

EQUILIBRIO DE FASES DE LA MEZCLA Ar-H₂O

O.H. Scalise*

Instituto de Física de Líquidos y Sistemas Biológicos (IFLYSIB) – (CICPBA- CONICET- UNLP)
CC 565- La Plata (1900) - Argentina
e-mail: ohs@iflysib.unlp.edu.ar

En tres oportunidades (1966, 1969 y 1990) se realizaron experimentos, a presiones del orden de varios miles de atmósferas, para determinar el comportamiento crítico de la mezcla Ar-H₂O. Dichas investigaciones, exceptuando la realizada en 1969, mostraron que la mezcla exhibe lo que se conoce como equilibrio gas-gas del tipo II. En 1983, desarrollamos un esquema teórico que mostró tal comportamiento crítico. En este trabajo investigamos el comportamiento de las fases en equilibrio de dicha mezcla. Las isothermas calculadas se comparan con los datos experimentales; a la fecha no existen datos experimentales para las isobaras que aquí se presentan.

Three times (in 1966, 1969 and 1990) experiments were made in order to determine the critical behavior of the Ar-H₂O mixture. With the exception made of that of 1969, investigations showed that the binary mixture exhibited what is known as gas-gas equilibria of type II. Our theoretical approach in 1983, showed that kind of critical behavior. In this work we investigate the fluid phase behavior of the above mixture. Calculated isotherms are compared with the experimental data; for isobars, to our knowledge, no experimental data have been reported so far.

I. INTRODUCCIÓN

En muchos campos de aplicaciones de fisicoquímica e ingeniería química se requiere la información del equilibrio de fases de mezclas binarias sometidas a altas presiones y temperaturas. Tal conocimiento, además, es necesario en estudios de Astrofísica y Geofísica. Desde el punto de vista teórico, obtener el comportamiento de fases de mezclas binarias a condiciones supercríticas partiendo de las fuerzas de interacción intermoleculares, es un problema interesante en el campo de la Mecánica Estadística.

Experimentalmente, mucho esfuerzo se ha realizado para poder determinar el equilibrio de fases de mezclas fluidas a altas presiones y temperaturas. Incluso para mezclas de sustancias simples, los resultados consisten en diagramas complejos en el espacio termodinámico tridimensional P-T-x, donde P es la presión, T es la temperatura y x es la concentración de la mezcla binaria⁽¹⁾.

Cuando las dos componentes de la mezcla no difieren demasiado en el tamaño y la polaridad de las moléculas, el lugar geométrico de los puntos críticos de la mezcla (curva crítica) no es interrumpido y en consecuencia los dos puntos críticos de las sustancias que conforman a la mezcla resultan conectados entre sí. Esta clase de comportamiento crítico ha sido clasificado como 'Tipo I'⁽²⁾. Por otro lado, si las dos componentes de la mezcla presentan notables diferencias en tamaño y polaridad las curvas críticas son interrumpidas y los puntos críticos de las sustancias puras no resultan conectados entre sí⁽¹⁾. La curva crítica que emerge en el punto crítico de la sustancia menos volátil puede alcanzar la zona de altas presiones, ya sea a) aumentando la temperatura o bien, b) disminuyendo la temperatura y pasando primero por el valor mínimo de la misma (equilibrio gas-gas de Tipo I y II, GG(I) y GG(II) respectivamente). Si bien se ha

logrado un gran progreso en la obtención de los diagramas de fases de mezclas binarias de sustancias simples⁽¹⁾, no ha sido así el resultado obtenido para las mezclas acuosas con componentes no polares.

