

Anales de la
Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749, 1425 Buenos Aires, Argentina.
Teléfonos: 83-4886, 824-4096

Directora: Dra. Alicia B. Pomilio

Secretarios: Dra. Rosa Erra Balsells, Dr. Osvaldo E. Troccoli y Dr. Raúl A. Cadenas.

Redactores: Drs. Julia F. P. de Albinati, Alejandro J. Arvia, Pedro J. Aymonino, María H. Bertoni, Héctor H. Bertorello, Ursula C. E. Böhm, Rodolfo R. Brenner, Mercedes C. Cabaleiro, Carlos E. Cardini, Jorge H. Capaccioli, José R. Catoggio, Antonio T. D'Arcangelo, Héctor R. Juliani, Rosa M. de Lederkremer, Pedro W. Lobo, Norma S. Nudelman, Eduardo F. Recondo, Eduardo H. Staricco. Comité Asesor: Drs. Venancio Deulofeu, Pedro Cattáneo, Andrés O. M., Stoppani, Jorge H. Comin, Adolfo Frasca, Eduardo G. Gros e Inge M. E. Thiel.

Registro Nacional de la Propiedad Intelectual N° 966.121

Publicado con el apoyo del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, de la Secretaría de Ciencia y Tecnología y de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires. Los mismos no asumen la responsabilidad sobre las opiniones de los autores de las comunicaciones.

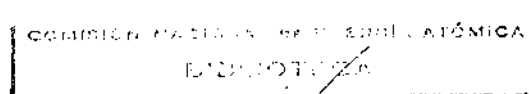
Asociación Química Argentina
Comisión Directiva

Presidente: Dr. Mario A. Crivelli; Vicepresidente: Dr. Juan M. Castagnino; Secretario: Dr. César Roitman; Prosecretario: Dr. Charles Della Paolera; Tesorero: Dr. Guillermo Cacici; Protesorero: Dr. Omar Cavatorta; Bibliotecaria: Dra. Ana Cotello; Vocales Titulares: Dra. Noemí Abiusso; Dra. Julia F.P. de Albinati; Dr. Jorge Cervini; Dr. José Richter, Dr. O. Saggese; Dr. Juan Huguet, Dra. Inés Keszler; Dr. Roberto Beltramino; T. O. N. Juan C. Espector; Dr. Emilio Etcheberry; Dr. Ariel Guerrero; Dr. Jaime Mazar Barnett; Dr. Alfredo Rembado; Dr. Evaristo Buezas; Dr. Rogelio Rodríguez; Vocal Suplente: Ing. Jorge A. Gazzo; Vocal Adherente: Sr. Gustavo Lascalea.

El envío de los Anales de la Asociación Química Argentina es gratuito para los socios que deseen recibir la revista (se debe solicitar su envío a la Asociación Química Argentina). La suscripción anual para los no socios es de cuatrocientos pesos argentinos (\$a 400.-).

Toda correspondencia y pedidos referentes a suscripciones, colecciones, tomos o números sueltos, debe ser dirigida a Fernando García Cambeiro, Cochabamba 244 - 1150 - Buenos Aires. Único distribuidor autorizado.

Subscriptions should be addressed to Fernando García Cambeiro, Cochabamba 244 - 1150 - Buenos Aires, Argentina.



03.84.05

jun

An. Asoc. Quím. Argent. 72 (3), 173-188 (1984)

ISSN 0365-0375

ESTIMACION DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE SOLUCIONES
ACUOSAS DE ELECTROLITOS A ALTAS TEMPERATURAS
1. Métodos Semiempíricos

H.R. Corti

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA, Departamento de Química de
Reactores; Avda. Libertador 8250, 1429 Buenos Aires, Argentina.

SUMMARY

Several semiempirical methods for estimating thermodynamic properties of aqueous electrolytes between 298 and 573 K are described and critically analyzed.

The predictive value of these methods are compared each other, taken as reference some systems of practical interest on which direct experimental information is available.

RESUMEN

Se describen y analizan críticamente varios métodos para estimar propiedades termodinámicas de electrolitos acuosos entre 298 y 573 K.

Se compara el valor predictivo de estos métodos tomando como referencia algunos sistemas de interés práctico de los cuales se posee información experimental directa.

En los últimos años se ha notado un gran progreso tanto experimental como teórico en el estudio de electrolitos acuosos a temperaturas superiores a 25 °C, o a la comúnmente denominada "temperatura ambiente". Dicho esfuerzo se ha debido en gran parte a los requerimientos de la tecnología moderna y al avance de la Geofísica, la Geotérmica y los procesos hidrotérmicos, además del interés académico de mejorar el conocimiento del solvente agua a altas temperaturas y del cual su interacción con los iones en solución es uno de los múltiples aspectos de interés en fisicoquímica.

Las reacciones en que participan iones en medios acuosos a alta temperatura se presentan en procesos naturales como son la formación de rocas y minerales a partir de so-

luciones que migran en las profundidades terrestres sometidas también a enormes presiones, o en procesos tecnológicos como la moderna generación de energía a partir de combustible nuclear o fósil.

En los ejemplos mencionados podemos encontrarnos con el relativamente sencillo sistema formado por una sal infinitamente diluida hasta el complejo caso de un sistema multiiónico concentrado que puede incluir también equilibrios de saturación, volatilización, etc.

Así, por ejemplo, en el caso de un generador de vapor de una Central de producción de energía podemos encontrar productos iónicos adicionados para minimizar los problemas de corrosión, productos provenientes de la misma y otras especies que se incorporan por pérdidas en los condensadores, normalmente refrigerados con agua de río o de mar. Estas especies pueden concentrarse hasta factores tan altos como 10^5 en las zonas de ebullición, donde la presencia de barros (productos sólidos de corrosión) dificulta el transporte de materia (1). Se generan así, localmente, soluciones concentradas potencialmente agresivas para los materiales constituyentes. De ahí el interés, en este caso particular, de conocer la fisicoquímica de soluciones iónicas multicomponentes a alta temperatura.

