

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Dependiente de la Presidencia de la Nación
GERENCIA DE INVESTIGACIONES

DATOS TERMODINAMICOS PARA
SISTEMAS HIDROTERMICOS POR
CALORIMETRIA DE DISOLUCION

THERMODYNAMIC DATA FOR HIDROTHERMAL
SYSTEMS BY SOLUTION CALORIMETRY

Peter Tremaine
Alberta Research Council
Oil Sands Research Department
Edmonton, Alberta, CANADA

Buenos Aires
1985

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Dependiente de la Presidencia de la Nación
GERENCIA DE INVESTIGACIONES

DATOS TERMODINAMICOS PARA SISTEMAS HIDROTERMICOS
POR CALORIMETRIA DE DISOLUCION

THERMODYNAMIC DATA FOR HIDROTHERMAL SYSTEMS BY
SOLUTION CALORIMETRY

Peter Tremaine
Alberta Research Council
Oil Sands Research Department
Edmonton, Alberta, CANADA

C O N F E R E N C I A S Q R

- Roger G. BATES -

El Problema de la Actividad
Iónica Individual

The Problem of the Single Ion
Activity

Egon MATHEVIC

Fenómenos Coloidales y de
Superficies en la Corrosión
de Metales

Colloid and Surface Phenomena
in the Corrosion of Metals

- Nilo VALVERDE DEZ -

La Disolución de Óxidos Me-
tálicos en Soluciones Ácidas

The Dissolution of Metal Oxides
in Acid Solutions

El Departamento Química de Reactores de la Comisión Nacional de Energía Atómica, se propone con esta serie de Conferencias QR difundir aquellos temas que siendo de actualidad en el área de Química de Reactores y Química del Agua, han sido expuestos por distinguidos científicos invitados en conferencias que se pronuncian en la Comisión Nacional de Energía Atómica.

La presente Conferencia QR corresponde al trabajo expuesto por el Doctor Peter TREMAINE durante su visita a Buenos Aires realizada a mediados de 1983.

El Doctor TREMAINE, joven científico internacionalmente reconocido como experto en el área de la Termodinámica Química y muy especialmente de la Calorimetría, se desempeña como Investigador en el Alberta Research Council del CANADA.

Junio 1985

DATOS TERMODINAMICOS PARA SISTEMAS HIDROTERMICOS
POR CALORIMETRIA DE DISOLUCION

Peter Tremaine
Alberta Research Council
Oil Sands Research Department
Edmonton, Alberta, CANADA

**THERMODYNAMIC DATA FOR HYDROTHERMAL SYSTEMS BY
SOLUTION CALORIMETRY**

**Peter Tremaine
Alberta Research Council
Oil Sands Research Department
Edmonton, Alberta, CANADA**

INTRODUCCION

El interés en las propiedades de sistemas acuosos a temperaturas y presiones extremas ha crecido rápidamente en la pasada década. Este crecimiento ha sido impulsado por una necesidad de datos en áreas de las ciencias aplicadas relacionadas al desarrollo de energías y recursos, pero también refleja el incremento del uso de amplias variaciones en temperaturas y presión como una herramienta para sondear la fisicoquímica de soluciones e iones acuosos.

Muchos de los trabajos aplicados en geoquímica hidrotérmica, hidrometalurgia, química industrial y la química del ciclo energético involucran temperaturas desde alrededor de 150 a 350°C y presiones cercanas a la de saturación de vapor. Bajo estas condiciones, la dependencia del equilibrio químico con la temperatura y la presión es descrita por relaciones termodinámicas simples que pueden ser ahora relacionadas a cambios en las propiedades de solvatación de agua en una manera semiempírica.

El más grande impulso en investigación hidrotérmica ha sido suministrar datos para modelar equilibrios multicomponentes que involucran fases vapor, líquido y minerales u óxidos metálicos. Comúnmente, uno usa cocientes de equilibrios para las reacciones de solubilidad y complejación a la fuerza iónica de interés para calcular la química local del agua o el transporte de masa en solución. A veces se incluyen expresiones cinéticas simples para reacciones determinantes de primero o segundo orden. Tales cálculos pueden ser hechos para sistemas bastante complejos usando algoritmos modernos (1,2).

Existe una colección bastante completa de constantes de equilibrio y coeficientes de actividad a 25°C (3) pero hay sólo muy limitados datos por encima de 100°C. Se han desarro-

INTRODUCTION

Interest in the properties of aqueous systems at extremes of temperature and pressure has grown rapidly over the past decade. This growth has been spurred on by a need for data in areas of applied science related to energy and resource development, but also reflects the increasing use of wide variations in temperature and pressure as a tool to probe the physical chemistry of solutions and aquo ions.

Much of the applied work in hydrothermal geochemistry, hydrometallurgy, industrial chemistry and power cycle chemistry involves temperatures from about 150 to 350°C and pressures near steam saturation. Under these conditions, the pressure and temperature dependence of chemical equilibria are described by simple thermodynamic relationships which can now be related to changes in the solvation properties of water in a semi-empirical way.

A major thrust in hydrothermal research has been to provide data for modelling multicomponent equilibria that involve vapour, liquid and mineral or metal oxide phases. Typically, one uses equilibrium quotients for the solubility and complexation reactions at the ionic strength of interest to calculate the local water chemistry or solution mass transport. Simple kinetic expressions for one or two rate determining reactions are sometimes included. Such calculations can be done for quite complex systems using modern algorithms (1, 2).

A fairly complete collection of equilibrium constants and activity coefficients at 25°C exists (3) but there are only limited data above 100°C. Several techniques have been developed

llado varias técnicas para extender esta base de datos a temperaturas y presiones más altas (4-9). Estos incluyen solubilidad, potenciometría, conductividad, espectroscopía Raman infrarroja y UV, espectroscopía del visible y osmometría de vapor e isopiética. Tales mediciones son rara vez sencillas y recién ahora se están acumulando datos.

Una aproximación alternativa es centrarse sobre los cambios en la entalpía parcial molar de reacciones y en las capacidades caloríficas, volúmenes y compresibilidades de solutos. Como estos parámetros están relacionados a las derivadas de los cocientes de equilibrios con la temperatura y presión, pueden ser usados para calcular valores a altas temperaturas y presiones a partir de la gran cantidad de datos de energía de Gibbs y entalpía de Gibbs a 25°C y 1 bar. Además, estimaciones muy crudas de sus dependencias con la temperatura pueden dar extrapolaciones bastante precisas de los datos de constantes de equilibrio.

Los recientes avances en calorimetría de solución y densimetría permiten ahora acumular datos a bajas temperaturas muy rápidamente. Instrumentos prototipos pueden operar por sobre los 200°C. En este trabajo, presentamos una revisión de calorímetros de alta temperatura, algunos resultados recientes en nuestros laboratorios y otros, y métodos para extrapolación de datos en condiciones hidrotérmicas.

Relaciones Termodinámicas

El principal valor de la termodinámica química en este contexto, es suministrar relaciones para el cálculo de cocientes de equilibrios sobre un amplio rango de temperaturas y presiones a partir de un número relativamente pequeño de datos de

to extend this data base to higher temperatures and pressures (4-9). These include solubility, potentiometry, conductivity, Raman, infrared and U.V. visible spectroscopy and both vapor pressure and isopiestic osmometry. Such measurements are rarely easy and data are only now beginning to accumulate.

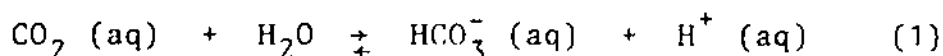
An alternative approach is to focus on the partial molar enthalpy changes of reactions and the heat capacities, volumes and compressibilities of solutes. Because these parameters are related to the derivatives of equilibrium quotients with temperature and pressure, they can be used to calculate values at high temperature and pressure from the very large base of Gibbs energy and enthalpy data at 25°C and 1 bar. Furthermore, even crude estimates of their temperature dependence can yield quite accurate extrapolations of equilibrium constant data.

Recent advances in solution calorimetry and densimetry now allow temperature data to be collected very quickly. Prototype instruments can operate above 200°C. In this paper, we present a review of high temperature calorimeters, some recent results from our laboratory and others, and methods for extrapolating data to hydrothermal conditions.

Thermodynamic Relationships

The principle value of chemical thermodynamics in this context, is to provide relationships for calculating equilibrium quotients over a wide range of temperature and pressure from a relatively small number of input data. The concentration quo-

entrada. El cociente de concentraciones contiene la constante de equilibrio estado standard, K , y un término de coeficiente de actividad o de propiedad en exceso. Por ejemplo, para la reacción



uno escribe

$$\frac{m(\text{HCO}_3^-, \text{aq}) m(\text{H}^+, \text{aq})}{m(\text{CO}_2, \text{aq}) \chi(\text{H}_2\text{O})} = K \cdot \frac{\gamma(\text{CO}_2, \text{aq}) \gamma(\text{H}_2\text{O})}{\gamma(\text{HCO}_3^-, \text{aq}) \gamma(\text{H}^+, \text{aq})} \quad (2)$$

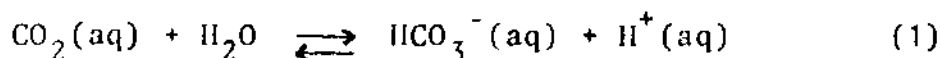
Como los efectos de presión de vapor pueden ser importantes, el estado standard de sólidos compresibles y especies acuosas se definen convenientemente a la presión y temperatura de interés. La dependencia con la temperatura y presión de la constante de equilibrio o energía standard de Gibbs de la reacción está definida por la entalpía, capacidad calorífica, volumen y compresibilidad de reacción, ΔH° , ΔC_p° , ΔV° y $\Delta \kappa^\circ$ respectivamente. Las relaciones principales son las siguientes (10,11):

$$\ln K = -\Delta G^\circ / RT$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p &= \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} & \left(\frac{\partial \frac{\Delta G^\circ}{T}}{\partial T} \right)_p &= -\Delta S^\circ \\ \left(\frac{\partial \frac{\Delta H^\circ}{T}}{\partial T} \right)_p &= \Delta C_p^\circ & \left(\frac{\partial \frac{\Delta S^\circ}{T}}{\partial T} \right)_p &= \frac{\Delta C_p^\circ}{T} & (3a-f) \\ \left(\frac{\partial \frac{\Delta H^\circ}{T}}{\partial P} \right)_T &= -\Delta \kappa^\circ \Delta V^\circ & \left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T &= \frac{-\Delta V^\circ}{RT} \end{aligned}$$

Los efectos de compresibilidad en este rango de presión son pequeños y pueden ser ignorados. La integración de estas ecuaciones da:

tient contains the standard state equilibrium constant, K , and an activity coefficient or "excess" property term. For example, for the reaction



one writes

$$\frac{m(\text{HCO}_3^-, \text{aq})m(\text{H}^+, \text{aq})}{m(\text{CO}_2, \text{aq}) \cdot x(\text{H}_2\text{O})} = K, \quad \frac{\gamma(\text{CO}_2, \text{aq}) \cdot \gamma(\text{H}_2\text{O})}{\gamma(\text{HCO}_3^-, \text{aq}) \cdot \gamma(\text{H}^+, \text{aq})} \quad (2)$$

Because vapor pressure effects can be important, the standard state of compressible solids, and aqueous species are conveniently defined at the pressure and temperature of interest. The pressure and temperature dependence of the equilibrium constant or standard Gibbs energy of reaction are defined by the enthalpy, heat capacity, volume and compressibility changes of reaction, ΔH° , ΔC_p° , ΔV° , and $\Delta \kappa^\circ$ respectively. The principal relationships are as follows (10, 11):

$$\ln K = -\Delta G^\circ / RT$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} \right)_P = -\Delta S^\circ$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H^\circ}{\partial T} \right)_P = \Delta C_p^\circ$$

$$\left(\frac{\partial \Delta S^\circ}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta C_p^\circ}{T} \quad (3a-f)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta H^\circ}{\partial P} \right)_T = -\Delta \kappa^\circ \Delta V^\circ$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T = \frac{-\Delta V^\circ}{RT}$$

Compressibility effects over this pressure range are small, and can be ignored. Integrating the other equations yields:

$$\ln K_T = \ln K_{298} + \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right] + \frac{1}{R} \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT - \frac{1}{RT} \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT - \frac{1}{RT} \int_1^P \Delta V^\circ dp \quad (4)$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta G_{298}^\circ - \Delta S_{298}^\circ (T-298) - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT + \int_1^P \Delta V^\circ dp \quad (5)$$

La integral de volumen se hace a 298 K si la función C_p se refiere a la presión P , y a T si C_p fue medido a 1 bar. El término ΔV° no incluye gases porque su estado estandar está definido a 1 bar. Las capacidades caloríficas molares estandar experimentales de minerales, gases y no electrolitos acuosos están convenientemente representadas por la función de Maier-Kelley (9):

$$C_p^\circ = a + bT + c/T^2 \quad (6)$$

Las funciones de capacidad caloríficas para electrolitos y para cualquier soluto que se aproxime al punto crítico son más difíciles de representar. La integración de los términos en las ecuaciones (4) o (5) da una ecuación que describe la dependencia en temperatura y presión de las constantes de equilibrio. Notemos que:

$$\int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT = a(T-298) + \frac{b(T^2 - 298^2)}{2} - c \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\ln K_T = \ln K_{298} + \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right] + \frac{1}{R} \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT - \frac{1}{RT} \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT - \frac{1}{RT} \int_1^P \Delta V^\circ dp \quad (4)$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta G_{298}^\circ - \Delta S_{298}^\circ (T-298) - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT + \int_1^P \Delta V^\circ dP \quad (5)$$

The volume integral is done at 298K if the C_p function refers to pressure p , and at T if C_p was measured at 1 bar. The ΔV° term does not include gases, because their standard state is defined to be 1 bar.

Experimental standard molar heat capacities of minerals, gases and aqueous non electrolytes are conveniently represented by the Maier-Kelley function (9):

$$C_p^\circ = a + bT + c/T^2 \quad (6)$$

Heat capacity functions for electrolytes and for any solute approach the critical point are more difficult to represent. Integration of the terms in equations (4) or (5) yields an equation which describes the temperature and pressure dependence of the equilibrium constants.

We note that:

$$\int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT = a(T-298) + \frac{b(T^2 - 298^2)}{2} - c \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

and

(7)

$$\int_{298}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT = a \ln (T/298) + b(T-298) - \frac{c}{2} \left[\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right] \quad (7)$$

Una expresión particularmente simple resulta si C_p° es independiente de la temperatura,

$$\ln K_T = \ln K_{298} + \frac{\Delta H_{298}^\circ}{R} \left[\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right] + \frac{\Delta C_{p,298}^\circ}{R} \left[\ln \left(\frac{T}{298} \right) - 1 + \frac{298}{T} \right] \quad (8)$$

Esta última ecuación es de verdadero valor, pues se puede elegir un valor medio de ΔC_p° sobre el rango de temperatura que ajusta moderadamente bien $\log K$ dentro del límite experimental. Además, si el equilibrio puede ser elegido de manera tal que ΔC_p° no es una función fuerte de la temperatura, el valor para $\Delta C_{p,298}^\circ$ puede ser usado en la ecuación (8) para predecir $\log K_T$ a temperaturas altas. Los efectos de temperatura y presión para los coeficientes de actividad han sido reseñados por Millero (12), Fortier y Desnoyer (13), y Pitzer y colaboradores (14). Los coeficientes de actividad de solvente y soluto se tratan en términos de las propiedades en excesos totales de la solución. El exceso de energía de Gibbs está dado por la fórmula

$$\begin{aligned} \bar{G}^{ex} &= \bar{G}(\text{solución}) - \bar{G}(\text{ideal}) \\ &= \nu RTm(1-\phi + \ln \gamma_{\pm}) \end{aligned} \quad (9)$$

Donde ϕ es el coeficiente osmótico molal. Tomando derivadas apropiadas con respecto a la presión y temperatura, para el soluto obtenemos lo siguiente

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial T} \right)_{P,m} = - \frac{\bar{H}_2 - \bar{H}_2^\circ}{\nu RT^2} \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_{\pm}}{\partial T^2} + \frac{2}{T} \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial T} \right)_{m,P} = - \frac{C_{p,2} - C_{p,2}^\circ}{\nu RT^2} \quad (11)$$

$$\int_{298}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT = a \ln (T/298) + b(T-298) - \frac{c}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) \quad (7)$$

A particularly simple expression results if ΔC_p° is independent of temperature,

$$\ln K_T = \ln K_{298} + \frac{\Delta H_{298}^\circ}{R} \left[\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right] + \frac{\Delta C_{p,298}^\circ}{R} \left\{ \ln \left(\frac{T}{298} \right) - 1 + \frac{298}{T} \right\} \quad (8)$$

This last equation is of real value, since a mean value of ΔC_p° over the temperature range can often be chosen which fits moderately accurate $\ln K$ data within the limit of experimental error. Moreover, if the equilibria can be chosen in such a way that ΔC_p° is not a strong function of temperature the value for $\Delta C_{p,298}^\circ$ can be used in equation (8) to predict $\ln K_T$ at quite high temperatures.

