



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



CÁLCULO DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS EN SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS

POR

Sebastián Ignacio Cerda Espinoza

Memoria de título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para optar al título profesional de Ingeniero Civil Químico

Profesor Guía
José Matías GARRIDO ACUÑA

Ingeniero Co-patrocinante
Esteban Alejandro CEA KLAPP

Profesor Supervisor
Luis Felipe MONTOYA RENDÓN

Diciembre 2023
Concepción (Chile)

© 2023 Sebastián Ignacio Cerda Espinoza

© 2024 Sebastián Ignacio Cerda Espinoza

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

Resumen

Los modelos termodinámicos proporcionan la base para el diseño de cualquier proceso químico y biológico. Sin embargo, para los sistemas electrolíticos todavía no existen en la literatura modelos predictivos o universalmente válidos. En este trabajo se consideran las propiedades termodinámicas de soluciones acuosas y no acuosas con impacto industrial y biológico, que pueden contener alcoholes (metanol, etanol) como disolventes y solutos adicionales como electrolitos.

En este trabajo, las densidades de los líquidos, las presiones de vapor y los coeficientes medios de actividad iónica de soluciones de electrolitos de una sola sal que contienen iones univalentes y bivalentes se modelan con la última versión de la teoría de asociación estadística de cadenas perturbadas de electrolitos (ePC-SAFT) propuesta originalmente por Cameretti et al. [L.F. Cameretti, G. Sadowski, J.M. Mollerup, *Indiana Eng. Química. Res.* 44 (2005) 3355–3362]. Para cada ion, sólo se utilizaron dos parámetros del modelo y para los solventes asociantes 5 parámetros. La EOS ePC-SAFT es capaz de reproducir datos experimentales de las respectivas soluciones salinas hasta molalidades de electrolitos altas para todas las soluciones estudiadas con un ARD considerablemente bajo.

Abstract

Thermodynamic models provide the basis for the design of any chemical and biological processes. However, for electrolytic systems predictive or universally-valid models still do not exist in the literature. In this work, thermodynamic properties of aqueous and non-aqueous solutions with industrial and biological impact are considered, which may also contain alcohols (methanol, ethanol) as further solvents and solutes such as electrolytes.

In this work, liquid densities, vapor pressures, and mean ionic activity coefficients of single-salt electrolyte solutions containing univalent and bivalent ions are modeled with the latest version of the electrolyte Perturbed-Chain Statistical Association Theory (ePC-SAFT) initially proposed by Cameretti et al. [L.F. Cameretti, G. Sadowski, J.M. Mollerup, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 3355–3362]. For each ion, only two model parameters were used, and for associating solvents, five parameters were employed. Without using any additional binary parameters, ePC-SAFT EOS is able to reproduce experimental data of the respective salt solutions up to high electrolyte molalities for all the solutions studied with significantly low average relative deviations (ARD).

Agradecimientos

A mi madre y a mis amigos, quienes han estado conmigo en los momentos que más lo necesité.

Índice general

Índice de Figuras	VI
Índice de Tablas	VIII
Lista de Abreviaciones	IX
Lista de Símbolos	X
1. Introducción	1
1.1. Objetivos del estudio	4
2. Marco Teórico	5
2.1. Fundamentos Termodinámicos	5
2.2. Cálculo de equilibrio de fases	7
2.3. Cálculo de propiedades termodinámicas a partir de la energía de Helmholtz	7
2.3.1. Presión	7
2.3.2. Potencial químico y coeficientes de fugacidad	8
2.3.3. Coeficientes de actividad	8
2.4. e-PC-SAFT para la modelación de sistemas electrolíticos	9
2.4.1. Ecuación de estado PC-SAFT	9
2.4.2. Ecuación de estado ePC-SAFT	14
3. Metodología	17
4. Resultados	24
4.1. Propiedades soluciones electrolíticas acuosas	24
4.1.1. Densidad de soluciones electrolíticas	24
4.1.2. Presión de vapor	26
4.1.3. Coeficiente de actividad iónico: MIAC	30
4.2. Propiedades soluciones electrolíticas no acuosas	32
4.2.1. Densidad de soluciones no acuosas	32
4.2.2. Presión de vapor	34
4.2.3. Coeficiente de actividad iónico: MIAC	35

5. Conclusiones 37

Bibliografía 38

6. Anexos 43

6.1. Tabla de errores ARD soluciones acuosas 44

6.2. Tabla de errores ARD soluciones no acuosas metanol 45

6.3. Tabla de errores ARD soluciones no acuosas etanol 45

Índice de Figuras

2.1. Diagrama para ilustrar la formulación de un sistema de moléculas bajo el enfoque dado por PC-SAFT, partiendo por segmentos de esferas rígidas, luego la formación de cadenas y la incorporación de potenciales de interacción dispersivos y de asociación.	11
2.2. Representación gráfica de los principales parámetros para caracterizar una molécula en PC-SAFT.	11
2.3. El ciclo de Born para calcular la contribución electrostática a la energía de solvatación de Helmholtz. La energía total de solvatación de Helmholtz se obtiene como la suma de tres contribuciones: la descarga del ion en el vacío (1-2), la transferencia del ion neutro al solvente (2-3) y la recarga del ion (3-4).	16
3.1. Metodología cálculo de densidad de una solución iónica utilizando la ecuación de estado ePC-SAFT Advanced.	20
3.2. Metodología cálculo de presión de saturación de una solución iónica utilizando la ecuación de estado ePC-SAFT Advanced.	21
3.3. Metodología cálculo de densidad de una solución iónica utilizando la ecuación de estado ePC-SAFT Advanced.	22
4.1. Densidad de soluciones electrolíticas acuosas compuestas por diferentes sales de potasio (A), sodio (B) y cesio (C), variando la molalidad de la sal en la mezcla a 298 K para (A) y (B) a 1 bar y 293 K para (C) a 1 bar . Líneas corresponden a predicción del modelo e-PCSAFT <i>advanced</i> y símbolos a datos experimentales extraídos de [76, 77].	25
4.2. Presión de vapor de soluciones electrolíticas acuosas compuestas por KBr (A), KCl (B) y KI (C) a diferentes temperaturas, rojo para 60 °C, verde para 50 °C y azul para 30 °C, variando la molalidad de la sal en la mezcla. Líneas corresponden a predicción del modelo e-PCSAFT <i>advanced</i> y símbolos a datos experimentales extraídos de [78, 79].	27
4.3. Presión de vapor de soluciones electrolíticas acuosas compuestas por NaBr (A), NaCl (B) y NaI (C) a diferentes temperaturas, rojo para 60 °C, verde para 50 °C, morado para 45 °C, gris para 40 °C y azul para 30 °C, variando la molalidad de la sal en la mezcla. Líneas corresponden a predicción del modelo e-PCSAFT <i>advanced</i> y símbolos a datos experimentales extraídos de [78, 79].	28

4.4.	Presión de vapor de soluciones electrolíticas acuosas compuestas por CsBr (A), CsCl (B) y CsI (C) a diferentes temperaturas, rojo para 60 °C, verde para 50 °C y azul para 30 °C, variando la molalidad de la sal en la mezcla. Líneas corresponden a predicción del modelo e-PCSAFT <i>advanced</i> y símbolos a datos experimentales extraídos de [78, 79].	29
4.5.	Coeficientes de actividad iónico medio base molar de diferentes soluciones electrolíticas acuosas de sales de potasio (A), sodio (B) y cesio (C), variando la molalidad de la sal en la mezcla a 298 K y 1 bar. Líneas corresponden a predicción del modelo e-PCSAFT <i>advanced</i> y símbolos a datos experimentales extraídos de [77].	31
4.6.	Densidad de soluciones electrolíticas compuestas por NaBr (A) y NaI (B) en diferentes solventes variando la molalidad de la sal en la mezcla a 298 K y 1 bar. Líneas corresponden a predicción del modelo e-PCSAFT <i>advanced</i> y símbolos a datos experimentales extraídos de [77, 80].	33
4.7.	Densidad de diferentes soluciones electrolíticas en metanol variando la molalidad de la sal en la mezcla a 298 K y 1 bar. Líneas corresponden a predicción del modelo e-PCSAFT <i>advanced</i> y símbolos a datos experimentales extraídos de [80].	33
4.8.	Presión de vapor de soluciones electrolíticas acuosas de NaI en tres diferentes solventes variando la molalidad de la sal en la mezcla a 298 K. Líneas corresponden a predicción del modelo e-PCSAFT <i>advanced</i> y símbolos a datos experimentales extraídos de [80].	34
4.9.	Coeficientes de actividad iónico medio base molar de soluciones electrolíticas compuestas por NaBr (A) y NaI (B) en diferentes solventes variando la molalidad de la sal en la mezcla a 298 K y 1 bar. Líneas corresponden a predicción del modelo e-PCSAFT <i>advanced</i> y símbolos a datos experimentales extraídos de [55].	35

Índice de Tablas

3.1. Parámetros de componentes puros del agua y solventes orgánicos utilizados en este trabajo. Todos los componentes tienen un esquema de asociación 2B.	17
3.2. Parámetros ePC-SAFT de iones puros y parámetros de interacción binaria k_{ij} entre agua e iones inorgánicos según la referencia [54]. El número de segmento es uno para todos los iones. El parámetro k_{ij} es válido solo a 298.15 K.	18
3.3. Parámetros de interacción binaria ePC-SAFT k_{ij} entre aniones y cationes según la referencia [54].	18
3.4. Constantes dieléctricas para solventes y sales utilizadas en este trabajo a 298.15 K y 1 bar.	18

Lista de Abreviaciones

VLE	Equilibrio Líquido Vapor
LLE	Equilibrio Líquido Líquido
EOS	Equation of State (Ecuación de estado)
DES	Deep Eutectic Solvents (Solventes Eutécticos Profundos)
HS	Hard Sphere (Esfera dura)
LJ	Lennard-Jones
RDF	Radial Distribution Function (Función de distribución radial)
SAFT	Statistical Associating Fluid Theory (Teoría estadística de fluidos asociativos)
SW	Square Well (Pozo-cuadrado)
TPT	Thermodynamic Perturbation Theory (Teoría termodinámica de perturbaciones)

Lista de Símbolos

Símbolo	Descripción
A	Energía de Helmholtz
a	Energía de Helmholtz adimensional
c	Número de componentes
$g^M(r)$	Función de distribución radial
L	Alargamiento molecular
m	Número de segmentos en la cadena
n	Número de moles
P	Presión absoluta
R	Constante de los gases ideales
T	Temperatura absoluta
V	Volumen
ε	Energía de dispersión
λ_r	Parámetro repulsivo del potencial intermolecular
λ_a	Parámetro atractivo del potencial intermolecular
σ	Diámetro del segmento
ρ	Densidad
Superíndices	
<i>assoc</i>	Contribución de asociación en SAFT-EoS
<i>calc</i>	Calculado
<i>chain</i>	Contribución de cadena en SAFT-EoS
<i>disp</i>	Contribución de dispersión en SAFT-EoS
<i>exp</i>	Experimental
<i>mono</i>	Contribución del monómero en SAFT-EoS
<i>polar</i>	Contribución polar en SAFT-EoS

(Continuación)

Símbolo	Descripción
<i>seg</i>	Contribución del segmento en SAFT-EoS
<i>res</i>	Contribución residual en SAFT-EoS
Subíndices	
<i>i, j, k</i>	Índices de componente
<i>c</i>	Estado crítico
<i>r</i>	Propiedad reducida

1. Introducción

La termodinámica de electrolitos se considera una de las áreas más desafiantes de la termodinámica aplicada. El conocimiento de las propiedades termodinámicas de mezclas electrolíticas acuosas y no acuosas se hace cada vez más necesario para controlar y entender la gran cantidad de procesos químicos y biológicos presentes en la industria actual. Aplicaciones directas de estos sistemas se pueden encontrar en el tratamiento de aguas residuales y potables, la producción de fertilizantes o la recuperación mejorada de petróleo. Además, la participación de sistemas de disolventes mixtos o incluso soluciones de electrolitos no acuosos en aplicaciones innovadoras, como la generación de energía mediante electrodiálisis inversa [1], la tecnología de pilas de combustible [2], y las baterías de litio [3], aumentan la necesidad de contar con descripciones termodinámicas más precisas de tales mezclas.

Durante los últimos años, se han desarrollado varios modelos termodinámicos importantes, incluidos empíricos o semiempíricos, para describir la no idealidad de las soluciones de electrolitos. Existen dos enfoques principales para ilustrar estos modelos, los primeros son los modelos de coeficientes de actividad (o ACM, por sus siglas en inglés) basados en la energía de Gibbs de exceso (g^E) y los modelos de ecuaciones de estado (o EOS, por sus siglas en inglés) según la energía de Helmholtz residual. El modelo Pitzer [4], el modelo E-NRTL [5], el modelo E-NRTL-NRF [6], el modelo E-Wilson [7], el modelo E-Wilson-NRF [8], el modelo E-UNIQUAC [9] y el modelo E-UNIQUAC-NRF [10] son los representantes entre los modelos de energía de Gibbs de exceso que se han utilizado ampliamente para calcular los coeficientes de actividad de las soluciones de electrolitos. Se ha demostrado con éxito la capacidad de estos modelos en una variedad de sistemas que contienen soluciones de electrolitos simples y mixtos, electrolitos de solventes mixtos y sistemas multicomponentes más complicados, incluidas reacciones químicas [11]. Por ejemplo, Pitzer [4] presentó un modelo muy próspero y fructífero mediante la extensión de la teoría de Debye-Huckel (DH) [12]. Además, Chen et al. [5] ejercieron un concepto de composición local para desarrollar el modelo de coeficiente de actividad NRTL del electrolito. Posteriormente, este modelo se amplió a otros sistemas [13, 14]. Adicionalmente, Sandler et al. [9] aplicaron el modelo UNIQUAC junto con la teoría DH [12] para ofrecer un modelo que puede usarse para soluciones de electrolitos. El modelo ha mejorado desde entonces [15, 16], y se ha demostrado la aplicación de este para el cálculo de propiedades térmicas en soluciones acuosas de electrolitos y no electrolíticos. Además, su evaluación ha mostrado resultados satisfactorios para el cálculo del equilibrio vapor-líquido y líquido-sólido.

A pesar de la gran simplicidad y la inmensa utilización de los modelos de energía de Gibbs de

exceso, estos presentan algunas desventajas: la densidad de las soluciones de electrolitos no se puede calcular a partir del modelo mismo, y la dependencia de la presión de los coeficientes de actividad no se puede determinar directamente. Debido a estas desventajas, las EOS que pueden definirse mediante el formulismo de la energía de Helmholtz residual surgen como una alternativa para subsanar estas dificultades. Para extender las EOS a soluciones electrolíticas, se agrega un término de energía de Helmholtz adicional para considerar las interacciones electrostáticas en los pares ion-ion y/o ion-solvente que son diferentes de las contribuciones atractivas o repulsivas propias del modelo molecular. Las interacciones ion-ion son generalmente contribuciones de largo alcance, que pueden destacarse por la aproximación esférica media (o MSA, por sus siglas en inglés) presentada por Waisman y Lebowitz [17] en 1970 o por la encomiable teoría de Debye-Huckel (DH) ofrecida en 1923 [12].

