

Chialvo Abel C., Gennero María R. y Passamonti, Francisco

Instituto de Química Aplicada del Litoral, IQAL (UNL-CONICET), Facultad de Ing. Química (UNL), Santiago del Estero 2829, Santa Fe. E-mail: achialvo@fiq.unl.edu.ar

**INTRODUCCION:** El procedimiento usual para evaluar el coeficiente de actividad iónico medio ( $\gamma_{\pm}^o$ ,  $i: 2,3$ ) a partir de mediciones del coeficiente osmótico ( $\phi$ ) en soluciones ternarias de electrolitos consiste en utilizar la ecuación de Pitzer, obteniendo sus parámetros de la correlación de la dependencia  $\phi^{exp}(m_2, m_3)$ . En el presente trabajo se propone una forma alternativa a partir de la resolución rigurosa de la ecuación de Gibbs-Dühem para sistemas policomponentes [1], así como de resultados previos obtenidos por los autores [2,3].

**DESARROLLO TEORICO:** En primer lugar se desarrolló una expresión para  $\phi$  en función de la composición como la suma de 3 contribuciones: (i) Debye-Huckel (DH), (ii) la desviación al comportamiento de Debye-Huckel (DDH) de cada uno de los sistemas binarios y (iii) el efecto de mezcla (M). Los parámetros de DDH ( $C_j^{o(2)}$ ) se obtienen de la correlación de la dependencia  $\phi^{exp}(m_i)$  de los sistemas binarios [3]. Los parámetros de M ( $B_j^{(2)}$ ) se obtienen del ajuste de  $\phi^{exp}(m, x_i)$  de la solución ternaria,

$$\phi(m, x_2) = 1 - \frac{A^\phi}{\sqrt{2}} (\alpha_2 x_2 + \alpha_3 x_3)^{3/2} m^{1/2} + x_2 \sum_{j=3}^{n_2} C_j^{o(2)} (x_2 m)^{j/4} + x_3 \sum_{j=3}^{n_3} C_j^{o(3)} (x_3 m)^{j/4} + x_2 x_3 \left[ \left( \sum_{j=3}^r B_j^{(2)} m^{j/4} \right) x_2 + \left( \sum_{j=3}^r B_j^{(3)} m^{j/4} \right) x_3 \right]$$

siendo  $m = \nu_2 m_2 + \nu_3 m_3$  y la fracción molar interna  $x_i = \nu_i m_i / m$ . Luego, a partir de la misma y aplicando la ecuación de Gibbs-Duhem, se obtiene la correspondiente expresión del  $\ln \gamma_{\pm}^o(m, x_i)$ , la que aplicada al componente 2 resulta,

$$\ln \gamma_{\pm 2}^o(m, x_2) = -\frac{3}{\sqrt{2}} A^\phi \alpha_2 (\alpha_2 x_2 + \alpha_3 x_3)^{1/2} m^{1/2} + \sum_{j=3}^{n_2} \left( \frac{j+4}{j} \right) C_j^{o(2)} (x_2 m)^{j/4} + \sum_{j=3}^r \left\{ x_2 x_3 B_j^{(2)} \left( \frac{8 - (8-j)x_2}{j} \right) + x_2^2 B_j^{(3)} \left( \frac{(4 - (8-j)x_2)}{j} \right) \right\} m^{j/4}$$

