}}(\text{mvexp}_n)\right)_1 \cdot 3 \cdot 6.941 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + \left(x_{\text{dens}}(\text{mvexp}_n)\right)_1 \cdot 35.46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{v_1(318.1 \text{K}, 1 \text{bar}, x_{\text{dens}}(\text{mvexp}_n), \text{aions}_0, \text{aions}_1, \text{bions}_0, \text{bions}_1, \text{sions}_0, \text{sions}_1)}$$



## Apéndice B

### Coefficiente de actividad

En este Apéndice se muestran todos resultados de los cálculos de propiedades fisicoquímicas de las soluciones electrolíticas simples evaluadas con el modelo eCTS. Coeficiente de actividad

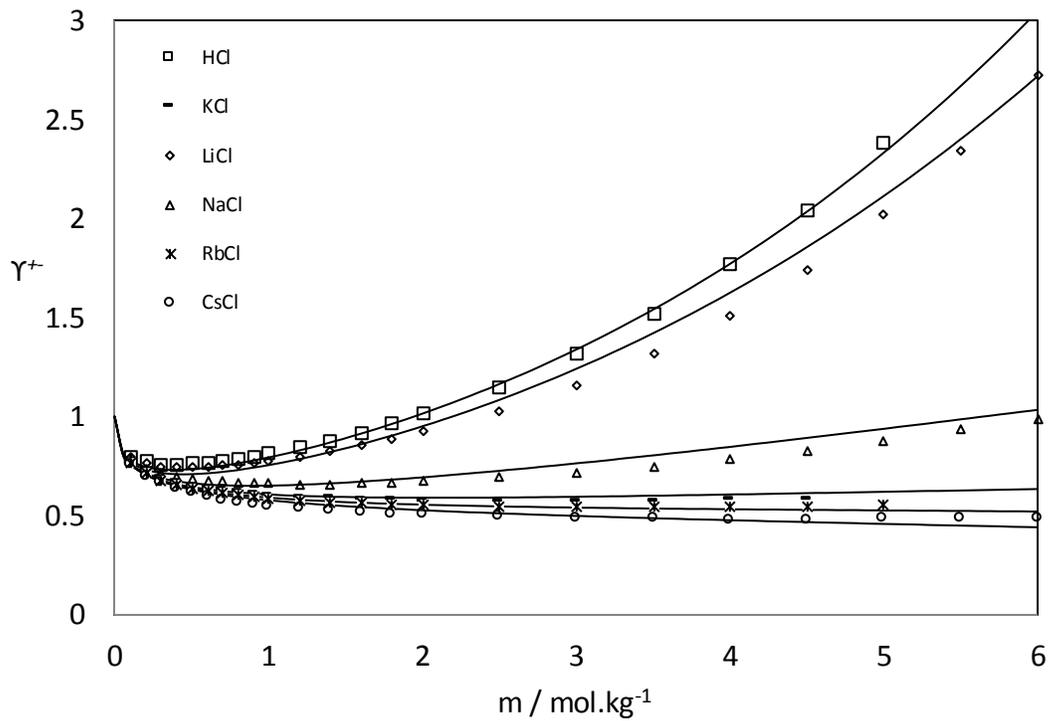


Figura B.1.- Cloruros de la familia IA. Símbolos: datos experimentales [10]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

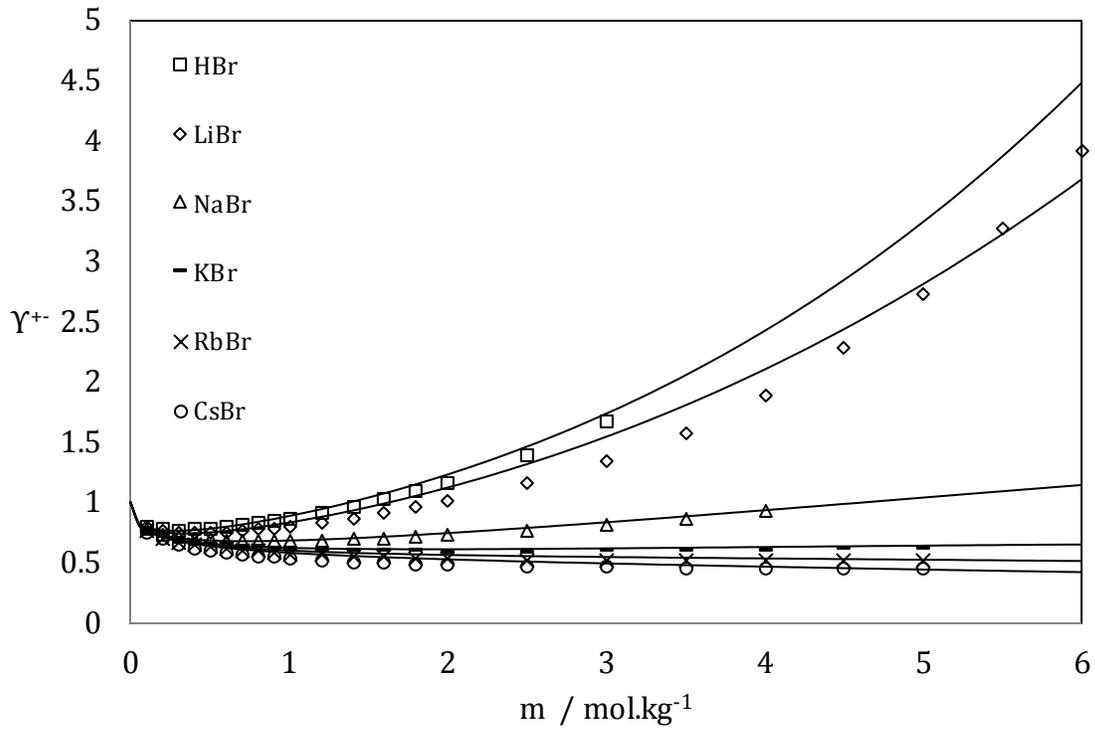


Figura B.2.- Bromuros de la familia IA. Símbolos: datos experimentales [10]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

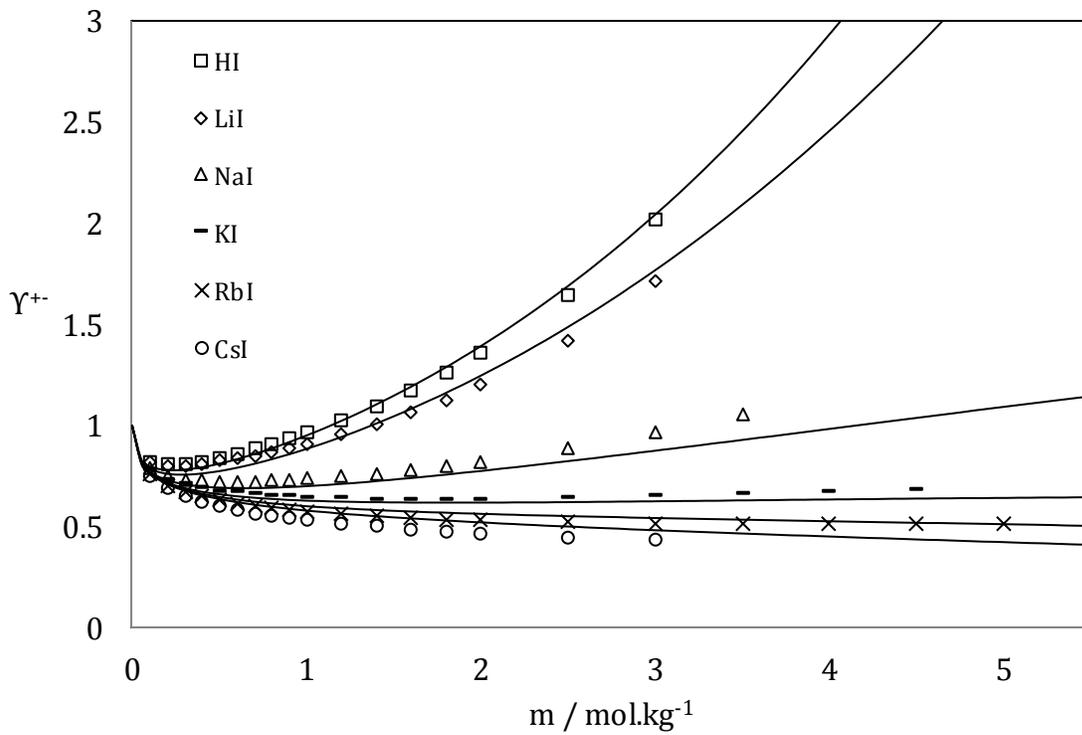


Figura B.3.- Yoduros de la familia IA. Símbolos: datos experimentales [10]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

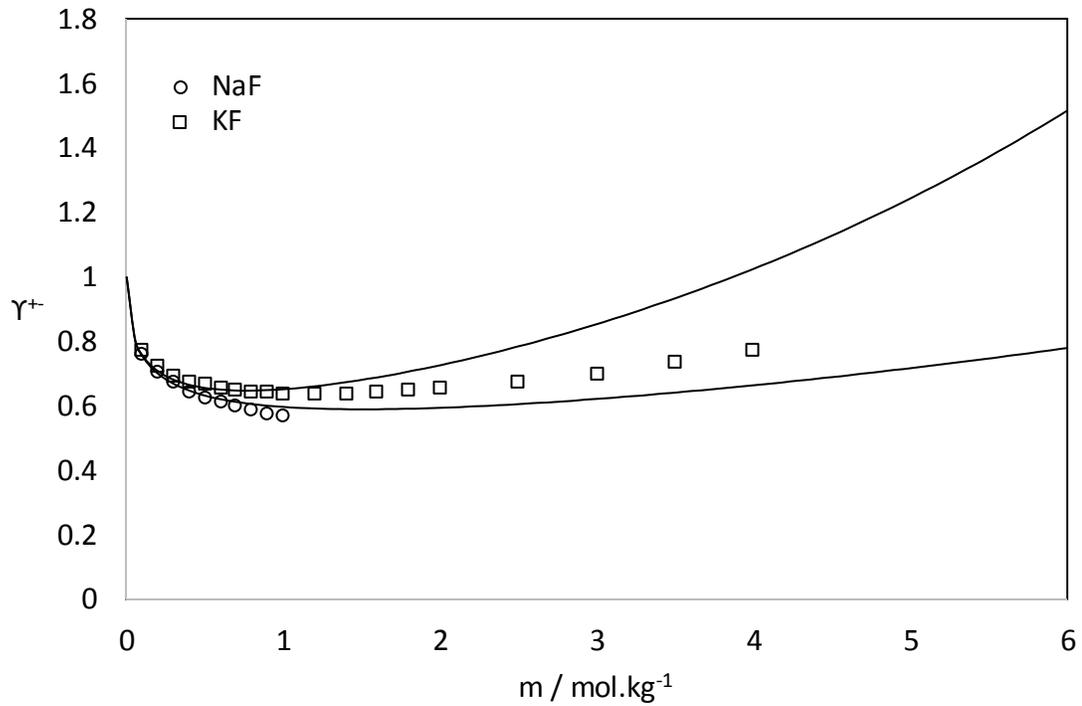


Figura B.4.- Fluoruros de la familia IA. Símbolos: datos experimentales [10]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

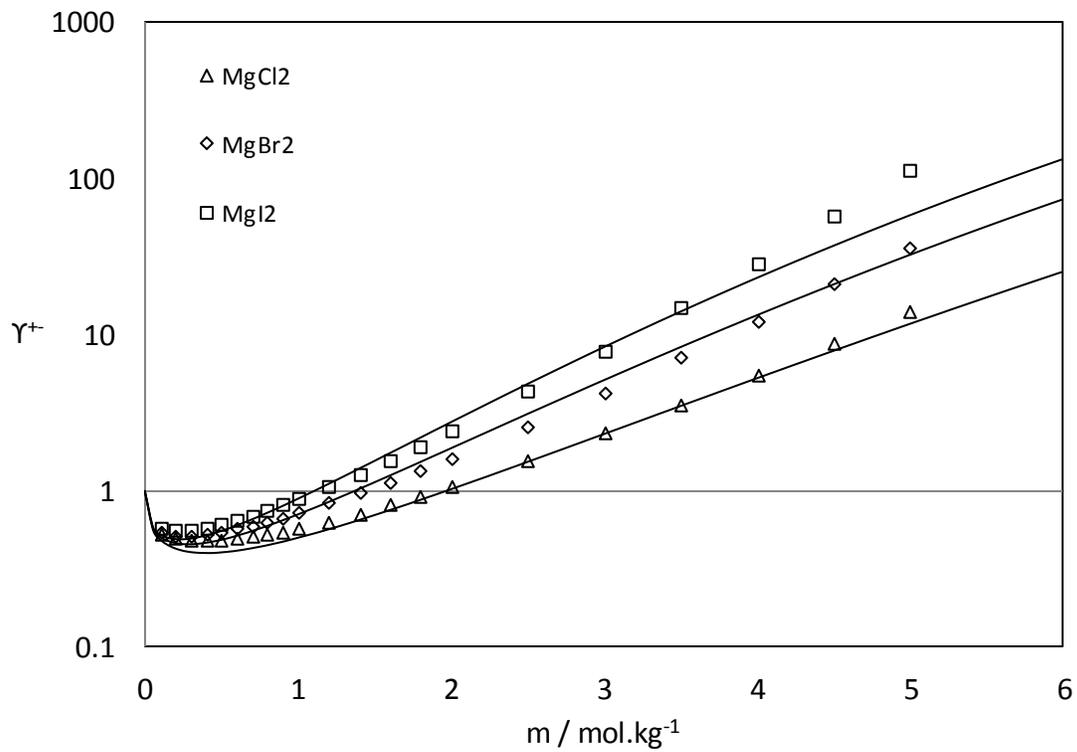


Figura B.3.- Sales de Magnesio. Símbolos: datos experimentales [10]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