Las propiedades termodinámicas de las soluciones acuosas presentan muchos cambios con la presión y la temperatura, consecuentemente no es tarea fácil obtener experimentalmente el comportamiento de fases a las condiciones extremas requeridas de presión y temperatura. Puede suceder, que debido a dichas condiciones extremas, aparezcan fluctuaciones en las medidas experimentales que conlleven a una clasificación errónea del comportamiento crítico. Consecuentemente, un esquema teórico que permita obtener el comportamiento crítico o al menos, la tendencia que presentan las curvas críticas, resulta ser de utilidad para poder determinar regiones del espacio termodinámico P-T-x en donde buscar un determinado equilibrio de fases y reducir así los gastos que involucran los experimentos de mezclas binarias supercríticas. En un trabajo previo⁽³⁾, investigamos el comportamiento crítico de mezclas binarias acuosas utilizando un esquema teórico⁽⁴⁾ que considera la polarizabilidad de las moléculas. Se obtuvo el comportamiento crítico de las mezclas He-H₂O, H₂-H₂O y Ar-H₂O. Estos, son tres casos interesantes de las mezclas que pueden considerarse casos límites del equilibrio gas-gas, ya que en el plano P-T las curvas críticas presentan pendientes positiva, de máximo valor y negativa, respectivamente.

Experimentalmente, el equilibrio GG(I) fué encontrado para las mezclas He-H₂O⁽⁵⁾. Experimentos realizados con la mezcla H₂-H₂O mostraron una curva crítica de máxima pendiente⁽⁶⁾. Teóricamente⁽³⁾, se investigó tal comportamiento y se obtuvieron resultados que mostraron acuerdo con los datos experimentales.

* Investigador Científico, CICPBA.

Para la mezcla Ar- H₂O las primeras investigaciones experimentales realizadas en 1966 ⁽⁷⁾, mostraron que la curva crítica emergiendo de la componente menos volátil (H₂O), presentaba una pendiente negativa por lo cual el comportamiento fué calificado como GG(II). Posteriormente, en 1969, se realizaron experimentos ⁽⁸⁾ que mostraron el equilibrio GG(I). Finalmente, una re-investigación experimental en 1990 ⁽⁹⁾ confirmó el equilibrio GG(II). Teóricamente, también las primeras investigaciones realizadas con un modelo molecular de esferas rígidas y dipolos no polarizables ⁽¹⁰⁾ mostraron el comportamiento GG(I). Dichos resultados presentaban un razonable acuerdo en la región cercana al punto crítico del H₂O con los datos experimentales obtenidos en 1969 ⁽⁸⁾. En un trabajo teórico posterior nuestro modelo polarizable ⁽⁴⁾, predijo para la mezcla Ar- H₂O una curva crítica de pendiente negativa mostrando equilibrio GG(II) y por lo tanto en total desacuerdo con la teoría y con los resultados experimentales de 1969. Finalmente, los experimentos realizados en 1990 ⁽⁹⁾, mostraron que nuestro esquema teórico ⁽⁴⁾, había predicho el correcto comportamiento de la mezcla Ar- H₂O.

En este trabajo presentamos resultados para las isothermas y las isobaras de dicha mezcla. Las isothermas calculadas muestran un razonable acuerdo con las medidas experimentales obtenidas en la re-investigación experimental que confirmara, en 1990, el equilibrio GG(II) para la mezcla Ar- H₂O. Para las isobaras aún, al menos en nuestro conocimiento, al día de la fecha no existen datos experimentales.

En la próxima sección se presenta brevemente el esquema teórico utilizado. Los resultados y discusión y las conclusiones se presentan en las secciones III y IV respectivamente.

II. TEORIA

Modelo Molecular.

Se asume que las moléculas que constituyen a la mezcla binaria polar se pueden representar por esferas rígidas de igual diámetro con dipolos puntuales y polarizables inmersos en sus centros.

El campo electrostático \bar{E}_i en el punto \bar{r}_i generado por las demás moléculas localizadas en \bar{r}_j , ($j \neq i$) y actuando sobre la molécula i es:

$$\bar{E}_i = \sum_{j \neq i} \bar{T}_{ij} \cdot \bar{\mu}_j \quad (1)$$

\bar{T}_{ij} es el tensor de interacción,

$$\bar{T}_{ij} = r_{ij}^{-3} (\bar{I} - 3\bar{r}_{ij}\bar{r}_{ij} / r_{ij}^2), \quad (i \neq j); \quad T_{ii} = 0$$

con $\bar{r}_{ij} = (\bar{r}_i - \bar{r}_j)$, y $r_{ij} = |\bar{r}_{ij}|$.

