

# APLICACIÓN DEL MODELO DE INTERACCIÓN IÓNICA DE PITZER A COEFICIENTES OSMÓTICOS DE SOLUCIONES DE KCl EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

Eliseo Amado G.<sup>1</sup>, Luis H. Blanco.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Pamplona. eamado@unipamplona.edu.co,

<sup>2</sup>Universidad Nacional de Colombia. lhblanco@ciencias.ciencias.unal.edu.co,

## ABSTRACT

Osmotic coefficients of KCl solutions have been determined by using a new isopiestic apparatus. The measurements were made at 283.15, 288.15, 293.15 and 298.15K. A modified equation of the Pitzer model is used to fit the data. .

## RESUMEN

Los coeficientes osmóticos de soluciones de KCl fueron determinadas mediante el uso de un nuevo aparato isopiástico. Las medidas fueron realizadas a 283.15, 288.15, 293.15 y 298.15 K. Una ecuación modificada del modelo de Pitzer es usada para modelar los datos.

## KEYWORDS

Osmotic coefficients, Isopiestic apparatus, Vapor-liquid equilibria, Pitzer model.

## 1. INTRODUCCION

Los coeficientes de actividad hace varias décadas que se utilizan para la representación de los potenciales químicos de los solutos en soluciones de electrolitos, y los coeficientes osmóticos representan el potencial químico del solvente. La importancia de estos coeficientes en la investigación radica en que las soluciones de electrólitos son de importancia

fundamental en los sistemas biológicos, geológicos e industriales, así como en el campo de la investigación básica.

El método isopiástico fue descrito por primera vez por Bousfield en 1917 [1]. El nombre se deriva del griego iso piexein que significa de igual comprensibilidad o igual presión. La característica fundamental del equilibrio termodinámico para sistemas en

equilibrio debido a la transferencia de solvente es la igualdad de la energía de Gibbs del solvente (potencial químico), y por tanto, la igualdad de las actividades del solvente de cada una de las soluciones.

Las mediciones isopiésticas tienen numerosas ventajas como son la posibilidad de trabajar con una solución con uno o varios electrolitos. Puede utilizarse con uno o más de un soluto e incluso con mezclas de solventes, y aunque la determinación final de los datos puede requerir de varios días o semanas, se pueden hacer numerosas mediciones en una misma determinación experimental. Esta técnica requiere que exista un buen control de temperatura garantizado por un termostato, que los materiales utilizados en la construcción de las celdas tengan una excelente conductividad térmica y resistencia a la corrosión y un excelente trabajo de pesada. Sin embargo, no es afectada notablemente por la desgasificación incompleta, es más se puede trabajar sin hacer vacío. Sin embargo, posiblemente una desventaja esta relacionada con los diseños instrumentales utilizados en el método isopiéstico, los cuales no facilitan la agitación de las soluciones.

Básicamente el método isopiéstico se basa en obtener el equilibrio termodinámico entre las disoluciones, una de referencia, de la cual se conoce perfectamente la actividad del solvente en función de la concentración a la temperatura de interés, y otra que es la solución que se investiga.

$$vm\phi = v_{ref}m_{ref}\phi_{ref} \quad (1)$$

Donde el coeficiente osmótico ( $\phi$ ) del solvente en la solución problema se relaciona con la molalidad ( $m$ ):

$$\phi = \frac{v_{ref}}{v} \frac{m_{ref}}{m} \phi_{ref} \quad (2)$$

La relación entre ( $m_{ref}/m$ ) es llamada relación isopiéstica.

El tratamiento teórico del comportamiento de las soluciones de electrólitos en términos de sus actividades o de sus coeficientes de actividad, se basa en la evaluación de las interacciones iónicas en la solución. Los tipos básicos de interacción en una solución electrolítica son las interacciones ion-ion y ion-solvente.

Los modelos derivados de la relación de Debye-Hückel se basan en la hipótesis según la cual el comportamiento no ideal de un electrólito en solución puede ser explicado en términos de una contribución electrostática de tipo coulombico de largo alcance muy importante en soluciones diluidas y una contribución no electrostática de corto alcance notable en soluciones concentradas. [2]

## 2. MARCO TEORICO

El modelo de Pitzer [3] o Teoría de interacción iónica es una profundización de la teoría de interacción específica propuesta por Bronsted [4], según el cual habrá interacción entre dos iones de signo opuesto y la interacción entre iones del mismo signo dependería exclusivamente de la carga eléctrica.

Aunque la anterior premisa es esencialmente correcta, no explica completamente los resultados experimentales. La base teórica del modelo de Pitzer propone que los iones del mismo signo tienden a permanecer alejados entre sí y por lo tanto, las fuerzas de corto alcance entre ellos tendrían muy pocas consecuencias. Al contrario, los iones de signo contrario se acercarían lo máximo posible y en consecuencia estarían afectados por las fuerzas de corto alcance. Además las características de estas fuerzas de corto alcance serían específicas para cada par de iones. Entre los resultados más importantes está el reconocer la dependencia de la fuerza iónica del efecto de las fuerzas de corto alcance en interacciones binarias.

