



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

Cálculo de actividades en disoluciones acuosas de electrolitos fuertes

Apellidos, nombre	Muñoz Portero, María José (mjmunoz@iqn.upv.es)
Departamento	Ingeniería Química y Nuclear
Centro	Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales



1 Resumen de las ideas clave

En este artículo vamos a aprender cómo se realiza el **cálculo de actividades en disoluciones acuosas de electrolitos fuertes**. En primer lugar, veremos el cálculo de la actividad del electrolito y en segundo lugar, veremos el cálculo de la actividad del agua. Dichos cálculos los vamos a realizar de acuerdo con el método propuesto por Meissner y Kusik, poniendo como ejemplo el caso de las disoluciones concentradas de LiBr en agua. Todo ello lo veremos a través de ejemplos prácticos para facilitar el aprendizaje de los conceptos básicos descritos en el presente documento.

2 Objetivos

Una vez que el alumno se lea con detenimiento este documento, será capaz de:

- Calcular la actividad de electrolitos fuertes en disoluciones acuosas.
- Calcular la actividad del agua en disoluciones de electrolitos fuertes.

3 Introducción

¿Cómo se calculan las actividades en disoluciones acuosas de electrolitos fuertes? En este documento vamos a ver como se calculan las actividades tanto del electrolito como del agua en disoluciones acuosas de electrolitos fuertes. Estos datos pueden ser útiles por ejemplo para el cálculo de las condiciones de equilibrio de las reacciones necesarias para la construcción de los diagramas de Pourbaix (diagramas potencial-pH), los cuales fueron descritos en un trabajo previo [1]. Los diagramas de Pourbaix son una herramienta muy útil en el campo de la corrosión, ya que definen las regiones de estabilidad termodinámica de un metal, el electrolito (normalmente agua) y los compuestos relacionados, por ejemplo, óxidos, hidróxidos e hidruros.

4 Desarrollo

4.1 Definición de actividad

La actividad del un electrolito en disolución acuosa ($a_{\text{electrolito}}$) viene dada por la ecuación 1:

$$a_{\text{electrolito}} = \frac{m_{\text{electrolito}}}{m^{\circ}} \gamma^{\circ}$$

Ecuación 1. Cálculo de la actividad de un electrolito en disolución acuosa.



donde $m_{\text{electrolito}}$ es la molalidad del electrolito (mol de electrolito/kg de agua), m° es la molalidad estándar ($m^{\circ} = 1$ mol de electrolito/kg de agua) y γ° es el coeficiente de actividad iónico medio del electrolito en disolución, el cual depende de la molalidad y de la temperatura de la disolución.

De acuerdo con la ecuación 1, la actividad es adimensional. El estado estándar se define como "un estado hipotético de molalidad unitaria, en el que la disolución se comporta idealmente". A molalidades bajas la disolución se acerca a la idealidad (en el sentido de cumplir la ley de Henry) y, por tanto, la actividad tiende hacia $\frac{m_{\text{electrolito}}}{m^{\circ}}$ a medida que $m_{\text{electrolito}}$ se acerca a cero. Así pues, el coeficiente de actividad γ° se acerca a la unidad a molalidades bajas, es decir:

$$\gamma^{\circ} \rightarrow 1 \quad \text{y} \quad a_{\text{electrolito}} \rightarrow \frac{m_{\text{electrolito}}}{m^{\circ}} \quad \text{a medida que} \quad m_{\text{electrolito}} \rightarrow 0$$

El cálculo de las actividades en disoluciones acuosas de electrolitos fuertes generalmente ha sido difícil por falta de datos de coeficientes de actividad. La ecuación de Debye-Hückel para la predicción de tales coeficientes de actividad desafortunadamente sólo se aplica en disoluciones diluidas, estando las concentraciones bastante por debajo de aquellas de interés industrial. Meissner y Kusik [2-6] han desarrollado un modelo que permite el cálculo de los coeficientes de actividad de electrolitos fuertes, como son por ejemplo, las disoluciones concentradas de bromuro de litio (LiBr) en agua utilizadas en el interior de las máquinas de absorción que utilizan LiBr como absorbente.

