

CNEA - NT 2/87
IN. QR. C 29

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

**ESTUDIO DE LA SOLUBILIDAD DE GASES
NO POLARES EN H₂O Y EN D₂O
A ALTA TEMPERATURA**

Autora: María Laura JAPAS

Dirección: Roberto FERNANDEZ PRINI

Buenos Aires

1988

Este trabajo ha sido presentado en el Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires para optar al título de Doctor en Química.

Deseo expresar mi sincero agradecimiento a todos aquéllos que de alguna manera han contribuido a la realización de este trabajo.

Al Dr. Roberto Fernández Prini, por sus enseñanzas, su constante aliento y entusiasmo, su disposición permanente para la discusión y el diálogo.

A la Comisión Nacional de Energía Atómica y en particular al Departamento Química de Reactores, por haberme permitido la concreción de este trabajo.

A la Dra. Rosa Crovetto por transmitirme sus conocimientos en el área de la Fisicoquímica experimental.

A mis compañeros de trabajo, en particular a los licenciados Jorge Alvarez, Daniel Laría, Eliseo Rozenwasser y Nélida Gentili, por el aliento, el apoyo y las innumerables discusiones mantenidas.

A los señores Enrique Posada, Norberto Gutiérrez e I. Petragalli, por el apoyo brindado en la construcción y funcionamiento del equipo de alta presión.

A las señoras Susana Steiner, Hilda Gancedo y Adelaida Cáceres por la ayuda en la impresión y compaginación de este trabajo.

Al personal de los Talleres Especializados, de Vidrio y de Proyectos Mecánicos por haber respondido a las necesidades surgidas del trabajo experimental.

INDICE

1 INTRODUCCION.....	1
1.1.1 Propiedades del agua líquida.....	2
1.1.2 Interpretación modelística de las propiedades del agua líquida.....	9
1.2.1 Propiedades de las soluciones acuosas.....	18
1.2.2 Interpretación de las propiedades de las soluciones acuosas..	22
1.2.3 Efecto de solutos sobre la estructura del agua y propiedades termodinámicas.....	27
1.2.4 Interacción hidrofóbica.....	32
2 DETERMINACION EXPERIMENTAL.....	36
2.1 Introducción.....	36
2.2 Métodos experimentales.....	39
2.2.1 Consideraciones generales.....	39
2.2.2 Método analítico.....	42
a) Descripción.....	42
b) Procedimiento experimental.....	44
c) Evaluación de la precisión experimental.....	51
2.2.3 Método sintético.....	52
a) Descripción.....	53
b) Procedimiento experimental.....	59
c) Evaluación de la precisión experimental.....	68

3 TRATAMIENTO DE DATOS.....	69
3.1 Termodinámica del equilibrio líquido-vapor en sistemas binarios.....	70
3.2 Desviaciones de la idealidad en la fase gaseosa.....	75
3.3 Procedimiento para el cálculo completo de la termodinámica del equilibrio líquido-vapor en mezclas de gas y agua.....	82
3.4 Cálculo de B_{12} para sistemas agua-gas.....	87
3.5 Desviaciones de la idealidad en la fase líquida.....	92
3.5.1 Efecto de la presión en la fugacidad del soluto en la fase líquida.....	93
3.5.2 Efecto de la concentración del soluto en la fase líquida en su coeficiente de actividad.....	96
4 RESULTADOS.....	101
4.1 Resultados obtenidos con el método analítico.....	101
4.2 Resultados obtenidos por el método sintético para el sistema etano-agua.....	109
4.3 Dependencia de k_H^∞ con la temperatura.....	116
4.4 Determinación de otras cantidades termodinámicas de disolución.....	126
5 TRATAMIENTO MECANICO-ESTADISTICO.....	133
5.1 Teorías aplicables al estado líquido.....	133
5.2 Teorías perturbacionales.....	139
5.2.1 Introducción.....	139

5.2.2 Elección del potencial de referencia.....	145
5.3 Aplicación de teorías perturbacionales al cálculo de la solubilidad de gases no polares en H_2O y D_2O	153
5.4 Procedimiento detallado de cálculo.....	158
5.4.1 Término de referencia (cavidad).....	158
a) Tratamiento de Percus-Yevick.....	158
b) Tratamiento de Pratt y Chandler.....	160
c) Comparación de ambas teorías.....	162
5.4.2 Término perturbacional (atractivo).....	167
5.5 Elección de parámetros de interacción y método de cálculo.....	169
5.6 Cálculo de otras propiedades termodinámicas.....	171
5.6.1 Capacidad calorífica de disolución a presión constante.....	171
5.6.2 Volumen parcial molar del soluto a dilución infinita.....	174
6 DISCUSION.....	176
6.1 Predicción de algunas propiedades termodinámicas.....	179
6.1.1 Transferencia del soluto de agua liviana a agua pesada.....	179
6.1.2 Efecto hidrofóbico.....	187
6.1.3 Capacidad calorífica de disolución a presión constante.....	195
6.1.4 Volumen parcial molar del soluto a dilución infinita.....	199
7 CONCLUSIONES.....	202
BIBLIOGRAFIA.....	206
APENDICE.....	215

Capítulo 1

INTRODUCCION

El interés por el estudio de las propiedades de las soluciones acuosas de gases no polares se evidencia en la cantidad de estudios experimentales (realizados en su casi totalidad en la zona de temperatura ambiente) y refleja la necesidad de comprender las particulares propiedades del agua líquida a través de la influencia que las mismas tienen en las características de las soluciones acuosas. Históricamente, fueron las soluciones de gases inertes en agua las que sirvieron para enfatizar las diferencias con los solventes no acuosos [Frank y Evans (1945)]. En los últimos años (1960-1975) la termodinámica de las soluciones acuosas adquirió un interés sin precedentes en disciplinas como la fisicoquímica orgánica y la química biológica, debido a la importancia de los efectos del agua como solvente en procesos como, por ejemplo, la determinación de mecanismos y velocidades de reacción [Engberts (1979)] y en la naturaleza de las propiedades estructurales de proteínas y otras moléculas de interés biológico [Kauzmann (1959), Franks (1977)].

1.1.1 Propiedades del agua líquida

Al ser comparada con muchos otros líquidos constituidos ya sea por moléculas no polares, ya por moléculas con dipolos y aún por moléculas que pueden formar una sola unión hidrógeno (por ejemplo, los alcoholes), el agua (tanto la variedad isotópica liviana como la constituida por deuterio, o agua pesada) presenta ciertas conocidas anomalías (Eisenberg y Kauzmann, 1969):

-a la temperatura de fusión normal, la densidad del líquido es mayor que la del sólido (fig. 1).

-a partir de la temperatura de fusión, la densidad del líquido aumenta con la temperatura hasta alcanzar un valor máximo a 277,13 K para H_2O y a 284,34 K para D_2O , para una presión constante de 0,1 MPa (fig. 1).

-la compresibilidad isotérmica, $\kappa_T = -V^{-1}(\partial V / \partial P)_T$, presenta un mínimo en función de la temperatura, localizado a 319 K y 323 K para H_2O y D_2O respectivamente a 0,1 MPa (fig. 2a).

-la capacidad calorífica molar a presión constante, C_p , toma valores excepcionalmente altos [75,34 kJ/(mol K) para H_2O y 84,2 kJ/(mol K) para D_2O , ambos a 293,15 K] (fig. 2b).

Además de estas particularidades en las propiedades termodinámicas, las propiedades de transporte muestran también características anómalas [Kell (1972)]:

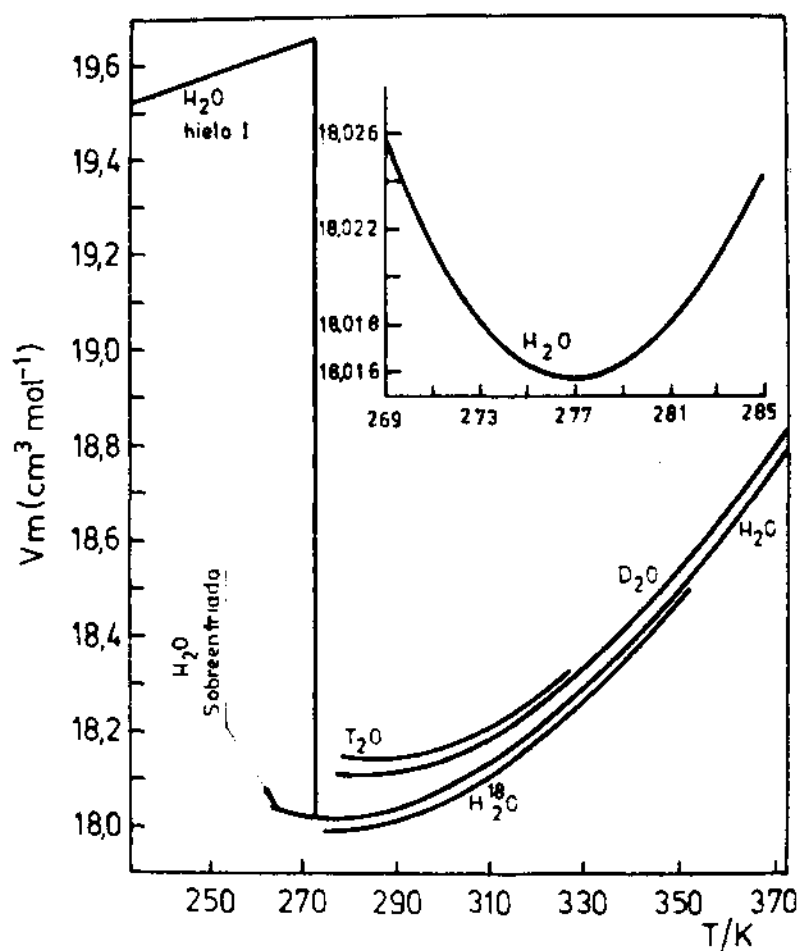


Figura 1

Volumen molar del $\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ (hielo I) y de 4 variedades isotópicas del agua líquida, en función de la temperatura a presión constante (0,1 MPa). En el ángulo superior derecho se representa, ampliada, la región entre 269 y 285 K (incluyendo H_2O líquida sobreenfriada).

Referencia: Eisenberg y Kauzmann (1969).

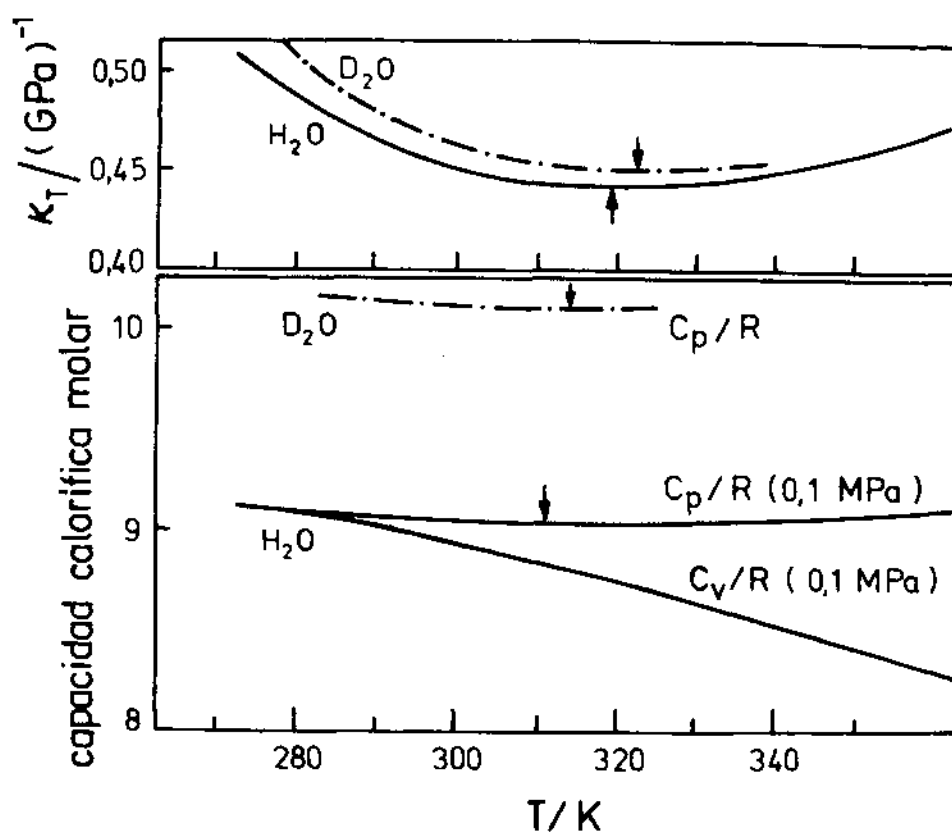


Figura 2

- a. Compresibilidad isotérmica del H_2O y D_2O en función de la temperatura ($P = 0,1 \text{ MPa}$).
- b. Capacidad calorífica molar a presión constante (C_p) del H_2O y D_2O , y a volumen constante (C_v) del H_2O en función de la temperatura ($P = 0,1 \text{ MPa}$).

Las flechas indican la temperatura a las que las diferentes propiedades toman un valor extremo.

Referencia: Kell (1972).

-para temperaturas inferiores a 300 K la viscosidad disminuye al aumentar la presión hasta un mínimo a partir del cual comienza a aumentar (fig. 3), por lo que el agua a bajas presión y temperatura tiene un volumen de activación negativo para el fenómeno de transporte de momento [Bett y Cappi (1965)].

-como reflejo del comportamiento que presenta la viscosidad, el coeficiente de autodifusión aumenta con la presión, también a bajas temperaturas, alcanzando un valor máximo [McCall et al. (1959)].

-la conductividad térmica, que tiene valores unas 4 veces mayores que para líquidos normales, aumenta con la temperatura, a presión constante, hasta pasar por un máximo alrededor de 400 K en el caso de H_2O y 370 K en D_2O (fig. 4) [Powell (1958)].

Algunas de estas anomalías disminuyen de magnitud o desaparecen si se aumenta la temperatura (como se observa en las figuras 1, 2, 3 y 4), por lo que se dice que el agua en esas condiciones se comporta más normalmente.

Estas anomalías se atribuyen a la capacidad de la molécula de agua de formar uniones hidrógeno (UH) con 4 moléculas vecinas constituyendo así una estructura tetraédrica abierta, que recuerda a la del hielo. Este argumento, postulado por Bernal y Fowler (1933) en base a la estructura del agua líquida obtenida por difracción de rayos X y a los datos de densidad y considerando la estructura del hielo I (fig. 5), explica que las propiedades del agua sean más parecidas a las de otros líquidos a temperatura y presión elevadas,

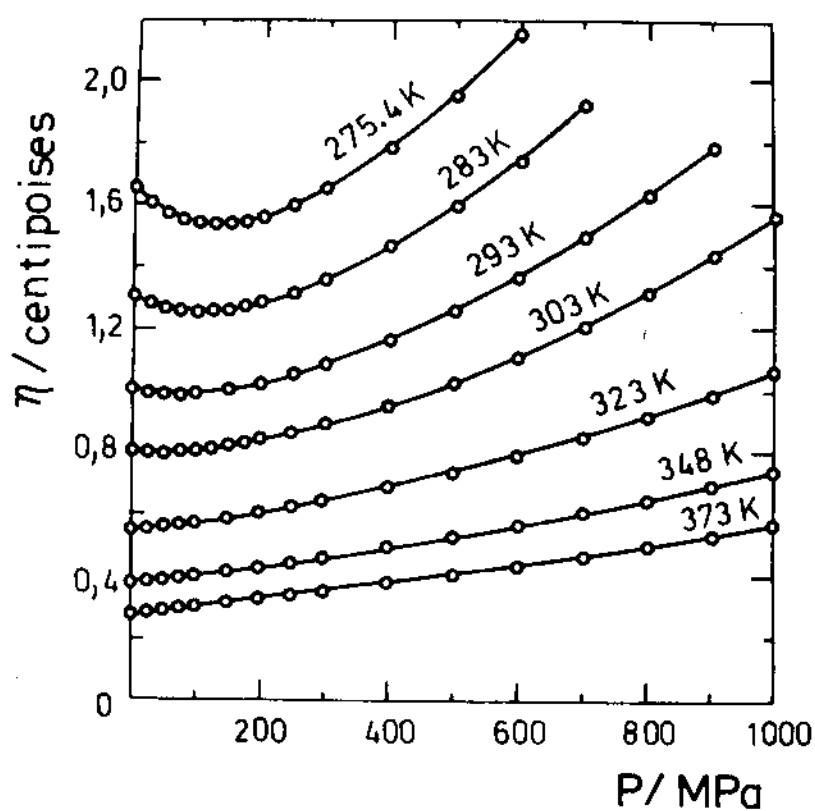


Figura 3

Viscosidad del H_2O líquida en función de la presión a diferentes temperaturas. Los datos [Bett y Cappi (1965)] indican que a partir de 310,7 K $(\partial\eta/\partial P)_T > 0$ para todo valor de P .

Referencia: Kell (1972).

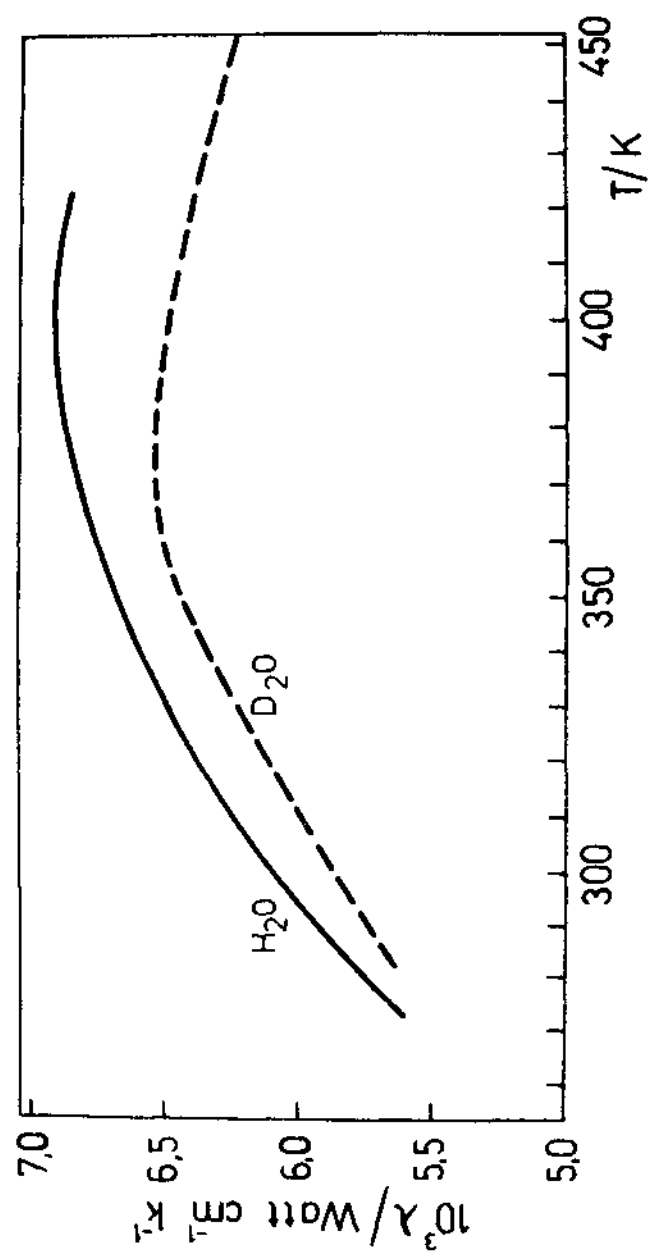


Figura 4

Conductividad térmica del H_2O y D_2O en función de la temperatura. [Referencia: Kell (1972)]

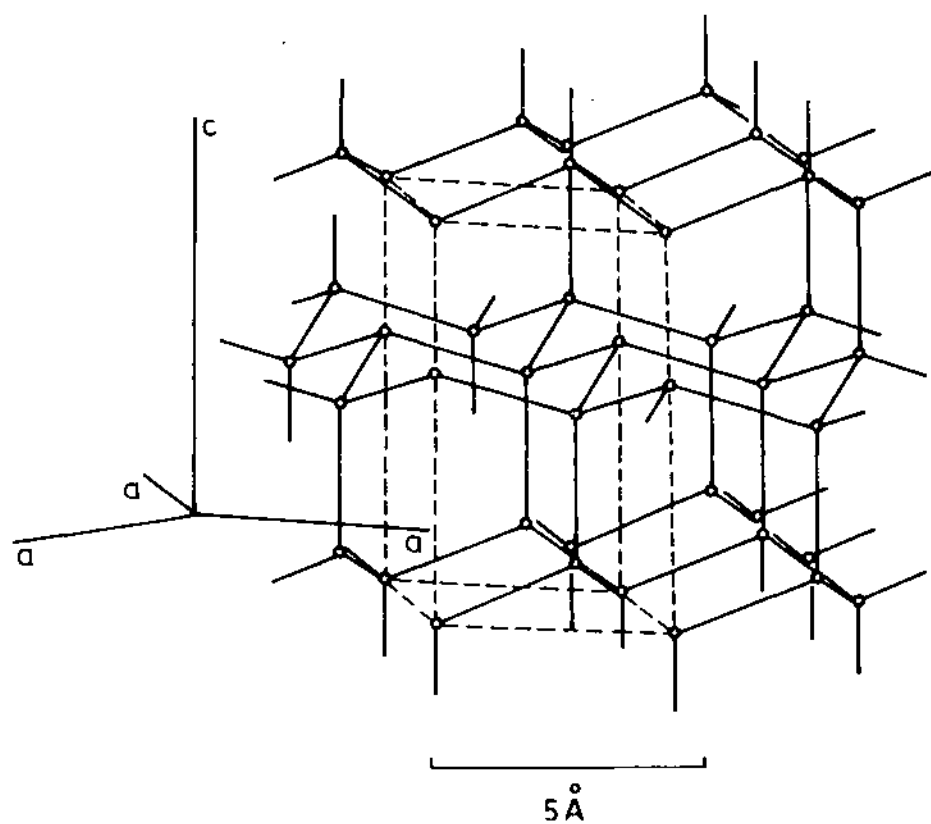


Figura 5

Distribución espacial de los átomos de oxígeno de las moléculas de agua en el hielo I. La celda unidad, representada por las líneas punteadas, contiene 4 moléculas.

Referencia: Eisenberg y Kauzmann (1969).

dado que ello sería una consecuencia de la menor probabilidad de formar esa estructura ordenada y abierta.

En base a los conocimientos de la estructura del hielo y considerando las diferencias que existen entre este sólido y un fluido como el agua, fueron postulados diferentes modelos para la estructura del agua líquida que intentaron dar una interpretación a las propiedades anómalas de la misma.

1.1.2 Interpretación modelística de las propiedades del agua líquida

a) Modelo de mezclas: Surge, históricamente, de una sugerencia de Roentgen (1892) de considerar que en la fusión del agua sólida, parte del hielo es convertido en un fluido en el cual el resto del "hielo" permanece "disuelto"; es decir, el líquido producido por fusión del hielo es a su vez una disolución de "hielo" en agua. En su evolución última [Eucken (1946), Frank y Evans (1945), Némethy y Scheraga (1962a)] este modelo imagina al fluido acuoso en cada instante como una mezcla de un cierto número pequeño de especies distinguibles. Estas especies podrían ser, por ejemplo, moléculas que forman agregados (tipo hielo) y moléculas monoméricas (sin UH, empaquetamiento máximo); o, distinguiendo las especies aún más, moléculas involucradas en 0, 1, 2, 3 y 4 UH. Como ejemplo del primer caso están los cálculos de Wada (1961), quien, usando el volumen molar del líquido a 273,15 K como dato para ajustar parámetros, calculó que la fracción molar de la especie ordenada (tipo hielo) a 273,15 K es igual a 0,42, atribu-

yendo una diferencia de energía entre las dos especies postuladas de 10,5 kJ/mol (la especie ordenada es la que tiene menor energía) y una diferencia entre los volúmenes molares de 2,8 cm³/mol.

Némethy y Scheraga (1962a) representaron las propiedades termodinámicas con un modelo de agua con 5 niveles energéticos posibles (correspondientes a 0, 1, 2, 3 y 4 UH). Ajustando parámetros energéticos para las distintas especies y con la suposición de que los volúmenes molares de las especies di-, tri- y tetracoordinadas eran iguales, calcularon una fracción molar total de las especies policoordinadas de 0,54. La diferencia de energía entre la especie tetracoordinada y la no coordinada resultó igual a 10,9 kJ/mol y la diferencia de volumen de 3,6 cm³/mol.

b) Modelos intersticiales: En cierto sentido, podrían considerarse como un clase especial de modelos de mezclas en los que las moléculas que no forman UH ocupan lugares intersticiales dentro de la estructura abierta de la red* conformada por las moléculas enlazadas

* Cuando se habla de red en agua líquida no se desea implicar la permanencia en el tiempo de una estructura fija o la rigidez equivalente de un sólido cristalino, sino una configuración instantánea con fuertes correlaciones intermoleculares. Esta configuración cambia continuamente si bien, en promedio, representa al fluido visto desde una molécula de agua la que, también en promedio, conserva la coordinación tetraédrica característica.

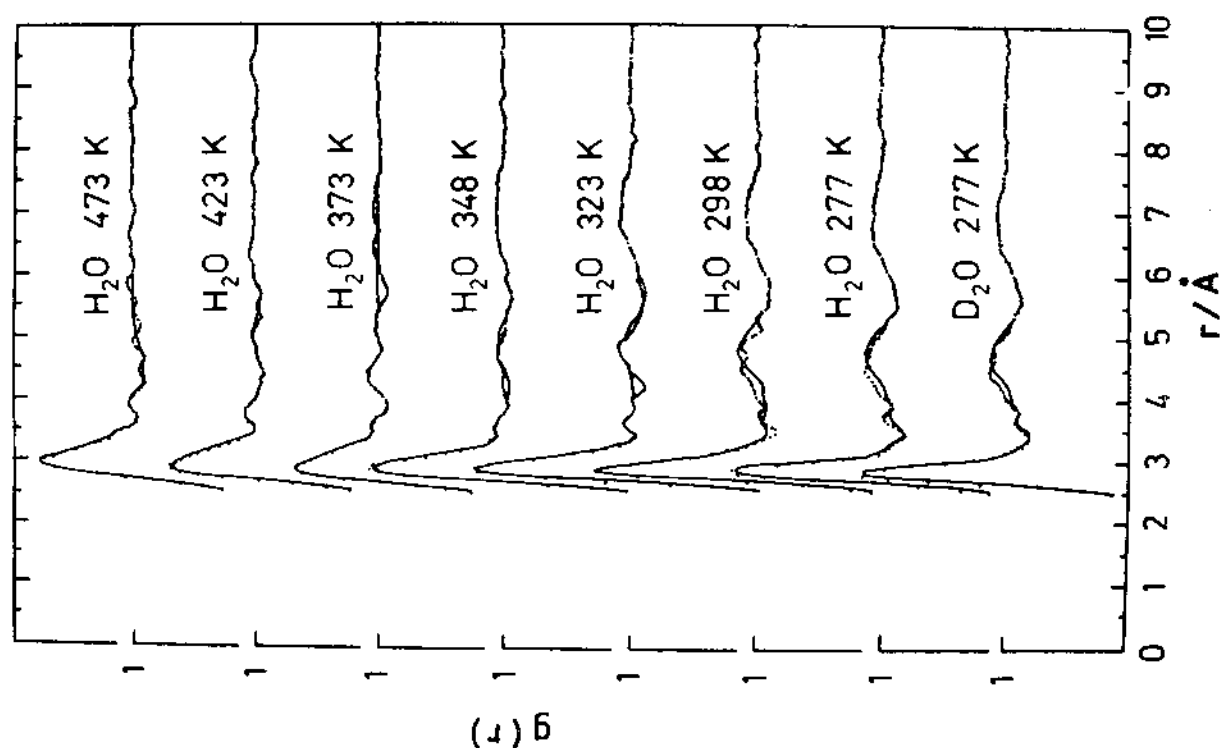
por UH. Samoilov (1965) interpretó con este modelo las funciones de distribución radial del agua líquida (que evalúan la probabilidad de encontrar una molécula de agua en función de la distancia que la separa de una molécula de agua central arbitraria) obtenidas experimentalmente por rayos X, pudiendo explicar que el número aparente de primeros vecinos fuese mayor que 4. Danford y Levy (1962) y Narten et al. (1967) calcularon con otro modelo intersticial la función de distribución radial a varias temperaturas (entre 277 y 473 K), obteniendo resultados que se comparan satisfactoriamente con los datos experimentales como se ilustra en la figura 6. Los autores calcularon que a 277 K un 45% de los intersticios o cavidades naturales en la estructura abierta de la red de agua estaban ocupados por moléculas libres mientras que a 473 K este porcentaje se elevaba al 57%. La fracción de moléculas coordinadas a 277 K resultaba ser de 0,82.

c) Modelo continuo (deformación del ángulo de enlace hidrógeno): Pople (1951) buscó la explicación a las propiedades anómalas del agua líquida postulando la deformación de las UH. Ello implica considerar la posibilidad de que, en la UH entre dos moléculas de agua, la dirección del enlace O-H de una de las moléculas o, lo que es equivalente, del orbital con el par de electrones no compartidos de la otra, no sea necesariamente colineal con el segmento de unión entre los dos átomos de oxígeno (fig. 7) aunque ésta sea la configuración más favorable energéticamente. La existencia de UH distorsionadas está confirmada en algunas variedades polimórficas de hielo

Figura 6

Función de distribución radial $g(r)$ para el H_2O líquida a varias temperaturas y para D_2O líquida a 277 K. Para cada temperatura, la ordenada correspondiente está desplazada en una unidad de la ordenada de la temperatura anterior. Los puntos simbolizan los datos experimentales [Narten et al. (1967)] mientras que las líneas continuas los resultados obtenidos con un modelo intersticial [Danford y Levy (1962), Narten et al. (1967)]. Para los datos experimentales por debajo de 373 K, la presión fue 0,1 MPa en todos los casos. Los datos a las temperaturas superiores a 373 K fueron determinados a la presión de vapor correspondiente.

Referencia: Narten et al. (1967).



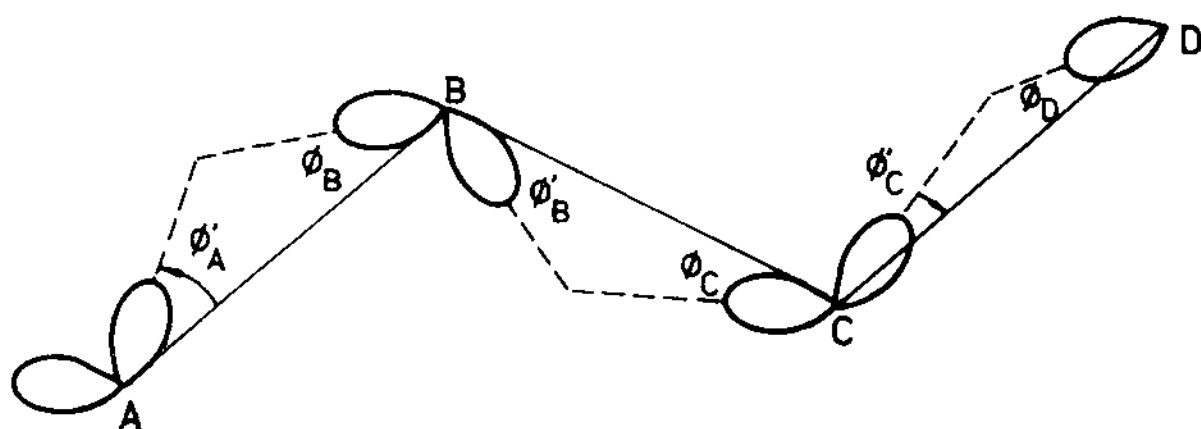


Figura 7

Distorsión de las uniones hidrógeno en agua líquida. Cada lóbulo representa tanto una unión O-H como un orbital con electrones sin compartir. El ángulo ϕ mide la distorsión de la uniones hidrógeno.

Referencia: Eisenberg y Kauzmann (1969).

(hielo II, III, V y VI) [Eisenberg y Kauzmann (1969)]. Bernal (1964) modificó el modelo tomando la idea de la deformación de los ángulos de enlace hidrógeno y proponiendo arreglos anulares entre moléculas vecinas. El hecho de considerar que en la unión hidrógeno el ángulo $O-H \cdots O$ pueda ser distinto de π radianes, como lo es en el hielo I, permitió explicar tanto propiedades termodinámicas como interpretar la función de distribución radial experimental. Pople estimó el valor promedio del ángulo ϕ (fig. 7), formado por la unión $O-H$ (o por el orbital con electrones no compartidos) y el segmento $O-O$, en 26° y 30° para 273 y 373 K respectivamente.

El alto valor de capacidad calorífica molar del agua (cf. fig. 2b) señala la existencia de una fuerte dependencia de las interacciones entre moléculas con la temperatura, es decir una apreciable modificación de la estructura del líquido (esta contribución al C_v fue denominada configuracional por Kauzmann y Eisenberg). En términos estadísticos, la alta capacidad calorífica a volumen constante del agua es una manifestación de grandes fluctuaciones de energía presentes en el líquido a temperatura ambiente ($kT^2 C_v = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$; donde $\langle \rangle$ indica el promedio de la función correspondiente sobre todas las configuraciones posibles del sistema), por lo que el agua líquida es muy susceptible a las variaciones de temperatura.

La correlación orientacional entre moléculas de agua vecinas disminuye con el aumento de la temperatura reduciendo así la contribución de la estructura a las propiedades del agua líquida. Sin embar-

go, estudios dieléctricos [Franck y Deul (1978)] y de espectroscopía infrarroja [Franck y Roth (1967)] indican que aún a 573 K existe una fuerte correlación orientacional entre moléculas vecinas, pudiéndose observar todavía la influencia de las UH. Las propiedades dieléctricas de los fluidos polares están íntimamente relacionadas con la correlación entre dipolos de moléculas vecinas a través de la ecuación de Kirkwood (1939):

$$(\epsilon_0 - 1)(2\epsilon_0 + 1)/3\epsilon_0 = (4\pi N/V) [\alpha + \mu^2 g_K / (3kT)] \quad (1.1)$$

donde ϵ_0 es la constante dieléctrica estática del fluido, α es la polarizabilidad (supuesta isotrópica), μ^2 es el momento dipolar cuadrático medio en el fluido y g_K es la función de correlación de Kirkwood definida por la correlación entre moléculas vecinas con dipolos μ_1 y μ_2 :

$$g_K = 1 + \{\rho / (8\pi^2)^2\} \int_0^\infty \hat{\mu}_1 \cdot \hat{\mu}_2 g(r) d\Omega_1 d\Omega_2 dr_{12} \quad (1.2)$$

(donde $\hat{\mu}_1 \cdot \hat{\mu}_2 = \cos\theta_{12}$) cuyo valor refleja el promedio del coseno del ángulo formado por las direcciones de los dipolos permanentes de dos moléculas vecinas. En la ecuación (1.2), $g(r)$ [ilustrada para distintas temperaturas en la figura 6] representa la función de correlación radial entre moléculas de agua, mientras que Ω_1 y Ω_2 son los ángulos de Euler que definen las orientaciones de las dos moléculas y r_{12} es el vector determinado por las posiciones relativas de las mismas. Un

valor unitario de g_K indica que no existe orientación preferencial entre dipolos vecinos. Las medidas de constante dieléctrica indican para el agua líquida que este factor vale 2,8 a 273 K y 2,1 a 573 K, valor que refleja aún una fuerte correlación orientacional (fig. 8).

Los resultados provenientes de los estudios de agua por métodos de simulación con computadora [Rahman y Stillinger (1971)] parecerían descartar la existencia de "especies" diferentes y distinguibles como exigen los modelos de mezclas, al no evidenciarse una distribución energética que indique una clara definición de las mismas. Además, surge de estos estudios la ausencia de características típicas de hielo o de clatratos (ver más adelante en este capítulo) en el agua líquida, si bien puede distinguirse indudablemente una tendencia de las moléculas de agua a orientar a sus primeros vecinos en dirección aproximadamente tetraédrica aunque con una considerable contribución de UH no lineales (distorsionadas). Según los resultados de simulación, tampoco existen evidencias que señalen una diferenciación entre moléculas intersticiales y moléculas participantes de la red, como queda planteado en los modelos intersticiales. Las funciones de correlación O-O, O-H y H-H calculadas por simulación llevan a una representación del agua líquida como una red aleatoria de UH, altamente tensionada, defectuosa y en continuo movimiento, que llena el espacio uniformemente. La tendencia de las tres funciones de correlación a alcanzar el valor unitario a distancias comparativamente pequeñas indica que no existen en el agua

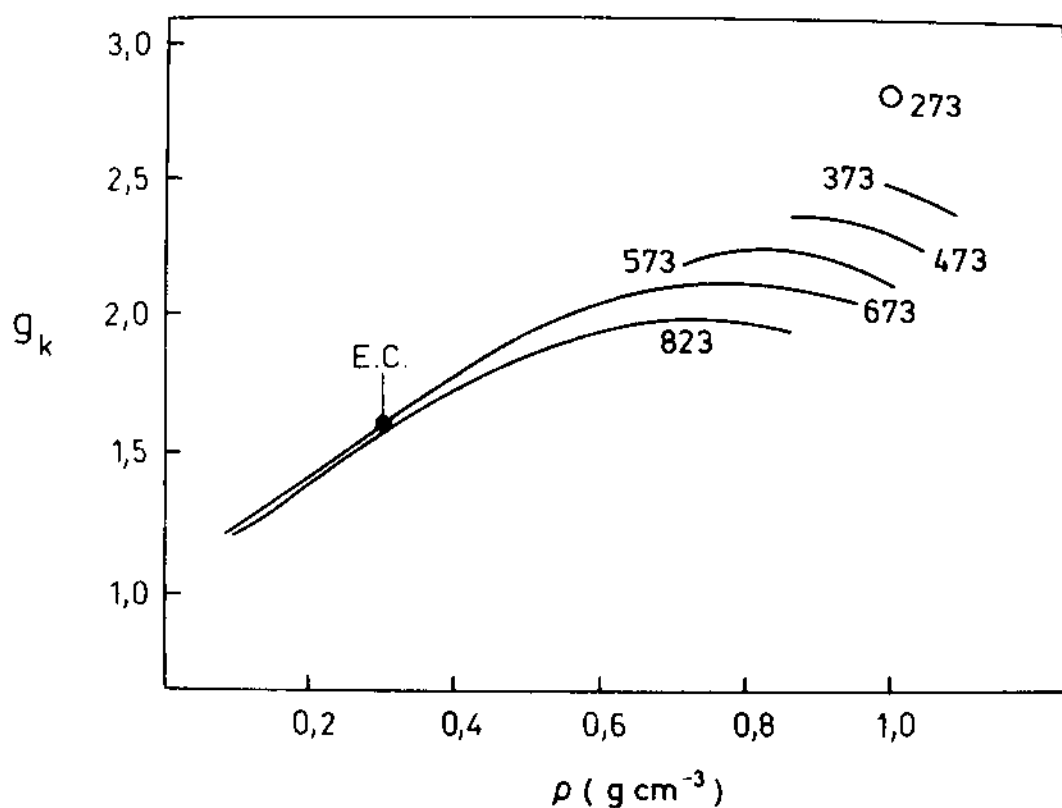


Figura 8

Función de correlación dipolar g_k [definida según la ecuación (1.2)] del H_2O en función de la densidad molar a varias temperaturas. Los valores de g_k fueron calculados a partir de determinaciones de la constante dieléctrica ϵ_0 [ecuación (1.1)].

E.C.: Estado crítico.

Referencia: Franck y Deul (1978).

líquida "icebergs" o agregados de tamaño considerable como fue postulado para explicar las propiedades de este líquido.

1.2.1 Propiedades de las soluciones acuosas

Las propiedades termodinámicas de las soluciones acuosas de gases no polares pequeños a baja temperatura son bien conocidas y han jugado un papel muy importante en la evolución de los modelos del agua líquida y sus soluciones. Existen numerosos trabajos experimentales dedicados a la materia y en especial a determinar las solubilidades de los gases, los que han sido revisados críticamente unos años atrás (Wilhelm et al. (1977)). Menos información se posee en la zona de alta temperatura, en la cual se investigaron las solubilidades de algunos pocos gases [reseñados por Himmelblau y Arends (1959) y más recientemente por Clever y Han (1980)], pero sin obtener de ellos información termodinámica precisa. Sin embargo, esa información resulta indispensable para intentar comprender la diferencia de comportamiento entre las soluciones acuosas y no acuosas y el papel que juega la estructura del solvente en la determinación de las propiedades de las mismas. Por ello, es de sumo interés disponer de datos precisos de solubilidad de gases en un ámbito amplio de temperatura de modo de poder observar cómo responden las propiedades termodinámicas de disolución a las modificaciones continuas en la estruc-

tura del solvente ilustradas en las figuras 1 a 4. Así también será posible cubrir la brecha que existe entre las propiedades del agua y las de los solventes no estructurados a temperatura ambiente.

Las características que presentan las propiedades termodinámicas relacionadas con el proceso de disolución de gases no polares y que se señalan frecuentemente como fundamentales para distinguir a las soluciones acuosas de las no acuosas a temperatura ambiente son (tabla I)*:

- la solubilidad de los gases no polares es aproximadamente un orden de magnitud menor, y por lo tanto el potencial químico de disolución ($\Delta\mu_2^\infty$) es mayor, en agua que en solventes "normales".

- la entalpía parcial molar de disolución (ΔH_2^∞) es negativa a baja temperatura para todos los gases.

- la entropía parcial molar de disolución (ΔS_2^∞) de los gases en agua es mucho más negativa que en soluciones no acuosas.

- la capacidad calorífica parcial molar de disolución a pre-

* La definición de estas propiedades termodinámicas de disolución será detallada más adelante; basta decir por ahora que éstas se refieren a la diferencia entre la propiedad parcial molar del gas en la solución en el estado de dilución infinita pero evaluada para $x_2=1$ (límite Henry) y la del estado de referencia en la fase gaseosa (gas ideal a la presión de referencia).

TABLA I

PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE DISOLUCION DE METANO EN AGUA, BENCENO
Y TETRACLORURO DE CARBONO A 298,15 K

solvente	$\beta\Delta\mu_2^\infty$	$\beta\Delta H_2^\infty$	$\Delta S_2^\infty/k$	$\Delta C_{p2}^\infty/k$	$V_2^\infty/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
H ₂ O	10,72 ^a	-5,31 ^a	-15,9 ^a	32,5 ^a	37 ^b
C ₆ H ₆	6,18 ^c	-0,50 ^c	- 6,7 ^c	5,6 ^c	53 ^d
CCl ₄	5,85 ^c	-1,21 ^c	- 7,1 ^c	4,1 ^c	52 ^d

Referencias:

(a) Wilhelm et al. (1977) (b) Masterton (1954)

(c) Wilhelm y Battino (1973) (d) Horiuti (1931)

sión constante (ΔC_{p2}^{∞}) toma valores positivos altos, mientras que en soluciones de líquidos no polares es cercana a cero.

-el volumen parcial molar (V_2^{∞}) de los gases en solución acuosa toma valores sensiblemente menores que en solución de líquidos "normales".

Si bien estas cuatro propiedades termodinámicas suelen indicarse a menudo como distintivas de las soluciones acuosas, en principio solamente ΔS_2^{∞} y ΔC_{p2}^{∞} podrían ser atribuidas a efectos estructurales del agua. Frecuentemente el alto valor del potencial químico de disolución de los gases en agua se ha interpretado como reflejo de la "fobia" del solvente por el soluto, originada en el alto grado de estructura del primero. De ser así, el aumento de $\Delta \mu_2^{\infty}$ con la temperatura observado experimentalmente para la mayoría de los gases no polares en agua a temperatura ambiente llevará a inferir que la interacción hidrofóbica* es cada vez mayor a pesar de disminuir la correlación orientacional entre moléculas de agua. En cuanto a los valores negativos de ΔH_2^{∞} , existen diversos sistemas no acuosos que presentan esta característica. La tabla I registra este hecho, ya que los valores de la entalpía parcial molar de disolución de metano tanto en tetracloruro de carbono como en benceno son negativos. Como

*para la definición del término, ver más adelante en este capítulo o, por ejemplo, Ben-Naim (1980).

la creación de cavidades:

$$\Delta S_c = (\alpha_p / \kappa_T) \Delta V \quad (1.5)$$

$$\Delta U_c = T(\alpha_p / \kappa_T) \Delta V \quad (1.6)$$

donde ΔV es la variación de volumen en el proceso de disolución. En la deducción de la expresión de ΔU_c se supuso además el valor de P despreciable frente al término que incluye la variación de entropía con el volumen. Resulta obvio de la ecuación (1.5) que, en el tratamiento de Eley, todo el efecto entrópico de la creación de la cavidad es atribuido a un aumento de volumen, lo que no es correcto.

Debido a que α_p es negativo para el agua en el intervalo entre 273,15 y 277,13 K, cero a esta última temperatura, a partir de la cual adquiere valores positivos que varían fuertemente con la temperatura (fig. 1), Eley concluyó que la contribución del ΔU_c en el ΔU total del proceso es pequeña a baja temperatura, por lo que ésta última resultaría determinada prácticamente por el término atractivo. Así se explicarían los valores negativos de ΔH_2^∞ encontrados para soluciones acuosas a baja temperatura. A medida que la temperatura aumenta, lo haría simultáneamente la contribución del término de cavidad, llegando a superar el valor absoluto del término atractivo. La fuerte variación con la temperatura de ΔU_c determinaría que el ΔC_{p2}^∞ para los sistemas acuosos sea grande, tal como se encuentra experimentalmente.

El tratamiento de Eley se basa en dividir el proceso de disolución en dos etapas y destacar la importancia de las propiedades del agua líquida en fijar los valores de las propiedades termodinámicas de disolución de gases no polares. Estas ideas resultan muy valiosas, pero las expresiones termodinámicas propuestas para utilizar este tratamiento no son correctas conduciendo a contradicciones con los valores experimentales. Por ejemplo, este tratamiento predice un valor de ΔS_c igual a cero para la temperatura de máxima densidad del agua (277,13 K) donde $\alpha_p = 0$. Por otro lado el término atractivo del potencial químico del soluto está fundamentalmente determinado por el promedio del potencial de interacción entre las moléculas de solvente y el soluto sobre todas las configuraciones posibles del sistema (ver sección 5.4.2). Considerando siempre que a 277,13 K $\alpha_p = 0$ y por ello la densidad de partículas de agua alrededor del soluto no se ve modificada apreciablemente por efecto de la temperatura, cabría esperar que en esas condiciones la dependencia del potencial químico atractivo con la temperatura fuese pequeña y por ello también el valor absoluto de ΔS_a . Por ende, según el tratamiento de Eley no cabría esperar valores muy negativos para la entropía parcial molar de disolución de gases en agua a baja temperatura, contrariamente a lo que se verifica experimentalmente (ver tabla I).