El simple cálculo del pH del agua de un generador de vapor impurificada por la entrada de cinco o seis especies iónicas requiere conocer el valor de alrededor de veinte constantes de equilibrio a 280 °C entre las que se incluyen constantes de disociación iónica, de hidrólisis de metales alcalino-térreos, de distribución líquido vapor y de solubilidad (2).

Muchos de los equilibrios que pueden aparecer en sistemas de interés práctico no han sido estudiados experimentalmente a temperaturas superiores a 25 °C. Las soluciones acuosas a alta temperatura ofrecen grandes dificultades para su estudio experimental. Basta recordar que la presión de vapor de agua a 300 °C es de 85 bar y, si se trata de soluciones de electrolitos, hay además problemas con los materiales componentes de las autoclaves, sistemas de medición, etc. Las técnicas experimentales aplicadas a electrolitos a temperaturas inferiores a 100 °C deben modificarse enormemente cuando se intenta lograr información experimental por encima de este límite y en general la precisión y confiabilidad de las medidas es mucho menor a la que estamos acostumbrados a encontrar en electrolitos a 25 °C. Como ejemplo de esto, basta con analizar los resultados reportados por diversos autores para una propiedad tan básica como la constante de autoprotólisis del agua; por encima de 259 °C las diferencias de los valores de pK_w llegan a ser de 0,5 unidades (3).

En los últimos veinte años la cantidad de resultados sobre electrolitos a altas temperaturas y presiones ha crecido notablemente, lo que permite evaluar los métodos de estimación teórica de propiedades termodinámicas a los que debemos recurrir cuando las dificultades experimentales son insalvables.

No ha habido hasta el presente ninguna revisión completa de los diversos métodos que pueden usarse, sus características principales y poder predictivo.

En este trabajo se describen y analizan estos métodos y se discute su aplicabilidad para el estudio de propiedades termodinámicas de electrolitos o de reacciones en fase acuosa involucrando una o varias especies iónicas. Las ventajas y limitaciones de varios

procedimientos semiempíricos se comparan entre sí tomando como referencia los resultados experimentales conocidos para la autoprotólisis del agua, la hidrólisis del amoníaco y la solubilidad de la anhidrita (CaSO_4).

REACCIONES IONICAS A ALTAS TEMPERATURAS

Por razones prácticas han sido constantes de equilibrio de reacciones involucrando electrolitos acuosos las que han merecido mayor atención experimental a temperaturas superiores a la temperatura normal de ebullición del agua. Hasta el presente es muy limitada la información que se posee sobre la termodinámica de electrolitos simples por encima de la temperatura ambiente.

La entalpía libre de una reacción está determinada por los potenciales químicos de las especies intervinientes, que pueden expresarse como función de la temperatura y presión, en la siguiente forma (4):

$$\mu_i(T, P) = \mu_i(T_0, P_0) + \int_{P_0}^P V_i^0 dP + \int_{T_0}^T C_{pi}^0 dT - T \int_{T_0}^T \frac{C_{pi}^0}{T^2} dT - (T - T_0) \cdot S_i^0(T_0, P_0) \quad (1)$$

donde V_i^0 , C_{pi}^0 y S_i^0 son el volumen parcial molar, la capacidad calorífica parcial molar y la entropía parcial molar respectivamente de la especie i .

El término de presión en (1) es normalmente despreciable para fases condensadas o en soluciones acuosas cuando nos ubicamos sobre la curva de saturación, excepto a temperaturas cercanas a la temperatura crítica del agua donde la compresibilidad del solvente aumenta infinitamente. No extraña entonces, que los métodos de predicción de constantes de equilibrio se hayan centrado sobre el cálculo de entropía, y por ende capacidades caloríficas, a alta temperatura.

La simple aproximación de invariancia de la capacidad calorífica de la reacción, que lleva a la conocida ecuación integral de Vant'Hoff, no ha sido de gran valor para predecir constantes de equilibrio de reacciones en las que participan iones, excepto, como veremos más adelante, para un grupo particular de éstas.

Las capacidades caloríficas de especies neutras en agua no presentan un comportamiento complicado y en general pueden representarse correctamente en un amplio intervalo de temperaturas por expresiones del tipo (4):

$$C_{pi}^0 = \alpha + \beta \cdot T + \lambda \cdot T^2 \quad (2)$$

Sin embargo, para electrolitos, algunos resultados experimentales (5) hasta temperaturas de 300 °C permiten confirmar que la situación es más compleja y se observan fuertes efectos exotérmicos en la entalpía de hidratación, especialmente por encima de

200 °C. como consecuencia de una gran disminución de la capacidad calorífica con la temperatura (figura 1).

Muchos métodos de estimación de constantes de equilibrio se basan en aproximaciones sobre el comportamiento con la temperatura de las capacidades caloríficas de las especies intervinientes o sobre las entropías de las mismas, propiedades directamente relacionadas a través de la expresión:

