

DESARROLLO DE UN PROGRAMA DE CÓMPUTO PARA LA DETERMINACIÓN DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

Mayra Berenice Corona Bautista (1), Mario Ávila Rodríguez (2)

1 Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato | Dirección de correo electrónico: maybefate28@hotmail.com

2 Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato | Dirección de correo electrónico: avilam@ugto.mx

Resumen

Una disolución no ideal se define como aquella que no tiene el comportamiento de un disolvente puro o bien de una disolución infinitamente diluida (soluciones ideales). Los potenciales químicos en sistemas no ideales normalmente son expresados en término de actividades o de coeficientes de actividad. El conocimiento de estas propiedades son muy importantes en sistemas en donde se tienen concentraciones elevadas de electrolitos. Existen diversas metodologías para el cálculo de coeficientes de actividad, tanto teóricas como experimentales. En este proyecto de Verano de la Investigación Científica se presenta el desarrollo de un programa de cómputo para el cálculo de coeficientes de actividad. El programa está conformado por: 1) creación de base de datos; 2) cálculo de la densidad; 3) conversión de unidades; 4) cálculo de los coeficientes de actividad de un electrolito, así como de la actividad del agua y del coeficiente osmótico. La base de datos cuenta con 22 compuestos. El lenguaje de programación utilizado es la plataforma de PYTHON. El programa se ha comprobado con datos experimentales fuera de la base de datos y se determinó que está bien estructurado y es confiable para la obtención de coeficientes de actividad de electrolitos.

Abstract

A non-ideal solution is defined as one that does not have the behavior of a pure solvent or good infinitely dilute solution (ideal solutions). Potential chemicals in non-ideal systems are normally expressed in term of activities or activity coefficients. Knowledge of these properties are very important in systems where you have high concentrations of electrolytes. There are various methodologies for the calculation of coefficients of activity, both theoretical and experimental. In this summer of the scientific research project is the development of a computer program for calculation of activity coefficients. The program is formed by: 1) creation of data base; (2) calculation of the density; 3) conversion of units; (4) calculation of coefficients of activity of an electrolyte, as well as the activity of water and osmotic coefficient. The database has 22 compounds. The programming language used is the PYTHON platform. The program found with experimental data out of the database and that it is well structured and is reliable for the obtaining of electrolyte activity coefficients were determined.

Palabras Clave

Coeficientes de actividad; Electrolitos; Programa de cómputo.

INTRODUCCIÓN

Teorías sobre los coeficientes de actividad

Conceptos básicos

- *Potencial químico*

Los potenciales químicos determinan el equilibrio químico y el equilibrio de fases. Más aún, a partir de ellos se pueden calcular las demás propiedades molares parciales y propiedades termodinámicas de la disolución, si se conocen los potenciales químicos en función de la temperatura, presión y la composición. Para una disolución ideal (id) o diluida ideal se tiene que:

$$\mu_i^{id} = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \quad (1.1)$$

donde μ_i^{id} es el potencial químico del componente i en la disolución ideal, μ_i° es el potencial químico en el estado estándar, R la constante de los gases, T es la temperatura y x_i es la fracción molar

- *Disolución no ideal*

Se define como aquella que no es ni ideal ni diluida ideal. Los potenciales químicos en sistemas no ideales normalmente son expresados en término de actividades y coeficientes de actividad, que a continuación se definen.

- *Actividad y coeficiente de actividad*

Definimos la actividad a_i de la sustancia i en cualquier disolución (ideal o no) por

$$a_i \equiv \exp[(\mu_i - \mu_i^\circ)/RT] \quad (1.2)$$

donde por cada componente i de una disolución no ideal, elegimos un estado normal, y representamos el potencial químico de estado normal de i por μ_i° .

Tomando logaritmos en (1.2), obtenemos

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (1.3)$$

Por lo tanto, la actividad a_i reemplaza a la fracción molar x_i en la expresión de μ_i para una disolución no ideal. De (1.1) y (1.3), vemos que $a_i = x_i$ en una disolución ideal o diluida ideal. Cuando el componente i de la disolución se encuentra en su estado normal, μ_i es igual a μ_i° y, por (1.2) su actividad a_i es igual a 1.

La diferencia entre el potencial químico de una disolución real μ_i en (1.3) y el que corresponde a una disolución ideal μ_i^{id} en (1.1) es

$$\mu_i - \mu_i^{id} = RT \ln a_i - RT \ln x_i = RT \ln a_i/x_i$$

El cociente a_i/x_i es por tanto una medida de la discrepancia con respecto al comportamiento ideal. Por tanto, definimos el coeficiente de actividad γ_i del componente i como $\gamma_i \equiv a_i/x_i$, de tal forma que

$$a_i = \gamma_i x_i \text{ cualquier disolución} \quad (1.4)$$

El coeficiente de actividad γ_i mide el grado de divergencia del comportamiento de la sustancia i con respecto al comportamiento ideal o diluido ideal. De (1.3) y (1.4), los potenciales químicos en disoluciones no ideales de electrolitos son

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i \quad (1.5)$$

Determinación de actividades y coeficientes de actividad

- *Disoluciones de electrolitos*

Un electrólito es una sustancia que produce iones en disolución, lo cual se pone de manifiesto por el hecho de que la disolución presenta una conductividad eléctrica. Para un disolvente dado, un electrólito se clasifica en fuerte o débil, según que la disolución a concentraciones moderadas sea un buen o un mal conductor de la electricidad.