Donde se define  $\alpha_i = (\nu_{Ai} z_{Ai}^2 + \nu_{Ci} z_{Ci}^2) / \nu_i$

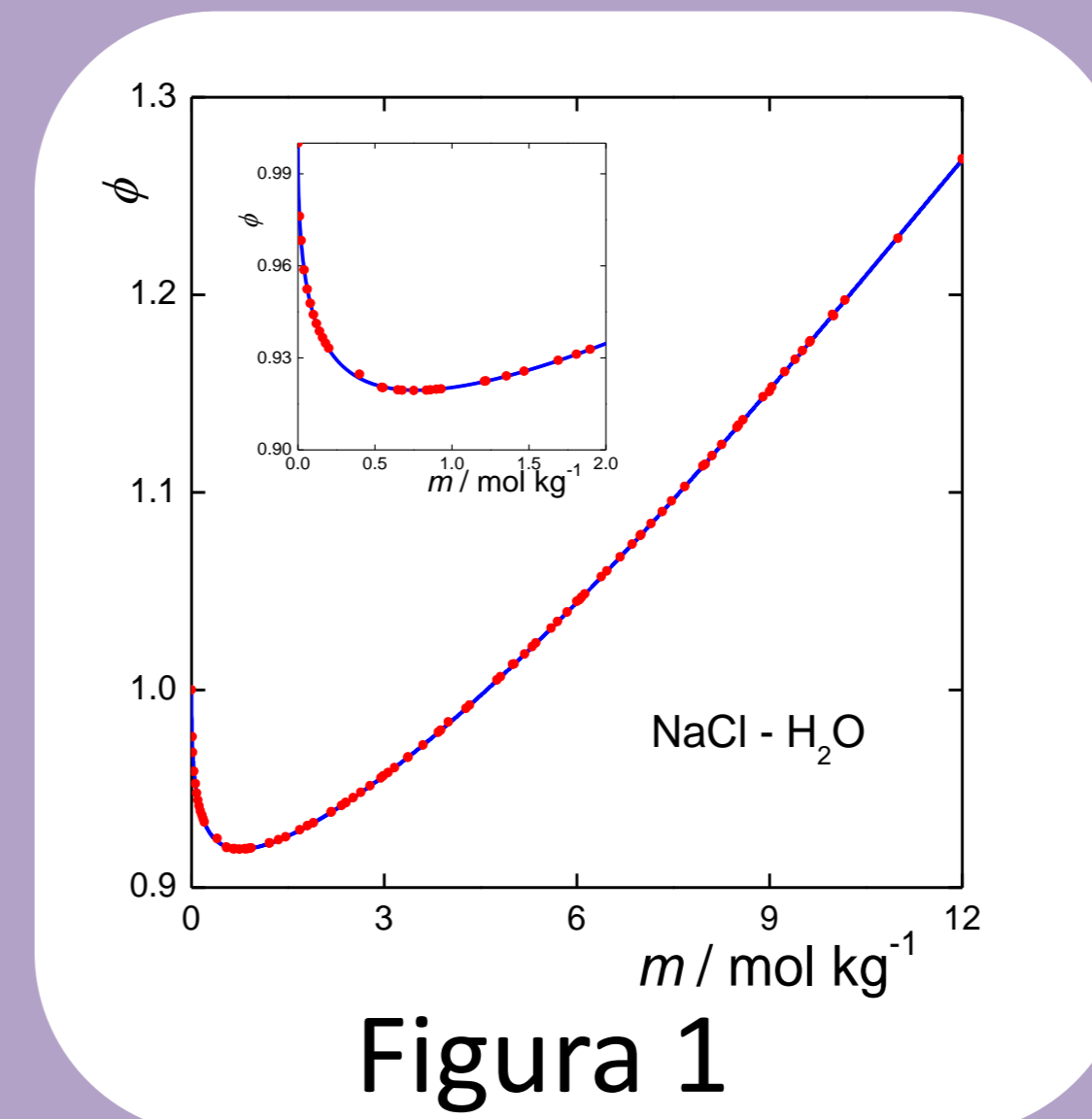


Figura 1

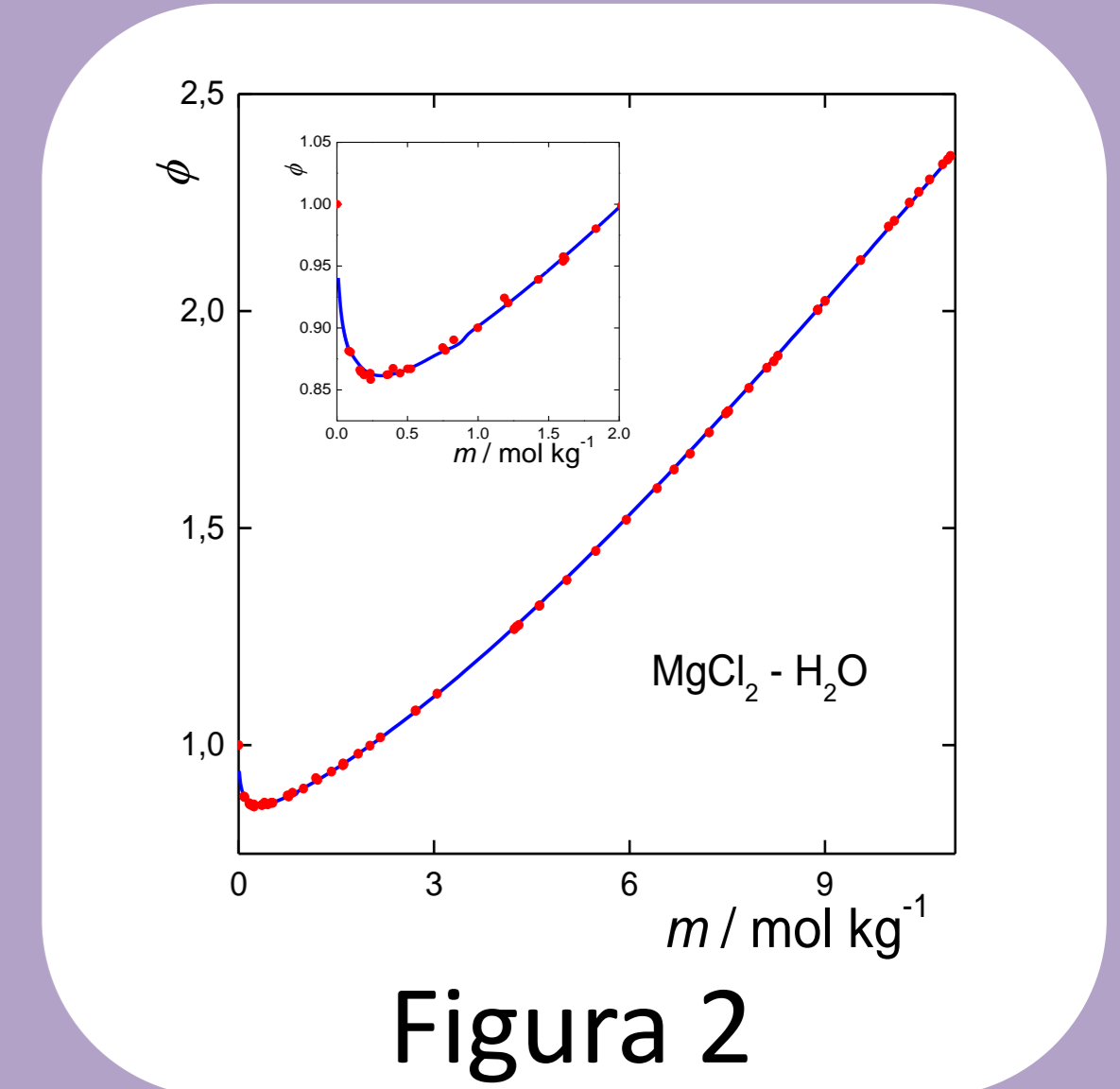


Figura 2

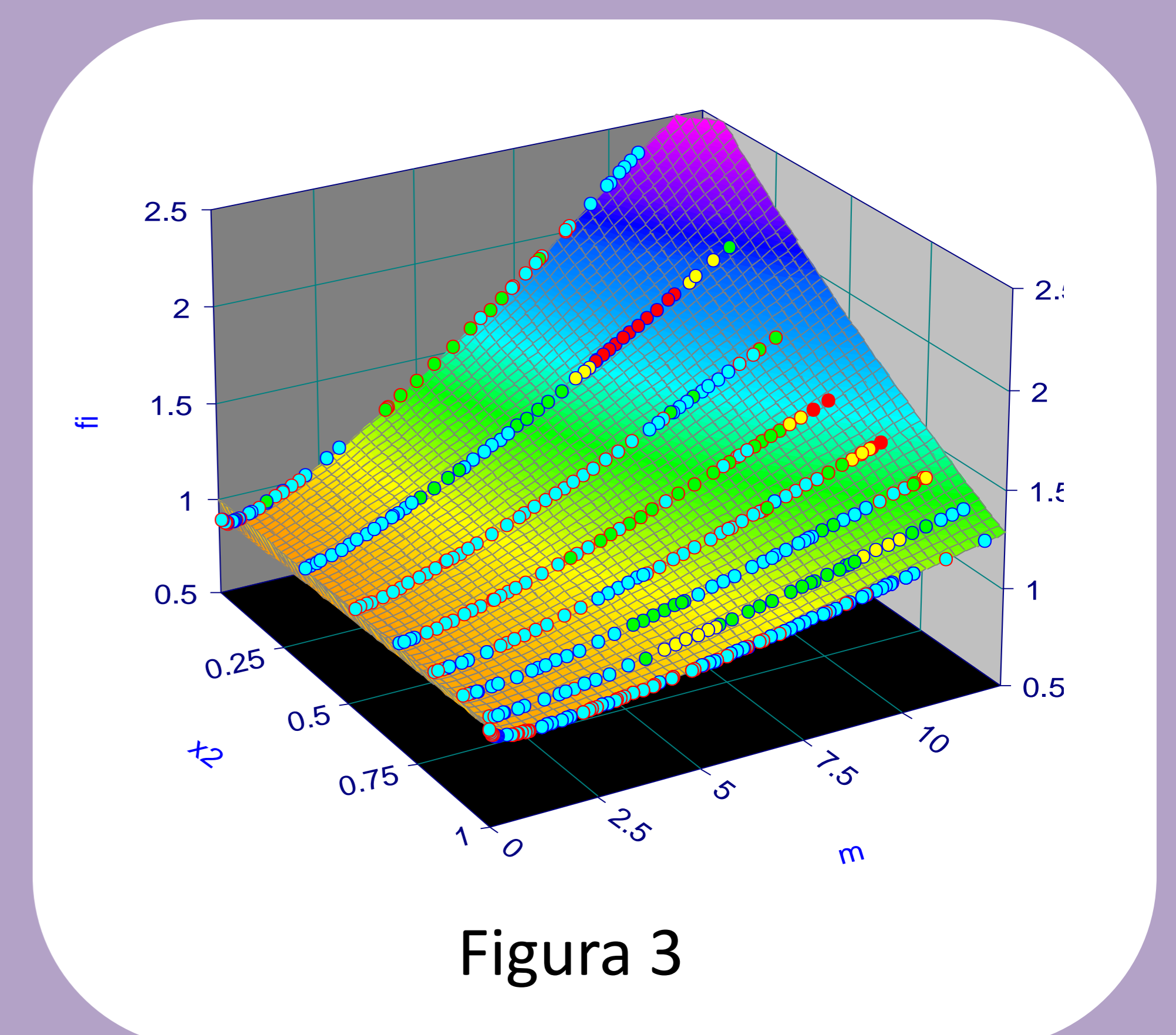


Figura 3

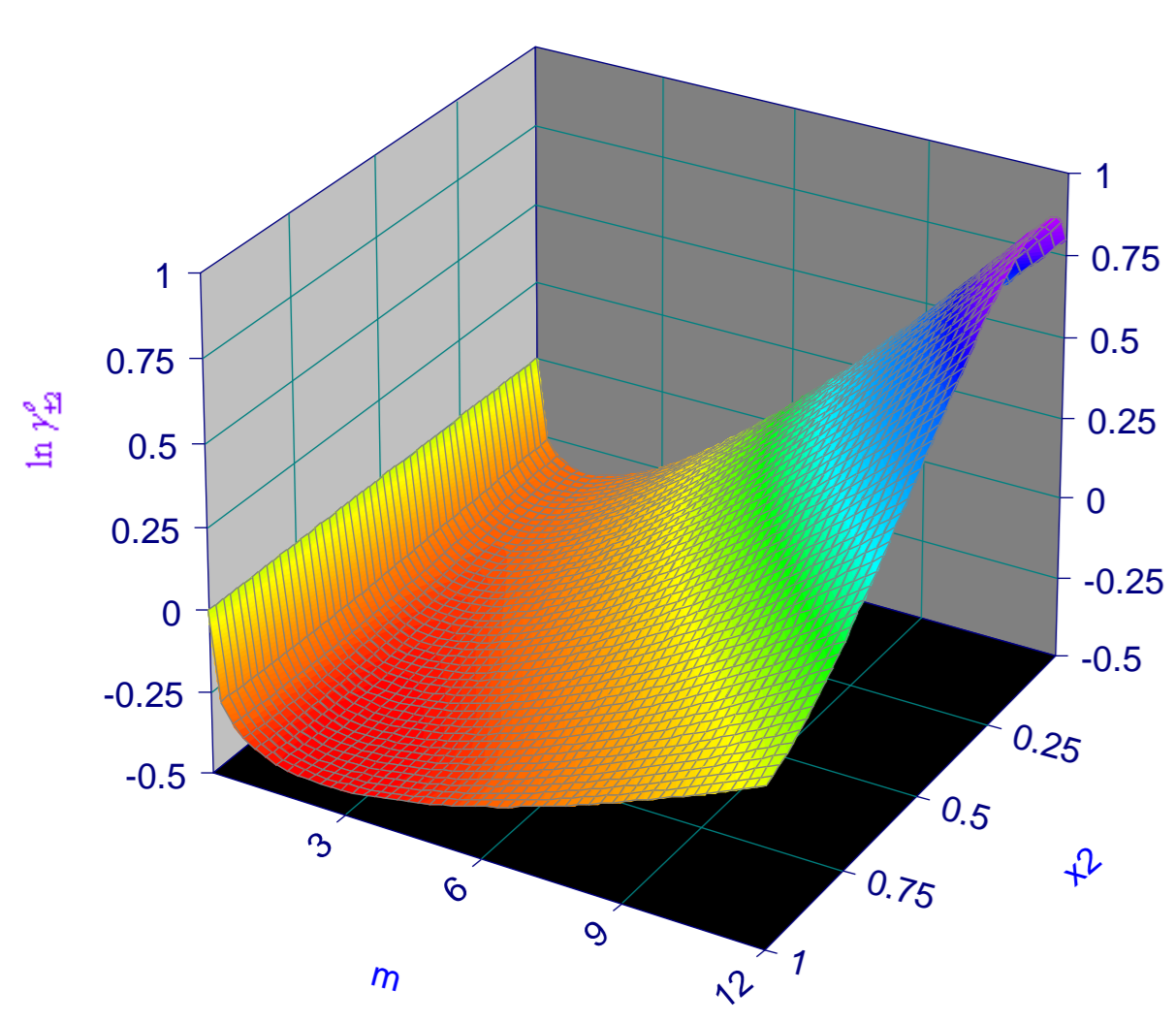


Figura 4