La interpretación de Eley es que a bajas temperaturas, en donde la estructura del agua líquida juega un papel importante, la disolución puede ocurrir ocupando la molécula huésped posiciones en la estructura abierta del solvente. Esta representación del proceso de

disolución permite también entender, al menos cualitativamente, el hecho que los volúmenes parciales molares de los gases en solución sean menores en agua que en solventes orgánicos.

Casi dos décadas después de la aparición de los trabajos de Eley, Reiss et al. (1959, 1960), en una serie de trabajos, desarrollaron una teoría mecánico-estadística de fluidos para calcular, en función de parámetros microscópicos del sistema, el valor de ΔG_c , el trabajo reversible requerido para introducir una partícula esférica dura (cuyo potencial de interacción es una pared puramente repulsiva) en un fluido constituido también por esferas duras. Dado que el procedimiento de cálculo seguido fue el acoplamiento de una partícula de soluto con el solvente en forma gradual (haciendo variar el diámetro del soluto con un factor de escala que iba de 0 a 1) se lo conoce como SPT (Scaled Particle Theory). Esta teoría semiempírica será detallada más adelante, pero puede adelantarse que su esencia está en el cálculo de la energía libre de formación de cavidades en el solvente a partir de la interpolación entre los límites conocidos para cavidades de tamaños muy pequeños y cavidades macroscópicas. En el cálculo intervienen los diámetros de soluto y solvente y la fracción de volumen ocupado por las moléculas de solvente. No hay en ella consideraciones estructurales, más allá de las que están implícitas en los valores de densidad del solvente líquido y en su dependencia con la temperatura (para ΔH_2^∞) o la presión (para V_2^∞). Este tratamiento fue aplicado por Pierotti (1963, 1965, 1976), con excelentes resultados cualitativos, a la interpretación de las pro-

propiedades de las soluciones acuosas y no acuosas a temperatura ambiente, incluyendo en el término atractivo interacciones inductivas y dispersivas entre las moléculas de soluto y solvente correspondientes a la densidad experimental del solvente, pero sin tener en consideración la función de distribución radial de las partículas de solvente alrededor del soluto. Posteriormente, Stillinger (1973) modificó el tratamiento de Pierotti, tomando en cuenta la correlación angular entre las moléculas de agua.

1.2.3 Efecto de solutos sobre la estructura del agua y propiedades termodinámicas

El modelo postulado por Frank y Evans adjudica los valores que toman las propiedades termodinámicas de las soluciones acuosas al hecho que la presencia de un soluto apolar produce un aumento del orden entre las moléculas de agua que lo rodean. Esta región de mayor orden fue denominada "iceberg" (sin pretender darle al término un significado literal). Este ordenamiento sería el responsable de los valores muy negativos de ΔS_2^∞ de las soluciones acuosas. El alto valor de ΔC_{p2}^∞ , según Frank y Evans, surgiría como consecuencia de la energía adicional que se precisa para la destrucción parcial de esa estructura provocada por el soluto. Este modelo fue relacionado por Glew (1962) con las propiedades de los clatratos (hidratos cristalinos) para el caso de metano. Tal similitud resulta más dudosa para solutos de mayor tamaño (por ejemplo n-butano), debido a que las

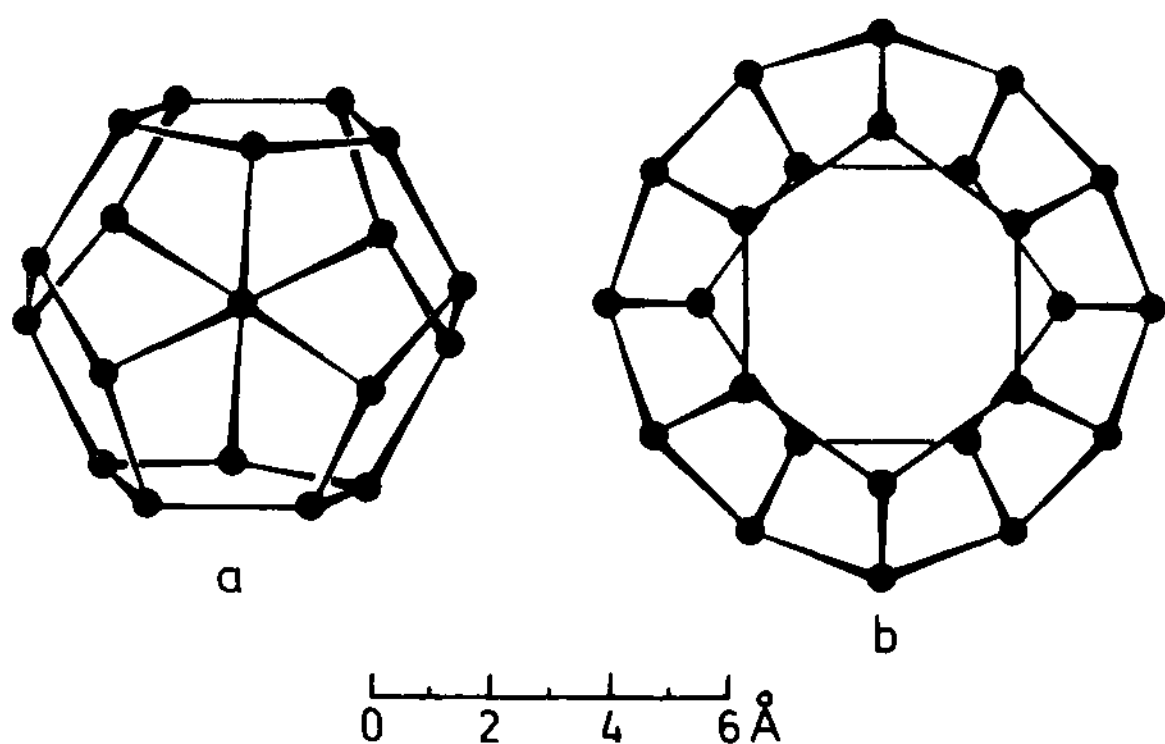


Figura 9

Estructura de las jaulas en los clatratos formados con un gas noble como partícula huésped. La celda unidad contiene 46 moléculas de agua y está compuesta por 6 jaulas pequeñas y 2 jaulas grandes [en la figura, (a) y (b) respectivamente].

Referencia: Davidson (1973).

cavidades en el caso de los clatratos poseen dimensiones máximas bien definidas (fig. 9). Sin embargo, no hay evidencias de existencia de tales estructuras fijas con cierta permanencia temporal en el líquido.

Némethy y Scheraga (1962b) desarrollaron una teoría termodinámico-estadística que se puede encuadrar dentro de los modelos de mezclas ya mencionados para explicar las propiedades del agua líquida. Según el modelo de Némethy y Scheraga, el equilibrio entre la distintas "especies" de agua (diferenciadas por el número de uniones hidrógeno que forman) se vería afectado por la presencia del soluto no polar, favoreciéndose la formación de las "especies" de agua más asociadas. La suposición básica de los autores era que una molécula tetracoordinada formaba parte de una estructura lo suficientemente abierta como para acomodar en su vecindad a una partícula de soluto sin alterar las uniones hidrógeno de las cuales participaba (formando una estructura tipo clatrato), a diferencia de las otras moléculas de agua cuya única posibilidad de aceptar al soluto consistiría en reemplazar una molécula de agua vecina. Según los autores, esto llevaría a las especies tetracoordinadas a una disminución de su energía simultáneamente con un aumento de la misma para las otras "especies" de agua, como consecuencia de la introducción de la partícula de soluto. Esta suposición a priori resulta poco real y muy simplista al desconocer el papel que juegan los tamaños de las partículas de soluto en ese acomodamiento, al suponer que sólo las moléculas de agua tetracoordinadas son capaces de conservar las UH en

la interacción con el soluto y al considerar que esta interacción soluto-agua es siempre más débil que la interacción agua-agua que no involucra UH. En relación con este último punto, el valor de pozo de potencial (ϵ/k) para la interacción agua-agua sin UH fue estimada en 220 K (ver capítulo 5) mientras que esta misma magnitud para xenón-xenón vale 230 K aproximadamente (el motivo para considerar únicamente la contribución dispersiva al potencial atractivo, ignorando las interacciones dipolares, será discutido más adelante). Esta visión simplista del fenómeno reduce el modelo original que considera al agua líquida como una mezcla de 5 especies distinguibles a uno en el que en realidad se consideran sólo dos especies diferentes.

Ben-Naim (1974) tomó la idea de Némethy y Scheraga y desarrolló el modelo de dos estructuras (TSM: Two-Structure Model), una de alta entalpía parcial molar (denominada H) y una de baja (L). La explicación de los particulares valores de las propiedades termodinámicas característicos de las soluciones acuosas sería consecuencia, en forma análoga a la idea de Frank y Evans, del efecto del soluto de favorecer la formación de la especie L (estructurada), con lo que se explicarían los valores de ΔH_2^∞ negativos, y por lo tanto aumentar la cantidad de moléculas de agua a "fundir" (alto ΔC_{p2}^∞). Estos modelos son incapaces, sin embargo, de interpretar el hecho experimentalmente observado que los volúmenes parciales molares en solución acuosa son menores que en solventes no asociados: si el efecto de la introducción del soluto en el solvente es el de favorecer la formación de estructura, y considerando que el volumen molar de la espe-

cie estructurada (abierta) es mayor que el de la no estructurada, deberían esperarse volúmenes parciales molares mayores en solución acuosa.

Los estudios experimentales no termodinámicos realizados para confirmar este modelo son lamentablemente ambiguos:

-a temperatura ambiente, medidas por RMN muestran que los protones del agua sufren un corrimiento hacia campos mayores por el agregado de sulfonatos de alquilo [Hertz (1964) y Clifford y Pethica (1968)]. Este hecho, frecuentemente asociado con la ruptura de UH, fue interpretado por Hertz como indicio de que el ordenamiento de las moléculas de agua alrededor de las cadenas hidrocarbonadas no involucraba UH. Por su parte, Clifford y Pethica lo explicaron como un probable aumento del carácter covalente de la UH.

-para soluciones acuosas de alcohol terbutílico, tetrahidrofurano, acetona y dioxano a 273 K, Glew et al. (1968) observaron corrimientos tanto a campos menores como mayores. Sin embargo, estos autores interpretaron las evidencias experimentales como un aumento del grado de formación de UH.

-estudios de RMN y relajación dieléctrica muestran una menor velocidad de movimiento de las moléculas de solvente en las cercanías del soluto [Goldammer y Hertz (1970)], pero en una pequeña proporción de modo que no puede suponerse la existencia de "jaulas" de hidratación.

A través del análisis de estos resultados puede afirmarse que

las evidencias experimentales no son lo suficientemente claras como para extraer conclusiones unívocas sobre el efecto del soluto en la estructura del solvente.

1.2.4 Interacción hidrofóbica

Ben-Naim (1980), para explicar los procesos que tienen lugar en soluciones acuosas de biopolímeros, introdujo el aspecto cuantitativo del concepto de interacción hidrofóbica (IH) y lo relacionó con las características estructurales del agua. En su definición, la contribución del solvente a la fuerza que tiende a atraer dos partículas de soluto no polar se denomina interacción hidrofóbica [atracción remanente luego de "desconectar" la interacción directa entre las mismas (dada, por ejemplo, por un potencial de Lennard-Jones)]. Calculando esta cantidad para una separación entre partículas de soluto determinada ($1,53 \text{ \AA}$, distancia C-C en la molécula de etano) a partir de valores experimentales de solubilidad de metano y etano en diferentes solventes, incluido el agua, Ben-Naim observó que la probabilidad de encontrar 2 moléculas de metano a $1,53 \text{ \AA}$ es cuatro veces mayor en solución acuosa que en soluciones de líquidos "normales", interpretando esto como una medida de la "fobia" por el solvente. Esta observación está en contradicción con los resultados de Pratt y Chandler (1977), quienes han desarrollado un tratamiento para soluciones diluidas de solutos no polares que incluye explíci-

tamente la estructura peculiar del solvente agua. El tratamiento utiliza una teoría de perturbaciones semiempírica que combina funciones de correlación experimentales para el agua líquida pura con ecuaciones tipo Ornstein-Zernike (ver capítulo 5, tratamiento mecánico-estadístico). Así calcularon la función de correlación soluto-soluto para metano en solución acuosa, la que está vinculada con el potencial de fuerza media entre dos moléculas de metano en solución. Según sus resultados y en comparación con los calculados para un solvente de esferas duras (de igual diámetro y densidad que el agua), no existiría en el agua ninguna interacción específica soluto-soluto en la zona cercana a la de contacto. En la región entre $1,2 d_2 < r < 2 d_2$, donde d_2 representa el diámetro del soluto, el potencial de fuerza media entre dos partículas de soluto resultaría ser menos repulsivo en agua que en el solvente de esferas duras, diferencia que con la temperatura tiende a disminuir. Calculando ΔG^{IH} para dos moléculas de metano separadas a una distancia de 1,54 Å (valor que tomaron como distancia C-C en la molécula de etano) en función de la temperatura, Pratt y Chandler encuentran que el mismo se hace levemente más negativo al aumentar la temperatura, aumentando la interacción hidrofóbica, hecho que resulta paradójal si se considera la IH vinculada con la estructura.

Para dilucidar el papel que juega la interacción hidrofóbica en las propiedades de las soluciones acuosas, en los últimos años se han realizado numerosos estudios por simulación con computadoras [Monte

Carlo (MC) y Dinámica Molecular (DM)] de las propiedades estructurales y dinámicas de las soluciones de solutos no polares. Los diversos trabajos difieren en la representación de la interacción agua-agua [potencial de interacción configuracional MCY-CI (Matsuoka et al., 1976) o el modelo empírico ST2 (Stillinger y Rahman, 1974)], en la descripción del soluto [partículas reales como CH_4 (Swaminathan et al., 1978) o Ar (Alagona y Tani, 1980) cuyos potenciales de interacción con el agua fueron calculados ab initio; partículas ficticias representadas por un potencial de Lennard-Jones (Geiger et al., 1979) o por la parte repulsiva de ese potencial (Rapaport y Scheraga, 1982)] y en la cantidad de partículas de soluto y solvente considerada.

En particular resulta interesante el estudio por DM de Rapaport y Scheraga (1982) debido a que el sistema considerado (339 moléculas de H_2O y 4 partículas de soluto) y el tiempo de observación (70 ps) fueron lo suficientemente extensos como para obtener resultados estadísticamente más representativos que en otros estudios de simulación. En relación con la IH, Rapaport y Scheraga no observaron ninguna tendencia de las partículas de soluto a asociarse, en total contradicción con los resultados obtenidos anteriormente en otros estudios por simulación con períodos de observación más breves.

Si bien la relación entre IH y estructura no parecería estar muy clara en la teoría de Ben-Naim [según Ben-Naim (1980), no se sabe cómo se modifica la IH con el grado de estructura del solvente], el estudio de la variación de las IH con la temperatura podría ayudar a

aclarar el problema. Inclusive, considerando que algunos autores, como por ejemplo Stillinger (1973), ven como un hecho fortuito el éxito de una teoría no estructuralista como SPT porque ella no tiene en cuenta explícitamente la correlación orientacional presente en el agua líquida, sería sumamente importante para aclarar los alcances de los modelos poder modificar el peso de la estructura, por variaciones de la temperatura. Pero no sólo el efecto térmico sería interesante en el estudio de las soluciones acuosas y de las modificaciones en la estructura del agua por efecto del soluto: es un hecho mencionado frecuentemente que el D_2O es un solvente más estructurado que el H_2O [Némethy y Scheraga (1964)]. El máximo en densidad se encuentra en el caso de D_2O a una temperatura mayor (284,34 K) que en H_2O (277,13 K). Némethy y Scheraga estimaron la diferencia entre las energías de unión hidrógeno en 1,0 kJ/mol (siendo más negativa la correspondiente a D_2O). Sin embargo, los datos de literatura para Ar, CH_4 , C_2H_6 , Kr y Xe indican que estos solutos son menos solubles en H_2O que en D_2O a temperatura ambiente, por lo que el vínculo entre estructura e interacción hidrofóbica (o entre "fobia" y estructura) deja de tener una interpretación unívoca. Estos interrogantes refuerzan el interés por conocer detalles del comportamiento de solutos pequeños no polares tanto en agua como en agua pesada y su dependencia con la temperatura, lo que constituye el objetivo principal de este trabajo experimental.

Capítulo 2

DETERMINACION EXPERIMENTAL

2.1 Introducción

El proceso de disolución de gases en líquidos puede estudiarse a partir del conocimiento de la solubilidad de los mismos y su dependencia con las variables de estado.

Los primeros estudios experimentales de solubilidad de gases en líquidos fueron realizados en 1803 por W. Henry. Basados en los mismos, Henry pudo establecer la proporcionalidad entre la presión parcial del gas en equilibrio y su solubilidad en un líquido. La ecuación propuesta fue:

$$P_2 = k_H x_2 \quad (2.1)$$

siendo k_H , conocida como constante de Henry, función de la temperatura para cada sistema gas-líquido.

Esta relación sencilla es en realidad una ley límite, válida únicamente si se cumplen ciertos requisitos:

- el gas se comporta idealmente en el ámbito estudiado.
- la solubilidad es lo suficientemente baja como para que no existan contribuciones debidas a interacciones soluto-soluto en la solución (dilución infinita, estado de referencia Henry).

-el gas se disuelve en el líquido sin alterar el volumen del sistema. En otras palabras, el volumen parcial molar del gas en la solución debe ser cero.

Más aún, la evaluación de la presión parcial del gas, P_2 , deja de ser sencilla en el caso en que el solvente tenga una presión de vapor apreciable (como es el caso de sistemas a temperaturas superiores a la de ebullición normal del solvente), debido a las interacciones en fase gaseosa entre soluto y solvente si la mezcla gaseosa en equilibrio no se comporta idealmente.

Por ello resulta necesario modificar la relación (2.1) teniendo en cuenta el comportamiento de los sistemas reales para contar con una expresión que sea válida con más generalidad que la propuesta por Henry.

Considerando que el potencial químico del gas (componente 2) en cada una de las fases debe igualarse en el equilibrio y que

$$\mu_2^G = \mu_2^\ominus(T) + RT \ln(P_2 \phi_2) \quad (*) \quad (2.2)$$

$$\mu_2^L = \mu_2^\infty(T) + \int_{P_1^0}^P V_2^L dP + RT \ln(x_2 \gamma_2^H) \quad (2.3)$$

(*) De acuerdo con las recomendaciones recientes de IUPAC la presión de referencia es 0,1 MPa, por lo que para utilizarse estas expresiones debe entenderse que P denota realmente al cociente $(P/P^\ominus)$ donde $P^\ominus$ es la presión del estado tipo, es decir $P^\ominus = 0,1 \text{ MPa}$.

donde y y x representan la fracción molar del componente 2 en la fase gaseosa y líquida respectivamente, ϕ_2 y γ_2^H los coeficientes de fugacidad y actividad (límite Henry) del soluto, V_2^L su volumen parcial molar en solución y P_1^0 la presión de vapor del solvente puro a la temperatura T , se tiene que:

$$\mu_2^\infty(T) - \mu_2^\Theta(T) = RT \ln(P y \phi_2 / x \gamma_2^H) - \int_{P_1^0}^P V_2^L dP \quad (2.4)$$

Llamando

$$\ln k_H^\infty = [\mu_2^\infty(T) - \mu_2^\Theta(T)] / RT \quad (2.5)$$

$$= \ln(P y \phi_2 / x \gamma_2^H) - \int_{P_1^0}^P V_2^L dP \quad (2.6)$$

así se demuestra que k_H^∞ definida de esta manera es función únicamente de la temperatura y refleja la variación de potencial químico que sufre el soluto al pasar del estado tipo gas ideal (a la presión de referencia) al de una solución ideal (en el formalismo de Henry de dilución infinita) de fracción molar $x=1$. Analizando la expresión de k_H^∞ en función de la variables de estado [ec. (2.6)], se puede rescatar la ecuación original de Henry [ec. (2.1)] si se cumplen las condiciones mencionadas anteriormente (es decir, $\phi_2 = 1$, $\gamma_2^H = 1$, $V_2^L(P-P_1^0) = 0$).

La ecuación (2.6) establece las condiciones requeridas para proceder a la evaluación experimental de k_H^∞ . Las magnitudes que

deberán ser determinadas surgen del análisis de la misma: la presión total P de equilibrio y la fracción molar x , junto con la temperatura, son variables que deberán ser medidas en cualquier estudio experimental de solubilidad de gases. Además, para sistemas en los que la fase gaseosa presenta significativas desviaciones de la idealidad, sería conveniente un análisis directo de la composición de la misma. Sin embargo, experimentalmente esta determinación presenta inconvenientes [Fernández Prini y Crovetto (1985)] debido a la posible condensación del solvente, arrojando valores de y cuya incerteza resulta importante.

Por todo ello, en el estudio experimental emprendido en este trabajo se decidió la medición directa de la composición de la fase líquida, como función de la temperatura y presión, debiendo ser las magnitudes que caracterizan a la fase gaseosa (y y ϕ_2) evaluadas por vía de una ecuación de estado que describa la mezcla en esas condiciones. Este punto será analizado posteriormente (Sección 3), como parte del tratamiento de los datos obtenidos.

En este capítulo se describirán los métodos experimentales utilizados en este estudio.

2.2 Métodos experimentales

2.2.1 Consideraciones generales

En la medidas de solubilidad de gases a bajas temperaturas es

frecuente el empleo del método denominado "estático", según el cual la cantidad de gas disuelto se determina por la variación de la presión durante el proceso de disolución. Este método ha sido utilizado en los estudios realizados a temperaturas bastante menores que la de ebullición normal del solvente, de manera que la presión total del sistema fuera cercana a la presión parcial del gas y ésta a su vez fuera suficientemente pequeña como para que el gas se encuentre en la solución prácticamente en el límite de dilución infinita (es decir, tal que las interacciones soluto-soluto resulten despreciables). Conocido el número de moles total de soluto a distribuir entre las dos fases en equilibrio (n_2^0), el que podría determinarse en principio a partir de las condiciones iniciales (antes de la disolución) a través de la ecuación de estado del gas, la cantidad de gas disuelto puede calcularse según:

$$n_2^L = n_2^0 - n_2^G = n_2^0 - P_2 V^G / Z^G RT \quad (2.7)$$

donde P_2 es la presión parcial del gas en equilibrio, V^G el volumen ocupado por la fase gaseosa y Z^G el factor de compresibilidad de la misma.

La determinación de la concentración de soluto en la fase líquida por este método es, por lo tanto, una medida indirecta. Las variables experimentalmente determinadas son únicamente la presión total y la temperatura. A partir de ellas puede calcularse P_2 , la presión parcial del gas, según:

$$P_2 = P - P_1 \quad (2.8)$$

donde P_1 es la presión parcial del solvente a esa temperatura y presión total P y es, en general, diferente de P_1^0 , la presión de vapor del solvente puro (el procedimiento para su evaluación se detallará en el capítulo siguiente). El volumen ocupado por la fase gaseosa está dado por:

$$V^G = V - V^L. \quad (2.9)$$

V es el volumen total del sistema y V^L el de la fase líquida, que puede obtenerse a partir de datos de densidad del solvente en función de T y P . Debido a que la solubilidad de los gases en líquidos es normalmente baja, se requiere tener un volumen gaseoso muy pequeño de modo de aumentar la sensibilidad aumentando la partición entre las dos fases. A temperatura elevada, cuando el coeficiente de dilatación térmica del solvente (α_p) es considerablemente alto, la incerteza en la evaluación de V^G debido a pequeñas fluctuaciones de temperatura se vuelve importante. En estas condiciones, además, la presión parcial del solvente es apreciable frente a la presión total y las desviaciones de la idealidad de la fase gaseosa resultan importantes, por lo que la incerteza en la evaluación de P_2 aumenta rápidamente con la temperatura. En consecuencia este método sencillo y rápido deja de tener la precisión deseada para determinar la constante de Henry en las condiciones de presión y temperatura que son

el objetivo de este trabajo.

Por este motivo se encaró el estudio experimental empleando dos métodos que mostraron mejor respuesta, aún a temperaturas elevadas:

-el primero de ellos (método analítico) consiste en una medida directa de la composición de la fase líquida a través de una determinación analítica en muestras extraídas de la solución equilibrada.

-el segundo de los métodos (método sintético) se basa en la determinación isotérmica de la presión de equilibrio del sistema al modificarse el volumen total, manteniendo la cantidad de líquido y gas constantes.

2.2.2 Método analítico

a) Descripción

Para las determinaciones de la concentración de la solución se implementó el sistema experimental esquematizado en la figura 10 para equilibrar las dos fases a la temperatura deseada y luego tomar una muestra de la fase líquida para el análisis. Todo el sistema se construyó en acero inoxidable AISI 316.

A través de la válvula de muestreo (1) se tiene acceso a la solución equilibrada en la celda (2), mantenida a la presión y temperatura deseadas. La conexión entre la celda de equilibración y el sistema de carga (4) y medición de la presión (5) se realizó a

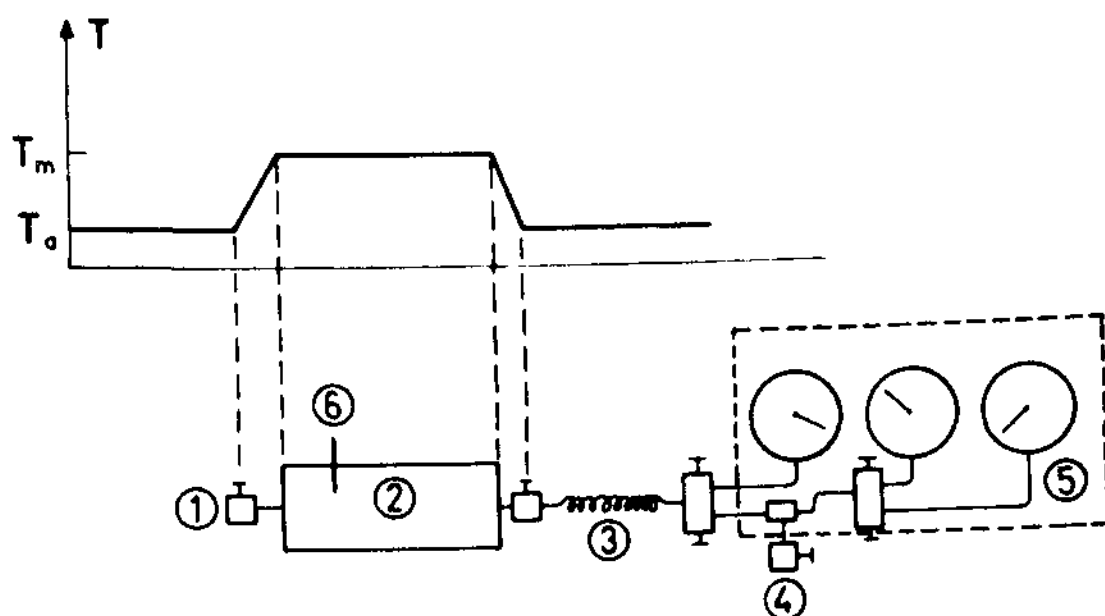


Figura 10

Esquema del sistema empleado para la determinación de la solubilidad de gases por el método analítico y su correspondiente perfil de temperatura.

- (1) Válvula de muestreo.
- (2) Celda de equilibración.
- (3) Capilar flexible.
- (4) Válvula de carga de gas.
- (5) Sistema de medición de presión.
- (6) Termocupla.

T_a : Temperatura ambiente.

T_m : Temperatura de medición.

través de un capilar flexible (3) que permitía la agitación constante del sistema de equilibración. Para ello, la celda se montó sobre un soporte que, accionado por un motor, era capaz de pivotear sobre su base en un ángulo de 15° aproximadamente. Dentro de la celda fueron introducidas unas pocas esferas de acero inoxidable de modo de mejorar la agitación.

En la figura 11 se muestra el detalle de la celda cilíndrica de equilibración (2).

La temperatura de la solución era medida con una termocupla de crómel-alúmel calibrada (IPITS 68) colocada dentro de la pieza A de modo de conseguir un buen contacto térmico con el líquido. En uno de los extremos de la celda se conectó un capilar fino C ($\Phi < 0,2\text{mm}$) adosado a la válvula de muestreo con el fin de extraer muestras representativas de la solución.

La celda de equilibración era calefaccionada externamente y la temperatura controlada dentro del 0,1 K. Dado que las empaquetaduras de las válvulas de alta presión son de nylon y teflon, la temperatura de las mismas debía mantenerse debajo de los 370 K aproximadamente, por lo que el perfil de temperaturas del sistema experimental tenía un aspecto como el esquematizado en la figura 10.

La presión se midió con el conjunto de manómetros calibrados (0-25, 0-100, 0-250 kg cm^{-2}), de modo de conseguir una precisión en la presión total superior al 0,5%, plena escala.

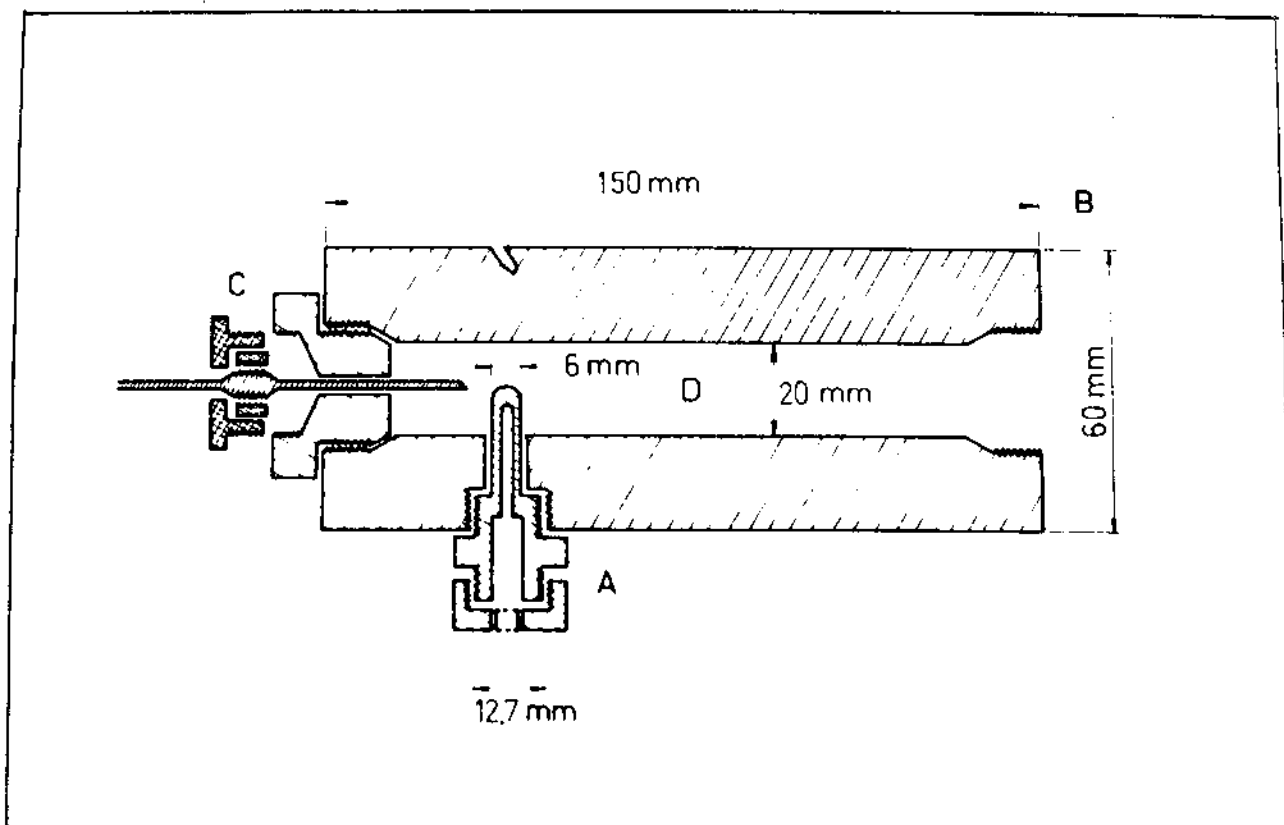


Figura 11

Detalle de la celda de equilibración construida en acero inoxidable [(2) en la fig. 10] y empleada en las determinaciones con el método analítico.

- A: vaina para la protección de la termocupla.
- B: conexión al capilar flexible.
- C: conexión del capilar de muestreo.
- D: cámara de equilibración.

b) Procedimiento experimental

Al comienzo de una serie de mediciones, el solvente (agua de conductividad o D_2O 99,7%) era desgasado en una línea de vacío hasta una presión residual de gas del orden de 1 Pa y luego introducido en la celda de equilibración. La cantidad de solvente cargado se ajustaba de modo de comenzar las mediciones con un volumen ocupado por la fase líquida del orden del 70% del volumen total de la celda. El gas (Ne 99,999%, Matheson; Ar 99,995%, La Oxígena; Kr 99,995%, Matheson; Xe 99,995%, Matheson; CH_4 99,995%, Matheson; C_2H_6 (CP), Matheson) era luego inyectado, ajustando la presión total inicial en forma aproximada según el valor deseado en el equilibrio.

Una vez introducidos ambos componentes dentro de la celda, ésta era agitada constantemente mientras se llevaba el sistema a la temperatura de medición elegida. La equilibración se continuaba unas horas luego de alcanzarse el equilibrio térmico: unas 20 horas si se trataba de la primera determinación de la corrida y de 6 a 8 horas en caso contrario. La diferencia en el tiempo requerido para conseguir el equilibrio se debió a que experimentalmente se observó que la modificación de la temperatura de medición luego de una equilibración previa constituía una perturbación pequeña comparada con la carga inicial de gas.

Luego de alcanzado el equilibrio, la celda era colocada en posición vertical de modo de asegurar la extracción por el tomamuestra de fase líquida únicamente, procurando una buena separación de fases. A la válvula (1) (fig. 10) conectada al capilar de muestreo C (fig. 11)

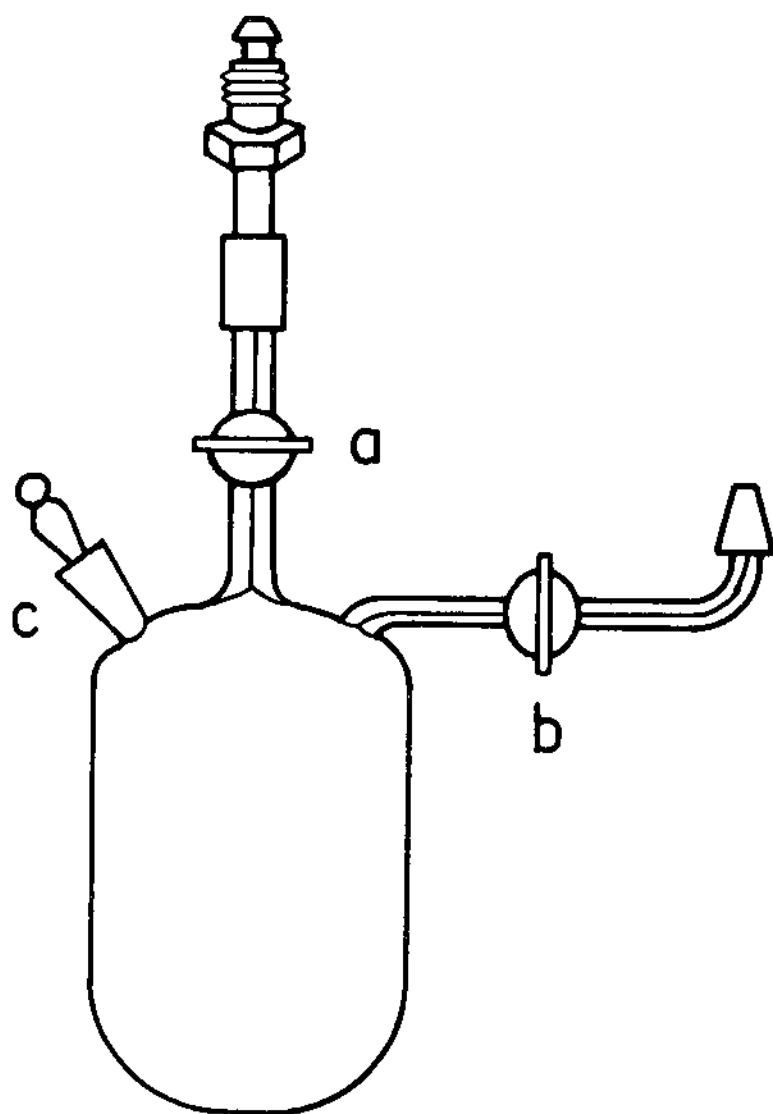


Figura 12

Celda de vidrio utilizada para recoger las muestras provenientes de la celda de equilibración y para su posterior análisis.

(a) Llave de conexión con el sistema de equilibración a altas temperatura y presión.

(b) Llave de conexión con el sistema de análisis (manómetro de rama cerrada).

(c) Salida de seguridad.

se le adosaba entonces una celda de vidrio de muestreo, esquematizada en la figura 12, evacuando cuidadosamente la misma y los capilares de conexión. El volumen de dicha celda de análisis fue calibrado previamente a 298 K, utilizando agua como fluido de densidad conocida, con una precisión mayor que el 0,1%. Con la llave (a) abierta y la (b) cerrada, se abría lentamente la válvula de conexión con la celda. Para evitar la explosión de la celda de vidrio, en caso que involuntariamente se extrajese fase gaseosa, se colocó una salida de seguridad (c). El volumen muerto entre la válvula de alta presión y la llave (a) se minimizó empleando tubos capilares con el fin de reducir la cantidad de muestra fuera de la celda tomamuestra. Con este objetivo además, se enfriaba la muestra extraída hasta 77,3 K, condensando el solvente (y en el caso de Kr, Xe, CH_4 y C_2H_6 también el soluto parcialmente) en la celda de vidrio.

La cantidad de muestra extraída se determinó gravimétricamente con una precisión mayor que 0,1 mg. La masa total extraída era elegida según las condiciones de temperatura y presión de equilibración, de modo de conseguir una cantidad de gas adecuada para el análisis y, simultáneamente, no perturbar demasiado al sistema durante el muestreo. Realizando las extracciones en condiciones análogas, pero en una celda de alta presión con ventana de zafiro, pudo comprobarse que el muestreo era lo suficientemente rápido comparado con la velocidad de formación de burbujas dentro de la celda, de manera que el desgasado de la muestra se realizaba completamente dentro del sistema de baja presión.

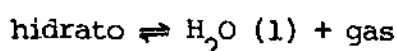
Para evaluar la cantidad de gas contenido en la muestra, la celda de vidrio se conectaba a una línea de vacío, cuyo volumen total era pequeño y había sido previamente calibrado, midiéndose la presión del gas termostatizado en un manómetro de rama cerrada. El líquido manométrico utilizado fue silicona de alto vacío (DOW 200/50, $\rho = 0,9555 \text{ g/cm}^3$ a 293 K), la presión se determinaba a partir de la diferencia de altura del fluido en ambas ramas del manómetro, la que se medía con la ayuda de un catetómetro. Su valor estuvo siempre entre los 2 y 7 kPa aproximadamente, y la temperatura del gas era mantenida constante colocando la celda de vidrio en un baño termostatizado. En las mediciones de solubilidad de Ne y Ar la temperatura del baño se fijó en 77,3 K (temperatura de ebullición normal del nitrógeno). A esta temperatura el Ne se encuentra en estado supercrítico (su temperatura crítica es 44,5 K) y la presión de vapor del Ar es 26 kPa, valor suficientemente superior a las presiones de medición de modo que podía garantizarse que el gas inerte no condensara. Considerando los bajos valores de la presión de vapor de los demás solutos a 77,3 K, en las determinaciones de solubilidad de kriptón, xenón, metano y etano la temperatura elegida para el baño termostático fue mayor para evitar la posibilidad de condensación. El líquido termostático fue en este caso una mezcla de acetona y $\text{CO}_2(\text{s})$, cuya temperatura (alrededor de 200 K) era medida con una termocupla.

La cantidad de gas disuelta en la masa de solución extraída era calculada a través de la ecuación de estado de gases ideales, ya que la corrección por desviaciones de la idealidad a las presiones y tem-

peraturas de medición de las muestras resultaba normalmente despreciable.

En el caso de las determinaciones de solubilidad de xenón, el método pudo emplearse exitosamente sólo hasta 473 K. A partir de esta temperatura, las mediciones se vieron imposibilitadas por la aparente formación de clatratos (hidratos cristalinos) de Xe en la zona de condensación [capilar flexible, (3) en la figura 10] los que obstruían la conexión entre la celda de equilibración y el sistema de medición de presión, impidiendo la correcta lectura de la misma. La existencia de tales compuestos cristalinos fue observada por R. de Forcrand (1925), quién informó que los valores de temperatura y presión en el punto de equilibrio hielo-agua líquida-hidrato-gas para el compuesto con xenón eran 273 K y 0,15 MPa respectivamente.

Considerando que este punto es uno de los extremos de la curva del equilibrio:



y teniendo en cuenta las mediciones de von Stackelberg (1949) del ΔH correspondiente (+ 69,8 kJ/mol) puede extrapolarse un valor de presión de disociación a temperatura ambiente, que resulta ser aproximadamente 1,2 MPa a 293 K. Este valor justificaría termodinámicamente la formación de clatratos de Xe en las condiciones experimentales de este trabajo. La cinética de formación del hidrato podría estar favorecida por la condensación continua del solvente en la zona fría del

equipo experimental empleado, hecho que facilitaría el "enjaulado" (traducción del término latino "clathratus") de las moléculas de gas*.

Con este método fueron determinadas las solubilidades de Ne, Ar, Kr, Xe y CH₄ en H₂O y en D₂O, y la de C₂H₆ en H₂O.

c) Evaluación de la precisión experimental

La masa de agua extraída de la celda fue determinada gravimétricamente con una precisión relativa del orden de 10^{-4} . Para la evaluación del número de moles disueltos en esa cantidad de solvente la

* La formación de clatratos en las partes mantenidas a temperatura ambiente de un equipo comparable al nuestro fue observada anteriormente en estudios de equilibrio líquido-vapor a alta temperatura (Tódheide, comunicación privada). El hecho que no haya sido detectado el hidrato en trabajos de solubilidad de gases en agua a bajas temperaturas y altas presiones [Goodman y Krase (1931), Basset y Dodé (1936)], en los que se superó la presión de formación del mismo [van Cleef y Diepen (1965)], podría deberse a no estar favorecido cinéticamente el proceso por la escasa condensación de agua dada la baja presión de vapor de la misma a esas temperaturas.

presión de análisis se midió con una incerteza promedio del 0,2%. El volumen de la celda de vidrio había sido calibrado con una precisión del 0,01 % y la temperatura del baño termostático se conocía con un error del 0,2 %.

Por lo tanto la precisión en la determinación experimental de la fracción molar de gas disuelto en la muestra tomada resultaba ser del orden del 0,5 %.

2.2.3 Método sintético

Debido a que el método analítico descripto anteriormente no brinda posibilidades experimentales sencillas para la determinación isotérmica de la solubilidad de un gas a diferentes presiones, y considerando la influencia que tiene el término que incluye el volumen parcial molar del soluto en la solución, ecuación (2.6), cuando éste es grande (por ejemplo en el caso del etano), se decidió comparar los resultados obtenidos por la vía analítica con los determinados a través de un método que permitiera una variación de la presión total, a temperatura constante. Para ello se necesitaba un sistema que posibilitara la modificación de la presión, por ejemplo a través de la variación del volumen de la celda, y un método que permitiera la evaluación rápida de la cantidad de gas disuelto, de modo de no ser necesario mantener la temperatura constante durante un período excesivamente prolongado, lo que

resulta experimentalmente difícil a altas temperaturas. El método estático comentado brevemente al comienzo de este capítulo brinda en principio la rapidez de operación requerida si se modifican las condiciones que determinan su inaplicabilidad en el ámbito de presión y temperatura de este trabajo. El método sintético que será descrito a continuación se caracteriza por brindar rapidez, repetibilidad y garantía de equilibrio, características que resultan necesarias. Con este método se determinó la solubilidad de etano en agua entre temperatura ambiente y 473 K.

De esta manera, un mismo sistema fue evaluado con dos técnicas experimentales diferentes con el objetivo de verificar la consistencia de los resultados.

a) Descripción

El equipo experimental consistió de una celda de equilibración cuyo volumen interno podía ser modificado variando la posición de un pistón móvil. Para tal fin, y como sistema auxiliar, se completó el equipo con una prensa manual, manómetros y un sistema de detección de la posición del pistón.

El esquema de dicho arreglo se presenta en la figura 13.