Uno de los esfuerzos introductorios para ilustrar una EOS para soluciones electrolíticas fue el de Planche y Renon [18]. Además, varios intentos sustanciales basados en EOS cúbicas para soluciones de electrolitos se han implementado por Raatschen et al. [19], Clarke y Bishnoi [20], Collinet y Gmehling [21], Furst y Renon [22], Soreide y Whitson [23] y Myers et al. [24]. Además de los esfuerzos presentados anteriormente, Zou y Gou [25] incorporaron el EOS Patel-Teja [26] con una contribución de electrolitos que incluye la teoría DH [12] para evaluar de manera idéntica la solubilidad del CO_2 y el gas natural en soluciones de electrolitos. Asimismo, Sorensen et al. [23] sugirieron la EOS Soavo-Redlich-Kwong [27] junto con las reglas de mezcla de Huron-Vidal [28] para calcular la solubilidad del gas en salmueras. Además, Sieder y Maurer [29] ofrecieron un Peng-Robinson EOS ampliado que se combina con términos DH [12] y el modelo Margules para explicar el equilibrio de fase líquido-vapor a alta presión de las soluciones acuosas de electrolitos con componentes supercríticos. Posteriormente, Baseri et al. [30] utilizaron el modelo Peng-Robinson extendido que había sido desarrollado anteriormente por Sieder y Maurer [29]. Adicionalmente, agregó el término de Born para modificar la energía libre de Helmholtz al cargar partículas neutras contra su propio campo electrostático. Los sistemas que se han estudiado allí incluyeron (agua + NaCl + SC-CO_2), (agua + NH_4Cl + SC-CO_2), (agua + Na_2SO_4 + SC-CO_2) y (agua + NaCl + Metanol + SC-CO_2). Además, Lu et al. [31] propusieron un modelo de electrolitos basado en la teoría de ecuaciones de cluster que puede calcular los coeficientes osmóticos y de actividad en el rango de concentración diluida utilizando los diámetros iónicos de Pauling. Trabajos similares han sido descritos por Masoudi et al. [32], Haghtalab y Mazloumi [33], y Wu y Prausnitz [34]. Wu y Prausnitz [34] desarrollaron el primer esfuerzo para combinar el CPA-EOS basado en Peng-Robinson con un término electrostático para examinar la solubilidad del metano en una solución de agua + NaCl . Los sistemas evaluados allí se limitaron a condiciones subcríticas y sus resultados demostraron que el modelo Peng-Robinson extendido no era suficiente para aquellos sistemas donde los efectos hidrofóbicos eran predominantes. Posteriormente, de Hemptinne et al. [35] propusieron una EOS basada en Soavo-Redlich-Kwong que se amplió para evaluar las propiedades termodinámicas de los sistemas de electrolitos que contienen metano en un rango de temperatura restringido. Además, Lin et al. [36] utilizaron tres EOS diferentes, es decir, PR, SRK y asociación cúbica plus (CPA) para interacciones de corto alcance junto con teorías DH simplificadas [12] o MSA simplificadas para interacciones de largo alcance. Los parámetros de sus modelos se ajustaron mediante coeficientes medios de actividad iónica, coeficientes osmóticos, datos de equilibrio sólido-líquido y volúmenes molares a 298.15 K y 1 bar. Posteriormente, Inchekel et al. [37] utilizaron el electrolito

CPA-EOS ofrecido por de Hemptinne et al. [35] solo para sistemas de agua salada. La capacidad de su modelo se ha investigado comparándolo con el volumen molar y el coeficiente de actividad a partir de datos experimentales. Asimismo, Courtial et al. [38] ampliaron el modelo sugerido por de Hemptinne et al. [39] a los sistemas que involucran $CH_4+CO_2+H_2O + NaCl$ para una amplia gama de presiones (hasta 200 MPa) y temperaturas (hasta 773 K para sistemas libres de sal y 573 K para sistemas salados). Siguiendo los enfoques presentados, Jin y Donohue [39-41] utilizaron la teoría de la cadena anisotrópica perturbada para evaluar las soluciones de electrolitos. Tomaron en cuenta las interacciones molécula-molécula, ion-ion y molécula-ion, y corrigieron la constante dieléctrica para los efectos de solvatación. Habiendo utilizado parámetros ajustables dependientes de un tamaño para una gran cantidad de soluciones de electrolitos salinos simples y mixtos, lograron una buena concordancia con los datos experimentales.

Desde su desarrollo en 1989, la teoría de fluidos de asociación estadística (SAFT, por sus siglas en inglés) se ha aplicado a muchos sistemas diferentes extendiéndose a las soluciones electrolíticas, cual ha sido implementada de forma adecuada en varios estudios. Se han propuesto un extenso número de avances de las versiones SAFT, como SAFT simplificada (SSAFT) [42], SAFT de rango variable (SAFT-VR) [43], SAFT de cadena perturbada (PC-SAFT) [44, 45] y la SAFT-VR-Mie [46] que es una de las versiones más modernas. Mayores detalles de cada una de estas es posible encontrar en la bibliografía pertinente [47].

Paricaud et al [48] proporcionó una descripción general de los desarrollos que utilizan SAFT para examinar el efecto de la sal añadida en las propiedades de equilibrio vapor-líquido (presión y densidad de vapor) de soluciones acuosas. Liu et al. [49] combinaron SAFT con el modelo primitivo *Mean Spherical Approximation* (MSA) para dar cuenta de las asociaciones ión-disolvente y disolvente-disolvente. Estos describieron los coeficientes de actividad iónico medio y las densidades de solución para 30 electrolitos con una ARD general de 1.6 %. Galindo et al. [50] extendieron con éxito el SAFT-VR EOS a soluciones de electrolitos mediante el uso de una contribución aditiva de Coulomb (MSA y DH). Su modelo obtuvo buenos resultados para presiones de vapor y densidades líquidas de soluciones acuosas de iones univalentes. Sin embargo, solo se realizó el cálculo para algunas mezclas acuosas de sales alcalinas.

Estudios de Cameretti et. al [51], Held et. al [52-54], Bulow et. al [55, 56] han establecido la formación de un modelo de ecuación de estado basado en la mecánica estadística considerando interacciones eléctricas de la ecuación de Debye-Hückel [12]. El modelo e-PCSAFT y sus modificaciones posteriores proponen la descripción de las propiedades termodinámicas de líquidos electrolíticos y sus mezclas basándose en la teoría de las perturbaciones de segundo orden. En este trabajo se desarrollará el modelo e-PCSAFT *advanced* [55, 56], el cual corresponde a una de las últimas modificaciones al modelo de original. Es una combinación de PC-SAFT EOS de Gross y Sadowski [44, 45, 57] y la contribución de Debye-Hückel que explica las interacciones de Coulomb. Esta última modificación del modelo tiene la inclusión del término de solvatación o término de Born para la solvatación de iones para ampliar el rango del solvente además de considerar la dependencia de la concentración del término de permeabilidad eléctrica del medio. Este modelo fundamentado en la mecánica estadística es el centro de esta investigación. Entenderlo y aplicarlo a nuevas soluciones electrolíticas acuosas y no acuosas como nueva alternativa a la modelación de soluciones iónicas es la motivación central de la realización de esta memoria de título. Las consecuencias del enfoque

presentado en este trabajo es la necesidad de repensar los enfoques clásicos sobre el desarrollo de modelos en el futuro: los fenómenos físicos como las interacciones de largo y corto alcance no pueden despreciarse en las soluciones de electrolitos ni tampoco ocultar su comportamiento ajustando muchos parámetros del modelo. La inclusión de la contribución alterada de Born brinda un primer paso hacia el modelado universal, independiente del solvente, predictivo y extrapolativo al tipo de sal y solvente en un amplio rango de presiones y temperaturas.

1.1. Objetivos del estudio

Evaluar el desempeño del modelo e-PCSAFT advanced para la predicción de propiedades termodinámicas de mezclas electrolíticas acuosas y no acuosas.

Objetivos específicos

- Modelar propiedades termodinámicas como densidad, presión de vapor y coeficiente de actividad iónico medio.
- Comparar las predicciones con los datos experimentales disponibles en la literatura.
- Evaluar el impacto del solvente en la predicción de las propiedades antes evaluadas.

2. Marco Teórico

2.1. Fundamentos Termodinámicos

La termodinámica es una herramienta fundamental en el diseño y la optimización de procesos químicos. Inicialmente desarrollada para la descripción de la conversión de energía entre diferentes formas, puede ser utilizada para el cálculo de diferentes condiciones de equilibrio (sólido-líquido (SLE), líquido-líquido (LLE), líquido-vapor (VLE) y equilibrio químico) de sistemas compuestos por un número N de componentes.

La Primera Ley de la Termodinámica se manifiesta como una forma modificada de la Ley de Conservación de la Energía. Dicha ley introduce la primera función de estado, denominada energía interna (U), conceptualizada como la sumatoria de todas las formas de energía presentes en un sistema determinado. Además, propone condiciones específicas para el cambio en la energía interna (ΔU) dentro del sistema, así como para el intercambio de calor y trabajo con el mismo.

Por otra parte, la Segunda Ley de la Termodinámica estipula condiciones respecto a la dirección en la que los procesos naturales pueden evolucionar de forma espontánea. Esta ley introduce una función de estado adicional, la entropía (S), y proclama que la condición de equilibrio de un sistema aislado es aquella que corresponde al máximo valor de la entropía dentro del mencionado sistema.

Un sistema está completamente caracterizado por la siguiente función que contiene la información de la primera y segunda ley de la termodinámica:

$$U = U(S, V, \underline{n}) \quad (2.1)$$

Esta ecuación es denominada potencial termodinámico o función fundamental de la energía interna con la entropía S , el volumen V y el vector de componentes \underline{n} como las respectivas variables fundamentales. El diferencial total de esta función es:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \underline{n}} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \underline{n}} dV + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.2)$$

La dependencia de la energía interna con respecto a la cantidad de cada componente está dada por el diferencial entre estos valores y se denomina potencial químico μ_i . El equilibrio termodinámico

se alcanza cuando la entropía es maximizada o, en otras palabras, la energía interna está en su mínimo, es decir;

$$dS = 0, d^2S < 0 \quad (2.3)$$

$$dU = 0, d^2S > 0 \quad (2.4)$$

Para un sistema compuesto por N componentes distribuidos en π fases, esto se puede traducir en tres condiciones de equilibrio de fase bien conocidas:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} = T \quad (2.5)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} = P \quad (2.6)$$

$$\mu_i^{(1)}(T, P, \underline{n}^{(1)}) = \mu_i^{(2)}(T, P, \underline{n}^{(2)}) = \dots = \mu_i^{(\pi)}(T, P, \underline{n}^{(\pi)}) \quad \forall i \in N \quad (2.7)$$

Al aplicar transformadas de Legendre, se pueden derivar tres ecuaciones fundamentales adicionales;

$$dH = d(U + PV) = TdS + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (2.8)$$

$$dG = d(H - TS) = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (2.9)$$

$$dA = d(U - TS) = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (2.10)$$

La energía de Gibbs juega un papel importante en la termodinámica del equilibrio ya que sus variables fundamentales T y P son fácilmente accesibles experimentalmente, en contraste con la entropía, por ejemplo. También la energía de Helmholtz A , con sus variables fundamentales T y V , es de gran interés porque muchos modelos termodinámicos (especialmente aquellos derivados de la mecánica estadística) están escritos en términos de la energía de Helmholtz. Diferenciando las propiedades anteriores mencionadas con sus variables fundamentales se obtienen las relaciones.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, \underline{n}} = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P, \underline{n}} = T \quad (2.11)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{S, \underline{n}} = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T, \underline{n}} = -P \quad (2.12)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V, \underline{n}} = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \underline{n}} = -S \quad (2.13)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S, \underline{n}} = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, \underline{n}} = V \quad (2.14)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \mu_i \quad (2.15)$$

Las ecuaciones mostradas anteriormente prueban el hecho de que el conocimiento de un potencial termodinámico es suficiente para derivar todas las demás propiedades de un sistema. Por lo tanto, sin pérdida de generalidad, se limitará a tratar solo con la energía de Helmholtz A y sus derivados a lo largo de este trabajo.

2.2. Cálculo de equilibrio de fases

La igualdad del potencial químico de cada componente en cada fase puede ser reformulada como el criterio de isofugacidad.

$$f_i^{(1)} = f_i^{(2)} = \dots = f_i^{(\pi)} \quad \forall i \in N \quad (2.16)$$

Dentro del alcance de este trabajo, el número de fases está restringido a dos. Existen tres enfoques para el cálculo de equilibrios de fase en estas condiciones $\phi - \phi, \gamma - \phi$ y $\gamma - \gamma$. Se utilizará el primer enfoque para resolver el equilibrio líquido-vapor de esta memoria de título. Usando la definición del coeficiente de fugacidad ϕ_i

$$\phi_i \equiv \frac{f_i}{x_i P} \quad (2.17)$$

con x_i siendo la fracción molar del componente i se obtiene:

$$(x_i \phi_i)^{(1)} = (x_i \phi_i)^{(2)} \quad \forall i \in N \quad (2.18)$$

El coeficiente de fugacidad es una función compleja de la temperatura del sistema, el volumen o la densidad, y la composición: $\phi_i = \phi_i(T, v, \underline{x})$. Por lo tanto, las composiciones en cada fase deben ser calculadas de manera iterativa. Es importante señalar que este concepto es aplicable siempre y cuando haya ecuaciones de estado que proporcionen los coeficientes de fugacidad para cada fase.

2.3. Cálculo de propiedades termodinámicas a partir de la energía de Helmholtz

En las siguientes subsecciones se mostrará cómo calcular la presión y los coeficientes de fugacidad a partir de una ecuación de estado. La ecuación de estado utilizada en este trabajo se da en términos de la energía de Helmholtz residual. Aquí, la palabra "residual" denota la diferencia entre una propiedad de un fluido real y la de un gas ideal evaluados a la misma T, V y moléculas \underline{n} . Por lo tanto,

$$A^{res}(T, V, \underline{n}) = A(T, V, \underline{n}) - A^{gi}(T, V, \underline{n}) \quad (2.19)$$

Se define una energía de Helmholtz adimensional que está relacionada con el número total de moléculas del sistema N_T y el vector composición \underline{x} de la mezcla. Esta notación será utilizada a lo largo de este trabajo.

$$a(T, v, \underline{x}) \equiv \frac{A(T, V, \underline{n})}{N_T k_B T} \quad (2.20)$$

2.3.1. Presión

La presión se obtiene a partir de la derivada parcial de la energía de Helmholtz reducida con respecto al volumen específico v , manteniendo constante T y la composición \underline{x} .

$$\left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_{T, \underline{x}} = -\beta P \quad (2.21)$$

$$\left(\frac{\partial(a^{gi} + a^{res})}{\partial v} \right)_{T, \underline{x}} = -\beta(P^{gu} + P^{res}) \quad (2.22)$$

con $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$, por lo que la presión del sistema queda

$$\beta P \equiv \beta P^{gi} - \left(\frac{\partial a^{res}}{\partial v} \right)_{T, \underline{x}} \quad (2.23)$$

2.3.2. Potencial químico y coeficientes de fugacidad

Para realizar cálculos de equilibrio se necesita una relación entre la energía de Helmholtz residual a^{res} , el coeficiente de fugacidad ϕ_i y el potencial químico $\mu_i(T, V, \underline{x})$. Se define potencial químico en función de T y P como:

$$\mu_i(T, P, \underline{x}) = \mu_i^{id}(T, P, \underline{x}) + k_B T \cdot \ln \frac{f_i}{x_i P} \quad (2.24)$$

T , P y V son variables vinculadas en el equilibrio por la ecuación:

$$\mu_i(T, P, \underline{x}) = \mu_i(T, V, \underline{x}) \quad (2.25)$$

Sustrayendo el ideal en ambos lados e incluyendo el término de coeficiente de fugacidad se obtiene:

$$\mu_i^{res}(T, V, \underline{x}) = \left(\mu_i^{id}(T, P, \underline{x}) - \mu_i^{id}(T, V, \underline{x}) \right) + k_B T \cdot \ln \phi_i \quad (2.26)$$

Desarrollando,

$$\ln \phi_i = \beta \mu_i^{res}(T, V, \underline{x}) - \ln Z = \beta \left(\frac{\partial A^{res}}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_{i \neq j}} - \ln Z \quad (2.27)$$

$$\beta \left(\frac{\partial A^{res}}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_{i \neq j}} = a^{res} + Z^{res} + \left(\frac{\partial a^{res}}{\partial x_i} \right)_{T, v, x_{i \neq k}} - \sum_{j=1}^N x_j \left(\frac{\partial a^{res}}{\partial x_i} \right)_{T, v, x_{j \neq k}} \quad (2.28)$$

2.3.3. Coeficientes de actividad

El coeficiente de actividad se calcula como la relación entre el coeficiente de fugacidad en la mezcla y el del componente puro.

$$\gamma_i \equiv \frac{\phi_i}{\phi_{0i}} \quad (2.29)$$

Esta definición solo tiene sentido si existe una ecuación de estado capaz de representar tanto el estado agregado de la mezcla como el del componente puro. Para evitar ambigüedades, se define el coeficiente de fugacidad a dilución infinita como:

$$\phi_i^\infty(n) = \lim_{n_i \rightarrow 0} \phi_i(n) \quad (2.30)$$

En términos de fracción molar ,

$$\phi_i^\infty(x) = \lim_{x_i \rightarrow 0} \phi_i(x, \frac{x_j}{x_k} = const) \quad (2.31)$$

Habiendo definido el coeficiente de fugacidad a dilución infinita, se obtiene el llamado coeficiente de actividad asimétrico como:

$$\tilde{\gamma}_i \equiv \frac{\phi_i}{\phi_i^\infty} \quad (2.32)$$

Las cosas se complican si el soluto es un electrolito. Se puede definir el coeficiente de actividad del ion individual $\tilde{\gamma}^+$ y $\tilde{\gamma}^-$ y calcularlos con la ayuda de una ecuación de estado, sin embargo, no es posible medirlos por separado. Mediante mediciones potenciométricas o de presión de vapor, siempre se obtiene un coeficiente de actividad iónica medio (MIAC) dado por la expresión

$$\tilde{\gamma}_\pm = (\tilde{\gamma}_+^{\nu_+} \cdot \tilde{\gamma}_-^{\nu_-}) \quad (2.33)$$

donde ν_+ y ν_- son los coeficientes estequiométricos del catión y del anión respectivamente, y $\nu = \nu_+ + \nu_-$. En la literatura, es común encontrar el MIAC en base molal. La relación entre la escala molal (índice m) y la escala de fracción molar (índice x) se da como:

$$\tilde{\gamma}_\pm^m = \frac{\tilde{\gamma}_\pm^x}{1 + \frac{M_W}{1000} \cdot \nu \cdot m_s} \quad (2.34)$$

donde M_W es el peso molecular del solvente en g/mol y m_s es la molalidad de la sal, tal como se pesa en la solución, en mol de sal por kg de solvente.