The effects of temperature and pressure activity coefficients have been reviewed by Millero (12), Fortier and Desnoyers (13), and Pitzer and coworkers (14). The activity coefficient of the solvent and solute are treated in terms of the total excess properties of the solution. The excess Gibbs energy is given by the formula

$$\begin{aligned} \bar{G}^{ex} &= \bar{G}(\text{solution}) - \bar{G}(\text{ideal}) \\ &= \nu RTm(1 - \phi + \ln \gamma_{\pm}) \end{aligned} \quad (9)$$

where ϕ is the molal osmotic coefficient. Taking appropriate derivatives with pressure and temperature to derive relationships for the solute yields the following:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial T} \right)_{P,m} = - \frac{\bar{H}_2 - \bar{H}_2^\circ}{\nu RT^2} \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_{\pm}}{\partial T^2} + \frac{2}{T} \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial T} \right)_{m,p} = - \frac{\bar{C}_{p2} - \bar{C}_{p2}^\circ}{\nu RT^2} \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial P}\right)_{T,m} = \frac{\bar{V}_2 - \bar{V}_2^{\circ}}{vRT} \quad (12)$$

Tal como para las propiedades estandard, las propiedades molales parciales H_2 , Cp_2 y V_2 pueden ser usadas como parámetros para describir la dependencia con temperatura y presión de $\gamma_{\pm}$, o pueden ser medidos independientemente por calorimetría y densimetría. Estos últimos experimentos determinan la propiedad molar aparente, Y_{ϕ} , donde $Y = H, Cp$ o V . Para una solución conteniendo 1 kg de agua,

$$Y_{\phi} = \frac{Y(\text{solución}) - Y^{\circ}(H_2O)}{m} \quad (13)$$

esta es la diferencia en la propiedad Y entre una solución de molaridad m y la idéntica cantidad de agua pura por mol de soluto en la solución. Las propiedades parciales molares a cualquier concentración dada se deducen por diferenciación de Y_{ϕ}

$$\bar{Y} = Y_{\phi} + m \left(\frac{\partial Y_{\phi}}{\partial m}\right)_P \quad (14)$$

y, a dilución infinita $Y^{\circ} = Y_{\phi}^{\circ} = Y^{\circ}$.

Las soluciones diluídas de electrolitos están bien representadas por la conocida ley límite de Debye-Hückel

$$\ln \gamma_{\pm} = A_Y I^{1/2} \quad (15)$$

Se han desarrollado varias formas extendidas de esta ecuación (12-14) que representan los datos sobre un impresionante rango de temperatura, presión y fuerza iónica. En casos favorables, estos tratamientos pueden ser usados para sistemas electrolíticos mezcla. A fuerzas iónicas menores que 1 molar, las propiedades en exceso están convenientemente representadas por una serie en potencias en $I^{1/2}$, propuesta por Fortier y Desnoyers (13).

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial P} \right)_{T,m} = \frac{V_2 - V_2^{\circ}}{vRT} \quad (12)$$

Just as for standard state properties, the partial molar properties H_2 , C_{p2} and V_2 can be used as parameters to describe the measured temperature and pressure dependence of $\gamma_{\pm}$, or they can be measured independently by calorimetry and densimetry. These latter experiments determine the apparent molar property, Y_{ϕ} , where $Y = H$, C_p or V . For a solution containing 1 kg of water,

$$Y_{\phi} = \frac{Y(\text{solution}) - Y^{\circ}(\text{H}_2\text{O})}{m} \quad (13)$$

that is the difference in property Y between a solution of molality m and the identical amount of pure water per mole of solute in the solution. Partial molar properties at any given concentration are derived from Y_{ϕ} by differentiation

$$\bar{Y} = Y_{\phi} + m \left(\partial Y_{\phi} / \partial m \right)_p \quad (14)$$

and, at infinite dilution $Y^{\circ} = Y_{\phi}^{\circ} = \bar{Y}^{\circ}$

Dilute electrolyte solutions are well represented by the well known Debye-Huckel limiting law

$$\ln \gamma_{\pm} = A_Y I^{1/2} \quad (15)$$

Several extended forms of this equation have been developed (12-14) which represent data well over impressive ranges of temperature, pressure and ionic strength. In favorable cases, these treatments can be used for mixed electrolyte systems. At ionic strengths less than 1 m, excess properties are conveniently represented by the power series in $I^{1/2}$, proposed by Fortier and Desnoyers (13).

$$vRT \ln \gamma_{\pm} = A_Y I^{1/2} + B_Y I + C_Y I^{3/2} + \dots (16a)$$

$$H_{\phi} - \bar{H}^{\circ} = A_H I^{1/2} + B_H I + C_H I^{3/2} + \dots (16b)$$

$$C_{p\phi} - \bar{C}_p^{\circ} = A_C I^{1/2} + B_C I + \dots (16c)$$

$$V_{\phi} - V^{\circ} = A_V I^{1/2} + B_V I + \dots (16d)$$

Cerca de temperatura ambiente se necesitan a menudo parámetros hasta $I^{5/2}$ para ajustar $\ln \gamma_{\pm}$ y H_{ϕ} , mientras que sólo se necesita el término I para $C_{p\phi}$ y V_{ϕ} por debajo de 1 m. La dependencia con temperatura y presión de $\ln \gamma_{\pm}$ está entonces definida por las funciones elegidas para representar la dependencia con la presión y temperatura de C_p° , B_C , V° y B_V .

El modelo de interacción iónica desarrollado por Pitzer (13) lleva a una serie de expresiones que requieren menos constantes de ajuste a una dada molalidad, pero lleva a una expresión algo más complicada a bajas molalidades cuando el modelo se aproxima a la ley límite.

$$\ln \gamma_{\pm} = -|Z_+ Z_-| \frac{A_Y}{3} \left[\frac{I^{1/2}}{1+1.2I^{1/2}} + \frac{2}{1.2} \ln(1+1.2I^{1/2}) \right] + B_Y m + C_Y m^2 (17a)$$

$$H_{\phi} - \bar{H}^{\circ} = v|Z_+ Z_-| \frac{A_H}{2.4} \ln(1+1.2I^{1/2}) + B_H m + C_H m^2 (17b)$$

$$C_{p\phi} - \bar{C}_p^{\circ} = v|Z_+ Z_-| \frac{A_C}{2.4} \ln(1+1.2I^{1/2}) + B_H m + C_H m^2 (17c)$$

$$V_{\phi} - \bar{V}^{\circ} = v|Z_+ Z_-| \frac{A_V}{2.4} \ln(1+1.2I^{1/2}) + B_V m + C_V m^2 (17d)$$

Los términos B y C pueden ser expandidos en términos de parámetros de interacción iónicas semiempíricos basados en la teoría.

$$\nu RT \ln \gamma_{\pm} = A_Y I^{1/2} + B_Y I + C_Y I^{3/2} + \dots \quad (16a)$$

$$H_{\phi} - H^{\circ} = A_H I^{1/2} + B_H I + C_H I^{3/2} + \dots \quad (16b)$$

$$C_{p\phi} - C_p^{\circ} = A_C I^{1/2} + B_C I + \dots \quad (16c)$$

$$V_{\phi} - V^{\circ} = A_V I^{1/2} + B_V I + \dots \quad (16d)$$

Near room temperature, parameters up to $I^{5/2}$ are often needed to fit $\ln \gamma_{\pm}$ and H_{ϕ} , while only the I term is usually required for $C_{p\phi}$ and V_{ϕ} below 1m. The temperature and pressure dependence of $\ln \gamma_{\pm}$ and H_{ϕ} are then defined by the functions chosen to represent the temperature and pressure dependence of C_p° , B_C , V° and B_V .

The ion-interaction model developed by Pitzer (13) leads to a series of expressions which require fewer adjusted constant at a given molality, but follow a somewhat more complicated expression at low molalities as the model approaches the limiting law slope.

$$\ln \gamma_{\pm} = - |Z_+ Z_-| \left\{ \frac{A_Y}{3} \left[\frac{I^{1/2}}{1+1.2I^{1/2}} + \frac{2}{1.2} \ln (1+1.2I^{1/2}) \right] + B_Y m + C_Y m^2 \right\} \quad (17a)$$

$$H_{\phi} - \overline{H}^{\circ} = \nu |Z_+ Z_-| \left[\frac{A_H}{2.4} \ln (1+1.2I^{1/2}) + B_H m + C_H m^2 \right] \quad (17b)$$

$$C_{p\phi} - \overline{C}_p^{\circ} = \nu |Z_+ Z_-| \left[\frac{A_C}{2.4} \ln (1+1.2I^{1/2}) + B_H m + C_H m^2 \right] \quad (17c)$$

$$V_{\phi} - \overline{V}^{\circ} = \nu |Z_+ Z_-| \left[\frac{A_V}{2.4} \ln (1+1.2I^{1/2}) + B_V m + C_V m^2 \right] \quad (17d)$$

The B and C terms may be expanded in terms of semi-empirical ion interaction parameters, based on the theory.

Las interacciones entre no electrolitos y entre iones y no-electrolitos se representan normalmente por una serie empírica de potencias en m , usualmente truncadas en el primer término.

$$\ln \gamma_{\text{molécula-molécula}} = B m_{\text{molécula}}$$

$$\ln \gamma_{\text{molécula-ion}} = B m_{\text{ion}}$$

y se suponen reglas simples de mezcla.

Métodos Experimentales

Calorímetros Batch de calor de solución

Los datos de capacidad calorífica para electrolitos pueden ser obtenidos midiendo el calor de solución de las sales a temperaturas espaciadas en forma cercana. Como la capacidad calorífica para los sólidos es generalmente bien conocida, el valor para el electrolito acuoso está dado por:

$$C_p^\circ (\text{MX}, \text{aq}) = \frac{\Delta H^\circ (\text{MX}, \text{s} \rightarrow \text{MX}, \text{aq}; T_2) - \Delta H^\circ (\text{MX}, \text{s} \rightarrow \text{MX}, \text{aq}; T_1)}{T_2 - T_1} - C_p^\circ (\text{MX}, \text{s}) \quad (18)$$

Este método de "calor integral de solución" ha sido usado por Cobble y col. con un calorímetro submarino isoperibólico (16-17) para obtener muchos de los datos ahora accesibles para iones acuosos.

El método tiene la ventaja de que se pueden obtener valores a molalidades menores de 0,01 molar, y que la capacidad calorífica no contiene una contribución por efecto de relajación química, que tiene lugar en calorímetros de capacidad calorí-

Interactions between non-electrolytes and the interactions between ions and non-electrolytes are typically represented by a simple empirical power series in m , usually truncated at the first term.

$$\ln \gamma_{\text{molecule-molecule}} = B m_{\text{molecule}}$$

$$\ln \gamma_{\text{molecule-ion}} = B m_{\text{ion}}$$

and simple mixing rules are assumed.

Experimental Methods

Heat of Solution Batch Calorimeters

Heat capacity data for electrolytes can be obtained by measuring the heat of solution of the salts at closely spaced temperatures. Since heat capacities for the solids are generally well known, the value for the aqueous electrolytes is given by:

$$C_p^\circ(\text{MX}, \text{aq}) = \frac{\Delta H^\circ(\text{MX}, \text{s} \rightarrow \text{MX}, \text{aq}; T_2) - \Delta H^\circ(\text{MX}, \text{s} \rightarrow \text{MX}, \text{aq}; T_1)}{T_2 - T_1} - C_p^\circ(\text{MX}, \text{s}) \quad (18)$$

Cobble and coworkers have used this "Integral Heat of Solution" method with a submarine isoperibol calorimeter (16, 17) to obtain much of the data now available for aquo-ions.

The method has the advantage that values can be obtained at molalities below 0.01 m , and the heat capacity does not contain a contribution from the chemical relaxation effect, which takes place in direct heat capacity calorimeters when partially

fica directa cuando están presentes especies parcialmente disociadas. Algunos resultados han sido obtenidos hasta temperaturas hasta 300°C (18-19) pero las dificultades experimentales asociadas con el diseño de calorímetros de solución isoperibólicos o adiabáticos de masa térmica suficientemente baja son formidables. Se pueden encontrar ahora calorímetros comerciales tipo Calvet o "Heat Leak" que pueden ser usados para experiencias de calor en solución a temperaturas hasta 300°C (20). Su capacidad para trabajos en soluciones acuosas no ha sido aún establecida.

Calorímetros Batch de Capacidad Calorífica

En varios laboratorios han sido construídos calorímetros Batch de capacidad calorífica capaces de operar a altas temperaturas (21-25). Normalmente estos calorímetros son del tipo adiabático o isoperibólico (21-23), donde se mide $C_{p,s}$ absoluta de la solución que luego es combinada con datos precisos para el agua pura para dar $C_{p,o}$ de acuerdo a la ecuación (13). Como $C_{p,o}$ es obtenido como una diferencia pequeña entre dos números grandes la precisión requerida es de alrededor de 0.01%. Los trabajos pioneros de Eigen, Ackermann y col. (21-22) con tales equipos se extendieron a 140°C. Bromley et al (23) han reportado resultados para varios sistemas a 200°C. Aquí, de nuevo, la alta masa térmica del contenedor de presión plantea un formidable problema como lo es la vaporización de agua en el espacio gaseoso sobre la solución. La necesidad de una fase vapor en tales instrumentos puede ser eliminada (24). También, los diseños de celdas mellizas del tipo usado por Tanner y Lam hasta 85°C (25) pueden mejorar aún más la precisión. Sin embargo, en general, el advenimiento de nuevos calorímetros de capacidad calorífica de flujo han reemplazado el

dissociated species are present. Some results have been obtained at temperatures up to 300°C (18, 19), but the experimental difficulties associated with designing an isoperibol or adiabatic solution calorimeter of sufficiently low thermal mass are formidable. A commercial Calvet or "Heat Leak" calorimeters is now available which can be used for heat of solution experiments at temperatures up to 300°C (20). Its capabilities for aqueous work are not yet well established.

Heat Capacity Batch Calorimeters

Batch heat capacity calorimeters capable of high temperature operation have been built in several laboratories (21-25). Typically the calorimeters are of the adiabatic or isoperibol* type (21-23). The absolute heat capacity of the solution is measured, then combined with accurate data for pure water to give $C_{p\phi}$, according to equation (13). Because $C_{p\phi}$ is obtained as the small difference between two large numbers, results accurate to about 0.01% are needed. Pioneering work by Eigen, Ackermann and coworkers (21, 22) with such equipment extended to 140°C. Bromley et al (23) have reported results for several systems to 200°C. Again, the high thermal mass of the pressure containment poses a formidable problem, as does the vaporization of water into the gas space above the solution. The need for a vapour phase in such instruments can be eliminated (24). Also, twin cell designs of the type used by Tanner and Lamb up to 85°C (25) can improve accuracy further. In general, however, the advent of new flow heat capacity calorimeter designs has superseded the

refinamiento de los métodos de Batch. Finalmente, notemos que todos los calorímetros de capacidad calorífica trabajan imponiendo un pequeño incremento de temperatura sobre la solución. En sistemas parcialmente disociados el valor estequiométrico de $C_{p\phi}$ es la suma algebraica de los valores para cada especie presente, más una contribución por el calor tomado debido al corrimiento de las molalidades de equilibrio causados por el incremento de temperatura. La magnitud de este efecto de "relajación química" puede ser estimado bastante precisamente (26-27), pero puede ser grande.

Calorímetros de Gota

La calorimetría de gota consiste en dispersar rápidamente una ampolla de solución en un block o fluido adiabático a 25°C, y medir el cambio de entalpía dada cuenta del aumento de temperatura en la celda adiabática. este cambio de entalpía entre la temperatura de equilibración, T, y 25°C da una capacidad calorífica media

$$H_T - H_{298} = \int_{298}^T C_p^{\text{medio}} dT \quad (19)$$

La medición puede ser hecha a intervalos de T y la verdadera capacidad calorífica es

$$C_p = C_p^{\text{medio}} + AT \left(\partial C_p^{\text{medio}} / \partial T \right)_p \quad (20)$$

a partir de la cual se puede deducir $C_{p\phi}$. Puchkov y col. (28-29) han usado esta técnica a temperaturas que exceden los 300°C. Ripoché y Rolin (30) han usado el método a 180°C. Su principal atracción es la ausencia de un espacio vapor y que pueden obtenerse resultados a muy altas temperaturas con equipos

refinement of batch method.

Finally, we note that all heat capacity calorimeters work by imposing a small temperature increment on the solutions. In partially dissociated systems, the stoichiometric value of $C_{p\phi}$ is the algebraic sum of the value for each species present, plus a contribution from the uptake of heat due to the shift in the equilibrium molalities caused by the temperature increment. The magnitude of this "chemical relaxation" effect can be estimated quite accurately (26, 27), but can be large.

Drop Calorimeters

Drop calorimetry consists of rapidly quenching an ampoule of solution in an adiabatic fluid or block at 25°C, and measuring the enthalpy change by noting the temperature rise in the adiabatic cell. This enthalpy change between the temperature of equilibrium, T, and 25°C yields a mean heat capacity

$$H_T - H_{298} = \int_{298}^T C_p dT = C_p^{\text{mean}} \Delta T$$

The measurement can be made at intervals of T and the true heat capacity is

$$C_p = C_p^{\text{mean}} + \Delta T (\partial C_p^{\text{mean}} / \partial T)_p \quad (20)$$

from which $C_{p\phi}$ can be derived. Puchkov and coworkers (28, 29) have made much use of the technique at temperatures exceeding 300°C. Ripoche and Rolin (30) have used the method to 180°C. Its main appeal is the lack of vapour space and the very high temperature results that can be obtained from relatively simple equipment. The sensitivity typically limits its use to molalities

relativamente simples. La sensibilidad normalmente limita su uso a molalidades por encima de 1 molar.

Microcalorímetros de Capacidad Calorífica de Picker

En 1971 Picker et al (31) publicaron el diseño de un microcalorímetro diferencial que permite la medición directa de diferencias entre la solución y el solvente, y luego las capacidades caloríficas molares aparentes. La rapidez del instrumento ha llevado a una rápida acumulación de datos a temperatura ambiente. En principio las mediciones pueden ser hechas por encima de 100°C usando la tecnología de cromatografía líquida para bombear el solvente e inyectar las muestras de solución. Tres de tales sistemas han sido comunicados, con límites de temperatura de 140°C (32), 200°C (33) y 300°C (34).

El principio del diseño de Picker y el sistema de inyección en uso en nuestro laboratorio están ilustrados en la Figura 1. Todo calorímetro de capacidad específica de flujo consiste de un calefactor eléctrico en contacto térmico con un tubo que transporta la muestra fluida. Corriente abajo del calefactor, un sensor de temperatura detecta el incremento de temperatura. Suponiendo que no hay pérdidas de calor, la capacidad calorífica específica del fluido, c_p , está relacionada al incremento de temperatura, ΔT ; la potencia de entrada al calefactor, W , y la velocidad del flujo másico del fluido, F . Suponiendo que no hay pérdidas de calor, el aumento de temperatura es entonces:

$$\Delta T = \frac{W}{F c_p} \quad (21)$$

y si hay pérdidas de calor presentes,

$$\Delta T^* = \frac{W}{fF c_p} \quad (22)$$

above about 1 m.