$\bar{\mu}_j$, el momento dipolar total, esta dado por,

$$\bar{\mu}_j = \bar{\mu}_j + \bar{\alpha}_j \cdot \bar{E}_j \quad (2)$$

donde $\bar{\mu}_j$ es el momento dipolar permanente, $\bar{\alpha}_j \cdot \bar{E}_j$ el momento dipolar inducido en r_j . $\bar{\alpha}_j$ es el tensor polarizabilidad.

La energía total de interacción electrostática esta dada por:

$$U = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \bar{\mu}_i \cdot \bar{T}_{ij} \cdot \bar{\mu}_j + \frac{1}{2} \sum_i \bar{E}_i \cdot \bar{\alpha}_i \cdot \bar{E}_i \quad (3)$$

Insertando la ecuación (2) en (1), se obtiene:

$$\bar{E}_i = \sum_{j \neq i} \bar{T}_{ij} \cdot \bar{\mu}_j + \sum_{j \neq i} \bar{T}_{ij} \cdot \bar{\alpha}_j \cdot \bar{E}_j$$

Iterando para \bar{E}_i y $\bar{\mu}_j$ se obtiene, ^(11,12)

$$\bar{E}_i = \sum_{j \neq i} \bar{T}_{ij} \cdot \bar{\mu}_j + \sum_{j \neq i} \bar{T}_{ij} \cdot \bar{\alpha}_j \cdot \bar{T}_{jk} \cdot \bar{\mu}_k + \dots \quad (4)$$

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i + \sum_{j \neq i} \bar{\alpha}_i \cdot \bar{T}_{ij} \cdot \bar{\mu}_j + \dots \quad (5)$$

Sustituyendo (4) y (5) en (3) se obtiene

$$U = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \bar{\mu}_i \cdot \bar{T}_{ij} \cdot \bar{\mu}_j - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j \neq k} \bar{\mu}_i \cdot \bar{T}_{ij} \cdot \bar{\alpha}_j \cdot \bar{T}_{jk} \cdot \bar{\mu}_k - \dots \quad (6)$$

El primer término de la derecha corresponde a la interacción entre dipolos permanentes y el siguiente es la contribución, al primer orden, a la energía total debida a la polarizabilidad de las moléculas

Energía libre de Helmholtz.

La energía libre de Helmholtz (ELH) esta dada por,

$$A^* = A_0^* + A_\mu^* + A_{\alpha\mu}^*, \quad A^* = \beta A / N, \quad (7)$$

donde A_0^* es la energía libre del fluido de referencia de esferas rígidas ⁽¹³⁾, A_μ^* , es el aproximante de Padé

correspondiente a la interacción entre dipolos permanentes ⁽¹⁰⁾ y $A_{\alpha\mu}^*$ es el aproximante de Padé que corresponde a la contribución a la energía libre debida a la polarizabilidad de las moléculas ⁽⁴⁾.

La energía libre de Gibbs en términos de la ELH es,

$$G^* = A^* + P^* / \rho T^* \quad (8)$$

donde P^* es la presión reducida dada por ,

$$P^* = \rho^2 T^* (\partial A^* / \partial \rho^*)_{T^*, x} \quad (9)$$

donde $\rho^* = \rho \sigma^3$, $\alpha_i^* = \alpha / \sigma^3$; ($i=1,2$),

$P^* = P \sigma^6 / \mu^2$, $T^* = \beta^1 \sigma^3 / \mu^2$, donde $\bar{\alpha}_i$ es

la polarizabilidad de las especies i , μ es el momento dipolar del agua, σ es el diámetro molecular y $\beta^1 = kT$; k , es la constante de Boltzmann.

Dos fases fluidas (a y b) están en equilibrio a una temperatura T y presión P , si el potencial químico de las especies i en las fases a y b son iguales. El equilibrio entre dos fases está dado entonces por la solución de las siguientes ecuaciones:

$$\mu_i^*(\rho^{*(a)}, x^{(a)}, P^{*(a)}) = \mu_i^*(\rho^{*(b)}, x^{(b)}, P^{*(b)}), \quad (i=1,2) \quad (10)$$

$$P^{*(a)} = P^{*(b)} \quad (11)$$

$$T^{*(a)} = T^{*(b)} \quad (12)$$

con x , fracción molar de las especies i y μ_i^* potencial químico reducido a una dada P y T .