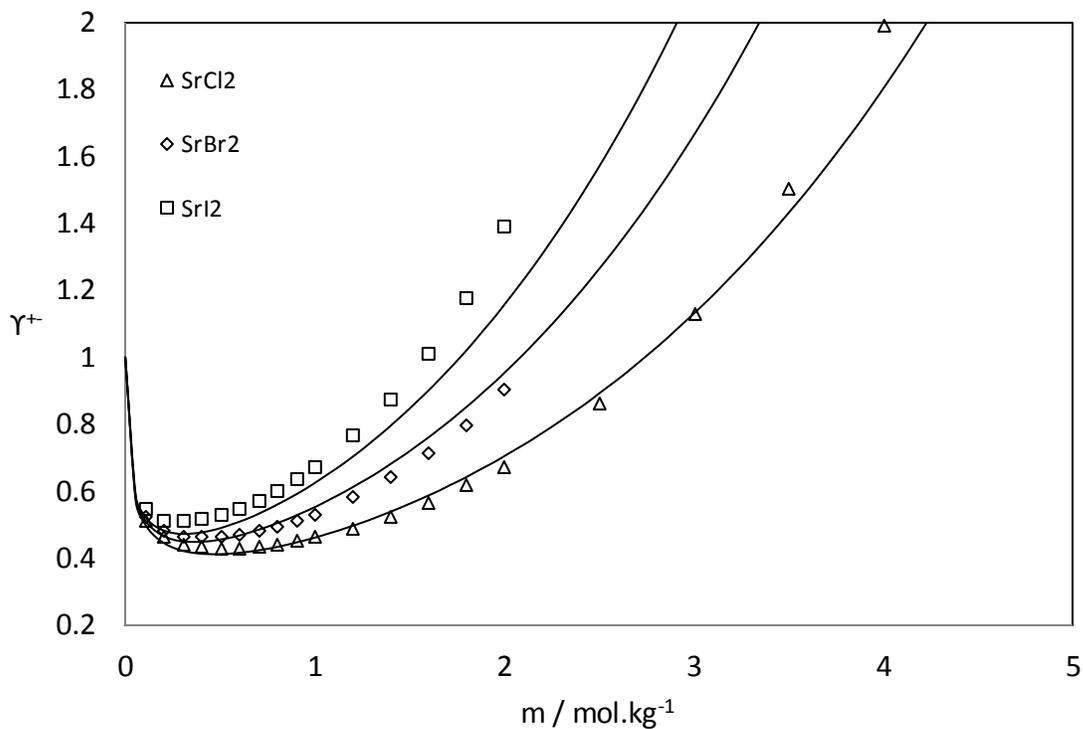


Figura B.4.- Sales de Estroncio. Símbolos: datos experimentales [10]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

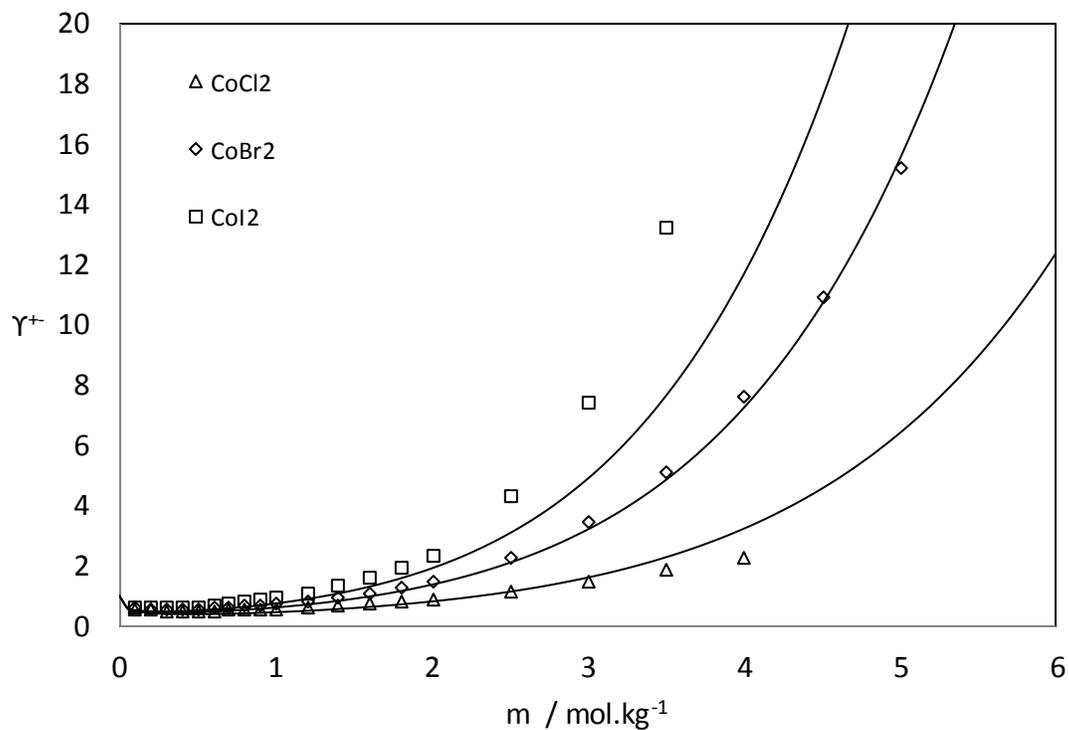


Figura B.5.- Sales de Cobalto. Símbolos: datos experimentales [10]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

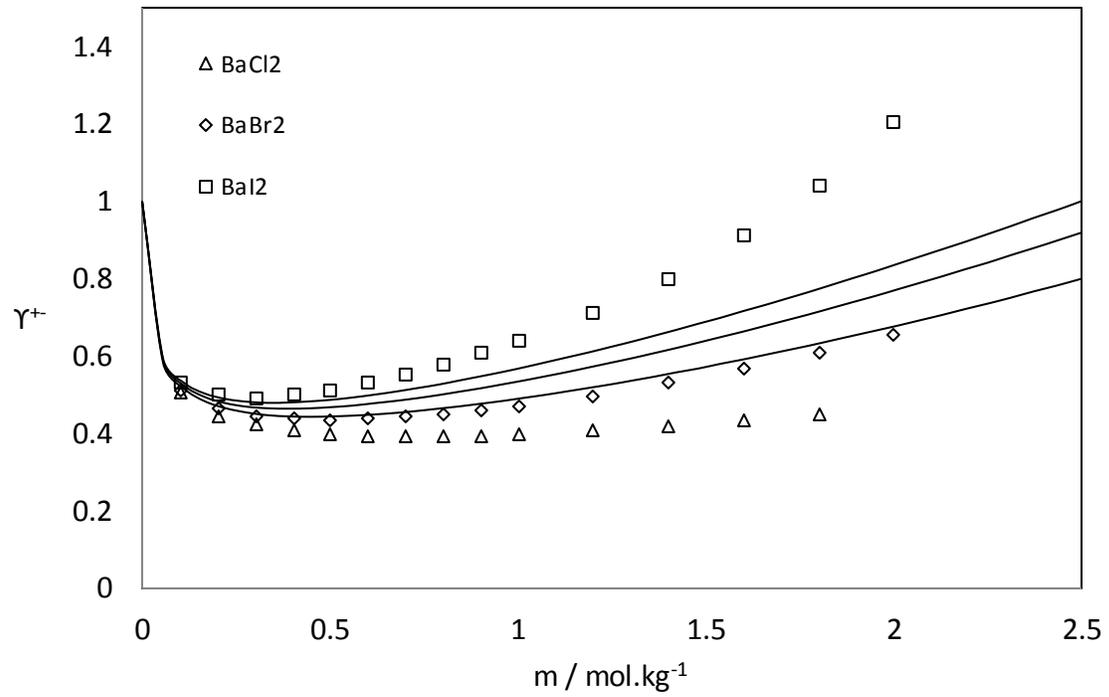


Figura B.6.- Sales de bario. Símbolos: datos experimentales [10]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

## Densidad.

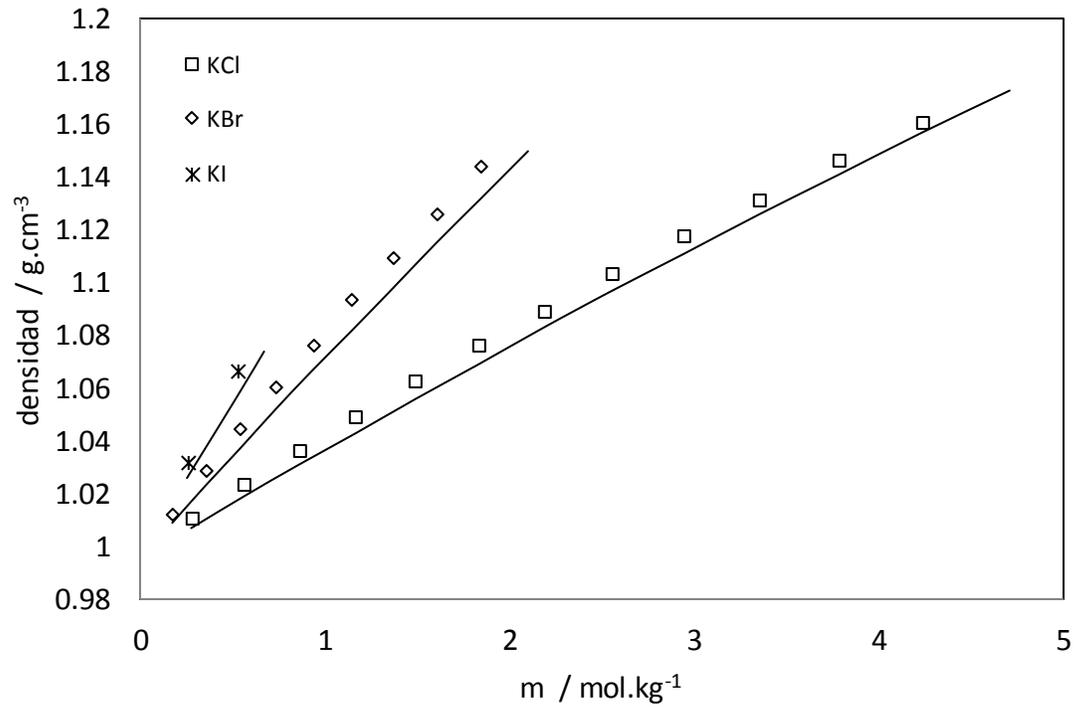


Figura B.7.- Densidad de disoluciones de sales de potasio a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

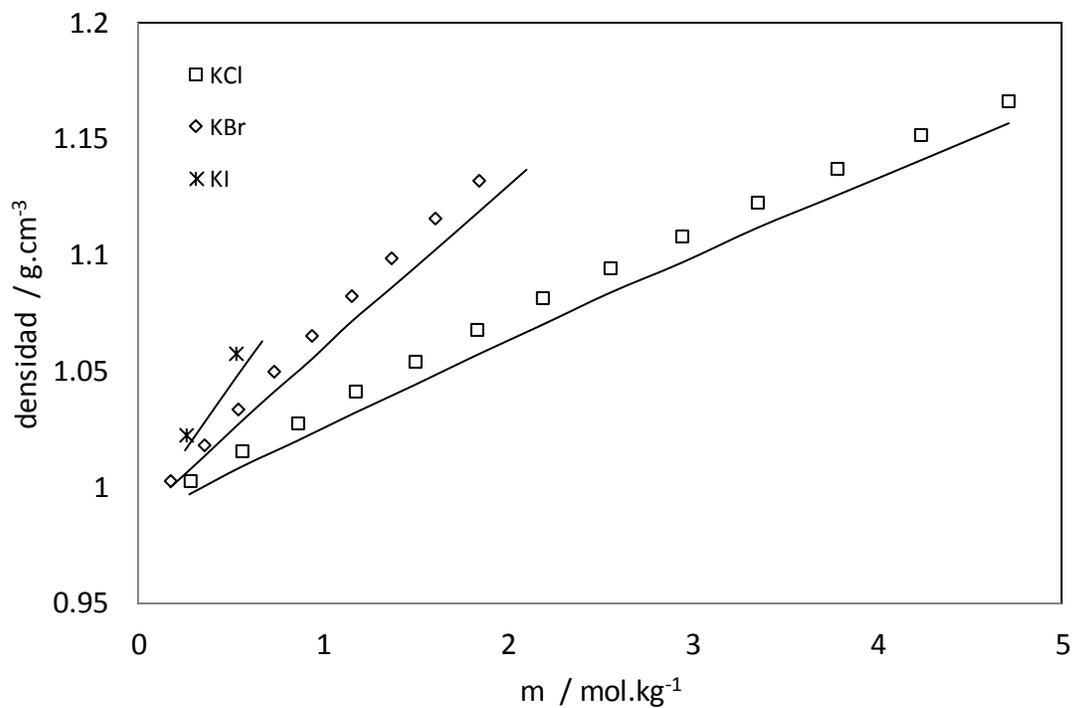


Figura B.8.- Densidad de disoluciones de sales de potasio a 318.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

