

DESARROLLO DE UNA BIBLIOTECA DE RUTINAS CON LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE LAS SOLUCIONES ACUOSAS DE CLORURO DE CALCIO.

Diego Saravia* y Graciela Lesino†

INENCO - Universidad Nacional de Salta

Calle Buenos Aires 177

4400 - Salta

ARGENTINA

E-mail: dsa@ciunsa.edu.ar

RESUMEN

Se presenta una biblioteca de funciones para calcular propiedades termodinámicas de las soluciones acuosas de Cl_2Ca . Incluye el volumen, la entalpía, la concentración de saturación, la humedad del aire de equilibrio, la conductividad térmica, la difusividad y la tensión superficial.

INTRODUCCION

Este trabajo se realiza a fin de diseñar equipos acondicionadores deshumidificadores de ciclo abierto regenerados con energía solar que trabajan con soluciones de Cl_2Ca [22].

Las funciones programadas se pueden usar junto con las bibliotecas de las propiedades del aire húmedo, del agua, de rutinas matemáticas y el programa PSICRO[21] para realizar cálculos, simulaciones y diseño.

Se ha utilizado el lenguaje QuickBasic debido a su gran difusión y facilidad de uso. Las bibliotecas pueden ser utilizadas por otros programas. La biblioteca gráfica del programa PSICRO exporta archivos *.dxf a los programas AUTOCAD y CORELDRAW.

Se ha realizado una extensa búsqueda bibliográfica. Se han cubierto prácticamente todas las revistas occidentales pero no se ha podido conseguir un par de artículos de revistas rusas. Al final del trabajo se presenta la lista de referencias utilizadas. Existe una gran disparidad de resultados experimentales, correlaciones y modelos semi-empíricos. Se ha intentado, dentro de lo posible, utilizar modelos con base teórica, ajustandolos con todos los datos disponibles. Se han utilizado las funciones disponibles en la biblioteca para los cálculos intermedios. Los ajustes se realizaron con programas propios, el programa STAT y el MATHEMATICA.

EL MODELO DE PITZER Y SUS MODIFICACIONES

El modelo de Pitzer[15, 16] es una mejora del de Debye-Hückel que comprende la dependencia de la fuerza iónica con las interacciones binarias de corto alcance.

*Becario del CONICET

†Investigador del CONICET

Fué posteriormente modificado por Rogers y usado en el trabajo de Ananthaswamy[1] donde se presenta un modelo semi-empírico, de algunas propiedades, capaz de cubrir todo el rango de concentraciones y temperaturas necesario para el trabajo que se desea realizar.

Las ecuaciones fundamentales del modelo de Pitzer son:

Entalpía molar aparente

$$H = \nu |Z_M Z_X| A_H \frac{\ln(1 + bI^{1/2})}{2b} - 2\nu_M \nu_X RT^2 [m B_{MX}^L + m^2 (\nu_M Z_M) C_{MX}^L]$$

$$B_{MX}^L = \left(\frac{\partial \beta_{MX}^{(0)}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial \beta_{MX}^{(1)}}{\partial T} \right)_p \left(\frac{2}{\alpha^2 I} \right) [1 - (1 + \alpha I^{1/2}) e^{-\alpha I^{1/2}}]$$

$$C_{MX}^L = \left(\frac{\partial C_{MX}}{\partial T} \right)_p$$

Capacidad Calorífica molar aparente

$$C_p = \bar{C}_{p,2}^o + \nu |Z_M Z_X| A_J \frac{\ln(1 + bI^{1/2})}{2b} - 2\nu_M \nu_X RT^2 [m B_{MX}^J + m^2 (\nu_M Z_M) C_{MX}^J]$$

$$B_{MX}^J = \left(\frac{\partial \beta_{MX}^L}{\partial T} \right)_p, I + \frac{2}{T} B_{MX}^L \quad C_{MX}^J = \left(\frac{\partial C_{MX}^L}{\partial T} \right)_p + \frac{2}{T} C_{MX}^L$$