Insertando la expresión de la ELH dada por la ecuación (7) y resolviendo numéricamente las ecuaciones (10) – (12), se obtiene el equilibrio entre las fases *a* y *b* de la mezcla binaria de especies *i*.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El comportamiento crítico predicho para la mezcla Ar-H₂O y obtenido en un trabajo previo ⁽⁴⁾, se muestra en la Fig.1. Los datos experimentales son los obtenidos por Tsiklis y Prokhorov en 1966 ⁽⁷⁾, Lentz y Franck en 1969 ⁽⁸⁾ y Wu et al en 1990 ⁽⁹⁾. Los mismos corresponden al equilibrio GG(II), GG(I) y GG(II) respectivamente. La teoría mostró el comportamiento GG(II) ya que la curva crítica, como se observa en la Fig. 1, presenta una pendiente negativa desde el punto crítico del H₂O y hasta la zona donde la temperatura alcanza el valor mínimo. En la zona cercana al punto crítico del H₂O, la teoría presenta muy buen acuerdo con los resultados obtenidos en la re-investigación experimental realizada en 1990. Esto hizo que fuese interesante el tratar de describir el comportamiento de fases de esta mezcla.

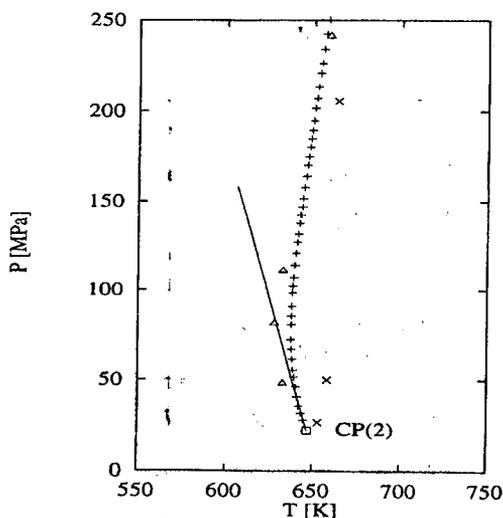


Figura 1. Curva crítica de la mezcla Ar-H₂O. La curva sólida muestra los resultados obtenidos teóricamente (Scalise, 1992). x, datos experimentales, equilibrio GG(I) (Lentz y Franck, 1969); Δ, datos experimentales, equilibrio GG(II), (Tsiklis y Prokhorov, 1966); +, datos experimentales, equilibrio GG(II), (Wu et al., 1990). CP (2) es el punto crítico del H₂O.

En la Fig.2 se presentan las isothermas calculadas a T = 638, 640 y 643 K como así también el lugar geométrico de los puntos críticos de la mezcla, los cuales, como se esperaba, son puntos límites de las isothermas.

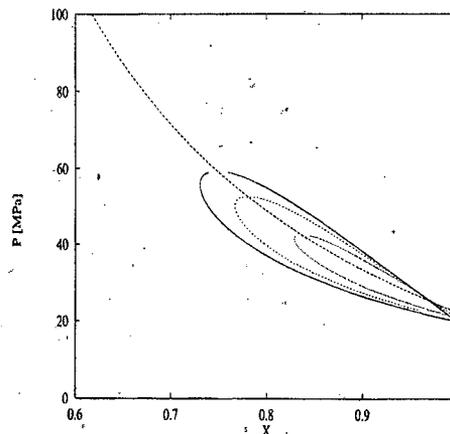


Figura 2. Isothermas teóricas para la mezcla Ar- H₂O. Las isothermas corresponden a T = 638 (____), 640 (-----) y 643 K (.....). La curva de trazos es la proyección P-X de la curva crítica calculada. X, es la fracción molar del H₂O.