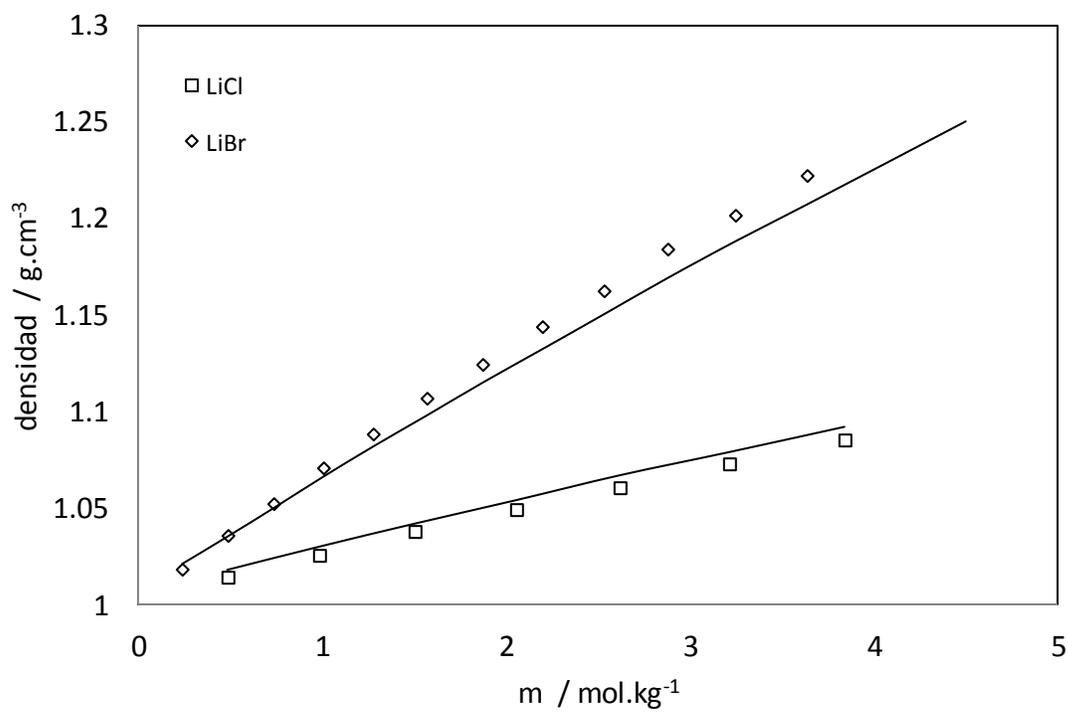


Figura B.9.- Densidad de disoluciones de sales de litio a 273.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

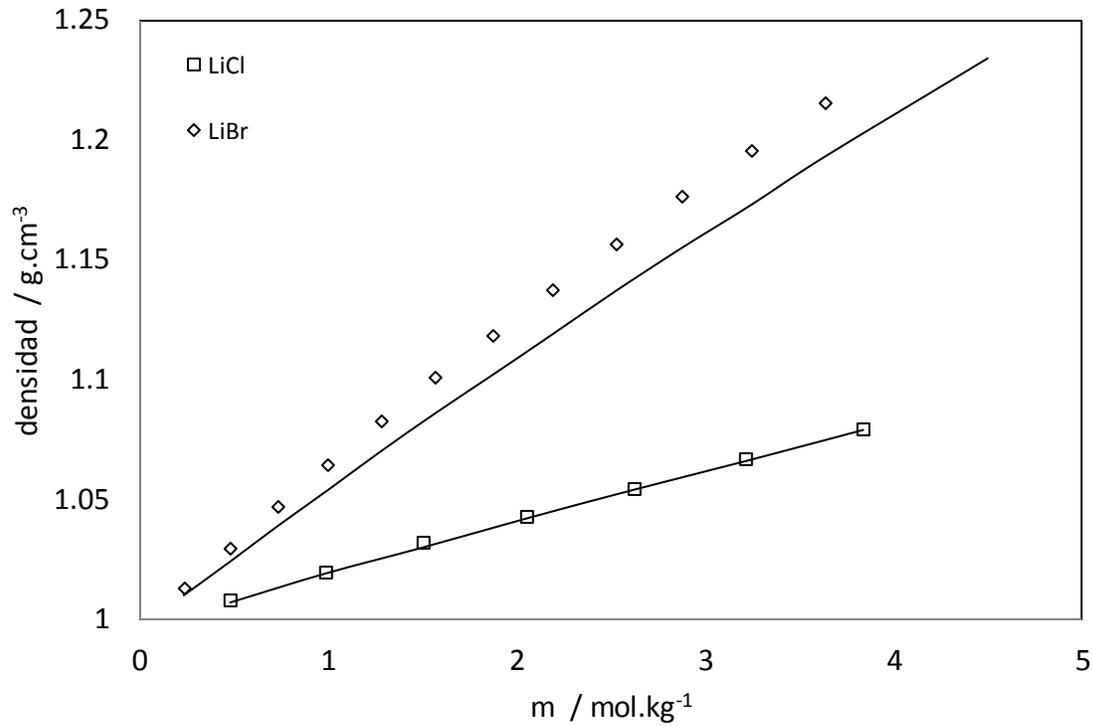


Figura B.10.- Densidad de disoluciones de sales de litio a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

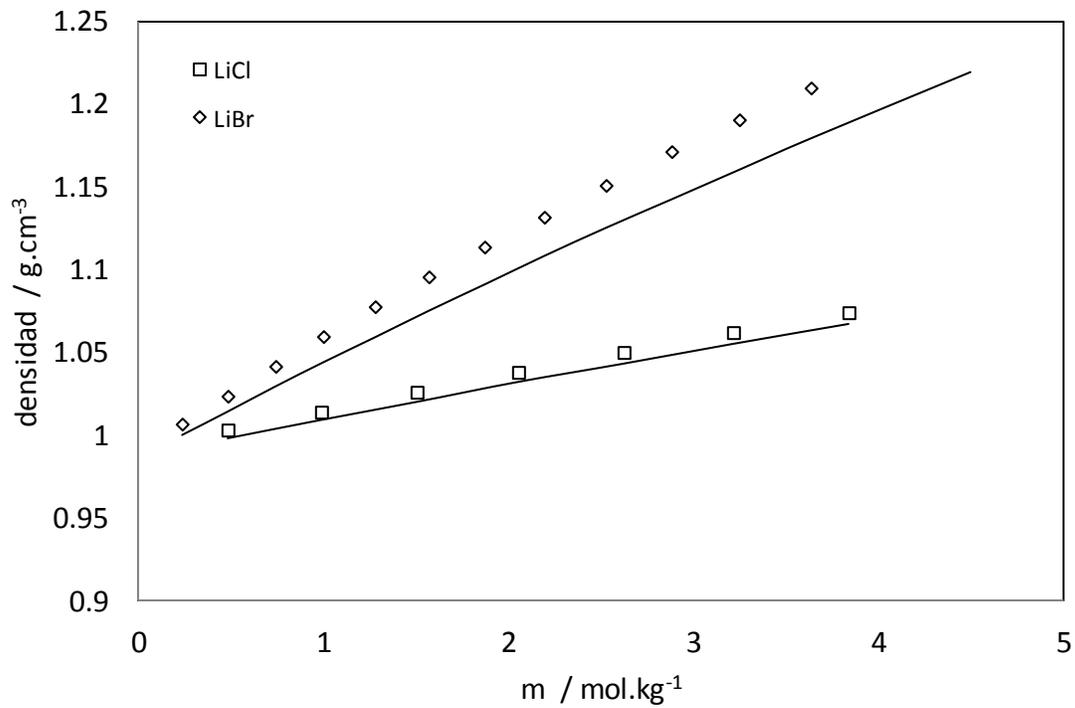


Figura B.11.- Densidad de disoluciones de sales de litio a 318.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

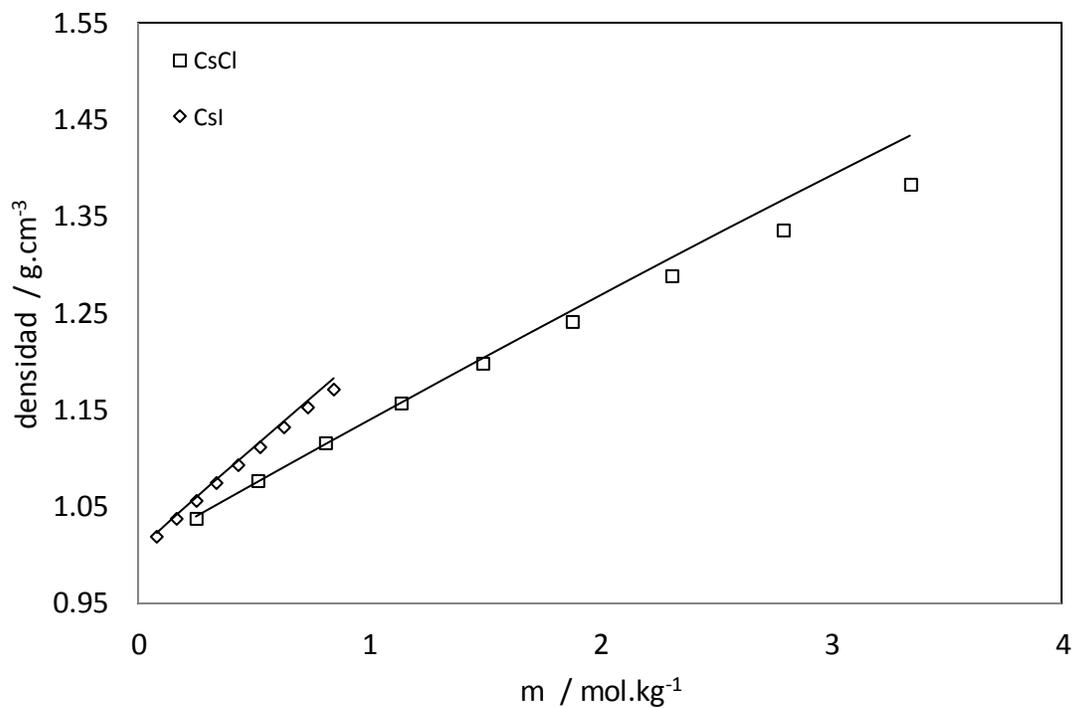


Figura B.12.- Densidad de disoluciones de sales de cesio a 273.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

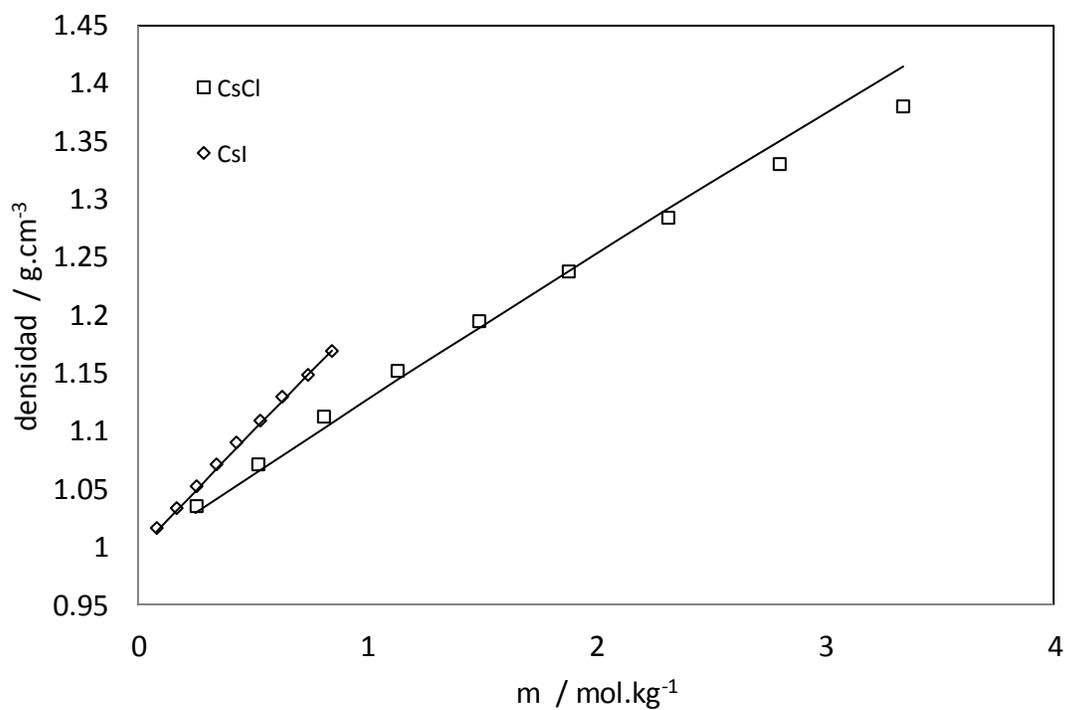


Figura B.13.- Densidad de disoluciones de sales de cesio a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