Picker Heat Capacity Microcalorimeters

In 1971, Picker et al (31) reported the design for a differential flow microcalorimeter which allows the direct measurement of differences between solution and solvent, and hence apparent molar heat capacities. The speed of the instrument has led to a rapid accumulation of room temperature data. Measurements can in principle be made at temperatures above 100°C using liquid chromatography technology to pump the solvent and inject solution samples.

Three such systems have been reported, with temperature limits of 140°C (32), 200°C (33) and 300°C (34).

The principle of the Picker design and the injection system in use in our laboratory are illustrated in Figure 1. All specific heat flow calorimeters consist of an electric heater in thermal contact with a tube carrying the sample fluid. Downstream from the heater, a temperature sensor detects the temperature increase. Assuming there are no heat losses, the specific heat capacity of the fluid, c_p , is related to the temperature increase, ΔT ; the power input to the heater, W , and the mass flow rate of the fluid, F . Assuming there are no heat losses, the temperature rise is therefore:

$$\Delta T = \frac{W}{F c_p} \quad (21)$$

and, if heat losses are present,

$$\Delta T = \frac{W}{fF c_p} \quad (22)$$

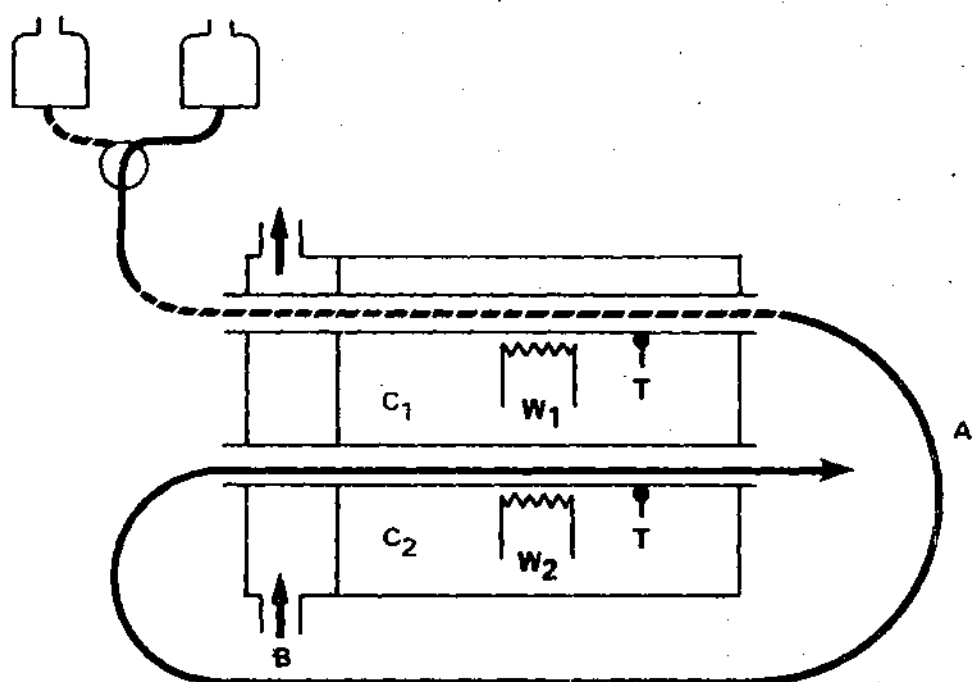


FIGURA 1 (a): Diagrama esquemático del microcalorímetro de flujo de Picker que muestra la línea de retardo de muestra (A) y la configuración de inyección, usada comúnmente en trabajos a baja temperatura.
B: baño; C1: celda 1; C2: celda 2.

FIGURE 1 (a): A schematic diagram of the Picker microcalorimeter showing the sample delay line (A) and the injection configuration, commonly used for low temperature work.
B: bath; C1: cell 1; C2: cell 2.

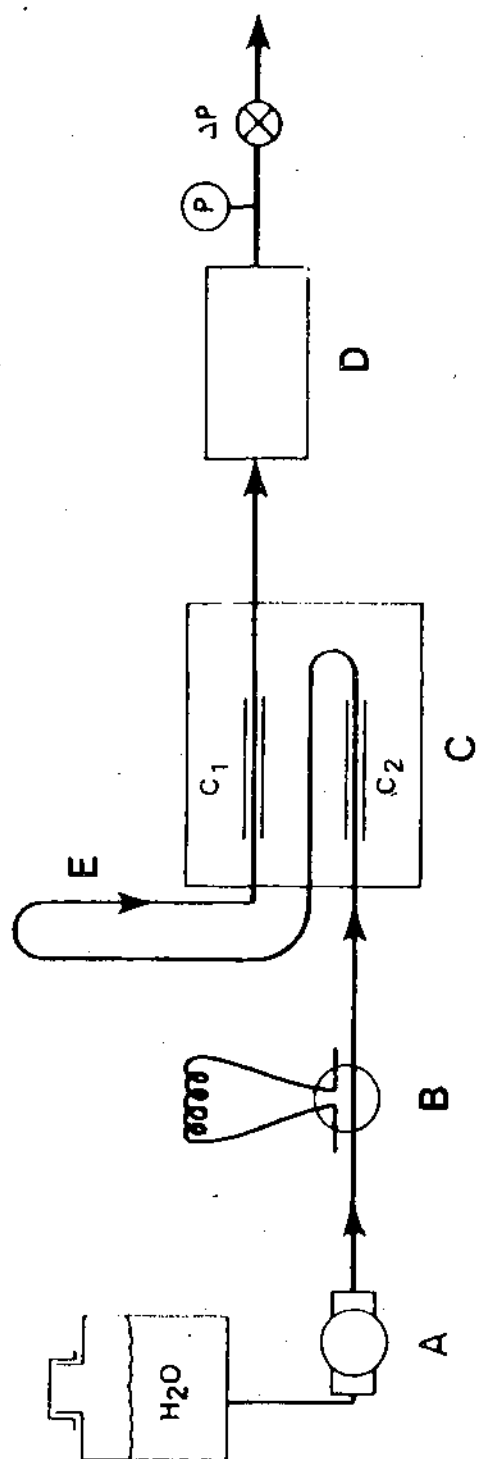


FIGURA 1 (b): Configuración típica de un sistema con bomba de cromatografía líquida y circuito de inyección. El circuito se puede colocar también en la línea de retardo. Se incluye un densímetro para la medida simultánea de V_0 .

A: bomba de cromatografía líquida
B: circuito de inyección
C: calorímetro
C1: celda 1
C2: celda 2
D: densímetro
E: línea de retardo

FIGURE 1 (b): A typical configuration of a system using a liquid chromatography pump and injection loop. The loop could also be placed in the delay line. A densimeter is included in the system for simultaneous measurements of V_0 .

A: liquid chromatography pump
B: injection loop
C: calorimeter
C1: cell 1
C2: cell 2
D: densimeter
E: delay line

donde f es el factor de corrección por pérdidas caloríficas definido por Smith-Magowan y Wood.

El calorímetro desarrollado por Picker et al usa celdas de flujo mellizas conectadas en serie a través de una línea de retardo de manera que las fluctuaciones en la velocidad del flujo del solvente suministrado al sistema se cancelan. El instrumento se balancea con el solvente fluyendo a través de ambas celdas, luego una porción de muestra es introducida en el sistema de flujo a través de una válvula o loop de inyección. El instrumento mide la potencia necesaria para dar el mismo incremento de temperatura en cada una de las dos celdas, de modo que

$$\frac{c_{p1}}{c_{p2}} = \frac{w_1}{w_2} \cdot \frac{f_2}{f_1} \cdot \frac{F_2}{F_1} \quad (23)$$

Smith-Magowan y Wood (34) notaron que la relación de flujo másico es igual a la relación de densidades de los dos líquidos a la temperatura de la interfase entre ellas en la línea de retardo pues allí la velocidad del flujo volumétrico de cada uno es la misma. Los calorímetros de alta temperatura normalmente usan una línea de retardo termostatizada a 25°C, así que

$$\frac{c_{p1}}{c_{p2}} = \frac{w_1}{w_2} \cdot \frac{f_2}{f_1} \cdot \frac{\rho_{2, 298}}{\rho_{1, 298}} \quad (24)$$

eliminando así la necesidad de densidades a altas temperaturas. Finalmente, como la muestra permanece solo unos pocos minutos en el calorímetro, pueden estudiarse sin problemas aún solutos muy corrosivos (32).

where f is the heat leak correction factor defined by Smith-Magowan and Wood.

The calorimeter developed by Picker et al uses twin flow cells connected in series by a delay line so that fluctuations in the flow rate of the solvent delivery system cancel out. The instrument is balanced with the solvent flowing through both cells, then a slug of sample is introduced into the flow system by turning a valve or injection loop. The instrument measures the power required to given the same temperature increase in each of the two cells, so that

$$\frac{c_{p1}}{c_{p2}} = \frac{W_1}{W_2} \frac{f_2}{f_1} \frac{F_2}{F_1} \quad (23)$$

Smith-Magowan and Wood (34) noted that the ratio of mass flow rates is equal to the ratio of densities of the two liquids at the temperature of the interface between them in the delay line, since there the volumetric flow rate of each is the same. This high temperature calorimeters typically use a delay line thermostatted at 25°C, so that

$$\frac{c_{p1}}{c_{p2}} = \frac{W_1}{W_2} \frac{f_2}{f_1} \cdot \frac{\rho_{2, 298}}{\rho_{1, 298}}, \quad (24)$$

thus eliminating the need for high temperature densities. Finally, because the sample spends only a few minutes in the calorimeter, even very corrosive solutes can often be studied with impunity (32).

Calorimetría de Flujo de Calor de Mezcla

Como hemos mencionado anteriormente, las funciones de capacidad calorífica de exceso y standard pueden ser obtenidas a partir de los calores de dilución. Existen ahora una variedad de calorímetros de flujo de calor de mezcla y con el advenimiento de equipos de cromatografía líquida unos pocos de estos sistemas han sido desarrollados para operar a alta temperatura.

Christensen et al (36) han reportado un calorímetro de calor de mezcla isotérmico e isobárico capaz de operar hasta 150°C y 405 bar. La celda de mezcla se mantiene a temperatura constante a través de un calefactor controlado automáticamente y un dispositivo de enfriamiento Peltier. El calor de mezcla es medido contando la velocidad de pulsos de calor una vez que se ha logrado temperatura constante. Los instrumentos comerciales que operan sobre principios isotérmicos son manufacturados por Tronac Inc. y por Hart Scientific.

Magrath y Wood (37, 38) han medido calor de dilución de sales hasta 200°C usando dos variaciones de calorímetro de flujo de diseño propio. Usan bombas de tipo jeringa para hacer fluir las soluciones a través de un intercambiador de calor en contracorriente hacia un block de aluminio ubicado dentro de un baño de aire termostáticamente controlado. Un calefactor secundario colocado en la corriente de entrada se usa para controlar la temperatura de modo que la corriente de entrada no disturba la equilibración de temperatura del calorímetro. Esta corriente de entrada es luego equilibrada con un block de aluminio rectangular. Después de la equilibración, se mezclan las dos corrientes de entrada y la energía generada es extraída por una serie de termopilas que conectan el calorímetro al block. Después de todo solo un pequeño porcentaje de la energía es extraída, la corriente de salida retornada y expulsada del sistema a través del intercambiador de calor en contracorriente. El límite superior de temperatura de las cuatro termopilas comerciales es 200°C.

Heat of Mixing Flow Calorimetry

As noted above, excess and standard state heat capacity functions can be obtained from the temperature dependence of heats of dilution and reaction. A variety of heat of mixing flow calorimeters exist and with the advent of liquid chromatography equipment, a few systems have been developed for high temperature operation.

Christensen et al (36) have reported an isothermal, isobaric heat of mixing calorimeter capable of operation up to 150°C and 405 bar. The mixing cell is maintained at constant temperature by an automatically controlled heater and a constant cooling Peltier device. The heat of mixing is measured by counting the heater pulse rate once constant temperature is achieved. Commercial instruments that operate on the isothermal principle are now manufactured by Tronac Inc. and by Hart Scientific.

Magrath and Wood (37, 38) have measured heats of dilution of several salts up to 200°C using two variations of a flow calorimeter of their own design. Syringe pumps are used to flow solutions through a countercurrent heat exchanger to an aluminium block situated inside a thermostatically controlled air bath. A booster heater on the input stream is used to adjust the temperature so that the input stream does not disturb the temperature equilibration of the calorimeter block. The input stream is then equilibrated with a rectangular aluminium calorimeter block. After equilibration, the two input streams are mixed and the energy generated is extracted by a series of thermopiles connecting the calorimetric tubing and the block. After all but a small percentage of the energy has been extracted, the exit stream is led back out of the system through the countercurrent heat exchanger. The upper temperature limit of the four commercial thermopile units is 200°C.

Setaram produce varios calorímetros de celdas mellizas Calvet o "heat leak", que son capaces de operar por encima de 200°C. La celda consiste de termopilas sensibles que miden el calor removido en operación casi isotérmica. A pesar de que se venden recipientes de presión para operar con el sistema, éstos no han sido ampliamente usados para el estudio de sistemas acuosos, posiblemente por los prolongados tiempos de equilibración o a problemas de espacio vapor. Busey et al (39) han construido celdas de flujo de calor de mezcla que pueden ser colocadas permanentemente dentro de las celdas termopilas de tipo de alta temperatura HT 1000 como se muestra en la Figura 2. Ellos han medido en forma muy precisa entalpía de dilución para el cloruro de sodio hasta 400°C y 500 bar con un sofisticado sistema de flujo y detección. Trabajos sobre ácido clorhídrico y otros electrolitos están en ejecución. Esto representa el actual "estado de arte" en cuanto a precisión y rango de temperatura y presiones.

Datos Experimentales

Funciones de Capacidad Calorífica

La precisión que puede obtenerse a través de los calorímetros modernos está ilustrada por los datos para soluciones de cloruro de sodio 1 molar, graficadas en la Figura 3. Los valores obtenidos debajo de 85°C con el calorímetro de celda melliza de Tanner y Lamb (25) y a partir del calorímetro de Picker comercial (35) concuerdan con los resultados obtenidos por nuestro instrumento de Picker en rango extendido y con el calorímetro de Picker de alta temperatura usado por Smith-Magowan y Wood dentro de los $5\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$, una diferencia de alrededor de 0.1% en la capacidad específica total de las soluciones. Se muestran también para comparación los trabajos pioneros de Eigen y cola-

Setaram manufactures several twin cell Calvet or "heat leak" calorimeters which are capable of operation above 200°C. The cells consist of sensitive thermopiles which measure the heat removed during near isothermal operation. While small pressure vessels are sold for operation with the system, these have not been widely used for studying aqueous systems possibly because of the slow equilibration times or vapor space problems. Busey et al (39) have, constructed flow heat of mixing cells which can be more or less permanently fixed inside the thermopile cells of the high temperature model HT1000, as shown in Figure 2. With a sophisticated flow and detection system they have recorded very precise enthalpy of dilution data for NaCl up to 400°C and 500 bar. Work on HCl and other electrolytes is in progress. This represents the current "state of the art" in precision and temperature and pressure range.

Experimental Data

Heat Capacity Functions

The precision which can be obtained from modern calorimeters is illustrated by the data for 1 m NaCl solutions, plotted in Figure 3. The values obtained below 85°C from Tanner and Lamb's twin cell batch calorimeter (25) and from a commercial Picker calorimeter (35) agree with results from our temperature Picker calorimeter used by Smith Macgowan and Wood to within 5 J mol⁻¹ K⁻¹ - a difference of about 0.1 % in the total specific heat of the solutions. Early data from Eigen and coworkers pioneering batch measurements are shown for comparison. The agree-

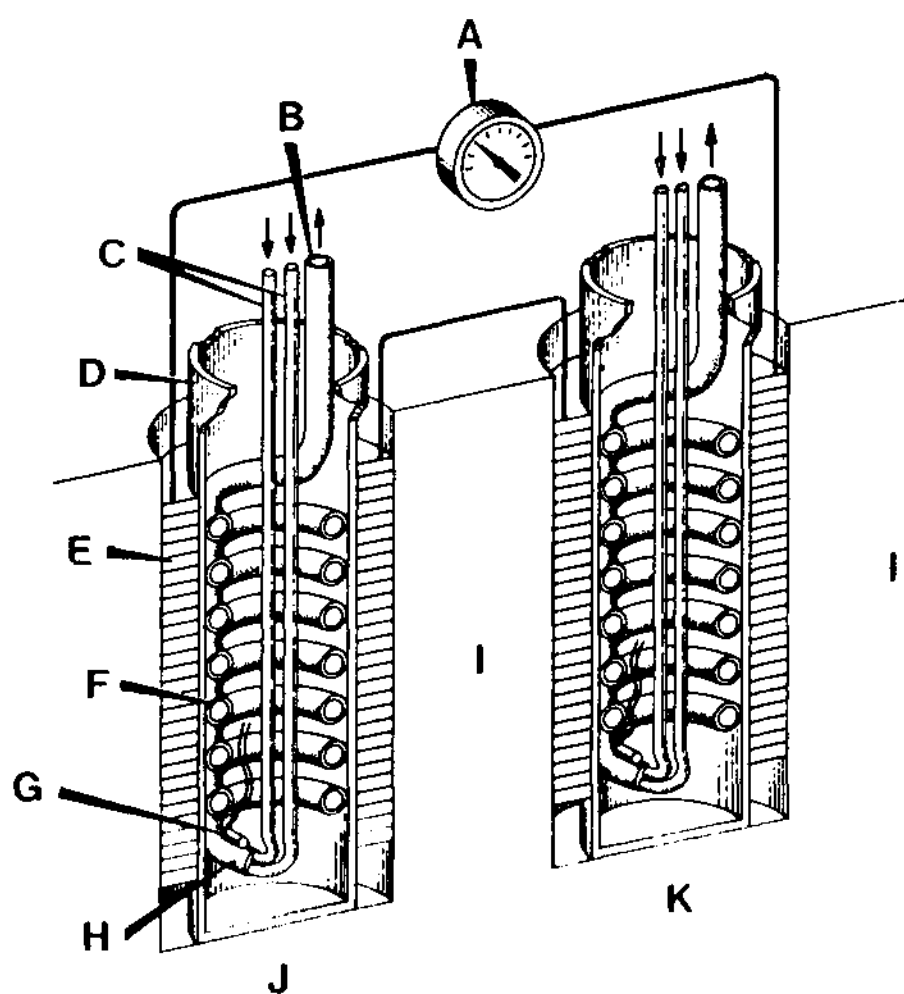


FIGURA 2 (a): Celdas de flujo de calor de mezcla desarrolladas por Busey et al (39) en las celdas mellizas del calorímetro SETARAM Tian-Calvet.