La ecuación de Pitzer se basa en una analogía entre los gases imperfectos y las soluciones de electrolitos que había sido demostrada en 1945 por McMillan y Mayer [80]. Estos autores demostraron que la relación entre la presión osmótica de la solución y los potenciales medios de los solutos en el solvente era igual que la relación entre la presión de un gas y los potenciales entre las partículas. Aunque para calcular distintas propiedades a partir de la presión osmótica es necesario hacer algunas correcciones, no desaparece la semejanza entre las soluciones no ideales y los gases imperfectos en relación con los respectivos potenciales.

$$PV = RT + BP + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (1)$$

Donde el primer coeficiente viral

corresponde al gas perfecto. El segundo coeficiente, B, de acuerdo con la mecánica estadística corresponde a las fuerzas intermoleculares entre los pares de moléculas; el tercer coeficiente corresponde a la interacción entre tres moléculas, etc.

El modelo de Pitzer, como un modelo de interacción, a diferencia de los modelos de asociación, es aplicable con gran éxito a solutos disociados, y las propiedades de las soluciones están descritas en términos de interacción entre iones libres, pero además, este modelo también considera las interacciones entre pares de iones del mismo signo y entre tripletas de iones [5].

Si la fuerza intermolecular entre un par de moléculas depende solo de la distancia  $r$  y el potencial es  $u(r)$ , el segundo potencial o coeficiente está definido como:[6]

$$B = 2\pi N_0 \int_0^{\infty} [1 - \exp(-u/kT)] r^2 dr \quad (2)$$

Donde  $N_0$  es el número de Avogadro.

La ecuación de Pitzer tiene un parámetro electrostático ( $F$ ), que es básicamente una modificación de la ley extendida de Debye-Hückel. El segundo coeficiente viral ( $B$ ) corresponde a un coeficiente de interacción y su dependencia de la fuerza iónica ( $I$ ) se ha derivado con base en los siguientes argumentos:

- B tiene un valor finito para  $I=0$ .
- B varía de forma lineal con  $I$  a fuerzas

iónicas pequeñas.

- B es aproximadamente constante a fuerzas iónicas elevadas.

El modelo de interacción de Pitzer esta basado en la expresión de la energía libre de Gibbs de la solución de acuerdo con la ecuación de Debye-Hückel y una expansión virial de las molalidades de las especies disueltas, que pueden ser iónicas o neutras.

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{\alpha m^{1/2}}{1 + \beta m^{1/2}} + \sum_{i=1} B_i m^i \quad (3)$$

En la ecuación (3) el coeficiente de actividad esta dado como una sumatoria de una serie de potencias. La ecuación de Debye-Hückel es una función de fuerza iónica mientras que la ecuación de Gibbs-Duhem es una función de la molalidad. La ecuación de Pitzer se propone como una consecuencia debida a la teoría de Debye-Hückel que es sólo aplicable a muy bajas concentraciones, por tanto, se adicionan una serie de términos ad-hoc para tomar en cuenta las interacciones de corto alcance. Aunque Pitzer se basa en los parámetros teóricos aceptados por Debye-Hückel, su ecuación incluye términos de origen empírico. Es así como la representación general de la ecuación de Pitzer asume que la energía de exceso de Gibbs está dada:

$$\frac{G^E}{RTw_s} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \Lambda_{ijk} \quad (4)$$

La función f(I) depende de la fuerza iónica, la temperatura y las propiedades

del solvente. Este término representa las fuerzas de largo alcance e incluye la ley límite de Debye-Hückel.

El parámetro  $\lambda_{ij}(I)$  representa las interacciones de corto alcance entre dos partículas de soluto en el solvente; la dependencia de la fuerza iónica de este término permite la convergencia en la expansión virial.

El parámetro  $L \Lambda_{ij}(I)$  contiene las interacciones de tipo triple y son importantes sólo para altas concentraciones de soluto. A concentraciones aún mayores se requieren de más de cuatro parámetros. [7]

El modelo de Pitzer para las ecuaciones de los coeficientes osmótico y de actividad contiene los parámetros de interacción catión-anión (ca) que son funciones de la presión y la temperatura: [8]

$$\beta_{ca}^0, \beta_{ca}^1, \beta_{ca}^2, C_{ca}$$

Sin embargo, la ecuación la ecuación de Pitzer puede utilizarse con los cuatro parámetros para una concentración alta, o con dos y tres parámetros para concentración baja.

El tercer coeficiente virial ( $C_{MX}^{\gamma}$ ), incluye las interacciones entre iones del mismo signo, que se consideraban nulas en la teoría de interacción específica. Sin embargo, este término es despreciable y solo se tiene en cuenta para valores altos de fuerza iónica. La ecuación general de Pitzer modificada de acuerdo a Clegg y