$$C_{pi} / T = (\partial S_i / \partial T)_p \quad (3)$$

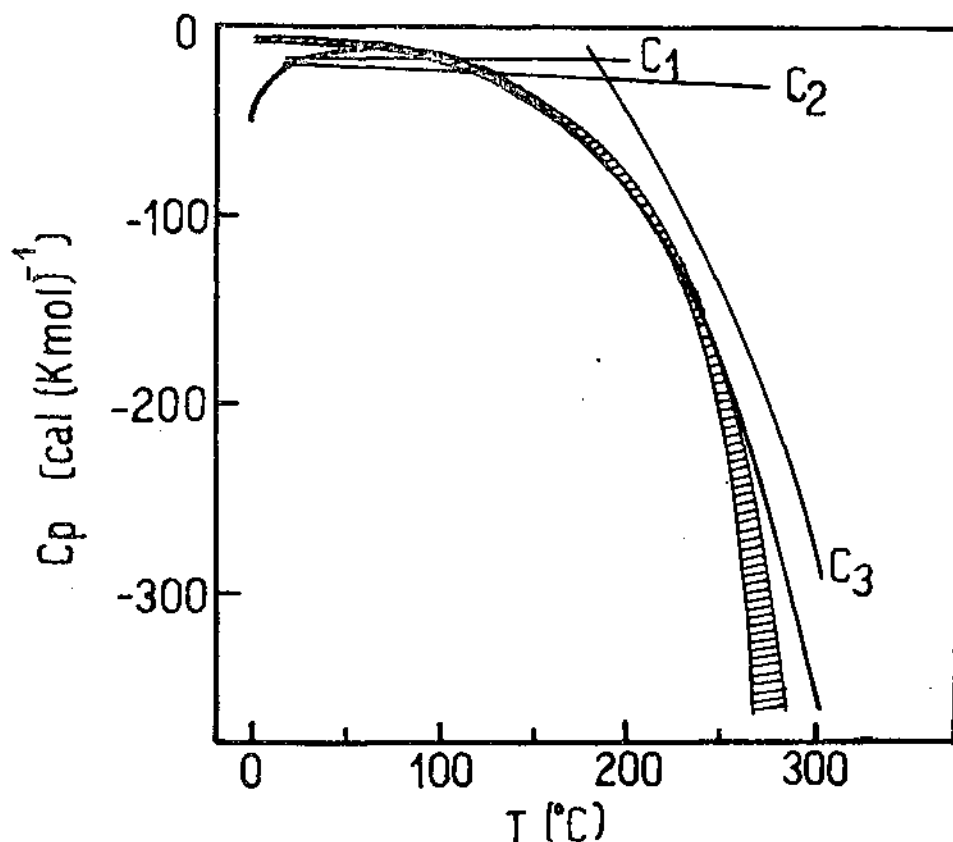


Figura 1: Capacidad calorífica de NaCl(aq); C₁, predicción con los parámetros de Criss-Cobble; C₂ y C₃, con los parámetros de Criss (ref. 8). La banda corresponde a la expresión de Born con los límites de error. La línea gruesa corresponde a los valores experimentales (ref. 11).

Las aproximaciones se basan en el análisis de resultados experimentales existentes para reacciones donde participan iones y otras especies. Algunas tienen en cuenta además la variación de las propiedades del agua con la temperatura. Podemos agrupar estos métodos bajo la denominación de semiempíricos para diferenciarlos de aquellos basados en modelos de interacción ión-solvente, en donde no se requiere ningún dato a priori sobre el comportamiento a altas temperaturas.

ENTROPIA Y CAPACIDAD CALORIFICA IONICA A ALTA TEMPERATURA

El "principio de correspondencia" establecido por Criss y Cobble (6) fue el primero de estos métodos semiempíricos e intenta definir una escala absoluta de entropías iónicas. Estos autores encuentran relaciones lineales de entropía para diversos grupos de iones en función de la temperatura, una vez asignado un valor adecuado para la entropía del ión hidrógeno a cada temperatura, de modo que el principio puede enunciarse así: "puede asignarse un valor de la entropía del protón a cada temperatura, de modo que las entropías parciales molares de una clase de iones a esa temperatura están linealmente relacionadas a las correspondientes entropías a alguna temperatura de referencia":

$$S_i^0 = a(T) + b(T) \cdot S_i^0(T_0) \quad (4)$$

Originalmente Criss y Cobble reconocieron cuatro clases de iones: cationes simples, aniones simples, oxi-aniones y oxi-aniones ácidos, siendo los coeficientes a(T) y b(T) iguales para iones de la misma clase.

Las entropías iónicas así calculadas son utilizadas para evaluar capacidades caloríficas medias entre una temperatura de referencia, T₀, y cualquier otra temperatura T mediante la expresión:

$$C_{pi}^0 \Big|_{T_0}^T = \frac{S_i^0(T) - S_i^0(T_0)}{\ln T/T_0} \quad (5)$$

y de esta manera es posible usar la ecuación (1) para calcular el potencial químico de cada especie y luego la constante de equilibrio de la reacción a temperatura T conociendo su valor a T₀.

Lewis (7) ha hecho notar que cuando el intervalo (T-T₀) es grande este promedio (cc. (5)) puede llevar errores innecesariamente grandes. Haciendo uso de la propia observación de Criss y Cobble sobre la linealidad de los coeficientes a(T) y b(T) con la temperatura, al menos hasta 200°C:

$$a(T) = a_1 + a_2 \cdot T \quad (6a)$$

$$b(T) = b_1 + b_2 \cdot T \quad (6b)$$

obtiene una relación lineal para la variación de la capacidad calorífica con la temperatura que permite una integración directa de la ecuación (1) sin aproximaciones, excepto la de suponer a_2 y b_2 independientes de la temperatura.

Recientemente Criss (8) ha reevaluado los coeficientes $a(T)$ y $b(T)$ basándose en los bruscos cambios en la capacidad calorífica de electrólitos simples como el NaCl a temperaturas superiores a 200°C, que indican la invalidez de las aproximaciones (6a) y (6b) cuando se considera un amplio rango de temperaturas. Criss extendió la relación funcional de los coeficientes de entropía a expresiones cuadráticas, pero no consiguió un único conjunto de parámetros sobre dos intervalos: 25° a 150 °C y 150° a 300 °C, empleando todos los datos conocidos hasta la fecha, que son sustancialmente más de los que se tenían hace veinte años.

Al igual que Lewis, propone el uso de la función $C_{pi}(T)$ sin promediar en el rango de temperatura considerado, pero queda sin respuesta el significado de la diferencia de las dos zonas de temperatura y por lo tanto del cambio abrupto de pendiente de C_p vs. T que se observa en la fig. 1 y que es común a todos los electrólitos acuosos.

La suposición de linealidad de los coeficientes de entropía (6) lleva a una dependencia lineal de C_p con la temperatura, que origina grandes errores a temperaturas mayores de 200°C. Las expresiones cuadráticas de Criss llevan una dependencia del tipo (8):

$$C_{pi}^0(T) = (a_2 + b_2 \cdot S^0(T_0)) \cdot T + 2(a_3 + b_3 \cdot S^0(T_0)) \cdot T^2 \quad (7)$$

pero sólo hay una buena concordancia con los resultados experimentales si se ajustan los parámetros a_i y b_i en los dos rangos de temperatura antes mencionados (fig. 1).

