

CNEP-1995
Informe

Agua

Artículo IV

en
en

Crovetto, Rosa
Solubilidad de gases nobles en agua. Buenos Aires,
Comisión Nacional de Energía Atómica, 1980
12 p. 26 cm. (Informe CNEA, 465)

Gases nobles; Solubilidad. Fernández Prini, Roberto.

546.29
541.123

CNEA 465
Informe

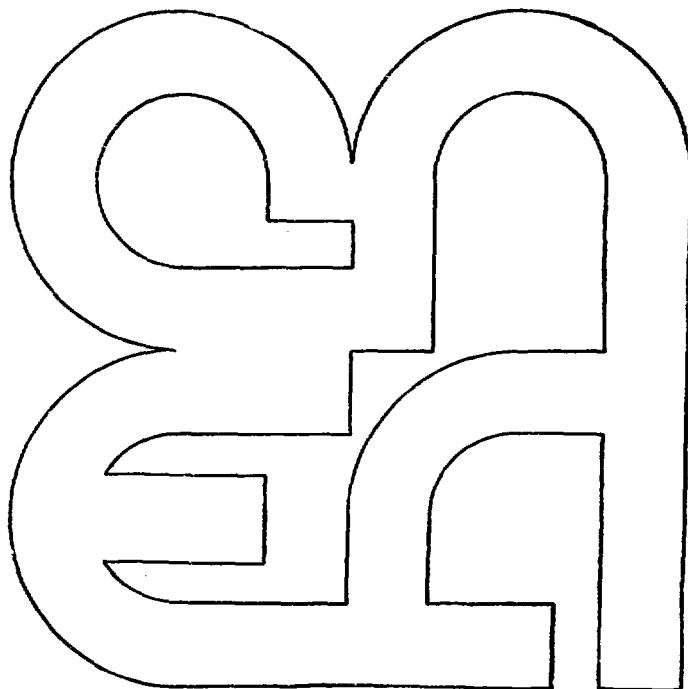
Solubilidad de Gases Nobles en Agua

Rosa Crovetto
Roberto Fernández Prini

**Comisión
Nacional
de Energía
Atómica**

República Argentina

Buenos Aires, 1980



INIS CLASSIFICATION AND KEYWORDS

B 12

RARE GASES

SOLUBILITY

SOLVENTS

WATER

~~**COMPILED DATA**~~

MEDIUM TEMPERATURE

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

PRESIDENCIA DE LA NACION

SOLUBILIDAD DE GASES NOBLES EN AGUA

Rosa Crovetto y Roberto Fernández Prini

RESUMEN

Se han recopilado críticamente los datos experimentales de solubilidad de gases nobles en agua a temperaturas inferiores a 330 °C. Debido a la particular estructura del solvente, la solubilidad de estos gases disminuye con la temperatura pasando por un mínimo de solubilidad, a una temperatura que depende de cada gas particular, y luego aumentando para temperaturas altas.

En base al análisis de los datos experimentales y a las características de la interacción soluto-solvente, se propone una ecuación generalizada que permite calcular el valor de la constante de Henry en función de la temperatura para todos los gases nobles.

SUMMARY

Noble gases solubility in water

The available experimental data of solubility of noble gases in water for temperatures smaller than 330°C have been critically surveyed. Due to the unique structure of the solvent, the solubility of noble gases in water decreases with temperature passing through a temperature of minimum solubility which is different for each gas, and then increases at higher temperatures.

As a result of the analysis of the experimental data and of the features of the solute-solvent interaction, a generalized equation is proposed which enables the calculation of Henry's coefficient at different temperatures for all noble gases.

INTRODUCCION

La solubilidad de gases en líquidos es expresada cuantitativamente por la ley de Henry que vincula la presión parcial del gas con la fracción molar del gas en la solución a través de una constante de proporcionalidad que depende de la temperatura. Esta ley es válida para soluciones diluidas, lo que corresponde a un límite de 2 a 5 MPa para la presión parcial de los gases nobles. La ecuación de Henry está dada por,

$$P_i = H_i \cdot x_i \quad (1)$$

donde P_i es la presión parcial del gas i , x_i su fracción molar en solución y H_i es la constante de Henry del gas i .