La celda fue construida en una aleación de níquel, cobalto y cromo, resistente a la corrosión aún a temperaturas elevadas en medio acuoso, y que no es ferromagnética (RGT-132, Deutsche Edelstahlwerke AG; Ni 55%, Cr 19,5%, Co 14%, Mo 4,5%, Ti 3%, Fe 2%). La celda estaba compuesta por un cilindro central (B), cuya super-

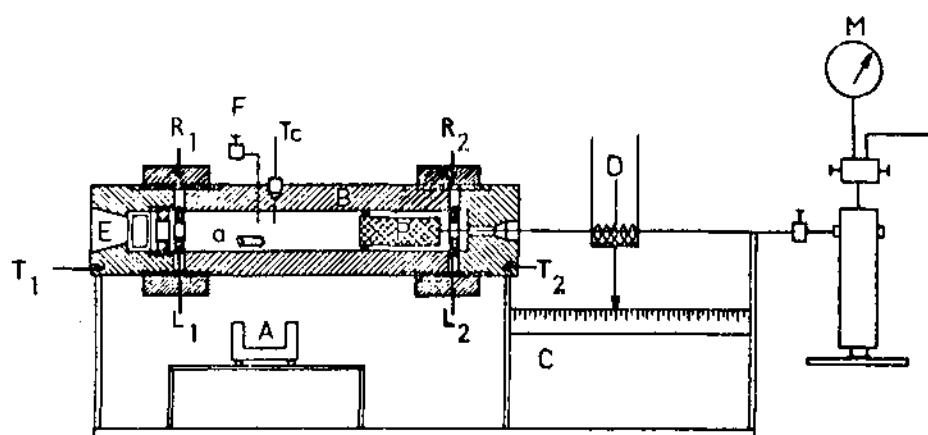


Figura 13

Esquema del sistema empleado en las determinaciones por el método sintético.

a: Agitador magnético. A: Imán permanente accionado por un motor. B: Celda de equilibración. C: Calibre empleado para determinar la posición del pistón. D: Bobinas de detección de la posición del pistón. E: Ventana de zafiro sintético. F: Válvula para la carga y descarga de la celda. L₁ y L₂: Lentejas de cierre entre el cuerpo de la celda y las piezas extremas T₁ y T₂ respectivamente. M: Manómetro. P: Pistón desplazable para la variación del volumen total de la cámara de equilibración. R₁ y R₂: Piezas para el ajuste del cuerpo central de la celda de equilibración y las piezas extremas T₁ y T₂. T_c: Termocupla.

ficie interna estaba pulida a espejo, y por dos piezas en sus extremos (T_1 y T_2), en una de las cuales se montó una ventana (E) que permitía la observación del interior de la celda. El cierre entre las piezas extremas y el cuerpo central se logró por medio de anillos con doble cono (lentejas L_1 y L_2) construidas en acero más blando. El motivo de elegir una aleación de menor dureza para la construcción de las lentejas fue que éstas pudieran deformarse levemente al ser ajustadas con la ayuda de los caños de doble rosca (R_1 y R_2). Estos tenían la particularidad de que la mitad que roscaba en el cilindro central tenía rosca izquierda (dirección de avance en el sentido contrario a las agujas del reloj) y la mitad correspondiente a la pieza del extremo rosca normal (dirección de avance en el sentido de las agujas del reloj), con el objeto de permitir un buen ajuste entre el cilindro, las lentejas y las piezas extremas sin el peligro de clavarlas por fricción de unas con otras.

En el interior del cilindro central B se encontraba el pistón P (longitud 50 mm) del mismo material, separando al sistema estudiado (a la izquierda del pistón, en la figura) del fluido de presurización que llenaba todo el sector auxiliar, incluyendo manómetros. El diámetro del pistón difería en 10 μ m del diámetro interno de la celda. La separación entre el fluido de presurización y transmisión de presión y el sistema gas-líquido a investigar, se logró mediante un O-Ring (material: Viton) colocado sobre el pistón. Hacia el lado del sistema auxiliar, el pistón tenía roscado una fina varilla de acero a cuyo extremo se soldó un pequeño imán. Varilla e imán se encontra-

ban dentro del tubo de acero no magnético que comunicaba la celda con la prensa manual. Sobre este tubo se montó un par de bobinas que funcionaron como detector (D) de la posición del pistón. Las bobinas formaban parte de sendas ramas de un puente de impedancias conectado con un osciloscopio, de modo de ser posible la comparación de las reactancias inductivas de las ramas, que eran función de la posición relativa del imán, es decir, del pistón. Gracias a un tornillo micrométrico y a un calibre (C) adosado al mismo fue posible ubicar la posición en que el puente de inductancias estaba en equilibrio, y con ello determinar la posición (1) del pistón dentro de la celda. La precisión de esta medida fue estimada en $\pm 0,02$ mm. Conocidos el valor de la sección de la celda ($3,185 \text{ cm}^2$) y la posición del pistón, el volumen accesible al sistema en estudio pudo ser fácilmente calculado. El valor máximo del mismo era de 50 cm^3 , pudiendo ser reducido este volumen a la mitad. La precisión en la posición del pistón implicaba que el volumen total del sistema podía ser determinado con una precisión de $\pm 6 \text{ mm}^3$.

En el extremo de la celda opuesto al pistón, se montó una ventana de zafiro (E) que permitió la observación visual de las fases presentes y el control de la efectividad de la agitación, lograda mediante una barrita (a) de Alnico (cromada para evitar la corrosión) colocada dentro de la celda, y un imán permanente (A) transportado horizontalmente hacia adelante y hacia atrás de la celda por un motor con un excéntrico (fig. 13).

El detalle del armado de la ventana se muestra en la figura 14.

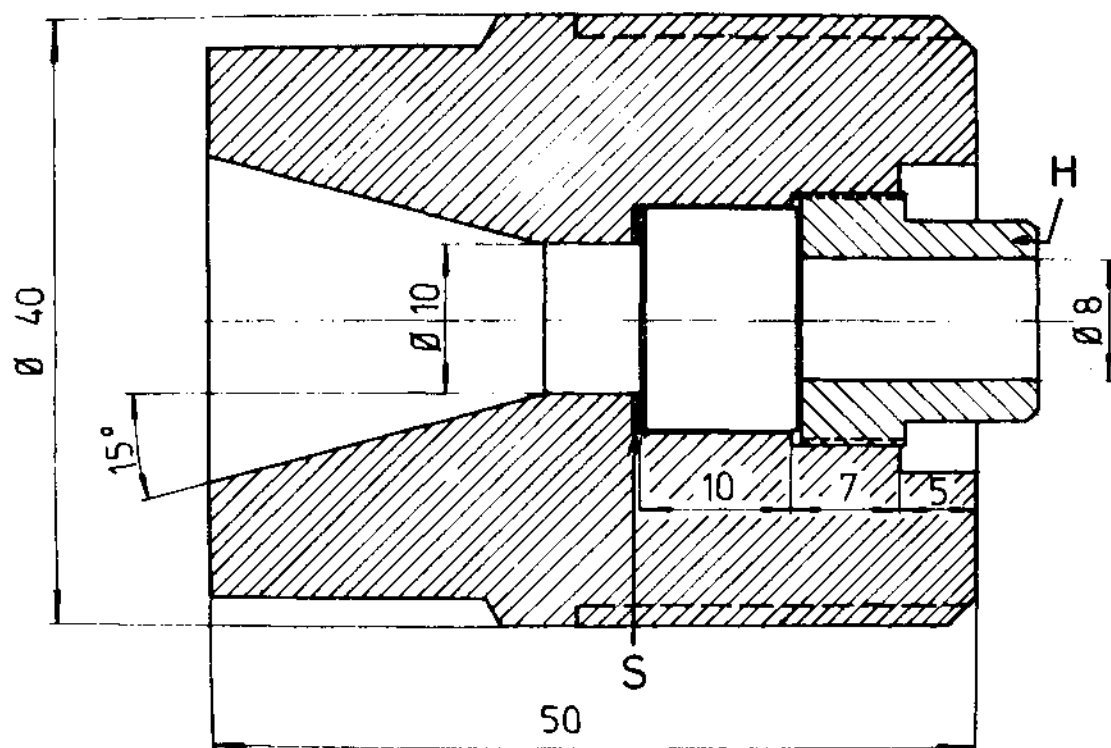


Figura 14

Detalle del armado de la ventana de zafiro [E en la fig. 13].

H: Tuerca roscada en la pieza T_1 [fig. 13] para fijar la ventana contra la lámina de oro.

S: Lámina delgada de oro.

La ventana de zafiro sintético poseía un espesor de 10 mm. El cierre entre la ventana y la celda se consiguió mediante una lámina delgada de oro (S) (espesor aproximado 0,01 mm) por el principio de Poulter [Paauwe y Spain (1977)]. Este diseño es especialmente adecuado para trabajar a presiones elevadas, debido a que el cierre es del tipo autosellante: la propia presión interna empuja la ventana contra la laminilla de Au, mejorando así la hermeticidad del arreglo. Con ciertas precauciones puede conseguirse un buen cierre aún en condiciones de subpresurización.

La carga de líquido y gas se realizaba a través de la válvula F (fig. 13). La temperatura de la mezcla era medida mediante la termocupla calibrada Tc y la presión medida directamente en los manómetros (M) del sistema auxiliar. Para descontar el pequeño efecto de fricción del pistón en la lectura de la presión, el valor de equilibrio de esta variable se tomaba como el promedio entre las presiones necesarias para desplazar el pistón hacia uno y otro lado, la diferencia entre estos valores no excedía los 0,05 MPa a las temperaturas más altas de medición.

La celda era calefaccionada externamente mediante dos mantos eléctricos calefactores, uno de potencia y el otro, comandado por un controlador de temperatura, capaz de una regulación fina al 0,1 K. Los mantos calefactores estaban aislados térmicamente del medio ambiente por medio de asbestos de modo de minimizar pérdidas de calor.

Debido a que el O-Ring montado en el pistón no resistía tempera-

turas superiores a los 473 K sin modificar sus propiedades elásticas, se fijó ésta como temperatura máxima de trabajo con este método, para evitar así los problemas relacionados con el enfriamiento del O-Ring y la simultánea introducción de gradientes de temperatura en el sistema en estudio.

Completando el equipo, como parte del sistema auxiliar, se incluyó una prensa manual cuya principal función consistía en permitir variar la posición del pistón, lo que introducía modificaciones en la presión dentro de la celda. Como líquido transmisor de la presión se eligió agua desgasada, con la que se llenó todo el sistema auxiliar.

El valor de la sección interna de la celda fue calibrado con una precisión del 0,1%, utilizando los valores de densidad del agua de literatura [Schmidt (1981)]. Las condiciones de operación del sistema fueron verificadas reproduciendo las propiedades presión-temperatura del solvente puro hasta aproximadamente 500 K con una precisión mejor que el 1% en presión.

b) Procedimiento experimental

A través de la válvula F se introducía en la celda evacuada una cantidad n_1 de moles de agua cuidadosamente desgasada y n_2 moles de gas. Ambas cantidades podían ser determinadas gravimétricamente. El sistema era llevado luego a la temperatura de medición deseada. Una vez alcanzado el equilibrio térmico, el pistón era empujado hasta hacer desaparecer completamente la fase gaseosa. En ese momento se

estaba en presencia de un sistema homogéneo, de compresibilidad baja (prácticamente la del agua pura a esa temperatura). La presión era entonces reducida lentamente, moviendo el pistón suavemente hacia la derecha (fig. 13), registrando pares de valores $P-l$, siempre a la misma temperatura. Con la reaparición de la fase gaseosa, la dependencia de la presión con el volumen, es decir con l , cambia bruscamente. La figura 15 muestra este punto de quiebre que presenta la relación $P-l$ cuando el sistema pasa de ser homogéneo a heterogéneo.

El valor de l en el punto de corte (l_c) determina el volumen ocupado por la fase líquida. Si bien la presión del punto de quiebre es difícil de determinar con precisión debido a la pronunciada pendiente que caracteriza el comportamiento P vs V del sistema homogéneo y a la no linealidad entre dichas variables para el sistema heterogéneo, no ocurre lo mismo con l_c cuyo valor puede ser determinado con una precisión de 0,04 mm. La bondad del método reside justamente en la precisión con que se determina la posición de corte, ya que a partir de l_c puede calcularse el volumen ocupado por la fase gaseosa, en función de l , con una precisión de $0,01 \text{ cm}^3$. Esta es una de las ventajas del método de operación comparado con el utilizado por Potter y Clyne (1978). Con un procedimiento análogo al descrito aquí, pero en el cual se variaba el volumen gaseoso por sucesivas inyecciones de agua desgasada, Potter y Clyne determinaron la presión en el punto de corte y de la misma evaluaron la presión parcial de gas en equilibrio para el cálculo de la constante de Henry de sistemas gas noble-agua en el ámbito de temperatura que va desde

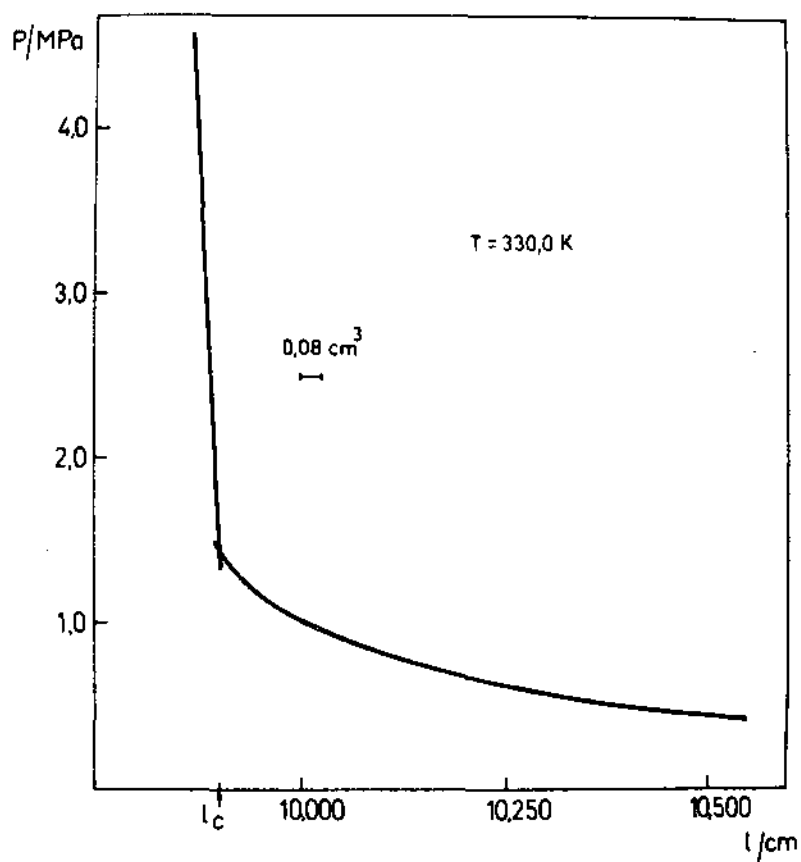


Figura 15

Comportamiento característico de las variables presión-posición del pistón ($P-l$) en una corrida isotérmica correspondiente al método sintético. l_c señala la posición del pistón en el punto de corte (punto de burbuja).

temperatura ambiente hasta 600 K aproximadamente. Comparado con el presente método, el procedimiento experimental empleado por estos autores adolece de tres fallas fundamentales:

- la determinación de la presión de corte resulta ser demasiado imprecisa según el argumento mencionado arriba.

- dado que la cinética de disolución de un gas es en general un proceso lento (fig. 16) la agitación de la solución a equilibrar resulta ser imprescindible para poder realizar las mediciones en un tiempo razonable. En el trabajo mencionado se omite este punto, omisión que se hace crítica cuando la superficie de contacto gas-líquido es muy pequeña como ocurre cerca del punto de corte.

- al realizar la variación de volumen por inyección de solvente, se carece de la posibilidad de corroborar el establecimiento del equilibrio por sucesivas disminuciones y aumentos del volumen gaseoso (verificación de la existencia de histéresis).

De los pares de valores $P-1$, medidos a temperatura constante, pueden calcularse en cada punto el número de moles de gas en la fase gaseosa y la fugacidad del mismo f_2^* , corregida por el efecto de la presión en el estado de referencia del soluto en la fase líquida, según:

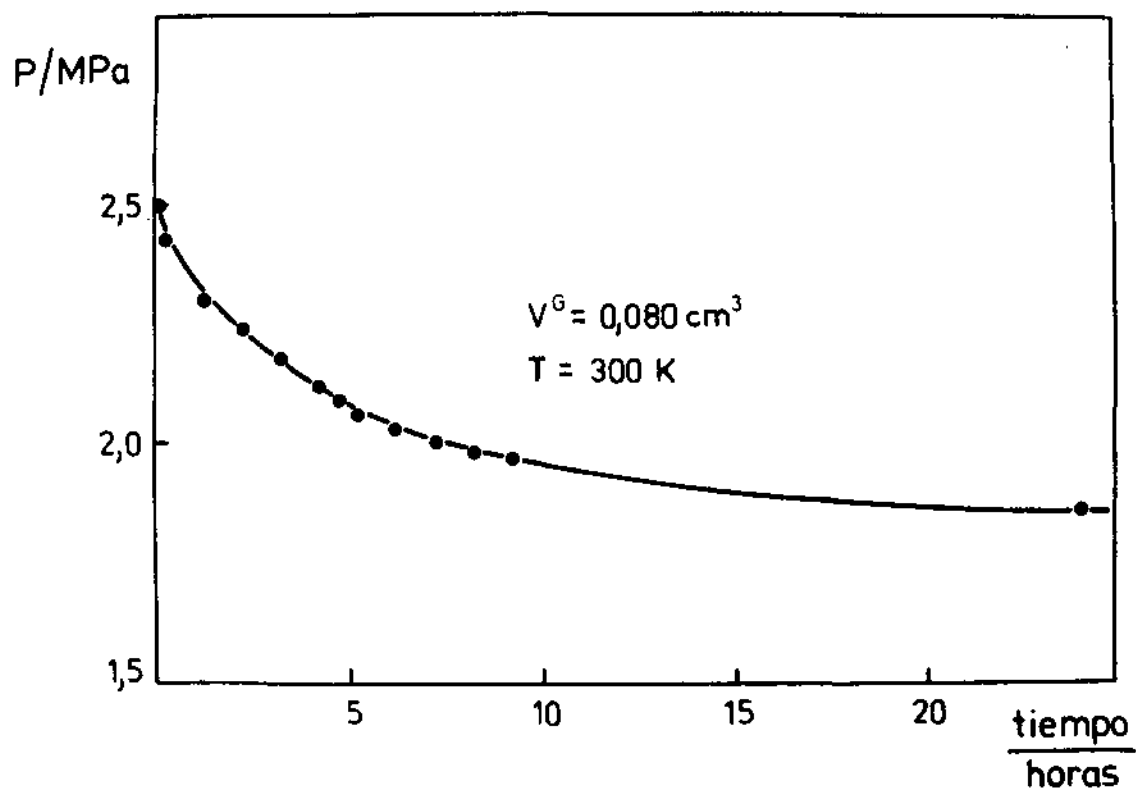


Figura 16

Cinética de disolución para la isoterma de 300 K y en condiciones cercanas al punto de burbuja (volumen gaseoso: $0,080 \text{ cm}^3$). A pesar de la agitación continua, la disolución es un proceso lento. [Experimentalmente se verificó que la desorción de gas (proceso inverso a la disolución) está cinéticamente favorecida respecto de la disolución].

$$n_2^G = P_Y V^G / (Z^G RT) \quad (2.10)$$

$$f_2^* = P_Y \phi_2 \exp[-V_2^\infty (P - P_1^O) / RT]. \quad (2.11)$$

En la ecuación (2.10), el volumen de la fase gaseosa V^G era calculado según:

$$V^G = S \left(\frac{1 - P}{P_C} \right) - \Delta V_K + \Delta V_{n_2}. \quad (2.12)$$

donde S es el valor de la sección interna de la celda ($3,185 \text{ cm}^2$) y

$$\Delta V_K = \kappa_T V_L (P_C - P) \quad (2.13)$$

$$\Delta V_{n_2} = (n_2^O - n_2^L) V_2^\infty = n_2^G V_2^\infty. \quad (2.14)$$

donde P_C representa la presión del punto de quiebre.

Las correcciones al volumen, ΔV_K y ΔV_{n_2} , tienen en cuenta el aumento del volumen de la fase líquida (a través de la compresibilidad isotérmica κ_T) y la disminución del mismo por reducción de la cantidad de gas disuelto, respectivamente, al disminuir la presión del sistema. Ambos efectos son pequeños, de magnitud comparable y signo contrario por lo que la corrección total al volumen de la fase gaseosa resultó ser menor que la incerteza experimental.

La evaluación de la fracción molar del soluto en la fase gaseosa (y), al igual que la de Z^G , factor de compresibilidad de la misma

fase, y de ϕ_2 , coeficiente de fugacidad, requieren de una ecuación de estado para la mezcla gaseosa. El procedimiento de cálculo y la ecuación elegida serán detallados en el siguiente capítulo. En la ecuación (2.11), el término exponencial es el que tiene en cuenta la variación de la fugacidad del soluto en la fase líquida con la presión total, a temperatura y composición constantes. Para calcular este efecto se precisan valores de V_2^∞ , el volumen parcial molar del gas a dilución infinita. En el caso del estudio de etano, dicha corrección puede pesar, en las condiciones experimentales de este trabajo, en un orden del 5% en k_H^∞ debido al alto valor de V_2^∞ que presenta este gas en soluciones acuosas. Para efectuar la corrección, puede emplearse la expresión para V_2^∞ que dan Rettich et al. (1981), y que utilizaron en la evaluación de la constante de Henry de etano en agua hasta 328 K. Dentro de este ámbito de temperatura, el valor de V_2^∞ que predice dicha ecuación resultó ser concordante con el calculado a través de la ecuación de Percus-Yevick (ver capítulo de tratamiento mecánico-estadístico) para un sistema binario a dilución infinita formado por esferas duras. Esta ecuación teórica también reproduce adecuadamente los valores experimentales para el sistema Ar-H₂O determinados por Wood (comunicación privada) para temperaturas hasta 600 K, por lo que en este estudio se efectuó el cálculo de los V_2^∞ de todos los sistemas empleando la ecuación de estado de Percus-Yevick. La posibilidad de variar la presión, a temperatura constante, en las determinaciones experimentales brindó una posibilidad de verificar la consistencia de las suposiciones reali-

zadas. Debe señalarse que esta corrección afecta también los resultados de k_H^∞ en las determinaciones efectuadas con el método analítico, usándose el mismo V_2^∞ en ambos casos. Sin embargo, en el método analítico, la corrección se realiza a una única presión, que es en general muy cercana a la presión de vapor del solvente puro a esa temperatura, por lo que la corrección es en este caso relativamente pequeña.

Luego de una serie de mediciones a temperatura constante, en la que se verificaba reproducibilidad y ausencia de histéresis, podían obtenerse pares de valores n_2^G vs f_2^* . Dado que:

$$k_H^\infty = f_2^*/x = f_2^* n_1^L / n_2^L \quad (2.15)$$

entonces

$$n_2^L = n_2^O - n_2^G = f_2^* n_1^L / k_H^\infty \quad (2.16)$$

Graficándose n_2^G vs f_2^* se obtiene una recta de pendiente $-(n_1^L / k_H^\infty)$ y cuya ordenada al origen registra el valor de n_2^O . Conocido el valor de n_1^L puede calcularse k_H^∞ . La figura 17 muestra, a modo de ejemplo, la relación entre n_2^G y f_2^* para 473,5 K, la máxima temperatura de medición con este método. Para todas las temperaturas se obtuvo una dependencia lineal entre n_2^G y f_2^* con factores de regresión mejores que 0,99 y desviaciones standard del orden del 1%.

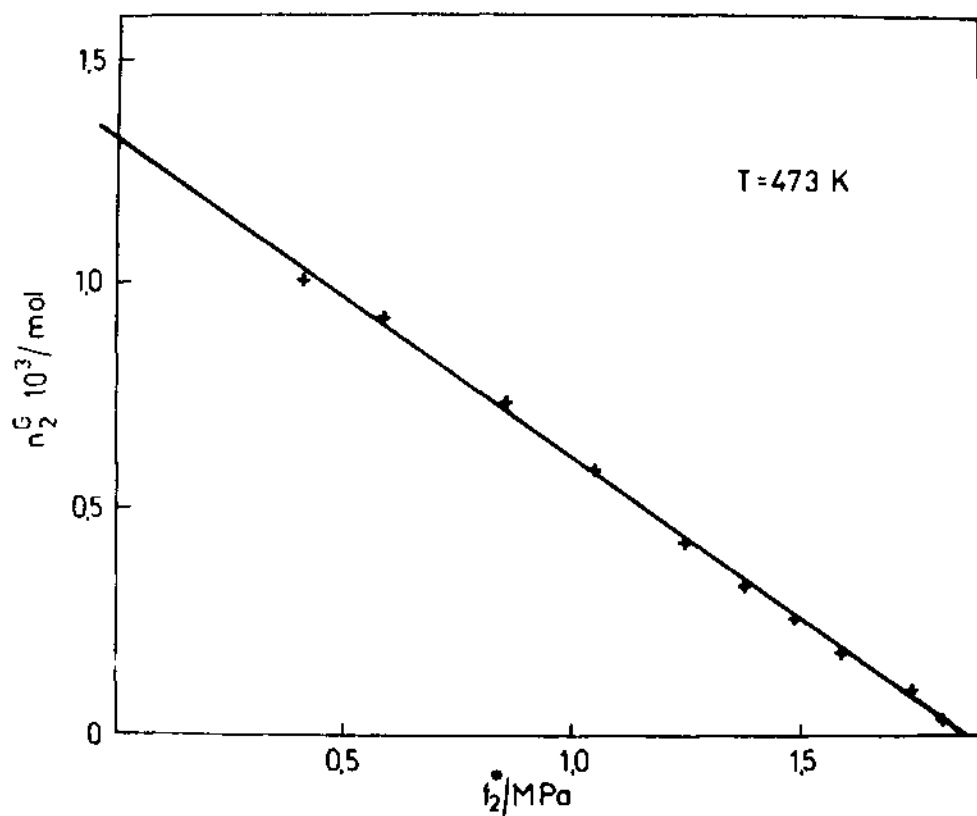


Figura 17

Representación del número de moles de etano en fase gaseosa (n_2^G) en función de la fugacidad f_2^* , en la que se ha descontado el término que incluye el efecto de la presión, para una corrida isotérmica.

c) Evaluación de la precisión experimental

La determinación del número de moles de soluto en fase gaseosa (n_2^G) se realizó por medición de la presión y la posición del pistón, con la que se calculaba el volumen de la fase gaseosa. La precisión en la determinación de la presión fue del orden del 1 %, mientras que el error en el volumen, como ya fue mencionado, fue de $0,01 \text{ cm}^3$, lo que significa una incerteza que variaba entre el 0,1 y el 10 %, según fuese el valor del volumen de la fase gaseosa. En la zona de V^G pequeño, el error relativo en esta magnitud resultaba ser alto (hasta un 10 %), pero ya que en ese caso el número de moles en la fase gaseosa era muy chico, el error absoluto en n_2^G también lo era. En el otro extremo (V^G del orden de 10 cm^3) la mayor fuente de incerteza residía en la determinación de la presión (1%), obteniéndose en síntesis en todo los casos un Δn_2^G del orden de 10^{-5} moles. Además habría que considerar la exactitud con que pueden ser calculados y y z^G , punto que será discutido en el siguiente capítulo.

Análogamente, la incerteza en f_2^* fue cercana al 0,5-1 %.

Como el valor de k_H^∞ se obtiene de un ajuste por cuadrados mínimos de todos los puntos de la isoterma, el error global de esta magnitud, dado por la desviación cuadrática media del ajuste, resultó ser del orden del 1%.

Capítulo 3

TRATAMIENTO DE DATOS

Las propiedades termodinámicas de soluciones infinitamente diluidas son un reflejo de las interacciones soluto-solvente. Del estudio experimental y teórico de las mismas puede extraerse información directa sobre esa interacción.

En particular, las disoluciones de gases no polares en líquidos han jugado un papel preponderante por el hecho de haber sido, históricamente, las que señalaron las diferencias en las propiedades de las soluciones acuosas frente a aquellas en que el solvente es un líquido no polar. Como se mencionó en la introducción (sección 1.2), los valores de entropía y capacidad calorífica parciales molares de disolución de gases en agua fueron reconocidos como un reflejo de la particular estructura del agua líquida y del modo en que ésta se ve afectada por la presencia del soluto no polar.

El estudio de la solubilidad de solutos no polares y de su dependencia con las variables de estado (presión y, fundamentalmente, temperatura) se convirtió prácticamente en la única vía para extraer información termodinámica de estos sistemas. El tratamiento de los resultados experimentales para poder ser traducidos a funciones termodinámicas de disolución resulta ser, por lo tanto, fundamental.

3.1 Termodinámica del equilibrio líquido-vapor en sistemas binarios

En el caso de soluciones de gases en líquidos, la información está contenida en la relación entre la solubilidad y la presión del gas, relación que permite definir la constante de Henry. Con el objeto de recoger en esa constante de proporcionalidad únicamente la interacciones soluto-solvente en la fase líquida a la densidad correspondiente, debe descontarse de la misma toda otra interacción que pudiera presentar el sistema por el agregado del soluto.

En este caso, la constante k_H^{∞} resulta sólo función de la temperatura para cada sistema gas-líquido y representa, además de la contribución del término ideal que considera el cambio de estado de referencia, el efecto que tiene la introducción de una pequeña perturbación, como es la producida por la presencia de un soluto pequeño no polar, sobre las interacciones existentes entre las moléculas de solvente. Por ello, para una interpretación microscópica del proceso se hace necesario redefinir una expresión para la constante de Henry diferente de la originalmente propuesta [ecuación (2.1)], de modo de referirla a un estado en el cual la fase gaseosa se comporte idealmente y en el que no existan interacciones entre moléculas de soluto en la fase líquida. Para ello, debe realizarse el tratamiento termodinámico completo del proceso de disolución.

En un sistema binario la condición de equilibrio entre fases líquido y vapor para el componente i puede expresarse como igualdad del potencial químico de esta especie en ambas fases:

$$\mu_i^L(T, P, \underline{x}) = \mu_i^G(T, P, \underline{y}) \quad (*) \quad (3.1)$$

donde el potencial químico del componente i en la fase α se expresa por:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln f_i^\alpha \quad (3.2)$$

La fugacidad del componente i en la fase gaseosa puede expresarse (estado tipo gas ideal):

$$f_i^G = P \underline{y}_i \phi_i(T, P, \underline{y}) \quad (3.3)$$

La elección del estado tipo para la fase líquida en soluciones de gases, en las que uno de los componentes puros suele estar en estado supercrítico, frecuentemente recae en la llamada convención asimétrica. Según la misma, los coeficientes de actividad γ_i de cada uno de los componentes de la mezcla binaria toma el valor unitario en el límite de dilución infinita del soluto en la solución, es decir:

$$\gamma_1 \rightarrow 1 \text{ si } \underline{x}_1 \rightarrow 1$$

(*) Cuando las fracciones molares no llevan subíndices se refieren al soluto, es decir, $\underline{x} = \underline{x}_2$, $\underline{y} = \underline{y}_2$.

$$\gamma_2 \rightarrow 1 \quad \text{si } x_2 \rightarrow 0$$

La correspondiente expresión para f_i^L es:

$$f_i^L = \gamma_i(T, \underline{x}) \underline{x}_i f_i^O(T, P_{\text{ref}}) \exp \int_{P_{\text{ref}}}^P (\bar{V}_i^L dP) / RT \quad (3.4)$$

donde f_i^O es una fugacidad de referencia para el componente i en la fase líquida. Así para el solvente:

$$f_1^O(T) = \lim_{\underline{x}_1 \rightarrow 1} (f_1 / \underline{x}_1) = \phi_1^O(T) P_1^O(T) \quad (3.5)$$

ya que, en ese límite de concentraciones, $\gamma_1^R = 1$ (estado de referencia Raoult para el solvente), y para el soluto:

$$f_2^O(T) = \lim_{\underline{x}_2 \rightarrow 0} (f_2 / \underline{x}_2) = k_H^\infty(T) \quad (3.6)$$

porque vale en ese caso $\gamma_2^H = 1$ (estado de referencia Henry para el soluto).

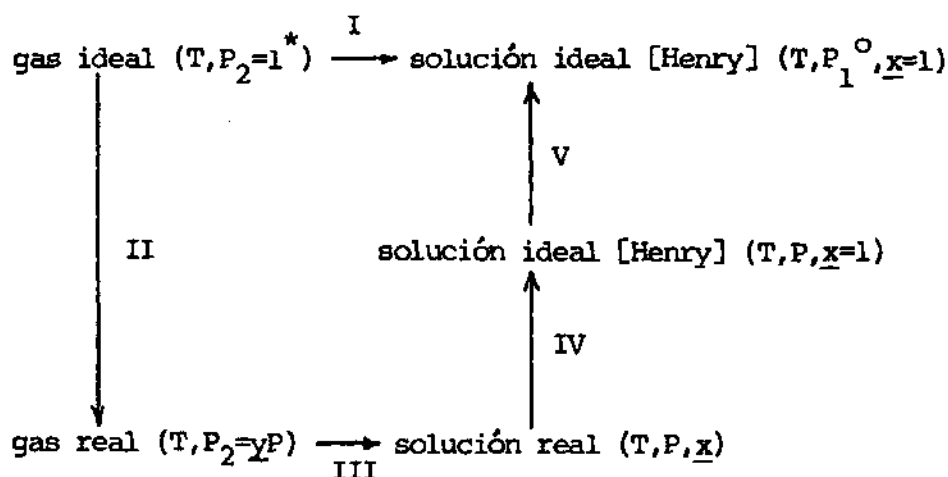
De esta manera resulta para el solvente (componente 1):

$$(1-\underline{y}) P \phi_1(T, P, \underline{y}) = (1-\underline{x}) \gamma_1^R(T, \underline{x}) P_1^O \phi_1^O \exp \int_{P_1^O}^P (\bar{V}_1^L dP) / RT \quad (3.7)$$

mientras que para el soluto (componente 2):

$$P\gamma_2(T, P, \underline{y}) = \underline{x}\gamma_2^H(T, \underline{x}) \kappa_H^\infty(T, P_1^0) \exp \int_{P_1^0}^P (v_2^L dP/RT) \quad (3.8)$$

Como ya fue discutido en la sección 2.1 [ec. (2.5)], el valor de κ_H^∞ está relacionado con la variación de potencial químico del soluto ($\Delta\mu_2^\infty$) cuando es transferido desde la fase gaseosa (considerada ideal y en la que la presión parcial de gas es la correspondiente al estado tipo) a la fase líquida (en el límite de dilución infinita, pero extrapolada a fracción molar unitaria, y a la presión de saturación del solvente puro). El proceso relacionado con esta variación de potencial químico y su vinculación con la condiciones experimentales reales puede ser esquematizado de la siguiente manera:



* Como fue mencionado en la sección 2.1, la expresión $P_2 = 1$ debe ser interpretada como que la presión parcial de gas es igual a la de estado tipo, es decir, 0,1 MPa (ver aclaración al pie de la página 37).

El proceso I lleva asociado una variación de potencial químico ($\Delta\mu_2^\infty$) que está vinculado con k_H^∞ [ec. (2.5)], mientras que el III corresponde a las condiciones experimentales de equilibrio (por lo tanto $\Delta\mu_2^{\text{III}}$ es cero). Las expresiones para la variación del potencial químico del soluto relacionada con los procesos II, IV y V son $RT \ln(\underline{y}P \phi_2)$, $-RT \ln(\underline{x} \gamma_2^H)$ y $\exp[(RT)^{-1} \int_{P^\circ}^P V_2^L dP]$ respectivamente [comparar con la ec. (2.4)].

En ocasiones suele definirse como constante de Henry $k_H^\infty(T, P)$ a la relacionada con los procesos II, III y IV. En estos casos el estado final considerado es la solución ideal de fracción molar del soluto unitaria pero a la presión total P . El vínculo entre ambas es, obviamente:

$$k_H^\infty(T, P) = k_H^\infty(T, P_1^\circ) \exp[(RT)^{-1} \int_{P^\circ}^P V_2^L dP]$$

Por lo tanto, esta constante $k_H^\infty(T, P)$ será función de la presión, además de serlo de la temperatura. La elección de una presión de referencia, como lo es la presión de saturación del solvente puro, elimina la dependencia en P si bien no debe olvidarse que la variación de la temperatura produce simultáneamente una variación de la presión de referencia dado que se está siempre sobre la curva de coexistencia líquido-vapor del solvente puro. Este hecho es sumamente importante a la hora de calcular las propiedades termodinámicas relacionadas con el proceso de disolución (ΔH_2^∞ , ΔS_2^∞ , ΔC_{p2}^∞) a partir de la depen-

dencia de la solubilidad con la temperatura, ya que las mismas surgen como derivadas en condiciones isobáricas, y no ortobáricas. Este punto volverá a ser discutido en la sección 4.4.

El análisis termodinámico realizado permite el cálculo de k_H^∞ (*) a partir de los datos experimentales (T, P, $\underline{x}$) suponiendo que las desviaciones al comportamiento ideal pueden ser evaluadas.

3.2 Desviaciones de la idealidad en la fase gaseosa

Cuando un líquido está en equilibrio con su vapor, un aumento de temperatura lleva a un aumento exponencial de la presión de vapor y consecuentemente de la densidad del vapor en equilibrio. Debido a las interacciones intermoleculares, las desviaciones de la idealidad en la fase gaseosa se incrementan sensiblemente con el aumento de la densidad de partículas.

En particular en el caso de las soluciones acuosas, las interacciones agua-agua, que como es sabido son fuertes por formación de uniones hidrógeno, provocan importantes desviaciones de la idealidad

(*) Por simplicidad en la notación, la constante de Henry evaluada a la presión de saturación del solvente puro será designada como k_H^∞ , esto es $k_H^\infty(T) = k_H^\infty(T, P_1^0)$.

en la fase gaseosa en equilibrio con el líquido a medida que aumenta la temperatura.

Por ello, la necesidad de contar con una ecuación de estado (EDE) que describa apropiadamente el comportamiento real de la mezcla gaseosa en equilibrio con la solución acuosa se ve incrementada fuertemente en ese caso.

Las ecuaciones de estado más utilizadas para representar las propiedades de una mezcla gaseosa suelen ser:

a) Desarrollo en serie de virial, ya sea en potencias de P , como en potencias de la densidad (V_m^{-1}).

b) Ecuaciones semiempíricas.

La primera opción ofrece la ventaja de poseer una base mecánico-estadística sencilla para el cálculo de los coeficientes de la serie en función de los potenciales de interacción de dos, tres,, n partículas, según cuál sea el coeficiente de virial considerado. Además, para mezcla de gases, existen relaciones teóricas rigurosas para la dependencia con la concentración de los diferentes coeficientes de la serie. Esto no ocurre en el caso de las ecuaciones semiempíricas que son generalmente utilizadas (van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson) en las que los coeficientes que aparecen son determinados para los componentes puros (ya sea a partir de las constantes críticas o de datos PVT en la zona sub- o supercrítica) proponiéndose reglas de combinación para los coeficientes que caracterizan la mezcla, las que no pueden ser sustentadas por

una base teórica rigurosa.

Además, otro atractivo del tratamiento de virial es que permite en principio describir las dos fases con los mismos parámetros de interacciones intermoleculares. Por estos motivos, en la evaluación de los datos obtenidos en este trabajo se decidió la elección de una ecuación de estado basada en el desarrollo en serie de virial.

$$PV_m/RT = Z_M = 1 + B_M/V_m + C_M/V_m^2 + \dots \quad (3.9)$$

$$= 1 + B_M(P/RT) + (C_M - B_M^2)(P/RT)^2 + \dots \quad (3.10)$$

donde V_m es el volumen molar, Z_M el factor de compresibilidad y B_M y C_M el segundo y tercer coeficiente de virial respectivamente, todos referidos a la mezcla gaseosa.

Este tratamiento es particularmente interesante mientras la densidad de la fase gaseosa no sea muy elevada, porque ello obligaría a incluir en el desarrollo coeficientes de órdenes cada vez mayores. De los dos desarrollos posibles, la ecuación en potencias de las densidades [expresión (3.9)] representa más adecuadamente los factores de compresibilidad del vapor de agua puro saturado que el desarrollo en presión [ecuación (3.10)] por encima de 500 K (fig. 18). Sin embargo, este último tiene la ventaja que es la presión, y no la densidad, la magnitud experimentalmente determinada.

Para una mezcla binaria, la expresión de B_M y C_M en función de la concentración de la misma es:

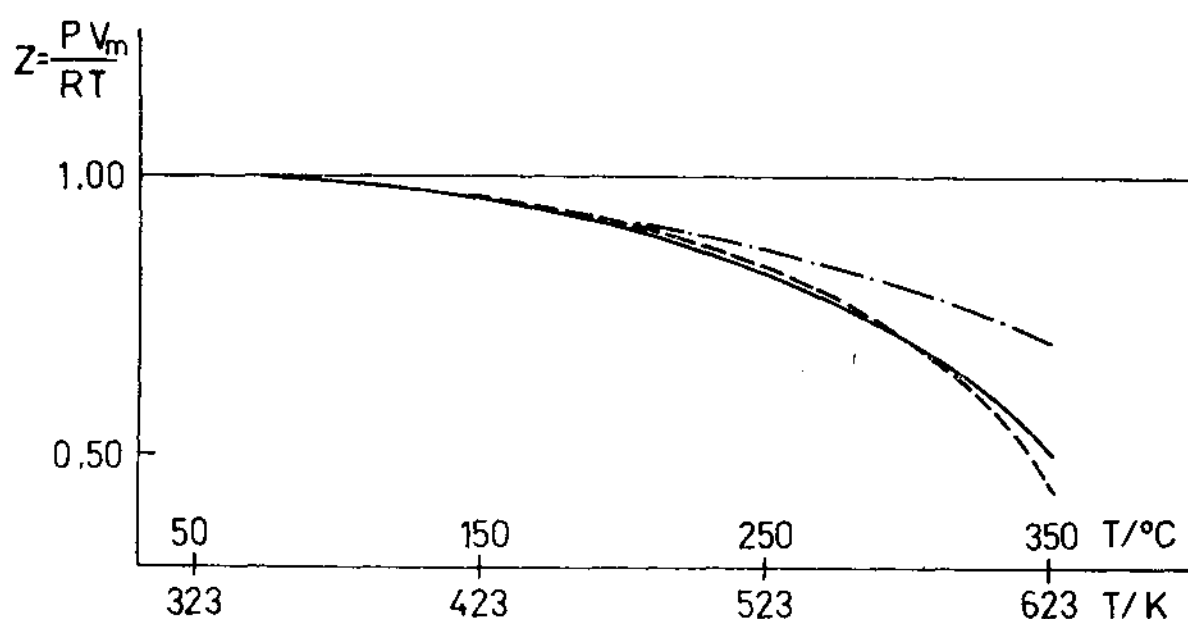


Figura 18

Factor de compresibilidad [$Z = PV_m / (RT)$] del vapor de agua en función de la temperatura en condiciones ortobáricas. La curva llena representa los valores de Z determinados experimentalmente [Schmidt (1981)], mientras que las curvas discontinuas los calculados a través del desarrollo en serie de virial considerando sólo el segundo coeficiente de virial (B_{11}).

- - - desarrollo en v_m^{-1} [ec. (3.9)]

- · - · - desarrollo en P [ec. 3.10)]

$$B_M(T,Y) = \sum_i \sum_j Y_i Y_j B_{ij}(T) \quad (3.11)$$

$$C_M(T,Y) = \sum_i \sum_j \sum_k Y_i Y_j Y_k C_{ijk}(T) \quad (3.12)$$

donde B_{nn} y C_{nnn} son los coeficientes de virial del componente n puro a la temperatura T , y $B_{mn} = B_{nm}$ y $C_{lmn} = C_{mnl} = \dots$ se conocen como coeficientes cruzados y tienen en cuenta la interacción entre partículas m y n , y l, m y n respectivamente.

Para los sistemas acuosos estudiados en este trabajo existe información experimental sobre los $B_{11}(T)$ y $B_{22}(T)$ en todo el ámbito de temperatura cubierto por el mismo [Dymond y Smith (1980)]. Por otra parte, son pocos los sistemas binarios (agua-gas no polar) cuyos B_{12} han sido determinados y, en general, sólo en una región de temperatura no muy lejana de la ambiente. Tal es el caso de los sistemas $\text{Ar-H}_2\text{O}$ [entre 298 K y 373 K: Rigby y Prausnitz (1968), y entre 373 K y 423 K: Richards y Wormald (1981), Wormald y Cooling (1982)], $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ [de 298 K a 373 K por Rigby y Prausnitz (1968), hasta 500 K por Olds et al. (1942), y entre 373 K y 423 K por Smith et al. (1983)] y $\text{C}_2\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}$ [entre 298 K y 373 K, Coan y King (1971), y hasta 450 K por Reamer et al. (1943)]. Las determinaciones de B_{12} fueron realizadas por mediciones de propiedades (PVTx) en la zona homogénea (fase gaseosa) a densidades moderadas [empleando la ecuación (3.9) o (3.10) truncadas a partir del tercer término], o a través de medidas de la variación de la presión parcial de agua, en equilibrio con su vapor a una temperatura fija, por el efecto de la

interacción con el gas (efecto denominado solubilidad del agua en la fase gaseosa), a partir de las ecuaciones (3.18) y (3.17), o por mediciones de la entalpía de mezcla vapor-gas en la región homogénea.

Para el resto de los sistemas investigados, y en ausencia de datos experimentales, B_{12} debió ser calculado a partir de un potencial de interacción agua-gas (ver más adelante, sección 3.4).

La situación es todavía más difícil en el caso de terceros coeficientes de virial. Si bien existen datos de $C_{111}(T)$ [Kell et al. (1968) entre 473 y 723 K], no existe ningún estudio experimental que incluya los C_{112} o C_{122} para los sistemas acuosos aquí estudiados. Más aún, el cálculo de estos coeficientes ha sido realizado únicamente para potenciales de interacción poco realistas [potencial cuadrado, Hirschfelder et al. (1954)], o por correlaciones empíricas [Prausnitz (1969)]. Por este motivo, el análisis considerando el desarrollo en serie de virial pudo ser empleado teniendo en cuenta sólo los segundos coeficientes de virial. Esto limita su aplicabilidad a la zona de densidades gaseosas moderadas, es decir, temperaturas por debajo de 550 K, aproximadamente. [Existe otro motivo que impide la utilización del desarrollo en serie de densidades (el más exacto) a temperaturas elevadas y es que en el cálculo de V_m a partir de P y T debe resolverse una ecuación cuadrática, cuyo discriminante se hace negativo a altas densidades (ver más adelante)]. Para temperaturas mayores, un tratamiento con ecuaciones semiempíricas sería más adecuado.

