

SOLUBILIDAD Y DIFUSIVIDAD DE ARGÓN EN SOLUCIONES ACUOSAS DE YODURO DE TETRABUTIL AMONIO

SOLUBILITY AND DIFFUSIVITY OF ARGON IN AQUEOUS SOLUTIONS OF TETRABUTYL AMMONIUM IODIDE

Luis H. Blanco* y Fabián Darío Pamplona*

Recibido: 17/03/06 – Aceptado: 2/06/06

RESUMEN

En el presente trabajo se midió la solubilidad y la difusividad de argón en agua y en soluciones acuosas de yoduro de tetrabutil amonio, a concentraciones de 0,02 m y 0,04 m, y a temperaturas de 288,15 K y 298,15 K. Se describe el diseño, la construcción y la calibración de un equipo para contacto gas-líquido, el cual cuenta con la instrumentación necesaria para el control de la temperatura y la medida de la presión. El equipo construido permite evaluar la solubilidad y la difusividad a través del método de descenso de presión en celdas de diafragma. Las propiedades medidas permitieron comprobar el carácter hidrofóbico del catión $[\text{Bu}]_4\text{N}^+$.

Palabras clave: solubilidad, difusividad, yoduro de tetrabutil amonio, constante de Setchenov.

ABSTRACT

In this work the solubility and the diffusivity of argon in water and in aqueous solutions of tetrabutyl ammonium iodide, at

concentrations in the range 0.02 m to 0.04 m, were measured. Measurements were made at two temperatures: 288.15 K and 298.15 K. The design, construction and the calibration of a gas-liquid contact equipment is described. It uses auxiliary equipment for the measurement of pressure and the control of temperature. This apparatus allows the measurement of diffusivity and of solubility in diaphragm cells by the pressure decline method. The measured values of the properties confirm the hydrophobic character of the $[\text{Bu}]_4\text{N}^+$ cation.

Key words: Solubility, diffusivity, tetrabutyl ammonium iodide, Setchenov's constant.

INTRODUCCIÓN

Es bien conocido que las sales de amonio cuaternario poseen propiedades que afectan la estructura e interactúan con el agua, lo que permite clasificarlas como formadoras o como disruptores de estructura. La evaluación de propiedades de transporte

* Departamento de Química, Facultad de Ciencia, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. Correo electrónico: lhblancoc@unal.edu.co

en este trabajo informa sobre la manera como a nivel molecular se difunde un soluto gaseoso en soluciones acuosas de yoduro de tetrabutil amonio, en donde la estructura juega un papel importante. Para los procesos de difusión en soluciones acuosas, la información de solubilidades y coeficientes de difusión permite cualificar el carácter hidrofóbico o hidrofílico de los componentes en solución (1-4).

En el presente trabajo se describe el equipo construido, sus características de diseño, la calibración y la metodología para la evaluación de la difusividad y la solubilidad de argón en agua y en soluciones acuosas de yoduro de tetrabutil amonio a 288,15 K y 298,15 K.

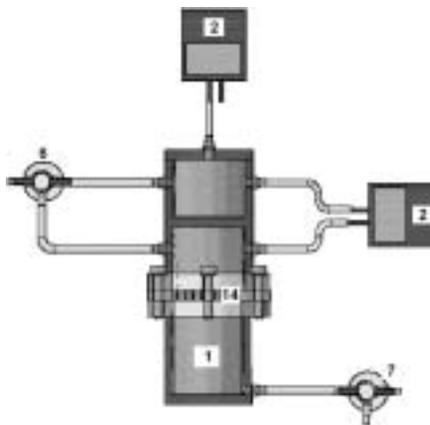
MATERIALES Y EQUIPOS

Las soluciones se prepararon con agua destilada y desionizada, el gas es argón con un 99,999% de pureza suministrado por la empresa Oxígenos de Colombia, y yoduro de tetrabutil amonio (Bu_4NI) marca Sigma, con una pureza superior a 99%.

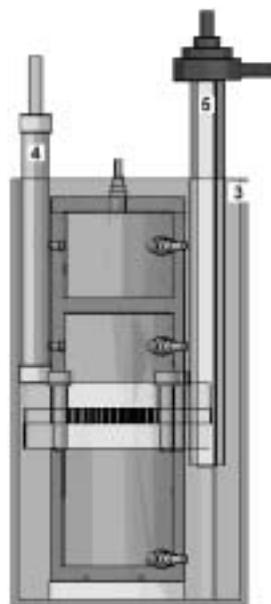
El equipo utilizado para el desarrollo experimental se fundamentó en los trabajos realizados en los laboratorios de Hildebrand (5, 6) y Versteeg (7). Durante el desarrollo del presente trabajo se construyó el equipo de difusión, el cual tiene un sistema de control de temperatura (8) e instrumentos para medir la presión. En la Figura 1 se muestra un esquema detallado del equipo, y se explica a continuación.