En la Fig. 3 se muestran los datos experimentales obtenidos por Wu et al. en 1990.

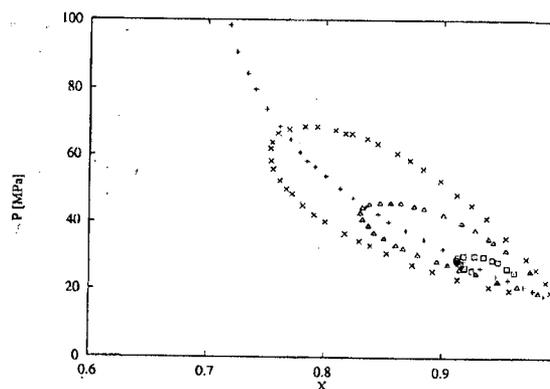


Figura 3. Isothermas experimentales para la mezcla Ar-H₂O (Wu et al, 1990). Las isothermas corresponden a T = 638 (x), 640 (Δ) y 643 K (□). +, es la proyección P-X de la curva crítica experimental.

En la Fig.4 se realiza la comparación de los resultados teóricos con los experimentales, presentados en las Figs. 2 y 3 respectivamente

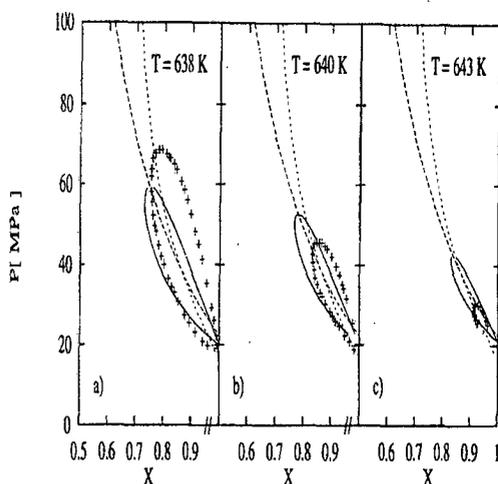


Figura 4. Comparación de la teoría y el experimento para las isotermas mostradas en las Figs. 2 y 3, respectivamente.

(—) isotermas calculadas ; (- - -) proyección P-X de la curva crítica (Scalise, 1992); + son los puntos experimentales (Wu et al., 1990). ; (.....) proyección P-X de la curva crítica experimental (Wu et al., 1990).

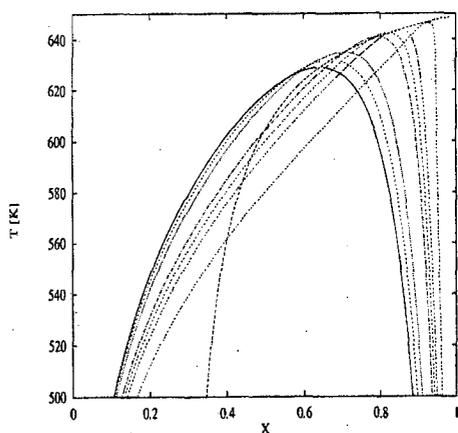


Figura 5. Isobaras teóricas para la mezcla Ar-H₂O. Las isobaras corresponden a P = 30 (-----), 40 (--- ---), 45(-- --), 50 (-.-.-), 70, (.....), 80 (-----) y 90 (——) Mpa. La curva de trazos que conecta a los puntos límites (puntos críticos) de las curvas de coexistencia, es la proyección P-X de la curva crítica calculada. X, es la fracción molar del H₂O.

En la Fig.5 se muestran las isobaras calculadas a las presiones P = 30, 40, 45, 50, 70, 80 y 90 MPa. No se han obtenido aún datos experimentales para las isobaras de esta mezcla ya que, en nuestro conocimiento, los últimos experimentos fueron los realizados por Wu et al. en 1990 y en los mismos no se presentan datos para aquellas. Las isobaras calculadas presentan la forma esperada ya que de la simple observación de la Fig.5

surge que el lugar geométrico de los puntos críticos de la mezcla presentan el comportamiento esperado: a medida que la temperatura crítica disminuye, la presión aumenta lo cual se observa claramente en la curva crítica de la Fig.1.