Si se define como función capacidad calorífica, C_T^0 , a los dos términos integrales de la expresión (1) (se desprecian los efectos debidos a cambios de presión) es fácil demostrar que esta función puede evaluarse a partir de los coeficientes de entropía mediante la ecuación (8).

$$C_T^0 = \Delta T \cdot S^0(T_0) - \int_{T_0}^T S^0(T) dT \quad (8)$$

Esta magnitud ha sido calculada por Criss para varios iones de metales alcalinos y alcalino-térreos hasta 300°C, encontrando que aún a temperaturas tan altas como 300°C la diferencia entre iones no sobrepasa 0,2 Kcal/mol. Esto pone de manifiesto la importancia de conocer el término de entropía a la temperatura de referencia con suficiente precisión en el cálculo de energía libre a alta temperatura usando (1), ya que el término $\Delta T \cdot S^0(T_0)$ crece con la temperatura y puede hacerse más importante que el término de variación de C_p con la temperatura.

Un método alternativo de aproximación semiempírica ha sido formulado por Helgeson (9) quien propone la separación de las contribuciones electrostáticas a las propiedades termodinámicas de electrólitos en soluciones acuosas. La dependencia con la temperatura de la parte electrostática estaría determinada por los cambios que esto produce en la estructura del solvente y que se reflejan en la variación de su constante dieléctrica con la temperatura (9):

$$\epsilon(T) = \epsilon_0 \exp [- \exp (b + a \cdot T) - T/\theta] \quad (9)$$

ϵ_0 , b , a y θ son constantes que para el agua a 25°C valen 305,7; 12,741; 0,1875 y 219,0 respectivamente. Esta expresión es utilizada en el cálculo de la parte electrostática de la energía libre mediante una formulación tipo Born, en donde la dependencia con la temperatura viene dada por (9) y puede ser diferenciada fácilmente para obtener la contribución electrostática a la entropía. El radio iónico se supone independiente de la temperatura y no aparece explícitamente en las expresiones para ΔS , ΔG , ΔC_p , etc., pero está implícito en los valores de estas magnitudes a la temperatura de referencia.

Sobre la parte no-electrostática, Helgeson adopta una dependencia cuadrática de la capacidad calorífica con la temperatura (ec. (2)), con coeficientes cuyos valores son ajustados en base a los datos experimentales disponibles a alta temperatura. Esta formulación sería de escaso valor predictivo a no ser por la observación del propio Helgeson de que para muchas reacciones de disociación puede obtenerse un buen acuerdo con valores experimentales si se supone que la capacidad calorífica de la reacción es proporcional a la contribución electrostática a dicha cantidad. En esas condiciones las expresiones se simplifican y dejan de depender de parámetros empíricos; así por ejemplo, la expresión para la constante de equilibrio adopta la forma (9,10):

$$\ln K(T) = (\Delta S^0(T_0)/RT) [T_0 - (\theta/w) \{ 1 - \exp(\exp(b + a \cdot T) - c + (T - T_0)/\theta) \}] - \Delta H^0(T_0)/RT \quad (10)$$

donde $w = 1 + ac\theta = 1,00322$ y $c = \exp(b + a \cdot T_0) = 7,84 \cdot 10^{-4}$ para agua a 25°C (a , b y θ son constantes definidas por (9)).

La aproximación $\Delta C_p / \Delta C_p(\text{electrostática}) = \text{cte.}$ es consistente con la aproximación:

$$\Delta S_e^0(T) / \Delta S_e^0(T_0) = \Delta S_n^0(T) / \Delta S_n^0(T_0) \quad (11)$$

(el subíndice e denota la contribución electrostática y n la no-electrostática).

Este comportamiento particular de ΔC_{pe} y ΔC_{pn} con la temperatura para reacciones de disociación lleva a una interesante relación de correspondencia lineal entre las entropías de disociación a distintas temperaturas respecto de una temperatura de referencia, similar a la relación de correspondencia de Criss y Cobble para entropías iónicas.

Helgeson (9) ha verificado esta correspondencia tomando algunas reacciones de disociación para las cuales hay datos experimentales hasta 200°C.

Este método de estimación puede emplearse para otras reacciones involucrando iones y especies neutras, con el sólo requisito de conocer ΔH^0 y ΔS^0 de reacción a 25 °C (o a la temperatura de referencia adoptada). En algunos casos las reacciones de interés involucran iones que sólo son estables a alta temperatura, como los que resultan de la asocia-