Volumen molar aparente

$$V = \bar{V}_2^o + \nu |Z_M Z_X| A_V \frac{\ln(1 + bI^{1/2})}{2b} + 2\nu_M \nu_X RT^2 [m B_{MX}^V + m^2 (\nu_M Z_M) C_{MX}^V]$$

$$B_{MX}^V = \left(\frac{\partial \beta_{MX}^{(0)}}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial \beta_{MX}^{(1)}}{\partial P} \right)_T \frac{[1 - (1 + \alpha I^{1/2}) e^{-\alpha I^{1/2}}]}{\alpha^2 I}$$

$$C_{MX}^V = \left(\frac{\partial C_{MX}}{\partial p} \right)_T$$

Pendientes de Debye - Hückel

$$A_\Phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2 \Pi N_o d_w}{1000} \right)^{1/2} [e^2 (DkT)]^{3/2} \quad A_H = 4RT^2 \left(\frac{\partial A_\Phi}{\partial T} \right)_p$$

$$A_J = \left(\frac{\partial A_H}{\partial T} \right)_p \quad A_V = -4RT \left(\frac{\partial A_\Phi}{\partial P} \right)_T$$

$$b = 1.2 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}, \quad \alpha = 2.0 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}.$$

β y C son funciones polinómicas de la temperatura con coeficientes ajustables.

Phutela [14] ha calculado regresiones en función de resultados experimentales. Se cubren las temperaturas entre 273.15 y 373.15 K y las concentraciones entre 0 y 1.0 m.

Para cubrir un rango mayor de concentraciones (hasta 9.0 M) es necesario ampliar el modelo incluyendo términos de mayor orden. Un listado completo de las ecuaciones del modelo modificado puede verse en [1]. El modelo en total tiene 33 parámetros. Para el cálculo de los coeficientes se toman datos experimentales de coeficientes osmóticos y de actividad, presión de vapor, elevación del punto de ebullición, entalpías molales aparentes y calores de dilución, calor específico y calores diferenciales de dilución medidos por distintos autores.

En el presente trabajo se ha utilizado este modelo recalculando los coeficientes, utilizando las unidades, constantes y funciones preexistentes en la biblioteca a fin de obtener resultados coherentes y mejorarlos con nuevos resultados experimentales [13, 23, 7, 5, 6, 9, 8, 12, 19, 4, 18].

También se han calculado las funciones volumétricas que además nos brindan información sobre la variación de las propiedades con respecto a la presión.

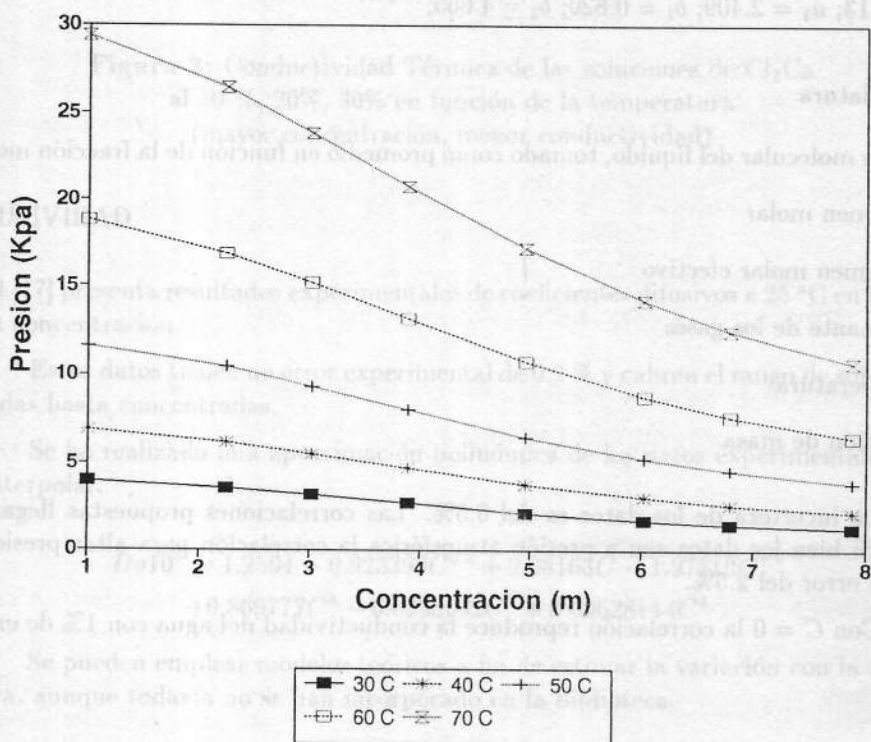


Figura 1: Presión de Vapor de las soluciones de Cl_2Ca en función de la concentración a distintas temperaturas

CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

Assael [3] presenta nuevas medidas de la conductividad térmica de las soluciones de cloruro de calcio con concentraciones de 10, 20 y 30 % y temperaturas entre 290 y 345

K a presión atmosférica.