Es común el empleo de otros coeficientes para expresar la solubilidad de gases en líquidos. En todos los casos se expresa, en distintas unidades, la cantidad de gas disuelta en una cantidad dada de solvente, para una presión parcial del gas de una atmósfera. Otros coeficientes habitualmente empleados para expresar la solubilidad de gases en líquidos son:

$$\text{Coeficientes Bunsen: } \gamma \left(\frac{\text{cm}^3 \text{ gas a PTN}}{\text{cm}^3 \text{ H}_2\text{O a T}} \right) = \frac{1244 \rho}{H_i} \left(\frac{1}{1 - (H_i)^{-1}} \right)$$

$$\text{Coeficientes de Ostwald: } \lambda_i \left(\frac{\text{cm}^3 \text{ gas a T}}{\text{cm}^3 \text{ H}_2\text{O a T}} \right) = \frac{1244 T \rho}{273 H_i} \left(\frac{1}{1 - (H_i)^{-1}} \right)$$

(ρ = densidad del solvente a T kelvin)

La concentración del gas en el líquido depende de la presión parcial del gas en equilibrio con la solución, de la temperatura y, en mucha menor medida de la presión total sobre la solución. Esta última dependencia se debe a que el gas no se comporta idealmente cuando la presión total es mayor que 10 MPa (para temperaturas mayores de 25°C). La aplicación de la ecuación (1) puede extenderse a presión total mayor, si se reemplaza la presión parcial del gas por su fugacidad.

SOLUBILIDAD DE GASES NOBLES EN AGUA

El proceso de disolución de un gas en un líquido, puede imaginarse termodinámicamente como compuesto por dos procesos consecutivos:

- a) Formación de una cavidad en el líquido de tamaño adecuado para hospedar a una molécula del soluto gaseoso (entalpía de formación de la cavidad $\Delta H_c > 0$) . Proceso endotérmico.
- b) Introducción de la molécula de soluto gaseoso en la cavidad formada (entalpía de interacción soluto-solvente $\Delta H_{atr} < 0$). Proceso exotérmico.

La entalpía del gas viene dada entonces por la suma de ambas contribuciones,

$$\Delta H = \Delta H_c + \Delta H_{atr}$$

Esta resultará negativa o positiva según cuál de los dos términos energéticos prepondere.

El agua líquida a temperatura ambiente es un líquido con una estructura molecular muy abierta similar a la del hielo, pero sin tener orden de largo alcance como ocurre en un sólido. En consecuencia, a bajas temperaturas $\Delta H_c = 0$ y $\Delta H = \Delta H_{atr} < 0$, resultando el proceso global de disolución exotérmico. Termodinámicamente ello implica que la solubilidad de los gases en agua disminuye al aumentar la temperatura.

A medida que la temperatura es mayor, el agua va perdiendo la estructura cuasi-cristalina abierta que le es característica a bajas temperaturas, y las moléculas libres de agua ocupan las cavidades que hay en la estructura; o sea, a medida que aumenta la temperatura, debe entregarse más energía para crear cavidades capaces de alojar a las moléculas del soluto gaseoso. Por lo tanto a temperaturas altas $\Delta H_c > 0$ y ΔH de disolución pasa a ser positivo; es decir, la solubilidad de los gases en agua aumenta con la temperatura como ocurre con otros solventes no acuosos.

En agua, la temperatura de mínima solubilidad (máximo H_i) es de unos 30° C para el He y de 112° C para el Xe.

La ecuación (1) se cumple en agua hasta valores de p_i entre 2 y 5 MPa y presión total menor de 10 MPa (en este ámbito el error es menor de 1% para todos los gases excepto el Rn para el cual puede llegar a un 10%).

REVISION BIBLIOGRAFICA DE DATOS EXPERIMENTALES

En la literatura se encuentran datos de solubilidad de gases nobles en H_2O en la zona de bajas temperaturas y para He, Ar y Xe entre $160^\circ C$ y $320^\circ C$ ¹⁻⁴. En general en este último rango de temperaturas hay pocos datos experimentales para los sistemas (gas noble-agua); cerca del punto crítico del agua y a mayores temperaturas existen nuevamente datos experimentales para el Xe y el Ar⁵.

Para D_2O y para mezclas de D_2O con H_2O hay unos pocos datos a baja temperaturas y tan sólo tres datos para Xe en D_2O pura entre $160^\circ C$ y $300^\circ C$ ^{4,6,7}. Los pocos datos disponibles para D_2O indican que en este líquido los H_i son coincidentes dentro de un 10% con los encontrados en H_2O .

ECUACIONES GENERALIZADAS PARA EXPRESAR LA SOLUBILIDAD DE GASES NOBLES EN AGUA

En la Figura 1 se presentan los valores experimentales de $\ln H_i$ en función de $1/T$. Puede observarse que todas las curvas resultan funcionalmente muy similares pero están desplazadas entre sí. Himmelblau⁴ propuso una ecuación generalizada utilizando variables adimensionales para expresar la variación de la constante de Henry con la temperatura correspondiente a una serie de gases entre los que se encuentran los gases nobles.