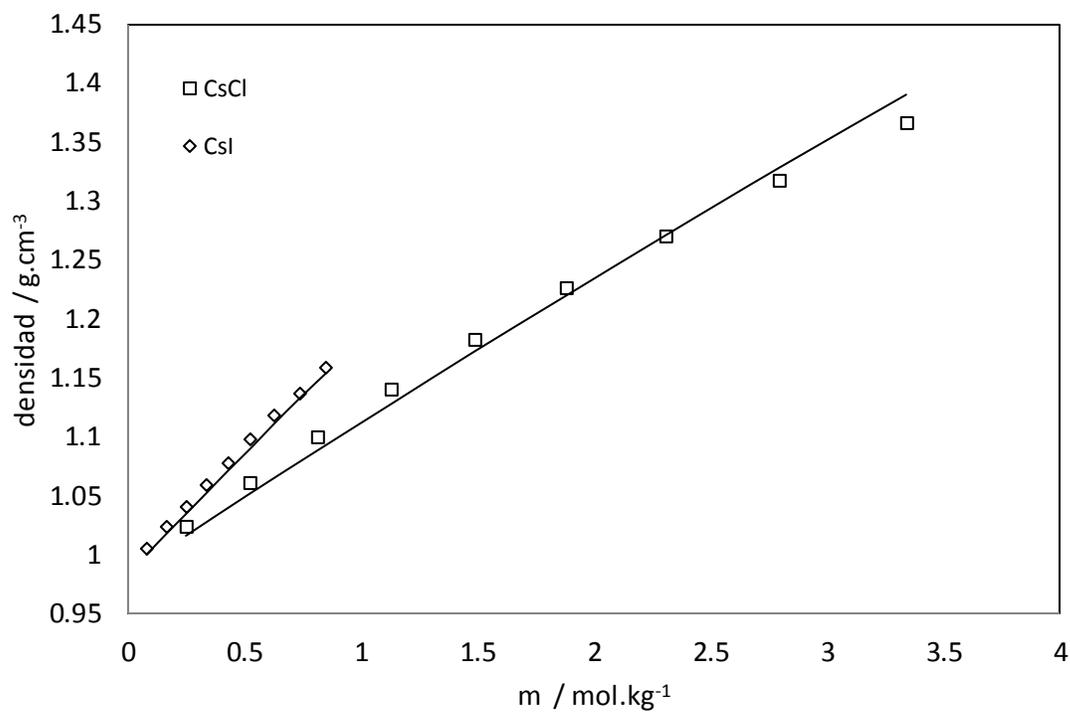


Figura B.14.- Densidad de disoluciones de sales de cesio a 323.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

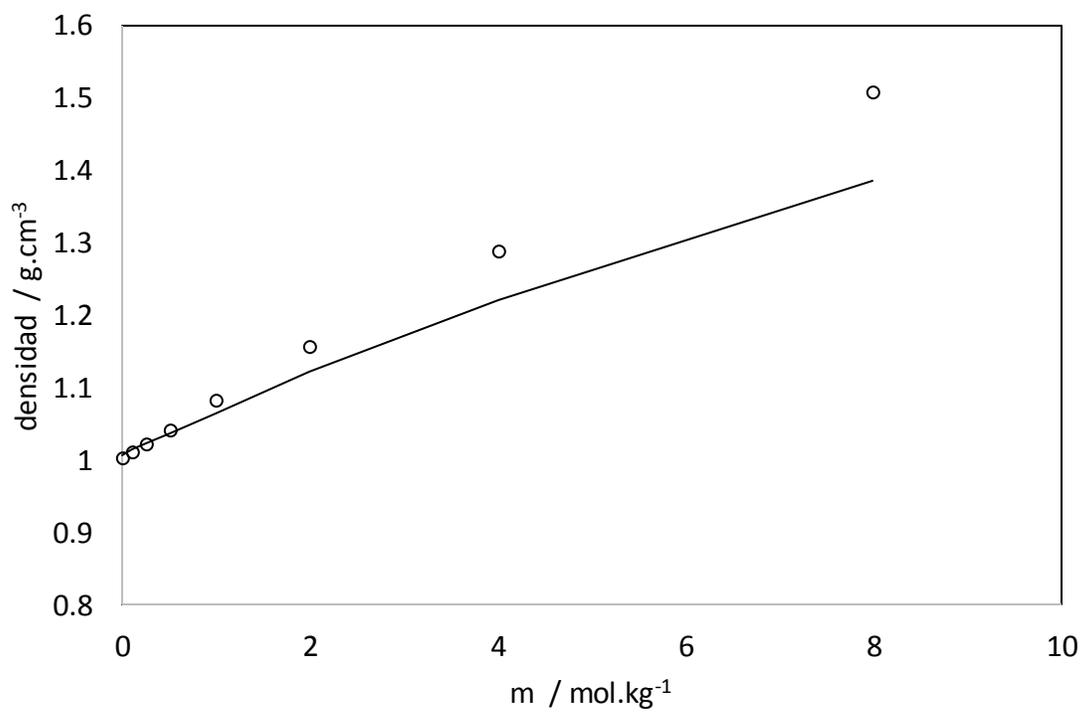


Figura B.15.- Densidad de disoluciones de NaBr a 273.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

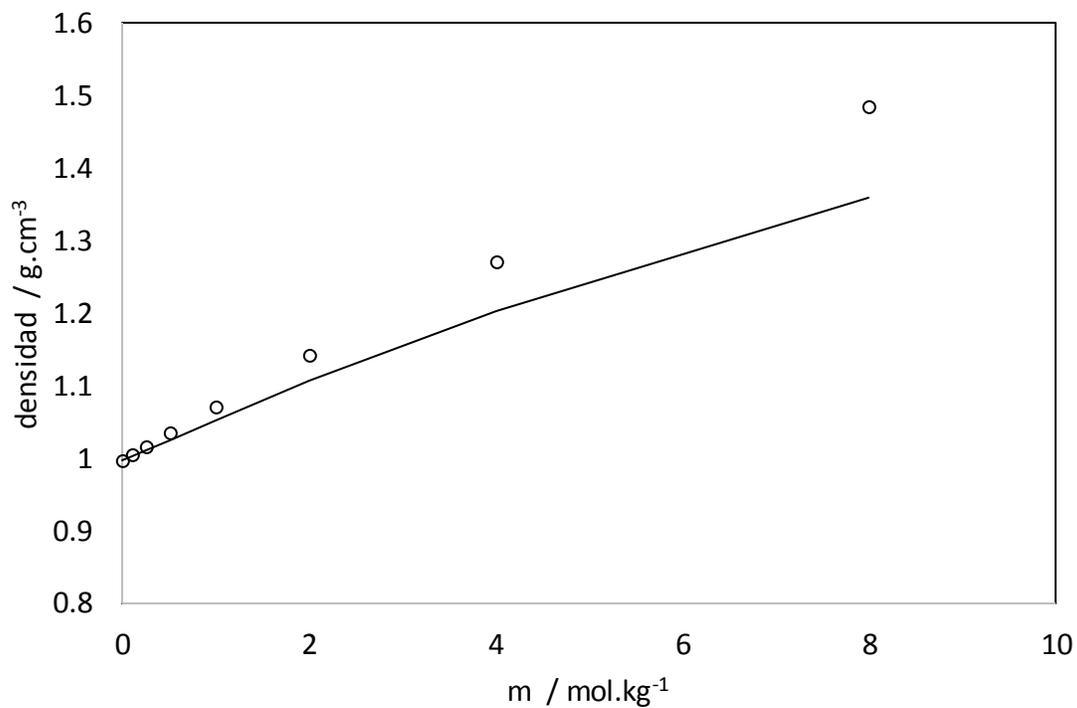


Figura B.16.- Densidad de disoluciones de NaBr a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

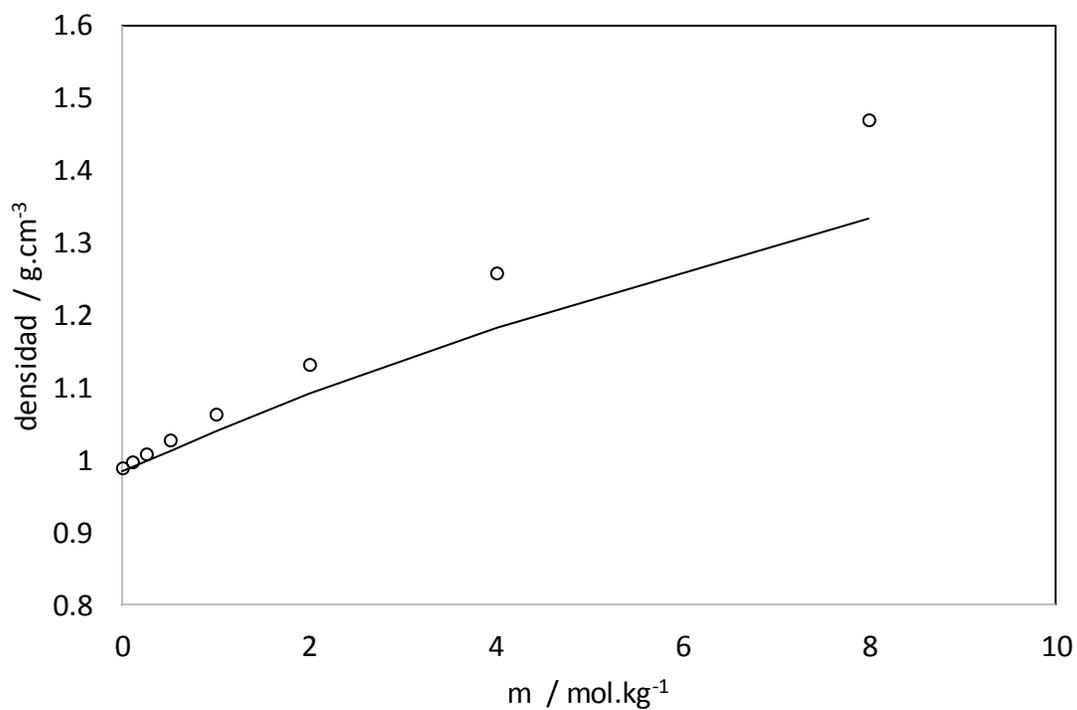


Figura B.17.- Densidad de disoluciones de NaBr a 323.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

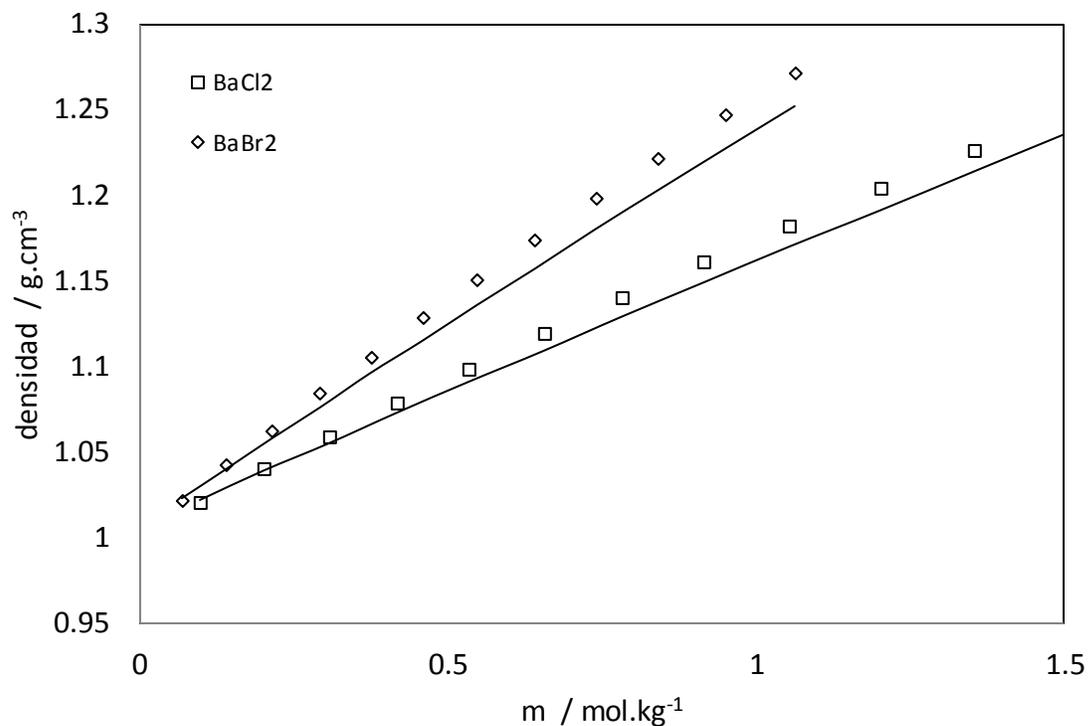


Figura B.18.- Densidad de disoluciones de sales de bario a 273.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