2.4. e-PC-SAFT para la modelación de sistemas electrolíticos

2.4.1. Ecuación de estado PC-SAFT

Las ecuaciones de estado (o EOS, por sus siglas en inglés) constituyen la principal herramienta en el cálculo de propiedades termodinámicas de fluidos. Estas poseen la capacidad de vincular las propiedades físicas microscópicas y macroscópicas de interés para una sustancia o mezcla, de una manera general y compacta. Los primeros desarrollos para la obtención de este tipo de relaciones se remontan al trabajo realizado por van der Waals [58]. Posteriormente, numerosas modificaciones de diferente profundidad han sido realizadas en la literatura, con tal de obtener descripciones más adecuadas para fluidos reales. Entre estas, las EOS moleculares, con modificaciones basadas en utilizar un modelo de interacción y conceptos de la mecánica estadística han demostrado una notable capacidad predictiva. A partir de estas, surge la teoría estadística de fluidos asociantes (o SAFT, por sus siglas en inglés), la cual proporciona un sustento para numerosas EOS.

La primera EOS de tipo SAFT fue desarrollada por Chapman et al. [59, 60] y está basada en la teoría de perturbación de Wertheim [61-63]. La teoría de perturbación de Wertheim plantea relaciones para sistemas cuyas moléculas tienden a asociarse en diferentes conjuntos producto de las fuerzas direccionales presentes. A partir de la teoría de perturbación termodinámica (TPT, por sus

siglas en inglés), pueden desarrollarse expresiones para la energía de Helmholtz del sistema. La SAFT EOS se basa en un desarrollo de la energía libre a través de varias contribuciones dadas por interacciones. Se consideran, de esta forma, interacciones de dispersión (atractivas), la forma de las moléculas, las interacciones específicas de asociación y otras adicionales que dependen de los sistemas estudiados. Ante esto, la energía libre de Helmholtz, a , de un sistema de moléculas asociativas se ha planteado como:

$$a = a^{ideal} + a^{mono} + a^{chain} + a^{assoc} \dots, \quad (2.35)$$

donde a^{ideal} corresponde a la contribución de energía por parte de un gas ideal, a^{mono} a la contribución debida a las interacciones no enlazantes entre los monómeros constituyentes de las moléculas, a^{chain} a la contribución por formación de cadenas a partir de los monómeros y a^{assoc} a la contribución por asociación intermolecular, dada por interacciones específicas.

Desde el trabajo de Chapman se han propuesto diferentes variaciones de modelos SAFT, donde destacan la SAFT simplificada de Fu y Sander [42], la ecuación SAFT-HR derivada por Huang & Radoz [64, 65], la cual utiliza un potencial de esfera rígida como referencia, PC-SAFT desarrollada por Gross & Sadowski [44, 45, 57], basada en el potencial de pozo cuadrado modificado, SAFT-VR desarrollada por Villegas & Galindo [43], con un potencial de rango variable del tipo pozo cuadrado y la SAFT-VR-Mie [46] que es una de las versiones más modernas basada en el potencial Mie.

El modelo PC-SAFT (SAFT de cadena perturbada), ideado por Gross y Sadowski en 2001, representa moléculas de fluido como cadenas uniformes compuestas por segmentos enlazados. Estas moléculas varían según el número y tamaño de sus segmentos según el compuesto. La energía de Helmholtz total integra un potencial dispersivo que contempla la atracción molecular, fuerzas de repulsión y un potencial de asociación que facilita interacciones específicas entre cadenas, como enlaces de hidrógeno. En PC-SAFT, la energía libre de Helmholtz residual se estructura sumando estas contribuciones. El término de cadena dura sirve como referencia para calcular la energía global de Helmholtz de una cadena básica, definiendo así la energía residual del sistema como;

$$a^{res} = a^{chain} + a^{disp} + a^{assoc} \quad (2.36)$$

El modelo PC-SAFT original para moléculas asociantes se necesita 5 parámetros para la correcta predicción de las propiedades termodinámicas de un sistema. Hay casos como hidrocarburos o los iones en este trabajo que no asocian y solo se modelan con 3 parámetros. Los tres primeros parámetros corresponden al número de segmento, m , que indica el número de segmentos por molécula y está relacionado con el tamaño de la molécula, el segundo es la energía de dispersión, u , característica de las fuerzas dispersivas entre las moléculas, el tercero es el diámetro de segmento, σ , definido como el diámetro de los segmentos esféricos que componen las moléculas.

Para moléculas que exhiben una fuerte interacción atractiva (puente de hidrógeno) se añade el término de asociación para la energía de Helmholtz residual. De acuerdo al modelo de Wertheim [61-63], dos moléculas i y j , las cuales cada una posee un sitio de asociación A y B, interactúan entre ellas con el potencial pozo cuadrado en un rango $r^{A_i B_j}$. Este parámetro es proporcional al volumen

de asociación comúnmente referido como $\kappa^{A_i B_j}$. Es así como en casos de asociación se incluyen dos nuevos parámetros de compuestos puros; la energía de dispersión entre segmentos asociantes, ϵ^{AB} y por último el volumen de asociación, κ^{AB} . La formulación de un sistema de moléculas según el enfoque dado por la PC-SAFT se resume en la Figura 2.1. y los principales parámetros se indican en la Figura 2.2.

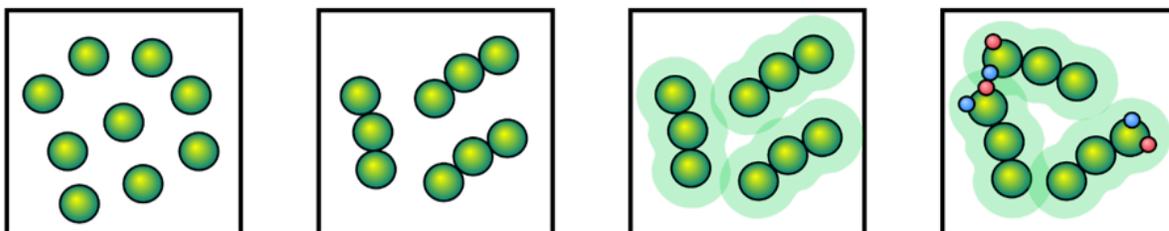


FIGURA 2.1: Diagrama para ilustrar la formulación de un sistema de moléculas bajo el enfoque dado por PC-SAFT, partiendo por segmentos de esferas rígidas, luego la formación de cadenas y la incorporación de potenciales de interacción dispersivos y de asociación.

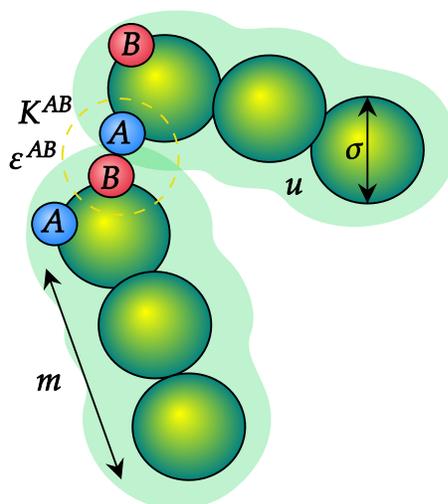


FIGURA 2.2: Representación gráfica de los principales parámetros para caracterizar una molécula en PC-SAFT.

El punto de partida para la descripción de un fluido de cadena dura es un sistema de esferas rígidas donde cada una posee dos sitios de unión. En esta teoría los enlaces entre dos esferas adyacentes son irreversibles. Matemáticamente, el término de cadena dura en el modelo PC-SAFT se hereda

del modelo SAFT de Chapman et al original:

$$a^{hc} = \bar{m}_{seg} a^{hs} - \sum_i^N x_i (m_{seg,i} - 1) \ln g_{ii}^{hs}(d_{ii}) \quad (2.37)$$

Donde el valor \bar{m}_{seg} corresponde al número de segmento medio dado por la expresión:

$$\bar{m}_{seg} = \sum_{i=1}^N x_i m_{seg,i} \quad (2.38)$$

El término g_{ii} corresponde a la función de distribución radial para los segmentos de la cadena. Dada su dependencia con el estado de referencia seleccionado, esta función cambia según la EOS contemplada. La dependencia del diámetro de segmento con la temperatura para la PC-SAFT es definida por la expresión formulada por Boublik y Mansoori et al [66, 67] como:

$$d_i = \sigma_i (1 - 0.12 \exp \{-3\beta_i\}) \quad (2.39)$$

Por otro lado, el término de la contribución de dispersión para la ecuación de estado PC-SAFT original viene dada por:

$$a^{disp} = 2\pi\rho_N I_1(\zeta_3, \bar{m}_{seg}) \overline{m^2 u \sigma^3} - \pi\rho_N \bar{m}_{seg} C_1 I_2(\zeta_3, \bar{m}_{seg}) \overline{m^2 u^2 \sigma^3} \quad (2.40)$$

Donde ρ_N corresponde a la densidad global del sistema, las integrales de la teoría de la perturbación I_1 e I_2 han sido reemplazadas por series potenciales en función del número de segmento medio \bar{m}_{seg} y de la densidad reducida ζ_3 . Para el término de compresibilidad C_1 y los términos promedios se utilizarán las expresiones presentadas en el trabajo de Cameretti et al [51].

Importante señalar que se utilizarán las reglas de mezclado propuestas por Berthelot-Lorenz, esta es usada para la combinación de dos tipos de segmentos.

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (2.41)$$

$$u_{ij} = \sqrt{u_i u_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.42)$$

La contribución energética por asociación puede describirse como una suma sobre todos los sitios de asociación de la cadena i , teniéndose la relación dada por [68]:

$$a^{assoc} = \sum_{i=1}^N x_i \sum_{A \in \Gamma^{(i)}} \left(\ln X_A^{(i)} - \frac{X_A^{(i)}}{2} \right) + \frac{1}{2} \Gamma^{(i)}, \quad (2.43)$$

donde $X_A^{(i)}$ representa la fracción de moléculas de especie i no asociadas al sitio A y $\Gamma^{(i)}$ es el número total de sitios de asociación en la cadena i . La Ecuación 2.43 puede ser desarrollada para diferentes tipos de moléculas que presentan asociación. Un caso ampliamente utilizado corresponde a moléculas con dos sitios de asociación, el cual puede representarse por

$$a^{assoc} = \ln X_A - \frac{X_A}{2} + \ln X_B - \frac{X_B}{2} + 1, \quad (2.44)$$

donde X_B representa la fracción de moléculas no asociadas al sitio B . Las expresiones para dichas fracciones pueden describirse según la ecuación de acción de masas como

$$X_A^{(i)} = \left(1 + \sum_{j=1}^N \rho_j \sum_{B \in \Gamma^{(j)}} X_B^{(j)} \Delta_{AB}^{ij} \right)^{-1}, \quad (2.45)$$

donde $\Delta_{AB}^{(ik)}$ es la fuerza de asociación entre los componentes i y j en los puntos asociantes A y B . Esta corresponde a una integral sobre todas las posibles orientaciones relativas de dos moléculas, utilizando un promedio no ponderado sobre todas las orientaciones y una integración sobre las separaciones de estas. Una expresión utilizada para esquemas de asociación de dos sitios, A y B , es [61]

$$\Delta_{AB} = d_{ij}^3 g_{ij} \kappa^{A_i B_j} F_{AB}, \quad (2.46)$$

donde κ^{AB} es el volumen de asociación, correspondiendo a una medida del volumen disponible para la formación de enlaces entre los sitios A y B en ambas moléculas interactuantes y

$$F_{AB} = \exp \left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{k_B T} \right) - 1, \quad (2.47)$$

donde ε^{AB} corresponde a la energía de asociación entre los sitios A y B . Para evitar dificultades numéricas con la gran cantidad de sitios disponible (en el caso de los polímeros), se propone que las ecuaciones anteriores pueden ser escritas bajo la suposición que todos los sitios de asociación de una molécula tienen el mismo parámetro de asociación. Para los parámetros cruzados se utilizan las reglas de mezclado de Whilbach y Sandler.

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}}{2} \quad (2.48)$$

$$\kappa^{A_i B_j} = \sqrt{\kappa^{A_i B_i} \cdot \kappa^{A_j B_j}} \cdot \left(\frac{\sqrt{\sigma_i \sigma_j}}{\sigma_{ij}} \right)^3 \quad (2.49)$$

2.4.2. Ecuación de estado ePC-SAFT

La ecuación de estado ePC-SAFT fue desarrollada por Cameretti en 2005 [51] y describe la energía de Helmholtz residual a^{res} del sistema a condiciones dadas (Temperatura T , Volumen V y composición \underline{x}) como la suma de dos contribuciones. Estas contribuciones provienen de interacciones de corto alcance a^{SR} (fuerzas repulsivas, de dispersión y de asociación) y de interacciones de largo alcance a^{LR} (fuerzas electrostáticas).

$$a^{\text{res}} = a^{\text{SR}} + a^{\text{LR}} \quad (2.50)$$

La primera parte, de corto alcance, corresponden a las construbuciones dadas por la PC-SAFT original y la parte electrostática o de largo alcance se consideran diferentes aportes dependiendo de la ecuación utilizada. La primera versión de ePC-SAFT fue introducida por Cameretti et al. [51] en 2005 y fue motivada por la necesidad de extender la ecuación de estado de PC-SAFT para modelar soluciones electrolíticas acuosas, como soluciones de proteínas que contienen sales. Dentro de su trabajo, los autores introdujeron un término Debye Huckel a la expresión de la energía residual de Helmholtz de PC-SAFT para tener en cuenta las interacciones electrostáticas de largo alcance entre iones.

Para el aporte iónico Cameretti et al, usa el término de Debye-Hückel para describir la contribución de la energía de Helmmholtz iónica al sistema causada por una especie cargada j :

$$\frac{a^{\text{ion}}}{k_B T} = -\frac{\kappa}{12\pi k_B T \epsilon} \sum_j^N x_j q_j^2 X_j \quad (2.51)$$

Donde x_j y q_j representan la fracción molar y la carga del ion j respectivamente, k_b es la constante de Boltzmann, T la temperatura y ϵ la constante dieléctrica del medio . Los iones son tratados como especies esféricas inmersas en un continuo caracterizado por la constante dieléctrica. La cantidad X_j es definida:

$$X_j = \frac{3}{(ka_j)^3} \cdot \left[\frac{3}{2} + \ln(1 + ka_j) - 2(1 + ka_j) + \frac{1}{2}(1 + ka_j)^2 \right] \quad (2.52)$$

Siendo κ la longitud de proyección de Debye inversa:

$$\kappa = \sqrt{\frac{N_A}{k_B T \epsilon} \cdot \sum_j^N q_j^2 c_j} \quad (2.53)$$

Donde se puede aproximar la distancia a_j a la del diámetro σ_j del ion. El término c_j corresponde a la concentración molar y N_A es la constante de Avogadro.

En 2014, Held *et al.* [54] avanzaron en el desarrollo del modelo PC-SAFT para sistemas electrolíticos, buscando optimizar la versión inicial de ePC-SAFT en la representación de soluciones electrolíticas altamente concentradas. Esta mejora tenía como objetivo abordar tanto el emparejamiento de iones como la solvatación parcial de iones sin añadir parámetros adicionales ajustables. Mientras

que el ePC-SAFT original solo contemplaba fuerzas de dispersión entre agua e iones, Held propuso incorporar energías de dispersión entre contraiones y entre iones y agua. Esta adaptación, denominada ePC-SAFT revised, se realizó ajustando las energías de dispersión y los parámetros de interacción binaria k_{ij} , ya presentes en PC-SAFT, para reflejar el emparejamiento de iones en soluciones altamente concentradas. Así, se evitó la necesidad de parámetros adicionales. Además, los parámetros de componentes puros de los iones (σ_i y u_i), junto con los parámetros de interacción binaria k_{ij} , se consideraron universalmente aplicables, permitiendo su uso en diversos solventes y no solo en interacciones entre agua e iones, como en la versión original de ePC-SAFT.