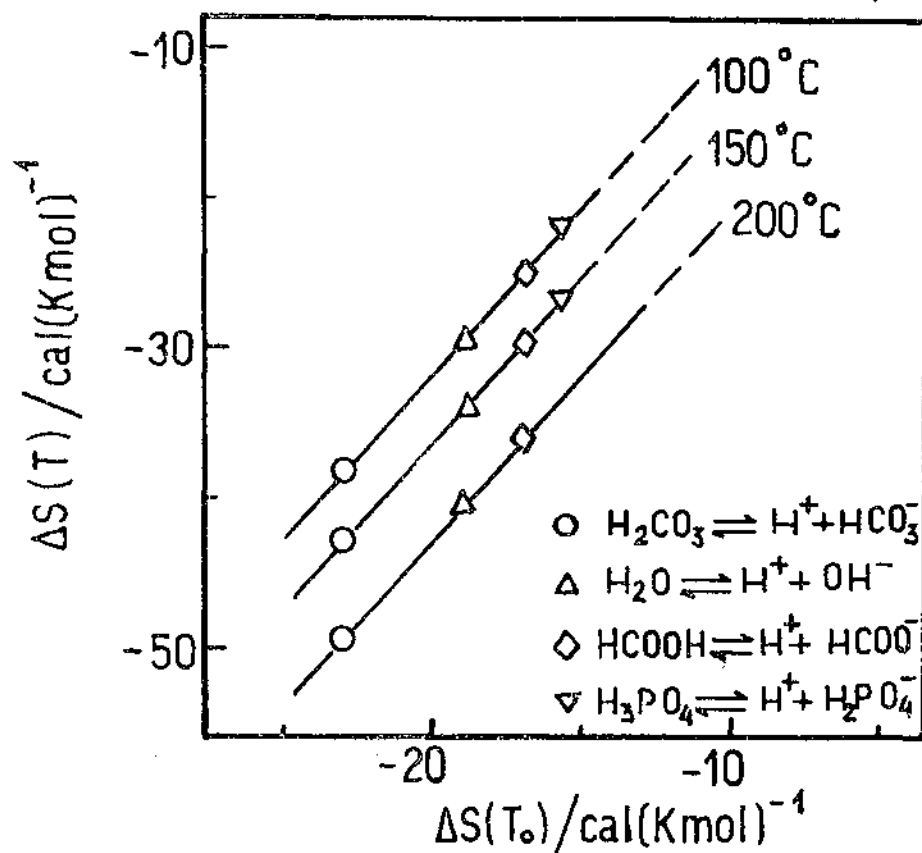


Figura 2: Principio de correspondencia para reacciones de disociación (9).

ción de dos iones con diferente carga y signo o de un ión con una especie neutra; en ese caso es necesario recurrir a correlaciones empíricas entre las propiedades termodinámicas de iones similares con parámetros geométricos del grupo de iones en estudio.

Como vemos, los métodos semiempíricos de estimación de propiedades termodinámicas hacen uso en última instancia de algún tipo de aproximación sobre el comportamiento de la capacidad calorífica con la temperatura para las especies participantes o para la reacción global.

Varios autores han indicado recientemente la utilidad de suponer ΔC_p independiente de la temperatura para reacciones donde reactivos y productos involucran iones de carga idéntica, además de especies neutras. Estas últimas no contribuyen apreciablemen-

te al cambio de ΔC_p con la temperatura y el efecto de los iones se cancelaría mutuamente entre reactivos y productos en virtud de que su interacción con el agua es similar a toda temperatura por tener carga y signo idénticos.

Esta idea ha sido usada desde hace mucho tiempo para algunas reacciones particulares y fue generalizada por Murray y Cobble (11) para estimar constantes de equilibrio de reacciones sin cambio de carga, con la expresión:

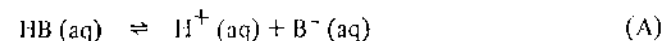
$$-RT \ln K(T) = \Delta G^0(T_0) - \Delta S^0(T_0) \cdot \Delta T + a(T) \cdot \Delta C_p \left| \begin{matrix} T \\ T_0 \end{matrix} \right. \quad (12)$$

donde $\Delta C_p \left| \begin{matrix} T \\ T_0 \end{matrix} \right.$ es la capacidad calorífica media de la reacción, que se toma igual al cambio de capacidad calorífica a la temperatura de referencia y el factor $a(T)$ resulta de integrar una expresión similar a (1) para la energía libre de reacción, considerando ΔC_p independiente de la temperatura:

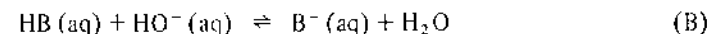
$$a(T) = \Delta T - T \ln T/T_0 \quad (13)$$

Si ΔC_p es pequeño, su contribución afecta muy poco a $\ln K(T)$. Por ejemplo, para una reacción con $\Delta C_p = 5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ la energía libre a 300 °C varía 498 calorías respecto de su valor a 25°C, lo que significa un cambio de sólo 0,43 unidades en $\ln K(T)$.

Lindsay (12) ha aplicado este "principio de balance de cargas idénticas" a una serie de reacciones de ionización del tipo:



que pueden escribirse como reacciones isocoulómbicas si se suma a esta reacción la correspondiente a la autoprotólisis del agua:



Esta reacción es isocoulómbica y puede suponerse, como hace Lindsay, que ΔH^0 y ΔS^0 son independientes de la temperatura. Así, la expresión (12) se reduce a:

$$\ln K(T) = \ln K(T_0) + (\Delta H_0/RT)(1/T_0 - 1/T) \quad (14)$$

La constante de equilibrio de la reacción original se obtiene sumando a la constante dada por (14), la constante de autoprotólisis del agua que es conocida en un amplio intervalo de temperaturas y presiones (13). La constante de equilibrio de la reacción (A) varía con la temperatura en la misma forma que lo hace la reacción de autoprotólisis del agua, por lo cual Lindsay ha llamado a esta "sustancia modelo".

En Tabla I se resumen las aproximaciones realizadas en los métodos hasta aquí descritos junto con los parámetros ajustables y magnitudes que deben conocerse a priori en cada uno de los métodos.

Aplicación de los distintos métodos de estimación para el cálculo de constantes de equilibrio químico.

Se han considerado tres casos de interés práctico y de los cuales se dispone de información experimental hasta 300°C lo suficientemente confiable como para poder realizar una comparación de los diversos métodos de estimación descriptos.

Salvo los valores experimentales y algunos valores tomados directamente de las referencias, las constantes de equilibrio han sido calculadas con los datos de base que figuran al pie de cada tabla. En algunos casos existen diferencias con los valores tabulados en los trabajos originales debido a que se han usado valores de referencia diferentes por considerarlos más precisos.