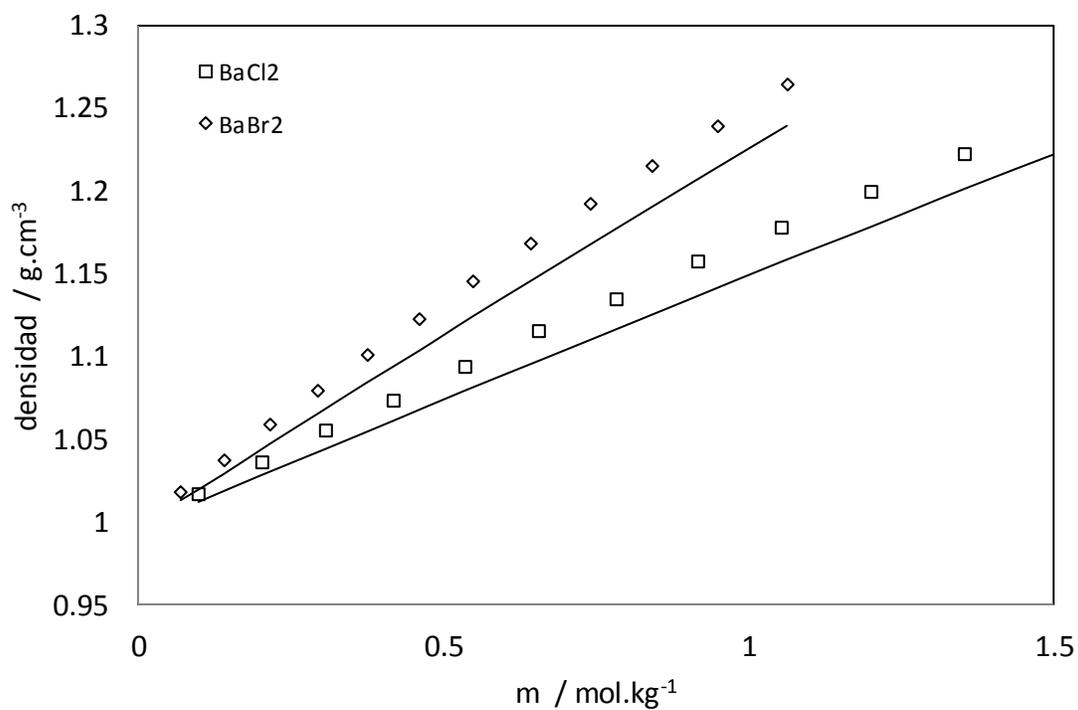


Figura B.19.- Densidad de disoluciones de sales de bario a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

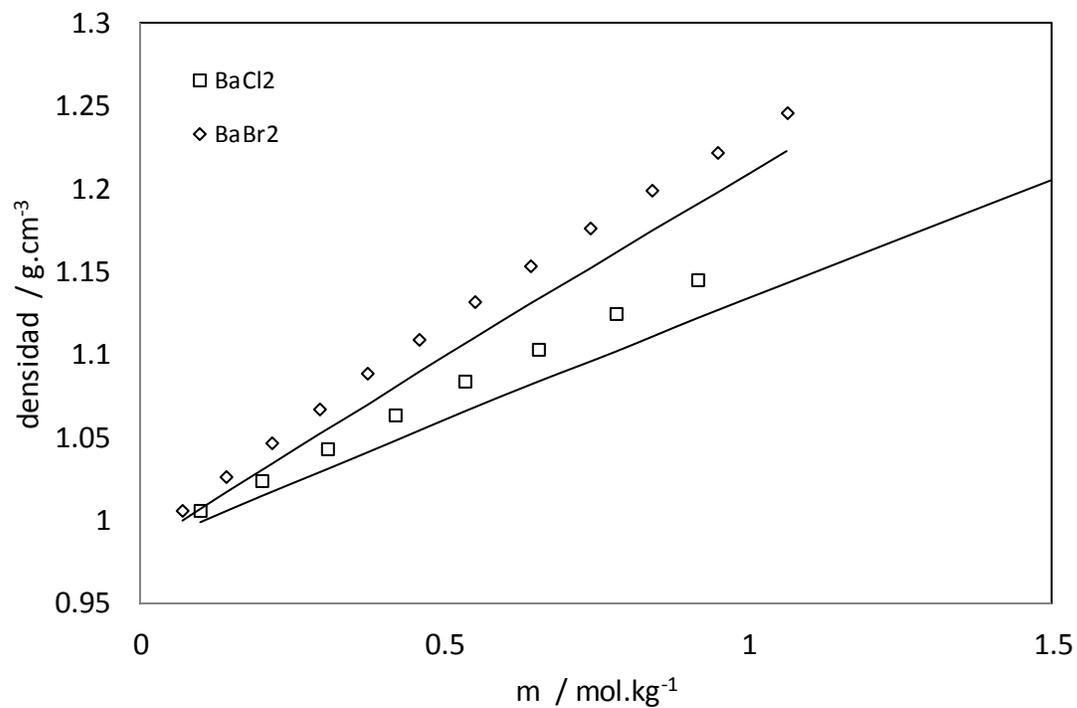


Figura B.20.- Densidad de disoluciones de sales de bario a 323.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

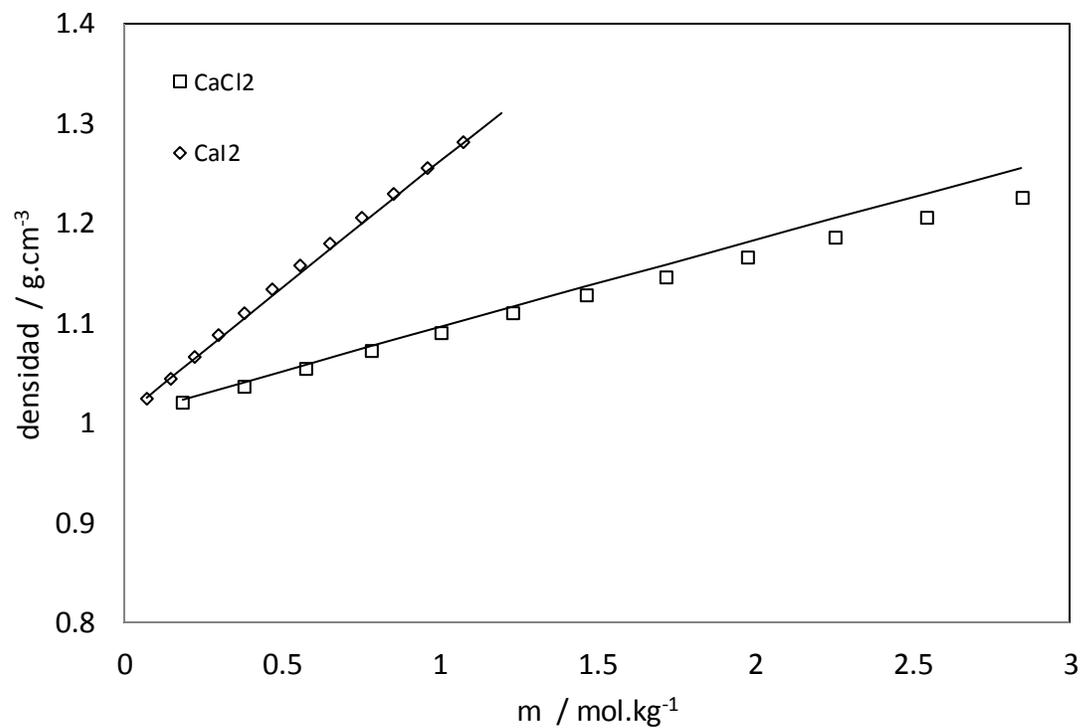


Figura B.21.- Densidad de disoluciones de sales de calcio a 273.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

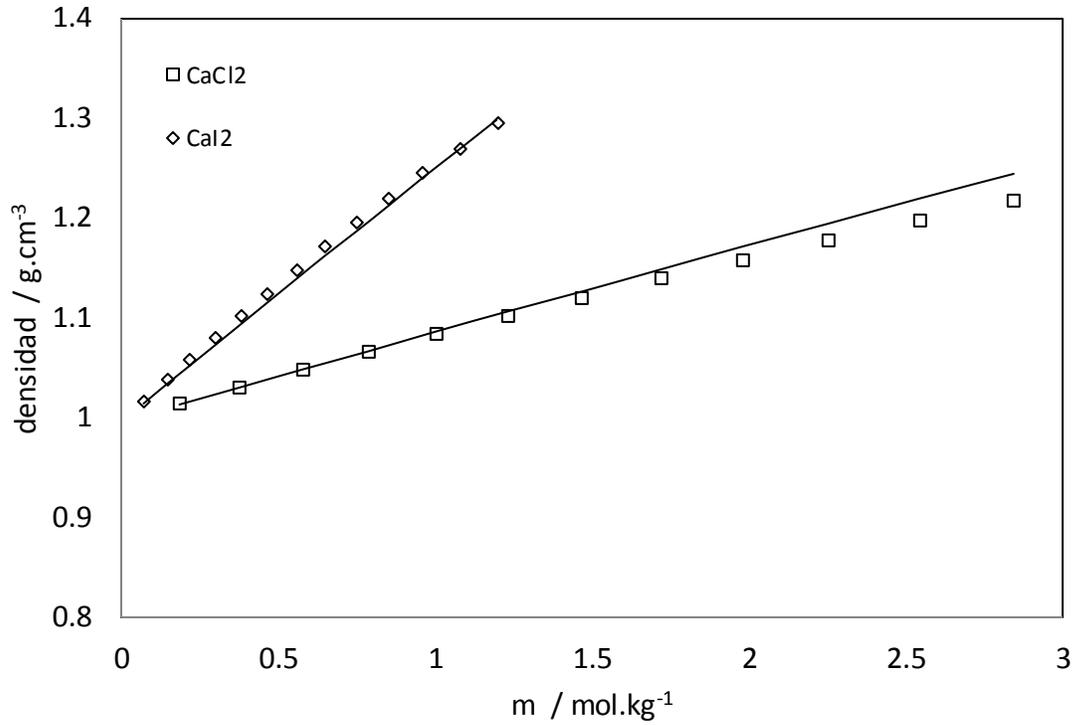


Figura B.22.- Densidad de disoluciones de sales de calcio a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

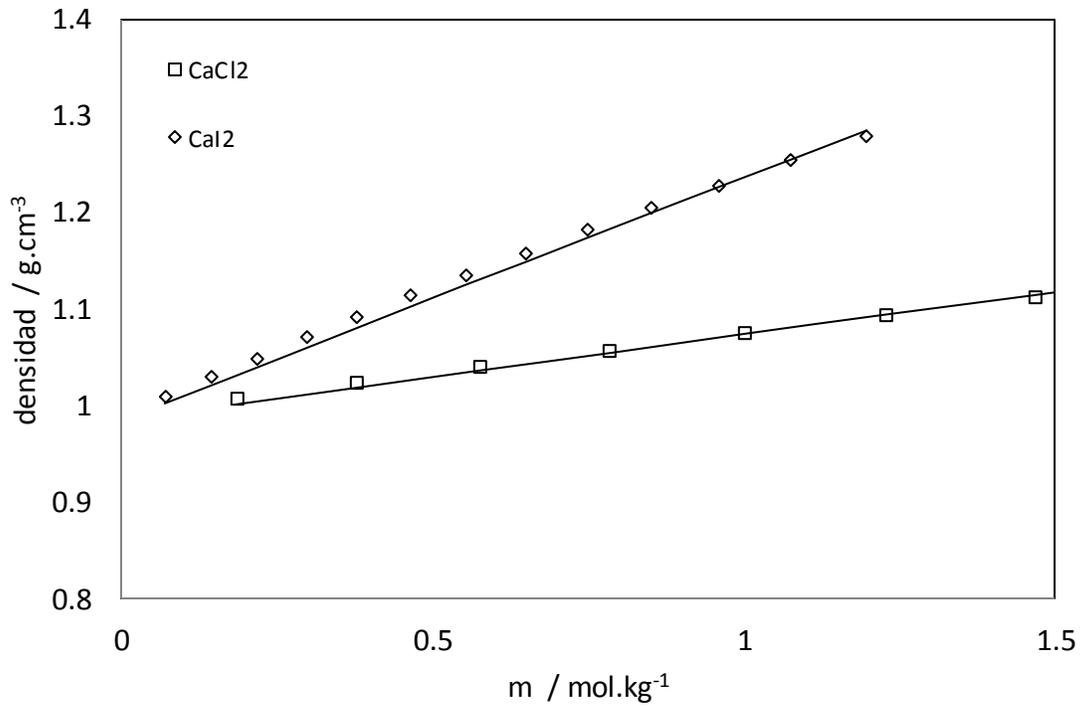


Figura B.23.- Densidad de disoluciones de sales de calcio a 323.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

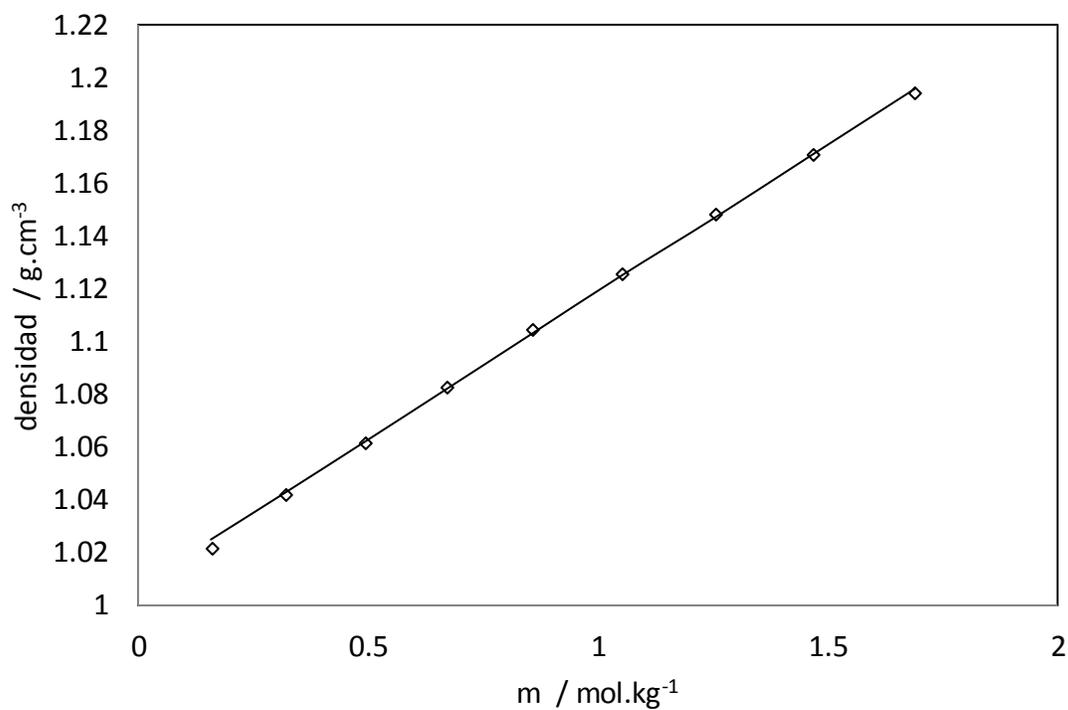


Figura B.24.- Densidad de disoluciones de  $\text{CoCl}_2$  a 273.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