La generalización de la dependencia con la temperatura de la solubilidad en agua de gases con características moleculares muy distintas, se hace más compleja y menos precisa. Por otra parte, manteniéndose dentro de la familia de gases nobles es posible proponer una ecuación simplificada que puede aplicarse a la solubilidad de todos los gases nobles en agua,

$$\ln H_i^* = a(T_i^* - 1)^2 \quad (3)$$

donde $H_i^* = (H_i / H_i^{\max})$ y $T_i^* = (T_i^{\max} / T)$ son variables adimensionales.

La ecuación (3) se representa en la Figura 2 en forma de línea recta y se compara con los datos experimentales. La forma lineal de representación de (3) es cómoda para obtener valores de la constante de Henry a distinta temperatura a pesar que a cada valor de H_i^* corresponden dos valores de T_i^* .

Un análisis de la curva y de los datos experimentales disponibles, permitió establecer los valores de los coeficientes a en la ecuación (3) que están tabulados en la Tabla I. Por cuadrados mínimos, se obtuvo el valor de a que mejor representa a todos los datos experimentales, y que resultó ser de -10,5. El empleo de este valor evidentemente aumenta un tanto la discrepancia entre valores experimentales y valores calculados. Sin embargo, para los casos en que hay muy escasos datos experimentales, como es el caso del Kr, es más conveniente emplear el coeficiente $a = -10,5$ que intentar deducir un valor particular de este coeficiente para dicho gas.

En la Figura 1 las curvas llenas representan la variación de las constantes de Henry predichas en función de la temperatura, dada por la ecuación,

$$\ln H_i^* = -10,5 (T^* - 1)^2 \quad (4)$$

Esta expresión es válida en el rango de 25° C a 320° C donde los valores obtenidos de H_i^* tienen un error máximo de 5% para He, Ne y Ar, de 20% para Kr y Rn. Los errores se reducen notablemente a medida que la temperatura toma valores menos extremos en el intervalo señalado. En el caso del Xe, la ecuación (4) es válida (error menor de 5%) en el intervalo de 50° C a 320° C; entre 25° C y 50° C hay una desviación de 10% con los datos experimentales debiendo observarse (ver Figura 1) que en esa zona de temperatura hay una discrepancia notable entre los datos experimentales de las referencias 3 y 4.

DETERMINACION DE T_i^{\max} y H_i^{\max} PARA EL CALCULO DE VARIABLES ADIMENSIONALES

Dado que el término atractivo (ΔH_{atr}) en la ecuación (2) depende fuertemente de la polarizabilidad del gas noble, se representaron los valores experimentales de $(1/T_i^{\max})$ en función de la polarizabilidad de los gases nobles. De la curva obtenida pueden calcularse los valores de $(1/T_i^{\max})$ para aquellos gases para los que no se poseen datos experimentales.

El otro parámetro molecular importante para establecer la solubilidad de los gases en líquidos es el diámetro de las moléculas de soluto. Representando los valores experimentales de (H_i^{\max}, T_i^{\max}) en función del diámetro atómico de los gases nobles, se trazó una curva que permitió calcular los H_i^{\max} para los gases pocos estudiados. Estos valores se encuentran en la Tabla I.

CONCLUSIONES

La solubilidad de los gases nobles en agua a distinta temperatura puede calcularse empleando la ecuación (3) en el ámbito de temperaturas de 25 a 320° C, para presiones parciales de hasta 2 a 5 MPa y presión total no mayor de 10 MPa.

La escasez de datos en el ámbito entre 100° C y 320° C, en particular para D₂O y sus mezclas con H₂O, debería ser cubierta con nuevas medidas experimentales de solubilidad.