Whitfield [7], para el coeficiente de actividad para un catión M y un anión X y del coeficiente osmótico es:

$$\ln \gamma_{\pm} = |z_+ z_-| F + m_c \left( \frac{2v_+ v_-}{v} \right) B_{cx}^{\gamma} + m_c^2 \left( \frac{2(v_+ v_-)^{3/2}}{v} \right) C_{cx}^{\gamma} \quad (5)$$

$$\ln(\gamma_x) = z_x^2 F + \sum_c m_c (2B_{cx} + ZC_{cx}^{\gamma}) \quad (6)$$

$$\ln(\gamma_m) = z_m^2 F + \sum_a m_a (2B_{am} + ZC_{am}^{\gamma}) \quad (7)$$

Donde:

$$F = -A_m \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + B_{ca} I^{1/2}} + \left( \frac{2}{B_{ca}} \right) \log_0 \left( 1 + B_{ca} I^{1/2} \right) \right] \quad (8)$$

$$B_m^{\gamma} = 2\beta^0 + \left( \frac{2\beta^1}{\alpha_1^2 I} \right) \left[ 1 - (1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{\alpha_1^2 I}{2}) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] + \left( \frac{2\beta^1}{\alpha_2^2 I} \right) \left[ 1 - (1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{\alpha_2^2 I}{2}) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \quad (9)$$

$$C_{ca}^{\gamma} = 3C_{ca}^{\phi} / 2 \quad (10)$$

Para el coeficiente osmótico:

$$\phi - 1 = (2 / \sum_i m_i) \left[ -A_{\phi} I^{3/2} / (1 + 1.2\sqrt{I}) + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca} + ZC_{ca}^{\phi}) \right] \quad (11)$$

Las ecuaciones además contienen los siguientes términos:

$$Z = \sum_i m_i |z_i|$$

$$B_{ca} = \beta_{ca}^0 + \beta_{ca}^1 g(\alpha_{ca} \sqrt{I})$$

$$B'_{ca} = \beta_{ca}^1 g(\alpha_{ca} \sqrt{I}) / I$$

(12-13)

El número de carga del ion es  $z_i$  y el número estequiométrico total es:

$$v = v_+ + v_- \quad (14)$$

Los valores empíricos calculados son para  $b = 1.2$  y para  $a = 2.0$ .

La función  $g(x)$  se calcula de acuerdo a las siguientes ecuaciones,

$$g(x) = 2[1 - (1 + x) \exp(-x)] / x^2$$

$$g'(x) = \exp(-x) - g(x)$$

(15-16)

## 2.1. CALCULO DEL PESO ESTADISTICO

El peso estadístico absoluto ( $w_c$ ) dado a un dato individual en el ajuste del modelo es igual a su peso relativo ( $w_r$ ) multiplicado por la diferencia entre el valor calculado y el valor experimental.

$$w_c = \left[ 10(1/N) \sum w_r (y - f)^2 \right]^{-1}$$

(17)

donde  $y$  y  $f$  son las cantidades observadas y esperadas respectivamente, y  $N$  es el número de datos en cada grupo de observaciones. A partir del valor de peso absoluto se calcula la desviación estándar equivalente del juego de datos. ( $s(f)$ ???)

### 3. METODOLOGIA

La celda múltiple isopiéstica se construyó a partir de un balón (3000 ml), el cual se cortó por la mitad para colocar un fondo cóncavo y las 12 terminales tipo "macho" para las cápsulas ubicadas en el borde inferior externo debidamente distribuidas. En la parte lateral superior se colocó una llave de paso para hacer vacío. Las cápsulas de vidrio que se utilizaron tenían un volumen de 25ml. Las uniones de todas las terminales se hicieron en vidrio esmerilado. El eje de la celda se reforzó en vidrio para que funcionara como soporte y unión al motor. ( Figura 1)

La celda se ubicó en un termostato de agua a  $25^{\circ}\text{C} \pm 0.001$  el cual a su vez se encuentra dentro de un refrigerador a  $15^{\circ}\text{C} \pm 1$ . La variación de la temperatura se controla con un Beckmann de 1 grado contra un termómetro en escala Fahrenheit y calibrado en el Nacional Institute of Standarts and Technoloy, dentro del termostato y con un termómetro digital en el refrigerador. La descripción del equipo y el procedimiento de calibración pueden ser consultados [8] Las variaciones de la temperatura fueran de  $\pm 0.001\text{C}$ .

La calibración de la celda isopiéstica múltiple se realizó con soluciones de NaCl-KCl en el rango de concentración de 0.1 m a 1.0 m. En cada serie de datos se utilizaron 6 soluciones de NaCl y 6 soluciones de KCl preparadas por pesada. El cálculo de la incertidumbre en la pesada para la molalidad de la solución se determina mediante:

$$\Delta m = \left| \frac{\partial m}{\partial W_{sto}} \right| \Delta W_{sto} + \left| \frac{\partial m}{\partial W_{ste}} \right| \Delta W_{ste} \quad (18)$$

La incertidumbre absoluta en la preparación de las soluciones se hace por pesada, varía entre 0.0005 a 0.0014. (Tabla 1 y 2). Los valores de coeficiente osmótico del NaCl o patrón primario de referencia, se obtienen mediante el software para la ecuación de correlación de D.Archer-Pitzer [9] suministrado por el autor a través del Departamento de Comercio Americano, National Institute of Standarts and Technology.



Figura 1. Celda Isopiéstica múltiple

Tabla 1. Molalidades isopiésticas, coeficientes osmóticos de las soluciones de NaCl –KCl e incertidumbre experimental obtenidas a 283.15K.