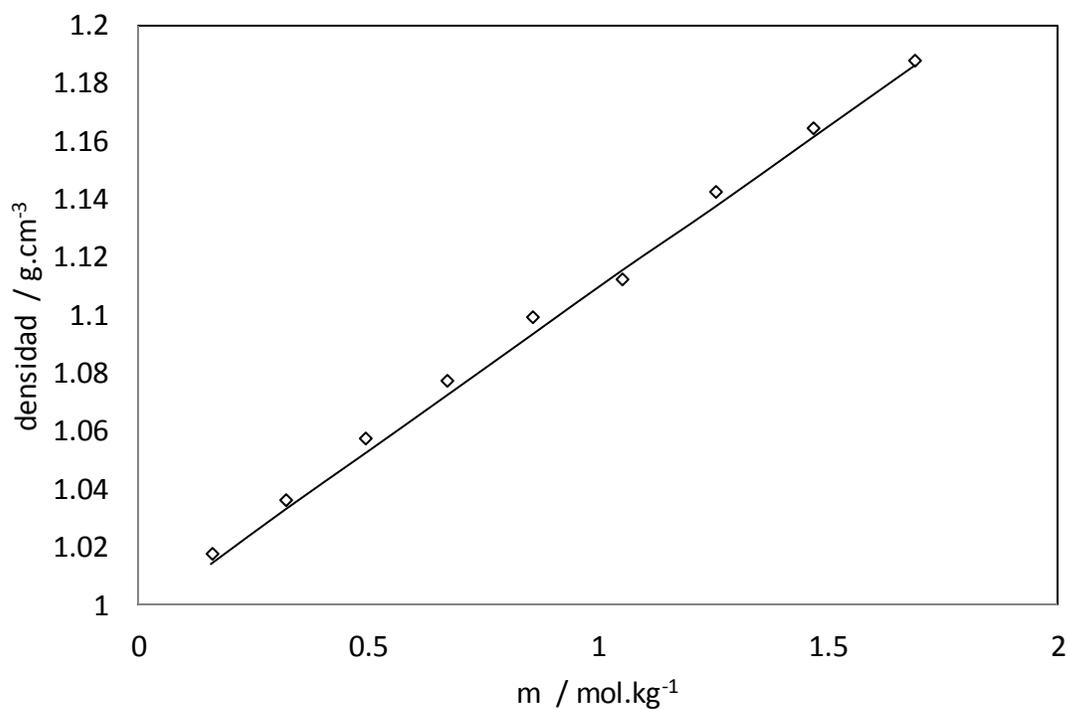


Figura B.25.- Densidad de disoluciones de  $\text{CoCl}_2$  a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

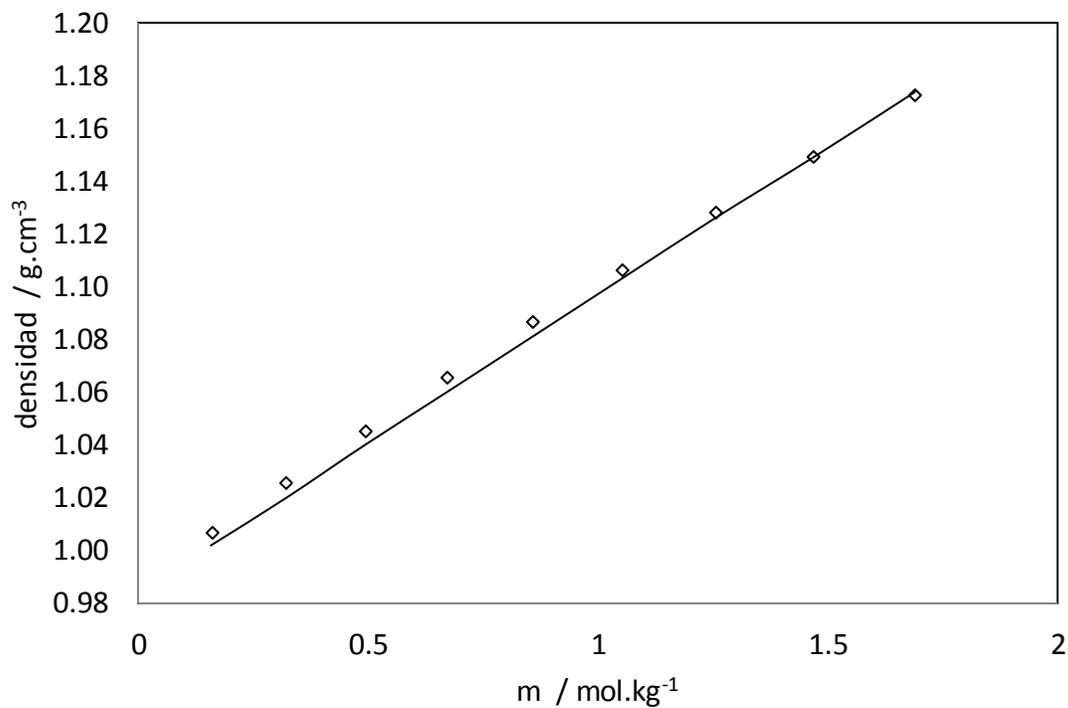


Figura B.26.- Densidad de disoluciones de  $\text{CoCl}_2$  a 323.15 K Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

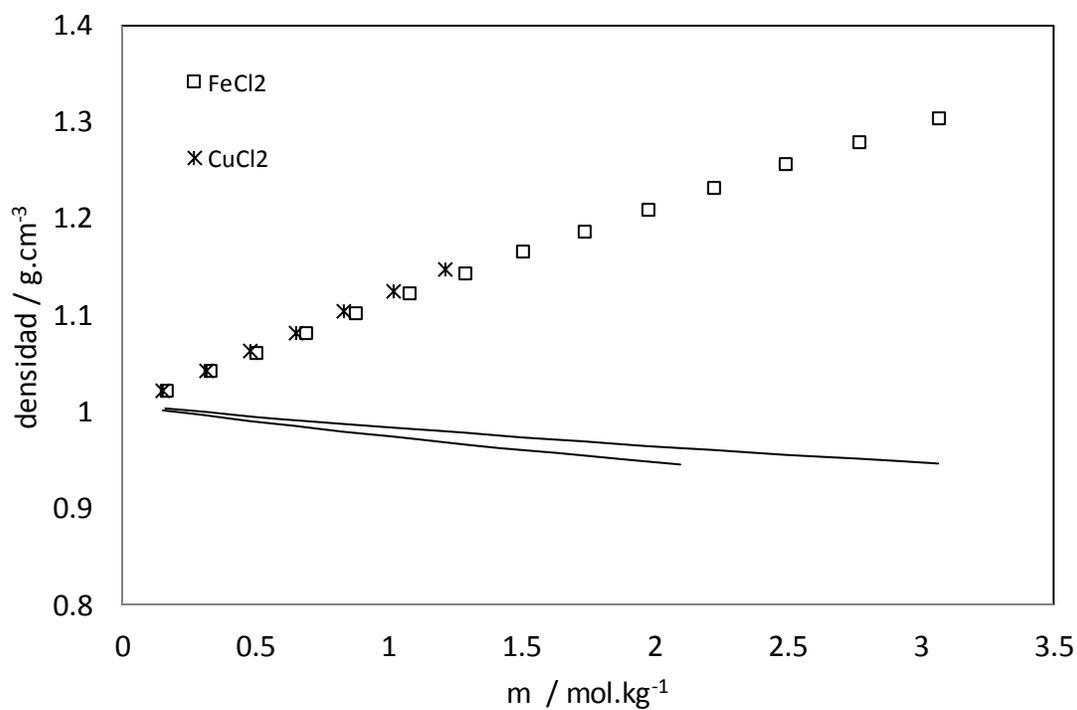


Figura B.27.- Densidad de disoluciones de  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{CuCl}_2$  a 273.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

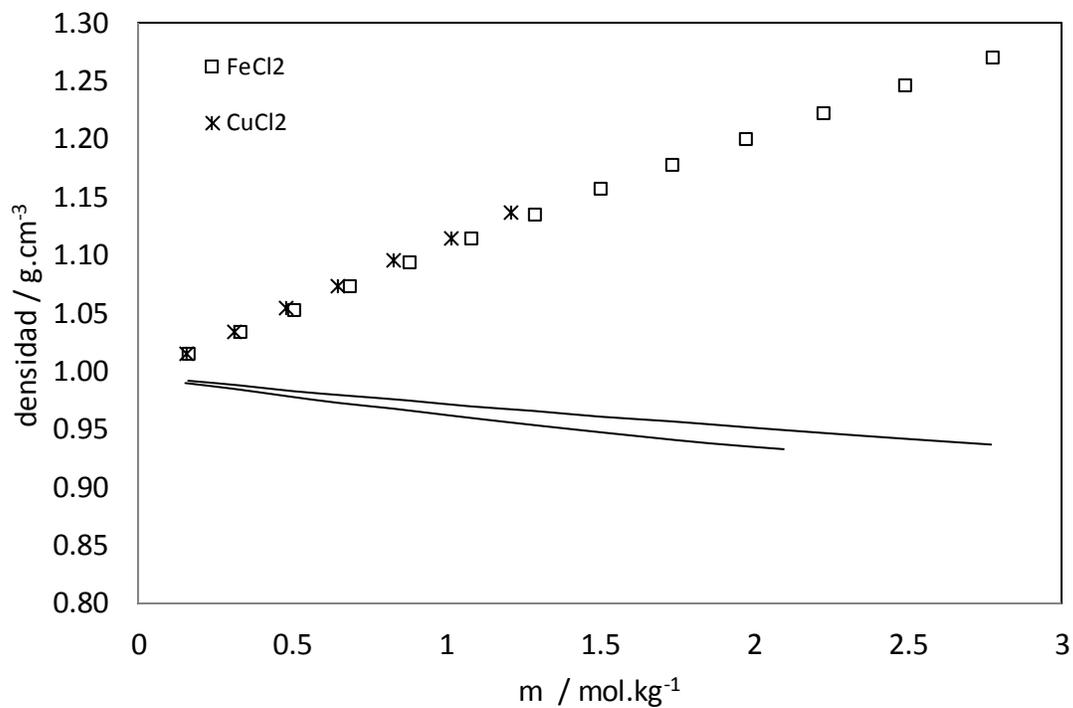


Figura B.28.- Densidad de disoluciones de FeCl<sub>2</sub> y CuCl<sub>2</sub> a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

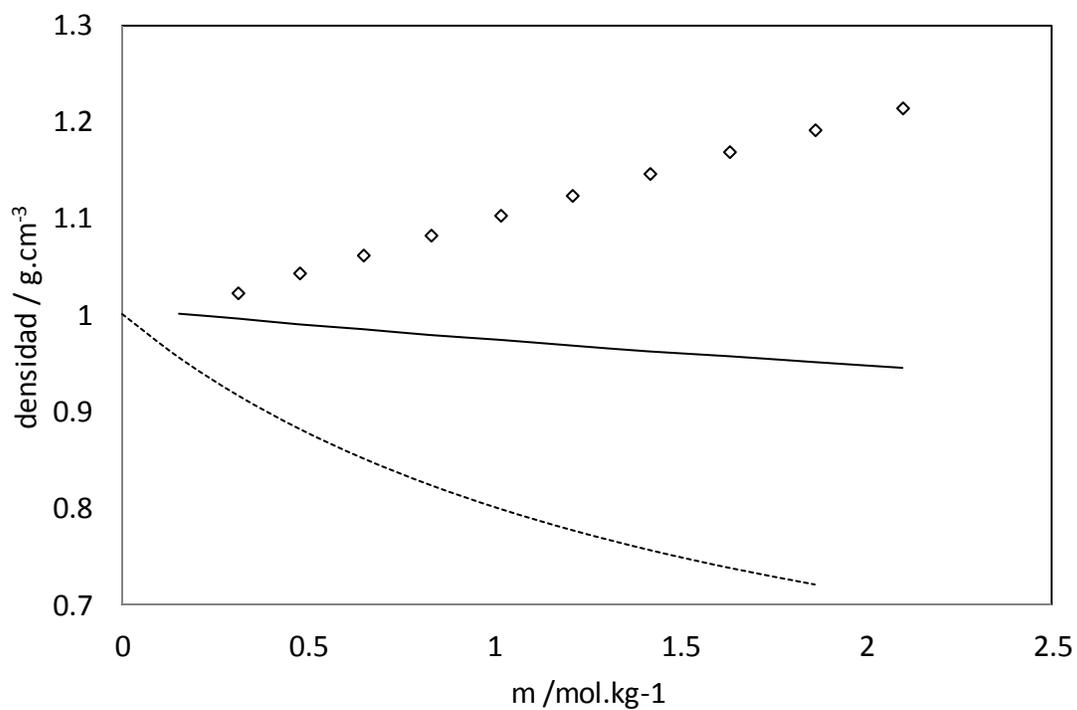


Figura B.29.- Densidad de disoluciones de CuCl<sub>2</sub> a 273.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS. Líneas punteadas: ecuación eNRTL.