La cámara de difusión (1) fue construida en plexiglás (polímero transparente), y tiene 6,50 cm de diámetro, 19,28 cm altura, 0,70 cm de calibre. La placa perforada (14) tiene 8,50 cm de diámetro y 9,5

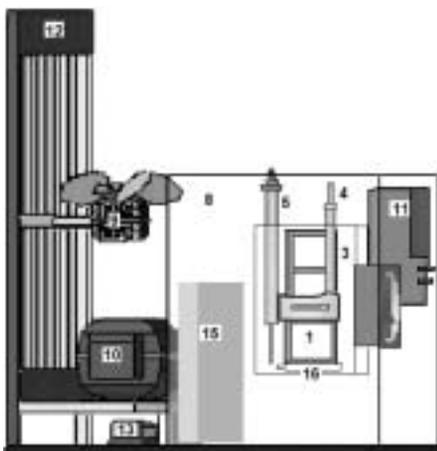
Figura 1. Equipo de difusión.



a) Cámara de difusión: la cámara de difusión está dividida en tres secciones, dos superiores para el almacenamiento de gas y una inferior que contiene el líquido, a su vez se presenta la forma en que se distribuyen los sensores de presión y las vías de alimentación tanto de líquido como de gas.



b) Cámara de control de temperatura interior: la cámara de control de temperatura interior contiene la cámara de difusión (1) al igual que los elementos de medición y control de temperatura, termómetro de contacto (3) y la resistencia eléctrica (4).



c) Distribución de componentes equipo de difusión. 1. Cámara de difusión; 2. Sensor de presión; 3. Cámara control de temperatura interior; 4. Resistencia eléctrica; 5. Termómetro de contacto; 6. Llave para control de flujo de gas; 7. Llave para control de flujo de líquido; 8. Cámara de control de temperatura exterior; 9. Ventilador; 10. Compresor; 11. Circuitos eléctricos; 12. Soporte; 13. Bomba de aire; 14. Placa perforada; 15. Condensador; 16. Placa de agitación.

cm de espesor. La cámara para el contacto líquido-gas está dividida en tres secciones: la sección inferior tiene $282,50 \text{ cm}^3$ de volumen, la cual contendrá la fase líquida; la parte superior se encuentra dividida en dos secciones, una contiene el gas para difusión cuyo volumen es $187,5 \text{ cm}^3$; y la otra actúa como cámara referencia con un volumen de gas de $170,5 \text{ cm}^3$. Los sensores de presión (2) miden con una precisión de $\pm 0,13 \text{ kPa}$; el control de temperatura (11) opera entre $273,15 \text{ K}$ y $373,15 \text{ K}$ a través de un sistema de relevo y termocontacto con una precisión de $\pm 0,04 \text{ K}$ y tiene como elemento final de control una resistencia eléctrica (4) de 70 vatios, el agitador magnético (16) funciona por flujo de agua el cual provee agitación al líquido dentro de la cámara. La Figura 1 muestra los componentes y la distribución del equipo utilizado.

METODOLOGÍA

Para el desarrollo experimental se utilizó argón-agua y argón-solución (solución acuosa de yoduro de tetrabutil amonio). Se realizaron tres mediciones por cada concentración (0,0; 0,02 m; 0,04 m), a dos temperaturas ($288,15 \text{ K}$ y $298,15 \text{ K}$). Las soluciones se prepararon por pesada en una balanza analítica de cuatro cifras decimales con una precisión de $\pm 0,0001 \text{ g}$.

Calibración de la cámara

Para la medición de solubilidad y difusividad es necesario comprobar el funcionamiento de la cámara siguiendo el procedimiento propuesto por Versteeg (7), utilizando sistemas de solubilidad y difusividad conocidos, para lo cual se evaluó la solubilidad y la difusividad de argón en agua pura a temperatura constante, y los resultados se compararon con datos obtenidos de literatura (Tablas 1 y 2). Los datos encontrados de presión y tiempo son reemplazados en las ecuaciones 1 y 9, en donde al realizar el despeje de la constante f (factor de calibración) se encuentra que tiene un valor de $0,000094 \text{ cm}$ con una incertidumbre de $\pm 0,000015$.

