

EQUILIBRIO EN SISTEMAS NO IDEALES

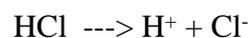
Modelos para Termodinámica y Equilibrio de Fases

Conceptos

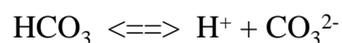
Electrolito: Especie atómica o molecular (gas, líquido o sólido),
soluble y reactivo en agua para dar algunos iones.

Ejemplo: $\text{CO}_{2(g)}$, $\text{NaCl}_{(s)}$, $\text{H}_2\text{SO}_{4(l)}$, $\text{CuSO}_{4(s)}$, etc.

Electrolito fuerte: completamente disociado en agua



Electrolito débil: parcialmente disociado en agua



Complejo, Par Iónico: Especie compuesta por cationes y
aniones(ligandos), Ejemplo, Par iónico: Fe^{3+} y SO_4^{2-}

Complejos: FeSO_4^+ , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq})$

- Solvente
- Soluto
- Concentración: molar, molal, normal, fracción (peso, volumen, molar), másica, etc.
- Propiedades Termodinámicas: H= entalpía, S= entropía, G=energía libre de Gibbs, Cp= capacidad calorífica, V = volumen, etc.
- Estado Estándar
- Estado de Referencia
- Estado Real: estado ideal + exceso (desviación)

Propiedad Molar Parcial: función termodinámica / mol de solución

$$\begin{aligned} \overline{P}_i &= \overline{P}_i^0 + \overline{P}_i^E \\ \text{propiedad} &= \text{ideal} + \text{exceso} \end{aligned}$$

Potencial Químico: $\mu_i = \overline{G}_i^E = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i \neq n_i} \quad (K \text{ Joule} / \text{mol})$

Actividad (a_i): medida del potencial químico en el estado real respecto del estado ideal.

$$\overline{G}_i^E = RT \ln(a_i)$$

Coefficiente de actividad (γ_i):

$$a_i = \gamma_i \cdot \frac{m_i}{m^\circ} \quad (m^\circ = 1 \text{ mol} / \text{kg } H_2O)$$

Potencial Químico de un Soluta:

$$\begin{aligned} \overline{G}_i &= \overline{G}_i^0 + RT \cdot \ln(a_i) \\ \text{propiedad} &= \text{ideal} + \text{exceso} \end{aligned}$$

Potencial Químico de una Solución: $\overline{G}_s = \sum_{i=1}^{Nsp} \overline{G}_i$

Presión Osmótica (Π):

$$\Pi = P_{solucion} - P^0_{solvente} = \phi \left(\frac{RT}{55.5084 \cdot V_w} \right) \sum_{i=1}^{Nsp} m_i$$

Coefficiente Osmótico (ϕ): $\phi = \frac{-55.5084 \cdot \ln(a_w)}{\sum_{i=1}^{Nsp} \nu_i m_i}$

Actividad del Agua (a_w): $a_w = P^v_{solucion} / P^v_{solvente}$

MODELO TERMODINÁMICO DE ESPECIACIÓN

- Especificar: Especies (mediciones y/o bases de datos)

Bases de Datos:

- NBS (Wagman *et al.*, 1982); Phreeq, Wateq4f, Minteq.
- Data0, (Wolery 1992, EQ3/6);
- Aspen Plus[®]; HSC Chemistry, (Roine 2002);
- NIST (Smith & Martell, 1998), Slop98, (Shock *et al.*, 1998);
- OLI-Software (2001); Sitios Web (Bale 2002)
- Handbooks (CRC, Termodinámica, Geoquímica)

- Seleccionar los componentes para describir el sistema
- Introducir las Relaciones de Equilibrio Químico y Correlaciones Semi-Empíricas para calcular los coeficientes de actividad.

- Plantear los Balances de Masa:

$$m_i = \left(\frac{K_i^o}{\gamma_i^{\nu_i}} \prod_{j=1}^{N_c} a_j^{\nu_j} \right)^{\frac{1}{\nu_i}}$$

$$TOT X_j = \sum_{i=1}^{N_s} \nu_i m_i$$

- Fuerza iónica:
$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{sp}} z_i^2 m_i$$
- Actividad:
$$a_i = \gamma_i m_i$$

Modelos de No-Idealidad

- Interacciones de largo-rango: Electrostática entre cationes y aniones
Soluciones diluidas. Teoría de Debye Hückel.
- Interacciones de corto-rango: Molecular entre iones e ion-molécula
Soluciones concentradas. Correlación Semi-Empírica

$$\log \gamma_i = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i B \sqrt{I}} + \sum_j^{N_{so}} D_{ij} \cdot m_j$$

Modelos de Actividad Iónica:

Debye Hückel, (1923), Davies, (1962);
Pitzer *et al.*, (1973-1995); Bromley-Zemaitis (1973-1995);
Helgeson *et al.* (1981-1998), Chen, *et al.*, (1982-1999), etc.

Resolución de Ecuaciones:

- Sistema algebraico altamente no-lineal.
- Programas Computacionales.
- Geochemical Softwares.

Cálculos:

- Diagramas de Estabilidad de Especies
- C, m vs. pH; Solubilidad vs. T^a; C vs. C, etc.