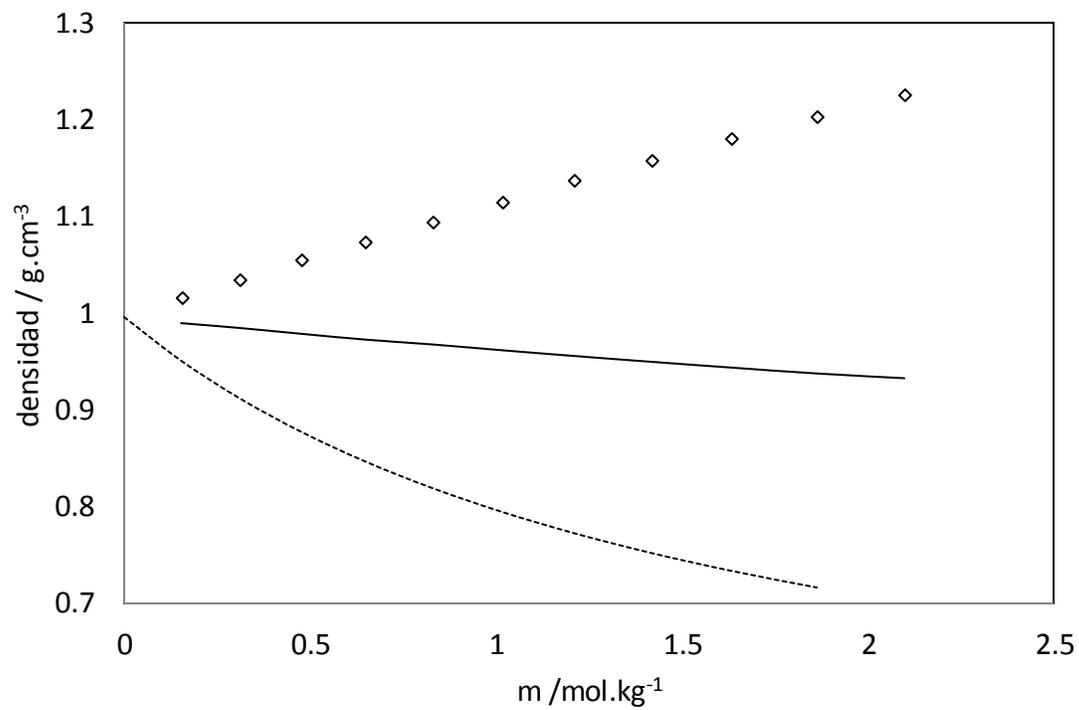


Figura B.30.- Densidad de disoluciones de CuCl<sub>2</sub> a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [11]. Líneas continuas: ecuación eCTS. Líneas punteadas: ecuación eNRTL.

## Presión de vapor

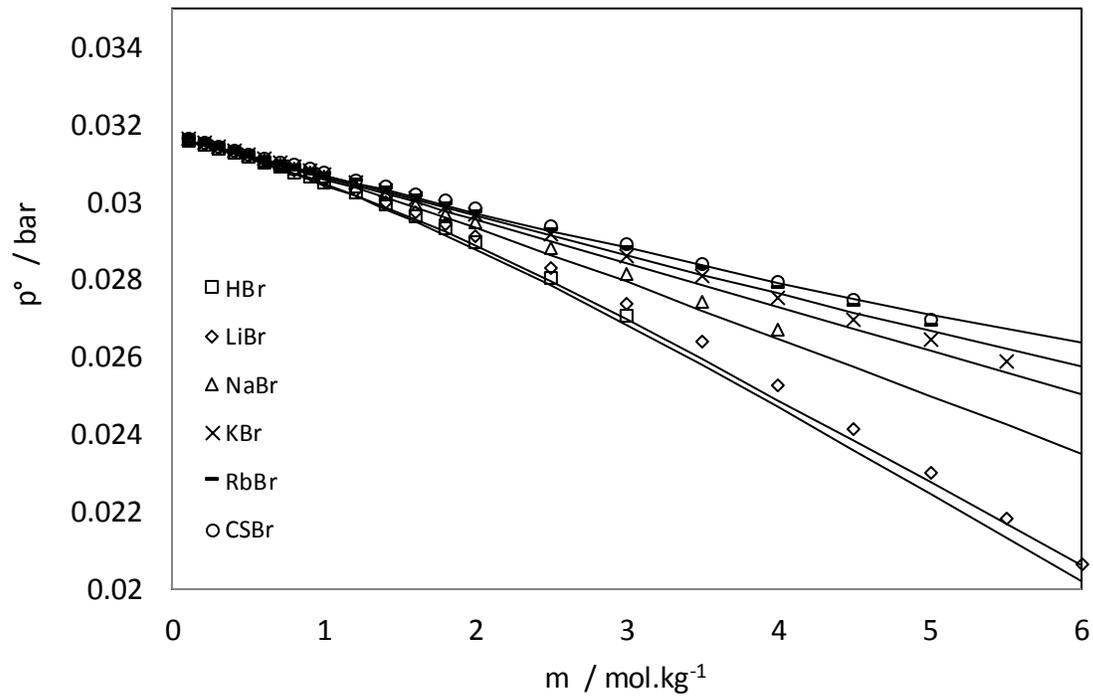


Figura B.31.- Presiones de vapor de disoluciones de sales de bromuros a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [10]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

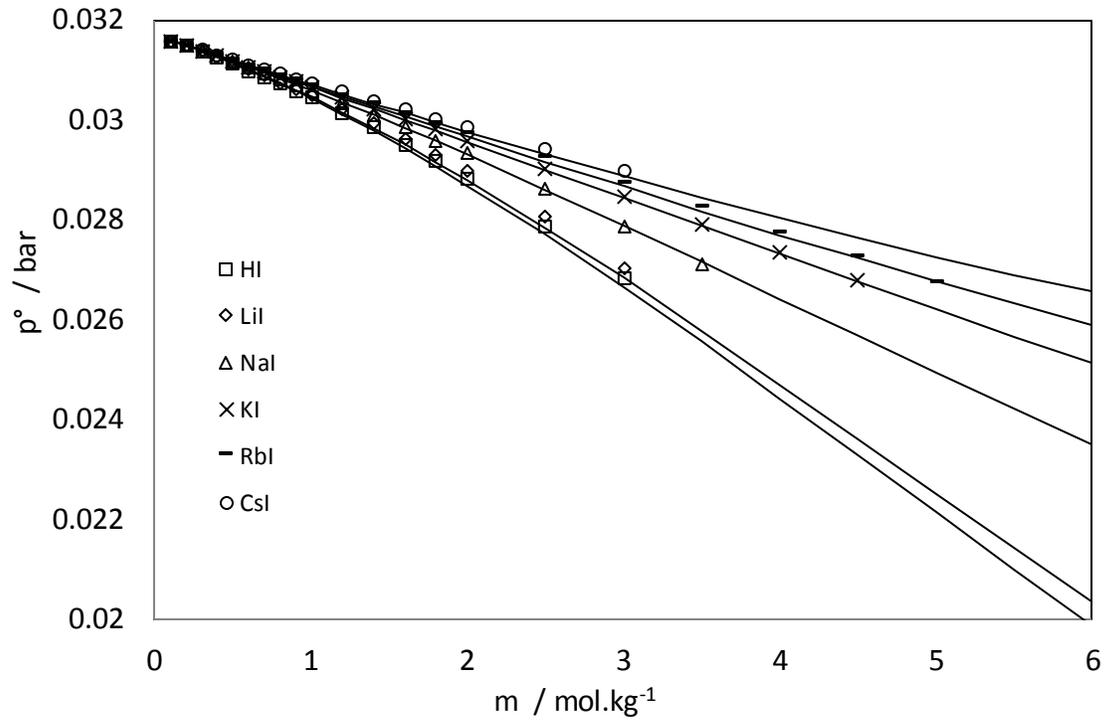


Figura B.32.- Presiones de vapor de disoluciones de sales de yoduros a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [10]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

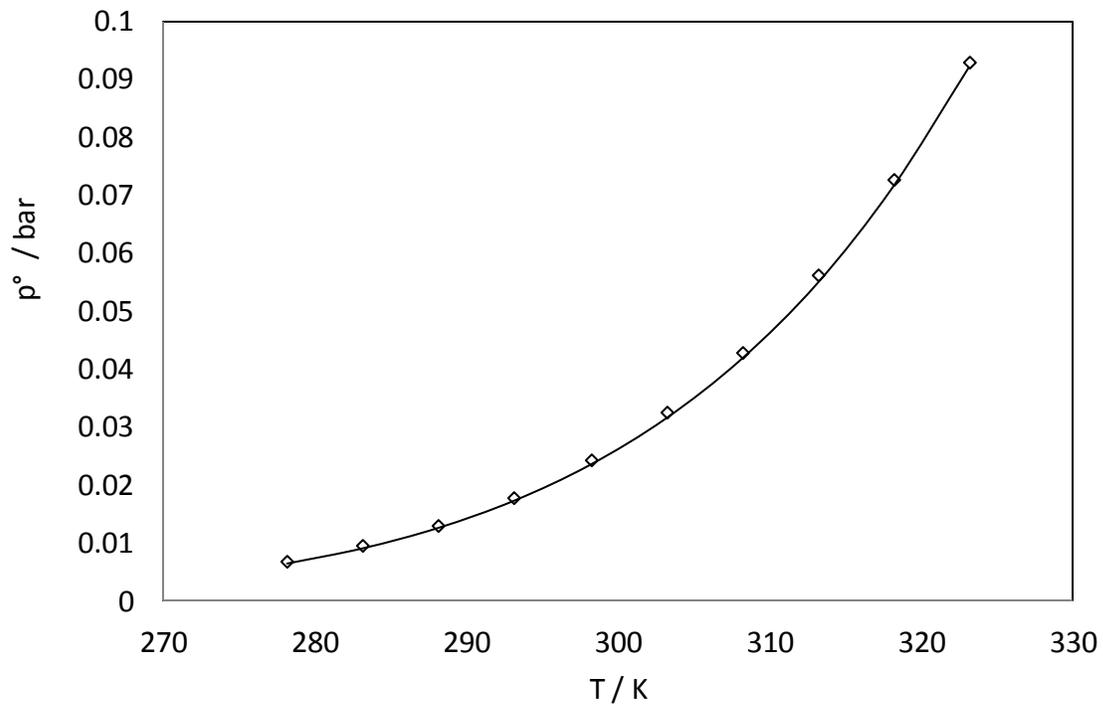


Figura B.33.- Diagrama PT de la disolución de NaCl al 10% para presiones de vapor. Símbolos: datos experimentales [14]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

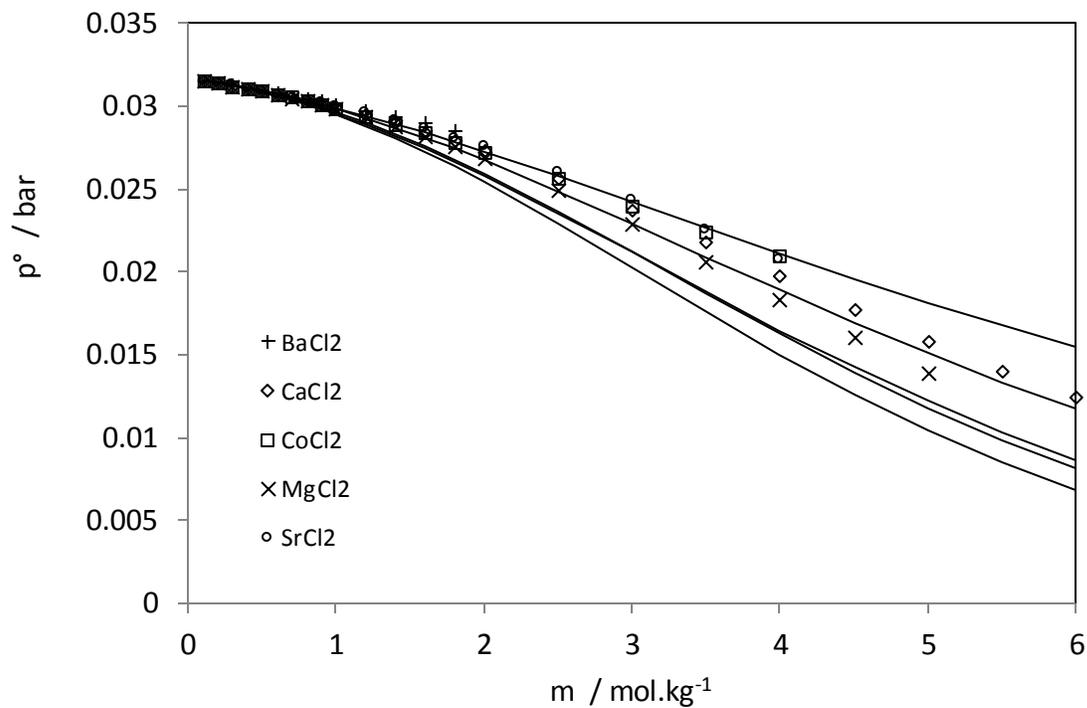


Figura B.34.- Presiones de vapor de sales de cloruros de cationes bivalentes a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [10]. Líneas continuas: ecuación eCTS.