Tabla I
Métodos de estimación de propiedades termodinámicas

Método	Aproximación	Parámetros ajustables
Principio de Correspondencia	$S_i^0(T) = a(T) + b(T) \cdot S_i^0(T_0)$	
a) PC (Criss y Cobble)	$C_{pi}^0 \int_{T_0}^T \frac{S_i^0(T) - S_i^0(T_0)}{\ln T/T_0} dT$	$S_i^0(T_0)$, $a(T)$ y $b(T)$
b) PC (Lewis)	$a(T) = a_1 + a_2 \cdot T$ $b(T) = b_1 + b_2 \cdot T$ $C_{pi}(T) = [a_2 + b_2 \cdot T \cdot S^0(T_0)] \cdot T = \beta \cdot T$	a_1, a_2, b_1, b_2 $\Delta S^0(T_0)$ y $K(T_0)$
c) PC (Criss)	$a(T) = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2$ $b(T) = b_1 + b_2 \cdot T + b_3 \cdot T^2$	$K(T_0)$, a_1, a_2, a_3 b_1, b_2, b_3
Modelo de Helgeson	$C_{iT} = \Delta T \cdot S(T_0) - \int_{T_0}^T S^0(T) dT$ $\frac{\Delta C_p(T)}{\Delta C_p(T)_{elect.}} = \text{constante}$	$\Delta S^0(T_0)$ y $\Delta H^0(T_0)$
Sustancia modelo (Lindsay)	$\Delta C_p(T) = 0$	$\Delta S^0(T_0)$ y $\Delta H^0(T_0)$
Principio de balance de cargas idénticas	$\Delta C_p(T) = \Delta C_p(T_0)$	$\Delta S^0(T_0)$, $\Delta H^0(T_0)$, $\Delta C_p(T_0)$

a.- Autoprotólisis del agua

Es esta una reacción básica en equilibrios donde participa el agua como solvente, y como tal ha sido estudiada experimentalmente por varios autores utilizando diversas técnicas. Por encima de 275°C hay serias discrepancias entre los valores de K_w reportados por distintos autores, al punto que a 300°C los valores del pH del agua pura difieren en casi 0,5 unidades, dependiendo de los valores experimentales escogidos (3). Recientes análisis de datos de K_w realizados sobre un amplio rango de temperaturas y presiones (13), permite afirmar que los valores reportados por Mesmer, Sweeton y Baes (14) son los mejores disponibles en el rango entre 25 y 300°C. Estos serán los utilizados en la comparación con los valores estimados.

En la Tabla II vemos los valores de pK_w obtenidos por los procedimientos descriptos en la sección anterior. Hasta 200°C la discrepancia con los valores experimentales se mantiene por debajo de 0,1 unidades, pero la diferencia comienza a ser importante por encima de este límite.

TABLA II
 pK_w experimental y calculado entre 25° y 300° C

T (°C)	$pK_w(\text{exp.})^a$	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
25	14,00	—	—	—	—	—
50	13,27	—	13,27	—	13,25	13,26
100	12,26	12,25	12,25	12,28	12,19	12,24
150	11,64	11,65	11,57	11,71	11,56	11,60
200	11,30	11,34	11,31	11,41	11,28	11,22
250	11,20	11,23	11,16	11,39	11,39	11,00
300	11,30	11,39	11,15	11,69	12,13	10,89

a) valores experimentales (ref. 14).

b) PC (Criss-Cobble) con $\Delta G^0(298K) = 19,092 \text{ Kcal mol}^{-1}$; $\Delta S^0(298K) = 19,31 \text{ cal/Kmol}$.

c) PC (Lewis) con $\alpha_{H_2O} = 18,03 \text{ cal/K mol}$; $\beta_H + \beta_{HO} = -0,08045 \text{ cal/Kmol}$; $\Delta S^0(298K)/R = -9,7132$ y $\ln K(298K) = -32,235$.

d) PC (Criss), datos ref. 8.

e) Helgeson $\Delta S^0(298K) = 19,31 \text{ cal/Kmol}$; $\Delta H^0 = 13,335 \text{ Kcal/mol}$.

f) $\Delta C_p(T) = \Delta C_p(298)$.

Como era de esperar, la aproximación $\Delta C_p = \Delta C_p(298K)$ no es una hipótesis razonable por tratarse de una reacción donde se generan iones. Debe esperarse una gran variación de la capacidad calorífica con la temperatura, especialmente por encima de 200°C donde se manifiestan los cambios en la interacción ión-solvente producidos por la pérdida de estructura de este último.

El modelo continuo de Helgeson tampoco da resultados satisfactorios a altas temperaturas. La visión de un solvente continuo con la única característica de variar su constante dieléctrica con la temperatura parece ser una descripción insuficiente, al menos para el caso de iones como el H^+ y el HO^- que están tan estrechamente ligados a la estructura propia del agua.

Con ligeras diferencias, parecen ser los métodos derivados del principio de correspondencia los que dan resultados más acordes con los experimentales. El principio de correspondencia en su versión original da un buen acuerdo. Sin embargo Criss ha señalado que esto puede ser fortuito debido a una compensación de errores como consecuencia de los valores adjudicados a $\Delta S^\circ(298\text{K})$ y ΔC_p [298K].

En el caso de la modificación de Lewis se ha evitado el promedio sobre ΔC_p en un gran ámbito de temperatura usando la expresión de la tabla I, pero queda aún el problema de la variación de los parámetros de entropía a alta temperatura.

La modificación de Criss de los parámetros de entropía debería en primera instancia mejorar los resultados originales del principio de correspondencia, cosa que no ocurre, como se desprende del análisis de la tabla II tomada directamente del trabajo de Criss (8).

En estos cálculos se ha usado un valor de $18 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ para la capacidad calorífica del agua en todo el rango de temperatura. Si se tiene en cuenta el aumento de C_p con la temperatura las discrepancias pueden ser aún mayores.

Estas son en definitiva las limitaciones del principio de correspondencia para el caso de la ionización del agua. Es probable que otra asignación arbitraria de la entropía del protón lleve a resultados más cercanos a los experimentales, pero esto implicaría modificar los parámetros de entropía de los restantes iones.

b.- Hidrólisis del amoníaco.

Este es otro equilibrio que ha sido estudiado experimentalmente a alta temperatura. En la tabla III se muestran los valores obtenidos por Mesmer y Hitch (15) junto con los valores estimados por los diversos métodos. No se incluyen los valores correspondientes a la modificación de Criss pues no se han reportado los parámetros de entropía para el ión NH_4^+ ; se incluyen sin embargo las estimaciones basadas en el principio de balance de cargas idénticas.