- A: Detector de diferencia de temperatura (micro-
grados).
- B: Línea de salida
- C: Líneas de entrada
- D: Canal
- E: Termopila de 450 cuplas
- F: Intercambiador de calor
- G: Calefactor de calibración
- H: Zona de mezclado
- I: Block
- J: Celda de reacción
- K: Celda de referencia

FIGURE 2 (a): The heat of mixing flow cells developed by Busey et al (39) in the twin cells of a SETARAM Tian-Calvet calorimeter.

- A: Temperature difference detector (micro-degrees)
- B: Outlet line
- C: Inlet lines
- D: Conduit
- E: 450 couple thermopile
- F: Heat exchanger
- G: Calibration heater
- H: Mixing zone
- I: Block
- J: Reaction cell
- K: Reference cell

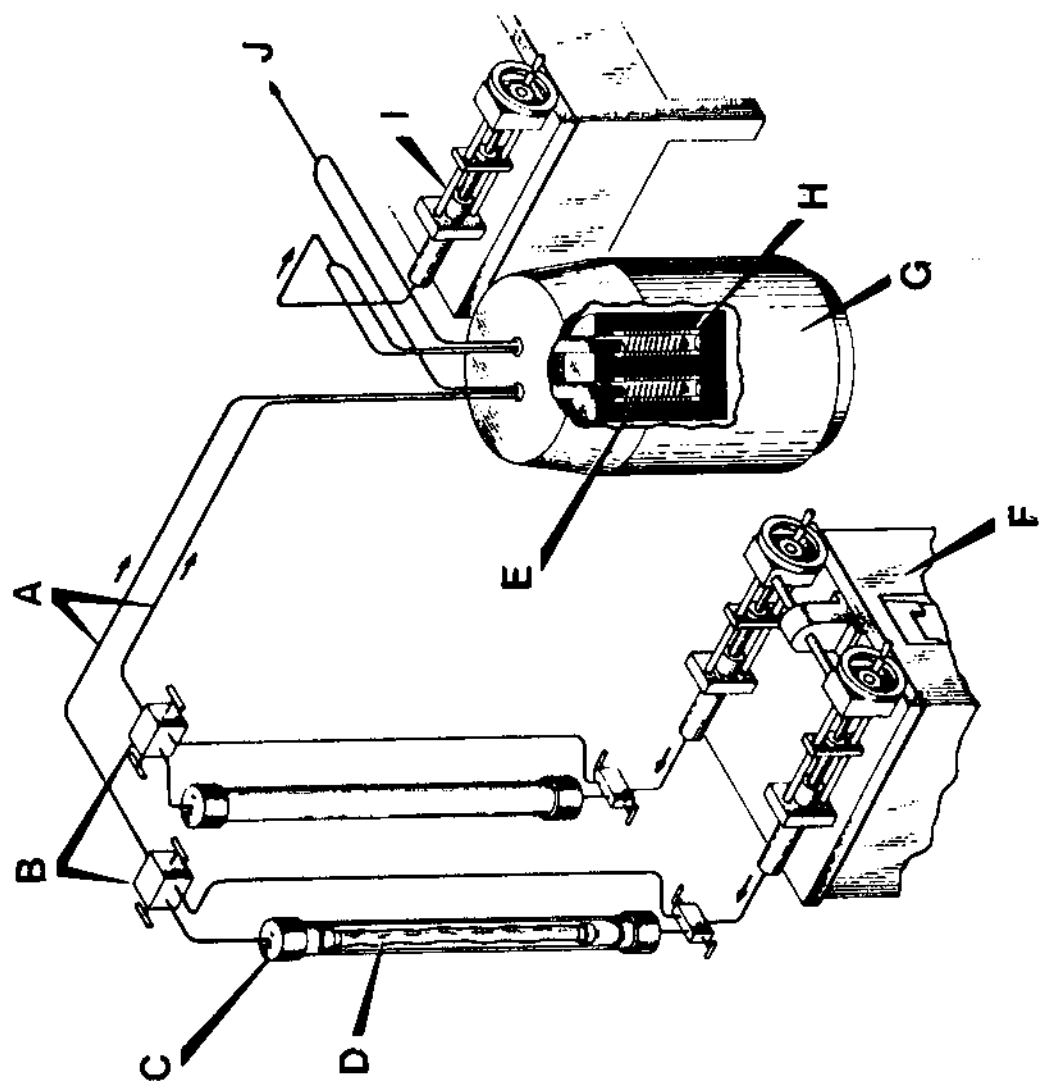


FIGURA 2 (b): Configuración del sistema de inyección usado por Busey et al (39). (Reproducido de figuras enviadas a J. Chem. Thermodynamics, con permiso pendiente).

- A: Líneas de entrada de platino
- B: Válvulas con núcleo de platino
- C: Recipiente de presión
- D: Bolsa de teflon (líquidos corrosivos)
- E: Celda de reacción
- F: Bomba diferencial proporcional (motorizada)
- G: Microcalorímetro de Calvet (modelo de 25°-1000°C)
- H: Celda de referencia
- I: Bomba proporcional
- J: Al receptor

FIGURE 2 (b): The configuration of the injection system used by Busey et al (39). (Reproduced from figures submitted to J. Chem. Thermodynamics, with permission pending).

- A: Platinum inlet lines
- B: Platinum core valves
- C: Pressure vessel
- D: Teflon bag (corrosive liquids)
- E: Reaction cell
- F: Differential proportioning pump (motor driver)
- G: Calvet micro-calorimeter (25°- 1000°C model)
- H: Reference cell
- I: Proportioning pump
- J: To receiver

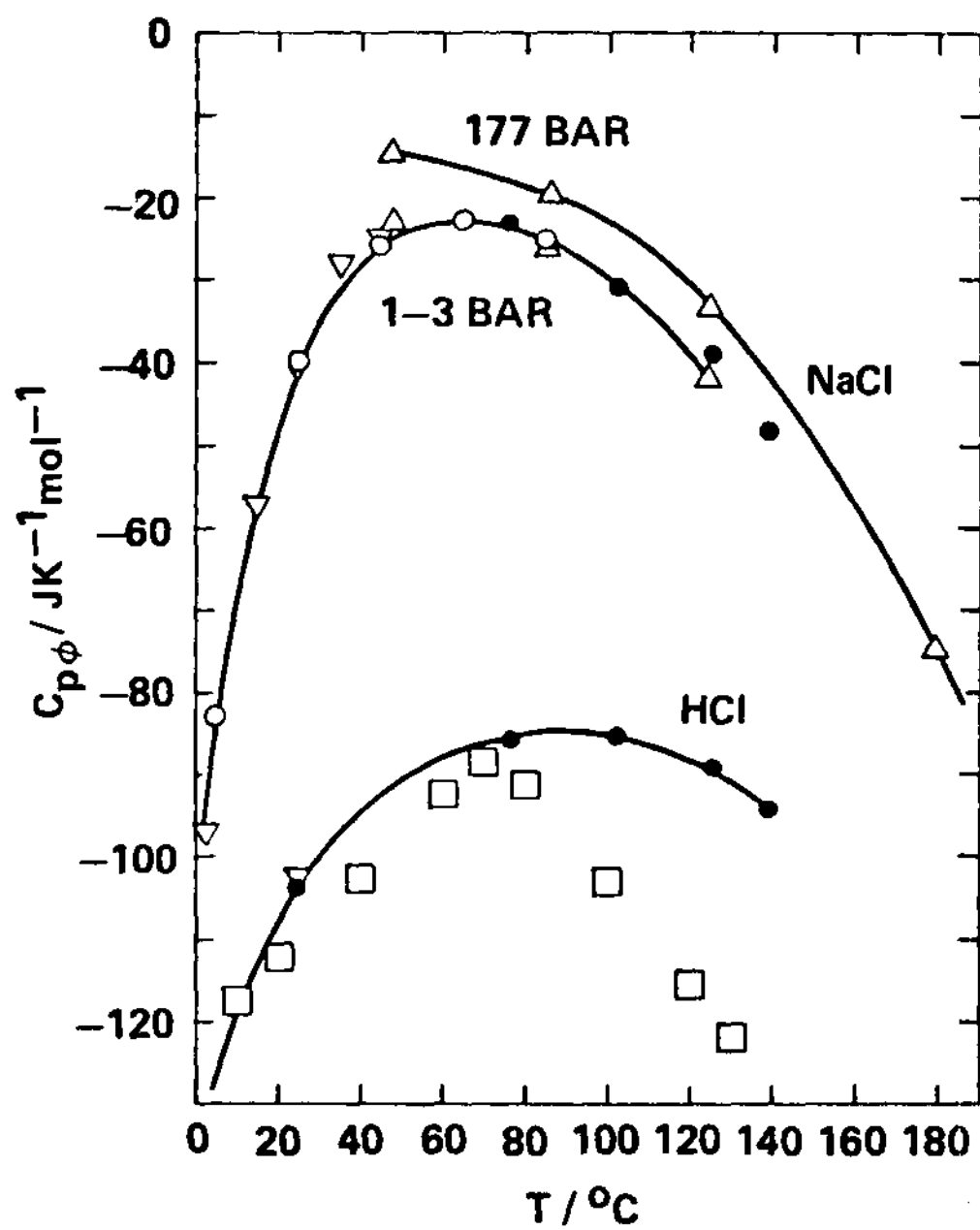


FIGURA 3: Datos de capacidad calorífica molar aparente reportados por varios autores: ● , Tremaine et al (32);
Δ , Smith Magowan y Wood (34); ○ , Tanner y Lamb (25); □ , Wicke et al (21b); ▽ , Perron et al (35).

FIGURE 3: Apparent molar heat capacity data for 1 m solutions of NaCl and HCl reported by several authors: ● , Tremaine et al (32); Δ , Smith Magowan and Wood (34); ○ , Tanner and Lamb (25); □ , Wicke et al (21b); ▽ , Perron et al (35).

boradores en medidas de batch. El acuerdo entre las modernas medidas directas de C_p y las medidas de calor integral debajo de 100°C es generalmente muy bueno.

Actualmente se han medido las capacidades caloríficas para muchas sales inorgánicas a 25°C . Los valores convencionales de estado estandar para un número de iones de unas pocas especies no disociadas están tabuladas en la Tabla 1. La mayoría de éstos fueron obtenidos usando calorímetros de Picker y tienen una precisión de $4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}$ o mejor.

Antes de 1970 se conseguía poca información sobre la capacidad calorífica de electrolitos arriba de 100°C , excepto por valores obtenidos en forma aproximada por doble diferenciación de la dependencia con la temperatura de la constante de equilibrio. Las únicas funciones experimentales de capacidad calorífica que habían sido comunicadas eran aquellas de Eigen, Ackerman y col. (21, 22,40) y de Cobble, Criss y col. (16-18), las cuales no se extendían más allá de 140°C . Los valores a partir del método de calor de solución integral mostrados en la Figura 4 son típicos de estos resultados y, de hecho, representaban alrededor de la mitad de los datos entonces conocidos. Estos fueron suficientes para mostrar que las funciones caloríficas de estado estandar para todos los electrolitos simples suben a un máximo entre 50 y 100°C y luego decrecen.

Valores más recientes a partir de energías libres más precisas (41) y de calorímetros de alta temperatura (33,34) muestran que este descenso es muy pronunciado. En realidad C_p° se aproxima al límite de $-\infty$ en el punto crítico del agua, como se ilustra con los datos de Smith-Magowan y Wood en la Figura 4. Aún más extremo es el comportamiento de la capacidad calorífica de electrolitos polivalentes tal como el Na_2SO_4 (33, 42) que están graficados en la Figura 5. Los volúmenes parciales molares muestran un comportamiento similar (9). Hay dos recien-

ment between modern, direct C_p measurements and integral heat measurements below 100°C is generally very good.

Heat capacities for many inorganic salts at 25°C have now been measured. Conventional standard state values for a number of ions and a few undissociated species are tabulated in Table I. Most of these were obtained using Picker calorimeters and have an accuracy of 4 J K⁻¹ mol or better.

Before 1970, few heat capacity data were available for electrolytes above 100°C, except for approximate values obtained by twice differentiating temperature dependent equilibrium constants. The only experimental heat capacity function that had been reported were those from Eigen, Ackermann and coworkers (21, 22, 40) and from Cobble, Criss and coworkers (16-18), which did not extend beyond 140°C. The values from the integral heat of solution method, shown in Figure 4, are typical of these results and, in fact, represent about half the data then known. These were sufficient to show that standard state heat capacity functions for all simple electrolytes rise to a maximum between 50 and 100°C, then decrease.

More recent values from very accurate free energies (41) and from high temperature calorimeters (33, 34) shown that this decrease is very sharp. Indeed, C_p° approaches a limit of $-\infty$ at the critical point of water, as illustrated by the Smith-Magowan and Wood's data in Figure 4. The behaviour of the heat capacities of polyvalent electrolytes, such as those for Na₂SO₄ (33, 42) which are plotted in Figure 5, is even more extreme. Partial molar volumes show similar behaviour (9). There are two recent tabulations of C_p values recalculated from critically

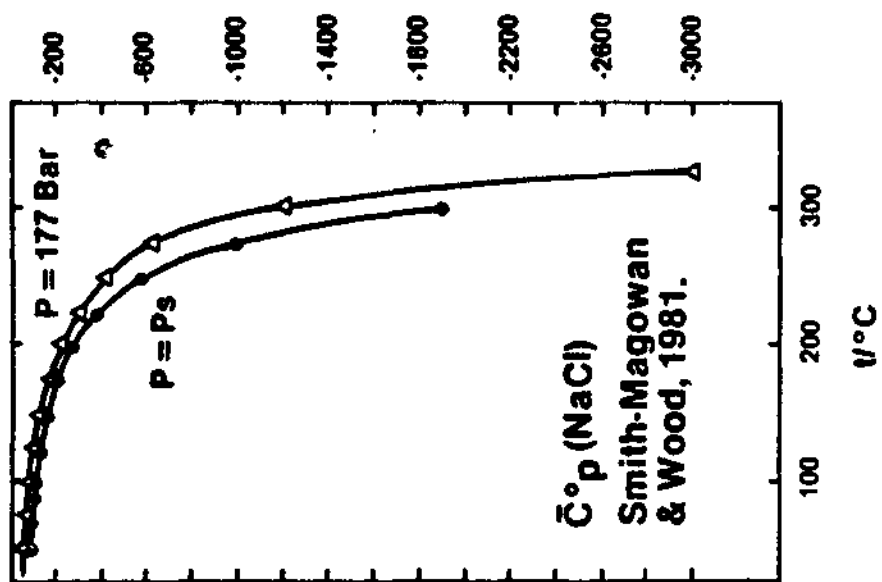
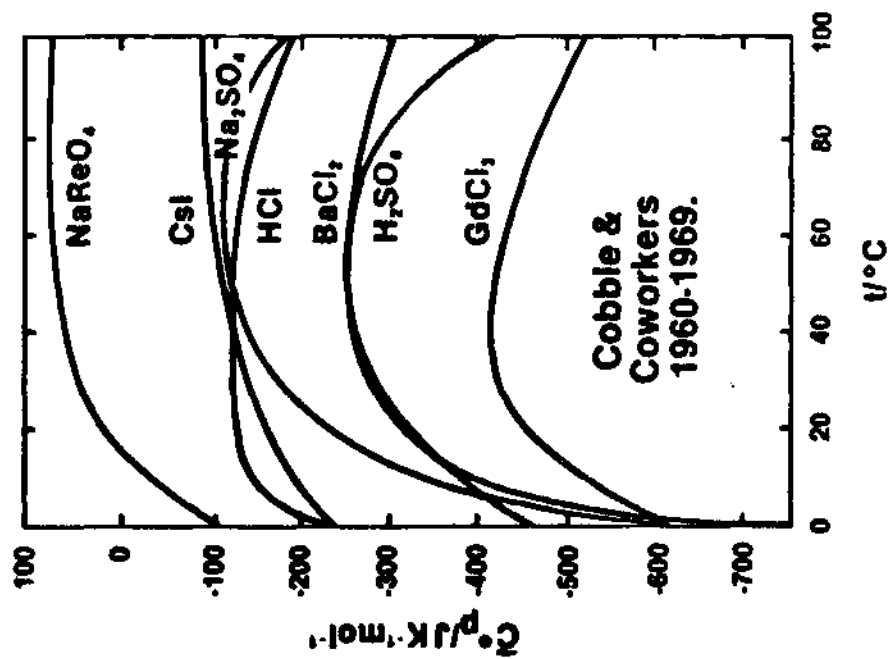


FIGURA 4: Capacidad calorífica parcial molar de varios electrolitos a dilución infinita en función de la temperatura. Los datos de la izquierda muestran el típico máximo observado entre 25°C y 100°C. Los de la derecha, para NaCl, muestran el comportamiento extremo cerca del punto crítico. Notar la diferencia de escala. (Redibujados de J. Phys. Chem. y J. Chem. Thermodyn. con permiso pendiente).