A continuación, vamos a ver como se realiza el cálculo de las actividades en disoluciones acuosas de electrolitos fuertes. En primer lugar, veremos el cálculo de la actividad del electrolito y en segundo lugar, veremos el cálculo de la actividad del agua. Dichos cálculos los vamos a realizar de acuerdo con el método propuesto por Meissner y Kusik, poniendo como ejemplo el caso de las disoluciones concentradas de LiBr en agua.

4.2 Cálculo de la actividad del electrolito

Lo primero que vamos a hacer es calcular la **actividad de un electrolito en disoluciones acuosas de electrolitos fuertes**.

Para una disolución de un electrolito simple a 25 °C, el coeficiente de actividad reducido de una disolución pura a 25 °C (Γ°) viene dado por la ecuación 2:

$$\Gamma^{\circ} = \left[1 + B(1 + 0,1I)^q - B \right] \Gamma^*$$

Ecuación 2. Cálculo del coeficiente de actividad reducido de una disolución pura a 25 °C.

donde q es el parámetro de Meissner, I es la fuerza iónica y B y Γ^* son parámetros a calcular.

El parámetro de Meissner (q) tiene un valor diferente para cada electrolito y cada temperatura. En la literatura puedes buscar los valores del parámetro q para



diferentes electrolitos a 25 °C [2]. Para calcular el valor del parámetro q a una temperatura diferente a 25 °C puedes utilizar la ecuación 3:

$$q_{T^{\circ}\text{C}} = q_{25^{\circ}\text{C}} - \left[1 - \frac{0,0027 (T - 25)}{z_1 z_2} \right]$$

Ecuación 3. Cálculo del parámetro de Meissner en función de la temperatura.

donde $q_{25^{\circ}\text{C}}$ es el parámetro de Meissner a la temperatura de 25 °C, T es la temperatura (°C) y z_1 y z_2 son el número de cargas del catión y del anión, respectivamente.

La fuerza iónica (I) de un electrolito simple formado por dos iones en disolución acuosa, denominados 1 y 2, puedes obtenerla a partir de la molalidad de acuerdo con la ecuación 4:

$$I = 0,5 m_{12} (v_1 z_1^2 + v_2 z_2^2)$$

Ecuación 4. Cálculo de la fuerza iónica de un electrolito simple.

donde m_{12} es la molalidad del electrolito (moles de electrolito/kg de agua), v_1 y v_2 son coeficientes estequiométricos que representan el número de moles del catión y del anión formados por mol de electrolito completamente disociado, respectivamente, y z_1 y z_2 son el número de cargas del catión y del anión, respectivamente.

El parámetro B en la ecuación 2 puedes calcularlo mediante la ecuación 5:

$$B = 0,75 - 0,065 q$$

Ecuación 5. Cálculo del parámetro B en la ecuación del cálculo del coeficiente de actividad reducido de una disolución pura a 25 °C.

El parámetro Γ^* en la ecuación 2 puedes calcularlo mediante la ecuación 6:

$$\log \Gamma^* = \frac{-0,5107 \sqrt{I}}{1 + C \sqrt{I}}$$

Ecuación 6. Cálculo del logaritmo del parámetro Γ^ en la ecuación del cálculo del coeficiente de actividad reducido de una disolución pura a 25 °C.*

donde C es un nuevo parámetro, el cual puedes calcularlo mediante la ecuación 7:



$$C = 1 + 0,055 q \exp(-0,023 I^3)$$

Ecuación 7. Cálculo del parámetro C en la ecuación del cálculo del logaritmo del parámetro Γ^ .*

Una vez obtenido el coeficiente de actividad reducido (Γ^0) mediante la ecuación 2, el coeficiente de actividad iónico medio de la disolución de un electrolito en agua (γ^0) puedes calcularlo a partir de la ecuación 8:

$$\gamma^0 = (\Gamma^0)^{z_1 z_2}$$

Ecuación 8. Cálculo del coeficiente de actividad iónico medio de la disolución de un electrolito en agua.