Conocidos los valores del segundo coeficiente de virial de la mezcla, B_M , es posible el cálculo de los coeficientes de fugacidad $\phi_i(T, P, Y)$ ya que [Prausnitz (1969)]:

$$\ln \phi_i(T, P, Y) = \int_0^P [(\partial V / \partial n_i)_{T, P, n_j \neq n_i} - RT/P] dP \quad (3.13)$$

o, alternativamente:

$$\ln \phi_i(T, P, Y) = - \int_{\infty}^V [(\partial P / \partial n_i)_{T, P, n_j \neq n_i} - RT/V] dV - \ln Z_M \quad (3.14)$$

Combinando las ecuaciones (3.10), (3.11) y (3.13) hasta segundos coeficientes de virial se obtiene:

$$\ln \phi_i(T, P, Y) = [B_{ii} - (1 - Y_i)^2 \Delta_{12}] P / RT \quad (3.15)$$

donde:

$$\Delta_{12} = B_{11} + B_{22} - 2B_{12} \quad (3.16)$$

Si en cambio se utilizan las expresiones (3.9), (3.11) y (3.14) resulta:

$$\ln \phi_i(T, P, Y) = (2/V_m) \sum_j Y_j B_{ij} - \ln Z_M \quad (3.17)$$

3.3 Procedimiento para el cálculo completo de la termodinámica del equilibrio líquido-vapor en mezclas de gas y agua

Una vez conocido γ_1 aplicando la condición de equilibrio entre fases para el solvente [ecuación (3.7)] puede calcularse la composición de la fase gaseosa según:

$$(1-y) = (1-x) \gamma_1^R (P_1^0/P) (\phi_1^0/\phi_1) \exp \int_{P_1^0}^P V_1^L dP/RT \quad (3.18)$$

De esta ecuación se deduce que, aún considerando que la solubilidad de gases es normalmente baja [(1-x) prácticamente igual a 1] y que γ_1^R es aproximadamente 1, la fracción molar del solvente en la fase gaseosa no está dada directamente por el cociente entre la presión parcial (presión de vapor) del componente 1 puro y la presión total, sino que aparecen además el factor (ϕ_1^0/ϕ_1) y el término exponencial, este último representando el efecto de la presión total sobre el potencial químico de referencia del componente 1 en la fase líquida (efecto Poynting). El primer término de corrección tiene en cuenta la modificación de la fugacidad de la especie 1 por su interacción en fase gaseosa con el componente 2. En estudios de solubilidad de gases a baja temperatura, cuando la presión de vapor del solvente es normalmente baja, si la desviación de la idealidad en la fase gaseosa es pequeña, este término se aproxima a la unidad. Además, mientras (1-y), fracción molar del solvente en la fase gaseosa, permanezca significativamente menor que y, la contribución del tér-

mino (ϕ_1^O/ϕ_1) en la modificación relativa de la fracción molar del componente 2 en dicha fase será despreciable. Sin embargo, al aumentar la temperatura la fase gaseosa se enriquece en el componente 1, aumentan las desviaciones de la idealidad y el efecto de ignorar este término puede adquirir mucha importancia en la determinación de la constante de Henry (20% para el sistema Ar-H₂O a 570 K y 10 MPa de presión total).

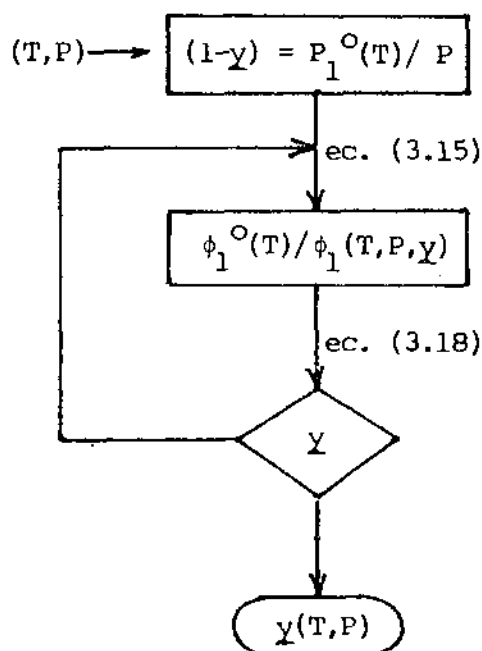
Una aproximación frecuentemente utilizada en algunos estudios a alta temperatura [Potter y Clynne (1978)] supone la validez de la regla de Lewis y Randall:

$$\phi_i(T, P, Y) = \phi_i^O(T, P) \quad (3.19)$$

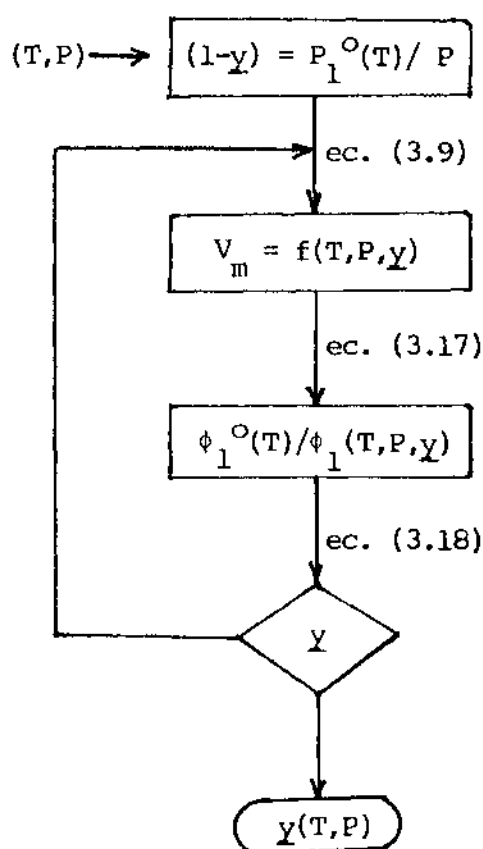
basada en la suposición del cumplimiento de mezclado ideal de gases reales (ley de Amagat). Esto es válido solamente si, en la ecuación (3.16), vale $A_{12} = 0$, o sea $B_{12} = (B_{11} + B_{22})/2$ [denominada por Guggenheim (1952) "suposición naïve"], una condición raramente cumplida y que, desde ya, no es aplicable para los sistemas estudiados en este trabajo, fundamentalmente debido a que el B_{11} incluye las interacciones de unión hidrógeno ausentes en la interacción agua-gas (ver Cálculo de B_{12} , más adelante).

El cálculo del cociente (ϕ_1^O/ϕ_1) se debe realizar por un método iterativo ya que ϕ_1 es función de la composición de la fase gaseosa. Suponiendo inicialmente $(1-Y) = P_1^O/P$ puede calcularse una primera aproximación a ϕ_1 y con ella recalcularse $(1-Y)$.

En el caso de utilizarse el desarrollo en serie de presiones [ecuación (3.10)], entonces el cálculo resulta más simple:



En cambio si se elige el polinomio en V_m^{-1} [ecuación (3.9)], se hace necesario conocer la densidad de la mezcla gaseosa como etapa intermedia en el cálculo de ϕ_1^O / ϕ_1 , siendo la misma también función de la composición de esta fase, según surge de la ecuación (3.9). En este caso el procedimiento será:



Para la evaluación de V_m , considerando el desarrollo en serie de virial hasta segundo término, debe resolverse la ecuación cuadrática:

$$B_M/V_m^2 + 1/V_m - P/RT = 0 \quad (3.20)$$

Como se mencionó anteriormente, el hecho de trabajar a presión parcial de gas aproximadamente constante (entre 1 y 2 MPa) hace que el efecto de aumentar la temperatura sea el de aumentar la concentración de agua en la fase gaseosa y, simultáneamente, la presión total. Debido a que el valor del segundo coeficiente de virial de la mezcla, B_M , es función de la composición de la fase gaseosa [ec.

(3.11)] la contribución del B_{11} al B_M aumenta al hacerlo la temperatura. El segundo coeficiente de virial del agua pura es fuertemente negativo en todo el ámbito de temperatura abarcado en este estudio. De todo ello se deduce que, a partir de cierta temperatura, es factible que los valores de B_M sean suficientemente negativos (al mismo tiempo que la presión de vapor del agua y por lo tanto la presión total son altas) de modo que el discriminante de la ecuación (3.20) tome valores negativos, es decir:

$$PB_M < -RT/4$$

por lo que en esos casos las soluciones a la ecuación cuadrática dejaría de pertenecer al campo de los números reales. Esta condición se verifica, para los sistemas acuosos estudiados, recién a partir de 600 K, aproximadamente, por lo que por encima de esa temperatura debe recurrirse a otro tipo de tratamiento (por ejemplo, ecuaciones semiempíricas).

Conocida la composición de la fase gaseosa (y) puede calcularse el coeficiente de fugacidad del soluto, ϕ_2 , utilizando nuevamente cualquiera de las expresiones alternativas [(3.15) o (3.17)].

En síntesis, el cálculo de la fugacidad del gas, componente 2, en la mezcla gaseosa depende fuertemente de la posibilidad de repre-

sentar el comportamiento real de la misma por una ecuación de estado adecuada.

3.4 Cálculo de B_{12} para sistemas agua-gas

Considerando la expresión del segundo coeficiente de virial en función del potencial de interacción entre dos partículas [Hirschfelder et al. (1954)]:

$$B_{ij}(T) = (N_A/2) \int_0^\infty [1 - \exp[-\beta u_{ij}(r)]] dr \quad (3.21)$$

resulta obvio que para el cálculo de B_{12} será necesario contar con un potencial de interacción realista entre una molécula de agua y una partícula de gas. Dicho potencial deberá incluir contribuciones de corto alcance (repulsivas) y de largo alcance (dispersivas e inductivas).

Siguiendo el tratamiento propuesto por Rigby et al. (1969) para la evaluación de segundos coeficientes de virial cruzados en mezclas acuosas, se utilizó:

$$u_{12}(r, \theta) = u_{12}^K(r) + u_{12}^{\alpha\mu}(r, \theta) \quad (3.22)$$

donde $u_{12}^K(r)$ representa el potencial de Kihara con un carozo impe-

netrable, que tiene en cuenta interacciones repulsivas y dispersivas [Kihara (1953)].

Para una distancia entre carozos duros $r_c = r - 2a_{12}$, donde a_{12} es justamente el radio de esa coraza impenetrable, el potencial de Kihara tiene la siguiente expresión:

$$u_{12}^K(r) = \infty \quad r_c \leq 0 \quad (3.22a)$$

$$u_{12}^K(r) = 4 \epsilon_{12} [(\sigma_{12}/r_c)^{12} - (\sigma_{12}/r_c)^6] \quad r_c > 0 \quad (3.22b)$$

ϵ_{12} es el valor de la profundidad del pozo de potencial de potencial y $(\sigma_{12} + 2a_{12})$ la distancia para la cual $u_{12}^K = 0$. En la figura 19 se representa el potencial de interacción $u_{12}^K(r)$ en función de r_c . Para el caso particular en el que a_{12} sea igual a cero, la expresión de Kihara para el potencial es idéntica a la de Lennard-Jones.

El segundo término en la ecuación (3.22):

$$u_{12}^{ap}(r, \theta) = -\mu_1^2 \alpha_2 (3 \cos^2 \theta + 1) / (2r^6) \quad (3.23)$$

representa el término inductivo de interacción dipolo-dipolo inducido, importante en la interacción agua-gas en la fase gaseosa.

La parte angularmente independiente de u_{12}^{ap} puede ser incorporada en la expresión que incluye las interacciones repulsiva y dispersiva en forma unívoca si ésta tiene la forma de un potencial de Lennard-Jones [Hirschfelder et al. (1954)]. En el caso de emplear un

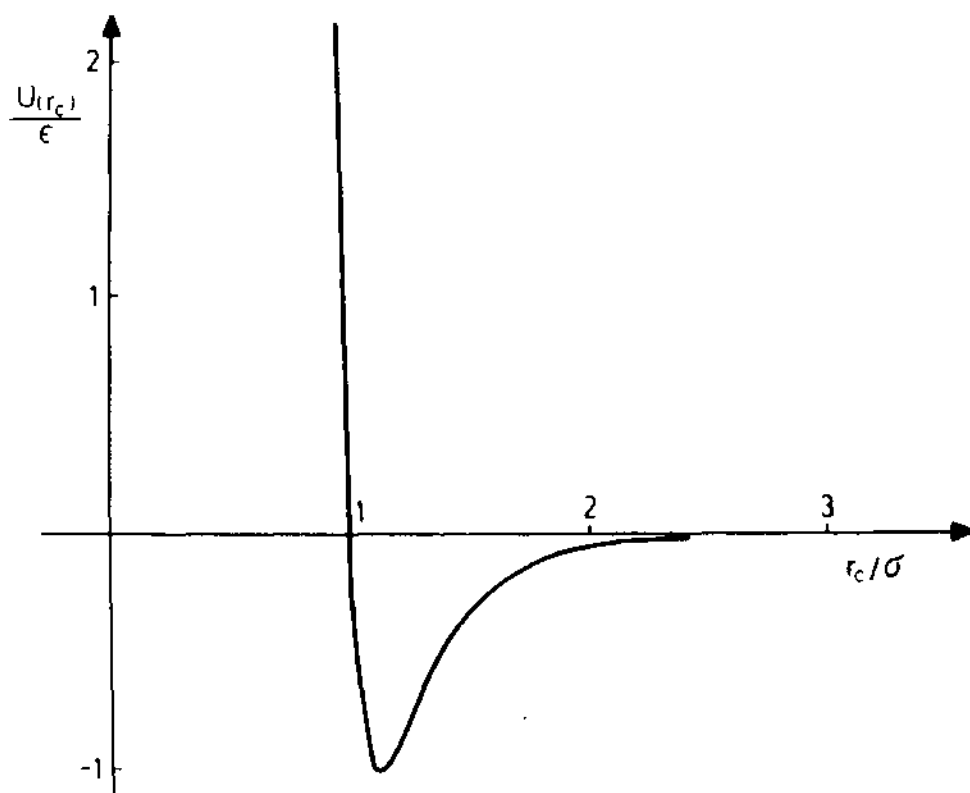


Figura 19

Potencial de interacción entre dos partículas, según el modelo de Kihara (1953), en función de la distancia entre los carozos duros ($r_c = r - 2a$, donde a es el radio del carozo duro). En el caso en que $a=0$, el potencial de Kihara coincide con el descrito por el modelo de Lennard-Jones.

potencial de Kihara, la redefinición de los parámetros para conseguir esto no es única. Rigby et al. (1969) sugirieron que una manera de realizarlo sería considerando el parámetro:

$$\xi = 1 + \mu_1^2 \alpha_2 / [4\epsilon_{12} \sigma_{12}^3 (\sigma_{12} + 2a_{12})^3] \quad (3.24)$$

con lo cual los nuevos parámetros de interacción, que describen la parte esféricamente simétrica de la interacción (1-2), quedan definidos de la siguiente manera:

$$\epsilon'_{12} = \epsilon_{12} \xi^2 \quad (3.25)$$

$$\sigma'_{12} = \sigma_{12} \xi^{-1/6} \quad (3.26)$$

Con estos parámetros y las expresiones dadas por Kihara para el cálculo del segundo coeficiente de virial para partículas con coraza impenetrable esférica, puede calcularse la contribución angularmente independiente al B_{12} , contribución que incluye interacciones repulsivas, dispersivas y una parte de la debida a la inducción dipolar.

La contribución a B_{12} de la parte del potencial que depende de la orientación relativa de ambas moléculas, puede ser evaluada siguiendo el tratamiento de Alvarez et al. (1983), basado en el desarrollo de Buckingham y Pople (1955).

Los parámetros necesarios para el cálculo (ϵ_i , σ_i , a_i) fueron tomados de Rigby et al. (1969) y de Rossi y Danon (1965).

Para las interacciones cruzadas (1-2) se adoptaron las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot:

$$\epsilon_{12} = (\epsilon_1 \epsilon_2)^{1/2} \quad (3.27)$$

$$\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2 \quad (3.28)$$

junto con:

$$a_{12} = (a_1 + a_2)/2 \quad (3.29)$$

En cuanto a la primera [ecuación (3.27)], cabe señalar que esto es válido ya que la interacción específica de unión hidrógeno está excluida del valor de ϵ_1 , el que sólo contiene contribuciones dispersivas y repulsivas. Este hecho contrasta con la aproximación "naïve" que supone $B_{12} = (B_{11} + B_{22})/2$ puesto que B_{11} contiene todas las interacciones entre dos moléculas de agua.

El B_{12} calculado mediante este procedimiento representa adecuadamente los valores que fueron determinados experimentalmente por otros autores para los sistemas ya mencionados [a los que debe sumárseles N_2-H_2O investigado también por Richards et al. (1981), Wormald y Colling (1982, 1983)] en todo el ámbito de temperatura estudiado en este trabajo.

3.5 Desviaciones de la idealidad en la fase líquida

El tratamiento para evaluar la fugacidad de cada componente en la fase líquida a partir de la presión, la temperatura y la composición de ésta exige conocer tanto los coeficientes de actividad como el valor de los volúmenes parciales molares de soluto y solvente en las condiciones experimentales correspondientes.

Las fuentes de información sobre estas magnitudes son realmente escasas. Determinaciones experimentales de volúmenes parciales molares de gases en líquidos se restringen prácticamente a temperaturas no muy lejanas de temperatura ambiente [Hildebrand y Scott (1950)] [Recientemente, Wood (comunicación privada) ha realizado mediciones aún preliminares de V_2^∞ en soluciones acuosas diluidas de Ar y Xe extendiendo el ámbito de medición hasta alrededor de 600 K].

La situación es bastante más pobre en información en el caso de coeficientes de actividad, γ_i .

Por lo tanto, para poder realizar una estimación del valor de estas magnitudes en función de las variables termodinámicas presión, temperatura y composición, se requiere nuevamente poder contar con una ecuación de estado que ahora describa adecuadamente el comportamiento de la fase líquida. La elección está orientada hacia ecuaciones que surgen de tratamientos perturbacionales con un fluido de esferas duras como sistema de referencia.

Por otra parte, y ya que muchos efectos se minimizan utilizando la menor presión parcial de gas compatible con la precisión experi-

mental deseada, la estimación del efecto de presión en las desviaciones de la idealidad de la fase líquida ayuda a establecer los valores límites tolerables de esta variable en función de la temperatura.

3.5.1 Efecto de la presión en la fugacidad del soluto en la fase líquida

El efecto directo de la presión sobre la fugacidad del soluto en la solución, a temperatura y composición constantes, está contenido en el término exponencial de la ecuación (3.8). Mientras la temperatura del sistema sea bastante inferior a la temperatura crítica del solvente (de modo que el fluido sea poco compresible) puede suponerse que V_2^∞ será independiente de la presión, por lo que:

$$f_2^L = x \gamma_2^H k_H^\infty \exp[V_2^\infty(P-P_1^O)/RT] \quad (3.30)$$

Los V_2^∞ en solución acuosa para todos los gases estudiados en este trabajo han sido determinados a 298 K dilatómetricamente por otros autores. Según estos valores, las correcciones debidas a este efecto cuando la presión parcial del gas es del orden de 2 MPa oscila entre el 2 y el 5% a 298 K, de acuerdo a cuál sea el gas considerado (el máximo valor corresponde a C_2H_6 con un volumen parcial molar a temperatura ambiente de $52 \text{ cm}^3/\text{mol}$). A medida que aumenta la temperatura, la información experimental sobre V_2^∞ comienza a hacerse más escasa. Las predicciones obtenidas a partir de teorías perturbacionales

señalan una variación del volumen parcial molar a dilución infinita con la temperatura que, hasta alrededor de 400 K, es pequeña pasando por un mínimo muy suave, como reflejo de la dependencia de la compresibilidad con la temperatura, para luego comenzar a aumentar rápidamente [este comportamiento parece reproducir correctamente los recientes datos experimentales determinados por Wood para la zona de temperatura elevada. Este punto será discutido con más detalle en las secciones 5.6.2 y 6.4.1.]

Termodinámicamente, puede demostrarse que:

$$V_2 = V_m^L + (1-x) \left(\partial V_m^L / \partial x \right)_{T,P} \quad (3.31)$$

$$= V_m^L + (1-x) \left[\left(\partial V_m^L / \partial x \right)_{T,\sigma} + \kappa_T V_m^L \left(\partial P / \partial x \right)_{T,\sigma} \right] \quad (3.32)$$

donde V_m^L es el volumen molar de la solución líquida, $(\partial V_m^L / \partial x)_{T,\sigma}$ su derivada a temperatura constante y en condiciones de equilibrio de fases y κ_T la compresibilidad isotérmica de la solución. En el límite de dilución infinita (x tendiendo a 0) y a temperaturas cercanas a la crítica del solvente puro, κ_T^0 es muy grande aumentando su valor a $+\infty$ cuando T tiende a T_{cl} , la temperatura crítica del solvente puro. La derivada de P respecto de x a temperatura constante está relacionada con la constante de Henry y es siempre positiva a presiones moderadas (por encima de 200 MPa aproximadamente, parece cambiar de signo para algunos sistemas acuosos [Japas y Franck (1985)]), pero en la región de saturación del solvente puro, es decir hasta 22 MPa, la

solubilidad aumenta si se aumenta la presión total a temperatura constante). Cerca de la temperatura crítica y para concentraciones bajas de soluto, los valores que adopta el término $(\partial V_m^L / \partial x)_{T,\sigma}$ dependen de las características del sistema en la región crítica: para los sistemas que presentan una curva crítica cuya temperatura aumenta monótonamente al aumentar la concentración del gas [comportamiento frecuentemente denominado "inmiscibilidad gas-gas de primera especie", Schneider (1973), Rowlinson y Swinton (1982), Franck (1971)] la derivada $(\partial V_m^L / \partial x)_{T,\sigma}$ toma valores finitos negativos [Lentz (1977)], mientras que para los sistemas con un mínimo de temperatura en la curva crítica ("inmiscibilidad gas-gas de segunda especie") ésta tiende a $+\infty$ a medida que T y x se acercan a T_{cl} y 0, respectivamente. Por lo tanto, simultáneamente con el acercamiento a la temperatura crítica del solvente, el V_2^∞ tomará valores que tenderán a $+\infty$, con un comportamiento parecido al de κ_T . Simultáneamente V_1 tiende, como es lógico, a V_{1c} ya que:

$$V_1 = V_m^L - x [(\partial V_m^L / \partial x)_{T,\sigma} + V_m^L \kappa_T (\partial P / \partial x)_{T,\sigma}] \quad (3.33)$$

Este comportamiento del volumen parcial molar del soluto a dilución infinita en las cercanías de la temperatura crítica del solvente puede ser predicho también a partir de las teorías mecánico-estadísticas semiempíricas que calculan las propiedades de las soluciones en base a las del solvente puro (por ejemplo SPT o PY; ver secciones 5.6.2 y 6.4.1). Debido a los altos valores que toma V_2^∞ y

por el hecho de dejar de ser aproximadamente independiente de la presión, los valores de k_H^∞ calculados se hacen cada vez más imprecisos en las cercanías del punto crítico del solvente.

3.5.2 Efecto de la concentración del soluto en la fase líquida en su coeficiente de actividad

Debido a la baja solubilidad que presentan los gases en agua, el coeficiente de actividad del soluto en la solución será normalmente cercano a la unidad ($\gamma_2^H = 1$ para $\underline{x} = 0$, estado de referencia Henry). Para poder estimar el error que se comete con esta suposición puede estimarse el γ_2^H con la expresión:

$$\ln \gamma_2^H = 2B_2^* \rho_2 \approx 2B_2^* \underline{x}/V_m^L \quad (3.34)$$

donde B_2^* es el segundo coeficiente de virial osmótico [McMillan-Mayer (1954)], cuya expresión es:

$$B_2^* = -(1/2) \int_0^\infty h_{22}(r) d\underline{r} = -(1/2) \hat{h}_{22}(0) \quad (3.35)$$

siendo $h_{22}(r) = g_{22}(r) - 1$ la función de correlación total [Hansen y McDonald (1976)] entre partículas de soluto en la solución a dilución infinita. Los valores de B_2^* pueden ser estimados utilizando el $h_{22}(r)$ calculado a través de alguna teoría mecánico-estadística basada en tratamientos perturbacionales (ver más adelante: interpre-

tación mecánico-estadística). Si se calculan los valores de $h_{22}(r)$ utilizando el tratamiento propuesto por Pratt y Chandler, en el cual se supone que el potencial entre las partículas de soluto está descrito por una interacción de esferas duras (ver capítulo 5, tratamiento mecánico-estadístico) mientras que el fluido que representa al solvente posee una función de correlación igual a la del agua (es decir, con estructura similar a ésta), los valores de B_2^* que se obtienen para solutos pequeños en agua varían entre +7 y -4 cm³/mol, valores correspondientes a diámetros de soluto de 3 y 4 Å respectivamente. Esto hace que, considerando x del orden de 10^{-3} (correspondiente a una presión parcial de gas del orden de 2 MPa para la temperatura de máxima solubilidad), γ_2^H valga entre 1,001 y 0,9997 mientras que la precisión experimental alcanzada, debido a problemas experimentales y de conocimiento del comportamiento de la fase gaseosa, son del orden del 1%.

Nuevamente debe señalarse que esto es válido lejos de la temperatura crítica del solvente (región en la cual tiene vigencia la convención asimétrica), de otra manera las grandes fluctuaciones de densidad características del punto crítico hacen que las correlaciones entre partículas tengan largo alcance y, en consecuencia, que B_2^* diverja. En base a la relación de Ornstein-Zernike (OZ), $\hat{h}_{22}(0)$ se puede escribir en términos de la transformada de Fourier de la función de correlación directa $\hat{c}_{22}(0)$ [Ornstein y Zernike (1914)] la que permanece acotada cuando T tiende a T_{cl} [Mikolaj y Pings (1967)]

$$\hat{h}_{22}(0) = \hat{c}_{22}(0) + \rho \hat{c}_{12}^2(0)[1 + \rho \hat{h}_{11}(0)] = -2B_2^* \quad (3.36)$$

y

$$\lim_{T \rightarrow T_{c1}} \hat{h}_{11}(0) = +\infty \quad (3.37)$$

Es decir que mientras $\hat{c}_{12}(0)$ y $\hat{c}_{22}(0)$, las transformadas de Fourier de las funciones de correlación directa soluto-solvente y soluto-soluto, se mantienen acotadas (fig. 20) debido a (3.37) resulta en (3.36) que:

$$\lim_{T \rightarrow T_{c1}} \hat{h}_{22}(0) = +\infty \quad (3.38)$$

Por lo tanto,

$$\lim_{T \rightarrow T_{c1}} B_2^* = -\infty \quad (3.39)$$

Este punto se tratará con más detalle en el capítulo 5. Puede verse de la ecuación (3.34) y (3.39) que, a medida que la temperatura del sistema se acerca a la temperatura crítica del solvente, el límite para γ_2^H será cero, salvo el caso en el cual $\underline{x} = 0$, en el que $\gamma_2^H = 1$, por definición.

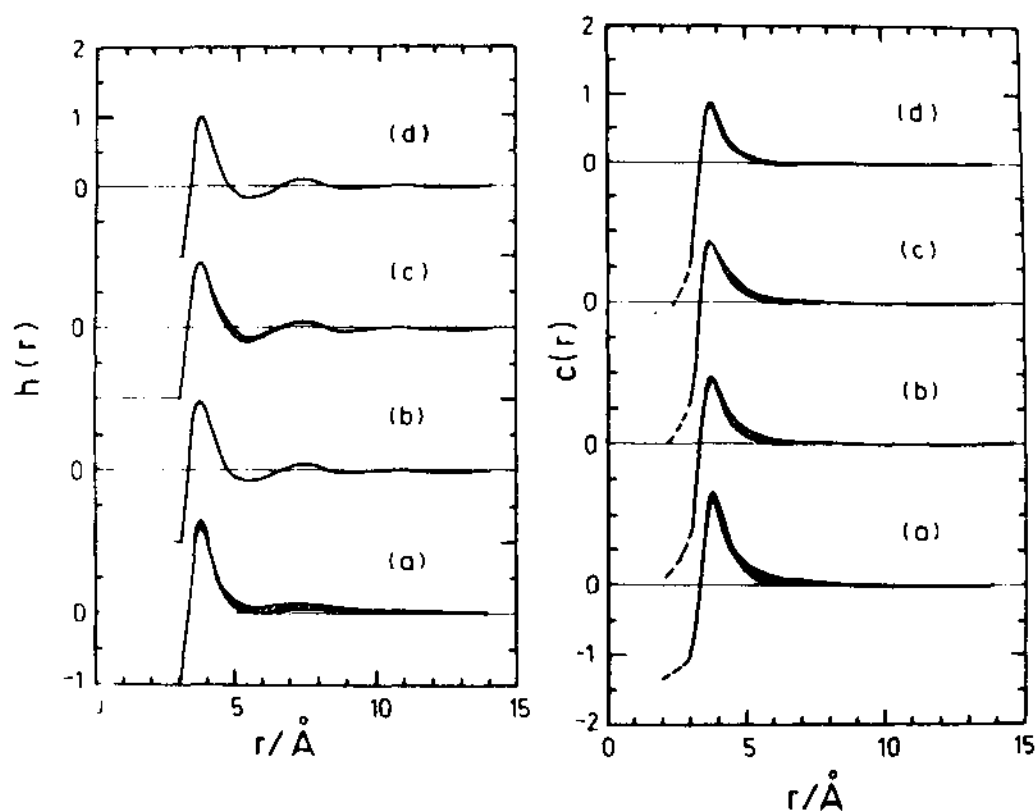


Figura 20

Funciones de correlación total $h(r)$ y de correlación directa $c(r)$ experimentales de Ar gaseoso (a) y líquido (b), (c) y (d), determinadas a 148 K, temperatura cercana a la crítica de este sistema. Las densidades correspondientes a cada estado son:

$$\begin{array}{ll} \text{(a)} \quad \rho = 0,280 \text{ g/cm}^3 & \text{(b)} \quad \rho = 0,780 \text{ g/cm}^3 \\ \text{(c)} \quad \rho = 0,910 \text{ g/cm}^3 & \text{(d)} \quad \rho = 0,982 \text{ g/cm}^3 \end{array}$$

La función de correlación directa mantiene su carácter de corto alcance a todas las densidades mientras que $h(r)$ comienza a manifestar su comportamiento típico en el estado crítico, es decir, $\lim_{T \rightarrow T_{cl}} \int_0^{\infty} h(r) dr = +\infty$ [curvas (a) y (b)].

Referencia: Mikolaj y Pings (1967).

Resulta interesante aclarar que a medida que la temperatura se acerca a la temperatura crítica del solvente, el sistema se vuelve físicamente menos asimétrico y la distinción usada entre la fase líquida y la gaseosa en el tratamiento y en la elección de estados de referencia se hace innecesaria e inconveniente.

Capítulo 4

RESULTADOS

Con los métodos experimentales descriptos en la sección 2.2 fueron determinadas las solubilidades de Ne, Ar, Kr, Xe, y CH_4 en H_2O y D_2O y la de C_2H_6 en H_2O .

4.1 Resultados obtenidos con el método analítico

Los resultados de las determinaciones de solubilidad con el método analítico están contenidas en la tabla II, la que se pasa a describir.

Las magnitudes determinadas experimentalmente con este método fueron la temperatura, la presión y la composición de la fase líquida (x). El volumen parcial molar del soluto en la solución infinitamente diluida fue calculado por medio de una teoría mecánico-estadística, como será detallado en la sección 5.6.2. El cálculo de V_2^∞ se efectuó a la presión y temperatura de medición (por debajo de 570 K, V_2^∞ resulta ser prácticamente independiente de la presión). Debido a la necesidad de contar con una ecuación de estado analítica en todo el ámbito de temperaturas cubierto por las mediciones y dada la pequeña diferencia en densidades y compresibilidades isotérmicas entre H_2O y D_2O , los valores de los volúmenes parciales molares a dilución infinita de los gases tabulados en este último solvente se supusieron iguales a los correspondientes en H_2O . El error cometido con esta

aproximación es inferior a la incerteza experimental. Las otras variables tabuladas (γ , f_2) se obtuvieron a partir de una ecuación de estado para la fase gaseosa (desarrollo en serie del virial en P). Para el cálculo de γ se emplearon los valores de presión de saturación del solvente puro que surgen de los polinomios dados por Dorsey (1940) para H_2O y por Hill y MacMillan (1979) para D_2O . Los valores de V_1^L , volumen molar del solvente en condiciones ortobáricas (necesarios para la corrección por efecto Poynting) fueron tomados de la ecuación dada por Woolf (1979) para H_2O , despreciándose la pequeña diferencia que existe con D_2O que, hasta 573 K, no supera el 1%. A los efectos de la corrección exponencial en la ecuación (3.18), esta aproximación está plenamente justificada.

Teniendo en consideración las aproximaciones realizadas (ver capítulo 3), los valores de k_H^∞ obtenidos pueden considerarse dentro del error experimental hasta una temperatura máxima de aproximadamente 520 K. Por encima de dicha temperatura, la incerteza en el valor de k_H^∞ puede llegar a ser de un orden de magnitud superior (alrededor del 20% a 600 K).

TABLA II

Resultados obtenidos por el método analítico

T	P	$\underline{x} \cdot 10^4$	$\underline{y}$	V_2^∞	f_2	$\ln\left(\frac{k_H^\infty}{\text{GPa}}\right)$
K	MPa			cm^3/mol	MPa	
Ne-H ₂ O						
294,9	2,371	1,951	0,999	19,7	2,396	2,489
337,4	2,084	1,552	0,988	20,7	2,079	2,580
361,0	2,244	1,777	0,970	22,2	2,199	2,500
388,9	2,238	1,860	0,920	24,5	2,081	2,399
427,7	2,186	2,035	0,744	28,9	1,658	2,085
543,2	8,289	8,450	0,289	63,7	2,826	1,168
543,4	8,196	8,386	0,280	63,9	2,686	1,126
Ar-H ₂ O						
306,9	2,249	4,667	0,998	27,7	2,216	1,533
335,9	2,126	3,429	0,989	28,6	2,089	1,784
365,3	1,670	2,478	0,953	30,8	1,588	1,841
368,3	2,033	2,939	0,956	31,0	1,940	1,867
397,3	2,435	3,579	0,902	34,0	2,199	1,793
424,7	2,526	3,786	0,793	37,7	2,020	1,653
453,7	2,214	2,731	0,521	43,0	1,189	1,458
568,4	9,711	9,504	0,137	106,2	1,686	0,490

Tabla II (continuación)

T	P	$\underline{x} \cdot 10^4$	γ	V_2^∞	f_2	$\ln\left(\frac{K_H^\infty}{\text{GPa}}\right)$
K	MPa			cm ³ /mol	MPa	
Kr-H ₂ O						
333,7	2,386	6,332	0,991	34,0	2,281	1,252
359,0	2,430	5,140	0,974	35,7	2,302	1,471
387,6	2,425	4,951	0,928	38,6	2,209	1,469
426,0	2,523	4,865	0,785	43,9	1,971	1,374
477,5	3,215	4,828	0,443	55,4	1,478	1,097
523,4	6,701	10,752	0,360	73,8	2,608	0,840
Xe-H ₂ O						
334,5	1,984	6,972	0,989	40,9	1,822	0,932
364,1	2,136	6,208	0,965	42,8	1,936	1,109
391,5	2,112	5,668	0,907	45,5	1,827	1,144
439,3	2,210	5,186	0,658	52,5	1,430	0,993
473,7	5,426	14,767	0,684	59,4	3,574	0,826
476,3	2,357	2,737	0,276	61,2	0,671	0,886
CH ₄ -H ₂ O						
297,5	1,861	4,351	0,998	32,9	1,798	1,394
333,7	1,327	2,124	0,984	33,3	1,286	1,785
385,3	2,092	2,985	0,923	37,3	1,908	1,832

Tabla 11 (continuación)

T	P	$\underline{x} \cdot 10^4$	$\underline{y}$	V_2^∞	t_2	$\ln\left(\frac{k_H^\infty}{\text{GPa}}\right)$
K	MPa			cm ³ /mol	MPa	
388,4	2,156	3,085	0,917	37,6	1,954	1,823
430,6	2,131	3,025	0,715	43,3	1,531	1,602
473,2	3,210	4,146	0,487	52,0	1,618	1,340
518,3	6,451	10,337	0,388	67,8	2,697	0,915
$\text{C}_2\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}$						
295,4	1,185	3,719	0,998	49,3	1,074	1,036
313,9	2,052	3,868	0,996	48,0	1,778	1,487
314,8	1,292	2,650	0,994	48,0	1,180	1,470
314,8	1,386	2,815	0,994	48,0	1,258	1,472
318,4	1,873	3,406	0,995	47,9	1,652	1,545
336,3	1,942	2,797	0,988	48,1	1,730	1,789
341,5	2,064	2,960	0,986	48,3	1,833	1,789
351,3	2,008	2,617	0,978	48,8	1,791	1,890
351,6	2,442	3,165	0,981	48,8	2,141	1,871
364,3	2,344	2,945	0,968	49,6	2,063	1,909
404,3	2,122	2,689	0,864	53,4	1,733	1,834
429,0	2,092	2,728	0,724	56,8	1,462	1,654

Tabla II (continuación)

T	P	$\underline{x} \cdot 10^4$	$\underline{y}$	V_2^∞	f_2	$\ln\left(\frac{K_H^\infty}{\text{GPa}}\right)$
K	MPa			cm^3/mol	MPa	
Ne-D ₂ O						
293,2	2,399	2,163	0,999	19,7	2,424	2,398
306,5	2,222	1,897	0,998	19,7	2,239	2,452
328,6	2,180	1,765	0,993	20,3	2,187	2,501
344,5	2,364	1,955	0,987	21,1	2,357	2,472
365,5	2,415	2,051	0,989	22,5	2,366	2,428
399,0	2,120	2,029	0,888	25,5	1,904	2,224
461,6	4,163	4,861	0,692	34,2	2,992	1,791
522,6	6,279	5,852	0,330	52,6	2,341	1,358
550,0	8,912	8,825	0,261	68,5	2,758	1,099
Ar-D ₂ O						
296,6	1,945	5,324	0,999	27,8	1,917	1,259
299,7	2,518	6,617	0,999	27,7	2,475	1,291
311,5	1,430	3,103	0,996	27,8	1,413	1,501
331,3	2,528	4,402	0,993	28,4	2,488	1,706
364,7	1,322	1,961	0,945	30,8	1,248	1,838
389,3	1,347	1,879	0,871	33,2	1,174	1,821
437,4	3,092	4,922	0,767	39,7	2,404	1,560

Tabla 11 (continuación)

T	P	$\underline{x} \cdot 10^4$	χ	V_2^∞	f_2	$\ln\left(\frac{k_H^\infty}{\text{GPa}}\right)$
K	MPa			cm^3/mol	MPa	
453,5	2,631	3,641	0,600	42,8	1,622	1,475
461,2	2,710	3,661	0,538	44,5	1,507	1,397
503,9	4,249	4,696	0,301	57,5	1,390	1,066
536,9	9,368	20,134	0,409	72,4	4,300	0,687
561,1	12,128	26,34	0,334	91,5	4,746	0,493
568,8	11,790	21,78	0,250	102,4	3,534	0,405
583,8	13,280	21,70	0,187	126,8	3,078	0,266
Kr-D ₂ O						
292,7	1,680	7,929	0,988	33,7	1,615	0,688
330,8	1,763	4,574	0,990	33,9	1,702	1,292
356,8	1,734	3,887	0,969	35,6	1,649	1,425
396,4	2,043	4,127	0,892	39,7	1,799	1,450
424,8	2,131	3,919	0,760	43,8	1,617	1,397
523,1	6,995	12,497	0,383	73,4	2,892	0,788
Xe-D ₂ O						
295,4	1,801	13,037	0,999	41,1	1,629	0,193
333,2	2,026	7,752	0,991	40,8	1,859	0,845
360,8	2,090	6,237	0,970	42,5	1,904	1,087

Tabla II (continuación)

T	P	$\underline{x} \cdot 10^4$	$\underline{y}$	V_2^∞	f_2	$\ln\left(\frac{k_H^\infty}{\text{GPa}}\right)$
K	MPa			cm ³ /mol	MPa	
389,8	2,122	5,679	0,916	45,3	1,852	1,155
417,8	2,297	5,886	0,817	48,9	1,811	1,124
466,0	3,053	6,689	0,542	58,1	1,646	0,875
$\text{CH}_4\text{-D}_2\text{O}$						
298,2	1,852	4,515	0,998	32,9	1,789	1,352
323,2	1,803	3,187	0,994	32,9	1,749	1,680
355,2	1,773	2,565	0,972	34,6	1,696	1,865
393,3	2,062	2,983	0,902	38,2	1,843	1,799
446,1	2,504	3,562	0,648	46,0	1,639	1,506
474,4	4,115	6,740	0,585	52,1	2,473	1,267
479,9	4,465	7,374	0,570	53,5	2,625	1,234
517,5	7,220	13,440	0,451	66,9	3,485	0,897

4.2 Resultados obtenidos por el método sintético para el sistema etano-agua

Los resultados se dan en la tabla III. Las cantidades que aparecen en su encabezamiento así como la forma en que fueron obtenidas están detalladas en la sección 2.2.3.

Como en el caso del método analítico, los valores de k_H^∞ muestran una dispersión que está dentro del error experimental estimado para la determinaciones con el método sintético.

TABLA III
Resultados obtenidos por el método sintético
para el sistema $C_2H_6-H_2O$.

P	V^G	Y	ϕ_2	Z	$10^3 n^G$	f_2^*
MPa	cm ³				mol	MPa
T = 300,5 K						
$n_1 = 2,482$ mol						
$V_2^\infty = 48,8$ cm ³ /mol						
0,2727	9,802	0,987	0,981	0,980	1,077	0,262
0,3391	7,554	0,989	0,976	0,975	1,040	0,325
0,4360	5,246	0,992	0,969	0,968	0,938	0,415
0,4643	4,840	0,992	0,967	0,966	0,924	0,441
0,5831	3,453	0,994	0,958	0,957	0,837	0,549

Tabla III (continuación)

P	V^G	χ	ϕ_2	Z	$10^3 n^G$	f_2^*
MPa	cm ³				mol	MPa
0,6609	3,054	0,995	0,953	0,950	0,845	0,618
0,7463	2,337	0,995	0,946	0,944	0,736	0,693
0,9155	1,677	0,996	0,934	0,930	0,658	0,837
0,9743	1,437	0,996	0,930	0,925	0,604	0,886
1,1734	0,999	0,997	0,916	0,908	0,515	1,047
1,2049	0,850	0,997	0,913	0,905	0,452	1,072
1,4422	0,531	0,998	0,896	0,883	0,346	1,253
1,5580	0,340	0,998	0,888	0,872	0,242	1,338
1,7590	0,175	0,998	0,873	0,852	0,144	1,481
1,9258	0,067	0,998	0,861	0,835	0,062	1,593

$$\ln(k_H^\infty/\text{GPa}) = 1,188 \pm 0,016$$

.....

$$T = 300,9 \text{ K}$$

$$n_1 = 2,3001 \text{ mol}$$

$$V_2^\infty = 48,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

0,4814	2,829	0,992	0,966	0,965	0,560	0,457
0,6359	1,700	0,994	0,955	0,953	0,451	0,596
0,8027	1,087	0,995	0,943	0,939	0,370	0,742
1,1724	0,280	0,997	0,916	0,908	0,144	1,047
1,2784	0,144	0,997	0,908	0,899	0,081	1,130

Tabla III (continuación)

P	V^G	γ	ϕ_2	Z	$10^3 n^G$	f_2^*
MPa	cm ³				mol	MPa
1,3617	0,054	0,997	0,902	0,891	0,033	1,193
1,4088	0,029	0,997	0,899	0,887	0,018	1,229
$\ln(k_H^\infty/\text{GPa}) = 1,180 \pm 0,008$						
.....						
T = 300,9 K						
$n_1 = 2,3897 \text{ mol}$						
$V_2^\infty = 48,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$						
0,2484	4,681	0,985	0,982	0,982	0,466	0,239
0,3564	2,704	0,990	0,975	0,974	0,391	0,341
0,5366	1,193	0,993	0,962	0,960	0,265	0,507
0,7045	0,510	0,995	0,950	0,947	0,151	0,656
0,8321	0,179	0,996	0,941	0,937	0,063	0,767
$\ln(k_H^\infty/\text{GPa}) = 1,141 \pm 0,002$						
.....						
T = 321,5 K						
$n_1 = 2,1741 \text{ mol}$						
$V_2^\infty = 47,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$						
0,3207	8,747	0,964	0,982	0,982	1,031	0,302
0,4293	6,088	0,973	0,975	0,975	0,976	0,405
0,6112	3,887	0,981	0,965	0,964	0,905	0,572

Tabla III (continuación)

P	V^G	γ	ϕ_2	Z	$10^3 n^G$	f_2^*
MPa	cm ³				mol	MPa
0,7007	3,205	0,984	0,960	0,958	0,862	0,653
0,9618	2,082	0,988	0,944	0,942	0,786	0,882
1,4257	1,040	0,992	0,917	0,910	0,605	1,267
2,0282	0,440	0,994	0,882	0,865	0,384	1,716
2,7367	0,131	0,996	0,840	0,804	0,166	2,180

$$\ln(k_H^\infty/\text{GPa}) = 1,561 \pm 0,012$$

.....

$$T = 330,0 \text{ K}$$

$$n_1 = 2,3897 \text{ mol}$$

$$V_2^\infty = 48,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

0,5340	1,996	0,968	0,972	0,972	0,387	0,498
0,7068	1,199	0,975	0,953	0,952	0,313	0,655
0,9250	0,644	0,981	0,951	0,949	0,225	0,849
1,2878	0,153	0,987	0,932	0,927	0,077	1,158
1,4545	0,045	0,988	0,923	0,917	0,026	1,293
1,4369	0,045	0,988	0,924	0,918	0,025	1,280
1,5115	0,006	0,989	0,920	0,913	0,004	1,339

$$\ln(k_H^\infty/\text{GPa}) = 1,653 \pm 0,004$$

.....