Fueron muchas las aproximaciones y simplificaciones realizadas para calcular la ELH de las mezclas binarias como por ejemplo, a) solo interacciones de hasta tres cuerpos se consideraron; b) solo términos de primer orden en la polarizabilidad se tuvieron en cuenta; c) solo moléculas de igual tamaño fueron consideradas en el cálculo de la función radial de distribución y finalmente; d) la ELH se obtuvo sumando los términos correspondientes mediante dos desarrollos de aproximantes de Padé. Consecuentemente, si bien está claro que el modelo molecular está lejos de representar como interactúan las moléculas de una mezcla real, los resultados presentados en este trabajo muestran que, hasta presiones donde se alcanza el mínimo en la temperatura, la teoría perturbativa predice resultados confiables. En resumen, analizando los resultados obtenidos para esta mezcla en términos del modelo molecular que tiene en cuenta la polarizabilidad de las moléculas se puede inferir que las interacciones dipolares entre dipolos permanentes e inducidos no son suficientes para describir el comportamiento crítico en las zonas cercanas al valor mínimo de la temperatura. La causa, tal vez, pueda deberse al hecho de que en esa zona, las moléculas alcanzan el mínimo acercamiento como consecuencia de los regímenes de alta presión y baja temperatura. Consecuentemente, términos de más alto orden deberían considerarse en las interacciones a efectos de obtener el comportamiento crítico en las cercanías del mínimo de la temperatura.

IV. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentan resultados para las curvas de coexistencia de fases, isotermas e isobaras para la mezcla de Ar- H₂O utilizando nuestro esquema teórico desarrollado en el marco de Teoría Perturbaciones⁽⁴⁾. Si bien, el modelo molecular utilizado se encuentra muy lejos de representar la forma en que interactúan las moléculas de la mezcla Ar- H₂O, los resultados obtenidos presentados en las Fig. 2 y 5 para las isotermas e isobaras de esta mezcla, muestran que:

- las isotermas calculadas presentan el típico comportamiento gas-líquido obtenido experimentalmente hasta valores de la presión donde se ha observado el mínimo valor de la temperatura.
- las isobaras calculadas presentan el comportamiento que debiera ser encontrado experimentalmente ya que el lugar geométrico de los puntos críticos de la mezcla muestra valores crecientes de la presión a medida que la temperatura disminuye hasta alcanzar su valor mínimo.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado parcialmente por la Agencia de Promoción Científica y Tecnológica PICT 03-04517.

Referencias

- 1- Rowlinson, J.S. and Swinton, F.L., *Liquid and Liquid Mixtures*, 3rd ed. Butterwords, London (1982).
- 2- Van Konynenburg, P.H. and Scott, R.L., *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A*, 298 (1980).
- 3- Scalise, O.H., *J. Chem. Phys.* **96**, 6958 (1992).
- 4- Scalise, O.H., Rodríguez, A.E. and Vericat, F. *Chem. Phys. Lett.* **100**, 378 (1983).
- 5- Franck, E.U., *J. Chem. Thermodyn.* **19**, 225, (1987).
- 6- Seward, T.M. and Franck, E.U., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **85**, 2 (1981).
- 7- Tsiklis, D.S. and Prokhorov, V.M., *Russ. J. of Phys. Chem.* **40**, 1257 (1966).
- 8- Lentz, H. and Franck, E.U., *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **73**, 28, (1969).
- 9- Wu, G. Heilig, M., Lentz, H. and Franck, E.U., *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **94**, 24, (1990).
- 10- Meinyk, T.W. and Smith, W.R., *Chem. Phys. Lett.* **28**, 213, (1974)
- 11- Barker, J.A. *Proc. R. Soc. London Ser. A* **219**, 367 (1953).
- 12- Gray, C.G. and Gubbins, K.E., *Theory of Molecular Fluids*, Vol. 1, Oxford Univ. Press (1984)
- 13- Carnahan, N.F. and Starling, K.E., *J. Chem. Phys.* **51**, 635, (1969)