Existen varias correlaciones propuestas para tener en cuenta la variación de la conductividad con la temperatura, concentración y la presión. La que mejor reproduce los valores experimentales se basa en un esquema semi-empírico relacionado con el modelo de un fluido denso de Van der Wals.

$$\lambda^* = 1.936210^7 (M/RT)^{\frac{1}{2}} \lambda V^{\frac{2}{3}}$$

$$\ln \lambda^* = 4.8991 - 2.2595 \ln \frac{V}{V_0}$$

$$10^7 V_0 = a_0 + a_1 \frac{T}{273.15K} + b_1 C + b_2 C^2$$

Constantes

$$a_0 = 5.413; a_1 = 2.409; b_1 = 0.820; b_2 = 4.665;$$

Nomenclatura

M : peso molecular del líquido, tomado como promedio en función de la fracción molar.

V : volumen molar

V_0 : volumen molar efectivo

R : constante de los gases

T : temperatura

C : fracción de masa

La incerteza de los datos es del 0.5%. Las correlaciones propuestas llegan al 0.7 %. Si bien los datos son a presión atmosférica la correlación para altas presiones tiene un error del 2.5%.

Con $C = 0$ la correlación reproduce la conductividad del agua con 1% de error.



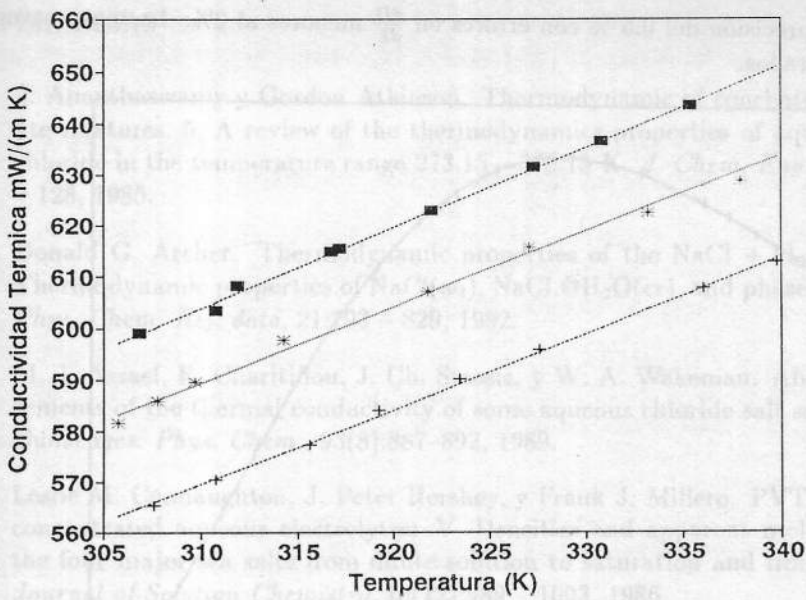


Figura 2: Conductividad Térmica de las soluciones de Cl_2Ca al 10 %, 20%, 30% en función de la temperatura (mayor concentración, menor conductividad)

DIFUSIVIDAD

Rard [17] presenta resultados experimentales de coeficientes difusivos a 25°C en función de la concentración.

Estos datos tienen un error experimental de 0.2 % y cubren el rango de soluciones diluidas hasta concentradas.

Se ha realizado una aproximación polinómica de los datos experimentales a fin de interpolar.

$$Dv10^5 = 1.2594 - 0.923393C^{0.5} + 2.08163C - 1.97719C^{1.5} + 0.869777C^2 - 0.0995032C^3 + 0.00628144C^4$$

Se pueden emplear modelos teóricos a fin de estimar la variación con la temperatura, aunque todavía no se han incorporado en la biblioteca.

OTRAS PROPIEDADES

Constante Dieléctrica del Agua

Se toma la ecuación de Malmberg [11, pag. 162]

$$D = 87.740 - 0.40008t + 9.398 \cdot 10^{-4}t^2 - 1.410 \cdot 10^{-6}t^3$$

que tiene un precisión del 0.5 % con errores en $\frac{dD}{dT}$ menores al 2%. La temperatura t está en centígrados.

