

MODELOS PARA CALCULAR COEFICIENTES DE ACTIVIDAD DE IONES

Conceptos

- Fuerza iónica:
$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{sp}} z_i^2 m_i$$
 - Actividad:
$$a_i = \gamma_i m_i$$
 - Disociación de Electrólitos (sales):

$$X \rightleftharpoons \nu_+ X^+ + \nu_- X^- \quad (\nu = \nu_+ + \nu_-)$$
 - Actividad de la Sal:
$$a_{sal} = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}$$
 - Actividad iónica Media:
$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{1/\nu} = (a_{sal})^{1/\nu}$$
- $$a_+ = m_+ \gamma_+ \qquad a_- = m_- \gamma_-$$

reemplazando : $a_{\pm} = (m_+^{\nu} \gamma_+^{\nu+} m_-^{\nu-} \gamma_-^{\nu-})^{1/\nu}$

Definiendo $\gamma_{\pm}$ y $m_{\pm}$ como los promedios geométricos:

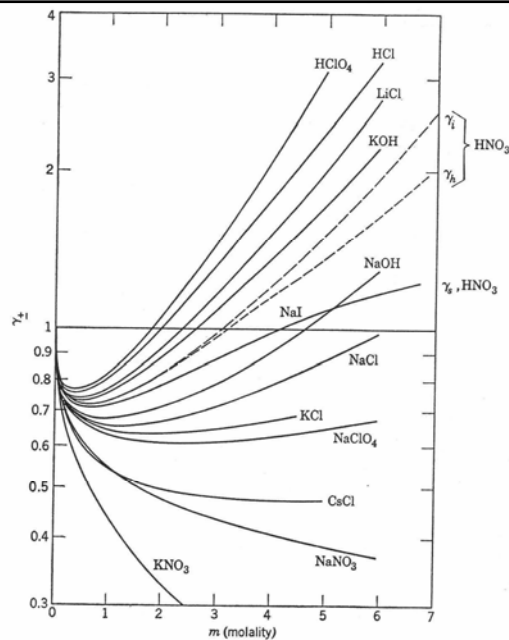
$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu+} \gamma_-^{\nu-})^{1/\nu} \quad m_{\pm} = (m_+^{\nu+} m_-^{\nu-})^{1/\nu}$$

se obtiene el coeficiente de **actividad iónica medio**:

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}}$$

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}} \quad \text{Donde} \quad m_+ = \nu_+ m$$

y $m_- = \nu_- m$



Activity coefficients of typical uni-univalent electrolytes at 25°C. γ_s is the stoichiometric activity coefficient of HNO_3 , γ_a and γ_c are the coefficients corrected by McKay for degree of dissociation of HNO_3 .

Modelos de Actividad Iónica:

- 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.

Modelos: 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.

Modelo General:

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

Modelo de Interacción Electroestática (Cation-Anion):

Ley Límite de Debye-Hückel: $\log \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}$

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

Ley Extendida de Debye-Hückel $\log \gamma_i = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \frac{a_i}{B\sqrt{I}}}$

Correlación de Davies: $\log \gamma_i = -A z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - b \cdot I \right)$
 $b = 0.2-0.3$

Modelo de Debye-Hückel Extendido:

$$\log \gamma_i = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \frac{a_i}{B} \sqrt{I}} + D \cdot I$$

Corelación de Bronsted-Guggenheim-Scatchard-Mayer:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{iD-H} + E_j B_{ij} [m_j] + E_j E_k D_{ijk} [m_j] [m_k] + \dots$$

γ_{iD-H} : correlación de Debye-Hückel.

B_{ij} : segundo coeficiente del virial (interacciones pares ionicos).

D_{ijk} : tercer coeficiente del virial (interacciones tripletes ionicos).

Modelo SIT (Specific Ion Interaction):

$$\log (\gamma_i) = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 1.5 \sqrt{I}} + \sum_k \epsilon(i, k) m_k$$

Modelo de Bromley y colaboradores:

$$\log \gamma_{\pm}^0 = -\frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{(0.06 + 0.6B) |z_+ z_-| I}{\left(1 + \frac{1.5}{|z_+ z_-|} I \right)^2} + BI + CI^2 + DI^3$$

Modelo de Pitzer y colaboradores:

$$\log \gamma_i = \left(\frac{z_i^2}{2} \right) f' + 2 \sum_j \lambda_{ij} m_j + \sum_{jk} \left(\left(\frac{z_i^2}{2} \right) \lambda'_{jk} + 3\mu_{ijk} \right) m_j m_k$$

$$f(I) = - \left(\frac{4A_\phi I}{b} \right) \ln(1 + b\sqrt{I})$$

$$B_{ca}(I) = \lambda_{ca}(I) + \left| \frac{z_a}{2z_c} \right| \lambda_{cc}(I) + \left| \frac{z_c}{2z_a} \right| \lambda_{aa}(I)$$