Tabla III (continuación)

P	V^G	γ	ϕ_2	z	$10^3 n^G$	f_2^*
MPa	cm ³				mol	MPa
T = 348,8 K						
$n_1 = 2,1741$ mol						
$V_2^\infty = 48,6$ cm ³ /mol						
0,5818	5,016	0,931	0,975	0,975	0,962	0,523
0,8367	3,173	0,952	0,963	0,963	0,906	0,757
1,1922	1,910	0,966	0,947	0,945	0,803	1,070
1,5967	1,164	0,975	0,929	0,925	0,676	1,409
2,0160	0,743	0,980	0,910	0,902	0,561	1,739
2,5332	0,440	0,984	0,886	0,872	0,434	2,118
3,1657	0,226	0,987	0,857	0,832	0,293	2,542
3,8498	0,086	0,990	0,826	0,783	0,144	2,945
4,3301	0,022	0,991	0,803	0,742	0,045	3,206
$\ln(\kappa_H^\infty/\text{GPa}) = 1,845 \pm 0,011$						
.....						
T = 368,6 K						
$n_1 = 2,1741$ mol						
$V_2^\infty = 49,9$ cm ³ /mol						
1,2731	2,006	0,931	0,953	0,952	0,815	1,108
1,7782	1,119	0,951	0,934	0,931	0,663	1,536
2,1630	0,775	0,960	0,919	0,914	0,574	1,844

Tabla III (continuación)

P	V^G	γ	ϕ_2	Z	$10^3 n^G$	f_2^*
MPa	cm ³				mol	MPa
2,5430	0,545	0,965	0,905	0,897	0,487	2,135
3,0186	0,360	0,971	0,887	0,874	0,394	2,478
3,5800	0,188	0,976	0,865	0,845	0,254	2,854
4,5263	0,035	0,981	0,828	0,789	0,065	3,419

$$\ln(\kappa_H^\infty / \text{GPa}) = 1,919 \pm 0,012$$

.....

$$T = 395,8 \text{ K}$$

$$n_1 = 2,1741 \text{ mol}$$

$$V_2^\infty = 52,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

0,5623	9,522	0,612	0,993	0,980	1,017	0,340
0,9348	4,171	0,766	0,978	0,972	0,934	0,692
1,4913	1,859	0,852	0,959	0,957	0,750	1,193
1,9890	1,065	0,888	0,943	0,941	0,607	1,619
2,5308	0,612	0,911	0,927	0,923	0,464	2,060
3,2638	0,281	0,931	0,904	0,897	0,289	2,617
3,8153	0,128	0,941	0,887	0,876	0,159	3,008
4,4159	0,006	0,949	0,869	0,852	0,009	3,407

$$\ln(\kappa_H^\infty / \text{GPa}) = 1,885 \pm 0,012$$

.....

Tabla III (continuación)

P	V^G	γ	ϕ_2	Z	$10^3 n^G$	f_2^*
MPa	cm ³				mol	MPa
T = 441,5 K						
$n_1 = 2,1741$ mol						
$V_2^\infty = 58,8$ cm ³ /mol						
1,1285	10,501	0,312	1,015	0,954	1,056	0,355
1,2511	7,433	0,377	1,009	0,955	0,999	0,472
1,6212	3,473	0,513	0,994	0,955	0,824	0,817
1,9620	2,066	0,594	0,982	0,952	0,690	1,124
2,4205	1,056	0,669	0,969	0,946	0,492	1,528
2,7612	0,609	0,710	0,959	0,940	0,346	1,821
3,2147	0,246	0,749	0,948	0,932	0,173	2,197
3,5702	0,035	0,775	0,939	0,925	0,029	2,485
$\ln(k_H^\infty/\text{GPa}) = 1,509 \pm 0,005$						
.....						
T = 473,5 K						
$n_1 = 2,1741$ mol						
$V_2^\infty = 65,8$ cm ³ /mol						
2,0037	9,152	0,120	1,040	0,922	1,008	0,4130
2,2047	5,714	0,265	1,031	0,924	0,918	0,597
2,4890	3,077	0,347	1,019	0,926	0,729	0,867

Tabla III (continuación)

P	V ^G	Y	φ ₂	Z	10 ³ n ^G	f ₂ [*]
MPa	cm ³				mol	MPa
2,7948	1,980	0,395	1,011	0,926	0,580	1,061
2,9328	1,209	0,439	1,003	0,926	0,427	1,263
3,0799	0,842	0,464	0,999	0,926	0,330	1,393
3,2098	0,606	0,484	0,995	0,925	0,258	1,505
3,3372	0,402	0,501	0,991	0,925	0,185	1,611
3,5211	0,191	0,524	0,986	0,923	0,097	1,765
3,6070	0,057	0,534	0,984	0,923	0,030	1,834
$\ln(k_H^\infty/\text{GPa}) = 1,132 \pm 0,014$						

4.3 Dependencia de k_H^∞ con la temperatura

Los valores de k_H^∞ en función de la temperatura se representan para los sistemas estudiados en las figuras 21 a 26, junto con algunos datos previos de literatura. Las curvas trazadas surgen de un ajuste de coeficientes para representar la funcionalidad de $\ln k_H^\infty$ según la siguiente ecuación:

$$\ln(k_H^\infty/\text{GPa}) = \sum_{i=0}^n (A_i/T^i) \quad (4.1)$$

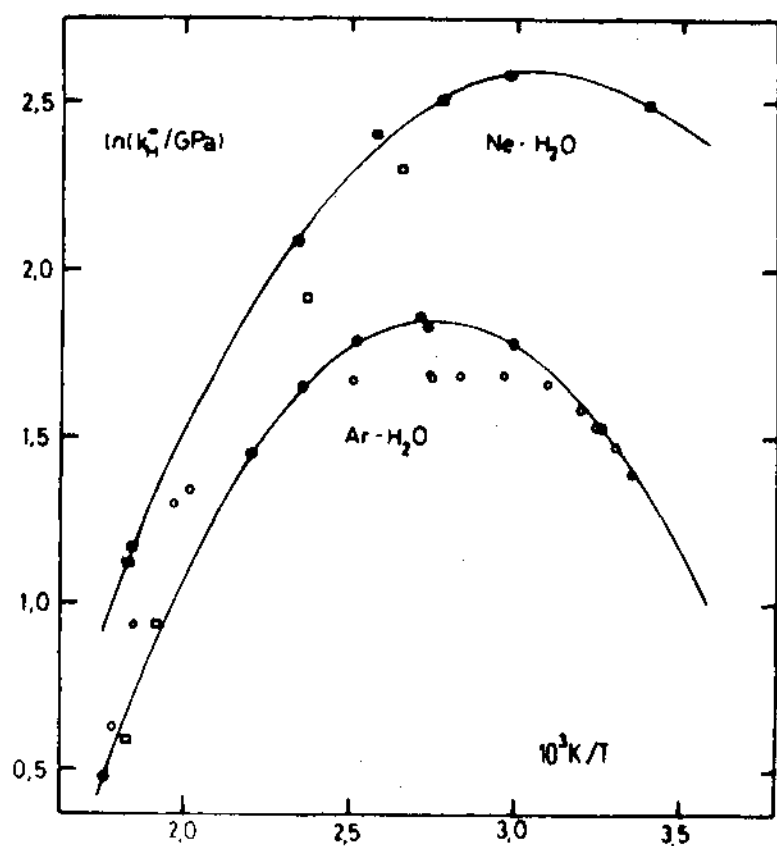


Figura 21

Representación de $\ln(k_H^\infty / \text{GPa})$ en función de $10^3 K/T$ para Ne y Ar disueltos en H_2O . Las curvas fueron calculadas a partir de la ec. (4.1) con $n=3$ utilizando los parámetros que dieron un mejor ajuste con los datos determinados experimentalmente. En la figura se presentan simultáneamente algunos valores provenientes de literatura.

- Ne- H_2O , este trabajo. □ Ne- H_2O , Potter y Clyne (1978).
- Ar- H_2O , este trabajo. ○ Ar- H_2O , Potter y Clyne (1978).

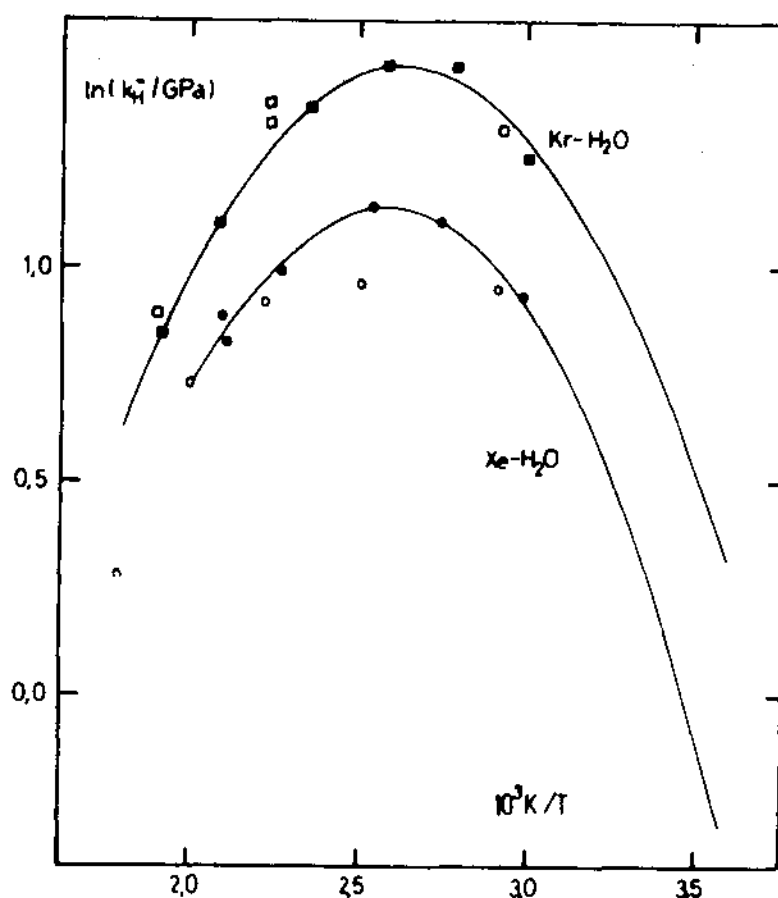


Figura 22

Representación de $\ln(k_H^\infty / \text{GPa})$ en función de $10^3 K/T$ para Kr y Xe disueltos en H₂O. Las curvas fueron calculadas a partir de la ec. (4.1) con $n=3$ utilizando los parámetros que dieron un mejor ajuste con los datos determinados experimentalmente. En la figura se presentan simultáneamente algunos valores provenientes de literatura.

- Kr-H₂O, este trabajo. □ Kr-H₂O, Potter y Clynne (1978).
- Xe-H₂O, este trabajo. ○ Xe-H₂O, Potter y Clynne (1978).

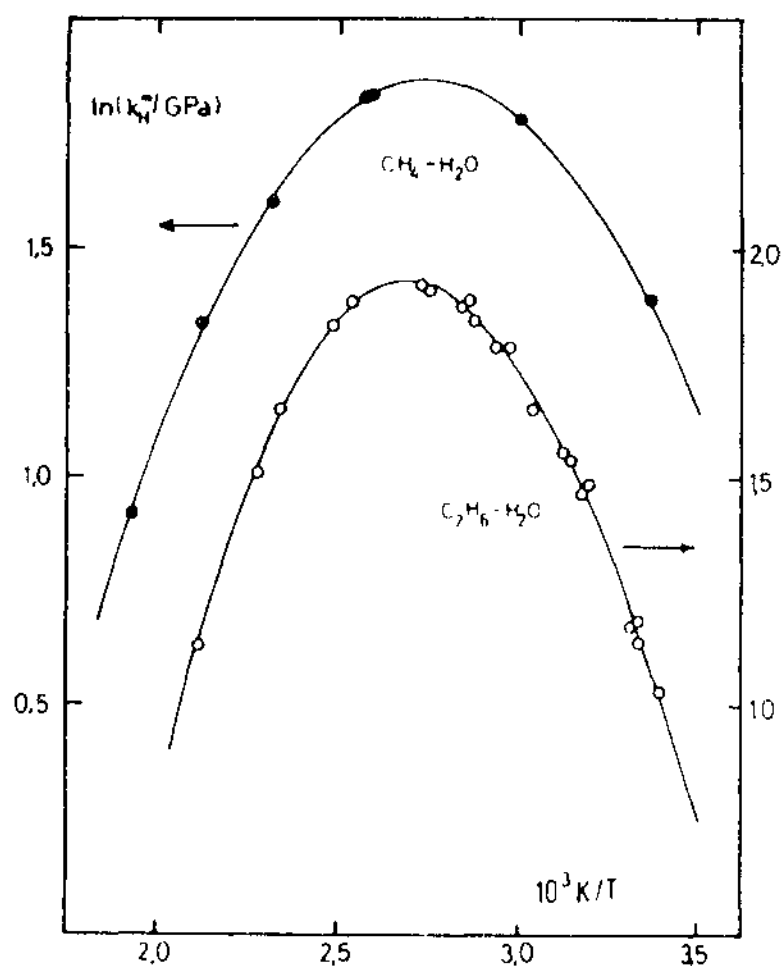


Figura 23

Representación de $\ln(k_H^w / \text{GPa})$ en función de $10^3 K/T$ para CH_4 y C_2H_6 disueltos en H_2O . Las curvas fueron calculadas a partir de la ec. (4.1) con $n=3$ utilizando los parámetros que dieron un mejor ajuste con los datos determinados experimentalmente. Las ordenadas de la izquierda corresponden al sistema $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$ mientras que las de la derecha al sistema $\text{C}_2\text{H}_6 - \text{H}_2\text{O}$.

● $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

○ $\text{C}_2\text{H}_6 - \text{H}_2\text{O}$.

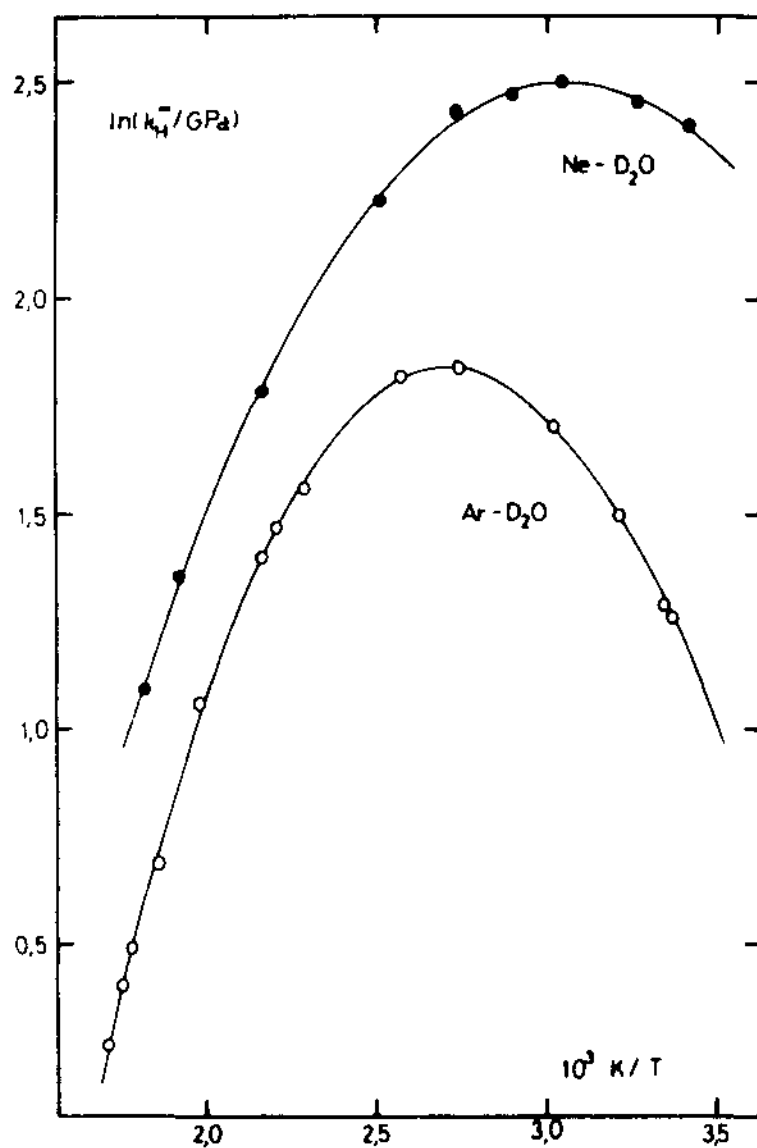


Figura 24

Representación de $\ln(k_H^\infty/\text{GPa})$ en función de $10^3 K/T$ para Ne y Ar disueltos en D₂O. Las curvas fueron calculadas a partir de la ec. (4.1) con $n=3$ utilizando los parámetros que dieron un mejor ajuste con los datos determinados experimentalmente.

● Ne-D₂O.

○ Ar-D₂O.

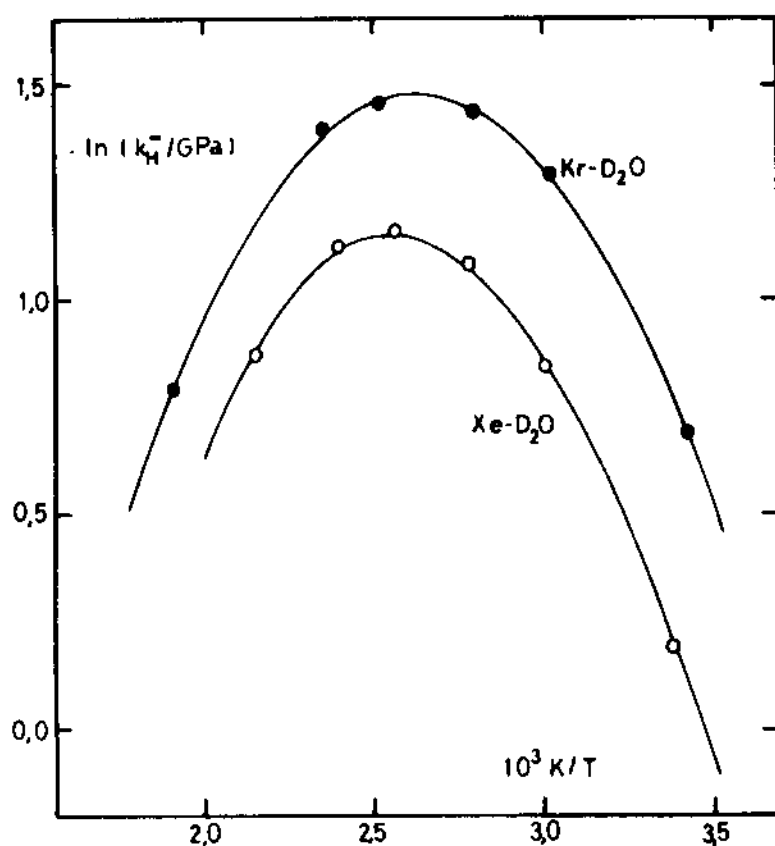


Figura 25

Representación de $\ln(k_H^\infty / \text{GPa})$ en función de $10^3 K/T$ para Kr y Xe disueltos en D_2O . Las curvas fueron calculadas a partir de la ec. (4.1) con $n=3$ utilizando los parámetros que dieron un mejor ajuste con los datos determinados experimentalmente.

● Kr-D₂O.

○ Xe-D₂O.

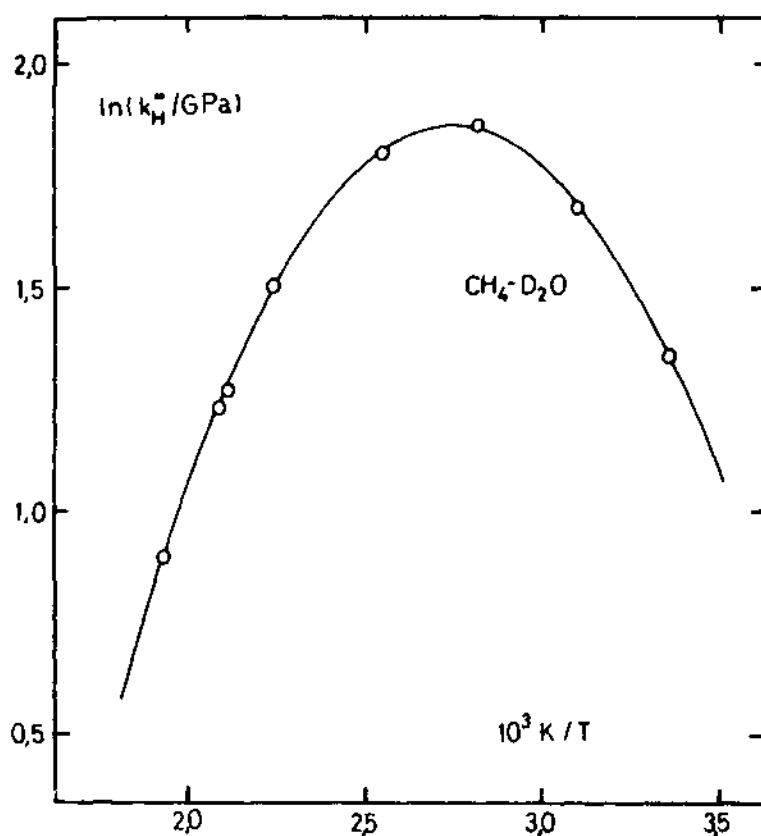


Figura 26

Representación de $\ln(k_H^\infty/\text{GPa})$ en función de $10^3 K/T$ para CH_4 disuelto en D_2O . La curva fue calculada a partir de la ec. (4.1) con $n=3$ utilizando los parámetros que dieron un mejor ajuste con los datos determinados experimentalmente.

La dependencia de la constante de Henry con la temperatura fue ajustada también empleando una ecuación con un término logarítmico en T:

$$\ln(k_H^\infty/\text{GPa}) = B_0 + B_1 \ln(T/K) + \sum_{i=2}^n B_i T^{(i-1)} \quad (4.2)$$

En este caso, los resultados no diferían demasiado de los obtenidos a partir de la ecuación (4.1), siendo ésta preferible por ser cada vez menor el peso de los términos de orden superior. Además, la desviación cuadrática media obtenida con el ajuste de la ecuación (4.1) fue ligeramente superior a la calculada a partir de la (4.2).

En el ajuste de los coeficientes del polinomio que describe la solubilidad en H₂O se incluyeron tres valores muy precisos de k_H^∞ correspondientes a la zona de baja temperatura [Wilhelm et al. (1977), Rettich et al. (1981)]. Básicamente, el ajuste no se vio muy alterado por la inclusión de estos datos pero se consiguió una representación de la funcionalidad de k_H^∞ en un ámbito mayor de temperaturas. Para los sistemas gas-D₂O no pudo efectuarse un tratamiento equivalente por carecerse de datos precisos en la zona de temperaturas por debajo de la ambiente.

Los valores de los coeficientes A_i para polinomios de orden 2 y 3 [valores de n en la ecuación (4.1)] se presentan en la tabla IV, junto con la desviación cuadrática media del ajuste (σ) y los valores de T y $\ln k_H^\infty$ correspondientes a las condiciones de mínima solubilidad (mayor constante de Henry).

TABLA IV

Coeficientes de la ecuación (4.1), desviación cuadrática media,
y condiciones de mínima solubilidad.

A_0	$10^{-3} A_1$ K	$10^{-6} A_2$ K ²	$10^{-9} A_3$ K ³	$10^2 \sigma$	T_M K	$\ln \left(\frac{K_H^m}{M} \right)$ GPa
Ne-H ₂ O						
-6,495	5,9348	-0,9681		2,0	326,2	2,601
-7,877	7,5989	-1,6154	0,08166	2,0	326,4	2,590
Ar-H ₂ O						
-8,442	7,4593	-1,3497		1,6	361,9	1,864
-10,196	9,6009	-2,1953	0,10827	0,8	364,5	1,856
Kr-H ₂ O						
-7,129	6,5473	-1,2465		2,5	380,8	1,468
-7,211	6,6431	-1,2829	0,00451	2,8	380,9	1,468
Xe-H ₂ O						
-8,295	7,3512	-1,4301		3,1	389,1	1,152
-4,254	2,8220	0,2325	-0,20010	3,0	386,1	1,139
CH ₄ -H ₂ O						
-8,433	7,4627	-1,3511		1,7	362,1	1,872
-9,396	8,5871	-1,7793	0,05321	1,8	363,2	1,869

Tabla IV (continuación)

A_0	$10^{-3} A_1$ K	$10^{-6} A_2$ K ²	$10^{-9} A_3$ K ³	$10^2 \sigma$	T_M K	$\ln\left(\frac{k_H^\infty}{M}\right)$ GPa
$C_2H_6-H_2O$						
-12,647	10,7265	-1,9762		2,9	368,5	1,908
-21,859	20,8205	-5,6133	0,43144	2,0	372,2	1,928
$Ne-D_2O$						
-5,926	5,5217	-0,9043		1,9	327,5	2,503
-6,904	6,6962	-1,3617	0,05798	1,9	327,4	2,497
$Ar-D_2O$						
-9,567	8,3811	-1,5361		2,6	366,6	1,865
-12,022	11,4749	-2,7988	0,16694	1,8	369,8	1,844
$Kr-D_2O$						
-7,561	6,8555	-1,3000		1,9	379,3	1,477
-8,519	7,9881	-1,7354	0,05455	2,1	380,7	1,478
$Xe-D_2O$						
-8,320	7,3638	-1,4332		1,9	389,3	1,139
-13,055	12,6563	-3,3769	0,23461	1,3	391,6	1,150
CH_4-D_2O						
-8,997	7,8988	-1,4359		1,1	363,6	1,866
-10,498	9,6635	-2,1145	0,08539	1,0	365,0	1,862

4.4 Determinación de otras cantidades termodinámicas de disolución

A partir del conocimiento de la dependencia de la solubilidad con la temperatura pueden calcularse los valores de las propiedades parciales molares de disolución (ΔX_2^∞), definidas según:

$$\Delta X_2^\infty(T, P_1^O) = \bar{X}_2(T, P_1^O) - X_2^{\text{id}}(T, 0,1\text{MPa}) \quad (4.3)$$

donde $\bar{X}_2$ es la propiedad parcial molar del soluto en la solución a la temperatura T, a la presión de vapor del solvente puro y en el estado de referencia de Henry (dilución infinita) extrapolado para $x=1$, y X_2^{id} representa el valor de la propiedad termodinámica correspondiente, para un gas ideal a la misma temperatura y a la presión de referencia de 0,1 MPa.

Las relaciones que vinculan las propiedades parciales molares de disolución que resultan de interés en el estudio de las interacciones entre soluto y solvente (ver secc. 1.2) con los valores de la constante de Henry k_H^∞ son las siguientes:

$$\begin{aligned} \Delta H_2^\infty(T, P_1^O) &= [\partial(\Delta \mu_2^\infty / T) / \partial(1/T)]_P \\ &= R [\partial \ln k_H^\infty / \partial(1/T)]_P \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_2^\infty(T, P_1^O) &= [\partial \Delta \mu_2^\infty / \partial T]_P \\ &= (\Delta H_2^\infty / T) - R \ln k_H^\infty \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} \Delta C_{p2}^\infty(T, P_1^O) &= [\partial \Delta H_2^\infty / \partial T]_P \\ &= R [\partial^2 \ln k_H^\infty / \partial(1/T) \partial T]_P \end{aligned} \quad (4.6)$$

Conocidos los coeficientes de la ecuación (4.1) podrían calcularse los valores de ΔX_2^∞ . Sin embargo, debe tenerse en cuenta que al derivar la ecuación (4.1) el camino que se sigue es el de la curva de coexistencia de fases (saturación) del agua líquida y no el isobárico como exigen (4.4) a (4.6): como se mencionó en la sección 3.1, los valores de k_H^∞ están evaluados a la presión de vapor del solvente puro (P_1^O), la que obviamente es función de la temperatura. Por lo tanto, en la evaluación de ΔX_2^∞ deberá descontarse este efecto.

Considerando que:

$$[\partial f(T,P)/\partial T]_\sigma = [\partial f(T,P)/\partial T]_P + [\partial f(T,P)/\partial P]_T [\partial P/\partial T]_\sigma \quad (4.7)$$

combinando las ecuaciones (4.4) a (4.6) con las (4.1) y (4.7) resulta:

$$\begin{aligned} \Delta H_2^\infty(T, P_1^O) &= R[\partial \ln k_H^\infty / \partial (1/T)]_\sigma - R[\partial \ln k_H^\infty(T,P) / \partial P]_T [\partial P_1^O / \partial (1/T)] \\ &= R \sum_{i=1}^n [i A_i / T^{(i-1)}] + V_2^\infty T [\partial P_1^O / \partial T] \quad (4.8) \end{aligned}$$

$$\Delta S_2^\infty(T, P_1^O) = R \sum_{i=0}^n [(i-1) A_i / T^i] + V_2^\infty [\partial P_1^O / \partial T] \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} \Delta C_{p2}^\infty(T, P_1^O) &= R \sum_{i=2}^n [i(1-i) A_i / T^i] + [V_2^\infty + T(\partial V_2 / \partial T)_P - \\ &\quad - (\partial \Delta H_2^\infty / \partial P)_T] (\partial P_1^O / \partial T) + T V_2^\infty (\partial^2 P_1^O / \partial T^2) + \\ &\quad + T(\partial V_2^\infty / \partial P)_T [(\partial P_1^O / \partial T)]^2 \quad (4.10) \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta una de las ecuaciones termodinámicas de estado, la relación (4.10) adopta la siguiente expresión:

$$\Delta C_{p2}^{\infty}(T, P_1^0) = R \sum_{i=2}^n [i(1-i)A_i/T^i] + 2T(\partial V_2^{\infty}/\partial T)_P (\partial P_1^0/\partial T) \\ + TV_2^{\infty}(\partial^2 P_1^0/\partial T^2) + T(\partial V_2^{\infty}/\partial P)_T [(\partial P_1^0/\partial T)]^2$$

Esto significa que, para el cálculo de las propiedades termodinámicas de disolución, además del conocimiento de la variación de la solubilidad con la temperatura se requiere información sobre la dependencia de la presión de vapor del solvente puro con la temperatura, sobre el volumen parcial molar del gas a dilución infinita y su dependencia con T y P.

Para estimar el orden de magnitud del error cometido a 473 K y 573 K si no se consideran estos términos, pueden utilizarse los siguientes valores:

	<u>473 K</u>	<u>573 K</u>
$(\partial P_1^0/\partial T) / (\text{MPa/K})$	0,033	0,12
$(\partial^2 P_1^0/\partial T^2) / (\text{MPa/K}^2)$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
$V_2^{\infty} / (\text{cm}^3/\text{mol})$	50	100
$(\partial V_2^{\infty}/\partial T)_P / (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$	0,3	0,6
$(\partial V_2^{\infty}/\partial P)_T / (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ MPa}^{-1})$	0,2	0,7

Los valores de V_2^{∞} y sus derivadas con P y T fueron tomados de

las determinaciones de Wood (comunicación privada) para Ar en H₂O.

Con estos valores se calculó que los errores cometidos por no seguirse el camino isobárico en el cálculo de las propiedades termodinámicas de disolución son a 473 K aproximadamente +0,8 kJ/mol, +1,6 J/(mol K) y +24 J/(mol K) y a 573 K, +6 kJ/mol, +10 J/(mol K) y +160 J/(mol K) para ΔH_2^∞ , ΔS_2^∞ y ΔC_{p2}^∞ , respectivamente.

Los valores de la propiedades parciales molares de disolución obtenidos a tres temperaturas para los distintos sistemas estudiados se presentan en la tabla V. Es sumamente importante destacar que debido a la propagación de errores en la doble derivada de potencial químico respecto de la temperatura para la evaluación del ΔC_{p2}^∞ , los valores de esta última propiedad termodinámica tabulados a continuación deberán ser interpretados básicamente como una estimación. Los valores de ΔC_{p2}^∞ han sido determinados recientemente por una medida directa (utilizando un calorímetro de flujo adecuado a altas presión y temperatura) [Biggerstaff et al. (1985)]. Si bien los autores señalan que la concordancia entre los dos conjuntos de datos de k_H^∞ (los provenientes de este trabajo [informados en Crovetto et al. (1982)] y los calculados por ellos a partir de sus mediciones de ΔC_{p2}^∞ por una doble integración) es buena, naturalmente la precisión de los valores de las capacidades parciales molares de disolución medidas directamente es muy superior. La diferencia entre los valores de ΔC_{p2}^∞ de ambos trabajos aumenta con la temperatura, siendo el comportamiento determinado por Biggerstaff coherente con las predicciones termodinámicas y mecánico-estadísticas (ver sección 6.1.3).

Tabla V

Propiedades termodinámicas de disolución a dilución infinita
de gases no polares en H_2O y D_2O [definidas según la ec. (4.3)]

T	$\Delta\mu_2^\infty$	ΔH_2^∞	$-\Delta S_2^\infty$	ΔC_{p2}^∞
K	kJ/mol	kJ/mol	J/(mol K)	J/(mol K)
Ne- H_2O				
298	29,08	-4,65	113,1	181
373	36,20	6,20	80,4	116
473	43,01	15,32	58,5	72
Ar- H_2O				
298	26,28	-13,26	132,6	252
373	34,33	1,87	87,0	161
473	41,32	14,58	56,5	100
Kr- H_2O				
298	24,83	-15,08	133,9	233
373	33,12	-1,11	91,7	149
473	40,72	10,63	65,6	93

Tabla V (continuación)

T	$\Delta\mu_2^\infty$	ΔH_2^∞	$-\Delta S_2^\infty$	ΔC_{p2}^∞
K	kJ/mol	kJ/mol	J/(mol K)	J/(mol K)
$\text{Xe-H}_2\text{O}$				
298	23,51	-18,64	141,4	268
373	32,10	-2,61	93,0	171
473	39,59	10,68	60,7	106
$\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$				
298	26,30	-13,31	132,8	253
373	34,35	1,84	87,1	161
473	41,36	14,56	56,6	100
$\text{C}_2\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}$				
298	25,54	-21,03	156,3	370
373	34,47	1,12	89,4	236
473	40,93	19,73	44,8	147
$\text{Ne-D}_2\text{O}$				
298	28,83	-4,53	111,9	169
373	35,95	5,61	81,3	108
473	42,94	14,13	60,9	67

Tabla V (continuación)

T	$\Delta\mu_2^\infty$	ΔH_2^∞	$-\Delta S_2^\infty$	ΔC_{p2}^∞
K	kJ/mol	kJ/mol	J/(mol K)	J/(mol K)
Ar-D ₂ O				
298	25,96	-15,99	140,7	287
373	34,35	1,23	88,8	183
473	41,29	15,70	54,1	114
Kr-D ₂ O				
298	24,84	-15,51	135,3	243
373	33,15	-0,93	91,3	155
473	40,64	11,31	62,0	97
Xe-D ₂ O				
298	23,47	-18,71	141,5	268
373	32,05	-2,64	93,0	171
473	39,54	10,86	60,6	106
CH ₄ -D ₂ O				
298	26,16	-14,41	136,1	269
373	34,34	1,69	87,5	172
473	41,28	15,21	55,1	107

Capítulo 5

TRATAMIENTO MECANICO-ESTADISTICO

5.1 Teorías aplicables al estado líquido

Comparado con los estados sólido y gaseoso, el estado líquido presenta dificultades en la interpretación teórica de sus propiedades al no poseer una estructura ordenada y rígida y simultáneamente exhibir fuertes interacciones entre las partículas que lo componen. Las primeras aproximaciones al estudio de los líquidos intentaron acercarse por alguno de estos extremos (teoría de celdas, expansión en serie de densidades), pero resultaron poco convenientes por el número de parámetros a fijar o de términos a considerar y porque no se podía superar la artificialidad inherente a estos modelos.

Las teorías modernas de sistemas fluidos binarios de alta densidad pueden clasificarse en tres clases principales:

- teorías de n-fluidos.
- teorías de ecuaciones integrales.
- teorías de perturbaciones basadas en un sistema de referencia de esferas duras.

Las teorías de n-fluidos tienen sus orígenes en la extensión del tratamiento de van der Waals para sistemas fluidos puros (aunque no

están limitadas a la ecuación de estado de van der Waals) y están basadas en el cumplimiento del principio de estados correspondientes [(Rowlinson y Swinton, 1982)]. De obedecer ambos componentes del sistema este principio, la mezcla puede representarse como si fuera un fluido hipotético puro (1-fluido) o una mezcla ideal de 2 o 3 fluidos, todos cumpliendo con el principio mencionado, y cuyos parámetros efectivos serán función de la composición del sistema y estarán determinados por los parámetros de los potenciales de las diferentes interacciones existentes. El éxito de este tratamiento simple está exclusivamente limitado a mezclas conformales y muy próximas a ideales.

Las teorías basadas en ecuaciones integrales [Hansen y McDonald (1976)] relacionan las propiedades termodinámicas del sistema con la función de correlación entre dos partículas. Considerando que la energía total puede suponerse aditiva de a pares, esto es, que para sistemas binarios compuesto por N_1 partículas de la especie 1 y N_2 partículas de la especie 2:

$$U_N(\{r^1\}, \{r^2\}) = (1/2) \sum_{i=1}^2 \sum_{v \neq \zeta}^{N_i} u_{iv, i\zeta}(r_v, r_\zeta) + \sum_{v=1}^{N_1} \sum_{\zeta=1}^{N_2} u_{1v, 2\zeta}(r_v, r_\zeta) \quad (5.1)$$

donde $\{r^i\}$ representa las coordenadas de las N_i partículas de la especie i y $N = N_1 + N_2$, resulta posible escribir las propiedades

termodinámicas en base a la energía entre una partícula de especie i y una de la especie j (u_{ij}) [Koublik et al. (1980)]:

$$U^{\text{conf}}/N = (\rho/2) \sum_i \sum_j \frac{x_i x_j}{i-j} \int_0^\infty dr g_{ij}(r) u_{ij}(r) \quad (5.2)$$

$$kT(\partial\rho/\partial P)_T = 1 + \rho \sum_i \sum_j \frac{x_i x_j}{i-j} \int_0^\infty dr [g_{ij}(r) - 1] \quad (5.3)$$

$$\beta P/\rho = 1 - (1/6)\rho \sum_i \sum_j \frac{x_i x_j}{i-j} \int_0^\infty dr [r g_{ij}(r)] (\partial u_{ij}/\partial r) \quad (5.4)$$

donde $\beta = (kT)^{-1}$, U^{conf} es la contribución configuracional a la energía interna, $\rho = N/V$ la densidad numérica del fluido, k la constante de Boltzmann, $u_{ij}(r)$ el potencial de interacción entre las especies i y j y $g_{ij}(r)$ su función de correlación, definida según:

$$g_{ij}(r) = C_{ij} \int_0^\infty \exp[-\beta U_N(\{r^1\}, \{r^2\})] dr^{(N_{ij}-2)} / Q_N \quad (5.5)$$

$$C_{ij} = V^2 (N_i - \delta_{ij}) / N_i \quad (5.5a)$$

$$\int_0^\infty dr^{(N_{ij}-2)} = \prod_{v>1}^{N_i} dr_v \prod_{\zeta>1}^{N_j} dr_\zeta \quad \text{si } i \neq j \quad (5.5b)$$

$$\int_0^\infty dr^{(N_{ii}-2)} = \prod_{v>2}^{N_i} dr_v \quad (5.5c)$$

$$Q_N = \prod_{v=1}^{N_1} \prod_{\zeta=1}^{N_2} \int_0^\infty \exp[-\beta U_N(\{r^1\}, \{r^2\})] dr_v dr_\zeta \quad (5.5d)$$

(δ_{ij} : función delta de Kronecker). $g_{ij}(r)$ es proporcional a la probabilidad de encontrar una partícula de la especie j a una distancia r de otra de la especie i , promediada sobre las posiciones de todas las otras partículas, en un sistema de $(N_1 + N_2)$ partículas que interactúan con una energía total U_N .

La ecuación fundamental para estas teorías es la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ) [Ornstein y Zernike (1914)], que para sistemas binarios puede escribirse:

$$\begin{aligned} h_{ij}(r) &\equiv g_{ij}(r) - 1 \\ &= c_{ij}(r) + \sum_k \rho_k \int_0^\infty h_{ik}(r_{ik}) c_{kj}(r_{kj}) dr_k \end{aligned} \quad (5.6)$$

$h_{ij}(r)$ es conocida como la función de correlación total y $c_{ij}(r)$, definida por esta ecuación, recibe el nombre de función de correlación directa. La ecuación de OZ divide la correlación entre dos partículas en una parte directa entre las mismas y una indirecta que se manifiesta a través de las correlaciones que existen entre cada una de las partículas i y j con las terceras partículas k que componen el fluido, contribución que se hace más importante a medida que aumenta la densidad del fluido. Debido a esta división de la función de correlación en una contribución directa y una indirecta, $c_{ij}(r)$ resulta de menor alcance [Mikolaj y Pings (1967)] que $g_{ij}(r)$ o $h_{ij}(r)$, lo que constituyó el propósito de Ornstein y Zernike al plantear la ecuación (5.6). Por ello es que las diferentes teorías desarrolladas

para la evaluación de $g_{ij}(r)$ imponen diferentes aproximaciones (relaciones de clausura) sobre $c_{ij}(r)$. Entre ellas vale la pena señalar las aproximaciones de Percus-Yevick (PY), la Aproximación Esférica Media (MSA) y la de la Cadena Hiperreticulada (HNC).

Comparados los resultados obtenidos con estas teorías con los provenientes de cálculos por simulación [Montecarlo (MC), Dinámica Molecular (DM)], se comprueba que estas teorías dan buenos resultados para sistemas fluidos compuestos por esferas duras, pero son de difícil aplicación en el caso de sistemas que exhiben interacciones atractivas. De estas tres aproximaciones, la que mejores resultados da para sistemas de interacciones básicamente repulsivas es la de PY (fig. 27).

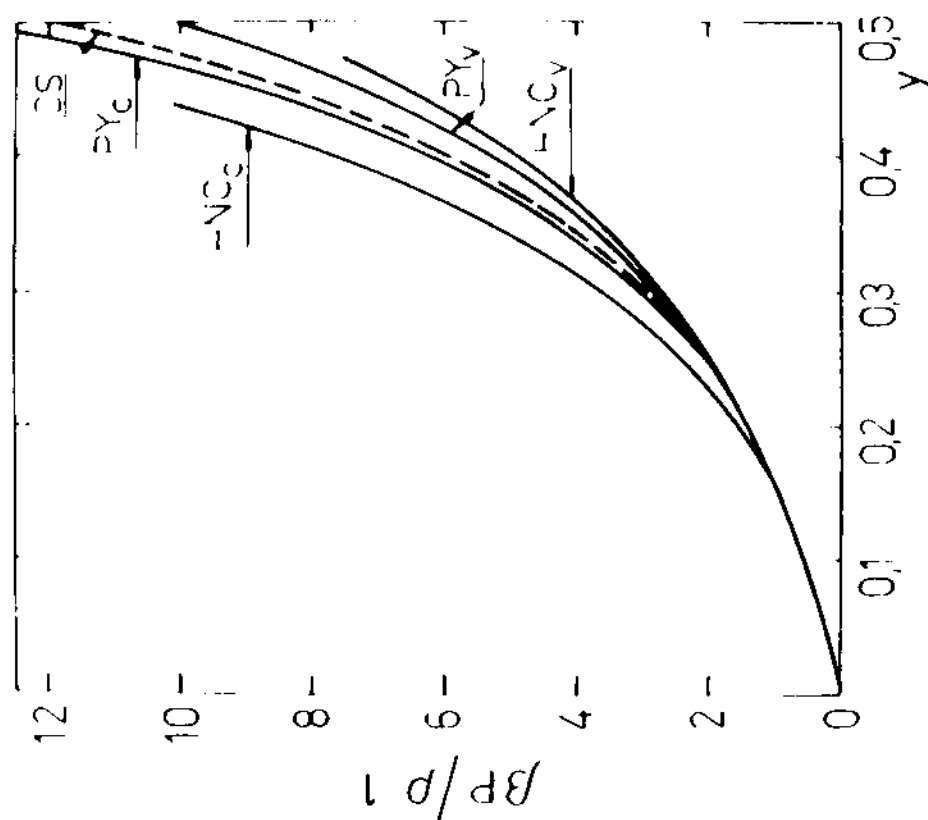
Además, dado que el cálculo lleva implícito aproximaciones (en c_{ij} , ya que la relación de clausura constituye una aproximación), se pierde la consistencia termodinámica y, por ejemplo, de la aproximación de PY o para HNC se obtienen dos ecuaciones de estado [$P=f(T, \rho)$] según se emplee el $g_{ij}^{PY}(r)$ en la ecuación (5.3) o (5.4). Estas ecuaciones de estado resultantes se identifican como PY_C (compresibilidad) y PY_V (virial), respectivamente. Como se observa en la figura 27, los resultados obtenidos a partir de la ecuación de compresibilidad (5.3) concuerdan mejor con los calculados a través de la ecuación empírica de Carnahan-Starling [Carnahan y Starling (1969)] considerada prácticamente coincidente con los resultados provenientes de simulación numérica por computadoras.

Finalmente, las teorías perturbacionales han tenido mayor difu-

Figura 27

Factor de compresibilidad para un fluido de esferas duras en función de a fracción de empaquetamiento ($y = \rho \pi d_1^3/6$). La línea punteada señala los valores calculados utilizando la ecuación de Carnahan-Starling (1969) que resultan prácticamente coincidentes con los provenientes de estudios por simulación. Las curvas señaladas como PY y HNC fueron calculadas empleando las relaciones de clausura dadas por la teoría de Percus-Yevick y de la Cadena Hipertetralada, respectivamente. Los diferentes subíndices distinguen la ecuación de base para el cálculo: el subíndice c indica que el mismo se realizó a partir de la ecuación (5.3) mientras que v simboliza que la ecuación (5.4) fue la elegida.

Referencia: Hansen y McDonald (1976).



sión en los últimos tiempos debido a la posibilidad de contar con expresiones adecuadas para representar al sistema de referencia (esferas duras: ED), surgidas de ecuaciones integrales y de simulación por computadoras.

En la interpretación de los resultados obtenidos en este trabajo se han utilizado aproximaciones que usan tratamientos perturbacionales, por lo que éstos serán descriptos más detalladamente.