FIGURE 4: Partial molar heat capacities of several aqueous electrolytes at infinite dilution as a function of temperature. Data on the left show the typical maxima observed between 25°C and 100°C. Those on the right for NaCl show the extreme behaviour near the critical point. Note the difference in scale. (Redrawn from J. Phys. Chem. and J. Chem. Thermodyn, with permission pending).

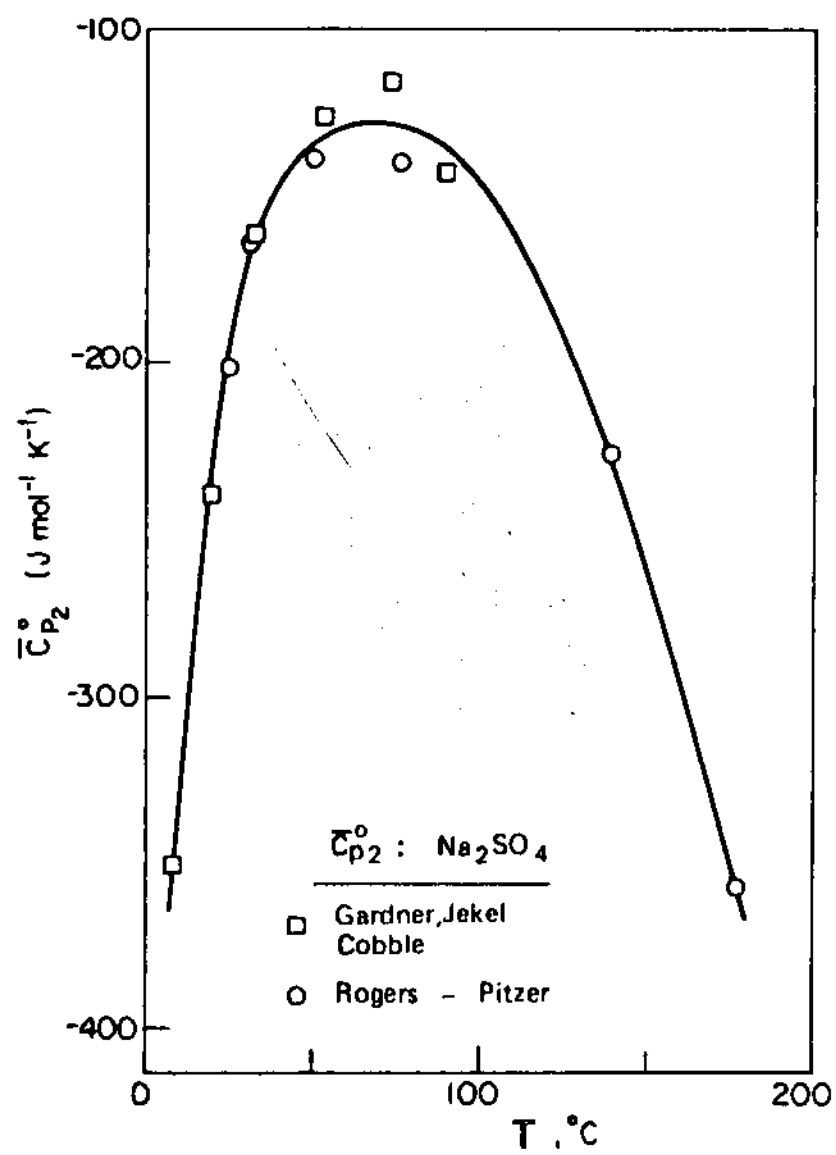


FIGURA 5: Capacidad calorífica parcial molar de Na_2SO_4 a dilución infinita desde 0 a 200°C (53). (Reproducida de J. Phys. Chem., con permiso pendiente).

FIGURE 5: The partial molar heat capacity of Na_2SO_4 at infinite dilution from 0 to 200°C (53). (Reproducing from J. Phys. Chem., with permission pending).

tes tabulaciones de valores de C_p recalculados a partir de C_p° compilados críticamente (9, 45). Estos valores para iones con simple y doble carga a 25°C son muy similares y están tabulados en la Tabla 1, junto con los volúmenes de estado standard.

Calores de Reacción y Dilución

Las entalpías molares aparentes relativas en exceso pueden ser calculadas a partir de la dependencia con la temperatura de los coeficientes osmóticos. También pueden calcularse integrando datos de capacidad calorífica. Nuestro interés en este trabajo está focalizado sobre los valores que han sido obtenidos por medidas directas, y son entonces una contribución independiente al pequeño conjunto de datos a elevadas presiones y temperaturas.

Magrath y Wood han obtenido entalpías de dilución para varias sales a temperaturas hasta 200°C (37, 38). Busey y col. han comunicado valores extremadamente precisos para varias sales y ácido clorhídrico a temperaturas hasta 325°C. Sólo otras pocas mediciones han sido comunicadas para sistemas acuosos por encima de 100°C.

Propiedades de Estado Standard: Teoría y Predicción

Modelo de Hidratación para Acuaciones

La dependencia de la temperatura de C_p° y V° para acuaciones es cualitativamente consistente con el modelo para hidratación iónica propuesto por Frank y Evans (4). Como se indica en la Figura 6 el ion se supone rodeado por una capa de hidratación primaria de moléculas de agua, casi rígidamente orientadas hacia el ion por interacción ion-dipolo. Más allá hay una región menos

compiled $C_{p\phi}$ data (9,54). The values for singly and doubly charged ions at 25°C are very similar and are listed in Table 1, along with standard state volumes.

Heats of Reaction and Dilution

Excess or relative apparent molar enthalpies can be calculated from the temperature dependent osmotic coefficients.

They can also be calculated by integrating heat capacity data. Our interest, in this review, is focused on values which have been obtained by direct measurements, and which are therefore an independent contribution to the small pool of data at elevated temperature and pressure.

Enthalpy of dilution data for several salts have been obtained by Magrath and Wood at temperatures up to 200°C (37, 38). Busey and coworkers reported extremely precise values for several salts and hydrochloric acid at temperatures up to 325°C. Few other measurements have been reported for aqueous systems above 100°C.

Standard State Properties: Theory and Prediction

Hydration Model for Aquo-Ions

The temperature dependence of C_p° and V° for aquo ions is qualitatively consistent with the model for ionic hydration proposed by Frank and Evans (4). With reference to Figure 6, the ion is assumed to be surrounded by a primary hydration sphere of water molecules, almost rigidly oriented towards the ion by ion-dipole interactions. Beyond, there is a less well defined

TABLE 1

Capacidades caloríficas y volúmenes parciales molares convencionales de iones inorgánicos en agua a 25°C

Especies	$C_p^\circ / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$V^\circ / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	Ref.
H^+	0	0	definición
Li^+	62	-0.9	67,59
Na^+	43	-1.2	68
K^+	13	9.0	68
Rb^+	-8.5	14.1	67,59
Cs^+	-23	21.3	67,59
NH_4^+	70	17.9	68,59
Ag^+	56	0.7	69
Mg^{2+}	-15	-21.2	67,59
Ca^{2+}	-28	-17.8	67,59
Sr^{2+}	-35	-18.2	67,59
Ba^{2+}	-46	-12.5	67,59
Mn^{2+}	-5	-17.4	70
Co^{2+}	-29	-25.4	76
Ni^{2+}	-41	-28.4	76
Cu^{2+}	-22.4	-25.3	77
Fe^{2+}	-2 ± 30	-22.1	78,80
Zn^{2+}	-21	-24.7	76
Cd^{2+}	5	-14.4	76
La^{3+}	-465 ± 10	-39	79
Cr^{3+}	-230 ± 10	-47	79
Fe^{3+}	-	-36.5	80
OH^-	-138	-4.2	68
F^-	-117	-1.2	67,59
Cl^-	-126	18.1	68

TABLE 1

Conventional Ionic Partial Molar Heat Capacities and Volumes
of Inorganic Ions in Water at 25°C

Species	$C_p^\circ / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$V^\circ / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	Ref.
H^+	0	0	definición
Li^+	62	-0.9	67,59
Na^+	43	-1.2	68
K^+	13	9.0	68
Rb^+	-8.5	14.1	67,59
Cs^+	-23	21.3	67,59
NH_4^+	70	17.9	68,59
Ag^+	36	-0.7	69
Hg^{2+}	-15	-21.2	67,59
Ca^{2+}	-28	-17.8	67,59
Sr^{2+}	-35	-18.2	67,59
Ba^{2+}	-46	-12.5	67,59
Mn^{2+}	-5	-17.4	70
Co^{2+}	-29	-25.4	76
Ni^{2+}	-41	-28.4	76
Cu^{2+}	-22.4	-25.3	77
Fe^{2+}	-2 ± 30	-22.1	78,80
Zn^{2+}	-21	-24.7	76
Cd^{2+}	-5	-14.4	76
La^{3+}	-465 ± 10	-39	79
Cr^{3+}	-230 ± 10	-47	79
Fe^{3+}	-	-36.5	80
OH^-	-138	-4.2	68
F^-	-117	-1.2	67,59
Cl^-	-126	18.1	68

TABLE 1 (cont.)

Species	$C_p^\circ / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$V^\circ / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	Ref.
Br^-	-131	24.7	67, 59
I^-	-121.5	36.2	67, 59
HS^-	-94	20.8	71
NO_3^-	-72	29.5	68
ClO_3^-	-57	37.0	68
BrO_3^-	-92	35.2	68
IO_3^-	-74	26.0	68
ClO_4^-	-25	44.2	68
H_2PO_4^-	-34	31.3	72
HCO_3^-	-53	24.9	26
HSO_4^-	22	35.3	72
MnO_4^-	-12	42.6	70
HSO_3^-	-10	33.5	26
HPO_4^{2-}	-254	5.2	72
CO_3^{2-}	-302	-4.4	72
SO_3^{2-}	-264	5.7	75
SO_4^{2-}	-278	14.0	72
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	-250	28.7	73
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	-110	79.6	73
CrO_4^{2-}	-261	20.2	73
MoO_4^{2-}	-209	30.4	73
WO_4^{2-}	-196	32.4	73
PO_4^{3-}	-496	-18.8	72
$\text{H}_3\text{PO}_4^\circ$	94	48.1	72
CO_2°	243	32.8	26
SO_2°	195	38.5	26
H_2S°	178	34.9	71
NH_3°	75	24.4	74

TABLE 1 (cont.)

Species	$C_p^\circ / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$V^\circ / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	Ref.
Br ⁻	-131	24.7	67, 59
I ⁻	-121.5	36.2	67, 59
HS ⁻	-94	20.8	71
NO ₃ ⁻	-72	29.5	68
ClO ₃ ⁻	-57	37.0	68
BrO ₃ ⁻	-92	35.2	68
IO ₃ ⁻	-74	26.0	68
ClO ₄ ⁻	-25	44.2	68
H ₂ PO ₄ ⁻	-34	31.3	72
HCO ₃ ⁻	-53	24.9	26
HSO ₄ ⁻	22	35.3	72
MnO ₄ ⁻	-12	42.6	70
HSO ₃ ⁻	10	33.5	26
HPO ₄ ²⁻	-254	5.2	72
CO ₃ ²⁻	-302	-4.4	72
SO ₃ ²⁻	-264	5.7	75
SO ₄ ²⁻	-278	14.0	72
S ₂ O ₃ ²⁻	-250	28.7	73
S ₂ O ₈ ²⁻	-110	79.6	73
CrO ₄ ²⁻	-261	20.2	73
MoO ₄ ²⁻	-209	30.4	73
WO ₄ ²⁻	-196	32.4	73
PO ₄ ³⁻	-496	-18.8	72
H ₃ PO ₄ [°]	94	48.1	72
CO ₂ [°]	243	32.8	26
SO ₂ [°]	195	38.5	26
H ₂ S [°]	178	34.9	71
NH ₃ [°]	75	24.4	74

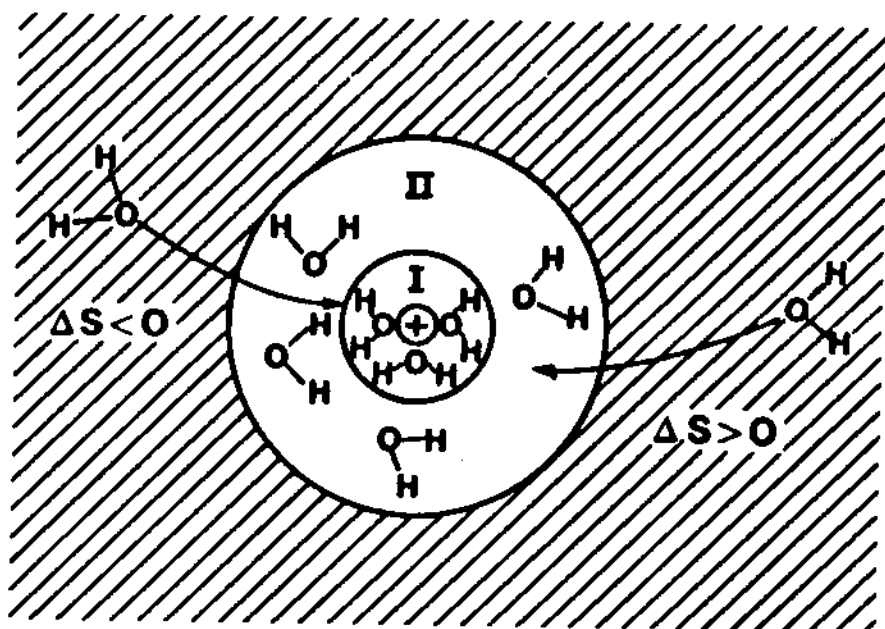


FIGURA 6: Modelo de Franck y Evans para la entropía de hidratación de un ion. Además de los cambios de entropía mostrados, el agua en la coesfera II y en el seno del líquido está polarizada por el ion central de acuerdo a la ecuación de Born.

FIGURE 6: The Franck and Evans model for the entropy of hydration of an ion. In addition to the entropy changes shown, the water on cosphere II and the bulk is polarized by the central ion according to the Born equation.

definida de moléculas de agua cuyas propiedades son diferentes de aquellas de las moléculas del agua del "bulk" debido a una pronunciada diferencia entre la coesfera I y el agua del "bulk" en lo que respecta a uniones hidrógeno. La entropía asociada con la coesfera I es negativa. La entropía de la coesfera II consiste de 2 componentes: la "entropía estructural" positiva, asociada con la ruptura de uniones hidrógeno y la entropía de polarización debida a la orientación de los dipolos de agua hacia la carga central. La entropía de polarización aquí y en el "bulk" se supone que sigue la clásica ecuación de Born (47).

A partir de Frank y Evans (46, 47) la entropía de tercera ley de iones acuosos simples es

$$\begin{aligned} \bar{S}^{\text{abs}}(\text{ion}, \text{aq}) = & \bar{S}^{\text{abs}}(\text{ion}, \text{g}) + R \ln \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{g}}} + \Delta S_{\text{I}} \\ & + \Delta S_{\text{II}} + \Delta S_{\text{Born}} \end{aligned} \quad (25)$$

donde $R \ln(V_{\text{aq}}/V_{\text{g}})$ es la corrección por el cambio en el volumen libre desde 1 atm al estado estandar hipotético 1 molar, cuyo valor es de alrededor de 50 JK⁻¹ mol⁻¹ y los cambios con la temperatura se pueden considerar despreciables. La entropía de Born (polarización) es

$$\Delta S_{\text{Born}} = \frac{N Z^2 e^2}{2R} \cdot \frac{1}{\epsilon_0} \left(\frac{\partial \ln \epsilon_0}{\partial T} \right)_p \quad (26)$$

donde R es el radio del ion más la coesfera I y ϵ_0 es la constante dieléctrica estática del agua. La capacidad calorífica parcial molar del ion es entonces

$$\begin{aligned} \bar{C}_p^{\text{abs}}(\text{ion}, \text{aq}) = & T \left(\frac{\partial \bar{S}^{\text{abs}}}{\partial T} \right)_p = \left[\bar{C}_p^{\text{abs}}(\text{ion}, \text{g}) + RT \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{g}}} \right)_p + \Delta C_{p\text{I}} \right] \\ & + \Delta C_{p\text{II}} + \Delta C_{p\text{Born}} \end{aligned} \quad (27)$$

region of water molecules whose properties are different from those of bulk water due to the pronounced difference between cosphere I and bulk water respect to hydrogen bonding.

The entropy associated with cosphere I is negative. The entropy of cosphere II is considered to consist of two components: the positive "structural entropy" associated with the mismatch in hydrogen bonds and the entropy of polarization due to the bias of water dipoles towards the central charge. The polarization entropy here and in the bulk is assumed to follow the classical Born equation (47).

From Frank and Evans (46, 47) the third law entropy of the single aquo ion is

$$\begin{aligned} \bar{S}^{\text{abs}}(\text{ion}, \text{aq}) = \bar{S}^{\text{abs}}(\text{ion}, \text{g}) + R \ln \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{g}}} + \Delta S_{\text{I}} \\ + \Delta S_{\text{II}} + \Delta S_{\text{Born}} \end{aligned} \quad (25)$$

where $R \ln(V_{\text{aq}}/V_{\text{g}})$ is the correction for the change in "[free] volume from 1 atm to the hypothetical 1 m standard state, about $50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ and changes with temperature are considered negligible. The Born (polarization) entropy is

$$\Delta S_{\text{Born}} = \frac{N Z^2 e^2}{2R} \cdot \frac{1}{\epsilon_0} \left(\frac{\partial \ln \epsilon_0}{\partial T} \right)_p \quad (26)$$

where R is the radius of the ion plus cosphere I, and ϵ_0 is the static dielectric constant of water. The partial molar heat capacities of the ion is therefore

$$\begin{aligned} \bar{C}_p^{\text{abs}}(\text{ion}, \text{aq}) = T \left(\frac{\partial \bar{S}^{\text{abs}}}{\partial T} \right)_p = \left[\bar{C}_p^{\text{abs}}(\text{ion}, \text{g}) + RT \left(\frac{\partial V_{\text{aq}}}{\partial T V_{\text{g}}} \right)_p + \Delta C_{p\text{I}} \right] \\ + \Delta C_{p\text{II}} + \Delta C_{p\text{Born}} \end{aligned} \quad (27)$$

donde:

$$\Delta C_{pBorn} = \frac{NZ^2e^2}{2R} \left[\frac{T}{\epsilon_0} \left(\left(\frac{\partial^2 \ln \epsilon_0}{\partial T^2} \right)_p - \left(\frac{\partial \ln \epsilon_0}{\partial T} \right)_p^2 \right) \right] \quad (28)$$

En la primera esfera de hidratación el agua está tan fuertemente ligada que el complejo que puede ser tratado como una gran molécula. Como resultado de esto, ΔC_{pI} varía muy ligeramente con la temperatura como lo hacen los otros términos en el corchete de la ecuación (27). La constante dieléctrica del agua cae de 78 a 25°C a 13 a 350°C. Debido a esto ΔC_{pBorn} tiene valores negativos muy grandes por encima de 200°C lo cual es consistente con los resultados experimentales de las Figuras 4 y 5 (33 y 34). Aparentemente, el comportamiento de C_p a bajas temperaturas es debido a una rápida caída en ΔS_{II} al aumentar la temperatura de modo que ΔC_{pII} es muy negativo cerca de 0°C pero sube rápidamente hacia un valor asintótico cercano a 0. Uno podría especular que la diferencia entre la coesfera II y el agua del "bulk" decrece rápidamente entre 0° y 25°C cuando el así llamado efecto "estructural" en el agua del "bulk" desaparece.