Bülow et al. [55] encabezaron la iniciativa de considerar una constante dieléctrica variable en la predicción de LLE en combinaciones de agua e ILs mediante una EOS. La versión original de ePC-SAFT asumía una constante dieléctrica que no variaba con la concentración, manteniéndose igual al solvente puro. Sin embargo, esta suposición puede ser una simplificación considerable en solventes mixtos y en soluciones electrolíticas concentradas, donde se anticipan variaciones significativas en las propiedades dieléctricas. Ante esto, Bülow et al. [69] sugirieron una regla de mezcla lineal para la constante dieléctrica en función de la concentración, respaldada por literatura que indica una relación lineal de esta constante en soluciones acuosas de IL. Así, la constante dieléctrica relativa de una mezcla binaria se expresa en función de su composición mediante la ecuación:

$$\epsilon_r(\underline{x}) = \epsilon_{r,1} \cdot x_1 + \epsilon_{r,2} \cdot (1 - x_1)$$

La ecuación de estado e-PCSAFT advanced, desarrollada por Mark Bülow, Moreno Ascani y Christoph Held en 2020 [55, 56], incorpora los aportes de la versión ePC-SAFT revised, considera la influencia de la constante dieléctrica y además considera la adición del término de solvatación de Born para medios no acuosos. Este avance permite la aplicación de la ecuación independientemente del disolvente en estudio. En este marco, la energía libre de Helmholtz residual se descompone en suma de contribuciones energéticas específicas, que se expresan en la ecuación:

$$a^{res} = a^{hc} + a^{disp} + a^{assoc} + a^{DH}(\epsilon_r(\underline{x})) + a^{Born}(\epsilon_r(\underline{x})) \quad (2.54)$$

Los términos incluidos en e-PCSAFT advanced de $a^{DH}(\epsilon_r(\underline{x}))$ y $a^{Born}(\epsilon_r(\underline{x}))$ corresponden a las contribuciones de interacción de Coloumb en función de una constante dieléctrica y el término de Born (solvatación) en función también de una constante dieléctrica. Ambas constantes dieléctricas en función de la concentración.

El término de Born, fundamental en la teoría de solvatación iónica, representa el trabajo requerido para transferir un ión desde el vacío (o una distancia infinitamente lejana) hasta un solvente específico, y está intrínsecamente ligado a las interacciones electrostáticas entre el ión y las moléculas del solvente. Esta descripción se basa en el proceso conceptual de desplazar una esfera cargada hacia un solvente neutro y posteriormente reestablecer su carga original. Es importante destacar que la solvatación iónica no es simplemente una interacción de un único ión con el solvente, sino que también implica interacciones entre los iones en solución, lo que genera una dependencia con la concentración de sal. Visualmente, el término de Born puede ser representado como un ciclo energético que comprende las etapas de descarga del ión, su transferencia al solvente y finalmente su recarga. La contribución de la energía de solvatación viene dada por la expresión:

$$a^{Born} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 k_B T} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \sum_i \frac{x_i z_i^2}{a_i} \quad (2.55)$$

En esta expresión la variable e corresponde a la carga de un electrón y ϵ_r la constante dieléctrica relativa. Este ciclo de descarga, transferencia y recarga se ilustra detalladamente en la Figura 2.3.

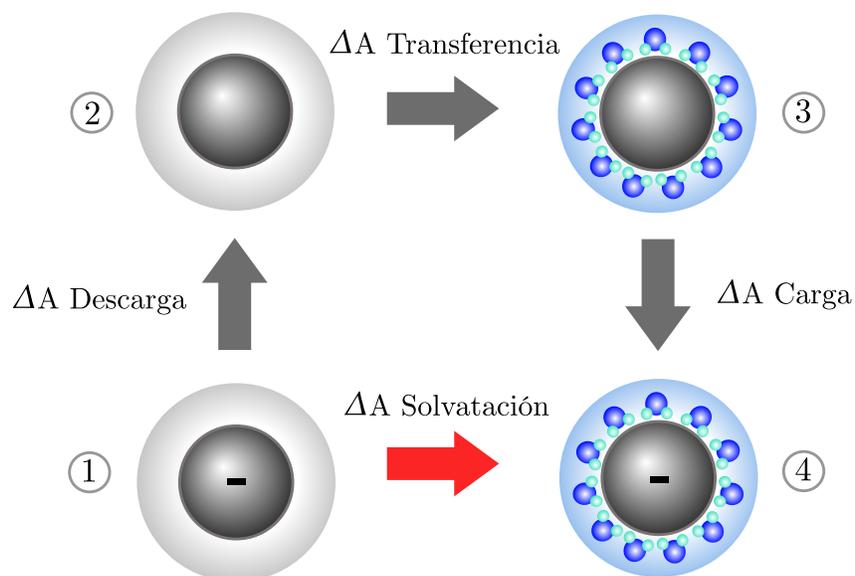


FIGURA 2.3: El ciclo de Born para calcular la contribución electrostática a la energía de solvatación de Helmholtz. La energía total de solvatación de Helmholtz se obtiene como la suma de tres contribuciones: la descarga del ion en el vacío (1-2), la transferencia del ion neutro al solvente (2-3) y la recarga del ion (3-4).

3. Metodología

Esta memoria corresponde a un estudio de aplicación del modelo termodinámico ePC-SAFT advanced en soluciones iónicas acuosas y no acuosas. Se calcularán las propiedades termodinámicas de mezclas iónicas como presión de vapor, densidad y coeficiente de actividad iónico medio a través de la ecuación de estado ePC-SAFT advanced a diferentes condiciones y se compararán con la literatura existente. El estudio se restringirá a la utilización de solventes y sales ya estudiadas por autores permitiendo la utilización directa de sus parámetros. Para esta investigación se trabajará con agua, metanol y etanol como solventes, y las sales compuestas por los cationes $[K]^+$, $[Cs]^+$, $[Na]^+$, $[Li]^+$ y aniones $[Cl]^-$, $[Br]^-$, $[I]^-$, $[OH]^-$, $[NO_3]^-$, $[SO_4]^{-2}$, $[F]^-$. Se especificarán las mezclas utilizadas en cada uno de los gráficos obtenidos ya que solo se considerarán las que posean datos experimentales para poder comparar.

El primer paso es seleccionar la mezcla iónica a trabajar, para luego obtener sus parámetros. Los parámetros utilizados específicamente son el número de segmento, el diámetro de segmento, la energía de dispersión, la energía de asociación y el volumen de asociación. Si se dispone de parámetros de interacción k_{ij} entre ion- solvente y entre iones se utilizarán para el cálculo de las propiedades mencionadas. Adicionalmente, es necesario tener en cuenta las constantes dieléctricas de los solventes e iones en solución. Para los solventes e iones que se trabajaron, se tomaron en consideración los valores utilizados en los trabajos de Held [52-54] cuyos valores se muestran en la tablas 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4.

TABLA 3.1: Parámetros de componentes puros del agua y solventes orgánicos utilizados en este trabajo. Todos los componentes tienen un esquema de asociación 2B.

Solvente	m	$\sigma/\text{\AA}$	$u_i/k_b /K$	$\varepsilon^{A_i B_i} /K$	$\kappa^{A_i B_i}$	Ref
Agua	1.2047	*	353.95	2425.7	0.04509	[70]
Metanol	1.5255	3.2300	188.90	2899.5	0.03518	[71]
Etanol	2.3827	3.1771	198.24	2653.4	0.03238	[71]

$$* \sigma = 2.7927 + (10.11 \cdot e^{-0.01775T/K} - 1.417 \cdot e^{-0.01146T/K})$$

TABLA 3.2: Parámetros ePC-SAFT de iones puros y parámetros de interacción binaria k_{ij} entre agua e iones inorgánicos según la referencia [54]. El número de segmento es uno para todos los iones. El parámetro k_{ij} es válido solo a 298.15 K.

Ión	$\sigma/\text{Å}$	$u_i/k_b / \text{K}$	k_{ij}
Li+	2.8449	360.00	-0.25
Na+	2.8232	230.00	0.0045
K+	3.3417	200.00	0.1997
Cs+	3.9246	180	0.081
Cl-	2.7560	170.00	-0.25
Br-	3.0707	190.00	-0.25
I-	3.6672	200.00	-0.25
F-	1.7712	275.00	0
NO ₃ -	3.2988	130.00	0.098
OH-	2.0177	650.00	-0.25
SO ₄ -2	2.6491	80.00	0.25

TABLA 3.3: Parámetros de interacción binaria ePC-SAFT k_{ij} entre aniones y cationes según la referencia [54].

	Li+	Na+	K+	Cs+
Cl-	0.669	0.317	0.064	1.000
Br-	0.591	0.290	-0.102	-0.417
I-	0.002	0.018	-0.312	-0.670
F-	n.a	0.665	1.000	-1.000
NO ₃ -	0.364	-0.300	-0.585	-0.855
OH-	-0.566	0.649	1.000	0.564
SO ₄ -2	-0.952	-1.000	1.000	-1.000

TABLA 3.4: Constantes dieléctricas para solventes y sales utilizadas en este trabajo a 298.15 K y 1 bar.

Componente	Constante dieléctrica/ C Vm^{-1}	Ref
Agua	78.09	[72]
Metanol	33.05	[73]
Etanol	24.88	[74]
Sal	8	[55]

Ya con los parámetros seleccionados se realizará el cálculo de propiedades termodinámicas de las mezclas iónicas (presión de saturación, densidad y coeficiente de actividad iónico medio), por medio de la ecuación e-PCSAFT advanced a diferentes condiciones de temperatura, presión y composición.

Se utilizarán los lenguajes de programación Mathematica y Python para realizar los cálculos de equilibrio de fases y obtención de curvas de densidad Y coeficientes de actividad iónicos de las diferentes mezclas iónicas. A continuación se presentan las metodologías del cálculo para cada una de las propiedades.

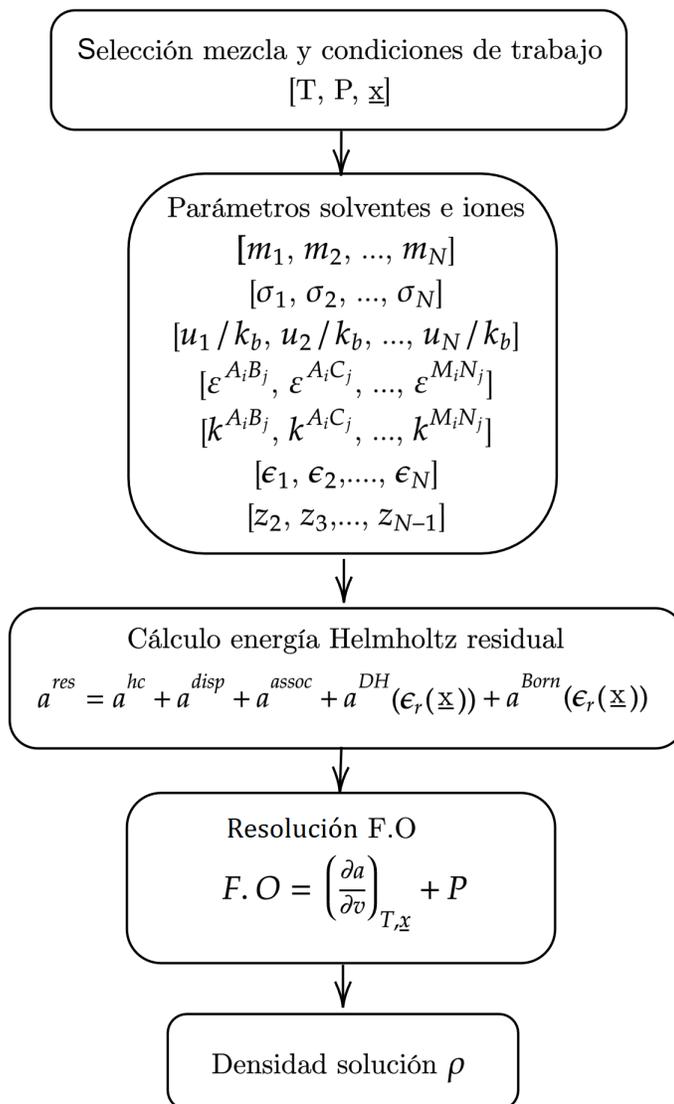


FIGURA 3.1: Metodología cálculo de densidad de una solución iónica utilizando la ecuación de estado ePC-SAFT Advanced.

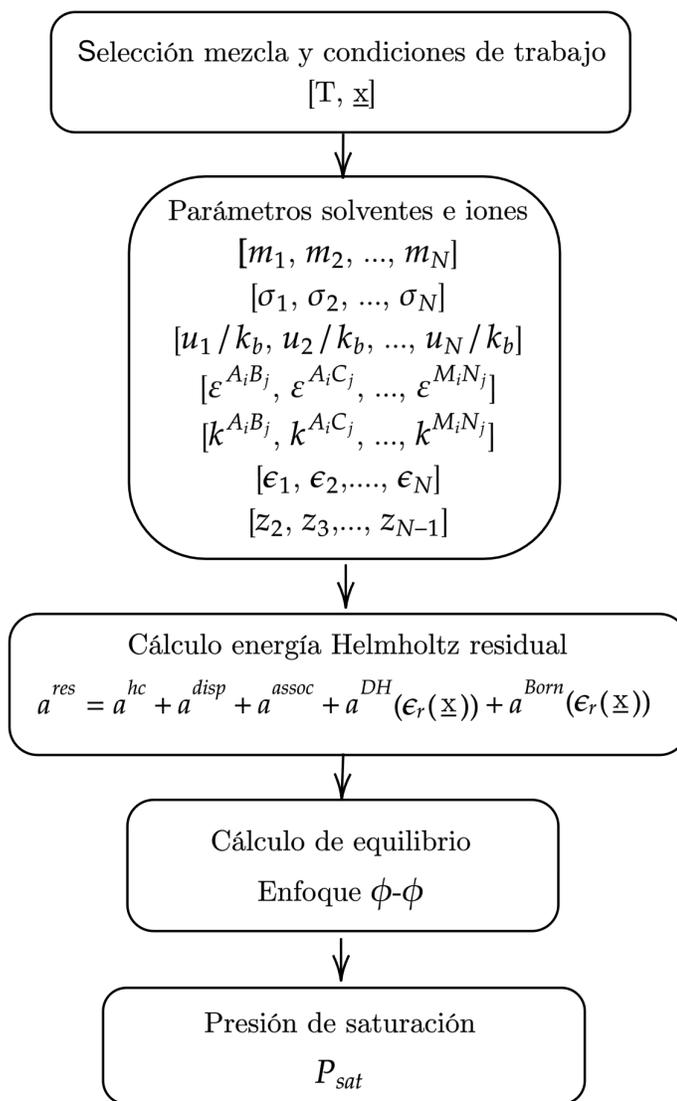


FIGURA 3.2: Metodología cálculo de presión de saturación de una solución iónica utilizando la ecuación de estado ePC-SAFT Advanced.

Para calcular el equilibrio de fases bajo el enfoque ϕ - ϕ , es esencial definir e igualar las fugacidades de ambas fases: líquida y vapor. Este método se basa en el hecho de que en el equilibrio, la fugacidad de un componente en la fase líquida debe ser igual a la fugacidad del mismo componente en la fase vapor. Para iniciar el cálculo, es necesario contar con valores iniciales. Por lo general, la fugacidad del vapor se estima asumiendo un comportamiento de gas ideal. En cuanto a la fase líquida, se puede utilizar un valor aproximado derivado del volumen molar del agua, que es alrededor de $0.018 \text{ m}^3/\text{mol}$.