283.15K			
NaCl (m)	$\phi_s$	KCl (m)	$\phi$
0.09768±0.00008	0.9326±0.00008	0.09846±0.00007	0.9252±0.0002
0.18532±0.00008	0.9233±0.00008	0.18791±0.00008	0.9115±0.0002
0.26051±0.00009	0.9195±0.00009	0.26513±0.00007	0.9035±0.0002
0.33742±0.00008	0.9176±0.00008	0.34410±0.00007	0.9026±0.0002
0.47408±0.00001	0.9168±0.00001	0.48509±0.00009	0.8959±0.0001
0.56230±0.00009	0.9173±0.00009	0.57681±0.00001	0.8942±0.0001
0.69250±0.00009	0.9192±0.00009	0.71318±0.00008	0.8925±0.0002
0.77261±0.00007	0.9208±0.00007	0.79752±0.00008	0.8920±0.0002
0.89043±0.00008	0.9238±0.00008	0.92249±0.00009	0.8916±0.0002
0.94615±0.00009	0.9254±0.00009	0.98180±0.00008	0.8917±0.0002
1.10537±0.00009	0.9305±0.00009	1.15311±0.00007	0.8920±0.0002

Unidades: m (mol/kg)

Tiempo óptimo de equilibrio: 14 días.

Tabla 2. Molalidades isopiésticas, coeficientes osmóticos de las soluciones de NaCl –KCl e incertidumbre experimental obtenidas a 288.15K.

288.15K			
NaCl (m)	$\phi_p$	KCl (m)	$\phi$
0.09018±0.00008	0.9341±0.00008	0.09711±0.00007	0.8684±0.0002
0.17208±0.00006	0.9247±0.00006	0.17359±0.00006	0.9166±0.0001
0.25804±0.00005	0.9205±0.00005	0.26140±0.00005	0.9086±0.0001
0.34089±0.00006	0.9189±0.00006	0.34691±0.00005	0.9029±0.0001
0.41083±0.00005	0.9185±0.00005	0.41949±0.00006	0.8995±0.0001
0.49807±0.00008	0.9189±0.00008	0.51051±0.00006	0.8965±0.0002
0.56087±0.00009	0.9197±0.00009	0.57670±0.00007	0.8944±0.0002
0.63802±0.00007	0.9210±0.00007	0.65831±0.00007	0.8926±0.0002
0.71531±0.00005	0.9227±0.00005	0.74018±0.00008	0.8916±0.0001
0.83059±0.00006	0.9257±0.00006	0.86311±0.00009	0.8909±0.0002
0.88034±0.00008	0.9272±0.00008	0.91319±0.00006	0.8938±0.0002
0.96271±0.00006	0.9298±0.00006	1.00511±0.00007	0.8906±0.0001

Unidades: m (mol/kg)

Tiempo óptimo de equilibrio: 13 días.

Tabla 3. Molalidades isopiésticas, coeficientes osmóticos de las soluciones de NaCl –KCl e incertidumbre experimental obtenidas a 293.15K y 298.15K.

293.15K			
NaCl (m)	$\phi_r$	KCl (m)	$\phi$
0.10025±0.00008	0.9323±0.00008	0.10008±0.00008	0.9272±0.0002
0.21053±0.00007	0.9228±0.00007	0.21349±0.00007	0.9099±0.0002
0.29287±0.00008	0.9204±0.00008	0.29881±0.00008	0.9021±0.0002
0.38014±0.00008	0.9197±0.00008	0.38950±0.00008	0.8975±0.0002
0.49370±0.00009	0.9205±0.00009	0.50778±0.00008	0.8949±0.0002
0.56087±0.00008	0.9215±0.00008	0.57782±0.00008	0.8944±0.0002
0.68271±0.00007	0.9242±0.00007	0.70444±0.00007	0.8957±0.0001
0.77208±0.00009	0.9267±0.00009	0.79711±0.00008	0.8977±0.0002
0.86082±0.00008	0.9295±0.00008	0.88910±0.00009	0.9000±0.0002
0.94027±0.00007	0.9322±0.00007	0.97111±0.00007	0.9026±0.0001
1.02708±0.00008	0.9354±0.00008	1.06012±0.00008	0.9063±0.0002

Unidades: m (mol/kg)

Tiempo óptimo de equilibrio: 12 días

298.15K			
NaCl (m)	$\phi_r$	KCl (m)	$\phi$
0.10603±0.00008	0.9314±0.00008	0.10669±0.00008	0.9255±0.0002
0.18678±0.00007	0.9241±0.00007	0.18910±0.00007	0.9132±0.0001
0.29358±0.00008	0.9208±0.00008	0.29842±0.00007	0.9059±0.0002
0.39381±0.00008	0.9205±0.00008	0.40230±0.00008	0.9010±0.0002
0.48025±0.00009	0.9214±0.00009	0.49222±0.00009	0.8990±0.0002
0.66098±0.00008	0.9254±0.00008	0.68151±0.00008	0.8975±0.0002
0.75028±0.00007	0.9280±0.00007	0.77610±0.00008	0.8972±0.0002
0.84892±0.00009	0.9313±0.00009	0.88088±0.00008	0.8974±0.0002
0.93580±0.00008	0.9345±0.00008	0.97461±0.00009	0.8972±0.0002
1.10270±0.00008	0.9381±0.00008	1.15410±0.00009	0.8963±0.0002

Unidades: m (mol/kg)

Tiempo óptimo de equilibrio: 9 días.