Notemos finalmente que las suposiciones inherentes en la ecuación de Born no se cumplen cuando nos aproximamos a la temperatura y la presión crítica y que puede requerirse un tratamiento complejo que incluya los efectos de compresibilidad y de saturación dieléctrica (48).

Extrapolaciones de Capacidad Calorífica

La importancia de las funciones de capacidad calorífica para trabajos aplicados es como un medio para calcular la constante de equilibrio a altas temperaturas usando la ecuación

where:

$$\Delta C_{pB\text{orn}} = \frac{NZ^2e^2}{2R} \cdot \frac{T}{\epsilon_0} \left[\left(\frac{\partial^2 \ln \epsilon_0}{\partial T^2} \right)_p - \left(\frac{\partial \ln \epsilon_0}{\partial T} \right)_p^2 \right] \quad (28)$$

Water in the first hydration sphere is so tightly held that the entire complex can be treated like a large molecule. As a result, ΔC_{pI} varies only slightly with temperature, as do the other terms in the square brackets in equation (27). The dielectric constant of water drops from 78 at 25°C to 13 at 350°C. This causes $\Delta C_{p,B\text{orn}}$ to have very large negative values above 200°C, which are consistent with the experimental results in Figure 4 and 5 (33, 34). Apparently, the low temperature behaviour of C_p is due to rapid breakdown in ΔS_{II} with increasing temperature so that ΔC_{pII} is very negative near 0°C but rises quickly towards an asymptotic value near zero. One might speculate that differences between cosphere II and bulk water decrease quickly between 0 and 25°C as the so-called "structural" effects in bulk water break down.

Finally, we note that the assumptions inherent in the Born equation break down as the critical temperature and pressure are approached, and complex treatments that include compressibility and dielectric saturation effects may be required (48).

Heat Capacity Extrapolation

The importance of heat capacity functions for applied work is as a means of calculating equilibrium constants at high temperature using equation (4). Furthermore, if ΔH_{298}° and $\Delta C_{p,298}^\circ$ are accurately known, errors in the temperature dependence of

(4). Además si ΔH_{298}° y $\Delta C_{p,298}^{\circ}$ son conocidos precisamente, los errores en la dependencia con la temperatura en ΔC_p° se acumulan suavemente de manera que una extrapolación cruda puede dar valores útiles para $\log K_T$.

En lo que sigue se presentan varios métodos pragmáticos para estimar funciones de capacidad calorífica para electrolitos acuosos.

El modelo de Frank y Evans sugiere que la forma acampanada de las funciones de capacidad calorífica graficadas en las Figuras 3 a 5 sería la esperada para todos los iones acuosos. El problema, entonces, es extrapolar datos por sobre el máximo, en la región donde dominan los efectos de Born o de polarización, fácilmente calculables.

La aproximación más simple es suponer

$$C_{p,T}^{\circ} = C_{p,298}^{\circ} \quad (29)$$

como se ilustra en la Figura 7. Esto subestima los verdaderos valores por debajo de 100°C y luego sobreestima cada vez más a medida que $C_{p,T}^{\circ}$ marcha hacia $-\infty$. Se pueden calcular valores aceptables de equilibrio hasta aproximadamente 150°C . Naumov y Khodakovsky (49) han sugerido que una función de dependencia con la temperatura arbitraria

$$\bar{C}_{p,T}^{\circ} = \bar{C}_{p,298}^{\circ} \cdot T/298 \quad (30)$$

da resultados algo mejores a alta temperatura.

La dependencia con la temperatura de las funciones de capacidad caloríficas para no electrolitos no es grande a bajas temperaturas. Como resultado de esto, las reacciones que están balanceadas con respecto al número y carga de las especies iónicas pueden ser tratadas bastante precisamente suponiendo que $C_{p,T}$

ΔC_p° accumulate slowly, so that even a crude extrapolation can yield useful values for $\log K_T$. Several pragmatic methods for estimating heat capacity functions for aqueous electrolyte are presented below.

The Frank and Evans model suggest that the hump-shaped heat capacity functions plotted in Figure 3 to 5 would be expected to be present for all aquo-ions. The problem, therefore, is to extrapolate data over this hump, into the region where the easily calculated, Born or polarization effects dominate.

The simplest approach is to assume

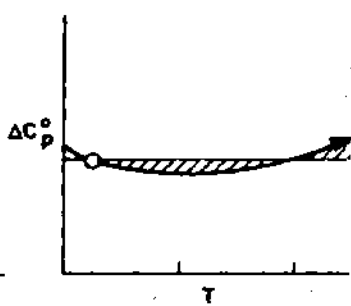
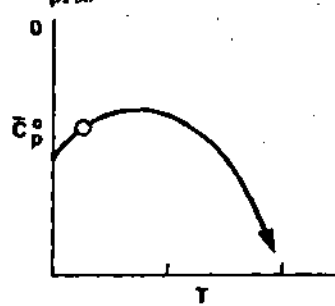
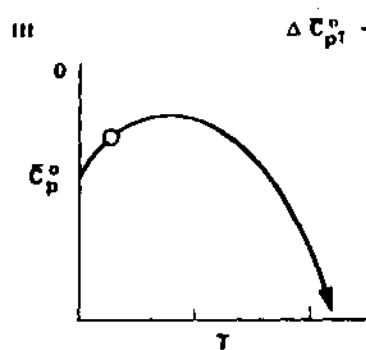
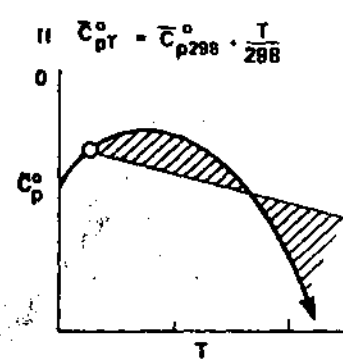
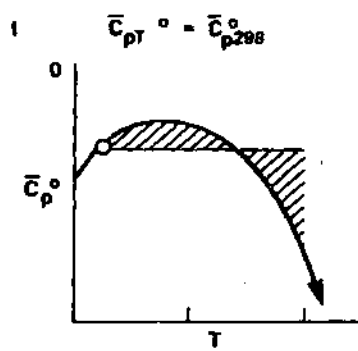
$$C_{p,T}^\circ = C_{p,298}^\circ \quad (29)$$

as illustrated in Figure 7. This underestimated the true value below about 100°C then increasingly overestimates it as $C_{p,T}$ plunges toward $-\infty$. Acceptably accurate equilibrium constants can be calculated up to about 150°C. Naumov and Khodakovsky (49) have suggested that an arbitrary temperature dependence function

$$\bar{C}_{p,T}^\circ = \bar{C}_{p,298}^\circ \cdot T/298 \quad (30)$$

yields somewhat better high temperature results.

The temperature dependence of heat capacity functions for a non-electrolytes is not large at low temperatures. As a result, reactions which are balanced with respect to the number and charge of ionic species can be treated quite accurately by assuming $C_{p,T}$ is constant (eqn. 29). Often reactions can



IV HELGESON, KIRKHAM & FLOWERS

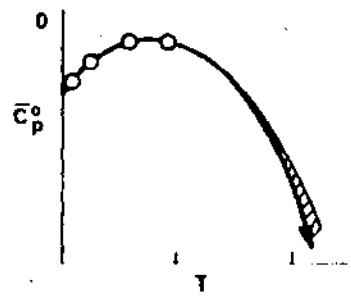
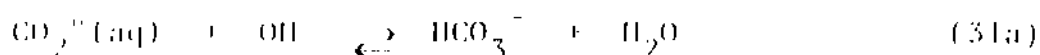


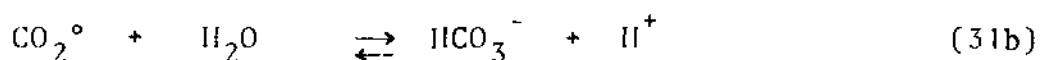
FIGURA 7: Cuatro extrapolaciones pragmáticas de C_p° para iones acuosos. La ecuación de Helgeson-Kirkham-Flowers necesita datos de C_p° sobre un rango de casi 50°C para definir los parámetros.

FIGURE 7: Four pragmatic extrapolation of C_p° aquo ions. The Helgeson-Kirkham-Flowers equation requires C_p° data over a range of about 50°C to define the parameters.

es constante (ecuación 29). A menudo las reacciones pueden ser puestas en esta forma "isocoulombica" usando H^+ o OH^- para balancear las cargas. La precisión de este método es ilustrada por los datos de constante de ionización para el CO_2 , H_2O y SO_2 acuosos, los cuales fueron extrapolados a altas temperaturas usando ΔC_p° para reacciones de la forma

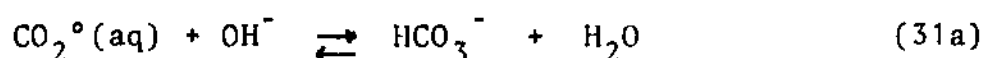


Las constantes de equilibrio extrapoladas para la reacción de ionización

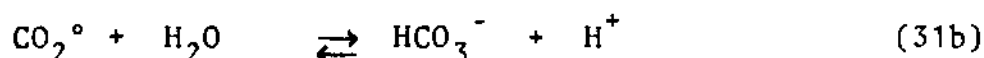


conuerdan con los datos medidos directamente por Patterson et al (50) dentro de 0,5 unidades de $\log K$ a $300^\circ C$, como se ilustra en la Figura 8. Extrapolaciones similares para la ionización del H_2S y SO_2 a partir de $\Delta C_{p,298}^\circ$ (26, 71) reproducen precisamente la limitada cantidad de datos directos de que se disponen y probablemente representan una mejor extrapolación arriba del rango medido de $\log K$ que aquellos obtenidos ajustando $\log K$ a una función dependiente de la temperatura. En el caso del H_2S , la extrapolación permite elegir entre dos conjuntos de datos medidos directamente que están en desacuerdo (51-52). Varios autores (9, 53, 56) han intentado desarrollar modelos electrostáticos que reproducen las características esenciales del modelo de Frank y Evans. Quizás la aproximación más pragmática y general es la de Helgenson, Kirkham y Flowers (9) quienes representaron la dependencia de la temperatura de $\Delta C_{p,II}$ en la ecuación (27) por el término $bT/(T-\theta)$, de modo que la ecuación se puede escribir como una expresión empírica de la forma

be put into this "Isocoulombic" form by using H^+ or OH^- to balance the charge. The accuracy of the method is illustrated by the ionization constant data for the ionization of aqueous CO_2 , H_2S and SO_2 , which were extrapolated to high temperature using $\Delta C_{p,298}^\circ$ for the reactions of the form



The extrapolated equilibrium constants for the ionization reaction



agree with directly measured data from Patterson et al (50) to within about 0.5 in log K at 300°C, as illustrated in Figure 8. Similar extrapolations for the ionization of H_2S and SO_2 from $\Delta C_{p,298}^\circ$ (26,71) accurately reproduce the limited, directly measured data and probably represent a better extrapolation above the range of measured values of log K than that obtained by fitting log K to a temperature dependent function. In the case of H_2S , the extrapolation allows one to choose between two directly measured sets of data which are in disagreement (51, 52).

Several workers (9, 53, 56) have attempted to develop electrostatic models which reproduce the essential features of the Frank Evans model. Perhaps the most pragmatic, and general, approach is that of Helgeson, Kirkham and Flowers (9) who represented the steep temperature dependence of ΔC_{pII} in equation (27) by the term $bT/(T-\theta)$, so that the equation can be written as an empirical expression of the form

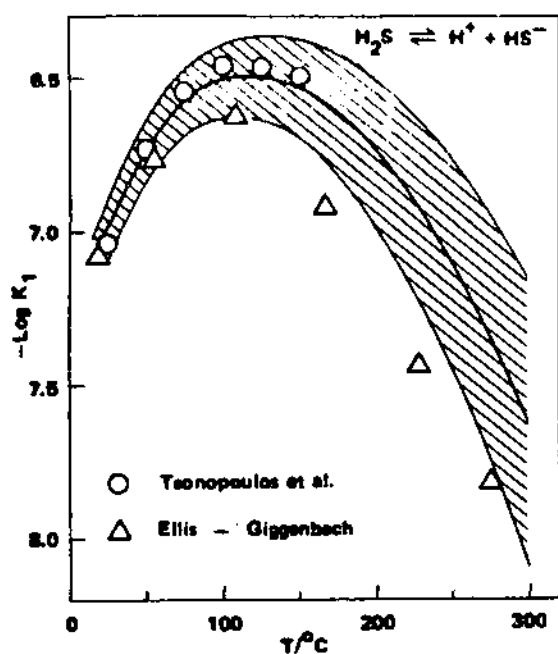
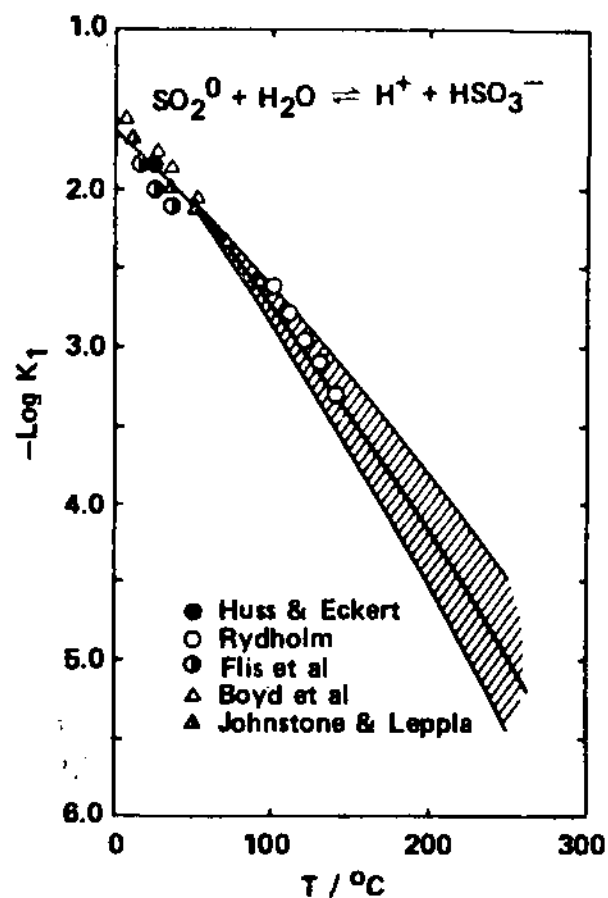
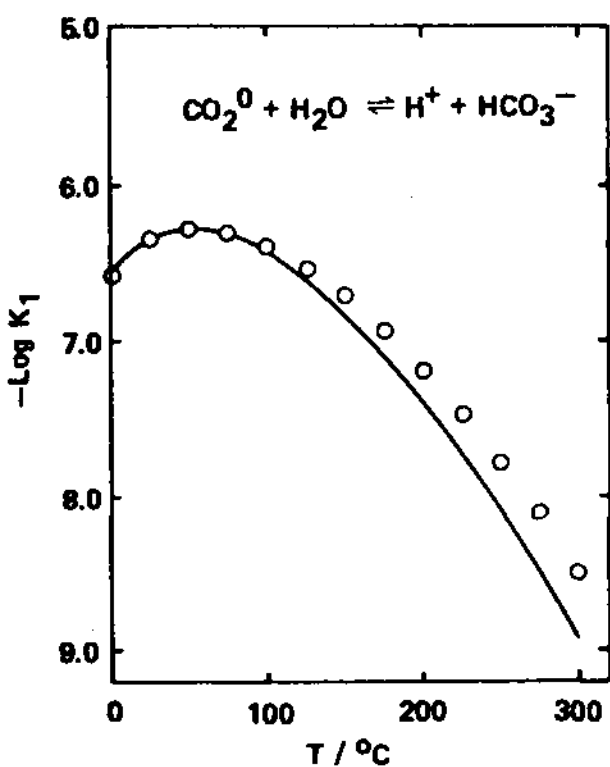


FIGURA 8: Dependencia con la temperatura de la primera constante de ionización de CO_2 (26), SO_2 (26) y H_2S (71). Las curvas representan los valores calculados a partir de ΔC_p° para la reacción de neutralización isocoulómbica. Los símbolos representan determinaciones experimentales directas de autores citados en las Refs. 26 y 71.