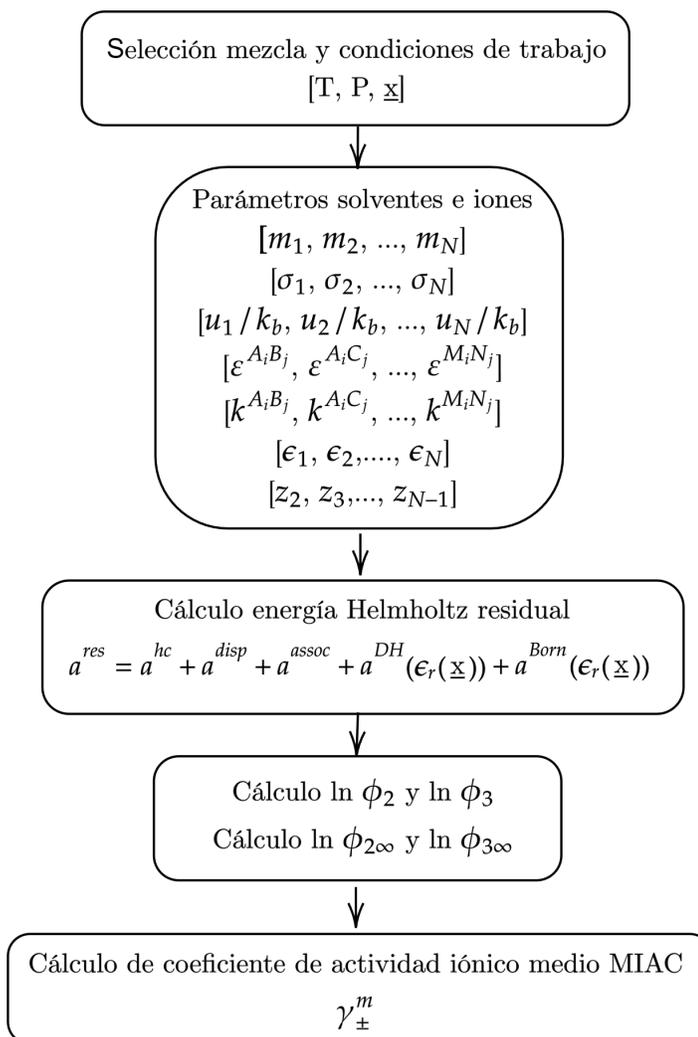


FIGURA 3.3: Metodología cálculo de densidad de una solución iónica utilizando la ecuación de estado ePC-SAFT Advanced.

Para determinar las propiedades termodinámicas anteriores, se han explicitado las funciones específicas, tales como los coeficientes de fugacidad y los coeficientes de actividad, dentro del marco teórico establecido. El propósito principal de estos cálculos es elaborar gráficos que representen la relación entre la molalidad y la propiedad termodinámica en cuestión. Es relevante destacar que la molalidad es la unidad en la que comúnmente se reportan datos experimentales para soluciones iónicas. Para este estudio se definirá molalidad como mol de sal en disolución por kilogramo de solvente. Una vez obtenidos estos gráficos, es viable contrastar los resultados con datos existentes en la literatura, incorporándolos para una comparativa fácil y visual.

Para finalizar, se calculará la desviación relativa promedio (ARD) entre los datos experimentales y

los predichos por el modelo permitiendo evaluar qué tan cercanos o lejanos están los resultados del modelo predictivo para todos los casos estudiados. La expresión de desviación relativa promedio utilizada viene dada por la ecuación 3.1, donde NP corresponde al total de datos medidos.

$$ARD = 100 \cdot \frac{1}{NP} \sum_{k=1}^{NP} \left| \left(1 - \frac{y_k^{calc}}{y_k^{exp}} \right) \right| \quad (3.1)$$

4. Resultados

4.1. Propiedades soluciones electrolíticas acuosas

4.1.1. Densidad de soluciones electrolíticas

La densidad de las soluciones es una propiedad fundamental en la ingeniería química utilizada tanto para dimensionar equipos industriales, como medir el flujo volumétrico en sistemas de medición o calcular la viscosidad, entre otras propiedades. Además, suele emplearse para estimar parámetros de modelos y validarlos, como es en el caso de la mayoría de las ecuaciones SAFT.

Para este trabajo se calculó la densidad de diferentes soluciones electrolíticas a condiciones fijas de temperatura y presión variando la concentración de la sal en mezcla. Los resultados obtenidos para diferentes sales de sodio, potasio y cesio se pueden observar en la figura 4.1.

De los resultados se deduce que a medida que aumenta la concentración de la sal en la solución, se observa un incremento en la densidad de la mezcla. Este fenómeno se confirma mediante los datos experimentales presentados en los gráficos y su justificación se asocia tanto a un efecto físico de la cantidad de masa presente en la solución y la segunda con un efecto molecular.

La primera se basa en la presencia de partículas adicionales en la solución, como los iones provenientes de la sal, aumentando la masa total en el mismo volumen de la mezcla, lo que resulta en un incremento en la densidad. El segundo se logra asociar a las interacciones moleculares ion-solvente. Estas interacciones causan una reorganización en la estructura de la red de moléculas de agua que rodean a los iones. En términos más detallados, las moléculas de agua en la capa de solvatación alrededor de los iones tienden a orientarse de manera específica para maximizar las interacciones con los iones. Esta orientación resulta en una disminución del espacio disponible entre las moléculas de agua cercanas a los iones, lo que hace que esta región de la solución sea más densa en comparación con una solución que contiene menos iones. Además, la formación de la capa de solvatación alrededor de los iones puede generar un aumento en la cohesión molecular, ya que las moléculas de agua están dispuestas de manera más ordenada para interactuar con los iones contribuyendo al aumento general de la densidad de la solución [75].

Además, la mayor cantidad de iones disociados provenientes de sales con múltiples cationes contribuye significativamente a este aumento de densidad debido a la mayor cantidad de partículas

presentes en la solución. Esta observación se alinea con la tendencia general de que sales con mayor diversidad iónica manifiestan una mayor densidad en la solución, lo que resalta la influencia directa de la composición química en las propiedades físicas de la mezcla.

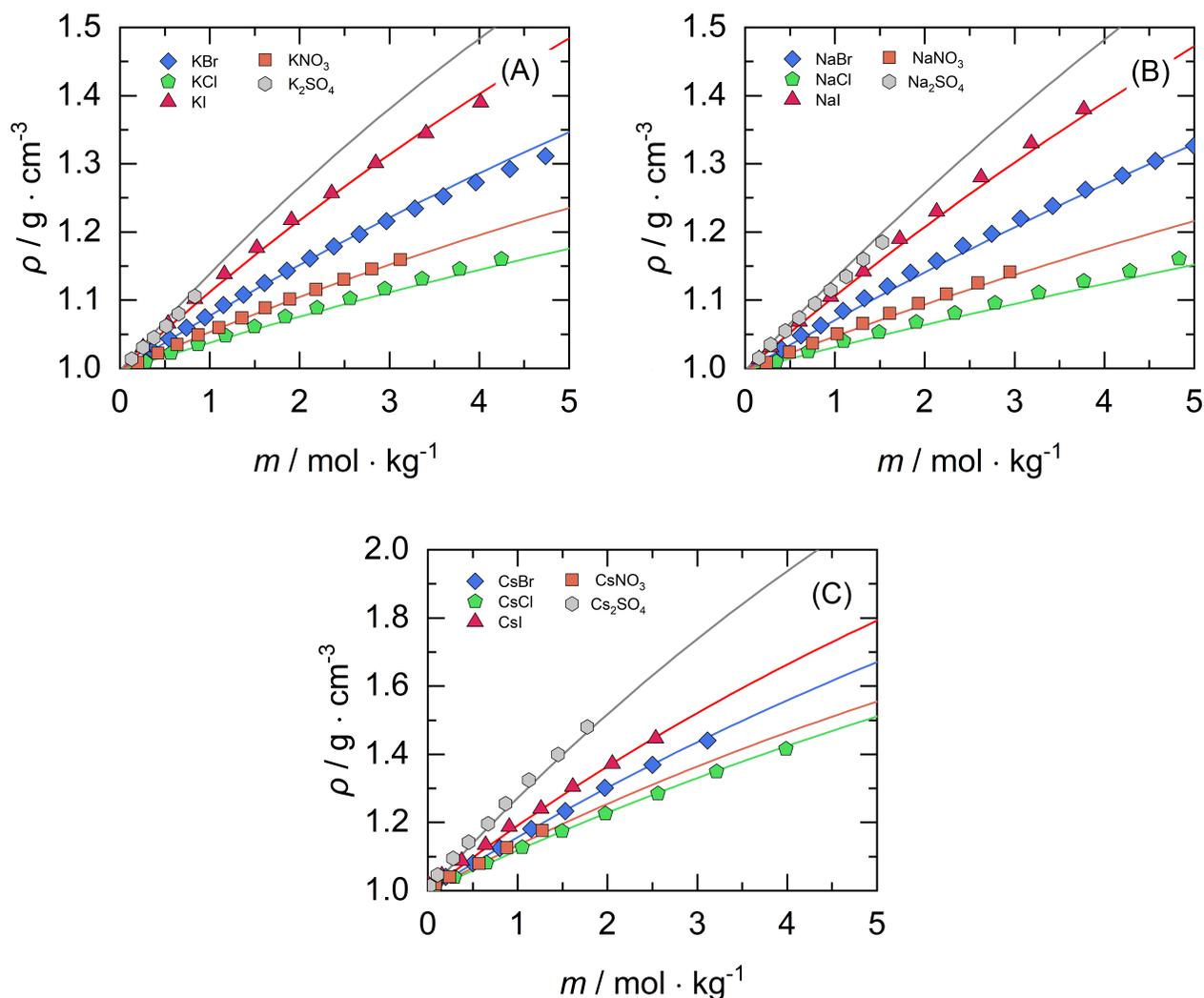


FIGURA 4.1: Densidad de soluciones electrolíticas acuosas compuestas por diferentes sales de potasio (A), sodio (B) y cesio (C), variando la molalidad de la sal en la mezcla a 298 K para (A) y (B) a 1 bar y 293 K para (C) a 1 bar . Líneas corresponden a predicción del modelo e-PCSAFT *advanced* y símbolos a datos experimentales extraídos de [76, 77].

En cuanto a la influencia del anión en la densidad, se puede realizar un análisis específico para los halogenuros donde se observa que las mezclas con sales de yodo presentan la mayor densidad, seguidas por las sales de bromo y, finalmente, las de cloro. Esta diferencia se atribuye al peso

molecular y al tamaño de los iones, propiedades que ejercen una influencia significativa en los valores de densidad finales. A mayor peso molecular del anión, mayor valor de densidad de la solución. Caso contrario sucede con el tamaño del ión donde a mayor tamaño, menor densidad ya que ocupa mayor espacio. El efecto del catión es análogo al del anión; es decir, a mayor masa del catión, mayor densidad muestra la mezcla. Este patrón refuerza la idea de que las características de los iones implicados tienen un impacto directo en las propiedades de densidad de la solución, subrayando la importancia de considerar las masas moleculares y la composición de las sales en la comprensión de esta propiedad.

El error relativo promedio para la predicción de la densidad en las soluciones electrolíticas analizadas mediante la aplicación de la ecuación ePC-SAFT advanced se sitúa en un 0.40 %. Se observaron valores más altos de error en las soluciones de sales de sodio en comparación con las otras sales estudiadas, revisar errores de densidad en Anexo 6.1. Resulta interesante destacar que se registraron valores de error superiores en las sales bivalentes con aniones $[SO_4]^{-2}$ para los tres cationes. A pesar de estas variaciones, el modelo proporciona resultados satisfactorios en la predicción de densidad, lo cual era esperado dado que la calibración de los parámetros para este modelo se llevó a cabo considerando las densidades experimentales.

4.1.2. Presión de vapor

La presión de vapor de una mezcla impacta de manera integral en la industria de procesos. Desde el diseño y operación de equipos, hasta el control de procesos para mantener la calidad de los productos, la seguridad para prevenir accidentes y la eficiencia energética. Asimismo, influye en la selección de materiales, siendo determinante para garantizar la compatibilidad con las condiciones operativas.

Se presentan en las figuras 4.4, 4.3 y 4.2 la presión de vapor de nueve sales de halogenuros a diferentes temperaturas variando la concentración de la sal en solución. En todos los casos presentados se observa una disminución de la presión de vapor a medida que aumenta la concentración de sal en la solución. La disminución de la presión de vapor al añadir un soluto no volátil a un disolvente se debe principalmente por la disminución de las moléculas de solvente en la superficie libre del fluido y por las interacciones que ocurren entre el soluto y solvente.

La incorporación de un soluto no volátil en un disolvente desencadena interacciones entre las moléculas del soluto y del disolvente, lo que contrarresta la natural propensión de las moléculas del disolvente a pasar a la fase gaseosa. Este fenómeno se origina debido a la ocupación parcial de la superficie líquida del disolvente por las moléculas del soluto, restringiendo la cantidad de moléculas del disolvente que pueden evaporarse, impactando así en la presión de vapor. Además, los iones provenientes del soluto interfieren con las moléculas del disolvente en la superficie, ocasionando un fenómeno de atrapamiento molecular en la solución. Estos iones en solución modifican la tendencia de las moléculas del disolvente a escapar de la fase líquida hacia la fase gaseosa, lo que culmina en una disminución global de la presión de vapor.

Estas interacciones ion-disolvente provocan la aparición de fuerzas de atracción entre los iones del soluto y el disolvente, lo que dificulta la evaporación ya que las moléculas tenderán a estar unidas. La presencia de estas interacciones afecta significativamente la capacidad de las moléculas

del disolvente para evadir la fase líquida y pasar a la fase gaseosa, lo que repercute directamente en la reducción de la presión de vapor.

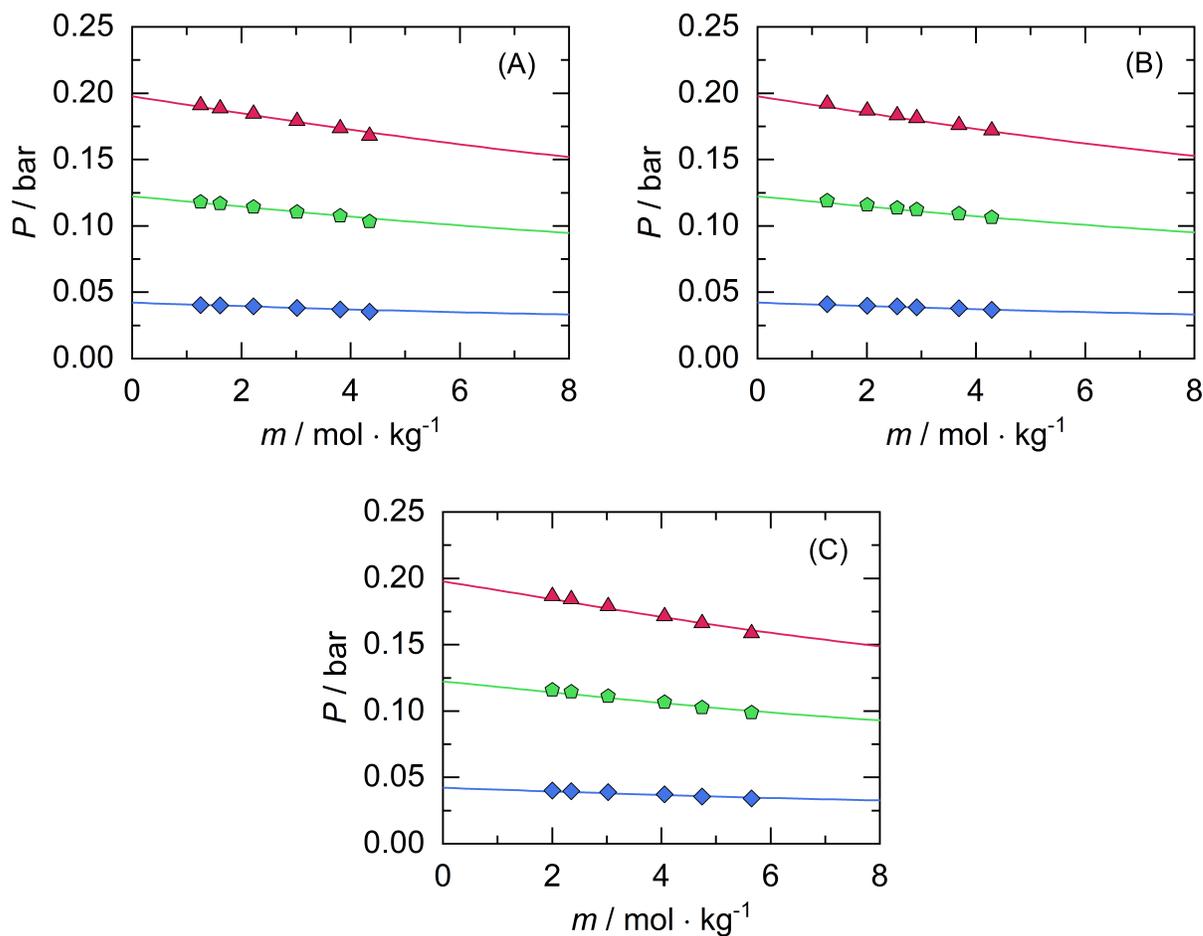


FIGURA 4.2: Presión de vapor de soluciones electrolíticas acuosas compuestas por KBr (A), KCl (B) y KI (C) a diferentes temperaturas, rojo para 60 °C, verde para 50 °C y azul para 30 °C, variando la molalidad de la sal en la mezcla. Líneas corresponden a predicción del modelo e-PCSAFT *advanced* y símbolos a datos experimentales extraídos de [78, 79].