Por último, la actividad del electrolito ($a_{\text{electrolito}}$) puedes calcularla a partir de la ecuación 1, utilizando los valores de la molalidad del electrolito ($m_{\text{electrolito}}$) y del coeficiente de actividad iónico medio de la disolución del electrolito en agua (γ^0).

4.2.1 Ejemplo de cálculo de la actividad del electrolito

Ahora vamos a hacer como ejemplo el cálculo de la actividad del LiBr en una disolución acuosa concentrada de LiBr de 850 g/l a 25 °C. Para ello lo primero que tenemos que hacer es calcular la molaridad de la disolución de LiBr en agua (M_{LiBr}), expresada como mol LiBr/l de disolución, de acuerdo con la ecuación 9:

$$M_{\text{LiBr}} = \frac{C_{\text{LiBr}}}{PM_{\text{LiBr}}}$$

Ecuación 9. Cálculo de la molaridad de una disolución de LiBr en agua.

donde C_{LiBr} es la concentración de LiBr expresada en g/l y PM_{LiBr} es el peso molecular del LiBr, cuyo valor es 86,845 g/mol.

En el caso de la disolución de LiBr en agua de 850 g/l a 25 °C, la molaridad obtenida con la ecuación 9 presenta un valor de 9,79 mol LiBr/l de disolución.

Una vez obtenida la molaridad, calculamos la molalidad del LiBr (m_{LiBr}), expresada como mol LiBr/kg de agua, de acuerdo con la ecuación 10:

$$m_{\text{LiBr}} = \frac{M_{\text{LiBr}}}{(\rho_{\text{LiBr}} - M_{\text{LiBr}} PM_{\text{LiBr}} 10^{-3})}$$

Ecuación 10. Cálculo de la molalidad de una disolución de LiBr en agua.



donde ρ_{LiBr} es la densidad de la disolución de LiBr en agua (g/cm^3).

Las densidades de las disoluciones de LiBr puedes determinarlas utilizando los modelos matemáticos deducidos por Patterson y Pérez-Blanco [7]. La densidad de la disolución de LiBr en agua de 850 g/l a 25 °C presenta un valor de 1,5948 g/cm^3 . Así, la molalidad de la disolución calculada con la ecuación 10 presenta un valor de 13,14 mol LiBr /kg de agua.

A partir de la molalidad del LiBr en agua puedes obtener el coeficiente de actividad por el método de Meissner y Kusik, utilizando las ecuaciones 2 a 8, tal como se ha descrito previamente. El parámetro de Meissner q presenta un valor de 7,27 para el LiBr a 25 °C de acuerdo con la literatura [2]. En el caso de las disoluciones de LiBr en agua, los coeficientes estequiométricos ν_1 y ν_2 y el número de cargas del catión (z_1) y del anión (z_2) presentan valores igual a 1, de forma que la fuerza iónica (I) calculada con la ecuación 4 resulta ser igual a la molalidad. En el caso de la disolución de LiBr en agua de 850 g/l a 25 °C, la fuerza iónica presenta un valor de 13,14. Por otro lado, los parámetros B (ecuación 5) y C (ecuación 7) presentan valores de 0,277 y 1, respectivamente, mientras que el $\log \Gamma^*$ obtenido con la ecuación 6 presenta un valor de -0,4. Así, el coeficiente de actividad reducido de la disolución pura a 25 °C (Γ^0) obtenido con la ecuación 2 presenta un valor de 49,472. Como los valores de z_1 y z_2 son igual a 1, el valor del coeficiente de actividad iónico medio de la disolución de LiBr en agua de 850 g/l (γ^0) coincide con el valor de Γ^0 , como puedes observar en la ecuación 8, siendo el valor de 49,472.

Finalmente, una vez obtenidos los valores de la molalidad del LiBr (m_{LiBr}) y el coeficiente de actividad iónico medio de la disolución de LiBr en agua de 850 g/l a 25 °C (γ^0), puedes calcular la actividad del LiBr en la disolución de LiBr en agua de 850 g/l a 25 °C a partir de la ecuación 1, siendo el valor de 650,06.