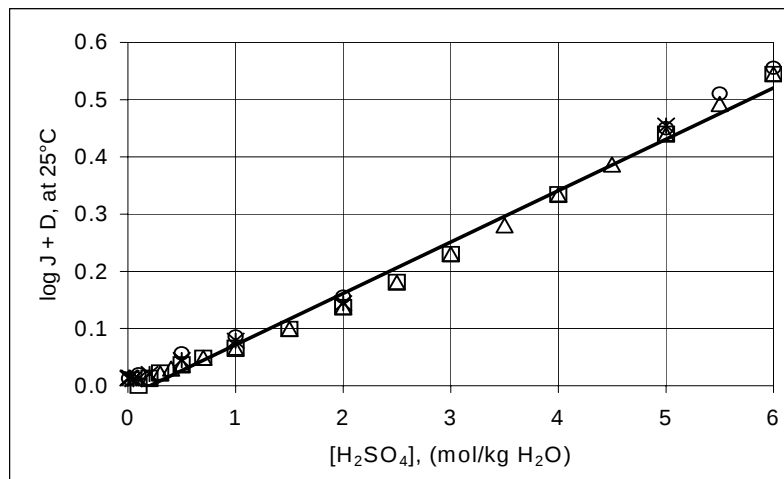
$$B_{ca}(I) = \beta^0 + \frac{2\beta^1}{\alpha^2 I} \left[1 - (1 + \alpha\sqrt{I}) \exp(-\alpha\sqrt{I}) \right]$$

Coefficientes de Actividad de Especies Neutras o Moleculares

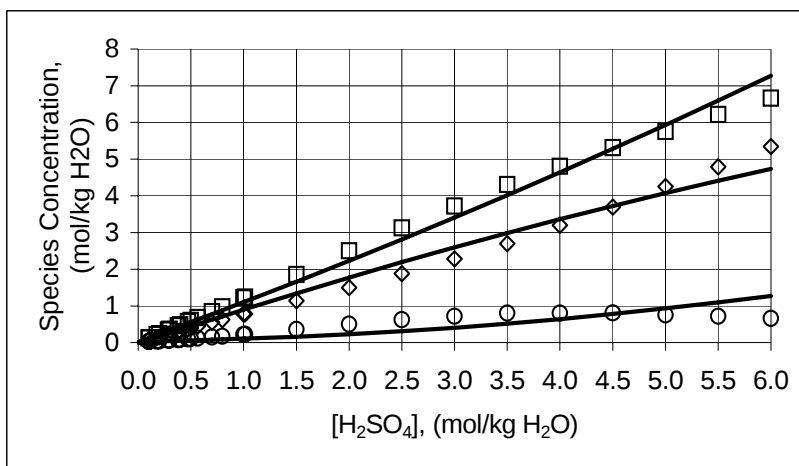
Ecuación empírica de Setchenow:

$$\log \gamma_i = k_i I$$

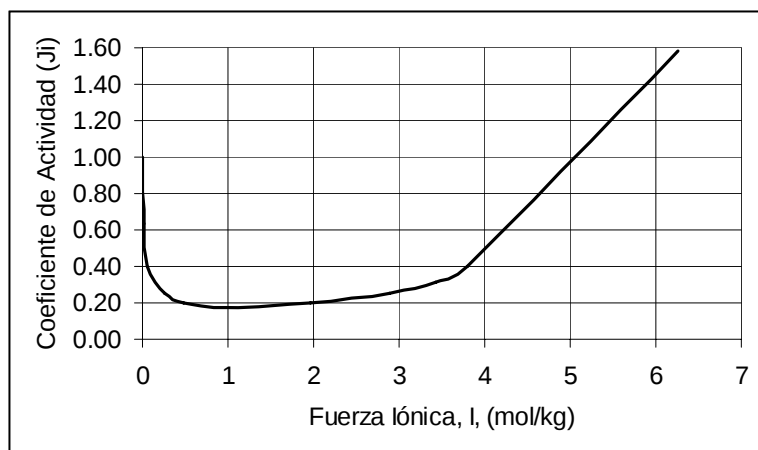
Aplicación y Rango de Validez de los Modelos

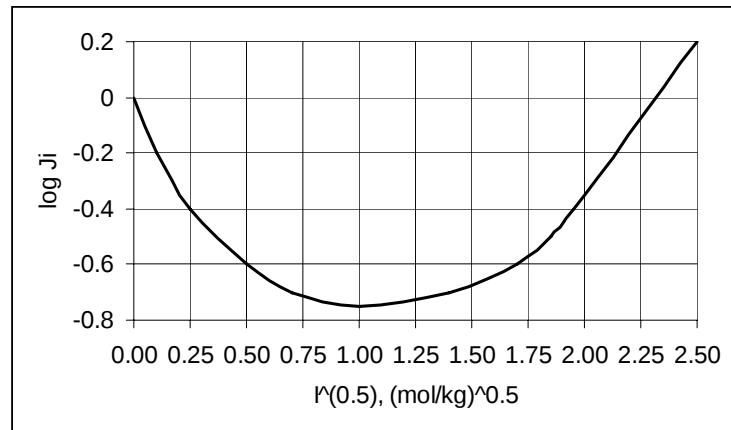


Coefficiente de actividad iónico medio a 25°C para el ácido sulfúrico: datos (Pitzer *et al.*, 1977, 1991), cálculos (modelo SIT)



Especiación del ácido sulfúrico a 25°C (□: H⁺, ◇: HSO₄⁻, ○: SO₄²⁻):
datos (Pitzer *et al.*, 1977, 1991), cálculos (modelo SIT)





→ DH-límite
 → DH
 → Davies
 → DH-extendido, SIT
 → Pitzer