5.2 Teorías perturbacionales

5.2.1 Introducción

El éxito de las teorías perturbacionales en su aplicación a la descripción de las propiedades de los líquidos se debe a que las propiedades estructurales de equilibrio a las densidades características de un líquido están fundamentalmente determinadas por las fuerzas repulsivas [Chandler y Weeks (1970)]. Las fuerzas atractivas generan un potencial de fondo (background potential) que da origen a la energía de cohesión del líquido pero que tienen poco efecto sobre su estructura. Como prueba de ello, a densidades típicas del estado líquido la función de distribución radial calculada para un sistema de interacciones puramente repulsivas (esto es, que no presentan una derivada positiva del potencial respecto de la distancia entre las partículas para ningún valor de la separación internuclear) es sor-

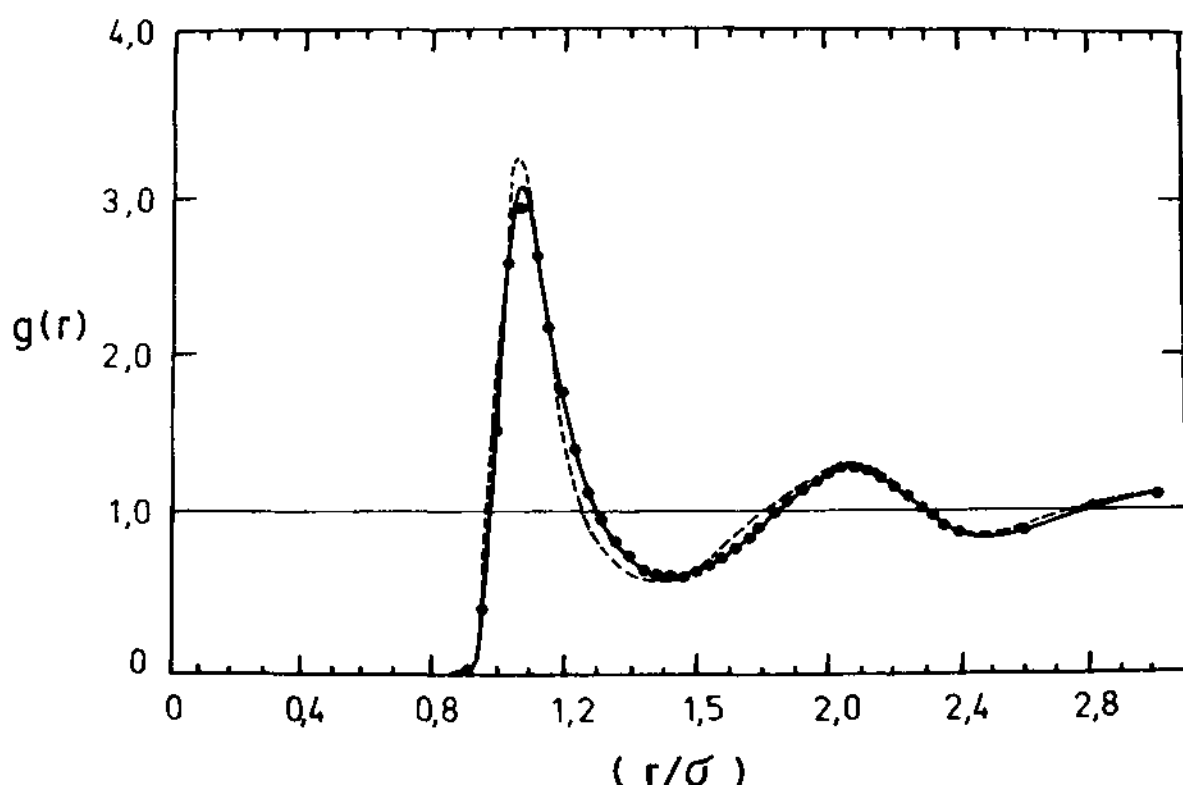


Figura 28

Función de distribución $g(r)$ de un sistema que obedece a un potencial de Lennard-Jones, en condiciones de temperatura y densidad características del estado líquido $[(\beta\epsilon)^{-1}=0,88$ y $\rho\sigma^3=0,85]$. Los puntos indican los valores obtenidos por simulación, la línea continua los calculados por un método perturbativo para un sistema descrito por un potencial puramente repulsivo (dado por el formalismo de WCA y definido en la pág. 147) suponiendo que la función de distribución de cavidades $y(r)=g(r)\exp\beta u(r)$ puede aproximarse a la de un sistema de esferas duras. La línea punteada representa los valores calculados numéricamente utilizando la teoría de Percus-Yevick para el potencial de Lennard-Jones. Puede observarse que, en estas condiciones de densidad y temperatura, la función de distribución está determinada esencialmente por las interacciones repulsivas.

Referencia: Weeks y Chandler (1970).

prendentemente similar a la que se obtiene por simulación para uno que obedece un potencial de Lennard-Jones. En la figura 28 se representan la función de distribución radial exacta de dos partículas (calculada por simulación) y la aproximada proveniente de la resolución numérica de la ecuación de Percus-Yevick, ambas correspondientes a un sistema cuyas interacciones están descritas por un potencial de Lennard-Jones. En la misma figura se representa además la función de distribución radial de un sistema de partículas que interactúan a través de un potencial puramente repulsivo $u^O(r)$, definido según Weeks et al. (1971) (ver más adelante en esta sección), con la aproximación $g(r)=g^{ED}(r) \exp -\beta[u^O(r)-u^{ED}(r)]$. La función $g^{ED}(r)$ utilizada en este cálculo fue la obtenida por la resolución numérica de la ecuación de PY para un sistema de ED. En los tres casos, el sistema fue caracterizado por una densidad reducida $[\rho^* = \rho\sigma^3]$ de 0,85 y una temperatura reducida $[T^* = (\beta\epsilon)^{-1}]$ de 0,88, siendo ambos valores típicos de la región líquida. La concordancia entre el $g(r)$ exacto y el calculado para el sistema de interacciones repulsivas es notable.

Por ello puede considerarse que la elección, como sistema de referencia, de un potencial repulsivo será eficaz mientras que las atracciones pueden ser introducidas como una perturbación a este potencial de referencia $u_{ij}^O(r)$ [Zwanzig (1954)]:

$$u_{ij}(r,\lambda) = u_{ij}^O(r) + \lambda u'_{ij}(r) \quad (5.7)$$

donde λ es un parámetro perturbacional ($0 \leq \lambda < 1$). Obviamente, $u_{ij}(r,0)$ es igual al potencial sin perturbar (potencial de referencia),

mientras que al incluir totalmente la perturbación ($\lambda=1$) se recupera el potencial real de interacción entre las partículas.

Desarrollando las propiedades del sistema real alrededor de las del sistema de referencia se obtiene:

$$A(T, V, N_i) = - \int_{\infty}^V p^{\text{res}} dV' = A_0(T, V, N_i) + \lambda (\partial A / \partial \lambda)_{\lambda=0} + \\ + 1/2 \lambda^2 (\partial^2 A / \partial \lambda^2)_{\lambda=0} + \dots \quad (5.8)$$

donde A es la energía libre residual de Helmholtz del fluido (por simplicidad y dado que siempre nos referiremos a A^{res} , se omite el supraíndice), A_0 la del sistema de referencia y p^{res} la presión residual ($p^{\text{res}} = p - p^{\text{id}}$).

Considerando que:

$$\beta A = -\ln(Q_N / V^N) \quad (5.9)$$

donde Q_N es la integral configuracional y está dada por la ecuación (5.5d), y suponiendo el potencial U_N aditivo de a pares, resulta

$$[(\partial \beta A / \partial \lambda)_{T, V}]_{\lambda=0} = -(1/Q_N) [(\partial Q_N / \partial \lambda)_{T, V}]_{\lambda=0} \\ = \langle \sum_v \sum_{\zeta} \beta u'_{v\zeta}(r) \rangle \\ = (\rho N / 2) \sum_i \sum_j \int_0^{\infty} \frac{x_i x_j}{-i-j} \beta u'_{ij}(r) g_{ij}^0(r) dr \quad (5.10)$$

La contribución de primer orden consiste en el promedio sobre el

sistema de referencia de las interacciones entre las dos partículas y, por ello, las teorías que se restringen a este único término de corrección se denominan teorías de campo medio (mean-field theories).

Para evaluar el segundo término en A, es decir $(\partial^2 \beta A / \partial \lambda^2)$, debe conocerse la función de correlación de 3 y 4 partículas del sistema de referencia (g_{123}^0 y g_{1234}^0). Estas funciones de distribución de orden superior son extremadamente difíciles de evaluar y la única aproximación al problema [principio de superposición de Kirkwood (1935), basado en la aditividad de a pares de los potenciales de fuerza media] resulta inadecuada a las densidades de un líquido [Hansen y McDonald (1976)].

La aproximación hasta el primer orden, para un sistema de dos componentes, puede expresarse como:

$$A(T, V, N_1, N_2) = A_0(T, V, N_1, N_2) + A_1(T, V, N_1, N_2) \quad (5.11)$$

siendo $A_1/A_0 \ll 1$, donde

$$A_1(T, V, N_1, N_2)/N = 2\pi \rho \sum_{i,j} x_i x_j \int_0^\infty r^2 u'_{ij}(r) g_{ij}^0(r) dr \quad (5.12)$$

Esta aproximación es, según fue demostrado por Isihara (1968), Mansoori y Canfield (1969, 1970) y Rasaiah y Stell (1970), una cota superior a la energía libre de Helmholtz del sistema real. Las ecuaciones (5.11) y (5.12) constituirán una mejor aproximación cuánto menor sea u'_{ij} y mayor la densidad del fluido, ya que en estos casos

la influencia del potencial atractivo en la estructura del líquido será menor.

De la expresión de A puede obtenerse el valor del potencial químico de los componentes ya que:

$$\begin{aligned}\mu_i^{\text{res}} &= (\partial A / \partial N_i)_{T, V, N_j} \\ &= \mu_i^O + 4\pi\rho \sum_j \frac{x_j}{x_j} \int u'_{ij}(r) g_{ij}^O(r) r^2 dr + \\ &+ 2\pi\rho N \sum_{j,k} \frac{x_j x_k}{x_j x_k} \int u'_{jk}(r) (\partial g_{jk}^O(r) / \partial N_i)_{T, V, N_j} r^2 dr \quad (5.13)\end{aligned}$$

donde:

$$\mu_i^O = (\partial A_O / \partial N_i)_{T, V, N_j}$$

La ecuación (5.13) da una expresión para el potencial químico de la especie i considerando únicamente el primer término del desarrollo en serie (5.8). En este caso la corrección a las propiedades del sistema de referencia se compone de dos términos que consideran:

1) la energía de interacción promedio de las partículas i con el resto de sistema;

2) la variación de energía del sistema debida a la influencia que sobre la distribución de las partículas tiene el agregado de una partícula i.

Esta última contribución surge matemáticamente de (5.8) por la

dependencia de g_{ij}^0 con la concentración y la densidad del fluido. Sin embargo, si se plantea el tratamiento perturbacional directamente a μ_i este término no aparece. Dada la dificultad en su cálculo suele no incluirse en muchos de los tratamientos [Pratt y Chandler (1977)].

5.2.2 Elección del potencial de referencia

A través de la ecuación (5.13) es posible, por medio de una teoría perturbacional, calcular las propiedades termodinámicas de un sistema fluido en base a las del sistema de referencia, las que obviamente deben ser conocidas [$g_{ij}^0(r)$ y μ_i^0 en la ecuación (5.13)]. El único modelo para el cual se posee información precisa suficiente es el de esferas duras. Por otra parte, el potencial real de interacción entre dos partículas consiste en una parte repulsiva de corto alcance, característica de separaciones pequeñas en la cual el potencial varía bruscamente, y una atractiva de largo alcance (fig. 18).

En el tratamiento perturbacional de un sistema real, lo natural es definir el potencial de referencia como el repulsivo y la perturbación asociarla al potencial atractivo.

Suponiendo el potencial real de interacción descrito por el modelo de Lennard-Jones:

$$u(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] \quad (5.14)$$

las elecciones propuestas para la definición de los potenciales de referencia y perturbación son tres (figura 29):

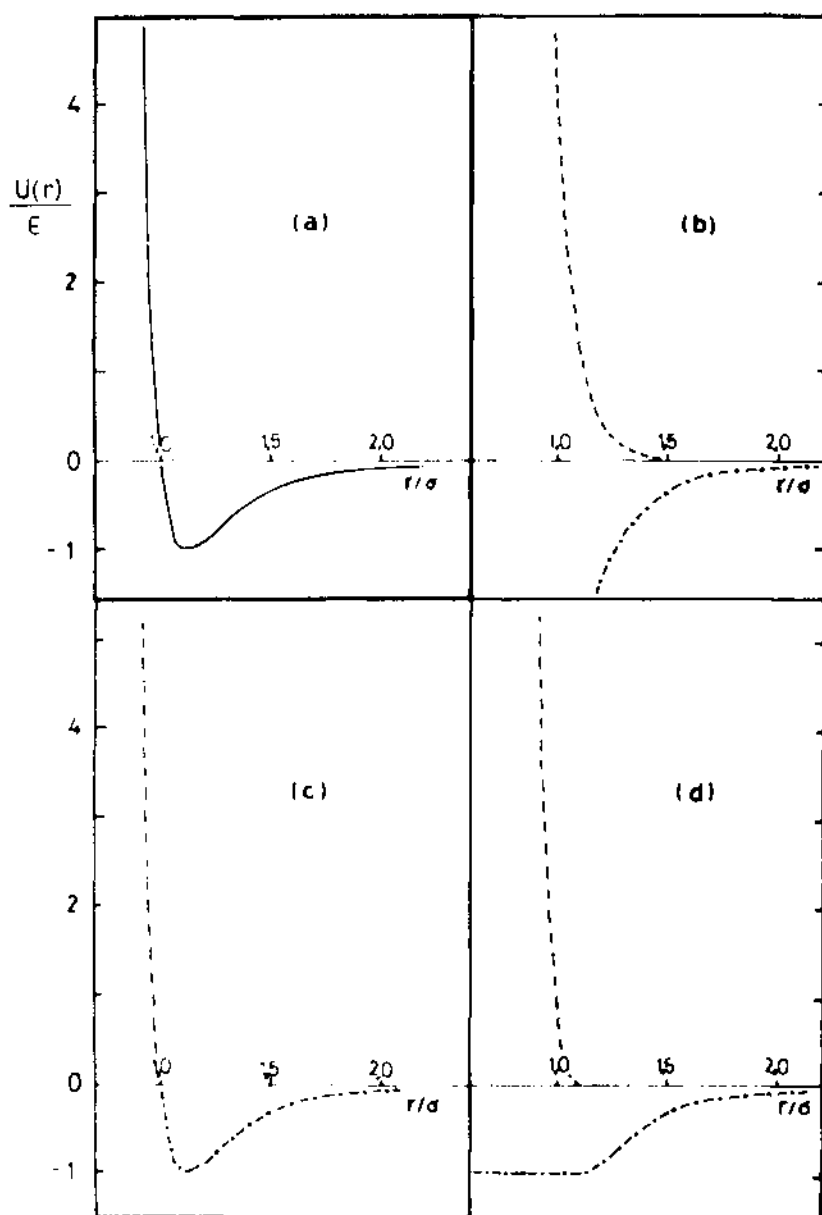


Figura 29

Potencial de Lennard-Jones (a) y tres definiciones posibles de los potenciales de referencia y de perturbación: (b) McQuarrie y Katz (1966); (c) Barker y Henderson (1967) y (d) Weeks, Chandler y Andersen (1971). Para (b), (c) y (d):

- - - potencial de referencia (repulsivo).
- .-.- potencial perturbativo (atractivo).

	$u^0(r)$	$u'(r)$	ámbito
McQuarrie-Katz (1966)	$4\epsilon(\sigma/r)^{12}$	$4\epsilon(\sigma/r)^6$	$\forall r$
Barker-Henderson (1967)	$u(r)$	0	$r < \sigma$
	0	$u(r)$	$r > \sigma$
Weeks-Chandler-Andersen (1971)	$u(r) + \epsilon$	$-\epsilon$	$r < 2^{1/6}\sigma$
	0	$u(r)$	$r > 2^{1/6}\sigma$

En todos los casos, el potencial de referencia es más blando que el de esferas duras. Las propiedades de estos sistemas de referencia caracterizados por interacciones blandas no se conocen aún con exactitud. Para poder relacionarlas con las de sistemas de ED, es necesario efectuar nuevamente un tratamiento perturbacional en el que la energía libre de Helmholtz del sistema de referencia de interacciones blandas se desarrolla en serie de Taylor, o en base a un desarrollo funcional, alrededor de la de ED. El primer término de corrección y se anula con una elección adecuada de diámetro de la ED.

De acuerdo a la forma en que se realiza el desarrollo y para asegurarse que las primeras correcciones sean nulas, debe definirse un tamaño equivalente de ED que resultará dependiente de la temperatura en todos los casos y en el tratamiento de Andersen et al. (1971) (AWC) de la densidad del fluido simultáneamente. Algunos de los tratamientos empleadas para la definición de los diámetros equivalentes de ED y las expresiones que de ellos resultan son:

Rowlinson (1964):

$$d^* = d/\sigma = (\beta^*)^{1/n} (1+\gamma/n) \quad (5.15)$$

donde

$$\beta^* = \beta \epsilon$$

$$\gamma = 0.5772..(\text{constante de Euler})$$

n = exponente de $1/r$ en la parte repulsiva del potencial

$$(n_{LJ}=12)$$

Barker-Henderson (BH) (1967):

$$d = \int_0^{\infty} [1 - \exp(-\beta u^O(r))] dr \quad (5.16)$$

Andersen-Weeks-Chandler (AWC) (1971):

$$0 = \int_0^{\infty} [g^O(\rho, r) - g^{ED}(\rho, r)] r^2 dr \quad (5.17)$$

donde:

$$g^O = \exp[-\beta(u^O - u^{ED})] g^{ED}$$

La dependencia del diámetro equivalente de ED con la temperatura en los tres tratamientos se origina en la relación de β con T.

El tratamiento de Rowlinson para la descripción de sistemas con interacciones repulsivas blandas descriptas por la expresión:

$$u(r) = K(\sigma/r)^n \quad (5.18)$$

se basa en considerar el exponente n como una variable continua, pudiendo entonces desarrollar la función de partición (o la energía libre de Helmholtz) en serie de $1/n$ alrededor de $n=\infty$, ya que en este límite el potencial descrito por la ecuación (5.18) resulta ser el de ED. Barker y Henderson generalizaron el método de Rowlinson para el caso de cualquier potencial repulsivo $u^O(r)$. A su vez, el desarrollo de BH puede ser obtenido a partir de un tratamiento más general como es el de AWC.

En su extensión a mezclas, la teoría de BH fue modificada [Leonard, Henderson y Barker (1970, 1971)] definiendo los d_i según la ecuación (5.16) y el d_{12} como la semisuma de los d_i , debido a que las ecuaciones de estado y la función de correlación existentes para el sistema de referencia exigen aditividad de diámetros de esferas duras. Ya que el valor de la integral (5.16) para la interacción

(1-2) será diferente al d_{12} así definido, en el término de primer orden en la perturbación aparecerá una contribución adicional que tiene en cuenta esa diferencia.

Si bien normalmente con la elección de una separación de potencial se elige simultáneamente la manera de definir el diámetro equivalente de ED, los dos pasos son en realidad independientes, pudiéndose optar por un tratamiento híbrido.

Como puede observarse de las definiciones (5.15) a (5.17), a medida que aumenta la temperatura el diámetro equivalente de ED disminuye, ya que la mayor energía cinética de las partículas se traduce en mayor interpenetrabilidad de las mismas debido a la blandura del potencial repulsivo. En concordancia con este hecho, en la figura 30 se representan los diámetros equivalentes de ED de los solutos estudiados en este trabajo, obtenidos a partir de un cálculo cuyo detalle será comentado más adelante.

Como se mencionó, estas elecciones de los diámetros equivalentes de ED garantizan que se anule el primer término de corrección en el desarrollo en serie de las propiedades del sistema de repulsiones blandas alrededor de las del sistema de interacciones duras. En cuanto al segundo término de corrección, los tratamientos de Rowlinson y Barker-Henderson dan contribuciones pequeñas sólo a altas temperaturas, mientras que el de Andersen-Weeks-Chandler da mejores resultados aún a temperaturas relativamente bajas. Este tratamiento es, sin embargo, de más difícil utilización, aún considerando la versión simplificada y semiempírica desarrollada por

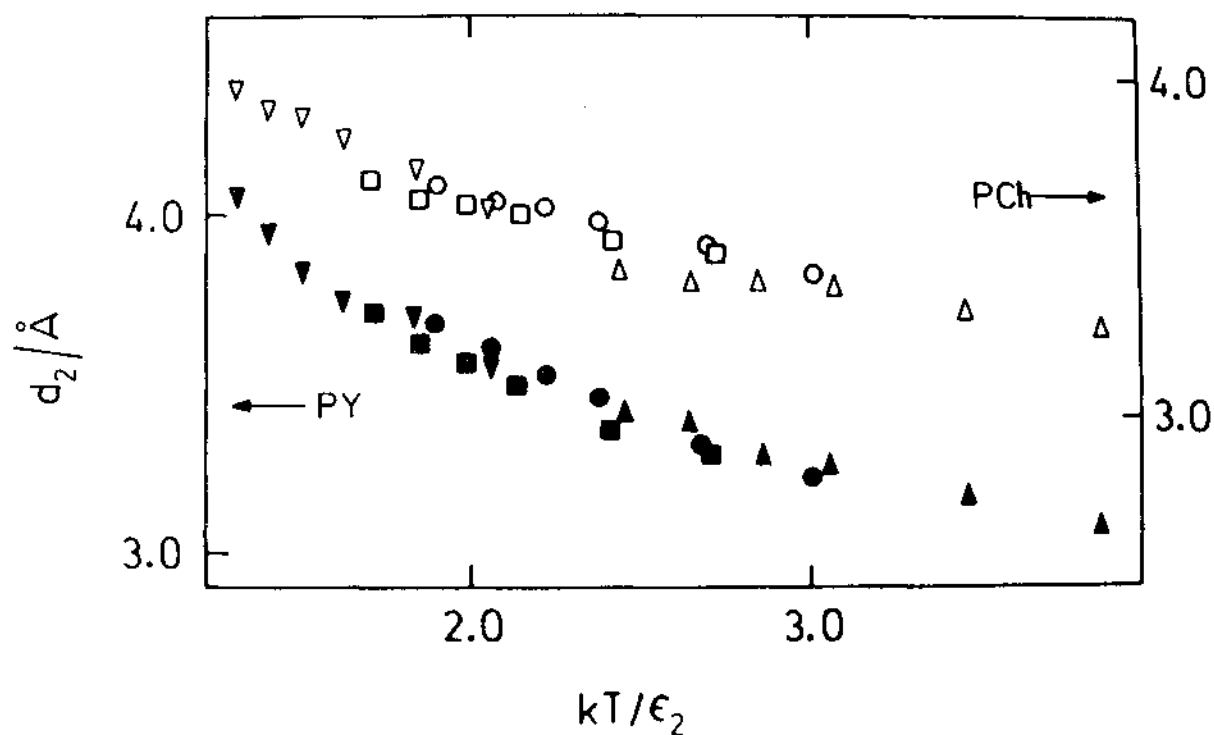


Figura 30

Diámetros equivalentes de esferas duras para los sistemas estudiados en este trabajo, en función de la temperatura. El cálculo se realizó de modo de reproducir los valores de k_H^∞ determinados experimentalmente empleando las teorías de Percus-Yevick (símbolos negros) y de Pratt-Chandler (símbolos en blanco).

- | | |
|-------------------|------|
| ▲ Ar | ■ Kr |
| ● CH ₄ | ▼ Xe |

Verlet y Weiss (1972), y extendida para sistemas binarios por Lee y Levesque (1973).

Una manera alternativa de tratar potenciales de referencia blandos es el método variacional propuesto por Mansoori-Canfield (1969, 1970) y Rasaiah-Stell (1970) y extendido a mezclas por Mansoori y Leland (1970), basado en la siguiente desigualdad:

$$A \leq A^{ED} + 2\pi N\rho \int_0^\infty u'(r)g^O(r)r^2dr \quad (5.19)$$

donde el diámetro equivalente de ED es aquél que minimiza el término de la derecha de la desigualdad (5.19), y resulta ser función de la temperatura y la densidad del fluido. El método fue empleado por Ross (1979) en el tratamiento de fluidos puros con potenciales de LJ (usando como referencia un potencial r^{-12}) agregando un término adicional, empírico, que corrige las diferencias entre g^O_{ij} obtenido por simulación y el g^{PY}_{ij} calculado analíticamente.

La elección del valor de d_{ij} es un punto muy importante para el éxito de los cálculos, por la fuerte dependencia que presenta el potencial químico con el tamaño de las partículas.

5.3 Aplicación de teorías perturbacionales al cálculo de la solubilidad de gases no polares en H₂O y D₂O

Según fue visto en la sección 2.1, el valor de k_H^∞ está directamente relacionado con el potencial químico de referencia del soluto en la solución a dilución infinita (límite Henry) μ_2^∞ :

$$\ln k_H^\infty = (\mu_2^\infty - \mu_2^\theta) / kT \quad (5.20)$$

La contribución ideal a $\ln k_H^\infty$, considerando la diferencia de potencial químico debida sólo a la variación en la densidad del fluido (considerado ideal) desde la presión de referencia (0,1 MPa) a la del líquido a la presión de saturación del solvente puro (P_1^0), es simplemente:

$$\beta \Delta \mu_2^{\text{id}} = \ln(\rho kT) \quad (5.21)$$

Su cálculo es directo e incluye únicamente propiedades termodinámicas macroscópicas del solvente.

La contribución residual (esto es, la que se obtiene una vez descontada la parte ideal) surge de la ecuación (5.13), que en el límite de dilución infinita del componente 2 en la solución se reduce a :

$$\begin{aligned} \mu_2^{\text{res}} = & \mu_2^0 + 4 \pi \rho \int_0^\infty u'_{12}(r) g_{12}^0(r) r^2 dr + \\ & + 2 \pi \rho N \int_0^\infty u'_{11}(r) (\partial g_{11}^0(r) / \partial N_2)_{T,V,N_1} r^2 dr \quad (5.22) \end{aligned}$$

$$= \mu_2^0 + \mu'_2$$

(En el caso del tratamiento de BH deben tenerse en cuenta, además, el término que surge por la necesidad de la aditividad de diámetros, comentado brevemente en el párrafo anterior, y el derivado de la corrección de segundo orden, que en general no resulta ser despreciable [Leonard et al. (1970), Shing y Gubbins (1983)].)

Por lo tanto

$$\ln k_H^\infty = \beta \Delta \mu_2^{id} + \beta \mu_2^0 + \beta \mu'_2 \quad (5.23)$$

Por analogía con el tratamiento de Eley, el μ_2^0 es denominado frecuentemente potencial químico de creación de cavidad ($\Delta \mu_2^{cav}$), ya que la esfera dura no interactúa con otras partículas salvo por el hecho de excluir sus centros de la región $r < d_{12}$. El término μ'_2 es la contribución atractiva al potencial químico ($\Delta \mu_2^{atr}$).

Este tratamiento ha sido empleado anteriormente para el cálculo de k_H^∞ . Neff y McQuarrie (1973) lo aplicaron en la evaluación de la solubilidad de Ne en Ar(líquido), usando el formalismo de Barker y Henderson e incluyendo como corrección a las propiedades del sistema de referencia sólo el término de primer orden. Este sistema simple presenta relativamente poca dificultad en su tratamiento perturbacional ya que se trata de partículas esféricas cuya interacción puede describirse con bastante precisión a través de un potencial de LJ, cuyos parámetros para Ar y Ne se conocen en detalle, y pueden supo-

nerse válidas las reglas de combinación de Lorentz y Berthelot para obtener los parámetros moleculares que describen la interacción cruzada. La razonable concordancia (mejor que el 30% en k_H^∞) con los datos experimentales es una prueba de la aplicabilidad de esta teoría y de la validez de las suposiciones efectuadas.

Recordando que el desarrollo de las teorías perturbacionales se basa en la suposición de que las propiedades estructurales del sistema están determinadas fundamentalmente por las fuerzas repulsivas, y considerando la particularidad del líquido agua en cuanto a la influencia de la correlación orientacional entre moléculas vecinas por uniones hidrógeno en la estructura del líquido, que es central para este trabajo, cabe preguntarse si el método descrito puede ser aplicable al estudio de las propiedades de las soluciones acuosas.

Las dudas sobre la aplicabilidad del tratamiento riguroso se resumen en los siguientes puntos:

a) la posibilidad de representar la variación de potencial químico de una ED disuelta en agua por la que se obtiene de una teoría que supone que tanto soluto como solvente son ED.

b) la necesidad de contar con un potencial de interacción agua-agua realista para poder evaluar d_1 y $\Delta\mu_2^{atr}$, considerando las interacciones fuertes y angularmente dependientes (UH) que presenta el par agua-agua.

c) la evaluación de la interacción agua-soluto, que no

incluye las contribuciones de UH que existen en u_{11} . Suponiendo que u_{12} pueda representarse por un potencial de LJ más interacciones (dipolo-dipolo inducido), como fue hecho en el tratamiento termodinámico de las desviaciones de la idealidad de la fase gaseosa en la sección 3.4, queda aún la pregunta de la influencia del término inductivo en la fase líquida, donde la partícula de soluto se encuentra rodeada de moléculas de solvente.

En relación con este último punto y teniendo en cuenta los resultados de diversos tratamientos (empleando ecuaciones integrales o simulación) puede afirmarse que la partícula de soluto se encuentra rodeada por aproximadamente 12 o 14 moléculas de solvente como primeros vecinos [ver figura 32 o Geiger et al. (1979), Rapaport y Scheraga (1982)]. El valor instantáneo del campo eléctrico en la superficie del hueco en el que se encuentra alojado el soluto debe ser cercano a cero (aunque con fluctuaciones considerables) debido a la simetría que presenta el sistema. Esta conclusión está avalada por los cálculos mecánico-estadísticos de Adelman y Deutch (1977), a través de MSA, y de Levesque et al. (1979), usando HNCQ, quienes encontraron que el campo eléctrico que ve una partícula no polar en un fluido de ED con dipolo central es cero a las densidades características de un líquido. Por lo tanto, la energía de interacción dipolar de la partícula polarizable será probablemente más cercana a cero que al valor que se obtendría considerando el promedio angular correspondiente a fase gaseosa $[\langle \mu_1^2 \alpha_2 (3\cos^2\theta + 1)/(2r^6) \rangle_\Omega = \mu_1^2 \alpha_2 / r^6]$. Por ello en este

trabajo el término inductivo del potencial u_{12} fue despreciado, aproximando el mismo a un potencial de LJ. Sin embargo la suposición que el término inductivo es en el líquido igual que en fase gaseosa ha sido aplicado en reiteradas oportunidades para el cálculo de la interacción del soluto infinitamente diluido en agua [Pierotti (1963, 1965, 1976), Wilhelm y Battino (1971)].

El punto b) fue decisivo para encarar el problema en forma semi-empírica: la dificultad de elección de u_{11} determinó que el diámetro equivalente de ED para la molécula de agua (d_1) fuese fijado aprovechando su relación con la compresibilidad isotérmica del fluido a través de una ecuación de ED en lugar de ser calculado en forma rigurosa [ecuaciones (5.15) a (5.17)]. Por el mismo motivo se decidió además despreciar el tercer término en la ecuación (5.22) (término que considera la influencia del agregado de una partícula de soluto en la función de distribución entre moléculas de agua).

La pregunta fundamental que se intenta responder es la relacionada con el punto a), en especial porque en ella está involucrada el papel de la estructura del agua y de la reestructuración alrededor de la molécula de soluto en las propiedades de las soluciones acuosas.

Para responderla se emplearon dos aproximaciones diferentes en el cálculo de $\Delta\mu_2^{\text{cav}}$: la primera está basada en la ecuación de estado de ED de PY_c para sistemas multicomponentes. En ella se supone que todas las interacciones son duras y no se hace ninguna consideración sobre la correlación orientacional entre las moléculas de agua, la que se

introduce tan solo a través de los valores de ρ y su variación con la temperatura que coinciden con los de H_2O y D_2O respectivamente. La segunda es la desarrollada por Pratt y Chandler (PCh) basada en la función de correlación experimental del agua líquida y en el cumplimiento de la ecuación de Ornstein-Zernike. En esta aproximación al problema, el término $\Delta\mu_2^{cav}$ calculado representa la variación de potencial químico debida a la creación de cavidades en un fluido cuyas correlaciones orientacionales, debidas a UH e incorporadas en el $g_{11}(r)$ experimental, son las del agua líquida. Desde este punto de vista, la posibilidad de comparar ambos tratamientos ayudaría en parte a responder las dudas sobre la influencia de la estructura en la determinación de las propiedades de las soluciones acuosas.

5.4 Procedimiento detallado de cálculo

5.4.1 Término de referencia (cavidad)

a) Teoría de Percus-Yevick

Usando la ecuación de compresibilidad (5.3) y la aproximación de PY para un sistema de dos componentes formado por esferas duras caracterizadas por diámetros d_1 y d_2 , en el cual el componente 2 está infinitamente diluido, puede obtenerse una expresión para $\Delta\mu_2^{cav}$:

$$\Delta\mu_2^{\text{cav}} = -\ln(1-y) + 3(R+R^2)y/(1-y) + (9/2)[Ry/(1-y)]^2 + \\ + z^{\text{ED}}yR^3 \quad (5.24)$$

donde:

$$y = \pi\rho d_1^3/6 \quad (\text{fracción de empaquetamiento}) \quad (5.24a)$$

$$R = d_2/d_1 \quad (5.24b)$$

$$z^{\text{ED}} = p^{\text{ED}}/\rho kT \quad (\text{factor de compresibilidad}) \\ = (1+y+y^2)/(1-y)^3 \quad (5.24c)$$

y ρ es la densidad numérica del solvente (número de moléculas por unidad de volumen).

El tratamiento elegido, como ya fue comentado, es semiempírico. El valor de ρ que aparece en las expresiones anteriores podría ser, en principio, calculado en forma totalmente cerrada utilizando la misma ecuación de estado (PY_c); sin embargo representar las propiedades volumétricas del agua líquida con una ecuación para esferas duras carece de sentido. En la ecuación (5.24) se utilizó la densidad experimental del agua, propiedad que de alguna manera tiene implícitamente incorporada la información sobre la estructura abierta del líquido puro [$y(\text{H}_2\text{O}) = 0,34$ mientras que para líquidos no polares el valor típico de y cerca del punto triple o lejos del punto crítico es de aproximadamente 0,5].

Resulta interesante señalar que la ecuación (5.24) resulta casi idéntica a la que se obtiene a partir de la teoría mecánico-estadística SPT, mencionada anteriormente. La diferencia entre ambas expresiones está en la interpretación dada por los autores de esta última teoría [Reiss et al. (1960)] al término del trabajo de presión-volumen, último término de la ecuación (5.24): mientras que en el tratamiento de PY, por consistencia en la deducción, la presión es la de esferas duras, Reiss interpreta que el valor correspondiente es el de la presión real sobre el fluido. La diferencia entre ambas es importante, ya que para mantener un sistema de ED a la densidad experimental se requiere una presión muy alta (del orden 500 MPa). Por lo tanto, SPT subestima la contribución de referencia frente a PY, diferencia que será compensada como se verá por una subestimación de la SPT en el valor absoluto de $\Delta\mu_2^{\text{atr}}$.

b) Teoría de Pratt y Chandler

El tratamiento de PCh se basa en la posibilidad de calcular el trabajo necesario para crear una cavidad de tamaño d_2 , conocido el valor de la función de correlación $g_{12}^O(r)$ sobre la superficie de contacto (G_{12}^O), como una función del tamaño de la misma.

$$\Delta\mu_2^{\text{cav}} = -\ln(1-\gamma) + 2\pi\rho \int_0^{d_2} G_{12}^O(z) z^2 dz \quad (5.25)$$

donde

$$z = (d_1 + x)/2$$

La aproximación de PCh consiste en calcular $g_{12}^O(r)$, y por lo tanto su valor sobre la superficie de contacto, a través de una ecuación tipo OZ que, en el espacio k (transformada de Fourier), puede escribirse:

$$\hat{h}_{12}(k) = \hat{c}_{12}(k)[1 + \rho \hat{h}_{11}(k)] \quad (5.26)$$

siendo:

$$\hat{f}(k) = \int_0^\infty f(r) \exp(ik \cdot r) dr$$

$\hat{h}_{11}(k)$ está relacionada con el factor de estructura $S(k)$ [Hansen y McDonald (1976)], obtenible experimentalmente a partir de medidas de dispersión con rayos-X o neutrones. Narten et al. (1967) y Narten y Levy (1971) determinaron experimentalmente $S(k)$ para H_2O y D_2O a varias temperaturas (fig. 6). Evidentemente el factor de estructura tiene la información sobre la correlación orientacional entre moléculas de agua promediada angularmente. Con alguna condición de clausura puede resolverse la ecuación (5.26). La condición elegida por PCh fue la de PY para esferas duras:

$$h_{12}(r) = -1 \quad r < d_{12} \quad (5.27)$$

$$c_{12}(r) = 0 \quad r > d_{12} \quad (5.28)$$

$c_{12}(r)$ fue expresada por PCh como un desarrollo en serie de potencias de $(r - d_{12})$. Los coeficientes de la serie pueden determinarse a partir de las ecuaciones (5.26), (5.27) y (5.28) [ver apéndice]. En la tabla VI se reproducen los valores de los coeficientes calculados para la interacción soluto- H_2O a varias temperaturas.

c) Comparación de ambas teorías

Los valores obtenidos con los dos tratamientos (PY y PCh) para $\Delta\mu_2^{cav}$ son muy similares, especialmente en la zona de temperatura baja (donde sin duda existe mayor estructura). La figura 31 muestra los valores calculados con ambos tratamientos de $\Delta\mu_2^{cav}$ en función del tamaño del soluto, junto con el que se obtiene empleando el tratamiento de SPT, el que, como ya se comentó, subestima el trabajo necesario para crear la cavidad. El origen de esta similitud queda claro en la figura 32, en la que se representan la función de distribución de dos partículas, en función de la distancia internuclear, calculadas según ambas teorías. De la misma puede observarse que la semejanza entre los $\Delta\mu_2^{cav}$ es un reflejo de la similitud de los $g(r)$ calculados, similitud que podría resultar sorprendente si se considera que en el cálculo según el tratamiento de PCh se tuvo en cuenta la función de distribución del agua líquida pura, con toda la información sobre estructura que en ella está implícita mientras que PY es una teoría de ED. De la comparación entre los resultados obtenidos con las teorías de PY y PCh puede concluirse que el potencial químico de

Tabla VI

Coeficientes del desarrollo en serie para $c_{12}(r)$
según el tratamiento de Pratt y Chandler

$$c_{12}(r) = \sum_{n=0}^3 c_n [(r-d_{12})/d_{12}]^n$$

d_{12} Å	c_0		c_1		c_2		c_3	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
T = 298,2 K								
2,85	-2,806	-2,811	8,502	8,518	-7,66	-7,51	-5,60	-5,25
3,10	-2,993	-2,996	6,881	6,927	-22,56	-22,37	-18,29	-17,92
3,35	-3,173	-3,182	6,101	6,083	-32,39	-32,53	-26,53	-26,11
T = 323,2 K								
2,85	-2,744	-2,755	8,148	8,189	-6,87	-6,89	-3,99	-3,99
3,10	-2,902	-2,918	6,617	6,679	-20,82	-20,89	-15,97	-16,02
3,35	-3,062	-3,085	5,622	5,686	-30,89	-31,12	-24,39	-24,57

Tabla VI (continuación)

d_{12} Å	C_0		C_1		C_2		C_3	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
T = 348,2 K								
2,85	-2,651		7,278		-6,68		-4,00	
3,10	-2,788		6,501		-17,07		-13,16	
3,35	-2,937		5,937		-25,41		-20,55	
T = 373,2 K								
2,85	-2,544		6,608		-6,36		-4,19	
3,10	-2,686		5,976		-15,24		-12,12	
3,35	-2,827		5,790		-21,74		-18,13	

Referencias: (a) coeficientes calculados en el presente trabajo.

(b) coeficientes tabulados por Pratt y Chandler (1977).

En ambos casos, los cálculos fueron realizados considerando $d_1 = 2,70$ Å.

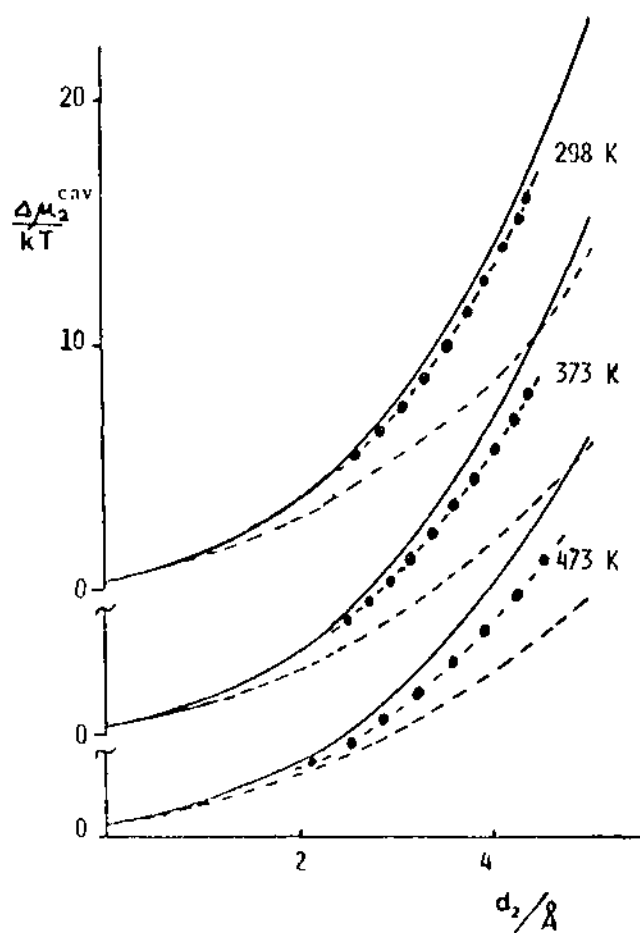


Figura 31

Contribución del término de referencia (cavidad) en función del tamaño del soluto calculadas para soluciones acuosas a tres temperaturas. En todos los casos el diámetro equivalente del solvente fue 2,70 Å.

- Teoría de Carnahan-Starling.
- - - Teoría de Pratt-Chandler.
- · · Teoría de la partícula escalada (SPT).

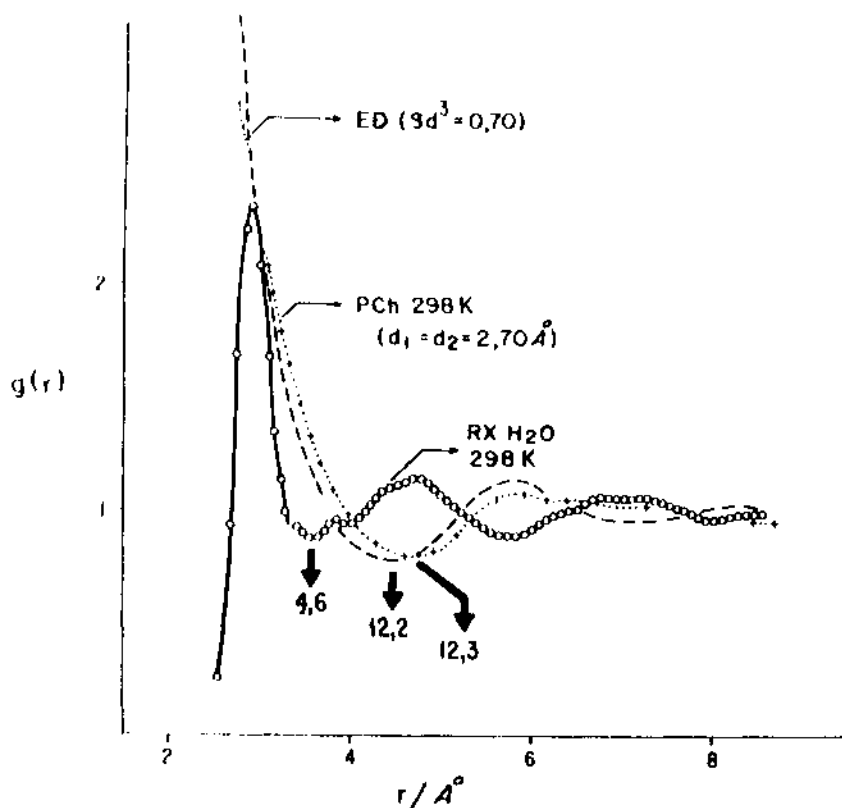


Figura 32

Función de distribución de dos partículas en función de la distancia internuclear r .

o experimental para agua líquida.

- - - calculada para un fluido de ED ($d = 2,70 \text{ Å}$ y $\rho d^3 = 0,70$).

...+... calculada para una ED ($d_2 = 2,70 \text{ Å}$) disuelta en agua por el método de Pratt-Chandler.

Las flechas señalan la ubicación del primer mínimo de $g(r)$, valor necesario para el cálculo del número de primeros vecinos (dado en cada caso por el número debajo de la curva respectiva).

una ED disuelta en agua es prácticamente el mismo que el calculado a través de una ecuación que considera al solvente también como una ED, siempre que se utilice el valor experimental de la densidad del agua líquida. Con esta conclusión queda en principio respondido el punto concerniente al papel de la estructura en el cálculo de las propiedades del sistema de referencia.

5.4.2 Término Perturbacional (atractivo)

Como ya fue mencionado, la dificultad de elección de un potencial realista de interacción para el agua (u_{11}) impide el cálculo del término atractivo a partir de primeros principios, al ser imposible evaluar la contribución que incluye la variación de g_{11}^0 por el efecto de agregado de una partícula de soluto. Además, este tratamiento completo sólo tiene validez, en cuanto a la anulación de términos de órdenes superiores se refiere, si se realizan los cálculos de los d_i según exige la teoría. El cálculo de d_1 no puede efectuarse por el mismo motivo de incapacidad de representación de u_{11} . Siguiendo un procedimiento más adecuado para la complejidad del sistema considerado, la contribución atractiva al potencial químico del soluto, a dilución infinita de 2 en 1, puede expresarse según:

$$\Delta\mu_2^{atr} = 4\pi\rho \int_0^\infty u'_{12}(r)g_{12}^0(r)r^2dr \quad (5.29)$$

donde $u'_{12}(r)$ es la perturbación al potencial de referencia y $g_{12}^0(r)$

la función de correlación de referencia (ED) soluto-solvente. Los tratamientos de SPT, PY y PCh utilizan esta expresión para calcular la contribución atractiva, siendo la diferencia entre ellos la manera de evaluar $g_{12}^0(r)$. Pierotti (SPT) toma el límite de densidad nula, esto es, cero para $r < d_{12}$ y 1 para todo $r > d_{12}$. Además, él considera la interacción inductiva, también en su límite de densidad cero, lo que como fue mencionado no sería válido a las densidades del líquido. La primera consideración lo lleva a subestimar la contribución dispersiva mientras que la segunda aumenta aunque no excesivamente la contribución atractiva. Pero el origen principal de los pequeños valores absolutos de $\Delta\mu_2^{atr}$ que obtiene Pierotti está en el valor utilizado para el pozo del potencial de LJ en la interacción agua-agua, $\epsilon_1/k = 79,3$ K, comparativamente pequeño. En el tratamiento de PY, $g_{12}^0(r)$ es la función de distribución de ED soluto-solvente [resolución de Lebowitz (1964) para un sistema binario], mientras que el $g_{12}^0(r)$ empleado en el tratamiento de PCh surge de la ecuación (5.26) y es la función de distribución de esferas duras (soluto) disueltas en agua.