FIGURE 8: The temperature dependence of the first ionization constant of CO_2 (26), SO_2 (26) and H_2S (71). Values calculated from ΔC_p° for the isocoulombic neutralization reaction are shown by the solid curves. Symbols represent direct experimental determination from workers cited in Refs. 26 and 71.

$$\bar{C}_p^{abs}(\text{ion}, aq) = a + \frac{bT}{T-\theta} + \frac{NZ_c^2}{2R} \frac{T}{\epsilon_o} \left[\left(\frac{\partial^2 \ln \epsilon_o}{\partial T^2} \right)_p - \left(\frac{\partial \ln \epsilon_o}{\partial T} \right)_p^2 \right] \quad (32)$$

Aquí, a , b , R y θ son constantes ajustables que se determinan a partir de la dependencia con la temperatura de los datos de bajas temperaturas de C_p° y V° . Helgenson et al han generalizado la ecuación (32) para incluir efectos de presión y las constantes ajustadas para muchas especies están tabuladas en su trabajo y en el apéndice de este trabajo.

Cálculos Empíricos a 25°C

La premisa subyacente en esta revisión es que las constantes precisas de bajas temperaturas están tabuladas o pueden ser medidas en una manera directa. Si este no es el caso, los datos pueden ser estimados a partir de una variedad de correlaciones.

Varios autores han recopilado correlaciones de energía de Gibbs, entropías y entalpías (9, 12, 47, 57, 58). En general estas se aplican a clases específicas de sistemas. Basar una extrapolación de $\log K$ sobre un valor estimado de entalpías a 25° es muy peligroso, pues el error acumulativo sobre un pequeño rango de temperatura puede tornarse muy grande.

Esta inquietud es menos aplicable a correlaciones de volumen (59) y capacidades caloríficas (45, 61, 62), los primeros porque los efectos acumulativos de errores es menos dramático que para las entalpías. La correlación de capacidades calorífica más ampliamente usada es aquella desarrollada por Criss y Cobble quienes propusieron que C_p° podía ser estimado a partir de entropías iónicas simples a 25°C usando la relación

$$\bar{C}_p^{\text{abs}}(\text{ion, aq}) = a + \frac{bT}{T-\Theta} + \frac{Nz^2e^2}{2R} \frac{T}{r_o} \left[\left(\frac{\partial^2 \ln \epsilon_o}{\partial T^2} \right)_p - \left(\frac{\partial \ln \epsilon_o}{\partial T} \right)_p^2 \right] \quad (32)$$

Here a , b , R and Θ are adjustable constants which are determined from temperature dependent low temperature C_p° and V° data. Helgeson et al have generalized equation (32) to include pressure effects and the fitted constants for many species are tabulated in their paper and in the Appendix here.

Empirical Calculations at 25°C

The premise underlying this review is that accurate low temperature constants are tabulated or can be measured in a straightforward manner. If this is not the case, data can be estimated from a variety of correlations.

Several authors have reviewed correlations of Gibbs energies, entropies and enthalpies (9, 12, 47, 57, 58). In general these apply to specific classes of systems. Basing an extrapolation of $\log K$ on an estimated enthalpy value at 25°C is fraught with hazard, since the cumulative error may become very large over a small temperature range.

This concern applies less to correlations of volume (59) and heat capacity (45, 61, 62) the former because pressure effects are often small and the latter because the cumulative effect of errors is less dramatic than for enthalpies. The most widely used heat capacity correlation is that developed by Criss and Cobble, who proposed that C_p° could be estimated from the single ion entropy at 25°C using the relationship

$$\bar{C}_{p298}^{\circ} = A + B \bar{S}_{298}^{\text{abs}} + Z C \quad (33)$$

donde

$$\bar{S}_{298}^{\text{abs}} = \bar{S}_{298}^{\circ} + Z \bar{S}_{298}^{\text{abs}} (\text{H}^+)$$

$$\bar{S}_{298}^{\text{abs}} (\text{H}^+) = -20.92 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ en esta correlación y}$$

$$C = 117 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

A y B son constantes ajustadas para 4 clases de iones, listadas en la Tabla 2. El parámetro C fue propuesto como la capacidad calorífica iónica del ion hidrógeno, pero ahora es considerado simplemente una constante ajustable (53, 63). Además, mientras la correlación original de Criss y Cobble (61) está formulada en términos de entropías de alta temperatura y capacidades caloríficas medias, el uso de valores calculados a partir de la ecuación (33) en los esquemas simples de extrapolación citados anteriormente, da resultados de precisión igual o superior. La correlación está siendo ahora revisada para incorporar datos más recientes (62).

Coefficientes de Actividad y Propiedades Exceso

En principio, los coeficientes de actividad pueden ser calculados a temperaturas y presiones elevadas a partir de $(H - \bar{H}^{\circ})$, $(\bar{C}_p - \bar{C}_p^{\circ})$ y $(\bar{V} - \bar{V}^{\circ})$ usando las ecuaciones (10)-(12), en modo similar las propiedades estado standard son utilizadas para extrapolar constantes de equilibrio. En la práctica esto ha demostrado ser más difícil. Millero (12) ha tenido éxito en modelar agua de mar y aguas salobres a altas temperaturas suponiendo $(\bar{C}_p - \bar{C}_p^{\circ})$ y la compresibilidad parcial molar relativa a 25° constantes y aplicando la regla de Young para calcular los efec-

$$\bar{C}_{p,298}^{\circ} = A + B \bar{S}_{298}^{\text{abs}} - Z C \quad (33)$$

where

$$\bar{S}_{298}^{\text{abs}} = \bar{S}_{298}^{\circ} - Z \bar{S}_{298}^{\text{abs}}(\text{H}^+)$$

$$\bar{S}_{298}^{\text{abs}}(\text{H}^+) = -20.92 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ in this correlation and}$$

$$C = 117 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

A and B are adjusted constants for four classes of ions, listed in Table 2. The parameter C was proposed to be the single ion heat capacity of H^+ , but is now regarded as simply an adjustable constant (53, 63). Also while the original Criss-Cobble correlation (61) is formulated in terms of high temperature entropies and mean heat capacities, the use of values calculated from equation (33) in the simple extrapolation schemes cited above yields equally accurate or superior results. The correlation has now been revised to incorporate more recent data (62).

Activity Coefficients and Excess Properties

In principle, activity coefficients can be calculated at elevated temperatures and pressures from $(\text{H}-\text{H}^{\circ})$, $(C_p - C_p^{\circ})$ and $(V-V^{\circ})$ using equations (10)-(12) in much the same way that standard state properties are used to extrapolate equilibrium constants. In practice this has proved to be more difficult.

Millero (12) has had success in modelling seawater and brines at temperatures by assuming $(C_p - C_p^{\circ})$ and the relative partial molar compressibility at 25°C to be constant and applying Young's rule to calculate mixing effects. Fortier et

TABLA 2

Parámetros de correspondencia de Criss-Cobble para capacidades caloríficas a 25°C

	<u>$\Delta/JK^{-1} \text{ mol}^{-1}$</u>	<u>B</u>
Cationes	174	- 0.523
OH ⁻ , aniones	- 236	0.179
Oxianiones	- 607	2.20
Oxianiones ácidos	- 569	3.07

TABLE 2

Criss-Cobble Entropy Correspondence Parameters for Heat Capacities at 25°C

	<u>A/J K⁻¹ mol⁻¹</u>	<u>B</u>
Cations	174	- 0.523
OH ⁻ , anions	- 236	0.179
Oyanions	- 607	2.20
Acid Oxyanions	- 569	3.07

tos de mezcla.

Fortier et al (13) y Pitzer (14) han representado la dependencia con la temperatura del volumen en exceso y de la capacidad calorífica en exceso por funciones conteniendo constantes empíricas. Desafortunadamente, estas expresiones son complejas y en los limitados casos considerados (13, 64) los errores de extrapolación en $\gamma_{\pm}$ exceden el 10% después de los 50-80°C.

Finalmente notemos que el cambio en la constante dieléctrica del agua hace que la pendiente límite de Debye-Hückel aumente abruptamente a temperaturas elevadas. La solubilidad y otros datos (65) sugieren que la ley límite pueden extenderse a molalidades más altas arriba de alrededor de 150°C así que se necesitan pocos parámetros para describir los efectos de fuerza iónica. Este comportamiento más simple se refleja en el éxito del tratamiento tradicional extendido de Debye-Hückel y en un nuevo tratamiento de estados correspondientes (66) para correlacionar la limitada cantidad de datos experimentales para propiedades en exceso.

al (13) and Pitzer (14) have represented the temperature dependence of the excess volume and heat capacity by functions containing empirical constants. Unfortunately, these expressions are complex and in the limited cases considered (13, 64), extrapolation errors in $\gamma_{\pm}$ exceed 10% after about 50-80°C.

Finally, we note that changes in the dielectric constant of water cause the Debye Huckel limiting slopes to increase sharply at elevated temperatures. Solubility and other data (65) suggest that the limiting law may extend to higher molalities above about 150°C so that few parameters are required to describe ionic strength effects. This simpler behaviour is reflected in the success of traditional extended Debye Huckel treatments (65) and in a novel corresponding states treatment (66) in correlating the limited experimental data for excess properties.

Resumen y Conclusiones

La variación sistemática de temperatura y presión ha sido largamente usada para establecer ecuaciones cuantitativas que describen las propiedades termodinámicas de equilibrio químico. Sin embargo el poderío de usar amplias variaciones en T y P para sensar las propiedades de solutos en sistemas acuosos ha sido apreciada solo muy recientemente. La calorimetría de disolución provee un medio para visualizar los cambios en los parámetros sensitivos, particularmente la capacidad calorífica la cual puede ser usada para desarrollar modelos termodinámicos estadísticos sofisticados para la solvatación de electrolitos y no electrolitos. En un nivel más pragmático, el entendimiento cualitativo ganado a través de medidas recientes de capacidad calorífica y funciones de volumen está siendo ampliamente utilizado para desarrollar modelos predictivos prácticos para calcular las propiedades de sistemas hidrotérmicos de importancia en geología y en la industria.

Summary and Conclusions

The systematic variation of temperature and pressure has long been used to establish quantitative equations which describe the thermodynamic properties of chemical equilibria. However, the power of using wide variation in T and P to probe the properties of solutes in aqueous systems has only recently been appreciated. Solution calorimetry provides a means of monitoring changes in sensitive parameters, particularly the heat capacity, which can be used to develop sophisticated statistical thermodynamic models for solvation of electrolytes and non electrolytes. On a more pragmatic level, the qualitative understanding gained by recent measurements of heat capacity and volume functions is increasingly being used to develop practical predictive models for calculating the properties of hydrothermal systems of importance to geology and industry.

REFERENCIAS

REFERENCES

- 1.- W.R. Smith, R.W. Missen; Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms, Wiley, New York, 1982.
- 2.- H.C. Helgeson, T.H. Brown, A. Nigrini and T.A. Jones, Geochim. Cosmochim. Acta 34 569 (1970).
- 3.- L.G. Hepler, Thermodynamic Data for Aqueous Solutions and Their Uses, Proc. AIChE Symposium, Denver 1983.
- 4.- D.T. Rickard and F.E. Wickman, eds., Chemistry and Geochemistry of Solutions at High Temperatures and Pressures, Pergamon, New York, 1981.
- 5.- S.A. Newman, ed., Thermodynamics of Aqueous Systems with Industrial Applications, ACS Symp. Ser. 133, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1980.
- 6.- D. de G. Jones, J. Slater and R.W. Staehle, eds., High Temperature High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions, Nat. Assoc. Corrosion Eng., Houston 1976.
- 7.- H.L. Barnes, ed., Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, 2nd. ed., Wiley, New York, 1979.
- 8.- D.D. MacDonald, Mod. Aspects Electrochem., 11, 141 (1975).
- 9.- H.C. Helgeson, D.H. Kirkham and G.C. Flowers, Amer. J. Sci. 281 1249 (1981).

- 10.- R.A. Robinson and R.H. Stokes, Electrolyte Solutions, 2nd. ed., Butterworths, London 1959.
- 11.- G.N. Lewis and M. Randall, revised by K.S. Pitzer and L. Brewer, Thermodynamics, 2nd. ed., McGraw-Hill, New York, 1961.
- 12.- F.J. Millero, in Activity Coefficients in Aqueous Solutions, R.M. Pytkowicz, ed., CRC Press, 1977, Vol.2, chapt.2.
- 13.- J.L. Fortier and J.E. Desnoyers, J. Solution Chem. 5, 297 (1976).
- 14.- K.S. Pitzer, J. Phys. Chem. 77, 268 (1973).
- 15.- J.E. Desnoyers and C. Jolicoeur, Mod. Aspects Electrochem. 5, 1 (1969).
- 16.- C.M. Criss and J.W. Cobble, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3223 (1961).
- 17.- W.L. Gardner, E.C. Jekel and J.W. Cobble, J. Phys. Chem. 75, 2017 (1969).
- 18.- W.L. Gardner, R.E. Mitchell and J.W. Cobble, J. Phys. Chem. 73, 2025 (1969).
- 19.- J.W. Cobble and R.C. Murray, Jr., Disc. Faraday Soc. 64, 144 (1978).
- 20.- Setaram C80 Heatflux Calorimeter, Manufacturers Brochure, 1983.

- 21a.- M. Eigen and E. Wicke, Z. Phys. Chemie 55, 354 (1951).
- 21b.- E. Wicke, M. Eigen and Th. Ackermann, Z. Phys. Chemie (Frankfurt), 1, 340 (1954).
- 22.- Th. Ackermann, Disc. Faraday Soc. 24, 180 (1957).
- 23.- L.A. Bromley, A.E. Diamond, E. Salami and D.G. Wilkins, J. Chem. Eng. Data 15, 246 (1970).
- 24.- V.N. Sorokin and S.V. Gorbachev, Russ. J. Phys. Chem. 44, 757 (1970).
- 25.- J.E. Tanner and F.W. Lamb, J. Solution Chem. 7, 303 (1978).
- 26.- J.A. Barbero, L.G. Hepler, K.G. McCurdy and P.R. Tremaine, Can. J. Chem. 61, 2509 (1983).
- 27.- J.C. Peiper and K.S. Pitzer, J. Chem. Thermodynamics 14, 613 (1982).
- 28.- L.V. Puchkov, R.P. Matveeva and T.L. Baranova, Z. Prikladnoi Khimii 46, 443 (1973).
- 29.- V.P. Mashovets, V.V. Kurochkina, N.V. Penkina, L.V. Puchkov and M.K. Fedorov, Tsvet. Metal 41, 49 (1968).
- 30.- P. Ripoche and M. Rolin, Bull. Soc. Chim. Fr., 380 (1980).
- 31.- P. Picker, P.A. Leduc, P.R. Philip and J.E. Desnoyers, J. Chem. Thermodynamics 3, 631 (1971).

- 32.- P. Tremaine, K. Sway and J.A. Barbero, in preparation.
- 33.- P.S.Z. Rogers and K.S. Pitzer, J. Phys. Chem. 85, 2886 (1981).
- 34a.- D. Smith-Magowan and R.H. Wood, J. Chem Thermodynamics 13, 1047 (1981).
- 34b.- D.E. White and R.H. Wood, J. Solution Chem. 11, 223 (1982).
- 35.- G. Perron, J.L. Fortier and J.E. Desnoyers, J. Chem. Thermodynamics 7, 1177 (1975).
- 36.- J.J. Christensen, L.D. Hansen, R.M. Izatt, D.J. Eatough and R.M. Hart, Rev. Sci. Instrum. 52, 1226 (1981).
- 37.- J.E. Mayrath and R.H. Wood, J. Chem. Thermodynamics 14, 15 (1982).
- 38.- J.E. Mayrath and R.H. Wood, J. Chem. Thermodynamics 14, 563 (1982).
- 39.- R.H. Busey, H.F. Holmes and R.E. Mesmer, J. Chem. Thermodynamics, in press.
- 40.- H. Ruterjans, F. Schreiner, U. Sage and Th. Ackermann, J. Phys. Chem. 73 986 (1969).
- 41.- C. Liu and W.T. Lindsay, Jr., J. Solution Chem. 1, 45 (1972).

- 42.- W.L. Gardner, E.C. Jekel and J.W. Cobble, J. Phys. Chem. 73, 2017 (1969).
- 43.- H.C. Helgeson and D.H. Kirkham, Amer. J. Sci. 274, 1089 (1974).
- 44.- D.J. Bradley and K.S. Pitzer, J. Phys. Chem. 87 (14), 3798 (1983).
- 45.- P.R. Tremaine and L.G. Hepler, in preparation.
- 46.- H.S. Frank and M.W. Evans, J. Chem. Phys. 13, 507 (1945).
- 47.- H.L. Friedman and C.V. Krishnan, in Water, V.3, Aqueous Solutions of Simple Electrolytes, F. Franks (ed), Plenum Press, New York, pp.1-118 (1973).
- 48.- R.H. Wood, J.R. Quint and J.E. Groller, J. Phys. Chem. 85, 3944 (1981).
- 49.- I.L. Khodakovskiy, B.N. Ryzhenko and G.B. Naumov, Geochem. Internat., 1200 (1968).
- 50.- C.S. Patterson, G.H. Slocum, R.H. Busey and R.E. Mesmer, Geochim. Cosmochim. Acta. 46, 1653 (1982).
- 51a.- A.J. Ellis and W. Giggenbach, Geochim. Cosmochim. Acta. 35, 247 (1971).
- 51b.- A.J. Ellis and N.B. Milestone, Geochim. Cosmochim. Acta. 31, 615 (1967).

- 52.- C. Tsonopoulos, D.M. Coulson and L.B. Inman, J. Chem. Eng. Data 21, 190 (1976).
- 53.- P.R. Tremaine and S. Goldman, J. Phys. Chem. 82, 2317 (1978).
- 54.- M.H. Abraham, E. Matteoli and J. Liszi, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 79, 2781 (1983).
- 55.- U. Sen. J. Amer. Chem. Soc., 102, 2181 (1980).
- 56.- U. Sen. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 77, 2883 (1981).
- 57.- C.F. Baes, Jr. and R.E. Mesmer, Amer. J. Sci. 281, 935 (1981).
- 58.- S. Ahrland, Structure and Bonding 15, 167 (1973).
- 59.- F. Millero, Chem. Rev. 71, 147 (1971).
- 60.- H.C. Helgeson and D.H. Kirkham, Amer. J. Sci. 276, 97 (1976).
- 61.- C.M. Criss and J.W. Cobble, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5390 (1963).
- 62.- C.M. Criss, Proc. 41st. Internat. Water Conf., Pittsburg 1980, p. 311.
- 63.- P.R. Tremaine, N.H. Sagert and G.J. Wallace, J. Phys. Chem. 85, 1977 (1981).