- *Potenciales químicos en disoluciones de electrolitos molar*

El potencial químico del disolvente puede escribirse como $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$, donde se usa la escala de fracciones molares.

- **Coefficiente osmótico práctico**

Aunque el potencial químico del disolvente μ_A puede expresarse en la escala de fracciones molares, al trabajar con disoluciones de electrolitos normalmente se expresa μ_A en términos del coeficiente osmótico práctico ϕ del disolvente, para un electrolito fuerte se tiene que

$$\phi \equiv \frac{\ln a_A}{M_A \nu m_i} \equiv \frac{\mu_A^\dagger - \mu_A}{RT M_A \nu m_i}$$

donde $\nu = \nu_+ + \nu_-$, m_i es la molalidad estequiométrica del electrolito ($m_i \equiv n_i/w_A$, donde w_A es la masa de disolvente) y M_A es la masa molar del disolvente.

Teoría de Debye-Hückel

En 1923, Debye y Hückel utilizaron un modelo muy simplificado de una disolución de electrolitos y la mecánica estadística para reducir expresiones teóricas para los coeficientes de actividad iónicos en la escala de molalidades. En su modelo, los iones se consideran como esferas rígidas de diámetro a cargadas uniformemente. La diferencia de tamaño entre los iones positivos y negativos se desprecia, y a se interpreta como el diámetro iónico medio. Este tratamiento supone que la disolución es muy diluida. [1]

Interpolación

El objetivo de la interpolación es hallar una función "sencilla" que pueda usarse para encontrar puntos intermedios en el intervalo de (x_0, y_0) a (x_n, y_n) .

Método Spline

Se trata de una interpolación a trozos (splines), pero escogiendo el polinomio en el intervalo entre cada par de nodos para que la función de interpolación global sea regular entre nodos. El procedimiento más sencillo y más usado es la interpolación con trazadores cúbicos donde la función entre cada par de nodos se aproxima por una función cúbica. Para el intervalo j -ésimo, entre (x_j, y_j) y (x_{j+1}, y_{j+1}) , la función cúbica $f_j(x)$ puede expresarse como

$$f_j(x) = a_j + b_j(x - x_j) + c_j(x - x_j)^2 + d_j(x - x_j)^3 \quad [2]$$

Densidad de una disolución binaria.

Para el cálculo de la densidad en la disolución binaria como función de su temperatura y concentración se emplearon las ecuaciones de Novotný, O. Söhnel, J.:

$$\rho = \rho_w + Ac + Bct + Cct^2 + Dc^{3/2} + Ec^{3/2}t + Fc^{3/2}t^2$$

donde $\rho_w = 999.65 + 2.0438 * 10^{-1}t - 6.174 * 10^{-2}t^{3/2}$ es la densidad del agua, A,B,C,D,E,F, son constantes ajustables, c corresponde a la concentración molar del soluto y t corresponde a la temperatura en °C. La densidad de la disolución tiene unidades en $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$. [3]

Programación

Python

Python es un lenguaje de programación que nos permiten trabajar de forma rápida y efectiva, es un lenguaje multiplataforma y de licencia gratuita. En Python se puede programar en C y C++. Para mayor información visite el sitio oficial de Python (<https://www.python.org/>).

La información citada anteriormente es la base para nuestro trabajo, a partir de ella se generará un programa que nos permita conocer coeficientes de actividad molal, coeficiente osmótico, densidad de la disolución, molalidad y actividad del agua a partir de la concentración molar, en el caso de que no se encuentre la información en la base de datos, el programa interpolará la información existente para generar la información que se requiere conocer.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó el lenguaje de programación python en su última versión (3.4.3) para generar el programa de interés. Para la interpolación se empleó el método spline cubico que nos permite calcular valores que no se encuentran en la base de datos. Para el cálculo de la densidad al ser función de la concentración y temperatura se emplearon las ecuaciones de Novotný, O. Söhnel, J

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El programa cuenta con una base de datos de 22 compuestos, la cual puede incrementarse en cualquier momento. En la Tabla 1 se muestra la lista de subprogramas que se pueden utilizar. En la tabla 2 se muestra la lista de compuestos, intervalo de concentración molal y su respectiva referencia.

A partir de datos experimentales para concentraciones que no se encuentran en la base de datos fue posible comprobar la confiabilidad del programa y por lo tanto es posible confiar en los resultados del mismo.