Del análisis de la tabla III surge que son estas últimas estimaciones las que dan los mejores resultados, superando incluso a las estimaciones del principio de correspondencia. Los valores obtenidos con el formalismo de Lewis aparecen errores en exceso debido probablemente, a que se ha utilizado para la dependencia del C_p del $\text{NH}_3(\text{aq})$ un polinomio que corresponde al NH_3 gaseoso.

El relativo éxito de la aplicación del principio de balance de cargas idénticas no es fortuito. Se han citado numerosos ejemplos de reacciones que, escritas en forma isocoulombica, pueden ser tratadas con esta aproximación con muy buenos resultados. Por analogía con la hidrólisis del amoníaco podemos mencionar la hidrólisis de bases orgánicas como ciclohexilamina y morfolina (fig. 3) y la hidrólisis del ión acetato.

También puede usarse para reacciones isocoulombicas donde participan iones de distinta carga, como es el caso de la segunda disociación del ácido sulfúrico y del ácido carbónico. Otros ejemplos citados por Murray y Cobble (11) incluyen la solubilidad de

TABLA III

pK para la reacción $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$ entre 25° y 300°C

T ($^\circ\text{C}$)	pK(exp.) ^a	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
25	4,752	—	4,752	4,751	4,752	4,760
50	4,732	4,751	4,741	4,720	4,742	4,749
100	4,856	4,978	4,917	4,785	4,865	4,916
150	5,128	5,382	5,270	5,006	5,103	5,233
200	5,525	5,917	5,738	5,397	5,437	5,667
250	6,047	6,570	6,281	6,039	5,891	6,213
300	6,694	7,344	6,876	7,193	6,563	6,878

a) valores experimentales (ref. 15); $\Delta S^\circ(298\text{K}) = -18,80 \text{ cal/K mol}$

b) PC (Lewis) aplicado a $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ con $S_{\text{NH}_3(\text{aq})}(298\text{K}) = 26,3 \text{ cal/K mol}$
 $C_p \text{ NH}_3(\text{aq}) = 7,11 + 6 \cdot 10^{-3} T - 3 \cdot 10^{-4} T^2$ y $\Delta S^\circ(298\text{K}) = 0,67 \text{ cal/K mol}$

c) PC (Criss-Cobble) con $\Delta S^\circ(298\text{K}) = -18,54 \text{ cal/K mol}$

d) Modelo de Helgeson con $\Delta S^\circ(298\text{K}) = -18,80 \text{ cal/K mol}$; $\Delta H^\circ(298\text{K}) = -879 \text{ cal/mol}$

e) Aproximación de Lindsay, con datos de ref. 12 para $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$

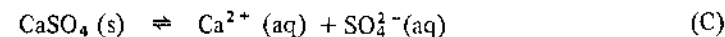
f) Principio de balance de cargas con $\Delta C^\circ(298\text{K}) = -12,607 \text{ Kcal/mol}$; $\Delta S^\circ(298\text{K}) = 0,73 \text{ cal/K mol}$; $\Delta C_p = -12 \text{ cal/K mol}$ para $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$

silicatos y la hidrólisis de iones metálicos, de fundamental importancia en el estudio de procesos de corrosión en agua a alta temperatura.

Es evidente que el hecho de que los efectos de interacción ión-solvente se compensen para iones de igual carga, aún a temperaturas elevadas, indican que existe un común denominador en tal interacción. Ello induce a pensar que es fundamentalmente el comportamiento del agua el que rige las propiedades de iones acuosos. Sin embargo un modelo sencillo como el de Helgeson no es capaz de representar perfectamente estas ideas.

c.- Solubilidad de la anhidrita.

En este equilibrio aparece una especie sólida y dos iones de carga opuesta:



Las medidas de solubilidad de anhidrita en agua pura hasta 300°C han sido recientemente reanalizadas y corregidas por asociación iónica (16).

Helgeson ha aplicado también su modelo a datos experimentales corregidos por formación de pares iónicos, aunque no da detalles de la manera en que se efectuó. Los valores de referencia a 25°C son bastante diferentes de los que resultan de la aplicación de la teoría de Bjerrum.

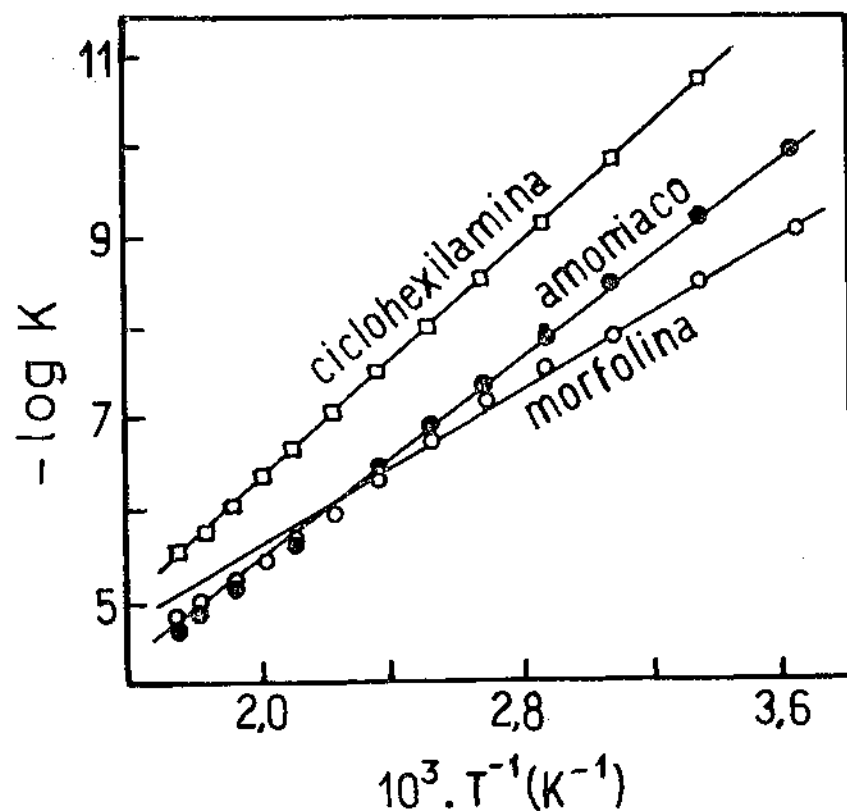
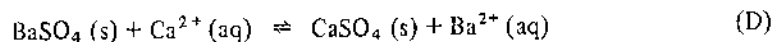


Figura 3: Constante de equilibrio de reacciones de disociación. Hidrólisis de amoníaco, morfolina e hidroxilamina (ref. 12).