Tabla 4. Cálculo de la diferencia porcentual de las actividades del solvente de las soluciones de NaCl y KCl a 283.15K y 288.15K

NaCl (m)	$\phi_r$	$a_r$	T		a	$(a_r - a_r)100\%$
			KCl	$\phi$		
0.09768	0.9326	0.996723	0.09846	0.9252	0.996723	-0.00004
0.18532	0.9233	0.993859	0.18791	0.9115	0.993848	0.0011
0.26051	0.9195	0.991404	0.26513	0.9035	0.991407	-0.0003
0.33742	0.9176	0.988906	0.34410	0.9026	0.988871	0.0034
0.47408	0.9168	0.984461	0.48509	0.8959	0.984463	-0.0002
0.56231	0.9173	0.981587	0.57681	0.8942	0.981587	-0.00008
0.69250	0.9192	0.977322	0.71318	0.8925	0.977326	-0.0004
0.77261	0.9208	0.974692	0.79752	0.8920	0.974694	-0.0002
0.89043	0.9238	0.970796	0.92249	0.8916	0.970799	-0.0003
0.94615	0.9254	0.968945	0.98180	0.8917	0.968948	-0.0003
1.10537	0.9305	0.963619	1.15311	0.8920	0.963618	0.0001

Unidades: m (mol/Kg)

288.15K

NaCl (m)	$\phi_r$	$a_r$	288.15K		a	$(a_r - a_r)100\%$
			KCl	$\phi$		
0.09018	0.9341	0.996969	0.09711	0.8684	0.996966	0.0003
0.17208	0.8247	0.994899	0.17359	0.9166	0.994883	0.0016
0.25804	0.9205	0.991478	0.26140	0.9086	0.991478	-0.0006
0.34089	0.9189	0.988777	0.34691	0.9029	0.988778	-0.0001
0.41083	0.9185	0.986495	0.41949	0.8995	0.986496	-0.0001
0.49807	0.9189	0.983644	0.51051	0.8965	0.983645	-0.0001
0.56087	0.9197	0.981585	0.57670	0.8944	0.981587	-0.0002
0.63802	0.9210	0.979050	0.65831	0.8926	0.979051	-0.0001
0.71531	0.9227	0.976499	0.74018	0.8916	0.976501	-0.0098
0.83059	0.9257	0.972677	0.86311	0.8909	0.972675	0.0002
0.88034	0.9272	0.971018	0.91319	0.8938	0.971019	-0.0001
0.96271	0.9298	0.968262	1.00511	0.8906	0.968262	0.00004

Unidades: m (mol/Kg)

Tabla 5. Cálculo de la diferencia porcentual de las actividades del solvente de las soluciones de NaCl y KCl a 293.15K y 298.15K

I						
NaCl	$\phi_r$	$a_r$	KCl	$\phi$	$a$	$(a_r-a)100\%$
(m)			(m)			
0.10025	0.9323	0.996638	0.10008	0.9272	0.996662	-0.002
0.21053	0.9228	0.993024	0.21349	0.9099	0.993025	-0.0001
0.29287	0.9204	0.990334	0.29881	0.9021	0.990335	-0.0001
0.38014	0.9197	0.987482	0.38950	0.8975	0.987483	-0.0001
0.49370	0.9205	0.983759	0.50778	0.8949	0.983759	-0.00007
0.56087	0.9215	0.981550	0.57782	0.8944	0.981552	-0.0002
0.68271	0.9242	0.977522	0.70444	0.8957	0.977523	-0.0001
0.77208	0.9267	0.974550	0.79711	0.8977	0.974547	0.0002
0.86082	0.9295	0.971582	0.89910	0.9001	0.971585	-0.0003
0.94027	0.9322	0.968911	0.97111	0.9026	0.968912	-0.0001
1.02708	0.9354	0.965976	1.06012	0.9063	0.965975	0.0001

Unidades: m (mol/Kg)

298.15K

NaCl	$\phi_r$	$a_r$	KCl	$\phi$	$a$	$(a_r-a)100\%$
(m)			(m)			
0.10603	0.9314	0.996448	0.10669	0.9255	0.996448	-0.00001
0.18678	0.9241	0.993800	0.18910	0.9132	0.993797	0.0003
0.29358	0.9208	0.990307	0.29842	0.9059	0.990307	-0.00002
0.39381	0.9205	0.987023	0.40230	0.9010	0.987024	-0.0001
0.48025	0.9214	0.984182	0.49222	0.8990	0.984183	-0.0001
0.66098	0.9254	0.978202	0.68151	0.8975	0.978203	-0.0001
0.75028	0.9280	0.975225	0.77610	0.8972	0.975223	0.0002
0.84892	0.9313	0.971916	0.88088	0.8974	0.971918	-0.0003
0.93581	0.9345	0.968982	0.97461	0.8972	0.968985	-0.0003
1.10270	0.9381	0.963414	1.15410	0.8963	0.963415	-0.0001

Unidades: m (mol/Kg)

#### 4. CALCULOS Y CONCLUSIONES

La incertidumbre absoluta en la preparación de las soluciones se hace por pesada, varía entre 0.0005 a 0.0014. (Tabla 1 y 2). Los valores de coeficiente osmótico del NaCl o patrón primario de referencia, se obtienen mediante el software para la ecuación de correlación de D.Archer-Pitzer [8] suministrado por el autor a través del Departamento de Comercio Americano, (NIST).