Para el cálculo según el tratamiento de PY y dado que la evaluación de (5.29) se efectúa en realidad a través de la transformada de Laplace de $rg(r)$ y la antitransformada de Laplace de $ru(r)$, el potencial $u'_{12}(r)$ está definido según el formalismo de Barker y Henderson [parte negativa del potencial total de interacción $u_{12}(r)$]. En el tratamiento de PCh, en cambio, se definió $u'_{12}(r)$ según la separación de Weeks-Chandler-Andersen (WCA), con el objeto de seguir el trata-

miento original de los autores. Dado que, como se explicará más adelante, los d_1 fueron ajustados empíricamente, con valores prácticamente iguales para ambos tratamientos (PY y PCh), la diferente definición de u'_{12} se traduce en valores de ϵ_1 sensiblemente distintos, debiendo ser el correspondiente al tratamiento de PY mayor que el otro de modo de compensar la región entre σ y $2^{1/6}\sigma$, en la cual, en valor absoluto, $u_{PCh} < u_{PY}$.

5.5 Elección de parámetros de interacción y método de cálculo

Para ambos tratamientos, el procedimiento de elección de parámetros fue equivalente.

El valor de d_1 fue determinado por su vinculación con el valor de compresibilidad isotérmica κ_T que, según la aproximación de PY, tiene la siguiente expresión:

$$\rho k T \kappa_T = (1-y)^4 / (1+2y)^2 \quad (5.30)$$

Esta ecuación surge de (5.3) y de la condición de clausura mencionada. Su aplicabilidad se basa en que la compresibilidad es una de las propiedades que, además de no exigir el cumplimiento de aditividad de los potenciales de a pares, está básicamente determinada por las interacciones repulsivas [ver que en su definición, ecuación (5.3), aparece únicamente el $g(r)$ y no el potencial de interacción

como ocurre en (5.2) y (5.4), y recordar que la estructura de un líquido, esto es su $g(r)$, está fundamentalmente definida por el potencial repulsivo].

Con el valor de κ_T a la temperatura del punto triple fue calculado un d_1 igual a 2,70 Å. Según lo visto anteriormente, los d_i varían con la temperatura. En el tratamiento semiempírico realizado, la modificación del tamaño se calcula por ajuste con los datos experimentales. Para evitar un grado de libertad más, se decidió fijar este valor de d_1 para todas las temperaturas, incorporando todo el efecto de blandura de potencial (1-2) en el ajuste de d_2 .

Con los valores de d_2 y ϵ_2 obtenidos de tablas [Hirschfelder et al. (1954)] y los datos experimentales de Ar, Kr, Xe y CH_4 en H_2O a 298,15 K se determinó el ϵ_1 que brindaba un mejor ajuste, resultando para el tratamiento de PY un $\epsilon_1/k = 217$ K y para PCh, $\epsilon_1/k = 157$ K [Fernández Prini et al. (1985b)]. La diferencia puede adjudicarse sólo parcialmente al hecho de haber fijado en ambos tratamientos el mismo valor de diámetro d_2 para cada soluto pese a considerar dos representaciones diferentes para el potencial de referencia (BH para el caso del método de PY y WCA para PCh), ya que, repetido el cálculo de PY usando el $g_{12}^O(r)$ evaluado usando el método numérico de Perram (1975) [ver apéndice] y con la división de WCA para el potencial total, el ϵ_1/k según PY se redujo a 192 K.

Con el valor correspondiente de ϵ_1 para cada tratamiento, se calcularon los diámetros equivalentes de ED del soluto, d_2 , en función de la temperatura de modo de reproducir los datos experimentales. La

tabla VII reproduce los d_2 para los sistemas estudiados. Los valores de d_2 en función de $(\beta\epsilon_2)^{-1}$ se muestran en la figura 30.

Como predicen las diferentes teorías, los diámetros equivalentes de ED disminuyen al aumentar T. El valor aproximado de la derivada $(\partial d_2 / \partial T)$ fue $-2 \cdot 10^{-3}$ Å/K, en concordancia con lo que se podría esperar como resultado de un tratamiento como el dado por las ecuaciones (5.16) a (5.18).

En el cálculo de la solubilidad de gases en D_2O se emplearon exactamente los mismos parámetros para el solvente que en el caso de H_2O . Los $g_{11}(r)$ determinados experimentalmente (Narten, comunicación privada) para ambos líquidos son coincidentes dentro del error de medición.

5.6 Cálculo de otras propiedades termodinámicas

5.6.1 Capacidad calorífica de disolución a presión constante

De las ecuaciones (5.23), (5.21), (5.24) y (5.29) puede, por derivación, calcularse ΔC_{p2}^{∞} dado que:

$$[\partial (\beta \Delta \mu_2^{\infty}) / \partial \beta]_P = \Delta H_2^{\infty} \quad (5.31)$$

$$[\partial^2 (\beta \Delta \mu_2^{\infty}) / \partial \beta \partial T]_P = \Delta C_{p2}^{\infty} \quad (5.32)$$

TABLA VII

Diámetros equivalentes de esfera dura de los solutos ($d_2/\text{\AA}$)
empleados en los tratamientos de PY y PCh.

		T/K					
soluto		298,2	323,2	348,2	373,2	423,2	473,2
Ne	(PY)	2,898	2,866	2,828	2,799	2,736	2,688
	(PCh)	2,993	2,961	2,951	2,938	2,899	2,858
Ar	(PY)	3,411	3,360	3,306	3,254	3,151	3,060
	(PCh)	3,448	3,407	3,399	3,378	3,311	3,238
Kr	(PY)	3,708	3,625	3,549	3,478	3,360	3,278
	(PCh)	3,697	3,636	3,619	3,588	3,519	3,469
Xe	(PY)	4,052	3,934	3,824	3,725	3,560	3,449
	(PCh)	3,972	3,903	3,871	3,816	3,715	3,620
CH ₄	(PY)	3,687	3,606	3,531	3,459	3,330	3,225
	(PCh)	3,702	3,640	3,618	3,582	3,499	3,421
C ₂ H ₆	(PY)	4,380	4,247	4,126	4,032	3,828	3,609
	(PCh)	4,283	4,222	4,192	4,135	4,025	3,771

Para ello, debe considerarse la dependencia del diámetro equivalente de esfera dura del soluto (d_2) con la temperatura hallado experimentalmente.

Los valores de ΔC_{p2}^{∞} obtenidos de los datos experimentales de solubilidad adolecen de un error considerable, especialmente a las mayores temperaturas, por la manera en que la incerteza de las medidas se propaga al efectuar las derivadas sucesivas (ver sección 4.4). Por otra parte, Biggerstaff et al. (1985) han realizado medidas directas de ΔC_{p2}^{∞} , empleando un calorímetro de flujo, para el sistema Ar-H₂O en un ámbito amplio de temperatura. La posibilidad de comparar los resultados de Biggerstaff con los calculados por la teoría de PY resulta muy interesante, ya que como fuera mencionado en la introducción (sección 1.2), ΔC_{p2}^{∞} es una propiedad que refleja las modificaciones en la estructura del solvente (o las fluctuaciones de entropía del sistema) por efecto de la presencia del soluto [dado que el cálculo para el tratamiento de PCh es numérico y no analítico, y que la información sobre el factor de estructura del agua se restringe a algunas temperaturas y a la presión de saturación del agua, mientras que las determinaciones calorimétricas fueron realizadas en forma isobárica a una presión (17,2 MPa) mayor en todos los casos que la de saturación, el cálculo por esta vía no fue realizado]. Contar con una fuente independiente de datos para un sistema acuoso refuerza la validez de las conclusiones que puedan obtenerse de la aplicación de un tratamiento teórico.

5.6.2 Volumen parcial molar del soluto a dilución infinita

Para el tratamiento de PY, V_2^∞ fue calculado según:

$$(\partial \Delta \mu_2^\infty / \partial P)_T = V_2^\infty \quad (5.33)$$

Como en el caso de estudios previos existentes en la literatura [Lee (1983)], sólo se consideraron las contribuciones repulsiva (de referencia) e ideal al volumen parcial molar. La dependencia de $\Delta \mu_2^{\text{cav}}$ y de $\Delta \mu_2^{\text{id}}$ con la presión está dada por la densidad, a través de κ_T . En los cálculos efectuados, al igual que se consideró la densidad experimental, la compresibilidad isotérmica empleada fue la real del agua líquida.

En el caso del cálculo considerando el tratamiento de SPT, si se procede en forma análoga despreciando la contribución atractiva se obtienen en general volúmenes parciales molares menores que los calculados por PY, como consecuencia de la diferencia en la interpretación de los trabajos de presión-volumen en uno y otro caso. Pierotti incluye la contribución atractiva al V_2^∞ , reduciendo con este término aún más el valor calculado.

En el tratamiento de PCh, el cálculo de V_2^∞ se efectuó a partir de la teoría de Kirkwood-Buff (1951), según la cual:

$$V_2^\infty = [1 + \rho_1 (\hat{h}_{11}(0) - \hat{h}_{12}(0))] / \rho_1 \quad (5.34)$$

donde $\hat{h}_{11}(k)$ y $\hat{h}_{12}(k)$ son las transformadas de Fourier de las funciones de correlación total solvente-solvente y soluto-solvente, respectivamente, a dilución infinita del soluto en la solución. Considerando la ecuación de OZ y el vínculo entre $\hat{h}_{11}(0)$ y la compresibilidad [ecuación (5.4)] se deduce que:

$$V_2^\infty = kT\kappa_T [1 - \rho_1 \hat{c}_{12}(0)] \quad (5.35)$$

Nuevamente el valor de κ_T empleado fue el experimental a todas las temperaturas. El V_2^∞ calculado por este método es el de una ED disuelta en H_2O , mientras que el obtenido mediante el tratamiento de PY representa el de una ED disuelta en un solvente de ED.

Capítulo 6

DISCUSION

En la sección 1.2 se planteó la posibilidad de interpretar las propiedades termodinámicas de las soluciones acuosas de solutos no polares por medio de dos enfoques esencialmente diferentes: el "estructural" que asigna los altos valores de $-\Delta S_2^\infty$ y ΔC_{p2}^∞ al hecho de verse acentuada la correlación orientacional entre moléculas de agua vecinas como consecuencia de la interacción con el soluto, y el "no estructural" según el cual las propiedades de las soluciones acuosas son un reflejo fiel de la particular estructura del agua, sin necesidad de postular una modificación estructural por la presencia del soluto no polar, es decir, sin tener que agregar otra hipótesis adicional.

Dentro de este último esquema, en el capítulo precedente fueron presentados dos tratamientos mecánico-estadísticos semiempíricos (por tomar información experimental, como por ejemplo la densidad del solvente puro, en lugar de calcularla mediante una ecuación de estado acorde) para la interpretación de las propiedades de disolución de gases en líquidos, en particular aplicados al solvente agua. Ambos métodos se basan en el tratamiento perturbacional de la interacción soluto-solvente, tomando como potencial de referencia de esa interacción el de esferas duras, mientras que las atracciones son tenidas en cuenta como una perturbación a ese potencial de referencia. Uno de

los tratamientos (PY) considera al solvente como un fluido compuesto por esferas duras de densidad igual a la experimental del agua líquida. Las propiedades estructurales de este sistema se calculan por medio de la resolución de la ecuación integral de Ornstein-Zernike con la condición de clausura dada por Percus-Yevick. El otro tratamiento (PCh) representa al solvente a través de la función de correlación O-O experimental del agua líquida, que es muy diferente a la de un sistema de esferas duras de igual densidad, incluyendo así explícitamente en el cálculo las características estructurales del solvente acuoso.

Como se destacó en la sección 5.4.1 c), los potenciales químicos de referencia del soluto en una y otra representación no difieren significativamente (fig. 31). Ello es un reflejo de la semejanza de los g_{12}^O calculados por ambos métodos (nuevamente, a pesar de ser los g_{11} de los dos tratamientos decididamente diferentes). Este hecho constituye parte de la respuesta a la pregunta sobre la influencia de la fuerte correlación orientacional del agua en las propiedades termodinámicas y estructurales del soluto en solución acuosa a dilución infinita: si bien una representación del potencial de interacción agua-agua tan alejada de la realidad como lo es el de esferas duras no reproduce adecuadamente las propiedades del solvente puro, parecería ser que la interacción soluto-solvente estuviera determinada, en lo que hace al aspecto estructural, fundamentalmente por las repulsiones y por lo tanto dependiese fuertemente de la densidad y del tamaño de las partículas de solvente y no del detalle de las interac-

ciones atractivas y orientacionalmente específicas que presenta el agua.

Dado que el tratamiento para el cálculo del potencial químico del soluto en la solución fue llevado a cabo por un método semiempírico (ajustando los diámetros equivalentes de ED del soluto, d_2 , con la temperatura de modo de reproducir la solubilidad determinada experimentalmente) será la capacidad de predicción por parte de la teoría de ciertas propiedades, consideradas características de las soluciones acuosas y relacionadas siempre a la estructura peculiar del agua, la que servirá de prueba para evaluar la validez del modelo empleado. Dentro de estas propiedades serán analizadas la transferencia de un soluto de agua liviana a agua pesada, el efecto hidrofóbico y la capacidad calorífica parcial molar a presión constante del soluto en la solución.

En el caso de la aproximación de PCh, los $\Delta\mu_2^\infty$ pueden ser calculados únicamente a las temperaturas a las que existen datos experimentales de la función de correlación del agua (277, 298, 323, 348, 373, 423 y 473 K). La evaluación de las propiedades termodinámicas de interés, obtenibles por derivada del potencial químico respecto de la temperatura, no puede realizarse exactamente con este tratamiento ya que la misma debe reemplazarse por un cociente incremental. Por este motivo, y considerando los resultados no discrepantes entre las aproximaciones de PY y PCh, se decidió realizar el análisis de las propiedades mencionadas únicamente a través de la primera aproximación (PY), cuya expresión analítica resulta fácilmente derivable.

6.1 Predicción de algunas propiedades termodinámicas

6.1.1 Transferencia del soluto de agua liviana a agua pesada

En la introducción fue mencionado el hecho generalmente aceptado de ser el D_2O un solvente más estructurado que el H_2O . Si el argumento para explicar la baja solubilidad de un gas en H_2O es el alto grado de correlación orientacional que presentan moléculas vecinas en el solvente puro comparado con el característico de líquidos no polares, el mismo razonamiento indicaría que los gases son menos solubles aún en D_2O . Sin embargo todas las evidencias experimentales demuestran lo contrario: el $\Delta\mu_2^\infty$ es mayor en H_2O (la solubilidad es menor) que en D_2O . A temperaturas cercanas a la ambiente existen datos de diferentes autores que señalan este comportamiento. Esto significa que la variación de potencial químico del soluto correspondiente al proceso de transferencia:

$$\text{solute}(H_2O) \rightleftharpoons \text{solute}(D_2O)$$

y cuya expresión es:

$$\Delta_{H_2O}^{D_2O}(\Delta\mu_2^\infty) = \Delta\mu_2^\infty(D_2O) - \Delta\mu_2^\infty(H_2O)$$

$$= \beta^{-1} \ln[k_H^{\infty}(\text{D}_2\text{O}) / k_H^{\infty}(\text{H}_2\text{O})]$$

toma valores negativos a temperatura ambiente.

Las determinaciones experimentales realizadas en este trabajo permiten obtener información sobre el potencial químico de transferencia en un ámbito más amplio de temperatura con lo que se podría tratar de buscar una explicación a la diferencia de comportamiento del gas en los dos solventes acuosos.

Considerando que fuese el grado de estructura de los líquidos el factor determinante de la variación de potencial químico al transferir el soluto de H_2O a D_2O , resultaría interesante comparar:

-las predicciones del modelo con los datos experimentales especialmente en la zona en la que el grado de correlación orientacional en ambos solventes es importante, es decir a baja temperatura, de modo de verificar la capacidad de la teoría en la zona más "anómala" del agua.

-los valores de la variación de potencial químico de transferencia experimentales y calculados a temperatura ambiente con los correspondientes a alta temperatura, con el objeto de establecer la dependencia del de transferencia de H_2O a D_2O con las modificaciones estructurales del solvente.

Para ello, los datos obtenidos en este estudio fueron combinados con algunos valores para Ar y CH_4 compilados por Wilhelm et al.

(1977) en la zona entre los 278 y 298 K, indicados por puntos en la figura 33. La curva que se muestra en la figura como de trazo lleno representa nuestros datos para estos sistemas entre 278 y 520 K. Para Kr y Xe, en ausencia de datos precisos a baja temperatura, se representa en la figura sólo la parte de la curva correspondiente a la región de alta temperatura. La misma figura muestra también los valores del potencial químico de transferencia determinados experimentalmente por Cosgrove y Walkley (1981) y por Ben-Naim [Ben-Naim (1971), Ben-Naim et al. (1973), Yaacobi y Ben-Naim (1974)].

Para analizar los resultados del modelo empleado en el cálculo de los potenciales químicos del soluto a dilución infinita se utilizaron los mismos parámetros intermoleculares d_1 y ϵ_1 para H_2O y D_2O (se recuerda que ϵ_1 es el valor del pozo de potencial de interacción agua-agua que resulta de descontar la contribución por unión hidrógeno). En el modelo la diferencia entre ambos solventes está dada únicamente por la diferencia de las densidades numéricas respectivas en función de la temperatura. Los parámetros moleculares del soluto fueron obviamente los mismos en ambos solventes (aquellos determinados empíricamente en H_2O).

El valor del potencial químico de transferencia calculado para Ar se representa también en la figura 33 como curva discontinua. Análogamente a lo observado a partir de los resultados experimentales, el $-\Delta\mu_2^\infty$ de transferencia calculado pasa por un mínimo suave alrededor de 400 K, aumentando nuevamente con la temperatura. Como puede verse en la parte superior de la figura 33, este inesperado

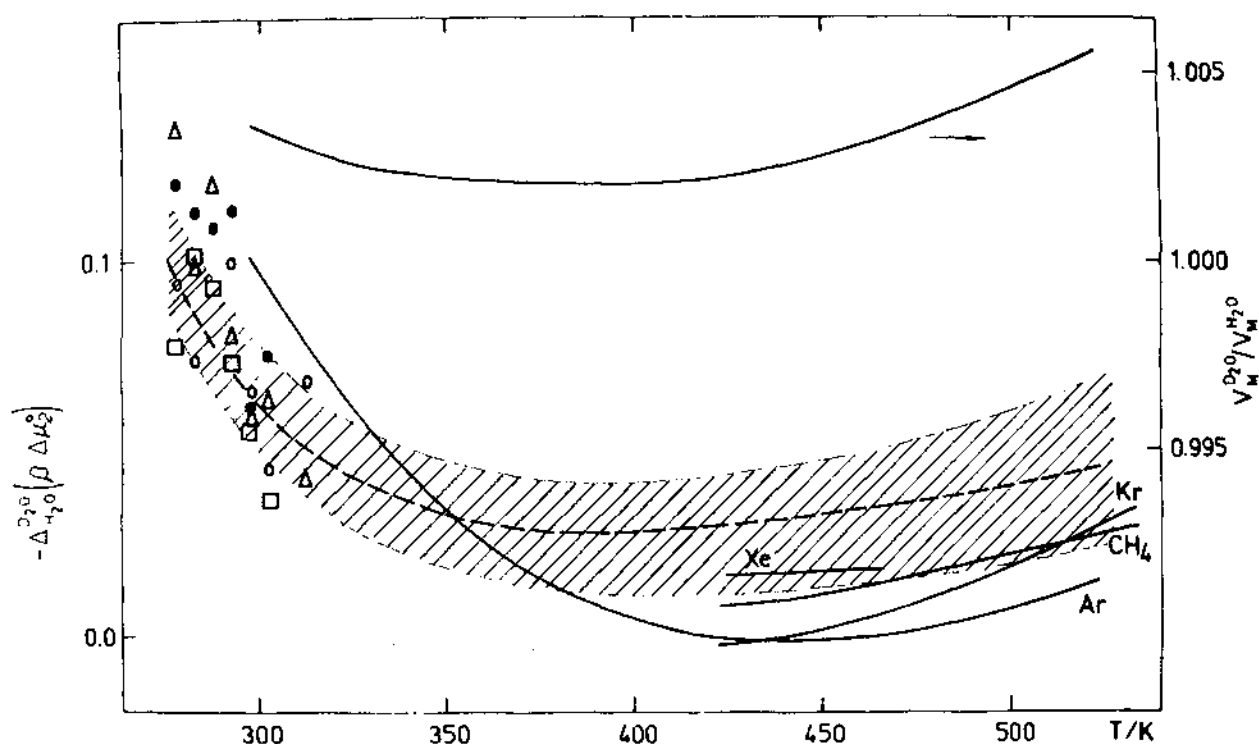


Figura 33

Potencial químico de transferencia del soluto de H_2O a D_2O en función de la temperatura. Las líneas continuas muestran los valores determinados experimentalmente mientras que la curva de trazo grueso discontinuo los calculados para Ar con el tratamiento de Percus-Yevick. La zona rayada da una idea de la magnitud del error experimental cometido. Se incluyen además algunos valores tomados de la literatura:

- ◇ Ar [Cosgrove y Walkley (1981)] ○ CH_4 [Cosgrove y Walkley (1981)]
- Kr [Cosgrove y Walkley (1981)] ▼ C_2H_6 [Cosgrove y Walkley (1981)]
- CH_4 [Ben-Naim et al. (1973), Yaacobi y Ben-Naim (1974)]
- ▼ C_2H_6 [Ben-Naim et al. (1973), Yaacobi y Ben-Naim (1974)]

En la parte superior de la curva se representa la relación entre las densidades numéricas de los solventes en función de la temperatura.

comportamiento es un reflejo de la relación entre las densidades numéricas de uno y otro solvente. El acuerdo con los resultados experimentales es bueno si bien en la zona de alta temperatura la incerteza en la determinación de la constante de Henry (región rayada en la fig. 33) es relativamente alta comparada con la diferencia de solubilidades entre H_2O y D_2O . Aunque para darle más peso a los resultados teóricos se requieran datos más precisos en la zona de temperaturas superiores a 500 K, puede decirse que la tendencia encontrada experimentalmente está bien descripta por el modelo empleado, en el que no se introduce ninguna información adicional sobre la diferencia entre H_2O y D_2O .

En relación con el proceso de transferencia, Ben-Naim (1980) propuso un cálculo aproximado para estimar el cambio estructural sufrido por el solvente por el agregado del soluto. Ben-Naim consideró el potencial de interacción entre dos moléculas de agua como la suma de los siguientes términos:

$$u_{11}(\underline{r}) = u_{LJ}(\underline{r}) + u_{el}(\underline{r}) + \epsilon_{UH} \chi(\underline{r}) \quad (6.1)$$

donde u_{LJ} considera las contribuciones repulsivas y dispersivas, u_{el} las debidas a interacciones entre multipolos y el último término incluye las uniones hidrógeno. En él, ϵ_{UH} es un parámetro que mide la energía potencial máxima debido a UH y $\chi(\underline{r})$ un factor geométrico que tiene el valor máximo de 1 en el caso de tener dos partículas de solvente con la orientación y la distancia óptimas para la unión hidró-

geno. Obviamente la función $\chi(\underline{r})$ está vinculada con el g_K ya que determinará la correlación angular que exista entre las moléculas de solvente.

De la definición de potencial químico del soluto a dilución infinita se obtiene:

$$\mu_2^{\text{res}} = A(T, V, N_1, N_2=1) - A(T, V, N_1, N_2=0) \quad (6.2)$$

donde A es la energía libre de Helmholtz residual, por lo que según la ecuación (5.9):

$$\mu_2^{\text{res}} = -kT \ln[Q_{N_1, N_2=1} / (V Q_{N_1, N_2=0})] \quad (6.3)$$

Descomponiendo el potencial total de interacción del sistema compuesto por N_1 partículas de solvente y 1 partícula de soluto tal que:

$$U_{N_1, N_2=1} = U_{N_1} + \psi_2 \quad (6.4)$$

de modo que en ψ_2 estén incluidas las diferencias en interacciones debidas a la introducción de una partícula de soluto, Widom arribó a una expresión para el potencial químico residual [Widom (1963)]:

$$\beta \mu_2^{\text{res}} = -\ln \langle \exp(-\beta \psi_2) \rangle_{N_1} \quad (6.5)$$

donde $\langle \exp(-\beta\psi_2) \rangle_{N_1}$ simboliza el promedio de $\exp(-\beta\psi_2)$ sobre todas las configuraciones posibles de las N_1 moléculas de solvente.

A partir de esta expresión y suponiendo que ψ_2 es pequeña de modo que:

$$\begin{aligned} \ln \langle \exp(-\beta\psi_2) \rangle_{N_1} &\cong -\langle \beta\psi_2 \rangle_{N_1} \\ &\cong \sum_{v=1}^{N_1} \beta u_{2v} + \beta \epsilon_{UH} [\langle \chi(\underline{r}) \rangle_s - \langle \chi(\underline{r}) \rangle_o] \quad (6.6) \end{aligned}$$

donde $\langle \rangle_s$ y $\langle \rangle_o$ simbolizan el valor promedio de la función para todas las configuraciones posibles en la solución a dilución infinita (con una partícula de soluto) y en el solvente puro respectivamente, Ben-Naim escribe una expresión aproximada para el $\Delta\mu_2$ de transferencia, suponiendo que el potencial de interacción entre dos partículas es igual en H_2O que en D_2O salvo por el término que involucra la energía de UH :

$$\Delta_{H_2O}^{D_2O}(\Delta\mu_2^{\sigma}) = [\epsilon_{UH}(D_2O) - \epsilon_{UH}(H_2O)](\langle \chi \rangle_s - \langle \chi \rangle_o) \quad (6.7)$$

La diferencia de energías de unión hidrógeno que aparece en la ecuación (6.7) ha sido estimada por Némethy y Scheraga (1964) en aproximadamente $-1,0$ kJ/mol (ver sección 1.2.3). Usando sus resulta-

dos experimentales para temperaturas entre 278 y 298 K y para Ar, CH_4 y C_2H_6 , Ben-Naim calculó la modificación en el promedio del grado de formación de unión hidrógeno obteniendo resultados que indicaban un aumento de la correlación por la presencia del soluto, aumento que se hacía cada vez más pequeño a medida que aumentaba la temperatura. Este hecho resulta coherente, considerando la importancia del grado de estructuración en las propiedades del solvente, que disminuye con la temperatura. Sin embargo, si se consideran los resultados experimentales de este trabajo, en la zona de alta temperatura volvería a obtenerse un aumento en la correlación orientacional adicional debida al soluto. Encontrar una explicación a este fenómeno desde una óptica estructural resulta pues sumamente difícil y si bien Ben-Naim considera el tratamiento sólo cualitativo debido a las aproximaciones realizadas, el comportamiento a altas temperaturas contradice evidentemente los argumentos por él esgrimidos.

En resumen, el tratamiento propuesto en este trabajo (PY) predice exitosamente las propiedades termodinámicas del proceso de transferencia de un soluto no polar de H_2O a D_2O , ya que:

- considera correctamente la mayor solubilidad de los gases en D_2O respecto de H_2O .

- describe correctamente, dentro del error experimental, el comportamiento a alta temperatura, hecho que dentro de una concepción estructural resulta difícil de interpretar.

Vale recalcar que este resultado surge en el tratamiento propuesto como un simple reflejo de la diferencia en las densidades numéricas (número de partículas por unidad de volumen) entre ambos solventes. Resulta destacable que una teoría sencilla pueda representar una propiedad que típicamente se vincula a un efecto estructural sin necesidad de consideraciones estructurales del solvente, salvo las que están implícitamente contenidas en la densidad del líquido.

6.1.2 Efecto hidrofóbico

El término "interacción hidrofóbica" (o unión hidrofóbica, como fue denominado en un principio) como una descripción de la interacción entre grupos alquilo en solución acuosa, tiene sus orígenes en un trabajo de Kauzmann (1959) sobre la estabilidad de proteínas globulares. El primer tratamiento mecánico-estadístico del efecto hidrofóbico aplicado a esos sistemas fue realizado por Némethy y Scheraga (1962c) para interpretar cuantitativamente el fenómeno. Posteriormente, Ben-Naim (1980) aplicó el concepto a sistemas más simples, compuestos por soluciones de solutos pequeños no polares a dilución infinita. El tratamiento seguido por este autor parte de dividir la energía de interacción entre dos moléculas de soluto en la solución [w_{22} , denominado potencial de fuerza media, Onsager (1933)] en dos contribuciones:

-la "directa" (u_{22}), debida a la interacción entre las mismas en el vacío, que es función de las coordenadas relativas de las partículas.

-la contribución del solvente ($\Delta\mu_{\text{solv}}$), a la que Ben-Naim llamó interacción solvofóbica o hidrofóbica para el caso de soluciones acuosas, y que depende de las propiedades del solvente y de la distancia de separación entre partículas de soluto.

$$w_{22}(r) = u_{22}(r) + \Delta\mu_{\text{solv}}(r) \quad (6.8)$$

La relación entre la interacción hidrofóbica y las propiedades termodinámicas determinables experimentalmente queda definida en base al proceso esquematizado en la figura 34. Considerando que el potencial de interacción entre dos partículas de soluto infinitamente separadas, tanto en solución como en fase gaseosa, es cero, la variación de energía libre que acompaña al proceso de acercarlas en solución hasta una separación σ , del orden de magnitud del diámetro del soluto, puede ser calculada siguiendo el camino indirecto representado en esta figura:

$$\Delta G(\infty \rightarrow \sigma) = -2 \Delta\mu_2^R + u_{22}(\sigma) + \Delta\mu_D^R \quad (6.9)$$

donde $\Delta\mu_D^R$ representa la variación de potencial químico relacionada con la transferencia de la entidad formada por la asociación de dos partículas de soluto (hipotético dímero) desde la fase gaseosa a la

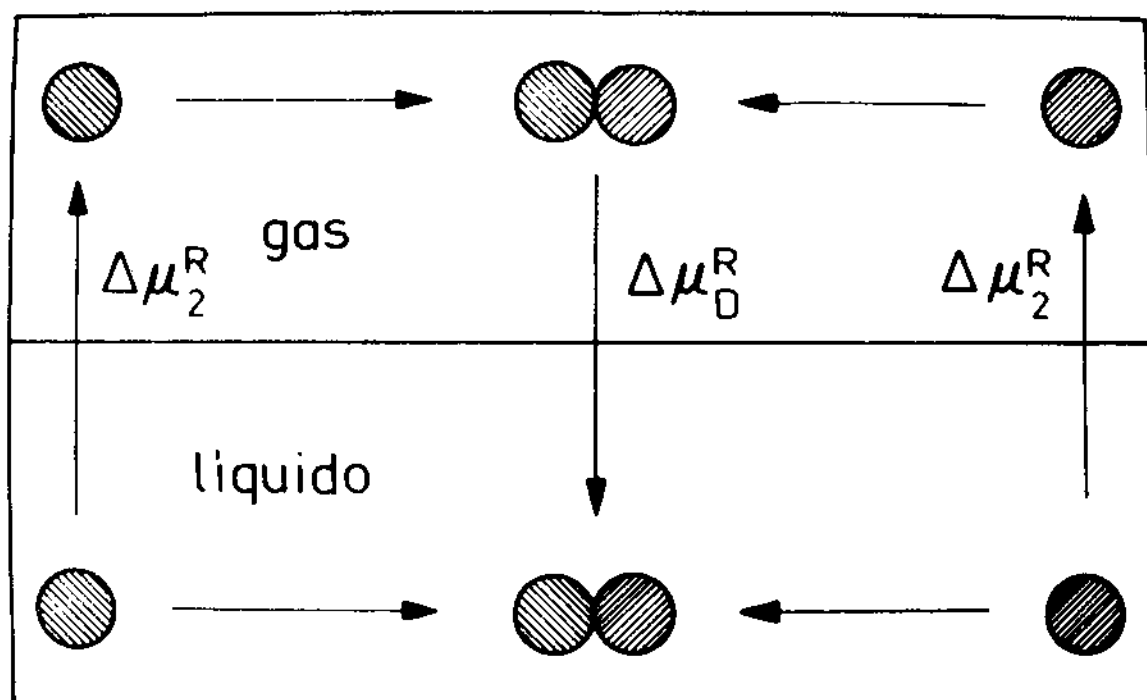


Figura 34

Representación esquemática del procedimiento descrito por la ecuación (6.9). La variación de energía libre asociada al proceso de acercar dos partículas de soluto desde separación infinita hasta una distancia σ en la solución es $\Delta G(\infty \rightarrow \sigma)$. Una ruta alternativa es la de transferir primero ambos solutos desde la fase líquida a la gaseosa, acercarlos ahí hasta una distancia σ y finalmente introducir el dímero nuevamente en la solución.

Referencia: Ben-Naim (1980).

fase líquida, manteniendo la densidad del soluto (número de partículas por unidad de volumen) constante, y $u_{22}(\sigma)$ la energía de interacción entre monómeros en fase gaseosa a la distancia σ .

Ya que esta variación de energía libre relacionada con el proceso de acercamiento de las dos partículas en la solución es igual al potencial de fuerza media $w_{22}(r)$, descontándole la contribución directa (debida a las partículas en el vacío) el término resultante incluye exclusivamente la interacción solvofóbica, $\Delta\mu_{\text{solv}}$.

$$\Delta\mu_{\text{solv}}(\sigma) = \Delta\mu_D^R - 2 \Delta\mu_2^R \quad (6.10)$$

Debido a que el potencial químico de disolución del "dímero" no es una magnitud experimentalmente medible, Ben-Naim aproximó el cálculo considerando el proceso para dos moléculas de metano que se convierten en una molécula de etano y evaluando la interacción solvofóbica a una distancia determinada: 1,53 Å, distancia C-C en la molécula de etano.

$$\Delta\mu_{\text{solv}}(1,53 \text{ Å}) = \Delta\mu_2^R(\text{C}_2\text{H}_6) - 2\Delta\mu_2^R(\text{CH}_4) \quad (6.11)$$

Teniendo en cuenta que el proceso de disolución considerado involucra una transferencia del soluto desde la fase gaseosa a la fase líquida a densidad de partículas de soluto constante, la relación entre el potencial químico de este proceso ($\Delta\mu_2^R$) y el definido anteriormente ($\Delta\mu_2^\infty$) para la transferencia de soluto desde la fase ga-

seosa a 0,1 MPa a la fase líquida a $\underline{x} = 1$) es:

$$\Delta\mu_2^R = \Delta\mu_2^\infty - RT [\ln(p_1/RT) - \ln(Z_M\phi_2^\infty)] \quad (6.12)$$

donde Z_M es el factor de compresibilidad de la fase gaseosa real ($Z_M = PV_m/RT$) y ϕ_2^∞ el coeficiente de fugacidad del soluto en ella. Por lo tanto, considerando la ecuación (3.17), la igualdad (6.12) puede expresarse:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{\text{solv}}(1,53 \text{ \AA}) = \Delta\mu_2^\infty(\text{C}_2\text{H}_6) - 2\Delta\mu_2^\infty(\text{CH}_4) + RT \ln(RT/V_1) + \\ + 2[B_{12}(\text{C}_2\text{H}_6) - 2B_{12}(\text{CH}_4)]/V_m^G \end{aligned} \quad (6.13)$$

Si se consideran las soluciones acuosas, el término incluido entre corchetes es muy pequeño y puede despreciarse a todas las temperaturas estudiadas. La expresión resultante para el $\Delta\mu_{\text{solv}}$, denominada $\Delta\mu_{\text{hidr}}$ hidrofóbico en el caso de las soluciones acuosas, es entonces:

$$\Delta\mu_{\text{hidr}} = \Delta\mu_2^\infty(\text{C}_2\text{H}_6) - 2\Delta\mu_2^\infty(\text{CH}_4) + RT \ln(RT/V_1) \quad (6.14)$$

De las presentes determinaciones de solubilidad de metano y etano en agua es posible calcular los valores de $\Delta\mu_{\text{hidr}}$ en función de la temperatura hasta 473 K, los que se reproducen, junto con las propiedades termodinámicas relacionadas, en la tabla VIII. En la misma se brindan además los valores considerados típicos para solventes no

Tabla VIII

Valores experimentales de ΔX_{hydr} según la definición de Ben-Naim
[ecuación (6.14)]

T K	$-\Delta\mu_{\text{hydr}}$ kJ/mol	ΔS_{hydr} J/(mol K)	ΔC_p_{hydr} J/(mol K)
298	9,08	45,6	205
323	10,00	31,8	142
373	11,18	17,3	67
423	11,87	11,6	28
473	12,40	9,7	8
(*)	(5 a 7)	(-14 a 4)	

(*) Valores típicos de ΔX_{solv} para solventes no acuosos.

acuosos.

Como puede verse también en la figura 35, el efecto hidrofóbico aumenta con la temperatura por lo menos hasta 473 K. Este hecho resulta paradójico considerando que la hidrofobicidad ha sido relacionada con la estructura peculiar del agua: como se mencionó, el grado de correlación orientacional existente entre las moléculas en este líquido (es decir, la estructura) disminuye al aumentar la temperatura y con ello el agua pierde paulatinamente sus características anómalas.

En la figura 35 se han representado también las funciones $\Delta\mu_{\text{hidr}}$ y ΔS_{hidr} calculadas con el formalismo de PY, usando valores de d_2 (diámetro equivalente de esfera dura del soluto) independientes de la temperatura tanto para metano como para etano. Como puede observarse, la teoría reproduce satisfactoriamente los resultados experimentales. Esto es especialmente interesante para ΔS_{hidr} ya que en el cálculo no se realizó ningún ajuste de d_2 con T, lo que significa que la modificación del efecto hidrofóbico con la temperatura está satisfactoriamente contemplado en la teoría, sin necesidad de introducir ninguna información adicional sobre el sistema.

Como fue ya discutido por Pratt y Chandler (1977), la interpretación del $\Delta\mu_{\text{hidr}}$, definido según la ecuación (6.14), como indicador de la asociación de carácter físico entre dos moléculas de metano resulta dudosa, siendo usualmente una mala aproximación a la descripción directa del proceso de formación de agregados de moléculas de soluto

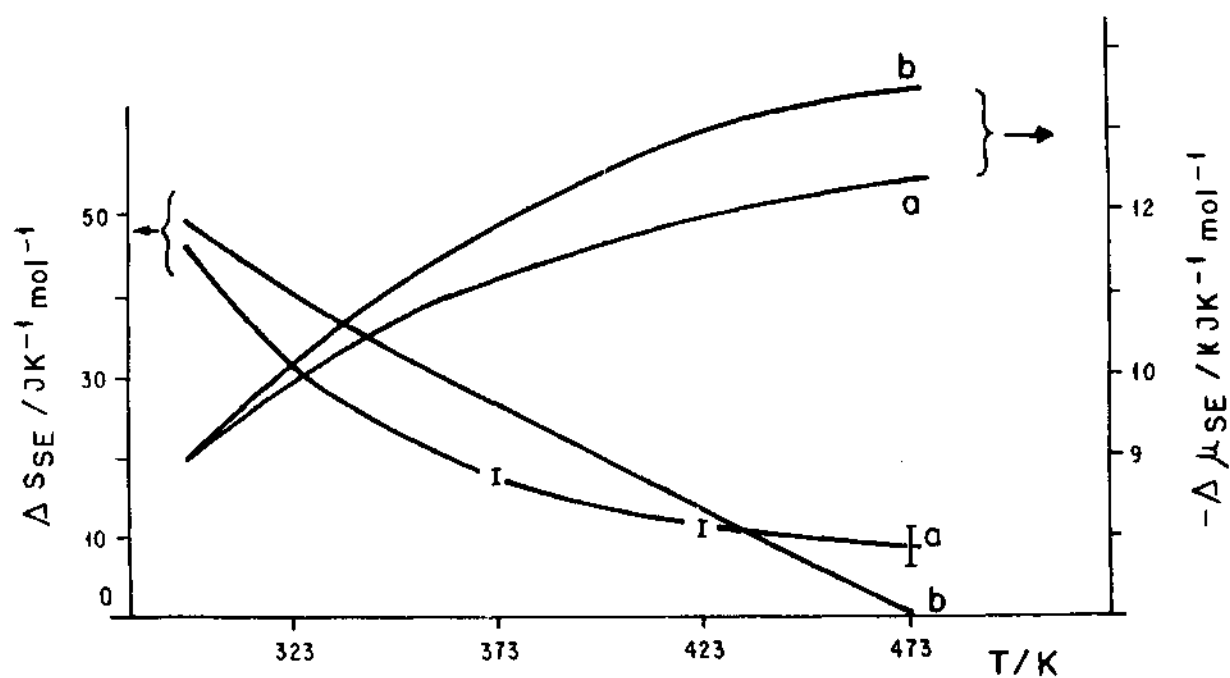


Figura 35

$\Delta\mu_{\text{hidr}}$ y ΔS_{hidr} en función de la temperatura. Las líneas continuas representan los valores experimentales (las barras verticales indican el error experimental). Las curvas rayadas muestran los resultados obtenidos con tratamiento de Percus-Yevick considerando los diámetros equivalentes de los solutos independientes de la temperatura.

ya que la configuración de éstos difieren de la estudiada por el esquema propuesto.

Finalmente, como se mencionó en la introducción (sección 1.2.4), Pratt y Chandler también estudiaron el efecto de la estructura del solvente en la atracción mutua entre dos partículas de soluto, analizando el comportamiento de la función de distribución de cavidades (definida como $y(r) = g(r) \exp[\beta u(r)]$) para la interacción soluto-soluto. La conclusión obtenida fue que para r cercanos a los valores de contacto no existe ninguna diferencia entre los valores obtenidos en un solvente compuesto por esfera duras de igual tamaño que el agua y en el agua misma, si bien el potencial de fuerza media es más atractivo en la solución acuosa para r comprendidos entre $1,2d_2$ y $2d_2$. Esto significa que, al no existir ninguna interacción específica entre partículas de soluto en contacto mutuo debida al solvente, la definición cuantitativa de interacción hidrofóbica dada por Ben-Naim probablemente carezca de sentido.

6.1.3 Capacidad calorífica de disolución a presión constante

Debido a los altos valores que toma ΔC_{p2}^{∞} para los gases no polares en solución acuosa en comparación con los correspondientes a soluciones en líquidos no asociados, esta propiedad también ha sido relacionada a fenómenos estructurales.

Como se detalló en la sección 4.4, la incerteza en los valores

de ΔC_{p2}^{∞} determinados a partir de la dependencia de la solubilidad con la temperatura es grande, por el error intrínseco originado en la doble derivada y por la diferencia que surge entre los caminos ortobárico e isobárico. Afortunadamente, Biggerstaff et al. (1985) han medido recientemente la capacidad parcial molar aparente de argón en H_2O a través de una determinación calorimétrica directa para soluciones muy diluidas del gas. En estas condiciones, esta magnitud puede prácticamente igualarse a la capacidad parcial molar del soluto en la solución a dilución infinita, definida según:

$$C_{p2}^{\infty} = \Delta C_{p2}^{\infty} + C_{p2}^{id}$$

donde C_{p2}^{id} es la contribución de gas ideal al C_p .

Según Biggerstaff et al., la concordancia entre sus resultados experimentales y los provenientes de este trabajo es buena, considerando el error experimental de ambas fuentes.

Para tratar de comprender el origen de los valores particulares de la capacidad parcial molar en todo el ámbito de temperatura cubierto por las mediciones calorimétricas (300 a 580 K), ésta se calculó con el formalismo de PY según fue analizado en la sección 5.6.1. Para ello se utilizaron los valores de densidad experimental del agua en función de la temperatura dados por Schmidt (1981) y la misma dependencia de d_2 con T encontrada adecuada para el ajuste de los datos de solubilidad. En la derivada del término atractivo, se despreció la contribución de la variación de g_{12} , función de corre-

lación soluto-solvente, con la temperatura.

Los resultados calculados con este tratamiento para presiones totales de 10 y 17,2 MPa, junto con los determinados experimentalmente por Biggerstaff et al. para $P = 17,2$ MPa, se reproducen en la figura 36. La concordancia entre ambos es excelente, tanto a baja como a alta temperaturas [la barra de error indica la incerteza experimental que es $20 \text{ J}(\text{mol K})^{-1}$].

El comportamiento que presenta ΔC_{p2}^{∞} es sorprendente: a medida que aumenta T , la capacidad parcial molar pasa por un mínimo con un brusco aumento a una temperatura relativamente baja, comparada con la predicha por Wheeler (1972) para la manifestación de las anomalías críticas del solvente en las propiedades de la solución.

Considerando que la modificación en la estructura del solvente entre 300 y 600 K es importante y viendo el acuerdo existente entre los valores experimentales y calculados, resulta sumamente difícil atribuir los valores de C_{p2}^{∞} a efectos de reorientación de las moléculas de agua por la presencia del soluto. En efecto, si el tratamiento mecánico-estadístico seguido es capaz de reproducir el comportamiento en una zona tan amplia de temperatura a pesar de los cambios estructurales que en ella sufre el solvente, parece poco probable que el origen de los altos valores de C_{p2}^{∞} deba buscarse en efectos de formación de estructura.