- 64.- K.S. Pitzer and K.S. Murdzek, J. Solution Chem. 11, 40 (1982).
- 65.- W.L. Marshall, J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 2155 (1975).
- 66.- R.H. Wood and J.R. Quint, J. Chem. Thermodynamics 14, 1069 (1982).
- 67.- J.E. Desnoyers, C. Visser, G. Perron and P. Picker, J. Soln. Chem. 5, 605 (1976).
- 68.- A. Roux, G.M. Musbally, G. Perron, J.E. Desnoyers, P.P. Singh, E.M. Woolley and L.G. Hepler, Can. J. Chem. 56, 24 (1978).
- 69.- P.P. Singh, J. Spitzer, R.M. McKay, K.G. McCurdy and L.G. Hepler, Thermochimica Acta. 24, 111 (1978);
- 70.- J.J. Spitzer, I.V. Olofsoon, P.P. Singh and L.G. Hepler, Thermochimica Acta, 28, 155 (1979).
- 71.- J.A. Barbero, K.G. McCurdy and P.R. Tremaine, Can. J. Chem. 60, 1872 (1982).
- 72.- J.W. Larson, K.G. Zeeb and L.G. Hepler, Can. J. Chem. 60, 2141 (1982).
- 73.- I.V. Olofsson, J.J. Spitzer and L.G. Hepler, Can. J. Chem. 56, 1871 (1978).
- 74.- G.C. Allred and E.M. Woolley, J. Chem. Thermodynamics 13, 155 (1981).

- 75.- G.C. Allred, J.W. Larson and L.G. Hepler, Can. J. Chem. 59, 1068 (1981).
- 76.- J.J. Spitzer, P.P. Singh, I.V. Olofsson and L.G. Hepler, J. Solution Chem. 7, 623 (1978).
- 77.- J.J. Spitzer, P.P. Singh, K.G. McCurdy and L.G. Hepler, J. Solution Chem 7, 81 (1978).
- 78.- E.H. Bernarducci, L.R. Morss and A.R. Miksztal, J. Solution Chem. 8, 717 (1979).
- 79.- J.J. Spitzer, I.V. Olofsson, P.P. Singh and L.G. Hepler, Can. J. Chem. 57, 2798 (1979).
- 80.- T.W. Swaddle and M.K.S. Mak, Can. J. Chem. 61, 473 (1983).

Apéndice: Funciones de Capacidad Calorífica y Volumen de Helgeson, Kirkham y Flowers

Helgeson, Kirkham y Flowers han desarrollado ecuaciones semiempíricas para funciones de capacidad calorífica y volumen basadas en un modelo de hidratación similar al de Frank y Evans. La siguiente discusión está tomada de un trabajo de Helgeson reseñado en la referencia 4.

La ecuación de estado de Helgeson-Kirkham-Flowers a dilución infinita es

$$\bar{V}^{\circ} = a_1 + a_2 p + \frac{a_3 T + a_4 p T}{T - \theta} - \omega Q \quad (1)$$

la cual puede ser diferenciada para dar

$$\left(\frac{\partial \bar{V}^{\circ}}{\partial p} \right)_T = a_2 + \frac{a_4 T}{T - \theta} - \omega N \quad (2)$$

y

$$\left(\frac{\partial \bar{V}^{\circ}}{\partial T} \right)_p = \frac{(a_3 + a_4 p) \theta}{(T - \theta)^2} - \omega U \quad (3)$$

donde P y T se refieren a la presión en bar y la temperatura en K; a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , θ , y ω corresponden a coeficientes independientes de temperatura y presión característicos de las especies, y

$$Q = \frac{1}{\epsilon_o} \left(\frac{\partial \ln \epsilon_o}{\partial p} \right)_T \quad (4)$$

$$N = \frac{1}{\epsilon_o} \left[\left(\frac{\partial^2 \ln \epsilon_o}{\partial p^2} \right)_T - \left(\frac{\partial \ln \epsilon_o}{\partial p} \right)_T^2 \right] \quad (5)$$

Appendix: Heat Capacities and Volume Functions from Helgeson
Kirkham and Flowers

Helgeson, Kirkham and Flowers have developed semi-empirical equations for heat capacity and volume functions based on a hydration model similar to that of Franck and Evans. The following discussion is taken from Helgeson's review in Ref.4.

The Helgeson-Kirkham-Flowers equation of state at infinite dilution is

$$\bar{V}^{\circ} = a_1 + a_2 p + \frac{a_3 T + a_4 p T}{T - \theta} - \omega Q \quad (1)$$

which can be differentiated to give

$$\left(\frac{\partial \bar{V}^{\circ}}{\partial p} \right)_T = a_2 + \frac{a_4 T}{T - \theta} - \omega N \quad (2)$$

and

$$\left(\frac{\partial \bar{V}^{\circ}}{\partial T} \right)_p = \frac{(a_3 + a_4 p) \theta}{(T - \theta)^2} - \omega U \quad (3)$$

where P and T refer to pressure in bars and temperature in K; a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , θ , and ω correspond to temperature/pressure-independent coefficients characteristics of the species, and

$$Q = \frac{1}{\epsilon_o} \left(\frac{\partial \ln \epsilon_o}{\partial p} \right)_T \quad (4)$$

$$N = \frac{1}{\epsilon_o} \left[\left(\frac{\partial^2 \ln \epsilon_o}{\partial p^2} \right)_T - \left(\frac{\partial \ln \epsilon_o}{\partial p} \right)_T^2 \right] \quad (5)$$

and

y

$$U = \frac{1}{\epsilon_0} \left[\left(\frac{\partial \left(\frac{\partial \ln \epsilon_0}{\partial p} \right)}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \ln \epsilon_0}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial \ln \epsilon_0}{\partial p} \right)_T \right] \quad (6)$$

donde ϵ_0 es la constante dieléctrica del solvente. Los parámetros electrostáticos de Born convencionales y absolutos, ω y ω^{abs} respectivamente, están definidos por:

$$\omega = \omega^{abs} - 0.5387 Z \quad (7)$$

y

$$\omega^{abs} = \frac{\eta Z_e^2}{r_e} \quad (7a)$$

donde Z_e y R_e son la carga efectiva y el radio electrostático de las especies en cuestión respectivamente, Z designa la carga formal de la especie, 0,5387 corresponde al parámetro electrostático absoluto de Born para el ion hidrógeno.

$$\eta = \frac{N^\circ e^2}{2} = 6.94657 \times 10^5 \text{ Å J mol}^{-1} \quad (8)$$

donde N° se refiere al N° de Avogadro ($6,2252 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) y e denota la carga electrónica ($4,80298 \times 10^{-10} \text{ esu}$). Para especies iónicas, Ze corresponde a la carga total sobre el ion, pero para especies polares neutras, Ze comunmente es mucho menor que la unidad. El radio electrostático efectivo de los aniones simples es equivalente a su contraparte cristalográfica pero el de los cationes está dado por

$$r_e = r_x + 0.94Z \quad (9)$$

donde r_x es el radio cristalográfico del ion.

El modelo de Frank-Evans para la solvatación iónica, junto con los datos experimentales citados anteriormente en este trabajo, indican que la dependencia con la temperatura de la

$$U = \frac{1}{\epsilon_o} \left[\left(\frac{\partial \left(\frac{\partial \ln \epsilon_o}{\partial p} \right)}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \ln \epsilon_o}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial \ln \epsilon_o}{\partial p} \right)_T \right] \quad (6)$$

where ϵ^o stands for the dielectric constant of the solvent. The conventional and absolute electrostatic Born parameters, ω and ω^{abs} respectively, are defined by:

$$\omega = \omega^{abs} - 0.5387 Z \quad (7)$$

and

$$\omega^{abs} = \frac{\eta Z_e^2}{r_e} \quad (8)$$

where Z_e and r_e stand for the effective charge and electrostatic radius of the subscripted species, respectively, Z designates the formal charge of the species, 0.5387 corresponds to the absolute electrostatic Born parameter for the hydrogen ion.

$$\eta = \frac{N^o e^2}{2} = 6.94657 \times 10^5 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}} \text{ J mole}^{-1} \quad (8)$$

where N^o refers to Avogrado's number ($6.02252 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}$) and e denotes the electronic charge ($4.80298 \times 10^{-10} \text{ esu}$). for ionic species, Z_e corresponds to the formal charge on the ion, but for polar neutral species, Z_e is commonly much less than unity. The effective electrostatic radii of simple anions are equivalent to their crystallographic counterparts, but those of cations are given by

$$r_e = r_x + 0.94Z \quad (9)$$

where r_x stands for the crystallographic radius of the ion.

The Franck Evans model for ion solvation, together with the experimental data cited earlier in this paper, indicates that the temperature dependence of the conventional standard partial molal heat capacity of the aqueous species at 1 bar can be represented by (Helgeson et al, 1981):

capacidad calorífica parcial molar estandard convencional de las especies acuosas a un bar puede ser representada por (Helgeson et al, 1981)

$$\bar{C}_p = c_1 + \frac{c_2 T}{T - \theta} + \omega T X_{p_r} \quad (10)$$

donde p_r es la presión de referencia de un bar, c_1 y c_2 designan los coeficientes independientes de presión y temperatura análogos a a_1 y a_3 , y

$$X_{p_r} = \frac{1}{\epsilon^\circ p_r} \left[\left(\frac{\partial^2 \ln \epsilon_o}{\partial T^2} \right)_{p_r} - \left(\frac{\partial \ln \epsilon_o}{\partial T} \right)_{p_r}^2 \right] \quad (11)$$

Las ecuaciones (1) y (10), y la identidad

$$\left(\frac{\partial \bar{C}_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 \bar{V}}{\partial T^2} \right)_p \quad (12)$$

llevan a la siguiente ecuación general para C_p° como una función de la presión y temperatura

$$c_p = c_1 + \frac{c_2 T}{T - \theta} - \frac{\theta T (2a_3(p - p_r) + a_4(p^2 - p_r^2))}{(T - \theta)^3} + \omega T X_{p,T} \quad (13)$$

donde $X_{p,T}$ está dado por la ecuación (11) para T , P en lugar de p_r , T .

Los coeficientes para las especies consideradas por Helgeson et al están incluidos en la Tabla A1, junto con los parámetros termodinámicos estandard a 25°C.

$$\bar{C}_p = c_1 + \frac{c_2 T}{T - \theta} + \omega T X_{p_r} \quad (10)$$

where p_r stands for a reference pressure of 1 bar, c_1 and c_2 designate pressure/temperature-independent coefficients analogous to a_1 and a_3 above, and

$$X_{p_r} = \frac{1}{\epsilon^o p_r} \left[\left(\frac{\partial^2 \ln \epsilon_o}{\partial T^2} \right)_{p_r} - \left(\frac{\partial \ln \epsilon_o}{\partial T} \right)_{p_r}^2 \right] \quad (11)$$

Equations (1), (10), and the identity

$$\left(\frac{\partial \bar{C}_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 \bar{V}}{\partial T^2} \right)_p \quad (12)$$

lead to the following general equation for C_p^o as a function of pressure and temperature:

$$C_p = c_1 + \frac{c_2 T}{T - \theta} - \frac{\theta T (2a_3(p - p_r) + a_4(p^2 - p_r^2))}{(T - \theta)^3} + \omega T X_{p,T} \quad (13)$$

where $X_{p,T}$ is given by a statement of eq. (11) for p, T , rather than p_r, T .

The coefficients for the species considered by Helgeson et al are listed in Table A1, along with standard thermodynamic parameters at 25°C.

TABLA A1

Resumen de los parámetros de funciones de las capacidades caloríficas y volumen convencional standard a 25°C recopilados por Helgeson, Kirkham y Flowers (9).

* Las unidades son las siguientes: ΔG_f° , ΔH_f° y W están en J mol^{-1} , S° , C_p° , C_1 y C_2 están en $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, a_1 , a_3 están en $\text{J bar}^{-1}\text{mol}^{-1}$, a_2 y a_4 están en $\text{J bar}^{-2}\text{mol}^{-1}$, θ está en K^{-1} .

Las fuentes de datos están citadas en Ref. 9.

TABLA A1

Summary of the Conventional Standard Heat Capacity and Volume Function Parameters at 25°C Compiled by Helgeson, Kirkham and Flowers (9).

* Units are as follows: ΔG_f° , ΔH_f° and W are in J mol^{-1} ; S° , C_p° , C_1 and C_2 are in $\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$; a_1 and a_3 are in $\text{J bar}^{-1}\text{mol}^{-1}$, a_2 and a_4 are in $\text{J bar}^{-2}\text{mol}^{-1}$; θ is in K^{-1} .

Sources of data are cited in Ref. 9.

Species	ΔG_f°	ΔH_f°	S°	C_p°	V°	C_1	C_2	A_1	$A_2 \times 10^5$	$A_3 \times 10^2$	$A_4 \times 10^5$	θ	$\omega \times 10^{-5}$
H ⁺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Li ⁺	-292650	-278450	11	60.2	-1.2	114.215	-5.1639	.02	15.1	-.18	.933	253.94	2.034
Na ⁺	-262010	-24030	58.6	41.8	-1.3	149.433	-26.299	.8008	-20.021	-23.548	15.297	215.17	1.383
K ⁺	-202740	-252170	101	13	8.7	77.2709	-12.244	1.300	3.118	-8.1421	6.0684	234.19	.8063
Ca ⁺	-291700	-258040	133	-23	21.2	125.358	-39.272	2.80	-18.5	-17.933	11.74	217.04	.408
Mg ⁺	-79458	-133260	111	69.9	17.8	142.4	-16.0	2.32	-25.4	-12.08	8.176	225.29	.7494
Ag ⁺	77094	105750	73.2	26	-0.7	83.97	-5.52	.08	31	-.1.3	1.6	264.9	.9037
Cu ⁺	49999	71680	41	48.1	-10.5	113.6	-4.69	-.92	36	-.42	1.1	271.4	1.402
Au ⁺	163180	201560	111	.8	13.0	67.03	-10.4	1.7	13	-6.28	4.69	245.6	.7531
Mg ⁺⁺	-454800	-466780	-138	-18	-21.3	163.284	-11.157	-1.745	58.9429	.026	.295	270.56	6.4316
Ca ⁺⁺	-552937	-543100	-56.5	-28	-18.5	150.1	-13.8	-1.495	47.7118	-.5238	.7397	266.14	5.1739
Sr ⁺⁺	-559443	-545836	-33	-36	-17.8	142.2	-13.0	-1.442	54.7104	-.5620	.378	268.97	4.7543
Ba ⁺⁺	-560740	-537652	9.6	-46.9	-12.5	143.183	-26.957	-.464	43.47	-9.569	6.648	245.02	4.122
Pb ⁺⁺	-24020	920	18	40	-15.6	231.5	-15.2	-1.2	33	-.84	1.3	267.8	4.5137
Zn ⁺⁺	-187820	-153390	-110	-25	-21.8	181.1	-15.9	-1.7	31	-1.3	1.6	266.2	6.0978
Cu ⁺⁺	55484	65689	-97.1	-24	-27.8	166.2	-18.2	-2.2	23	-2.9	2.6	257.0	6.1793
Hg ⁺⁺	164650	170160	-36	10	-19.5	208.4	-15.5	-1.5	32	-1.0	1.5	267.9	4.8166
Fe ⁺⁺	-78868	-89128	-138	-45.6	-24.9	147.8	-17.0	-2.0	27	-2.1	2.1	260.8	6.0978
Mn ⁺⁺	-228010	-220600	-73.6	-13	-18.1	190.7	-14.9	-1.4	35	-.63	1.2	267.5	5.8601
Fe ⁺⁺⁺	-4602	-48539	-316	21	-43.8	276.2	-37.2	-3.05	-8.8	-16	10.9	223.9	11.307
Al ⁺⁺⁺	-489398	-531401	-308	16	-42.4	273.1	-33.0	-2.94	-4	-13	9.08	229.6	12.013
Au ⁺⁺⁺	433460	413850	-214	-51.0	-41.3	187.2	-32.9	-2.95	-4	-13	5.08	229.6	10.045
F ⁻	-281680	-335350	-13	-118	-1.1	3.688	-4.4145	.344	4.6794	-.0916	.131	272.42	7.4768
Cl ⁻	-131290	-167080	56.9	-126	17.9	-20.244	-8.5395	2.410	-29.116	-4.4760	4.3367	246.02	6.0919
Br ⁻	-104040	-121580	82.8	-131	24.9	26.845	-31.439	3.741	-70.1356	-27.783	17.949	206.75	5.7982
I ⁻	-51932	-56898	107	-121	36.3	5.7183	-28.517	5.841	-120.0	-70.555	43.760	186.51	5.4116
OH ⁻	-157340	-230020	-11	-138	-7.7	103.432	-25.972	.215	-.416	-8.3031	4.5321	253.52	7.2157
HS ⁻	12650	-17658	62.8	-128	20.2	-10.3	-9.50	2.72	-29.2	-5.402	4.11	252.19	5.9036
BO ₃ ⁻	-111340	-207230	147	-80.3	29.0	160.0	-74.14	5.2041	-134.140	-76.4643	44.4935	185.29	4.7258
HCO ₃ ⁻	-586940	-689933	98.3	-69.0	24.2	64.43	-12.6	3.300	-37.332	-11.208	6.0040	236.87	5.5618
SO ₄ ²⁻	-744547	-909602	19	-287	14.1	5.6141	-19.640	2.437	18.651	-2.720	2.981	263.03	13.329
MeCl ⁰	-388020	-417870	62.8	183	13.5	266.232	-4.18	19.572	1118.374	-197.078	-1018.808	265.25	4.7618
SiO ₂ (aq)	-833411	-881678	61.9	-105	13.6	202.995	-66.0616	.0895	20.644	28.560	1.246	233.00	.54015