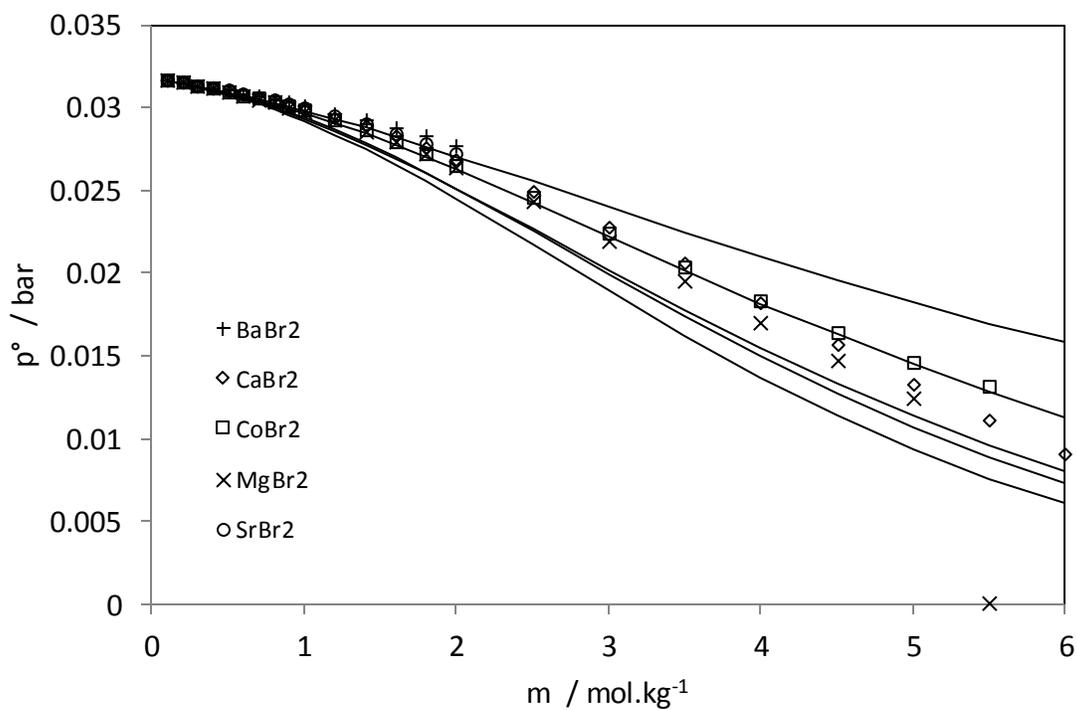
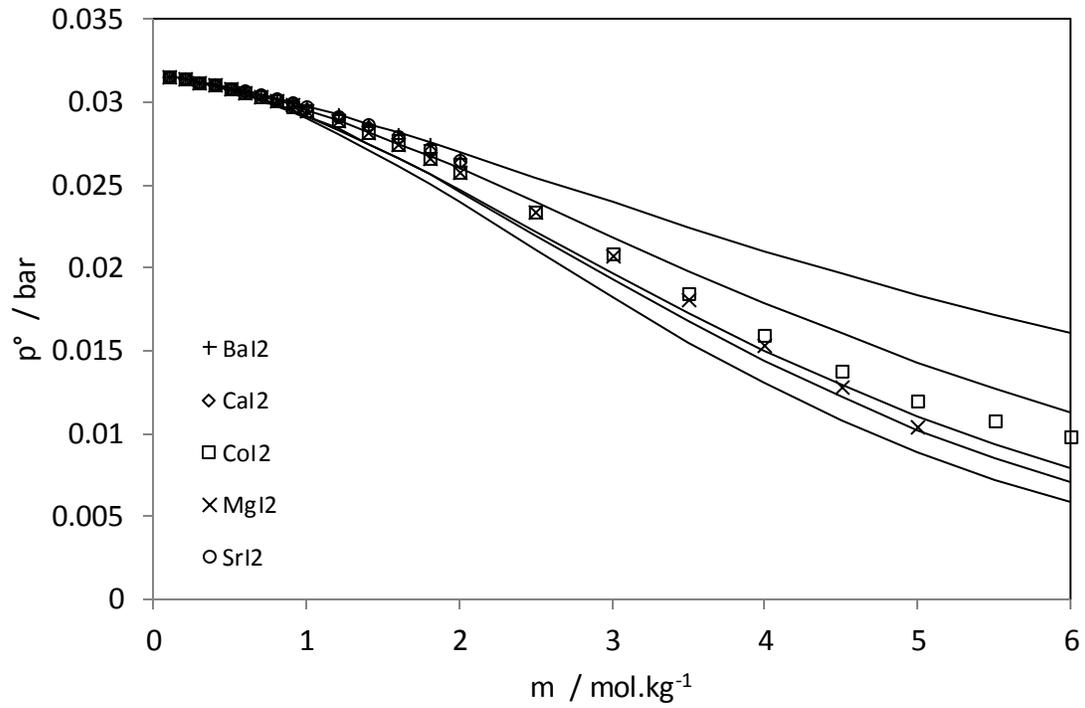


Figura B.35 - Presiones de vapor de sales de bromuros de cationes bivalentes a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [10]. Líneas continuas: ecuación eCTS.



**Figura B.36.- Presiones de vapor de sales de yoduros de cationes bivalentes a 298.15 K. Símbolos: datos experimentales [10]. Líneas continuas: ecuación eCTS.**

## Referencias

- [1] M. Medeiros, P. Téllez-Arredondo, "Cubic Two-State Equation of State for Associating Fluids", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, **2008**, pp. 5723–5733.
- [2] Soave, G., "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 27, **1972**, pp. 1197-1203..
- [3] C. A. Cerdeiriña, J. Troncoso, D. González-Salgado, G. García-Miaja, D. Bessiéres, M. Medeiros, L. Romani, M. Costas, "Heat capacity of associated systems. Experimental data and application of a two-state model to pure liquids and mixtures", *J. Phys. Chem. B* 111, **2007**, pp. 1119-1128.
- [4] R. Reynoso-Lopez, M. Medeiros, P. Téllez-Arredondo, "Modeling CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S solubilities in aqueous alkanolamine solutions via an extension of the Cubic-Two-State equation of state", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 344, **2013**, pp. 45–58.
- [5] Debye, P.; Hückel, "The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena", *E. Phys. Z.*, vol. 9, **1923**, pp. 185-206.
- [6] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Cryst.*, A32, **1976**, pp. 751-767.
- [7] R. Reynoso-Lopez, M. Medeiros, P. Téllez-Arredondo, "The Cubic-Two-State Equation of State: Cross-associating mixtures and Monte Carlo study of self-associating prototypes", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 297, **2010**, pp. 98–106.
- [8] Téllez Arredondo P., Tesis para obtener el grado de MI: "Equilibrio de fases en sistemas con asociaciones cruzadas a través de la ecuación de estado CTS", UNAM, **2008**.
- [9] Téllez Arredondo P., Tesis para obtener el grado de Doctor en ing.: "Modelación del sistema agua-alcanolamina-gas ácido usando una extensión de la ecuación de estado CTS", UNAM, **2013**.
- [10] R. A. Robinson, R. H. Stokes, "Electrolyte Solutions: Second Revised Edition (Dover Books on Chemistry)", segunda edición, **2002**.
- [11] Ivan D. Zaytsev, Georgiy G. Aseyev, "Properties of Aqueous Solutions of Electrolytes", **1992**, CPR Press, Inc.

- [12] Pannur Venkatesu, Ming-Jer Lee, Ho-mu Lin, "Densities of aqueous solutions containing model compounds of amino acids and ionic salts at  $T = 298.15\text{ K}$ ", *J. Chem. Thermodynamics*, vol. 39, **2007**, pp. 1206–1216.
- [13] Donald g. Archer, "Thermodynamic Properties of the  $\text{KCl}+\text{H}_2\text{O}$  System", *J. Phys. Chem. Ref. data*, vol. 28, No. 1, **1999**, pp. 1-16.
- [14] D. G. Archer, R. W. Carter, "Thermodynamic Properties of the  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  System. 4. Heat Capacities of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NaCl}(\text{aq})$  in Cold-Stable and Supercooled States", *J. Phys. Chem. B*, vol. 104 (35), **2000**, pp. 8563–8584.
- [15] Loehe, J. R.; Donohue, "Recent Advances in Modeling Thermodynamic Properties of Aqueous Strong Electrolyte Systems", *M. D. AIChE J.*, 43 (1), **1997**, pp.180-195.
- [16] Wu, J.; Prausnitz, "Osmotic pressures of aqueous bovine serum albumin solutions at high ionic strength", *J. M. Fluid Phase Equilib.*, vol. 155, **1999**, pp. 139-154.
- [17] J.M.G. Barthel, H. Krienke, W. Kunz, "Physical Chemistry of Electrolyte Solutions: Modern Aspects", 1ra edición, **1998**, Springer.
- [18] D. Y. Peng, D. B. Robinson, "A New Two-Constant Equation of State", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 15, **1976**, pp. 59-64.
- [19] Luca F. Cameretti, Gabriele Sadowski, "Modeling of aqueous electrolyte solutions with perturbed-chain statistical associated fluid theory", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, **2005**, pp. 3355-3362.
- [20] I. G. Economou, "Statistical associating fluid theory: a successful model for the calculation of thermodynamic and phase equilibrium properties of complex fluid mixtures", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, **2002**, pp. 953-962.
- [21] Jason A. Myers, Stanley I. Sandler, "An Equation of State for Electrolyte Solutions Covering Wide Ranges of Temperature, Pressure, and Composition", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, **2002**, pp. 3282-3297.
- [22] Chen, L. B. Evans, "A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems", *AIChE J.*, vol. 32, **1986**, pp. 444-454.
- [23] E. Bazúa Rueda, "Notas de equilibrio físico", primera edición, **1999**, UNAM.
- [24] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. Gomes de Azevedo, "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 3ra. Edición, **1998**, Prentice-Hall.

- [25] J. M. Smith, H. C. Van Ness, M. M. Abbottl, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 7th Edition, **2015**, Mcgraw-Hill.
- [26] J. D. van der Waals, "Over de Continuïteit van den Gas - en Vloeistofoestand", **1873**.
- [27] Levelt, J. "How Fluids Unmix. Discoveries", The School of Van der Waals and Kamerlingh Onnes. Amsterdam, Netherlands: KNAW, **2002**.
- [28] Joachim Gross, Gabriele Sadowski, "Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules", Ind. Eng. Chem. Res., vol. 40, **2001**, pp.1244-1260.
- [29] Samil Beret, J. M. Prausnitz., "Perturbed Hard-Chain Theory: An Equation of State for Fluids Containing Small or Large Molecules", AIChE Journal, vol. 21, Issue 6, **1975**, pp. 1123–1132.
- [30] M. D. Donohue, J. M. Prausnitz, "Perturbed hard chain theory for fluid mixtures: Thermodynamic properties for mixtures in natural gas and petroleum technology", vol. 24, Issue 5, **1978**, pp. 849–860.
- [31] Kontogeorgis, G. M.; Voutsas, E. C.; Yakoumis, I. V.; Tassios, D. P., "An Equation of State for Associating Fluids", Ind. Eng. Chem. Res., vol. 35, **1996**, pp. 4310-4318.
- [32] Cerdeiriña, C. A.; González-Salgado, D.; Romani, L.; Delgado, M. C.; Torres, L. A.; Costas, M., "Towards an Understanding of the Heat Capacity of Liquids. A Simple Two-State Model for Molecular Association". J. Chem. Phys, vol. 120, **2004**, pp. 6648-6659.
- [33] D. Zudkevitch, J. Joffe, "Correlation and prediction of vapor-liquid equilibria with the redlich-kwong equation of state", A. I. Ch., vol. 16, **1970**, pp. 112-119.
- [34] W.B. Floriano, M.A. Nascimento, "Dielectric Constant and Density of Water as a Function of Pressure at Constant Temperature", Braz. J. Phys., vol. 34, **2004**, pp. 38–41.
- [35] American Institute of Chemical Engineers, Desing Institute for Physical Propietes (DIPPR), **2007**.
- [36] I E Dzyaloshinskii, E M Lifshitz and Lev P Pitaevskii, "General Theory Of Van Der Waals' Forces", American Institute of Physics, Soviet Physics Uspekhi, vol. 4, Number 2, **1961**, pp. 381-422.
- [37] Fernando Sanford, "The Electrical Charges of Atoms and Ions", **1919**, Stanford University, California.

[38] Librería de ASPEN 8.4, Modelo: Electrolyte NRTL Gibbs Free Energy Model (GMXENRTL).

[39] Librería de ASPEN 8.4, Modelo: NRTL (Non-Random Two-Liquid).

[40] Nir Gavish, Keith Promislow, "Dependence of the dielectric constant of electrolyte solutions on ionic concentration", **2012**, Michigan state University, East Lansing, MI, USA.