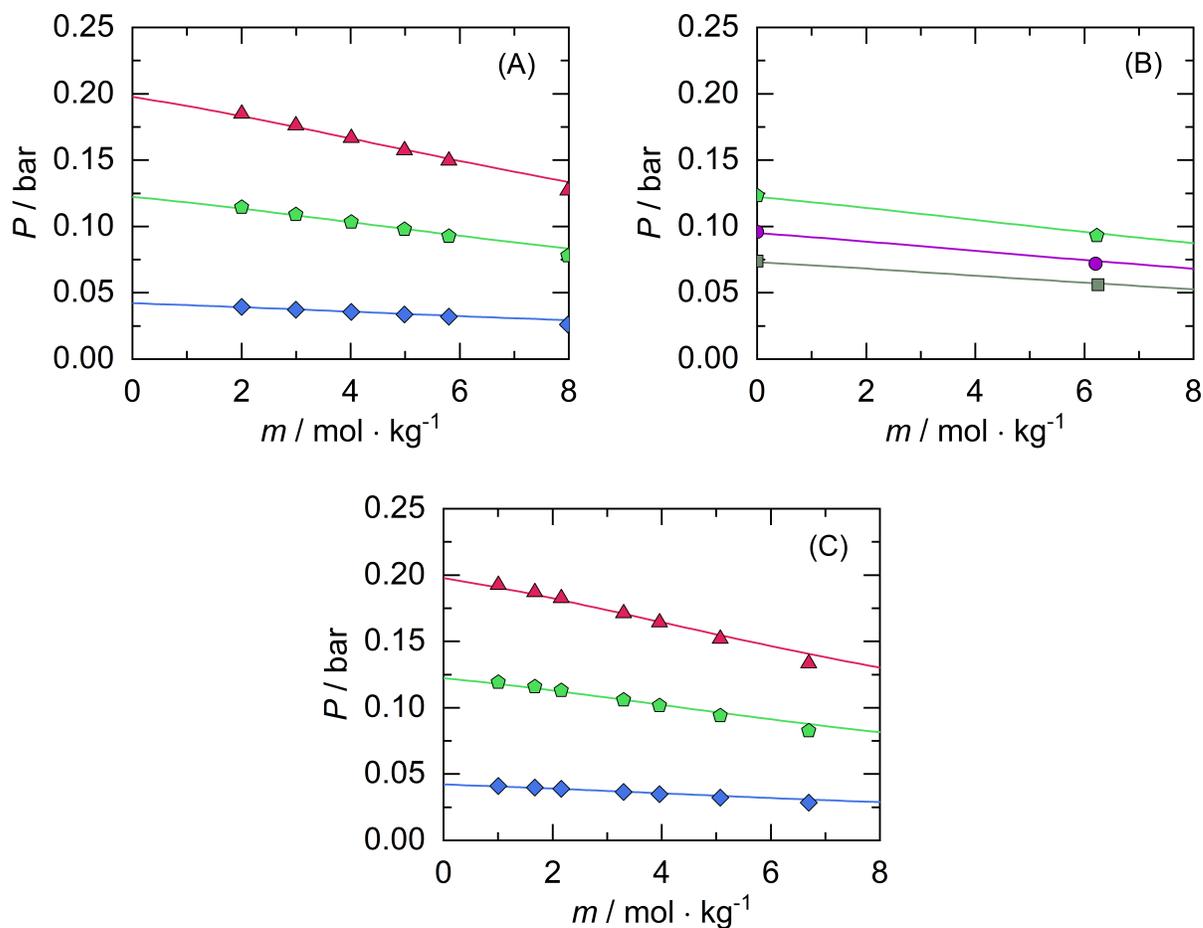


FIGURA 4.3: Presión de vapor de soluciones electrolíticas acuosas compuestas por NaBr (A), NaCl (B) y NaI (C) a diferentes temperaturas, rojo para 60 °C, verde para 50 °C, morado para 45 °C, gris para 40 °C y azul para 30 °C, variando la molalidad de la sal en la mezcla. Líneas corresponden a predicción del modelo e-PCSAFT *advanced* y símbolos a datos experimentales extraídos de [78, 79].

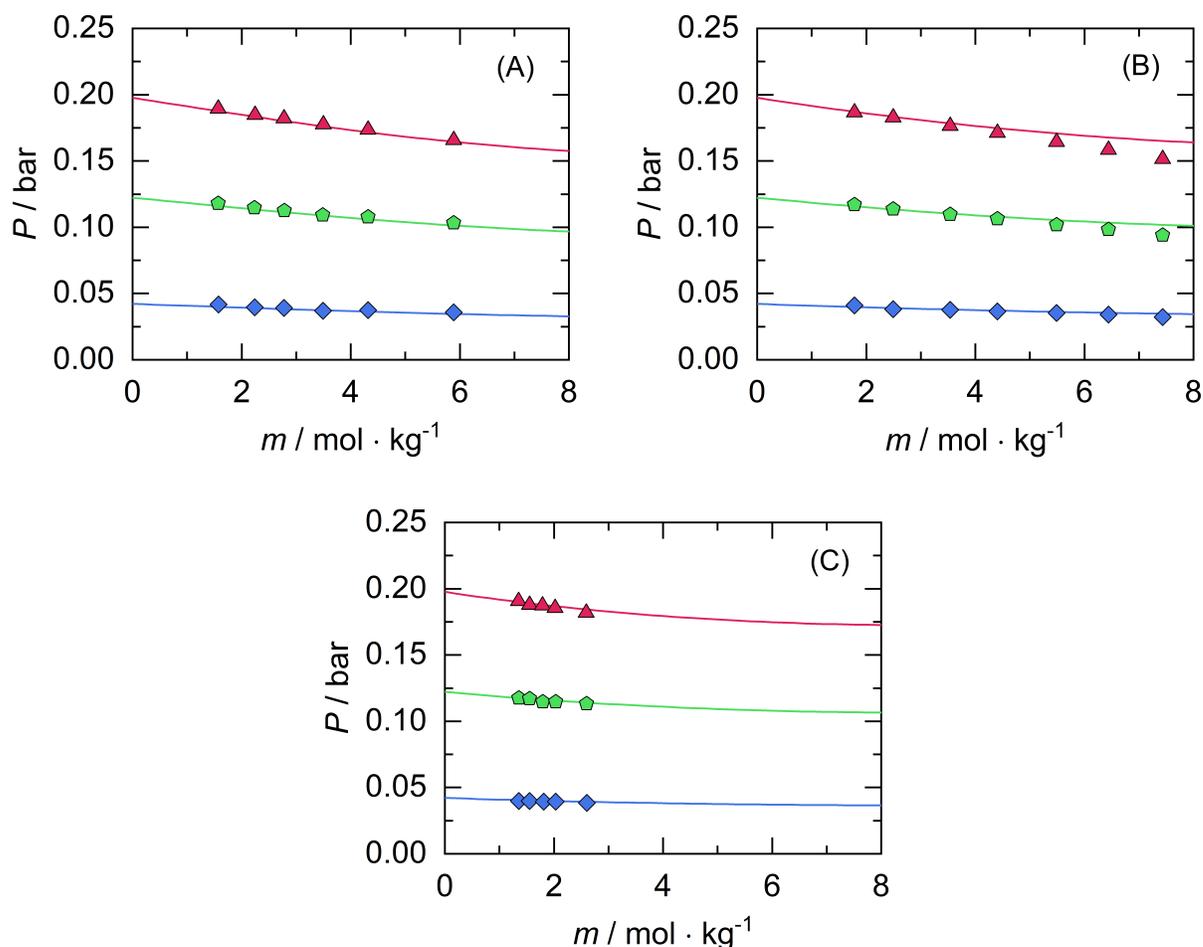


FIGURA 4.4: Presión de vapor de soluciones electrolíticas acuosas compuestas por CsBr (A), CsCl (B) y CsI (C) a diferentes temperaturas, rojo para 60 °C, verde para 50 °C y azul para 30 °C, variando la molalidad de la sal en la mezcla. Líneas corresponden a predicción del modelo e-PCSAFT *advanced* y símbolos a datos experimentales extraídos de [78, 79].

En todos los casos presentados a mayor temperatura mayor es la presión de vapor. Esta propiedad es función importante de la temperatura y se puede observar en la mayoría de los gráficos que la presión prácticamente se duplica al pasar de 50 °C a 60 °C. A diferencia de la densidad, la presión de vapor de las soluciones no presentan grandes diferencias de valores entre sales a una misma temperatura, en algunos casos son prácticamente iguales.

Esta similitud en los valores de presión de vapor entre diferentes sales monovalentes a la misma temperatura se fundamenta en la estructura y la disociación proporcional de estas sales. Al disolverse en agua, liberan iones que interactúan con las moléculas de solvente de manera comparable, contrarestando el efecto del ión contrario. Aunque las sales difieren en sus componentes químicos,

sus iones tienen efectos similares en la superficie del líquido al estar en la misma proporción. Esta similitud en la interacción iónica con el solvente tiende a equilibrar los efectos sobre la presión de vapor, resultando en valores prácticamente análogos entre diferentes sales monovalentes a una misma temperatura.

El error relativo para las soluciones estudiadas es de un promedio 1.39 %, ver Anexo 6.1. Mayor valor que el obtenido en densidad pero en un valor razonable para considerar que el modelo puede predecir bien las presiones de vapor, por lo menos para las sales monovalentes estudiadas. Entre ellas el cesio presentó una mayor variación con respecto al experimental particularmente a mayor temperatura.

4.1.3. Coeficiente de actividad iónico: MIAC

El coeficiente de actividad iónico medio (MIAC) es una medida que refleja la desviación del comportamiento de los iones en una solución respecto a lo que se esperaría en una solución ideal. En soluciones altamente iónicas, como las soluciones de sales, los iones pueden interactuar entre sí y con el solvente, lo que afecta su comportamiento colectivo en la solución. El coeficiente de actividad iónico medio tiene en cuenta estas interacciones iónicas y proporciona una medida promediada de la actividad iónica en la solución.

La utilidad de estudiar el coeficiente de actividad iónico medio radica en su capacidad para mejorar la precisión de los cálculos termodinámicos en la predicción de propiedades físicas y químicas de soluciones altamente iónicas. Al considerar las interacciones entre iones, este coeficiente permite realizar estimaciones más precisas de propiedades en equilibrio como el punto de ebullición, la conductividad eléctrica y la actividad química en soluciones complejas.

Se realizó el cálculo para diferentes soluciones iónicas para sales de sodio, potasio y cesio a mismas condiciones de temperatura y presión, representadas en la figura 4.5.

De los resultados es interesante recalcar ciertos puntos. En la mayoría de los casos se observa inicialmente un descenso en el coeficiente de actividad de los tres gráficos estudiados. Este descenso se mantiene para las sales de nitrato y sulfuros a medida que aumenta la concentración, pero en algunos halogenuros se empieza a observar un incremento gradual que puede llegar a superar la unidad a concentraciones más elevadas.

En un inicio al aumentar la concentración de sal, el MIAC disminuye debido a las fuerzas de Coulomb. Al alcanzar un punto mínimo, se establece un equilibrio entre estas fuerzas y las interacciones beneficiosas entre iones y solvente, facilitando una solvatación más efectiva. La posterior elevación del MIAC a concentraciones superiores sugiere una interacción favorable entre los iones y el solvente, evidenciando una solvatación extensiva de las sales la cual lleva consigo un aumento de la actividad de los iones.

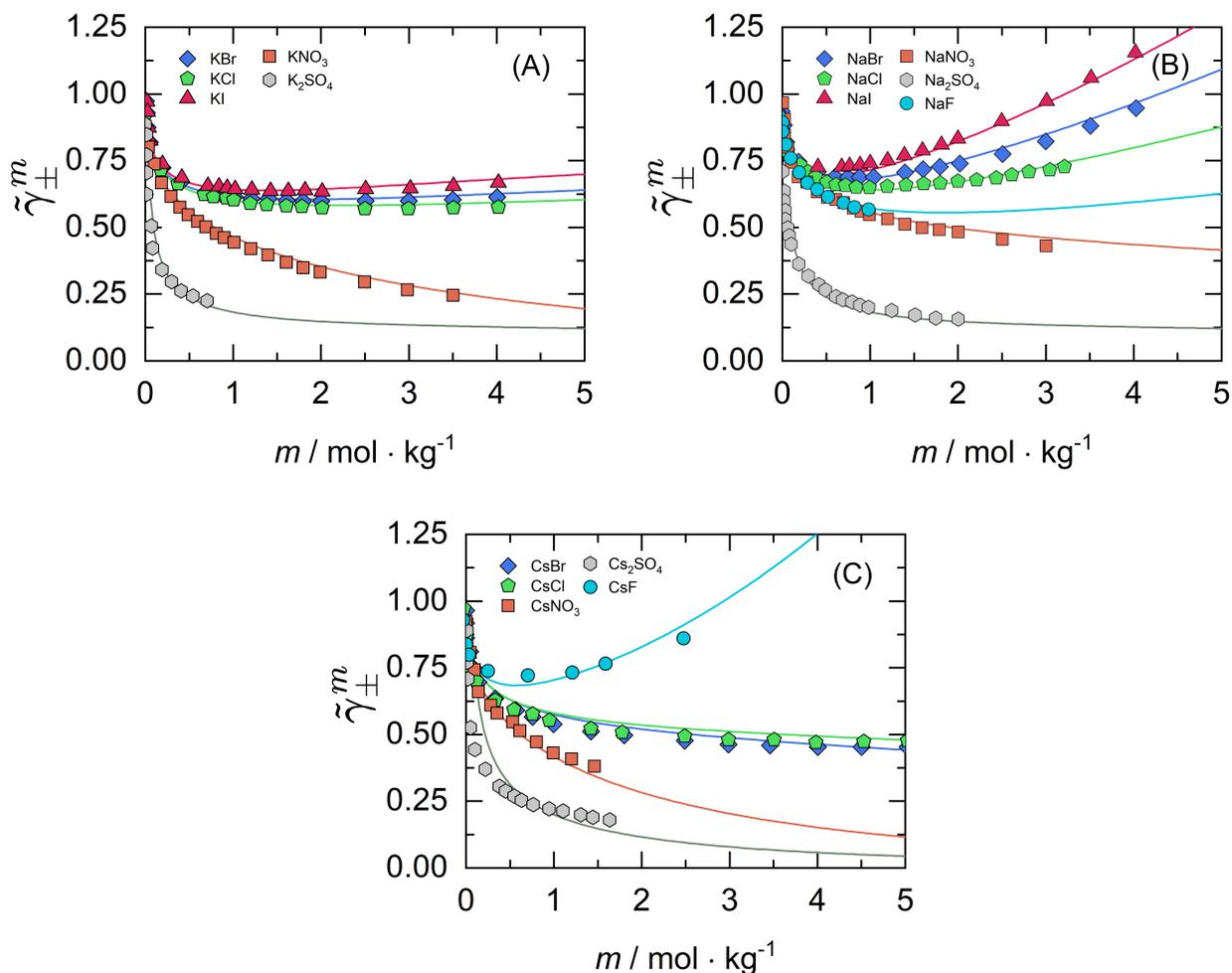


FIGURA 4.5: Coeficientes de actividad iónico medio base molal de diferentes soluciones electrolíticas acuosas de sales de potasio (A), sodio (B) y cesio (C), variando la molalidad de la sal en la mezcla a 298 K y 1 bar. Líneas corresponden a predicción del modelo e-PCSAFT *advanced* y símbolos a datos experimentales extraídos de [77].

El descenso en el coeficiente de actividad iónico medio (MIAC) al aumentar la molalidad para las sales que continen los aniones $[NO_3^-]$ Y $[SO_4^{2-}]$ podría deberse a un efecto de apantallamiento iónico. Esto ocurre cuando la alta concentración de iones en la solución causa una especie de interferencia entre ellos. Esta interferencia o apantallamiento puede disminuir las interacciones entre los iones, reduciendo su capacidad para contribuir a las propiedades de la solución, lo que resulta en una disminución del MIAC.

El promedio del ARD para el coeficiente de actividad iónico medio es de 3.06%. Los mayores valores de error lo presentan los sulfuros y sales de cesio. Es un número más alto que las dos propiedades anteriores pero no tan alto para considerar que es un mal ajuste a los experimentales. Revisar Anexo 6.1.