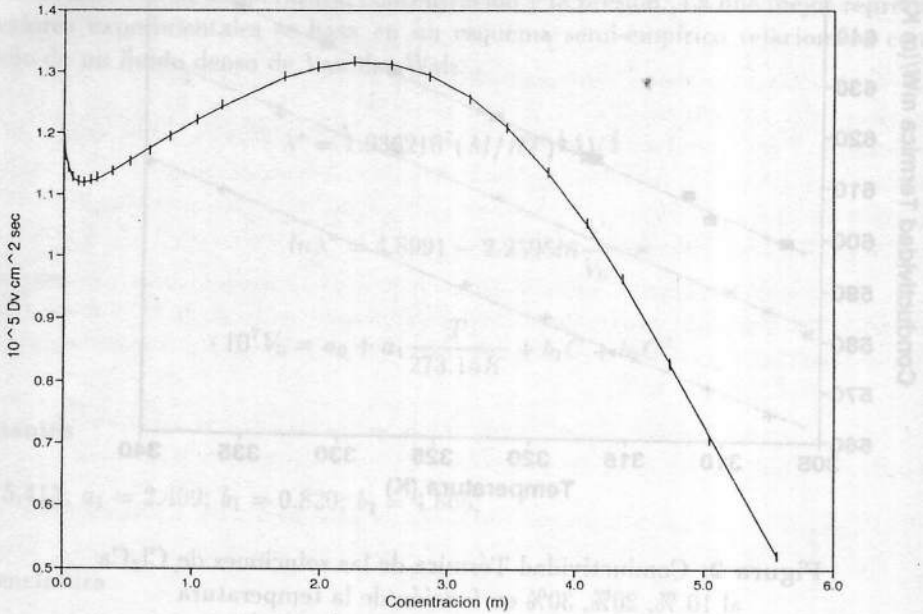


Figura 3: Difusividad de las soluciones de Cl₂Ca a 25 °C en función de la concentración.

FUNCIONES NUEVAS O QUE INCORPORAN AL Cl₂Ca

- CondTerm#(T#,CC#,P#,SUST\$): Conductividad Térmica.
- Difus#(T#,CC#,P#,SUST\$): Difusividad.
- TensionSup#(T#,CC#,P#,SUST\$): Tensión Superficial.
- H#(T#,CC#,P#,PRE\$,SUST\$): Entalpía.
- V#(T#,CC#,P#,PRE\$,SUST\$): Volumen.
- CCTS#(T#): Concentración de saturación.
- TSCC#(CC#): Temperatura de saturación.
- WCC#(T#,CC#,P#): Humedad de equilibrio de la solución de Cl₂Ca con el aire húmedo.

T#: temperatura; CC# concentración; P#: presión; SUST\$: sustancia (agua, aire húmedo, Cl₂Ca); PRE\$: precisión de cálculo.

Además pueden usarse las funciones matemáticas para realizar cálculos inversos.

Reconocimientos: Debemos citar la valiosa colaboración del Brace Research Institute en la recopilación de Bibliografía.