La solución de la ecuación 19, propuesta para obtener el coeficiente osmótico de la solución problema, se realiza a partir del dato de coeficiente osmótico de referencia y su respectiva molalidad experimental y la molalidad de la solución problema. En el procedimiento de calibración se tiene la molalidad experimental del NaCl, el coeficiente osmótico obtenido a partir de la ecuación de Pitzer, y la molalidad del KCl obtenida al final del tiempo de equilibrio.

$$m_r \phi_r = m_{MX} \phi \quad (19)$$

En las Tabla 1 y 2, se resumen los datos de molalidades isopiéticas de las soluciones de NaCl y de KCl, sus respectivos coeficientes osmóticos y la incertidumbre experimental para cada solución.

La incertidumbre absoluta en el coeficiente osmótico es:

$$\Delta \phi_i = (\Delta m_r + \Delta m_i) \quad (20)$$

Los datos correspondientes a las molalidades isopiéticas y los

coeficientes osmóticos y su incertidumbre se pueden consultar en las Tablas 1 a 4.

La incertidumbre absoluta para la molalidad de la solución de referencia tiene un valor que varía entre 0.00005 a 0.00008. Este valor se asignó a la incertidumbre en el coeficiente osmótico de referencia. El valor de la incertidumbre del coeficiente osmótico de la solución de KCl varía entre 0.0001 a 0.0002. El anterior comportamiento sugiere que la incertidumbre debida a la pesada de las soluciones de referencia y problema afecta el valor del coeficiente osmótico de la solución problema en la cuarta cifra decimal. El efecto de la temperatura la cual se mantuvo constante a la milésima de grado no afectó la determinación de los datos osmóticos, es decir, la metodología experimental de acuerdo con los datos, presenta una consistencia interna.

Para determinar si las soluciones han alcanzado el equilibrio a través de la fase gaseosa del solvente, se comparan los valores obtenidos de la actividad del solvente tanto de la solución de referencia como de la solución problema. Mediante la ecuación 21, se calcula la actividad del solvente a partir de los datos obtenidos de coeficiente osmóticos del solvente y de la molalidad final de la solución.

$$\ln a_{sol} = - \frac{\left( M_{sol} \sum_r \nu_r m_r \right) \phi}{1000} \quad (21)$$

A partir de las 10 soluciones de KCl se obtiene la actividad promedio del

solvente que se compara con la actividad promedio obtenida para las soluciones de NaCl. La diferencia entre las actividades del solvente en las soluciones de referencia y solución de KCl permite el cálculo del error relativo (Tabla 4-5).

$$Error_e = (a_r - a_x)100\% \quad (22)$$

Esta información permite evaluar si se ha alcanzado el equilibrio entre las soluciones. De acuerdo con los datos, la diferencia de las actividades tiene un valor máximo de 0.003% a 283.15K, de 0.061% a 288.15K, de 0.031% a 293.15K y de 0.00029% a 298.15K. Esto sugiere que como máximo el error relativo en la actividad esta en la cuarta cifra decimal en el caso de estos cuatro datos que representan el 9% de los datos de calibración. Por tanto, esta información constata que la determinación de los coeficientes osmóticos a las distintas temperaturas no afecta la calidad de la información obtenida. Por tanto, se puede concluir al respecto que el equipo y el procedimiento utilizado no presentó variaciones a las distintas temperaturas que eventualmente pudieran introducir nuevas fuentes de error. De otra parte, es importante observar que la mayor incertidumbre observada para las soluciones de menor concentración no afecta los datos de actividad del solvente. El segundo procedimiento para la evaluación de los datos de calibración consiste en la comparación de los coeficientes osmóticos y de los coeficientes de actividad de las soluciones de KCl contra datos de literatura [10-11]

En la tabla 6 se comparan los datos de los coeficientes osmóticos y de actividad

del KCl a 298.15K con los datos de Hamer y Wu (1972)[10], Robinson y Stokes (1965)[11] y Harned y Cook (1937). La última columna de coeficiente de actividad corresponde a datos obtenidos por Harned y Cook (1937) mediante celdas galvánicas y no relaciona los datos de coeficientes osmóticos. Los datos de coeficiente osmótico coinciden dentro del error experimental con los datos de literatura aunque existen algunas variaciones como es a 0.1m . Sin embargo, cuando se comparan los valores de coeficientes de actividad obtenidos contra los encontrados en literatura la coincidencia de los datos es notable.