4.2. Propiedades soluciones electrolíticas no acuosas

4.2.1. Densidad de soluciones no acuosas

Se realizaron los cálculos de densidad con las sales NaBr y NaI con los datos disponibles en literatura para los solventes agua, metanol y etanol. Los resultados se presentan en la figura 4.6. En ambas se nota la clara influencia del solvente en los valores de densidad entre agua y alcoholes, siendo mayores los valores de densidad para soluciones acuosas.

La diferencia en los valores de densidad entre soluciones acuosas electrolíticas y soluciones electrolíticas en alcohol se fundamenta en las propiedades específicas de los solventes y en el tamaño molecular del solvente. El agua, siendo una molécula altamente polar y pequeña, tiene una fuerte capacidad de solvatación de los iones, lo que conduce a una mezcla bien solvatada entre los iones y las moléculas de agua. La densidad de una solución suele aumentar cuando hay una mayor capacidad de solvatación y esto ocurre porque, al aumentar la solvatación, se incrementa la cantidad de materia presente en la misma cantidad de volumen, lo que resulta en una mayor densidad.

Por otro lado, los alcoholes, con propiedades menos polares en comparación con el agua y con una estructura de mayor tamaño, muestran interacciones diferentes con los iones de la solución electrolítica. Esto puede llevar a una solvatación menos efectiva de los iones por parte de las moléculas de alcohol además de no poder ocupar mayor espacios desocupados debido al efecto estérico, lo que contribuye a una menor densidad en la solución final. Esta diferencia explica el por qué la densidad de etanol es menor que la de metanol, cumpliéndose el mismo principios con sus mezclas electrolíticas respectivas.

Como parte del estudio, se determinó la densidad para cinco sales monovalentes diferentes a temperatura y presión constante, resultados en la figura 4.7. Se encontró el mismo patrón que en soluciones acuosas, el peso molecular y tamaño del anión y catión influye en el resultado final de la densidad, dando mayores valores a aniones y cationes con mayor peso molecular. Para los solventes y sales estudiadas el modelo da un buen modelado de los datos experimentales. Para el metanol se tuvo un ARD promedio de 0.31 % y para el etanol un ARD promedio de 0.125 %. El resultados de los errores obtenidos se encuentra en el Anexo 6.2 para soluciones con metanol y Anexo 6.3 para soluciones con etanol.

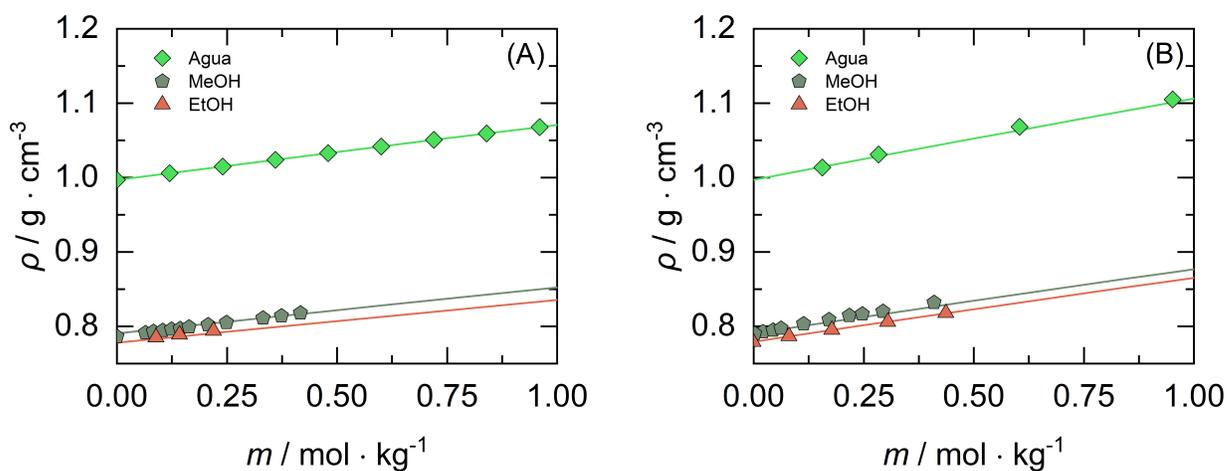


FIGURA 4.6: Densidad de soluciones electrolíticas compuestas por NaBr (A) y NaI (B) en diferentes solventes variando la molalidad de la sal en la mezcla a 298 K y 1 bar. Líneas corresponden a predicción del modelo e-PCSAFT *advanced* y símbolos a datos experimentales extraídos de [77, 80].

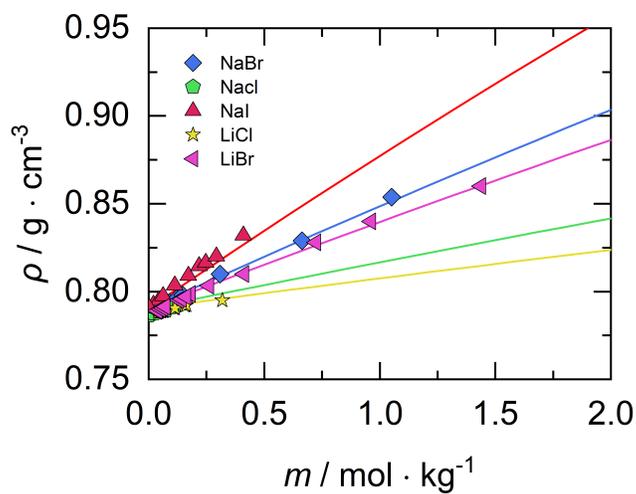


FIGURA 4.7: Densidad de diferentes soluciones electrolíticas en metanol variando la molalidad de la sal en la mezcla a 298 K y 1 bar. Líneas corresponden a predicción del modelo e-PCSAFT *advanced* y símbolos a datos experimentales extraídos de [80].

4.2.2. Presión de vapor

Se evaluó la presión de vapor de la sal NaI en agua, metanol y etanol a 298 K, la gráfica 4.8 muestra las curvas correspondientes. La presión de vapor de una solución iónica se ve notablemente influenciada por el solvente utilizado. En el caso del agua, su tendencia a formar fuertes interacciones con los iones disueltos conduce a una marcada disminución en la presión de vapor de la solución. Estos enlaces intermoleculares entre el agua y los iones reducen la tendencia de las moléculas de agua a evaporarse, estableciendo así una presión de vapor menor en comparación con el agua pura y otros solventes como el metanol o el etanol, los cuales también interactúan, pero su capacidad para hacerlo con los iones disueltos es menor a la del agua.

La presión de vapor en soluciones electrolíticas con metanol y etanol presenta diferencias significativas. Estas discrepancias se atribuyen principalmente a las propiedades moleculares distintivas de cada alcohol. El metanol, con una estructura molecular más pequeña, exhibe una mayor presión de vapor en comparación con el etanol en soluciones iónicas. Esta característica se deriva principalmente de su menor tamaño que permite una mayor movilidad molecular y una menor interferencia en la evaporación del solvente a diferencia del etanol que tiene un efecto estérico más considerable.

Para este único caso estudiado, el ARD fue de un 4.88 % para el metanol y un 4.30 % para el etanol. Estos resultados son más elevados que los obtenidos en soluciones acuosas y se debe principalmente a que Held et al. [80] realizaron el ajuste de parámetros para alcoholes considerando densidad y MIAC, dejando complemente la presión de vapor como una propiedad predictiva. El resultados de los errores obtenidos se encuentra en el Anexo 6.2 para soluciones con metanol y Anexo 6.3 para soluciones con etanol.

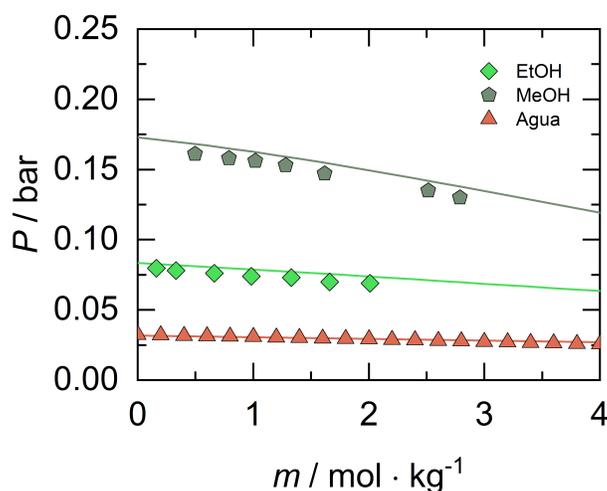


FIGURA 4.8: Presión de vapor de soluciones electrolíticas acuosas de NaI en tres diferentes solventes variando la molalidad de la sal en la mezcla a 298 K. Líneas corresponden a predicción del modelo e-PCSAFT *advanced* y símbolos a datos experimentales extraídos de [80].

4.2.3. Coeficiente de actividad iónico: MIAC

Se modelaron los coeficientes de actividad de las sales NaBr y NaI en tres diferentes solventes a condiciones fijas de presión y temperatura. Los resultados se aprecian en la figura 4.9. Se observan valores inferiores del MIAC para los alcoholes utilizados con respecto a las soluciones acuosas. La disminución en el valor del coeficiente de actividad de una solución iónica al cambiar de solvente está relacionada con las diferencias en la interacción entre los iones y las moléculas del solvente.

Los coeficientes de actividad iónico medio en metanol y etanol tienden a ser menores en comparación con el agua debido a diferencias significativas en las propiedades de solvatación y en la estructura de hidratación de los iones. Estos solventes alcohólicos poseen una menor capacidad para solvatar eficazmente los iones, ya que sus propiedades de solvatación son menos favorables que las del agua. Al provocarse una mayor solvatación de los iones este se ve reflejado en una mayor actividad iónica.

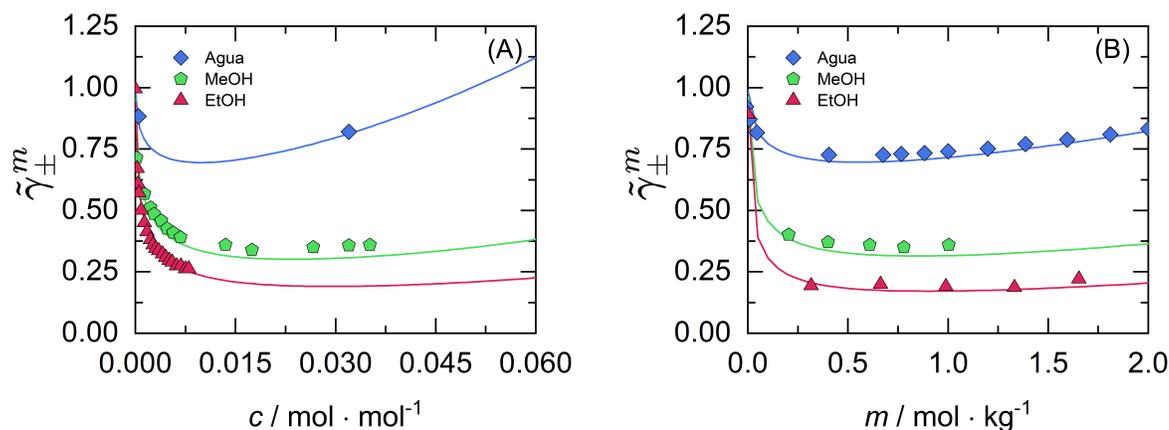


FIGURA 4.9: Coeficientes de actividad iónico medio base molar de soluciones electrolíticas compuestas por NaBr (A) y NaI (B) en diferentes solventes variando la molaridad de la sal en la mezcla a 298 K y 1 bar. Líneas corresponden a predicción del modelo e-PCSAFT *advanced* y símbolos a datos experimentales extraídos de[55].

La constante dieléctrica se manifiesta como un factor determinante en las interacciones solvente-ión en entornos de solución. En el contexto de este estudio, los alcoholes, como el metanol y el etanol, presentan constantes dieléctricas notablemente menores en comparación con el agua. Esta disparidad entre las constantes dieléctricas ejerce una influencia significativa en la capacidad de los solventes para interactuar con los iones disueltos. La menor constante dieléctrica de los alcoholes limita su capacidad para disociar y solvatar eficazmente los iones en solución, en contraste con el agua, cuya mayor constante dieléctrica favorece una mayor separación y dispersión de los iones a través de una eficiente solvatación con sus moléculas solventes.

La mayor actividad resultante del proceso de solvatación de los iones se refleja en valores más altos del MIAC para el agua en comparación con el metanol y el etanol, según se ha explicado previamente. Estos alcoholes tienden a solvatar los iones de manera menos efectiva, como se evidencia

en los resultados. Asimismo, queda plasmado que a medida que la constante dieléctrica disminuye, se observa un aumento en la capacidad de solvatación de los solventes y en su actividad, fenómeno que se hace evidente en este estudio.

Para el coeficiente de actividad en soluciones acuosas, el modelo presentó un ARD de 9.07 % para el metanol y un 4.7 % para el etanol. Valores altos considerando los valores de ARD del MIAC. El resultados de los errores obtenidos se encuentra en el Anexo 6.2 para soluciones con metanol y Anexo 6.3 para soluciones con etanol.

5. Conclusiones

Esta investigación se centró en la evaluación del rendimiento del modelo e-PCSAFT advanced en la predicción de propiedades termodinámicas de mezclas electrolíticas, tanto acuosas como no acuosas. A través de la aplicación de esta ecuación, se logró modelar con éxito propiedades clave como densidad, presión de vapor y coeficiente de actividad iónico medio.

El análisis comparativo entre las predicciones obtenidas mediante el modelo y los datos experimentales disponibles reveló un buen desempeño en términos generales. Se determinó que el modelo presenta un error relativo medio de 0.40 % en densidad, 1.39 % en presión de vapor y 3.06 % en coeficiente de actividad iónico medio para soluciones acuosas; asimismo, para soluciones no acuosas, se registraron valores de 0.43 % en densidad, 4.59 % en presión de vapor y 6.89 % en coeficiente de actividad iónico medio. Estos resultados posicionan al modelo como una herramienta predictiva efectiva en la estimación de propiedades termodinámicas.

Además, se llevó a cabo un análisis detallado de los casos estudiados, buscando explicaciones físicas y químicas que respaldaran los resultados obtenidos en las representaciones gráficas. Se destacó particularmente el impacto significativo de las sales y los solventes en la predicción de las propiedades analizadas.

Así, esta investigación no solo validó la eficacia del modelo e-PCSAFT advanced para la predicción precisa de propiedades termodinámicas, sino que también aportó una comprensión más profunda sobre la influencia de diferentes componentes en el comportamiento de las mezclas electrolíticas, enriqueciendo así el conocimiento en este campo específico de estudio

Bibliografía

- ¹X. Wu, Y. Gong, S. Xu, Z. Yan, X. Zhang y S. Yang, "Electrical Conductivity of Lithium Chloride, Lithium Bromide, and Lithium Iodide Electrolytes in Methanol, Water, and Their Binary Mixtures", *Journal of Chemical & Engineering Data* **64**, 4319-4329 (2019).
- ²J. Villaluenga, B. Seoane, V. Barragán y C. Ruiz-Bauzá, "Permeation of electrolyte water-methanol solutions through a Nafion membrane", *Journal of Colloid and Interface Science* **268**, 476-481 (2003).
- ³N. Xin, Y. Sun, C. J. Radke y J. M. Prausnitz, "Osmotic and activity coefficients for five lithium salts in three non-aqueous solvents", *The Journal of Chemical Thermodynamics* **132**, 83-92 (2019).
- ⁴K. S. Pitzer, "Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations", *The Journal of Physical Chemistry* **77**, 268-277 (1973), eprint: <https://doi.org/10.1021/j100621a026>.
- ⁵C.-C. Chen, H. I. Britt, J. F. Boston y L. B. Evans, "Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems", *AIChE Journal* **28**, 588-596 (1982).
- ⁶A. Haghtalab y J. H. Vera, "A nonrandom factor model for the excess gibbs energy of electrolyte solutions", *AIChE Journal* **34**, 803-813 (1988).
- ⁷E. Zhao, M. Yu, R. E. Sauvé y M. K. Khoshkbarchi, "Extension of the Wilson model to electrolyte solutions", *Fluid Phase Equilibria* **173**, 161-175 (2000).
- ⁸R. Sadeghi, "A modified Wilson model for the calculation of vapour+liquid equilibrium of aqueous polymer+salt solutions", *The Journal of Chemical Thermodynamics* **37**, 323-329 (2005).
- ⁹B. Sander, A. Fredenslund y P. Rasmussen, "Calculation of vapour-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation", *Chemical Engineering Science* **41**, 1171-1183 (1986).
- ¹⁰A. Haghtalab y K. Peyvandi, "Electrolyte-UNIQUAC-NRF model for the correlation of the mean activity coefficient of electrolyte solutions", *Fluid Phase Equilibria* **281**, 163-171 (2009).
- ¹¹J. R. Loehe y M. D. Donohue, "Recent advances in modeling thermodynamic properties of aqueous strong electrolyte systems", *AIChE Journal* **43**, 180-195 (1997).
- ¹²E. Hückel, "Zur Theorie der Elektrolyte", *Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften: Dritter Band* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1924), 199-276.
- ¹³C.-C. Chen y L. B. Evans, "A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems", *AIChE Journal* **32**, 444-454 (1986).
- ¹⁴B. Mock, L. B. Evans y C.-C. Chen, "Thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems", *AIChE Journal* **32**, 1655-1664 (1986).