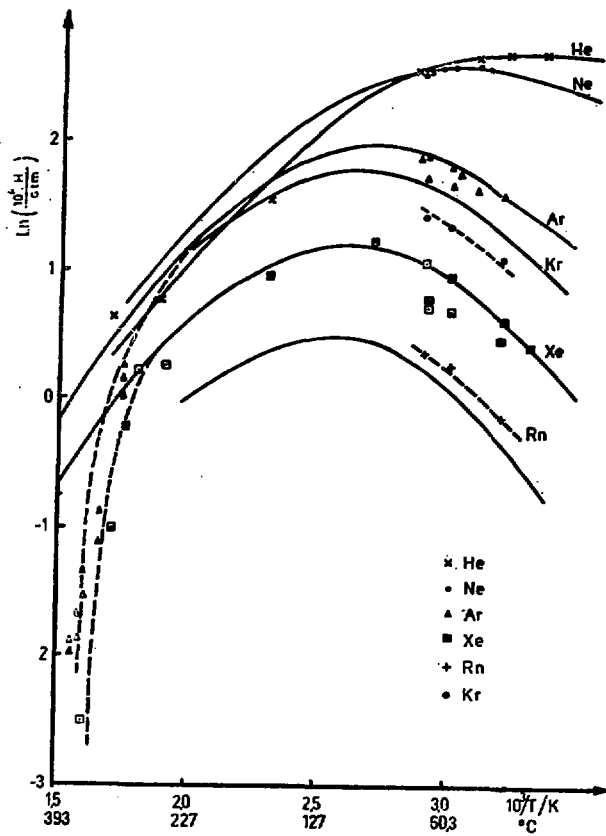


FIGURA 1

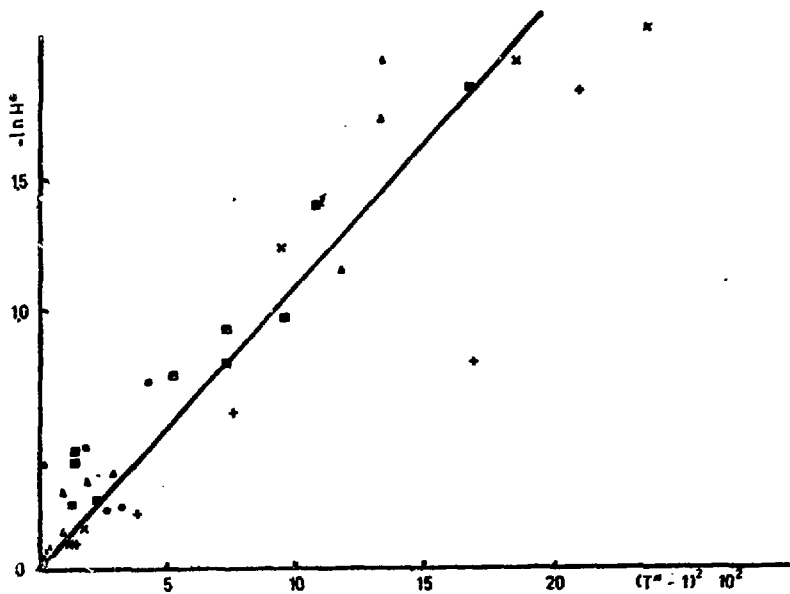


FIGURA 2
(Simbolos con el mismo significado que en Fig.(1))

PARAMETROS QUE CARACTERIZAN LA SOLUBILIDAD DE LOS GASES NOBLES EN AGUA A DISTINTAS TEMPERATURAS DE ACUERDO CON LA ECUACION (3)

Gas	Polarizabilidad π 10^{-24}cm^3	Diámetro π atómico nm	T_i^{max}		$10^{-4} H_i^{\text{max}}$ atm	α (ec.(3))	Desviación cuadrática media ($\sigma = -10,5$)
			K	$^{\circ}\text{C}$			
He	0,204	0,263	303 §	30 §	15,0 §	-9,8	8%
Ne	0,393	0,278	328 §	55 §	13,4 §	-7,7	2%
Ar	1,63	0,349	366 †	93 †	7,1 †	-12,8	10%
Kr	2,46	0,360	377 †	104 †	6,1 †		
Xe	4,00	0,410	385 §	112 §	3,3 §	-13,1	8%
Rn	5,86	0,436	398 †	125 †	1,58 †	-7,2	

Desviación cuadrática de todos los datos experimentales respecto de la ecuación (4).- 6%

π : Referencia 8.

§ : De datos experimentales.

† : Interpolados en gráficos.

* : Se dispone tan sólo de cuatro datos interpolados de un gráfico dado en la Referencia 3.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- SEIDEL, A.: Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, W. Linke, editor, Ed. Amer. Chem. Soc., Vol. I y II (1958).
- 2.- TRIPTON, C.R., editor, Reactor Handbook, Vol. I, Materials, Interscience (1961-1964).
- 3.- Landolt-Bornstein, Zahlwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, u.sw., Springer Verlag, Bd II/a, (1962).
- 4.- M. Himmeblau, J. Chem. Eng. Data, 5, 10 (1960).
- 5.- H. Lentz v E.U. Franck, Ber. Bunsengesell. Phys. Chem., 73, 28 (1969); H. Welsh, Doktor Arbeit, Universität Karlsruhe, (1973).
- 6.- V. Vdovenko, Y.V. Gurikov y E. Legin, Radiokhim., 12, 670 (1970)- (C.A. 74 35225); K. Abrasimov., A. Strakhov y G. Krestov, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved, Khim. Khim. Teknol, 17, 1463, (1974)- (C.A. 84 6503ly).
- 7.- A. Ben Naim, J. Chem. Phys., 45, 1848 (1966).
- 8.- R. Pierotti, J. Phys. Chem., 69, 281 (1965).