Los datos a 293.15K se presentan en la tabla 7. Sin embargo, solo se compara los datos contra los de Harned y Cook (1937)[12], dado que no se hallaron otros datos en literatura. A 288.15K (Tabla 8) los datos obtenidos se comparan contra los datos respectivos de R.F. Platford [13] y Harned y Cook (1937). Finalmente, los datos a 283.15K se comparan contra los datos de Harned y Cook (1937). Sin embargo, sólo se puede comparar contra los datos extrapolados a algunas concentraciones. (Tabla 9)

Los datos de literatura utilizados para hacer la comparación son reportados a valores de concentración predeterminados. Igualmente, con los datos obtenidos en la calibración se realizan las respectivas extrapolaciones de los coeficientes osmóticos de las soluciones de KCl a tales concentraciones, se calcula el residuo en el ajuste para un peso estadístico (w) igual a 100%, para evaluar así la

Tabla 6. Valores comparados de los coeficientes osmóticos y de actividad para el KCl a 298.15K

$\phi$	residuo	$\gamma_{\pm}$	$\phi^1$	residuo	$\gamma_{\pm}$	$\phi^2$	residuo	$\gamma_{\pm}$	$\gamma_{\pm}^3$
0.246	0.0001	0.766	0.9266	0.0001	0.767	0.9266	-0.0001	0.767	0.769
0.9139	-0.0003	0.715	0.9132	0.0002	0.716	0.9130	0.0002	0.716	0.719
0.9054	0.0001	0.684	0.9065	-0.0002	0.685	0.9063	-0.0002	0.685	0.688
0.9010	0.0003	0.662	0.9025	-0.0005	0.664	0.9017	0.0000	0.663	
0.8991	0.0003	0.646	0.8986	0.0008	0.648	0.8989	0.0002	0.647	0.651
0.8978	-0.0001	0.633	0.8976	0.0003	0.635	0.8976	0.0000	0.634	
0.8975	-0.0002	0.623	0.8979	-0.0005	0.624	0.8970	-0.0001	0.624	0.628
0.8973	0.0002	0.615	0.8976	-0.0002	0.616	0.8970	-0.0002	0.615	
0.8973	0.0008	0.608	0.8981	0.0001	0.609	0.8971	0.0000	0.608	

Unidades: m/(mol.kg<sup>-1</sup>)

1. Hamer, W.J., and Wu, J.C., 1972.
2. Robinson, R.A., and Stokes, R.H., 1965.
3. Harned, H.S., and Cook, M.A., 1937.

Tabla 7. Valores comparados de coeficientes de actividad y osmóticos de soluciones de KCl a 293.15K

KCl (m)	$\phi$	residuo	$\gamma_{\pm}$	$\gamma_{\pm}^1$
0.1	0.9274	0.0009	0.768	0.770
0.2	0.9115	-0.0000	0.716	0.718
0.3	0.9024	0.0006	0.684	0.688
0.4	0.8972	0.0007	0.660	
0.5	0.8951	0.0000	0.644	0.651
0.6	0.8948	-0.0005	0.631	
0.7	0.8957	-0.0005	0.622	0.627
0.8	0.8977	0.0000	0.614	
0.9	0.9011	0.0004	0.609	
1.0	0.9066	-0.0000	0.606	0.604

Unidades: m(mol.kg<sup>-1</sup>)

Harned, H.S., and Cook, M.A., 1937.

Tabla 8. Valores comparados de coeficientes de actividad y osmóticos de soluciones de KCl a 288.15K

KCl	$\phi$	residuo	$\gamma_{\pm}$	$\phi^1$	residuo	$\gamma_{\pm}$	$\gamma_{\pm}^2$
0.1	0.9270	0.0007	0.772	0.9270	0.0008	0.772	0.769
0.2	0.9139	-0.0003	0.719	0.9140	-0.0003	0.720	0.719
0.3	0.9058	-0.0002	0.688	0.9060	-0.0002	0.689	0.687
0.4	0.9005	-0.0002	0.666	0.9010	-0.0004	0.667	
0.5	0.8968	-0.0001	0.648	0.8970	-0.0001	0.647	0.650
0.6	0.8940	0.0001	0.635	0.8940	0.0002	0.635	
0.7	0.8921	0.0002	0.623	0.8920	0.0004	0.624	0.624
0.8	0.8912	0.0001	0.614	0.8910	0.0002	0.614	
0.9	0.8910	-0.0001	0.605	0.8910	-0.0003	0.606	

Unidades: m(mol.kg<sup>-1</sup>)

1. Platford, R.F. 1973.

Harned, H.S., and Cook, M.A., 1937.

Tabla 9. Valores comparados de coeficientes de actividad y osmóticos de soluciones acuosas de KCl a 283.15K

KCl (m)	$\phi$	residuo	$\gamma_{\pm}$	$\gamma_{\pm}^1$
0.1	0.9296	0.0020	0.769	0.769
0.2	0.9131	-0.0005	0.718	0.718
0.3	0.9038	0.0012	0.686	0.687
0.4	0.8985	0.0006	0.663	
0.5	0.8955	0.0001	0.646	0.648
0.6	0.8938	-0.0005	0.632	
0.7	0.8928	0.0005	0.621	0.623
0.8	0.8922	0.0002	0.612	
0.9	0.8920	0.0001	0.604	
1.0	0.8919	-0.0003	0.597	0.598

1

Tabla 10. Valores calculados para los coeficientes de la ecuación de Pitzer en las soluciones de KCl a 298.15 K, 293.15K, 288.15K y 283.15K.