Por el otro lado, desde un punto de vista estructural no existe un modelo cuantitativo adecuado para interpretar los valores de ΔC_{p2}^{∞} experimentales. El modelo de mezcla presentado por Ben-Naim (1974),

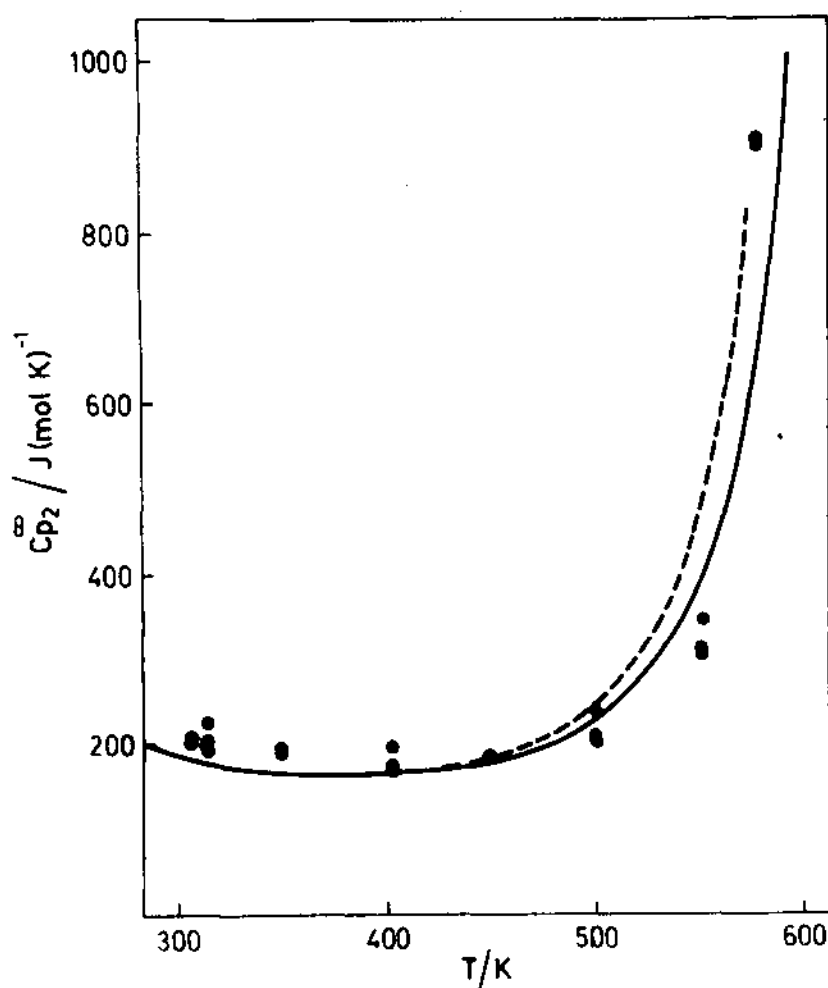


Figura 36

Capacidad parcial molar (C_{p2}^{∞}) de Ar en H_2O en función de la temperatura. Los puntos señalan los valores experimentales determinados a 17,2 MPa por Biggerstaff et al. (1985). Las curvas muestran los resultados obtenidos por medio de la teoría de Percus-Yevick, considerando la misma dependencia del diámetro equivalente del soluto con la temperatura que la obtenida de los datos de solubilidad.

--- P = 10,0 MPa.

— P = 17,2 MPa.

que considera dos especies distinguibles (TSM: Two-Structure Model), no es capaz de predecir el signo de C_{p2}^{∞} , ya que éste depende de las cantidades relativas de estas dos especies. La única justificación a los altos valores de C_{p2}^{∞} se basa en una visión "pictórica" del fenómeno.

6.1.4 Volumen parcial molar del soluto a dilución infinita

Si bien esta propiedad no está normalmente tan vinculada a efectos estructurales del solvente como otras, indudablemente los V_2^{∞} de los gases en solución acuosa toman valores particulares cuando se los compara con los correspondientes a soluciones en líquidos no polares.

Aunque en este trabajo experimental no fueron determinados los volúmenes parciales molares de los gases en solución acuosa, vale la pena comparar los valores calculados a partir del tratamiento de Percus-Yevick con los medidos por Wood (datos preliminares, comunicación privada), de modo de reforzar el conocimiento sobre el origen de las propiedades peculiares de estos sistemas.

El cálculo fue detallado ya en la sección 5.6.2. Para realizarlo se emplearon los valores experimentales de la densidad y la compresibilidad isotérmica (κ_T) del agua pura [Schmidt (1981)], junto con la misma dependencia de d_2 con la temperatura hallada para reproducir los valores de solubilidad. Los resultados para el sistema Ar-H₂O se representan en la figura 37 en el ámbito de temperatura entre 300 y

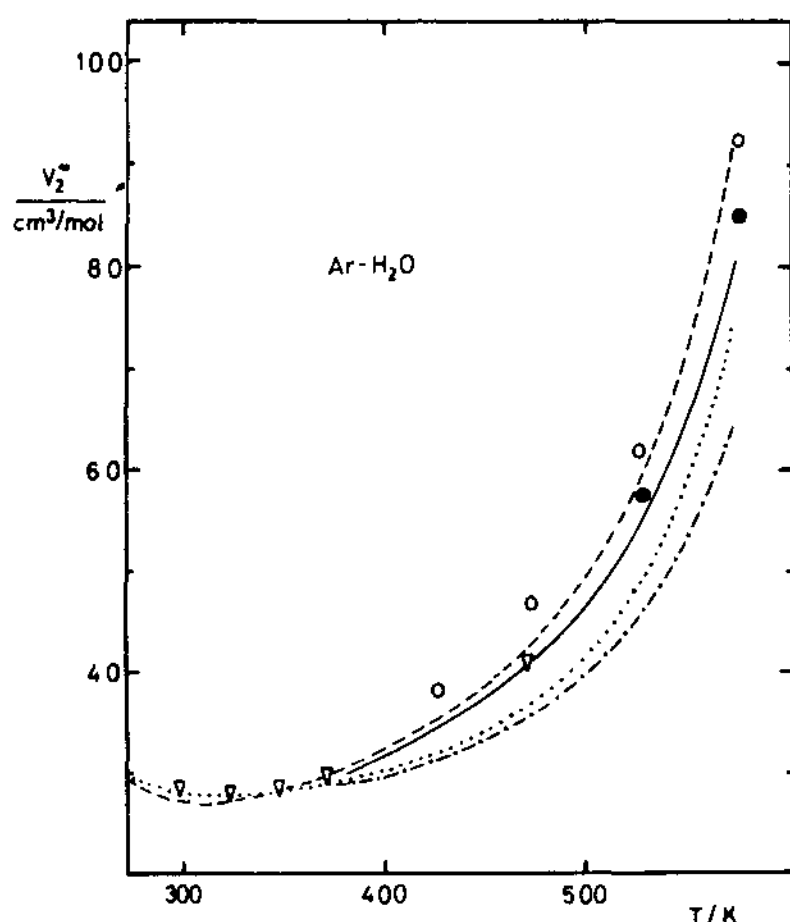


Figura 37

Volumen parcial molar a dilución infinita de Ar en H_2O en función de T . Los círculos señalan los valores de V_2^∞ experimentales (Wood, comunicación privada), las curvas los calculados por medio de las teorías de Percus-Yevick (PY) y de la partícula escalada (SPT) y los triángulos los obtenidos por medio de la teoría de Pratt-Chandler. La dependencia de d_2 con T fue la misma que la encontrada adecuada para reproducir los valores de solubilidad determinados en este trabajo.

○ experimental ($P=20,0$ MPa). ● experimental ($P=30,0$ MPa).

--- PY ($P=20,0$ MPa).

— PY ($P=30,0$ MPa).

..... SPT ($P=20,0$ MPa).

-.-.- SPT ($P=30,0$ MPa).

Los V_2^∞ calculados con la teoría de PCh corresponden a $P=0,1$ MPa salvo el punto a 473 K, evaluado a la presión de saturación del agua pura.

580 K para las isobaras correspondientes a 20 y 30 MPa. Nuevamente, la concordancia entre lo predicho por la teoría y los datos experimentales resulta destacable en todo el ámbito estudiado, aún en la región correspondiente a altas temperaturas en la que V_2^∞ comienza a crecer fuertemente (ver sección 3.5.1).

Como fue comentado en la introducción, desde una óptica estructural resulta difícil explicar los bajos valores de V_2^∞ en solución acuosa: si el efecto de introducir una partícula de soluto fuera el de reorientar a las moléculas de agua para formar una estructura más abierta, el volumen parcial molar del soluto en solución acuosa debería ser mayor que en soluciones de líquidos considerados normales. El efecto observado experimentalmente es justamente el contrario.

Capítulo 7

CONCLUSIONES

Como resultado de este trabajo han sido determinadas las funciones termodinámicas de disolución de gases no polares en agua y agua pesada en un ámbito amplio de temperatura. Los valores de estas propiedades fueron interpretados por medio de una teoría perturbacional (PY) y de un tratamiento que emplea ecuaciones integrales combinadas con una resolución perturbacional de la interacción soluto-solvente (PCh). El acuerdo obtenido entre los datos experimentales y los calculados por ambas vías pueden ser considerados plenamente satisfactorios.

En base a este hecho cabe reformularse la pregunta planteada en la introducción de este trabajo sobre el origen de los valores anómalos de las propiedades termodinámicas de disolución de los gases en agua. Según fue presentado en el capítulo 6, no existen suficientes evidencias que indiquen la necesidad de postular un fenómeno adicional como la reorientación de las moléculas de agua alrededor del soluto, según lo exigen los modelos estructurales: todas las propiedades vinculadas originalmente a efectos de estructura (transferencia de un soluto de agua liviana a agua pesada, efecto hidrofóbico, capacidad calorífica parcial molar) pueden ser sencillamente predichas por modelos en los que no se postula ningún efecto orientador de la partícula de soluto y en cambio son difícilmente inter-

pretables cuantitativamente con la idea del soluto promotor de estructura. Si el origen de estos efectos estuviera realmente en una reorientación de las moléculas de agua, una teoría sencilla como la presentada acá no podría dar cuenta de los mismos.

A nuestro entender, los estudios teóricos de simulación realizados hasta el presente no alcanzan a indicar la existencia de una interacción particular entre las partículas de soluto debida al solvente, más allá de las que aparecerían en cualquier líquido "normal" con la densidad y el tamaño de las moléculas de agua. En cuanto a la hidratación hidrofóbica, en ninguna de las simulaciones efectuadas se estudió la variación del grado de uniones hidrógeno de las moléculas de solvente como para hablar de una reorientación y de un refuerzo de dichas uniones.

Según los modelos analizados en este trabajo, el origen de los valores anómalos de ΔS_2^∞ a temperatura ambiente deben buscarse en el proceso de formación de las cavidades en el agua, caracterizado por:

- un trabajo grande para la creación de dichas cavidades, aún cuando la fracción de volumen ocupada por las moléculas de agua en el líquido sea pequeña, como consecuencia de la relación entre los tamaños de las partículas de soluto y solvente (figura 38).

- una entalpía parcial molar de las cavidades en agua pequeña, originada en los valores cercanos a cero del coeficiente isobárico de dilatación térmica (α_p).

La combinación de ambos efectos, sumados al hecho que la contri-

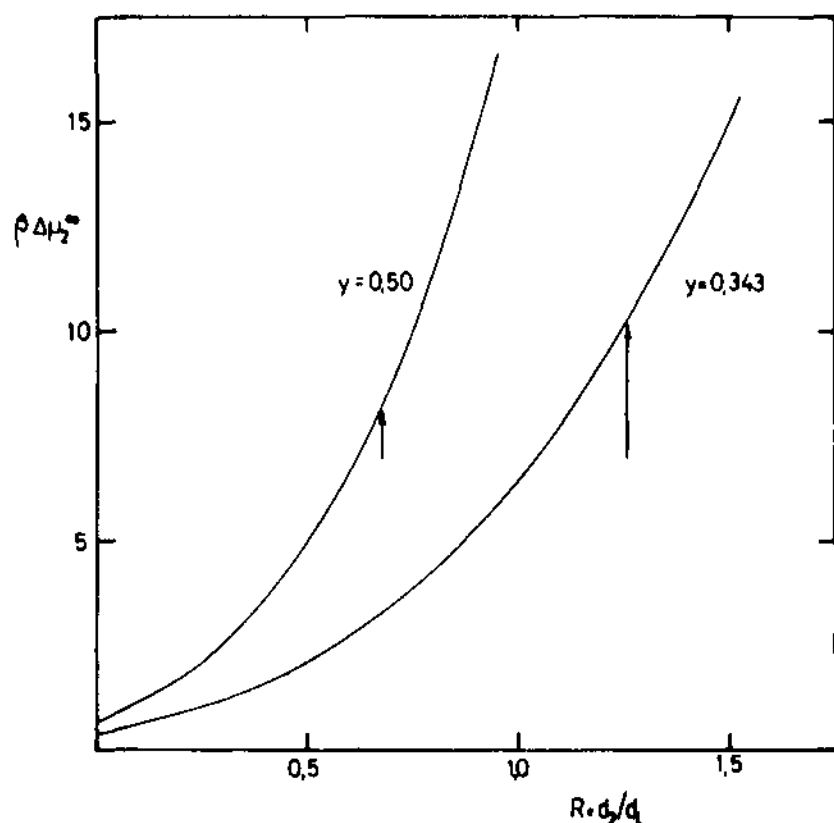


Figura 38

Trabajo necesario para crear una cavidad en un fluido de esferas duras de empaquetamiento similar al del agua líquida a 298 K ($\gamma=0,343$) y en uno cuya fracción de empaquetamiento se asemeja a la de la mayoría de los líquidos "normales" a 298 K ($\gamma=0,50$) en función de la relación entre los tamaños de la cavidad y del solvente, calculados por medio de la teoría de Percus-Yevick. Las flechas señalan los valores de $\Delta\mu_2^{\text{cav}}$ para Ar en cada solvente. Aunque el agua posee una estructura abierta, el tamaño relativo de la cavidad determina que el trabajo necesario para crearla sea mayor en agua que en solventes no acuosos.

bución atractiva al ΔS_2^∞ es pequeña, conducen a los valores fuertemente negativos de esta propiedad en agua.

La visión que se pretende dar con este enfoque es que los valores negativos de la entropía parcial molar de disolución no constituyen el origen de la baja solubilidad de los gases en agua sino que resultarían ser más vale una consecuencia de los valores de $\Delta \mu_2^\infty$ y ΔH_2^∞ que presenta el sistema, debido a las características particulares del agua líquida en cuanto a los valores de sus propiedades termodinámicas.

BIBLIOGRAFIA

- M.H. ABRAHAM (1979) J. Amer. Chem. Soc. 101, 5477.
- S.A. ADELMAN y J.M. DEUTCH (1977) J. Chem. Phys. 59, 3971.
- G. ALAGONA y A. TANI (1980) J. Chem. Phys. 72, 580.
- J.L. ALVAREZ, R. CROVETTO y R. FERNANDEZ PRINI (1983) Z. Physik. Chem. (N.F.) 136, 135.
- H.C. ANDERSEN, J.D. WEEKS y D. CHANDLER (1971) Phys. Rev. A4, 1597.
- J.A. BARKER y D. HENDERSON (1967) J. Chem. Phys. 47, 4714.
- J. BASSET y M. DODE (1936) Compt. Rend. 203, 775.
- A. BEN-NAIM (1971) J. Chem. Phys. 54, 1387.
- A. BEN-NAIM (1974) "Water and Aqueous Solutions" (Plenum Press, Nueva York).
- A. BEN-NAIM (1980) "Hydrophobic Interactions" (Plenum Press, Nueva York).
- A. BEN-NAIM, J. WILF y M. YAACOBÍ (1973) J. Phys. Chem. 77, 95.
- J.D. BERNAL (1964) Proc. R. Soc. A 280, 299.
- J.D. BERNAL y R.H. FOWLER (1933) J. Chem. Phys., 1, 515.
- K.E. BETT y J.B. CAPPI (1965) Nature 207, 620.
- D.R. BIGGERSTAFF, D.E. WHITE y R.H. WOOD (1985) J. Phys. Chem. 89, 4378
- T. BOUBLIK, I. NEZBEDA y K. HLAVATY (1980) "Statistical Thermodynamics of Simple Liquids and their Mixtures (Elsevier Scientific Publishing Company, Nueva York)
- A.D. BUCKINGHAM y J.A. POPLÉ (1955) Trans. Faraday Soc. 51, 1173.

- N.F. CARNAHAN y K.E. STARLING (1969) J. Chem. Phys. 51, 635.
- H.L. CLEVER (1980) "IUPAC Solubility Data Series", vol. 4
(Pergamon, Oxford).
- H.L. CLEVER y C.H. HAN (1980) "Thermodynamics of Aqueous Systems
with Industrial Applications", ACS Symposium Series 133
(Virginia, 1979), editado por S. A. Newman.
- J. CLIFFORD y B.A. PETHICA (1968) en "Hydrogen-Bonded Solvent
Systems", editado por A.K. Covington y P. Jones (Taylor and
Francis LTD, Londres) página 169.
- C.R. COAN y A.D. KING (1971) J. Am. Chem. Soc. 93, 1857.
- B.A. COSGROVE y J. WALKLEY (1981) J. Chromatogr 216, 161.
- R. CROVETTO, R. FERNANDEZ PRINI y M.L. JAPAS (1982) J. Chem. Phys.
76, 1077.
- D. CHANDLER y J.D. WEEKS (1970) Phys. Rev. Lett. 25, 149.
- M.D. DANFORD y H.A. LEVY (1962) J. Am. Chem. Soc. 84, 3965.
- D.W. DAVIDSON (1973) en "Water, a Comprehensive Treatise", editado
por F. Franks (Plenum Press, Nueva York), vol. 2, cap. 3,
pág. 115.
- R. de FORCRAND (1925) Compt. Rend. 181, 15.
- N.E. DORSEY (1940) "Properties of Ordinary Water Substance"
(Reinhold, Nueva York).
- J.H. DYMOND y E.B. SMITH (1980) "The Virial Coefficients of Pure
Gases and Mixtures" (Clarendon Press, Oxford).
- D. EISENBERG y W. KAUZMANN (1969) "The Structure and Properties of
Water" (Oxford University Press, Nueva York y Oxford)

- D.D. ELEY (1939a) Trans. Faraday Soc. 35, 1281.
- D.D. ELEY (1939b) Trans. Faraday Soc. 35, 1421.
- J.B.F.N. ENGBERTS (1979) en "Water, a Comprehensive Treatise",
editado por F. Franks (Plenum Press, Nueva York), vol. 6,
cap. 4, pág. 139.
- A. EUCKEN (1946) Nachr. Akad. Wiss. Goettingen, pág 38.
- R. FERNANDEZ PRINI (1972) An. Asoc. Quím. Arg. 60, 65.
- R. FERNANDEZ PRINI y R. CROVETTO (1985) AIChE Journal 31, 513.
- R. FERNANDEZ PRINI, R. CROVETTO y N. GENTILI (1985a) An. Asoc. Quím.
Arg. 73, 31.
- R. FERNANDEZ PRINI, R. CROVETTO, M.L. JAPAS y D. LARIA (1985b)
Acc. Chem. Res. 18, 207.
- R. FERNANDEZ PRINI y G. URRUTIA (1976) J. Chem. Soc. Faraday I 76,
637.
- E.U. FRANCK (1971) en "Physical Chemistry: An Advanced Treatise",
editado por H. Eyring, D. Henderson y W. Jost (Academic Press,
Nueva York) volumen 1.
- E.U. FRANCK y R. DEUL (1978) Disc. Faraday Soc. 66, 191.
- E.U. FRANCK y K. ROTH (1967) Disc. Faraday Soc. 43, 108.
- H.S. FRANK y M.W. EVANS (1945) J. Chem. Phys. 13, 507.
- F. FRANKS (1977) Nature 270, 386.
- A. GEIGER, A. RAHMAN y F.H. STILLINGER (1979) J. Chem. Phys. 70,
263.
- D.N. GLEW (1962) J. Phys. Chem. 66, 605.

- D.N. GLEW, H.D. MAK y N.S. RATH (1968) en "Hydrogen-Bonded Solvent Systems", editado por A.K. Covington y P. Jones (Taylor and Francis LTD, Londres), página 195.
- E.V. GOLDAMMER y H.G. HERTZ (1970) J. Phys. Chem. 74, 3734.
- J.B. GOODMAN y N.W. KRASE (1931) Ind. Eng. Chem. 23, 401.
- E.A. GUGGENHEIM (1952) "Mixtures" (Clarendon Press, Oxford).
- J.-P. HANSEN y I.R. McDONALD (1976) "Theory of Simple Liquids" (Academic Press, Nueva York).
- H.G. HERTZ (1964) Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 68, 907.
- J.H. HILDEBRAND y R.L. SCOTT (1950) "Solubility of Nonelectrolytes", (Reinhold, Nueva York).
- P.G. HILL y R.D.C. MacMILLAN (1979) Ind. Eng. Chem. Fundamen. 18, 412.
- D.M. HIMMELBLAU y E. ARENDS (1959) Chemie-Ing-Techn 31, 791.
- J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS y R.B. BIRD (1954) "Molecular Theory of Gases and Liquids" (Wiley, Nueva York).
- J. HORIUTI (1931) Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) 17, 125.
- A. ISIHARA (1968) J. Phys., A (Londres) 1, 539.
- M.L. JAPAS y E.U. FRANCK (1985) Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89, 793, 1268.
- W. KAUZMANN (1959) Adv. Protein Chem. 14, 1.
- G.S. KELL (1972) en "Water, a Comprehensive Treatise", editado por F. Franks (Plenum Press, Nueva York), vol. 1, cap. 10, pág.363.

- G.S. KELL, G.E. McLAURIN y E. WHALLEY (1968) J. Chem. Phys. 48, 3805.
- T. KIHARA (1953) Rev. Mod. Phys. 25, 831.
- J.G. KIRKWOOD (1935) J. Chem. Phys. 3, 300.
- J.G. KIRKWOOD (1939) J. Chem. Phys. 7, 911.
- J.G. KIRKWOOD y F.P. BUFF (1951) J. Chem. Phys. 19, 774.
- J.P. KOHN (1961) AIChE J. 7, 514.
- J.L. LEBOWITZ (1964) Phys. Rev. 133A, 895.
- B. LEE (1983) J. Phys. Chem 87, 112
- L.L. LEE y D. LEVESQUE (1973) Mol. Phys. 26, 1351.
- H. LENTZ (1977) "Thermodynamische Eigenschaften Binärer Mischungen im Kritischen Bereich" (Habilitationsschrift), Universidad de Karlsruhe.
- P.J. LEONARD, D. HENDERSON y J.A. BARKER (1970) Trans. Faraday Soc. 66, 2439.
- P.J. LEONARD, D. HENDERSON y J.A. BARKER (1971) Mol. Phys. 21, 107
- D. LEVESQUE, J.-J. WEIS y G.N. PATEY (1979) Mol. Phys. 38, 535.
- G.A. MANSOORI y F.B. CANFIELD (1969) J. Chem. Phys. 51, 4958,4967.
- G.A. MANSOORI y F.B. CANFIELD (1970) J. Chem. Phys. 53, 1618.
- G.A. MANSOORI y T.W. LELAND (1970) J. Chem. Phys. 53, 1931.
- W.L. MASTERTON (1954) J. Chem. Phys. 22, 1830.
- O. MATSUOKA, E. CLEMENTI y M. YOSHIMINE (1976) J. Chem. Phys. 64, 1351.
- D.W. McCALL, D.C. DOUGLASS y E.W. ANDERSON (1959) J. Chem. Phys. 31, 1555.

- W.G. McMILLAN y J.E. MAYER (1954) J. Chem Phys. 13, 276.
- D.A. McQUARRIE y J.L. KATZ (1966) J. Chem. Phys. 44, 2393.
- P.G. MIKOLAJ y C.J. PINGS (1967) J. Chem. Phys. 46, 1401, 1412.
- A.H. NARTEN, M.D. DANFORD y H.A. LEVY (1967) Discuss. Faraday Soc. 43, 97.
- A.H. NARTEN y H.A. LEVY (1971) J. Chem. Phys. 55, 2263.
- R.O. NEFF y D.A. McQUARRIE (1973) J. Phys. Chem. 77, 413.
- G. NEMETHY y H.A. SCHERAGA (1962a) J. Chem. Phys. 36, 3382.
- G. NEMETHY y H.A. SCHERAGA (1962b) J. Chem. Phys. 36, 3401.
- G. NEMETHY y H.A. SCHERAGA (1962c) J. Phys. Chem. 66, 1773.
- G. NEMETHY y H.A. SCHERAGA (1964) J. Chem. Phys. 41, 680.
- R.H. OLDS, B.H. SAGE y W.N. LACEY (1942) Ind. Eng. Chem. 34, 1223.
- L. ONSAGER (1933) Chem. Rev. 13, 73.
- L.S. ORNSTEIN y F. ZERNIKE (1914) Proc. Akad. Sci. (Amsterdam) 17, 793.
- J. PAAUWE y I.L. SPAIN (1977) en "High Pressure Technology", editado por I.L. Spain y J. Paauwe (Marcel Dekker, Inc., Nueva York), vol. 1, cap. 5.
- J.W. PERRAM (1975) Mol. Phys. 30, 1505.
- R. PIEROTTI (1963) J. Phys. Chem. 67, 1840.
- R. PIEROTTI (1965) J. Phys. Chem. 69, 281.
- R. PIEROTTI (1976) Chem. Rev. 76, 717.
- J.A. POPLÉ (1951) Proc. R. Soc. A 205, 163.
- R.W. POTTER y M.A. CLYNNE (1978) J. Solut. Chem. 7, 837.
- R.W. POWELL (1958) Adv. Phys. 7, 276.

- L.R. PRATT y D. CHANDLER (1977) J. Chem. Phys. 67, 3683.
- J.M. PRAUSNITZ (1969) "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria (Prentice-Hall, Nueva York).
- A. RAHMAN y F.H. STILLINGER (1971) J. Chem. Phys. 55, 3336.
- D.C. RAPAPORT y H.A. SCHERAGA (1982) J. Phys. Chem. 86, 873.
- J. RASIAH y G. STELL (1970) Mol. Phys. 18, 249.
- H.H. REAMER, R.H. OLDS, B.H. SAGE y W.N. LACEY (1943) Ind. Eng. Chem. 35, 790.
- H. REISS, H.L. FRISCH y J.L. LEBOWITZ (1959) J. Chem. Phys. 31, 369.
- H. REISS, H.L. FRISCH, E. HELFAND y J.L. LEBOWITZ (1960) J. Chem. Phys. 32, 119.
- T.R. RETTICH, Y.P. HANDA, R. BATTINO y E. WILHELM (1981) J. Phys. Chem. 85, 3230.
- P. RICHARDS y C.J. WORMALD (1981) Z. Phys. Chem. N.F. 128, 35.
- P. RICHARDS, C.J. WORMALD y T.K. YERLETT (1981) J. Chem. Thermodynamics 13, 623.
- M. RIGBY, J. P.O'CONNELL y J.M. PRAUSNITZ (1969) I&EC Fundamentals 8, 460.
- M. RIGBY y J.M. PRAUSNITZ (1968) J. Phys. Chem. 72, 330.
- W.K. ROENTGEN (1892) Ann. Phys. Chim.(Wied) 45, 91.
- M. ROSS (1979) J. Chem. Phys. 71, 1567.
- J.C. ROSSI y F. DANON (1965) Disc. Faraday Soc. 40, 97.
- J.S. ROWLINSON (1964) Mol. Phys. 8, 107.
- J.S. ROWLINSON y F.L. SWINTON (1982) "Liquids and Liquid Mixtures" (Butterworths, Londres, 3^{era} edición).

- O.Ya. SAMOILOV (1965) "Structure of Aqueous Electrolyte Solutions and the Hydration of Ions" (Consultants Bureau, Nueva York).
- E. SCHMIDT (1981) "Properties of Water and Steam in SI-Units", editado por U. Grigull (Springer-Verlag, Berlin Occidental).
- G.M. SCHNEIDER (1973) en "Water, a Comprehensive Treatise", editado por F. Franks (Plenum Press, Nueva York), vol. 2, cap. 6, pág.381.
- K.S. SHING Y K.E. GUBBINS (1983) Mol. Phys. 49, 1121.
- G. SMITH, A. SELLARS, T.K. YERLETT Y C.J. WORMALD (1983) J. Chem. Thermodynamics 15, 29.
- F.H. STILLINGER (1973) J. Solut. Chem. 2, 141.
- F.H. STILLINGER Y A. RAHMAN (1974) J. Chem. Phys. 60, 1545.
- S. SWAMINATHAN, S.W. HARRISON Y D.L. BEVERIDGE (1978) J. Am. Chem. Soc. 100, 5705.
- L. VERLET Y J.-J. WEIS (1972) Phys. Rev. A, 5, 939.
- A. van CLEEF Y G.A.M. DIEPEN (1965) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 84, 1085.
- M. von STACKELBERG (1949) Naturwiss. 36, 327, 359.
- G. WADA (1961) Bull. Chem. Soc. Japan 34, 955.
- J.D. WEEKS, D. CHANDLER Y H.C. ANDERSEN (1971) J. Chem. Phys. 54, 5237.
- J.C. WHEELER (1972) Ber. Bunsengesell. Phys. Chem. 76, 308.
- B. WIDOM (1963) J. Chem. Phys. 39, 2808.
- E. WILHELM Y R. BATTINO (1971) J. Chem. Phys. 55, 4012.
- E. WILHELM Y R. BATTINO (1973) Chem. Rev. 73, 1.

- E. WILHELM, R. BATTINO y R.J. WILCOCK (1977) Chem. Rev. 77, 219.
- J.R. WOOLF (1980) "Water and Steam Conference" (Plenum Press, Nueva York).
- C.J. WORMALD y C.N. COLLING (1982) Gas Processors Association (GPA), Technical Publication TP-7.
- C.J. WORMALD y C.N. COLLING (1983) J. Chem. Thermodynamics 15, 725.
- M. YAACOBBI y A. BEN-NAIM (1974) J. Phys. Chem. 78, 175.
- R. ZWANZIG (1954) J. Chem. Phys. 22, 1420.

APENDICE

FILE: PRRM FORTRAN B CNEA2-7/68-VH/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303

```

C+++++PRR00010
C                                     PRR00020
C  PROGRAMA DE CALCULO DE LA FUNCION DE DISTRIBUCION TOTAL (H12 ED)   PRR00030
C  DE PARTICULAS DE LA ESPECIE 1 ALREDEDOR DE UNA ARBITRARIA DE LA    PRR00040
C  ESPECIE 2, PARA UNA MEZCLA DE ESFERAS DURAS (EL COMPONENTE 2      PRR00050
C  INFINITAMENTE DILUIDO), SEGUN EL ALGORITMO DE PERRAM.             PRR00060
C                                     PRR00070
C+++++PRR00080
C      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)                                         PRR00090
C      DIMENSION QU(500),THETA(500),H(500),R(500),F(500)               PRR00100
C                                     PRR00110
C  ENTRADA DE DATOS: DENSIDAD Y PESO MOLECULAR DEL SOLVENTE, DIAMETRO PRR00120
C      EQUIVALENTE DE ED DEL SOLUTO Y SOLVENTE.                       PRR00130
C                                     PRR00140
C      READ(5,10) D,PM                                                  PRR00150
C      10 FORMAT(3F10.4)                                                PRR00160
C      READ(5,20) D2,D1                                                 PRR00170
C      20 FORMAT(2F10.4)                                                PRR00180
C      READ(5,30) N,M                                                    PRR00190
C      30 FORMAT(2I4)                                                    PRR00200
C      D12=(D1+D2)/2.                                                    PRR00210
C      WRITE(6,40) D,PM,D1,D2,D12,N,M                                   PRR00220
C      40 FORMAT(/////'D=',F5.3,2X,'PM=',F6.2,2X,'D1=',F6.4,2X,'D2='  PRR00230
C      1,F6.4,2X,'D12=',F6.4,2X,'N=',I3,2X,'M=',I3//)                PRR00240
C                                     PRR00250
C  N ES EL NUMERO DE INTERVALOS EN QUE SE SUBDIVIDE EL ESPACIO EN R   PRR00260
C  ENTRE 0 Y D12 (O SEA DELTA=1/N).M ES EL NUMERO QUE FIJA EL        PRR00270
C  MAXIMO VALOR DE R PARA EL CUAL SE CALCULA H12 (M/N=RMAX/D12)      PRR00280
C                                     PRR00290
C      PI=3.1415926                                                      PRR00300
C      DENNUM=D*.6022/PM                                                  PRR00310
C      ETA=PI*DENUM*D1*.F3/6.                                             PRR00320
C      AD1=D1/D12                                                         PRR00330
C      DELTA=1./N                                                         PRR00340
C      NK=N*AD1+1                                                         PRR00350
C      WRITE(6,60) ETA,AD1,DELTA,NK                                       PRR00360
C      60 FORMAT('ETA=',F10.4,3X,'A=',F10.4,3X,'DELTA=',F10.4,3X,'NK=',I3/) PRR00370
C      B1=(1.+2*ETA)/(1.-ETA)**2                                           PRR00380
C      B2=-1.5*ETA*AD1/(1.-ETA)**2                                         PRR00390
C      WRITE(6,70) B1,B2                                                  PRR00400
C      70 FORMAT('B1=',F10.4,4X,'B2=',F10.4)                             PRR00410
C                                     PRR00420
C  Q0 ES EL VALOR DE LA FUNCION QU(R) EN R=0                           PRR00430
C                                     PRR00440
C      Q0=-(B1/2.*A31**2+B2*AD1)                                          PRR00450
C      N1=N-1                                                             PRR00460
C      N2=N+1                                                             PRR00470
C                                     PRR00480
C  CALCULO DE QU(R) PARA 0<R<D1                                         PRR00490
C                                     PRR00500
C      DO 100 K=1,NK                                                      PRR00510
C      DX=(K-1)*DELTA                                                    PRR00520
C      100 QU(K)=DX*B2+B1/2*DX**2+Q0                                       PRR00530
C                                     PRR00540
C  COMIENZA EL CALCULO DE H12 PARA R>D12(LOS VALORES DE R ESTAN     PRR00550

```

FILE: PRRM FORTRAN B CNEA2-7/68-VH/SP-CHS-REL3.1-PLC0401+-SL303

C DETERMINADOS POR EL CONTADOR J).	PRR00560
C	PRR00570
DO 300 J=1,M	PRR00580
IF(J-N2) 160,165,170	PRR00590
160 THETA(J)=-(J-1)*DELTA	PRR00600
GO TO 280	PRR00610
165 THETA(J)=B1+B2-1.	PRR00620
GO TO 280	PRR00630
170 NI=(NK-2)/2	PRR00640
DO 200 K=2,NK	PRR00650
JK=J-K	PRR00660
Y=JK	PRR00670
MJK=DABS(Y)+1	PRR00680
200 F(K)=QU(K)*H(MJK)*JK*DELTA	PRR00690
C	PRR00700
C LA SUBROUTINA QA01AD DE LA BIBLIOTECA HAWELL INTEGRA LA FUNCION F	PRR00710
C	PRR00720
Q=QA01AD(F,2,2,NI,DELTA)	PRR00730
THETA(J)=(12*Q*ETA+F(2)*DELTA*6*ETA)/(AS1**3-ETA*DELTA*6*QU(1))	PRR00740
H(J)=THETA(J)/((J-1)*DELTA)	PRR00750
280 IF(J-1)320,330,320	PRR00760
330 H(J)=-1.	PRR00770
R(J)=0.	PRR00780
GO TO 300	PRR00790
320 IF(J-N2)289,250,289	PRR00800
250 Z=THETA(J)	PRR00810
THETA(J)=(Z-1)/2	PRR00820
CONTINUE	PRR00830
289 R(J)=(J-1)*DELTA	PRR00840
H(J)=THETA(J)/((J-1)*DELTA)	PRR00850
300 CONTINUE	PRR00860
H(N2)=Z/(N*DELTA)	PRR00870
WRITE(6,500) (H(J),J=N2,M)	PRR00880
500 FORMAT(8F10.6)	PRR00890
STOP	PRR00900
END	PRR00910

FILE: PCH FORTRAN B CNEA2-7/68-VM/SP-CMS-REL3.1-FLC8401+-SL303

```

C*****PCH00010
C                                     *PCH00020
C PROGRAMA DE CALCULO DEL POTENCIAL QUIMICO DE DISOLUC. DE UNA ESFERA *PCH00030
C DURA EN AGUA, SEGUN EL FORMALISMO DE PCH, EN FUNCION DEL TAMAÑO DE *PCH00040
C LA ED. LOS DISTINTOS SOLUTOS SE IDENTIFICAN A TRAVES DE LA VARIABLE *PCH00050
C NOM(J).                                     *PCH00060
C                                     *PCH00070
C*****PCH00080
      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)                                     PCH00090
      DIMENSION HM(300),F(450),FB(250),HAWTR(300),CAWTR(300),FCAW(300), PCH00100
      IGAW(550),D(5,250),FF(300),FE(5,5),FI(10),C(5),A(5,5),CAW(150), PCH00110
      IW(60),BB(5,5,250),CC(5,5),NON(5),EPSION(5)                PCH00120
      EA=-1.                                                         PCH00130
      EB=-1.                                                         PCH00140
      LP=6                                                           PCH00150
      COMMON/MAR2ED/EA,EB,LP                                       PCH00160
      READ(5,11) D,T                                               PCH00170
11  FORMAT(F10.8,F10.5)                                           PCH00180
      WRITE(6,19) D,T                                             PCH00190
19  FORMAT(7X,'DENSIDAD=',F10.8,5X,'TEMPERATURA=',F10.5)      PCH00200
      DENNUM=0*.6022/18.015                                         PCH00210
      PI=3.141592                                                  PCH00220
      READ(5,10) (HM(J),J=1,201)                                   PCH00230
10  FORMAT(9F10.4)                                                PCH00240
      READ (5,*) MAX                                               PCH00250
      READ (5,*) (NOM(J), J=1,MAX)                                PCH00260
C                                                                    PCH00270
C                                                                    PCH00280
C                                                                    PCH00290
C CALCULO DEL POTENCIAL QUIMICO DE ESFERA RIGIDA                 PCH00300
C                                                                    PCH00310
C A) CALCULO DE LOS COEFICIENTES DEL DESARROLLO DE CAW SEGUN CHANDLER PCH00320
C CAW(X)=C0+C1*X+C2*X**2+C3*X**3,DONDE X=(R-DIAMETRO AW)/DIAMETRO AW. PCH00330
C EN ESTE CASO LA TRANSFORMADA DE FOURIER DE CAW (CAWTR) SERA: PCH00340
C CAWTR(K)=B0(K)*C0+R(K)*C1+B2(K)*C2+B3(K)*C3                  PCH00350
C                                                                    PCH00360
C      N=140                                                         PCH00370
C                                                                    PCH00380
C      DO 555 L10=1,N                                             PCH00390
C      DI=1.02*(N-L10)/2+1.35                                     PCH00400
C                                                                    PCH00410
C      DO 122 K=1,200                                             PCH00420
C      AD=.08*K*PI                                                PCH00430
C      A1=(DSIN(AD)-AD*BCOS(AD))/AD**2                          PCH00440
C      A2=(2*AD*BSIN(AD)-(AD**2-2)*BCOS(AD)-2)/AD**3           PCH00450
C      A3=((3*AD**2-6)*DSIN(AD)-(AD**3-6*AD)*BCOS(AD))/AD**4    PCH00460
C      A4=(DCOS(AD)*(4*(3*AD**2-6)-AD**4)+DSIN(AD)*4*(AD**3-6*AD)+24)/ PCH00470
C      (AD**5)                                                    PCH00480
C      B(1,K)=A1                                                  PCH00490
C      B(2,K)=A2-A1                                              PCH00500
C      B(3,K)=A3-2*A2+A1                                         PCH00510
122 B(4,K)=A4-3*A3+3*A2-A1                                       PCH00520
      RO=6*DI/PI                                                  PCH00530
      DO 126 IKA=1,4                                             PCH00540
      DO 126 KIA=1,4                                             PCH00550

```

FILE: PCH FORTRAN B CNEA2-7/68-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC0401+-SL303

	DO 127 K=1,200	PCH00560
	K1=K+1	PCH00570
127	FF(K)=B(KIA,K)*B(KIA,K)*HM(K1)	PCH00580
	Q=QA01AD(FF,1,5,40,.0B)	PCH00590
126	FE(KIA,KIA)=Q*RO	PCH00600
	BI(1)=-1.	PCH00610
	DO 40 IN=2,7	PCH00620
	IN1=IN-1	PCH00630
40	BI(IN)=-1.*BI(IN1)*IN1/(IN1+3)	PCH00640
	DO 42 IN=1,4	PCH00650
42	C(IN)=BI(IN)	PCH00660
	DO 44 IN=1,4	PCH00670
	DO 44 JN=1,4	PCH00680
	IJ=IN+JN-1	PCH00690
44	A(IN,JN)=FE(IN,JN)-BI(IJ)	PCH00700
	IE=1	PCH00710
	IA=5	PCH00720
	NA=4	PCH00730
	E=1.	PCH00740
C		PCH00750
C	LA SUBROUTINA MA22AD DE LA BIBLIOT. HARWELL RESUELVE EL SISTEMA DE	PCH00760
C	ECUACIONES LINEALES DE 4X4.	PCH00770
C		PCH00780
	CALL MA22AD (A,IA,NA,C,W,E)	PCH00790
	WRITE(6,4B) (C(I),I=1,4)	PCH00800
4B	FORMAT(/7X,'C(0)=' ,E10.4,3X,'C(1)=' ,E10.4,3X,'C(2)=' ,E10.4,	PCH00810
	13X,'C(3)=' ,E10.4)	PCH00820
C		PCH00830
	DO 721 JO=1,MAX	PCH00840
	NN=NOM(JO)	PCH00850
	IF(LIO-NN)9,0,9	PCH00860
8	DO 333 IR=1,4	PCH00870
	DO 332 K=1,200	PCH00880
332	BB(JO,IR,K)=B(IR,K)	PCH00890
333	CC(JO,IR)=C(IR)	PCH00900
9	CONTINUE	PCH00910
721	CONTINUE	PCH00920
C		PCH00930
C	B) CALCULO DEL POTENCIAL QUIMICO DE ESFERA RIGIDA SEGUN EQ. CHANDLER	PCH00940
C	CONSIDERANDO QUE EL VALOR DE CAW EN LA SUPERFICIE DE CONTACTO ESTA	PCH00950
C	DADO POR EL COEFICIENTE CO DEL DESARROLLO DE CAW	PCH00960
C		PCH00970
	CAW0(LIO)=-C(1)*DI**2	PCH00980
	WRITE(6,80) LIO,DI,CAW0(LIO)	PCH00990
80	FORMAT(7X,'IE=' ,I5,/7X,'CAW0(' ,F5.2,')=' ,F10.4)	PCH01000
555	CONTINUE	PCH01010
	A0=CAW0(N)	PCH01020
	DO 222 MO=1,N	PCH01030
222	CAW0(MO)=CAW0(MO)-CAW0(N)	PCH01040
	DO 223 I3=141,150	PCH01050
223	CAW0(I3)=0.	PCH01060
	WRITE(6,12) (CAW0(LIO),I,IO=1,150)	PCH01070
12	FORMAT(/7/5(4X,F12.6))	PCH01080
	DO 747 JO=1,MAX	PCH01090
	NN=NOM(JO)	PCH01100

```

      AREA=A0*(N-NN)*.02
      WRITE(6,999) JO,AREA
999  FORMAT(///7X,'GAS ',I4,5X,'AREA=',F10.4)
      Q=QA01AD(GAW0,NN,2,71,.02)
      WRITE(6,866) Q
866  FORMAT(//40X,'Q=',F12.6)
      DNUHS=(Q+AREA)*2*PI*DENUM-DLOG(1-4*PI*DENUM*1.35**3/3)
      WRITE(6,33) DNUHS
33   FORMAT(7X,'DELTA MU HARD SPHERE/KT= ',F12.4)
C
C
C   CALCULO DE LA PERTURBACION DE ORDEN 1 DEL POT. QCO.
C   SUPONGO INTERACCION TIPO LENNARD-JONES EN LA EXPRESION DE U(1)
C
      DI=1.35+.02*(N-NN)/2
      DO 111 K=1,200
      AK=K*.08
      K1=K+1
      CAWTR(K)=4*PI*DI**2/AK*(CC(JO,1)*BB(JO,1,K)+CC(JO,2)
1*BB(JO,2,K)+CC(JO,3)*BB(JO,3,K)+CC(JO,4)*BB(JO,4,K))
111  HAWTR(K)=CAWTR(K)*(HM(K1)+1.)
      IDI=DI/.02+.5
      WRITE(6,800) IDI,DI
800  FORMAT(7X,'IDI=',I4,5X,'DI=',F5.2)
      DO 115 M=1,300
      JL=M+IDI-1
      R=JL*.02
      DO 113 K=1,200
      FO(1)=0.
      FCAW(1)=0.
      K1=K+1
      FCAW(K1)=CAWTR(K)*DSIN(K*.08*R)*.08*K/(2*PI**2)
113  FO(K1)=HAWTR(K)*DSIN(K*.08*R)*K*.08/(2*PI**2)
      Q=QA01AD(FO,1,5,40,.08)
      HAW1=Q/R
      Q=QA01AD(FCAW,1,5,40,.08)
      HAW2=Q/R
      GAW(M)=HAW1-HAW2+1.
      IF(M-60) 13,13,14
13   WRITE(6,117) R,GAW(M),HAW1,HAW2
117  FORMAT(4X,'GAW(',F4.2,')=',F7.4,4X,F10.4,4X,F10.4)
14   CONTINUE
      MINIMO=.50*DI*2.**((1/3.))+.5
      IF(JL-MINIMO)4,4,5
4    F(M)=-GAW(M)*R**2
      GO TO 6
5    F(M)=GAW(M)*((DI/R)**12-(DI/R)**6)*4*R**2
6    CONTINUE
115  CONTINUE
      Q=QA01AD(F,1,2,150,.02)
      WRITE(6,3334) MINIMO,Q
3334 FORMAT(/7X,'R MINIMO=',I3,4X,'Q=',F10.4)
      DNU1=4*PI*DENUM*Q/T
      WRITE(6,92) DI,DNU1
92   FORMAT(7X,'DI=',F5.2,/9X,'MU(1)=',F12.4)

```

PCH01110
 PCH01120
 PCH01130
 PCH01140
 PCH01150
 PCH01160
 PCH01170
 PCH01180
 PCH01190
 PCH01200
 PCH01210
 PCH01220
 PCH01230
 PCH01240
 PCH01250
 PCH01260
 PCH01270
 PCH01280
 PCH01290
 PCH01300
 PCH01310
 PCH01320
 PCH01330
 PCH01340
 PCH01350
 PCH01360
 PCH01370
 PCH01380
 PCH01390
 PCH01400
 PCH01410
 PCH01420
 PCH01430
 PCH01440
 PCH01450
 PCH01460
 PCH01470
 PCH01480
 PCH01490
 PCH01500
 PCH01510
 PCH01520
 PCH01530
 PCH01540
 PCH01550
 PCH01560
 PCH01570
 PCH01580
 PCH01590
 PCH01600
 PCH01610
 PCH01620
 PCH01630
 PCH01640
 PCH01650

C		PCH01660
C	MU=DMUHS + MU1 + MU IDEAL DONDE MU IDEAL= RT LN(RT/V1)	PCH01670
C		PCH01680
	DMU=DMUHS+DMU1+DLOG(T*82.05*D/18.015)	PCH01690
	WRITE(6,7) T,DMU	PCH01700
7	FORMAT(/7X,'POTENCIAL QUIMICO (',F6.2,'K)=' ,F10.5)	PCH01710
747	CONTINUE	PCH01720
	STOP	PCH01730
	END	PCH01740