En la tabla IV se muestran los valores obtenidos para la reacción (C) mediante distintos métodos, incluidos los calculados a través del principio de balance de cargas idénticas (11) y la aproximación de la sustancia modelo (12) para la reacción:



junto con datos experimentales de solubilidad del BaSO_4 . Este procedimiento ha sido utilizado por Murray y Cobble (11) quienes obtuvieron valores de constante de disociación para la reacción (C) que difieren de los valores experimentales en más de tres órdenes de magnitud a 300°C . Tales discrepancias se deben a que se han calculado valores de constante de disociación para el BaSO_4 que difieren de los valores experimentales en el mismo orden de magnitud.

TABLA IV

pK_s para la reacción de disolución de anhídrita en agua

$T(^{\circ}\text{C})$	$pK_s(\text{exp.})^a$	(b)	(c)	(d)	(e)
25	4,35	4,35	4,37	4,37	4,70
50	4,65	4,61	4,68	4,68	4,99
100	5,34	5,29	5,46	5,50	5,63
150	6,13	6,10	6,26	6,35	6,35
200	7,02	6,99	7,25	7,40	7,18
250	8,00	7,94	8,22	8,44	8,12
300	9,08	8,93	9,16	9,45	9,05

a) Valores experimentales (ref. 16)

b) PC (Lewis), con $\Delta S^{\circ} (298\text{K}) = -32,4 \text{ cal/K mol}$; $\Delta C_p(T) = -16,78 - 0,1826 \cdot T \text{ (cal/K mol)}$

c) Principio de balance de cargas, con $\Delta C_p(T) = -7,75 \text{ cal/K mol}$ para la reacción (D)

d) Sustancia modelo (Lindsay), aplicado a la reacción (D)

e) Modelo de Helgeson (ref. 10)

Los resultados de esta tabla muestran claramente la efectividad del principio de correspondencia (versión Lewis) y del principio de balance de cargas idénticas para predecir las propiedades de disociación de la anhídrita hasta 300°C . La aproximación de Lindsay ($\Delta C_p = 0$) es evidentemente demasiado fuerte y da resultados erróneos aún a temperaturas tan bajas como 100°C .

CONCLUSIONES

De los tres ejemplos dados para evaluar los métodos semiempíricos de estimación de propiedades termodinámicas se pueden extraer algunas conclusiones generales sobre el valor predictivo de las mismas.

- Hasta el límite de 200°C , los métodos estudiados pueden predecir con bastante confiabilidad las propiedades termodinámicas de reacciones que involucren iones en solución acuosa, siendo aquellos basados en el principio de correspondencia los que requieren menor cantidad de información experimental adicional a la temperatura de referencia.
- El uso de valores medios de capacidades caloríficas, tanto para especies individuales como para reacciones, introduce errores importantes en la zona donde C_p cambia bruscamente con la temperatura. Es preferible el uso de funciones de capacidad calorífica como las propuestas por Lewis o Criss.

- iii) A temperaturas mayores de 200°C es el principio de balance de cargas idénticas el que produce los mejores resultados, siempre que la reacción en cuestión sea reducible a una reacción isocoulómbica por combinación con otra reacción cuyo comportamiento a alta temperatura sea conocido.
- iv) Cuando el principio de balance de cargas idénticas no puede aplicarse, los restantes métodos pueden ser utilizados a temperaturas mayores de 200°C sólo como aproximaciones.

BIBLIOGRAFIA

1. P. Cohen; "Water Coolant Technology of Power Reactors", Gordon and Bree, New York, 1969.
2. R. Bawden, R. Garnsey y L.J. Martell, 41st Int. Water Conf., Pittsburgh, USA, 1980, paper 31.
3. D. Turner, C.E.R.L. Lab. Note RD/L/N 182/79, 1979.
4. G.N. Lewis y M. Randall, "Thermodynamics", Mc Graw-Hill Book Co. Inc. New York, 66, 1961.
5. J.W. Cobble y R.C. Murray Jr., Far. Discuss. Chem., 64, 146 (1978).
6. C.M. Criss y J.W. Cobble, J. Amer. Chem. Soc., 86, 5385 (1964).
7. D. Lewis, Arkiv für Kemi, 32, 385 (1971).
8. C.M. Criss, 41st Int. Water Conf., Pittsburgh, USA, 1980, paper 26.
9. H.C. Helgeson, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3121 (1967).
10. H.C. Helgeson, Amer. J. Sci., 267, 729 (1969).
11. R.C. Murray Jr. y J.W. Cobble, 41st Int. Water Conf., Pittsburgh, USA, 1980, paper 25.
12. W.T. Lindsay Jr., 41st Int. Water Conf., Pittsburgh, USA, 1980, paper 24.
13. W.L. Marshall y E.U. Franck, J. Phys. Chem. Ref. Data, 10, 295 (1981).
14. F.H. Sweeton, R.E. Mesmer y C.F. Baes Jr., J. Sol. Chem., 3, 191 (1974).
15. R.E. Mesmer y B.F. Hitch, J. Sol. Chem., 6, 251 (1977).
16. H.R. Corti y R. Fernández Prini, Can. J. Chem., en prensa.

Recibido: Junio 1983

Aceptado: Octubre 1983