CONCLUSIONES

Fue posible crear el programa para el cálculo de coeficientes de actividad, así como las demás propiedades citadas arriba a partir de la concentración molar.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia que me ha brindado el apoyo necesario, al Dr. Mario Ávila por permitirme ser parte del proyecto y a mis compañeros del laboratorio por su amistad durante la estancia del verano.

REFERENCIAS

- [1] Levine, Ira N. (2004). FISCOQUÍMICA (5ta. ed.) España: Madrid: McGRAW-HILL.
 [2] Steiner, Erich. (2003). Matemáticas para las ciencias aplicadas. (1ra. ed.) España: Barcelona: EDITORIAL REVERTÉ.
 [3] Novotný, O. Söhnel, J. Chem. Eng. Data, 33, 49-55, (1988).

Tabla 1: Lista de programas

Programa	Descripción
1. Crear_base_de_datos_01.py	Nos generar los archivos que contendrán la información necesaria.
2. insertar_datos_01.py	Nos permite ingresar los datos.
3. Seleccionar_datos_01.py	Nos permite leer la información en cada archivo.
4. Seleccionar_datos_lista.py	Contiene los archivos existentes en la base de datos, incluye compuesto, intervalo de concentraciones molales y la referencia de donde se obtuvieron dichos datos.
5. Seleccionar_datos_constantes_NyS.py	Contiene el valor de las constantes de Novotný, O. Söhnel, J.
6. interpolacion.py	Método de spline cúbico.
7. cal_aw.py	Nos permite calcular la actividad del agua.
8. cal_osm.py	Nos permite calcular el coeficiente osmótico.
9. dens.py	Nos permite calcular la densidad a partir de las ecuaciones de Novotný, O. Söhnel, J. para mezclas binarias.
10. Disoluciones binarias.py	Nos permite calcular para un compuesto a partir de la molaridad la molaridad, densidad, actividad del agua, coeficiente osmótico, coeficiente molar y molar del compuesto.

Tabla 2: Lista de compuestos en la base de datos.

Compuesto	Intervalo de concentraciones (mol/Kg)	Referencia
1. CaCl ₂	0.001-10	ROBINSON, STOKES, Electrolyte Solutions, 2nd. Edition, Butterworths, (1970).
2. Ca(NO ₃) ₂	0.1-8.36	PEARCE, J. Am. Chem. Soc. 58, 376, (1936).
3. HCl	0.001-20	HAMER, WU, J. Phys. Chem. Ref. Data 1, 1047, 1972.
4. HClO ₄	0.001-16	HAMER, WU, J. Phys. Chem. Ref. Data 1, 1047, 1972.
5. HNO ₃	0.001-28	HAMER, WU, J. Phys. Chem. Ref. Data 1, 1047, 1972.
6. H ₂ SO ₄	0.001-27.5	STAPLES, J. Phys. Chem. Ref. Data, 10, 779, (1981).
7. KCl	0.1-5	ROBINSON, STOKES, Electrolyte Solutions, 2nd. Edition, Butterworths, (1970).
8. KI	0.001-4.5	HAMER, WU, J. Phys. Chem. Ref. Data 1, 1047, 1972.
9. KNO ₃	0.001-5	HAMER, WU, J. Phys. Chem. Ref. Data 1, 1047, 1972.
10. KOH	0.001-20	HAMER, WU, J. Phys. Chem. Ref. Data 1, 1047, 1972.
11. KSCN	0.001-6.5	HAMER, WU, J. Phys. Chem. Ref. Data 1, 1047, 1972.
12. K ₂ SO ₄	0.001-0.9	GOLDBERG, J. Phys. Chem. Ref. Data, 10, 671, (1981).
13. LiBr	0.001-20	HAMER, WU, J. Phys. Chem. Ref. Data 1, 1047, 1972.
14. LiCl	0.1-20	ROBINSON, STOKES, J. Am. Chem. Soc., 70, 1870, (1948).
15. LiNO ₃	0.001-20	HAMER, WU, J. Phys. Chem. Ref. Data 1, 1047, 1972.
16. MgCl ₂	0.001-5.925	GOLDBERG, NUTTALL, J. Phys. Chem. Ref. Data, 7, 263, (1978).
17. Mg(NO ₃) ₂	0.1-5.5	ROBINSON, STOKES, Electrolyte Solutions, 2nd Edition, Butterworths,(1970).
18. MgSO ₄	0.1-3.617	RARD, MILLER, J. Chem. Eng. Data, 26, 33, (1981).
19. NaBr	0.001-9	HAMER, WU, J. Phys. Chem. Ref. Data 1, 1047, 1972.
20. NaCl	0.1-6	STOKES,LEVIEN, J. Am. Chem. Soc., 68, 333, (1946).
21. NaNO ₃	0.001-10.83	HAMER, WU, J. Phys. Chem. Ref. Data 1, 1047, 1972.
22. Na ₂ SO ₄	0.1-4.445	RARD, MILLER, J. Chem. Eng. Data, 26, 33, (1981).