REFERENCIAS

1. J. Ananthaswamy y Gordon Atkinson. Thermodynamic of concentrated electrolyte mixtures. 5. A review of the thermodynamics properties of aqueous calcium chloride in the temperature range 273.15 – 373.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 30:120 – 128, 1985.
2. Donald G. Archer. Thermodynamic properties of the NaCl + H₂O system. II. Thermodynamic properties of NaCl(aq), NaCl·H₂O(cr), and phase equilibria. *J. Phys. Chem. Ref. data*, 21:793 – 829, 1992.
3. M. J. Assael, E. Charitidou, J. Ch. Stassis, y W. A. Wakeman. Absolute measurements of the thermal conductivity of some aqueous chloride salt solutions. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 93(8):887–892, 1989.
4. Leslie M. Connaughton, J. Peter Hershey, y Frank J. Millero. PVT properties of concentrated aqueous electrolytes: V. Densities and apparent molal volumes of the four major sea salts from dilute solution to saturation and from 0 to 100°C. *Journal of Solution Chemistry*, 15(12):989 – 1003, 1986.
5. Thomas M. Davis, Lisa M. Duckett, Chad E. Garvey, Jeffrey M. Hollifield, y C. Stuart Patterson. Osmotic coefficients of aqueous LiCl and CaCl₂ from their isopiestic ratios to NaCl at 50°C. *J. Chem. Eng. Data*, 31:54 – 55, 1986.
6. G. del Re y G. di Giacomo. Enthalpy of dilution of aqueous CaCl₂ at 298.15 K. *Thermochimica Acta*, 161:201–205, 1990.
7. Lisa M. Duckett, Jeffrey M. Hollifield, y C. Stuart Patterson. Osmotic coefficients of aqueous CaCl₂ solutions from 3 to 12 M at 50°C. *J. Chem. Eng. Data*, 31:213 – 214, 1986.
8. Jeffrey A. Gates y Robert H. Wood. Densities of aqueous solutions of NaCl, MgCl₂, KCl, NaBr, LiCl, and CaCl₂ from 0.05 to 5.0 mol kg⁻¹ and 0.1013 to 40 MPa at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 30:44 – 49, 1985.
9. Jeffrey A. Gates y Robert H. Wood. Density and apparent molar volume of aqueous CaCl₂ at 323 – 600 K. *J. Chem Eng. Data*, 34:53 – 56, 1989.
10. E. A. Guggenheim. *Thermodynamics, and advanced Treatment for Chemists and Physicists*. North Holland, 1950.
11. Herbert S. Harned y Benton B. Owen. *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*. Reinhold, 1967.
12. Cristophe Monnin. Densities and apparent molal volumes of aqueous CaCl₂ and MgCl₂ solutions. *Journal of Solution Chemistry*, 16(12):1035 – 1048, 1987.
13. Kashinath R. Patil, Atri D. Tripathi, Gopal Pathak, y Sushilendra S. Katti. Thermodynamic properties of aqueous solutions. 2. Vapor pressure of aqueous solutions of NaBr, NaI, KCl, KBr, KI, RbCl, CsCl, CsBr, CsI, MgCl₂, CaCl₂, CaBr₂, SrCl₂, SrBr₂, SrI₂, BaCl₂, and BaBr₂. *J. Chem. Eng. data*, 36:225 – 230, 1991.

14. Ramesh C. Phutela y Kenneth S. Pitzer. Thermodynamics of aqueous magnesium chloride, calcium chloride, and strontium chloride at elevated temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 32(1):76 -80, 1987.
15. Kenneth S. Pitzer. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *The Journal of Physical Chemistry*,* 77(2):268 - 277, 1973.
16. Kenneth S. Pitzer y Guillermo Mayorga. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *The Journal of Physical Chemistry*, 77(19):2300 -2308, 1973.
17. Joseph A. Rard y Donald G. Miller. The mutual diffusion coefficients of NaCl - H₂O and CaCl - H₂O at 25°C from Rayleigh interferometry. *Journal of Solution Chemistry*, 8(10):701 - 716, 1979.
18. Isa A. Romanklw y I-Ming Chou. Densities of aqueous NaCl, KCl, MgCl₂, and CaCl₂ binary solutions in the concentration range .5 - 6.1 m at 25, 30, 35, 40, and 45 °C. *J. Chem. Eng. Data*, 28:300 - 325, 1983.
19. Takeshi Sako, Toshikatsu Hakuta, y Hiroshi Yoshitome. Vapor - Liquid equilibria of strong electrolyte aqueous solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 38:63 - 81, 1987.
20. Preet P. S. Saluja y Jaques C. Leblanc. Apparent molar heat capacities and volumes of aqueous solutions of MgCl₂, CaCl₂, and SrCl₂ at elevated temperatures. *J. Chem. Eng. data*, 32:72-76, 1987.
21. Diego Saravia y Graciela Lesino. Desarrollo de una calculadora psicrométrica. En *ACTAS DE ASADES*, 1992.
22. Diego Saravia y Graciela Lesino. Open cycle air conditioning system with solar regenerated liquid dessicants. En *Workshop on Materials Science and Physics of Non-conventional Energy Sources, Buenos Aires.*, pp. 453-460, 1992.
23. J. M. Simonson, R. H. Busey, y R. E. Mesmer. Enthalpies of dilution of aqueous calcium chloride to low molalities at high temperatures. *Physical Chemistry*, 89(4):557 -560, 1985.
24. Otakar Söhnel y Petr Novotny. *Densities of Aqueous Solutions of Inorganic Substances. Physical Sciences Data 22.* ELSEVIER, 1985.
25. Enviromental Protection Service Technical Services Branch. Calcium Chloride enviromental and technical information for problem spills reports. Technical report, Ottawa, Ontario, Canada, Mayo 1984.