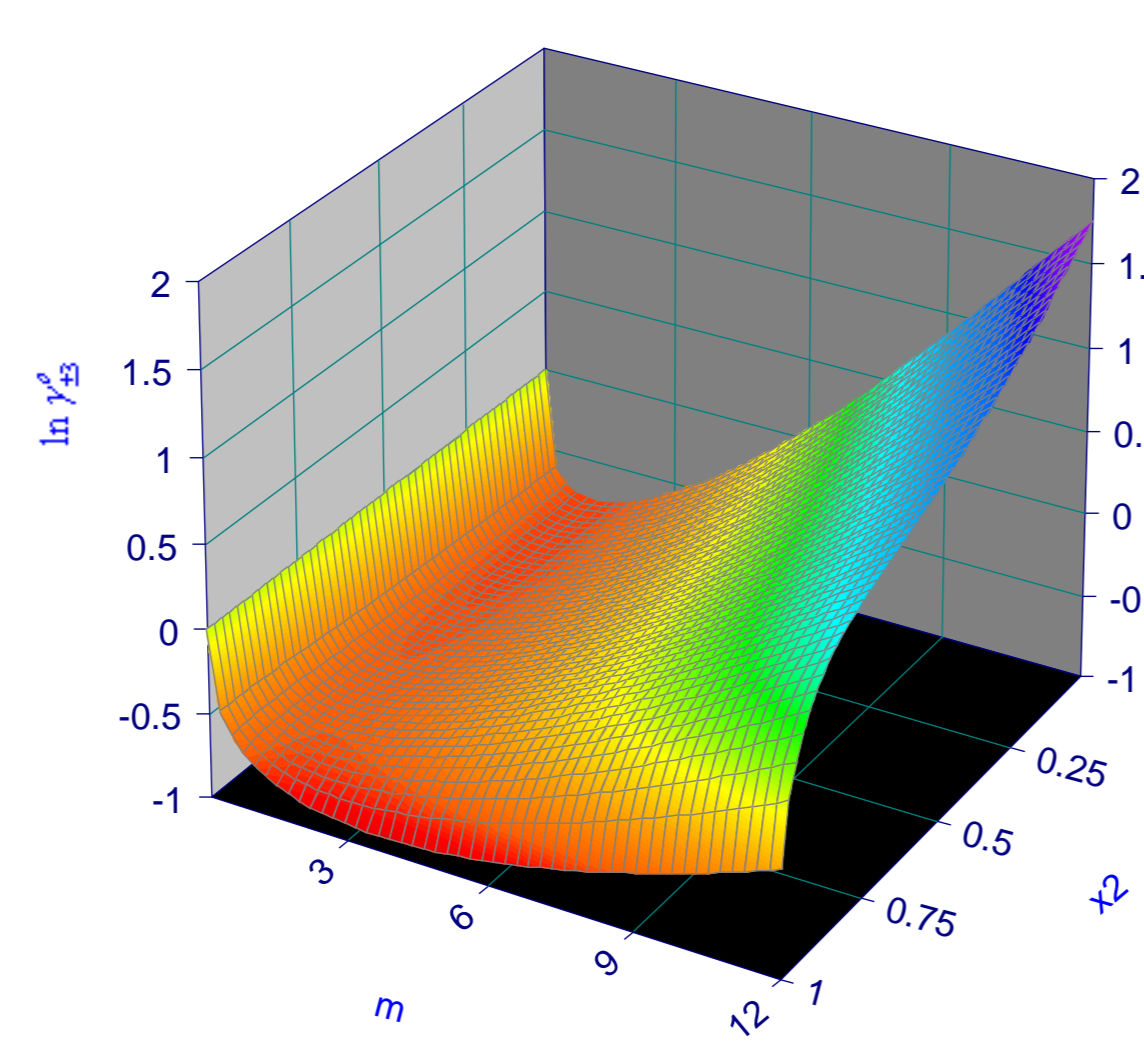


Figura 5

**RESULTADOS Y DISCUSION:** La aplicabilidad fue verificada evaluando los coeficientes de actividad de ambos componentes en la solución H<sub>2</sub>O(1) - NaCl(2) - MgCl<sub>2</sub>(3) a 25 °C. Las Figs. 1 y 2 muestran la correlación de  $\phi^{exp}(m_i)$  para las respectivas soluciones binarias. La Fig. 3 muestra las correlaciones en solución ternaria de  $\phi^{exp}(m, x_i)$  para distintos valores de  $x_i$ . Las mismas permitieron obtener todos los parámetros necesarios para evaluar los respectivos  $\ln \gamma_{\pm i}^o(m, x_i)$  (Figs. 4 y 5).

**CONCLUSION:** El método propuesto permitió evaluar satisfactoriamente los coeficientes de actividad iónico medio de soluciones electrolíticas ternarias. Se verificó la fundamental importancia de un adecuado ajuste de las curvas del coeficiente osmótico en función de la composición.

## REFERENCIAS:

- 1) Canagaratna, S.G., Maheswaran, M., *J. Chem. Eng. Data*, **2011**, 56, 2761-2769.
- 2) Gennero de Chialvo, M.R., Chialvo, A.C., *J. Sol. Chem.*, **2019**, 48, 395-411.
- 3) Passamonti, F.J., Gennero de Chialvo, M.R., Chialvo, A.C., *J. Sol. Chem.*, **2020**, 49, 695-714.