- ¹⁵“Modeling of vapor–liquid–solid equilibrium in gas–aqueous electrolyte systems”, *Chemical Engineering Science* **54**, 1787-1802 (1999).
- ¹⁶M. C. Iliuta, K. Thomsen y P. Rasmussen, “Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapour–liquid–solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part A. Methanol–water–salt systems”, *Chemical Engineering Science* **55**, 2673-2686 (2000).
- ¹⁷E. Waisman y J. L. Lebowitz, “Exact Solution of an Integral Equation for the Structure of a Primitive Model of Electrolytes”, *The Journal of Chemical Physics* **52**, 4307-4309 (1970).
- ¹⁸H. Planche y H. Renon, “Mean spherical approximation applied to a simple but nonprimitive model interaction for electrolyte solutions and polar substances”, *The Journal of Physical Chemistry* **85**, 3924-3929 (1981).
- ¹⁹W. Raatschen, A. H. Harvey y J. M. Prausnitz, “Equation of state for solutions of electrolytes in mixed solvents”, *Fluid Phase Equilibria* **38**, 19-38 (1987).
- ²⁰M. A. Clarke y P. Bishnoi, “Development of a new equation of state for mixed salt and mixed solvent systems, and application to vapour–liquid and solid (hydrate)–vapour–liquid equilibrium calculations”, *Fluid Phase Equilibria* **220**, 21-35 (2004).
- ²¹E. Collinet y J. Gmehling, “Prediction of phase equilibria with strong electrolytes with the help of the volume translated Peng-Robinson group contribution equation of state (VTPR)”, *Fluid Phase Equilibria* **246**, 111-118 (2006).
- ²²W. Fürst y H. Renon, “Representation of excess properties of electrolyte solutions using a new equation of state”, *AIChE Journal* **39**, 335-343 (1993).
- ²³H. Sørensen, K. S. Pedersen y P. L. Christensen, “Modeling of gas solubility in brine”, *Organic Geochemistry* **33**, 635-642 (2002).
- ²⁴J. A. Myers, S. I. Sandler y R. H. Wood, “An Equation of State for Electrolyte Solutions Covering Wide Ranges of Temperature, Pressure, and Composition”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **41**, 3282-3297 (2002).
- ²⁵Y.-X. Zuo y T.-M. Guo, “Extension of the Patel–Teja equation of state to the prediction of the solubility of natural gas in formation water”, *Chemical Engineering Science* **46**, 3251-3258 (1991).
- ²⁶N. C. Patel y A. S. Teja, “A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures”, *Chemical Engineering Science* **37**, 463-473 (1982).
- ²⁷G. Soave, “Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state”, *Chemical Engineering Science* **27**, 1197-1203 (1972).
- ²⁸M. L. Michelsen, “A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state”, *Fluid Phase Equilibria* **60**, 213-219 (1990).
- ²⁹G. Sieder y G. Maurer, “An extension of the Peng–Robinson equation of state for the correlation and prediction of high-pressure phase equilibrium in systems containing supercritical carbon dioxide and a salt”, *Fluid Phase Equilibria* **225**, 85-99 (2004).
- ³⁰H. Baseri, M. N. Lotfollahi y A. H. Asl, “Equation of state for the systems containing aqueous salt: Prediction of high pressure vapor-liquid equilibrium”, *Korean Journal of Chemical Engineering* **26**, 168-174 (2009).
- ³¹G.-W. Lu, C.-X. Li, R. Tian, Z.-H. Wang y W.-C. Wang, “Representation of the nonideality of electrolyte solutions using the cluster expansion theory”, *Fluid Phase Equilibria* **218**, 77-84 (2004).
- ³²R. Masoudi, M. Arjmandi y B. Tohidi, “Extension of Valderrama–Patel–Teja equation of state to modelling single and mixed electrolyte solutions”, *Chemical Engineering Science* **58**, 1743-1749 (2003).

- ³³A. Haghtalab y S. H. Mazloumi, "A square-well equation of state for aqueous strong electrolyte solutions", *Fluid Phase Equilibria* **285**, Special Section: The Fifth Industrial Properties Simulation Challenge, 96-104 (2009).
- ³⁴J. Wu y J. M. Prausnitz, "Phase Equilibria for Systems Containing Hydrocarbons, Water, and Salt: An Extended Peng-Robinson Equation of State", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **37**, 1634-1643 (1998).
- ³⁵de Hemptine, J.C., Mougin, P., Barreau, A., Ruffine, L., Tamouza, S. e Inchekel, R., "Application to Petroleum Engineering of Statistical Thermodynamics - Based Equations of State", *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* **61**, 363-386 (2006).
- ³⁶Y. Lin, K. Thomsen y J.-c. de Hemptinne, "Multicomponent equations of state for electrolytes", *AIChE Journal* **53**, 989-1005 (2007).
- ³⁷R. Inchekel, J.-C. de Hemptinne y W. Fürst, "The simultaneous representation of dielectric constant, volume and activity coefficients using an electrolyte equation of state", *Fluid Phase Equilibria* **271**, 19-27 (2008).
- ³⁸X. Courtial, N. Ferrando, J.-C. de Hemptinne y P. Mougin, "Electrolyte CPA equation of state for very high temperature and pressure reservoir and basin applications", *Geochimica et Cosmochimica Acta* **142**, 1-14 (2014).
- ³⁹G. Jin y M. D. Donohue, "An equation of state for electrolyte solutions. 1. Aqueous systems containing strong electrolytes", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **27**, 1073-1084 (1988), eprint: <https://doi.org/10.1021/ie00078a029>.
- ⁴⁰G. Jin y M. D. Donohue, "An equation of state for electrolyte solutions. 2. Single volatile weak electrolytes in water", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **27**, 1737-1743 (1988), eprint: <https://doi.org/10.1021/ie00081a029>.
- ⁴¹G. Jin y M. D. Donohue, "An equation of state for electrolyte solutions. 3. Aqueous solutions containing multiple salts", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **30**, 240-248 (1991), eprint: <https://doi.org/10.1021/ie00049a037>.
- ⁴²Y.-H. Fu y S. I. Sandler, "A Simplified SAFT Equation of State for Associating Compounds and Mixtures", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **34**, 1897-1909 (1995).
- ⁴³A. Gil-Villegas, A. Galindo, P. J. Whitehead, S. J. Mills, G. Jackson y A. N. Burgess, "Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range", *The Journal of Chemical Physics* **106**, 4168-4186 (1997).
- ⁴⁴J. Gross y G. Sadowski, "Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules", *Industrial and Engineering Chemistry Research* **40**, 1244-1260 (2001).
- ⁴⁵J. Gross y G. Sadowski, "Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **41**, 5510-5515 (2002).
- ⁴⁶T. Lafitte, A. Apostolakou, C. Avendaño, A. Galindo, C. S. Adjiman, E. A. Müller y G. Jackson, "Accurate statistical associating fluid theory for chain molecules formed from Mie segments", *The Journal of Chemical Physics* **139** (2013).
- ⁴⁷F. Shaahmadi, S. A. Smith, C. E. Schwarz, A. J. Burger y J. T. Cripwell, "Group-contribution SAFT equations of state: A review", *Fluid Phase Equilibria* **565**, 113674 (2023).
- ⁴⁸P. Paricaud, A. Galindo y G. Jackson, "Recent advances in the use of the SAFT approach in describing electrolytes, interfaces, liquid crystals and polymers", *Fluid Phase Equilibria* **194-197**, Proceedings of the Ninth International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design, 87-96 (2002).

- ⁴⁹W.-B. Liu, Y.-G. Li y J.-F. Lu, "A new equation of state for real aqueous ionic fluids based on electrolyte perturbation theory, mean spherical approximation and statistical associating fluid theory", *Fluid Phase Equilibria* **158-160**, 595-606 (1999).
- ⁵⁰A. Galindo, A. Gil-Villegas, G. Jackson y A. N. Burgess, "SAFT-VRE: Phase Behavior of Electrolyte Solutions with the Statistical Associating Fluid Theory for Potentials of Variable Range", *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 10272-10281 (1999), eprint: <https://doi.org/10.1021/jp991959f>.
- ⁵¹L. Cameretti, G. Sadowski y J. Mollerup, "Modeling of Aqueous Electrolyte Solutions with Perturbed-Chain Statistical Associated Fluid Theory", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44**, 3355-3362 (2005).
- ⁵²C. Held, L. F. Cameretti y G. Sadowski, "Modeling aqueous electrolyte solutions: Part 1. Fully dissociated electrolytes", *Fluid Phase Equilibria* **270**, 87-96 (2008).
- ⁵³C. Held y G. Sadowski, "Modeling aqueous electrolyte solutions. Part 2. Weak electrolytes", *Fluid Phase Equilibria* **279**, 141-148 (2009).
- ⁵⁴C. Held, T. Reschke, S. Mohammad, A. Luza y G. Sadowski, "ePC-SAFT revised", *Chemical Engineering Research and Design* **92** (2014).
- ⁵⁵M. Bülow, M. Ascani y C. Held, "ePC-SAFT advanced - Part I: Physical Meaning of Including a concentration-dependent dielectric constant in the Born term and in the Debye-Hückel theory", *Fluid Phase Equilibria* **535**, 112967 (2021).
- ⁵⁶M. Bülow, M. Ascani y C. Held, "ePC-SAFT advanced – Part II: Application to Salt Solubility in Ionic and Organic Solvents and the Impact of Ion Pairing", *Fluid Phase Equilibria* **537**, 112989 (2021).
- ⁵⁷J. Gross y G. Sadowski, "Modeling Polymer Systems Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **41**, 1084-1093 (2002).
- ⁵⁸J. D. van der Waals, "Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistofoestand", Tesis doct. (University of Leiden, 1873).
- ⁵⁹W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson y M. Radosz, "New reference equation of state for associating liquids", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **29**, 1709-1721 (1990), eprint: <https://doi.org/10.1021/ie00104a021>.
- ⁶⁰W. Chapman, K. Gubbins, G. Jackson y M. Radosz, "SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids", *Fluid Phase Equilibria* **52**, 31-38 (1989).
- ⁶¹M. S. Wertheim, "Fluids with Highly Directional Attractive Forces. III. Multiple Attraction Sites", *Journal of Statistical Physics* **42**, 459-476 (1986).
- ⁶²M. S. Wertheim, "Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics", *Journal of Statistical Physics* **35**, 19-34 (1984).
- ⁶³M. S. Wertheim, "Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations", *Journal of Statistical Physics* **35**, 35-47 (1984).
- ⁶⁴S. H. Huang y M. Radosz, "Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **29**, 2284-2294 (1990).
- ⁶⁵S. H. Huang y M. Radosz, "Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules: extension to fluid mixtures", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **30**, 1994-2005 (1991).
- ⁶⁶T. Boublík, "Hard-sphere equation of state", *The Journal of chemical physics* **53**, 471-472 (1970).

- ⁶⁷G. Mansoori, N. F. Carnahan, K. Starling y T. Leland Jr, "Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres", *The Journal of Chemical Physics* **54**, 1523-1525 (1971).
- ⁶⁸F. J. Blas, "Aplicación de las técnicas de modelización molecular al cálculo del equilibrio de fases de sistemas de multicomponentes y caracterización de materiales absorbentes", Tesis doct. (Universitat Rovira i Virgili, 2000).
- ⁶⁹M. Bülow, X. Ji y C. Held, "Incorporating a concentration-dependent dielectric constant into ePC-SAFT. An application to binary mixtures containing ionic liquids", *Fluid Phase Equilibria* **492**, 26-33 (2019).
- ⁷⁰D. Fuchs, J. Fischer, F. Tumakaka y G. Sadowski, "Solubility of Amino Acids: Influence of the pH value and the Addition of Alcoholic Cosolvents on Aqueous Solubility", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **45**, 6578-6584 (2006), eprint: <https://doi.org/10.1021/ie0602097>.
- ⁷¹J. Gross y G. Sadowski, "Application of the perturbed-chain SAFT equation of state to associating systems", *Industrial and Engineering Chemistry Research* **41**, Cited by: 955, 5510 – 5515 (2002).
- ⁷²W. B. Floriano y M. A. C. Nascimento, "Dielectric constant and density of water as a function of pressure at constant temperature", *Brazilian Journal of Physics* **34**, 38–41 (2004).
- ⁷³M. Khimenko, V. Aleksandrov y N. Gritsenko, "Polarizability and radii of molecules of some pure liquids", *Zh. Fiz. Khim* **47**, 2914 (1973).
- ⁷⁴R. Shirke, A. Chaudhari, N. More y P. Patil, "Temperature dependent dielectric relaxation study of ethyl acetate — Alcohol mixtures using time domain technique", *Journal of Molecular Liquids* **94**, 27-36 (2001).
- ⁷⁵J. González-Velasco, "Estructura del agua y solvatación iónica Estructura del agua", (mayo de 2022), 89-228.
- ⁷⁶J. D'Ans, H. Surawski y C. Synowietz, *Densities of Binary Aqueous Systems and Heat Capacities of Liquid Systems / Dichten binärer wässriger Systeme und Wärmekapazitäten flüssiger Systeme*, Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series (Springer Berlin Heidelberg, 1977).
- ⁷⁷V. Lobo y J. Quaresma, *Handbook of Electrolyte Solutions*, Handbook of Electrolyte Solutions Parte A y B (Elsevier, 1989).
- ⁷⁸A. Apelblat y E. Korin, "The vapour pressures of saturated aqueous solutions of sodium chloride, sodium bromide, sodium nitrate, sodium nitrite, potassium iodate, and rubidium chloride at temperatures from 227 K to 323 K", English, *Journal of Chemical Thermodynamics* **30**, 59-71 (1998).
- ⁷⁹K. R. Patil, A. D. Tripathi, G. Pathak y S. S. Katti, "Thermodynamic properties of aqueous electrolyte solutions. 2. Vapor pressure of aqueous solutions of sodium bromide, sodium iodide, potassium chloride, potassium bromide, potassium iodide, rubidium chloride, cesium chloride, cesium bromide, cesium iodide, magnesium chloride, calcium chloride, calcium bromide, calcium iodide, strontium chloride, strontium bromide, strontium iodide, barium chloride, and barium bromide", *Journal of Chemical & Engineering Data* **36**, 225–230 (1991).
- ⁸⁰C. Held, A. Prinz, V. Wallmeyer y G. Sadowski, "Measuring and modeling alcohol/salt systems", *Chemical Engineering Science* **68**, 328-339 (2012).

6. Anexos

6.1. Tabla de errores ARD soluciones acuosas

Agua			
Sal	Densidad ARD %	Presión de Vapor ARD %	MIAC ARD %
CsBr	0.22	1.37	2.56
CsCl	0.21	3.63	3.7
CsI	0.35	0.58	4.27
CsNO ₃	0.44	-	2.92
Cs ₂ SO ₄	0.77	-	12.31
CsF	-	-	2.88
∅	0.39	1.86	4.77

NaBr	0.26	1.27	1.28
NaCl	0.67	0.93	1.42
NaI	0.37	2.1	1.82
NaNO ₃	0.29	-	1.77
Na ₂ SO ₄	0.79	-	9.1
NaF	-	-	1.9
∅	0.48	1.43	2.88

KBr	0.15	0.66	1.03
KCl	0.32	0.85	1.43
KI	0.51	1.18	1.02
KNO ₃	0.2	-	2.48
K ₂ SO ₄	0.47	-	1.79
KF	-	-	-
∅	0.33	0.90	1.55

6.2. Tabla de errores ARD soluciones no acuosas metanol

Metanol			
Sal	Densidad ARD %	Presión de Vapor ARD %	MIAC ARD %
NaBr	0.19	-	9.11
NaCl	0.33	-	-
NaI	0.36	4.88	9.04
LiBr	0.37	-	-
LiCl	0.28	-	-
PROM	0.31	4.88	9.08

6.3. Tabla de errores ARD soluciones no acuosas etanol

Etanol			
Sal	Densidad ARD %	Presión de Vapor ARD %	MIAC ARD %
NaBr	0.15	-	2.92
NaCl	0.10	-	-
NaI	-	4.3	6.50
PROM	0.12		4.71