4.3 Cálculo de la actividad del agua

Una vez calculada la actividad del electrolito, en segundo lugar vamos a calcular la **actividad del agua en disoluciones acuosas de electrolitos fuertes**.

La actividad del agua ($a_{\text{H}_2\text{O}}^0$) viene dada por el cociente entre las presiones de vapor en la disolución de electrolito simple (p_w^0) y el agua pura (p^0), a cualquier temperatura de interés, tal como puedes ver en la ecuación 11:

$$a_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \frac{p_w^0}{p^0}$$

Ecuación 11. Cálculo de la actividad del agua.

Para una disolución pura de un electrolito fuerte simple en disolución acuosa, $a_{\text{H}_2\text{O}}^0$ puedes calcularla a cualquier temperatura mediante reordenación e integración de la ecuación de Gibbs-Duhem, de acuerdo con el método propuesto por Meissner y Kusik [3,4,6], tal como puedes ver en la ecuación 12:



$$\log a_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = -\frac{0.0156I}{z_1 z_2} - 0.036 \int_1^{\Gamma^{\circ}} I d \log \Gamma^{\circ}$$

Ecuación 12. Cálculo del logaritmo de la actividad del agua.

donde I es la fuerza iónica, z_1 y z_2 son el número de cargas del catión y del anión, respectivamente, y Γ° es el coeficiente de actividad reducido de la disolución pura a 25 °C, que puedes calcular mediante la ecuación 2.

4.3.1 Ejemplo de cálculo de la actividad del agua

Ahora vamos a hacer como ejemplo el cálculo de la actividad del agua en una disolución acuosa concentrada de LiBr de 850 g/l a 25 °C. En ese caso el coeficiente de actividad reducido de la disolución pura a 25 °C (Γ°) obtenido con la ecuación 2 presenta un valor de 49,472, tal como se ha calculado previamente en el apartado 4.2.1. Así, teniendo en cuenta que el número de cargas del catión (z_1) y del anión (z_2) presentan valores igual a 1, reordenando e integrando la ecuación 12 puedes obtener un valor de la actividad del agua ($a_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$) de 0,216 en el caso de la disolución de LiBr en agua de 850 g/l a 25 °C.

5 Cierre

A lo largo de este documento hemos aprendido cómo se calculan las actividades en disoluciones acuosas de electrolitos fuertes, tanto del electrolito como del agua. Dichos cálculos los hemos realizado de acuerdo con el método propuesto por Meissner y Kusik, poniendo como ejemplo el caso de las disoluciones concentradas de LiBr en agua. Los datos de actividades podrás utilizarlos por ejemplo para el cálculo de las condiciones de equilibrio de las reacciones necesarias para la construcción de los diagramas de Pourbaix (diagramas potencial-pH), los cuales son una herramienta muy útil en el campo de la corrosión.

6 Bibliografía

[1] Muñoz Portero, María José: "Características y usos de los diagramas de Pourbaix", Riunet (repositorio institucional de la UPV), 2011. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10251/137098>

[2] Kusik, C.L.; Meissner, H.P.: "Electrolyte Activity Coefficients in Inorganic Processing", AIChE Symposium Series, Vol. 74, No. 173, 1978, pág. 14.

[3] Meissner, H.P.: "Prediction of Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Aqueous Systems", ACS Symposium Series, No. 133, 1980, pág. 495.



[4] Zemaitis, J.F.; Clark, D.M.; Rafal, M.; Scrivner, N.C.: "Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics", American Institute of Chemical Engineering, New York, 1986, pág. 67.

[5] Lee, S-F.; Sherif, S.A.: "Second-Law Analysis of Multi-Effect Lithium Bromide/Water Absorption Chillers", ASHRAE Transactions, Vol. 105, Part 1, 1999, pág. 1256.

[6] Kusik, C.L.; Meissner, H.P.: "Vapor pressures of water over aqueous solutions of strong electrolytes", Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, Vol. 12, No. 1, 1973, pág. 112.

[7] Patterson, M.R.; Pérez-Blanco, H.: "Numerical Fits of the Properties of Lithium-Bromide Water Solutions", ASHRAE Transactions, Vol. 94, Part 2, 1988, pág. 2059.