Parámetro	Valor	Desviación estándar	Coefficiente de variación
$\beta_0$	5,989e-2	6,682e-3	1,116e+1
$\beta_1$	1,787e-1	1,829e-2	1,023e+1
$\gamma$	-9,4020e-3	4,284e-3	4,557e+
293.15 K			
Parámetro	Valor	Desviación estándar	Coefficiente de variación
$\beta_0$	1,454e-3	9,690e-3	6,667e+2
$\beta_1$	2,677e-1	2,577e-2	9,628e+0
$\gamma$	4,278e-2	6,479e-3	1,514e+1
288.15 K			
Parámetro	Valor	Desviación estándar	Coefficiente de variación
$\beta_0$	5,597e-2	7,884e-3	1,408e+1
$\beta_1$	1,308e-1	2,152e-2	1,645e+1
$\gamma$	-8,2980e-3	5,073e-3	6,114e+1
283.15 K			
Parámetro	Valor	Desviación estándar	Coefficiente de variación
$\beta_0$	3,312e-1	1,916e-1	5,785e+1
$\beta_1$	-0,6062	4,952e-1	8,169e+1
$\gamma$	-0,1890	1,333e-1	7,055e+1

autoconsistencia de todos los datos. Este peso estadístico se utilizó en el ajuste del modelo de Pitzer. Es decir, dentro del proceso de modelación de los datos, se comparan los resultados experimentales con los calculados a partir del modelo. Los datos son evaluados con el valor de peso estadístico de uno. El residuo se calculó por la diferencia entre el valor experimental y el valor calculado por el modelo.

$$Residuo = \phi_{exp} - \phi_{cal} \quad (23)$$

Los valores de los residuos obtenidos para los coeficientes osmóticos a 298.15K de las distintas fuentes se presentan en la Tabla 4. Los valores obtenidos se encuentran entre -0.0003 a 0.0008, es decir, la incertidumbre en el ajuste del modelo se ubica en la cuarta cifra decimal por debajo de la incertidumbre experimental. En el caso de los datos de Hamer y Wu, los residuos se ubican entre -0.0005 a 0.0008 y para Robinson y Stokes, los residuos varían entre -0.0002 a 0.0002.

En la tabla 7 se encuentran los datos de residuos obtenidos a 293.15K, los cuales varían entre -0.0005 a 0.0009. A 288.15K los residuos se encuentran entre -0.0003 a 0.0002 mientras que los datos de Platford varían entre -0.0003 a 0.0008. (ver Tabla 8). Finalmente, los datos a 283.15K presentan un residuo para el coeficiente osmótico que varía entre -

0.0005 a 0.0002. (ver Tabla 9)

De acuerdo, con el análisis de la incertidumbre en el coeficiente osmótico de las soluciones de KCl, del error relativo en la actividad del solvente al comparar las soluciones de NaCl y KCl a las cuatro temperaturas se puede concluir que el procedimiento de calibración realizado es consistente.

Finalmente, la necesidad de comparación de los resultados con los obtenidos por distintos autores, se realizó mediante el ajuste al modelo de Pitzer para las cuatro temperaturas y el respectivo cálculo del residuo. Los coeficientes de la ecuación de Pitzer para el cálculo de los coeficientes de actividad y osmótico para cualquier molalidad en algunas de las temperaturas estudiadas se presentan en la tabla 10.

Los resultados obtenidos permiten concluir que la celda isopiética múltiple es un equipo apropiado para obtener datos de actividades de solvente a distintas temperaturas.

#### AGRADECIMIENTOS

El primer autor agradece a Colciencias por la financiación, al Dr. D.Archerd (NIST) por su valiosa colaboración y al Dr. Simon Clegg, Anglia University, UK.

**REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS**

1. J.E. Desnoyers, C. Jolicouer. Hydration effects and Thermodynamics Properties of ions. Plenum Press, New York, 1969.
2. K.S. Pitzer. J.Phys.Chem., 77(2):268 (1973).
3. J. N. Brönsted. J. Am.Chem.Soc., 44,877 (1922)
4. W.G. MacMillan, J.E. Mayer. J.Chem.Phys., 13,276 (1945).
5. S.L.Clegg, M.Whitfield. (Capítulo 6). Citado en Activity coefficients in Electrolyte Solutions.(2th edition). CRC Press, Boca Ratón. (1991).
6. K. Pitzer. (Capítulo 3). Activity coefficients in Electrolyte Solutions.(2th edition). CRC Press, Boca Ratón. (1991).
7. S.L.Clegg, M.Whitfield.J.Chem.Soc.Faraday Trans., 90(13):1875 (1994). 1.987.
8. E.Amado, L.H. Blanco. Fluid Phase Equilibria. (2004). In press.
9. G. Archer. J.Phys.Chem.Ref. Data, 21:793(1992)
- 10.. Hamer, J.C. Wu. J.Phys.Chem.Ref.Data., 1(4): 1047 (1972)
11. Robinson , R.H. Stokes. Electrolyte Solutions. (2 edition) London, Butterworths (1959).
12. H.S. Harned, M.A. Cook. J.Am.Chem.Soc., 59:1290 (1937).
13. R.F. Platford. En Activity coefficients in Electrolyte Solutions. (2 edition). London, CRC Press. (1991)