Solubilidad

Para la medición de la solubilidad en el sistema descrito, la placa que divide la fase líquida de la gaseosa fue reemplazada por un aro circular que permite el libre contacto entre las dos fases. Siguiendo el procedimiento realizado en la sección Calibración de la cámara se mide la caída de presión en el sistema, una vez se ha llegado al equilibrio líquido-vapor indicado por valores constantes en la presión en un

Tabla 1. Solubilidad (mol/mol) de argón en agua pura a 288,15 y 298,15 K

Autor	288,15 K	298,15 K
Lannung	—	0,0252
Euken	0,0298	—
Friedman	0,0307	0,02499
Morrison	0,0295	0,0246
Koenig	0,0287	—
Douglas	0,0321	0,0251
Ben-Naim	0,0302	0,025
Klots	0,0302	0,0252
Holland	—	0,0253
Este trabajo	0,0283	0,0249
Datos de la literatura recopilados por Sehidell (17)		

Tabla 2. Difusividad (10^5 cm²/s) de argón en agua pura a 288,15 y 298,15 K

Referencia	288,15 K	298,15 K
Wise*	2,00	2,53
Ec. Einstein**	1,10	1,40
Ec. Diaz**	1,90	2,20
Ec. Wilke-Chang**	1,71	2,25
Ec. Scheibel**	1,96	2,60
Himmelblau**	----	1,46
Este trabajo	2,00	2,60
Datos de literatura según *Sehidell (17) y **Himmelblau (1)		

rango de 0,0 a 101,325 kPa. La solubilidad puede ser calculada por la siguiente ecuación de acuerdo con la Ley de Henry

$$m_s = \frac{(P_0 - P(t)) V_G}{P(t) V_L} \quad [1]$$

Donde m_s : es la solubilidad, P_0 y $P(t)$: presión inicial y de equilibrio, V_G y V_L : volumen del gas y del líquido respectivamente.

Difusividad (11)

El coeficiente de difusión de argón en líquidos se determina usando una placa perforada que separa la fase líquida de la fase gaseosa la cual posee 424 perforaciones de 1 mm de diámetro, y tiene un área equivalente a la décima parte de la placa completa que posee un diámetro de 6,5 cm y 1,0 cm de espesor. La evaluación de la difusividad se realiza siguiendo el mismo procedimiento que se utilizó para la medición de la solubilidad. Utilizando los balances de masa para el sistema líquido-gas se tiene el coeficiente de difusión en función de volúmenes, presión y el factor de calibración f .

Balance global

$$V_G \frac{P_0}{RT} + V_L C_{L,0} = V_G \frac{P(t)}{RT} + V_L C_L(t) \quad [2]$$

Donde $C_{L,0}$: concentración de gas en el líquido a $t=0$, $C_L(t)$: concentración de gas en el líquido a $t=t$.

Balance de gas

$$\frac{V_G}{RT} \frac{dP}{dt} = -K_L A \left(m_s \frac{P(t)}{RT} - C_L(t) \right) \quad [3]$$

Donde A : área [m²], R : constante universal de los gases, T : temperatura [K], K_L : constante de transferencia de masa.

Teniendo en cuenta las condiciones iniciales $T=0$; $P=P_0$; $C_L=C_{L,0}=0$. Despejamos $C(t)$ de la ecuación 2:

$$C_L(t) = V_G \frac{P_0}{V_L RT} + \frac{V_L}{V_L} C_{L,0} - V_G \frac{P(t)}{V_L RT} \quad [4]$$

Reemplazando en la ecuación 3, reorganizando y evaluando las condiciones iniciales $C_{L,0}=0$,

$$\frac{V_G}{RT} \frac{dP}{dt} = -K_L A \left(\left(m_s + \frac{V_G}{V_L} \right) \frac{P(t)}{RT} - V_G \frac{P_0}{V_L RT} \right) \quad [5]$$

Despejando la diferencial y haciendo

$$A = \frac{K_L A V_G P_0}{V_L V_G}; B = \frac{K_L A}{V_G V_L} (m_s V_L + V_G) \quad [6]$$

$$\frac{dP}{dt} - \left(\frac{K_L A V_G P_0}{V_L V_G} - P(t) \left(\frac{K_L A}{V_G V_L} (m_s V_L + V_G) \right) \right)$$

Reemplazando y separando variables,

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{A - PB} = \int_0^t dt \quad [7]$$

Haciendo un nuevo reemplazo de variables,

$$u = A - PB$$

$$du = -BdP$$

$$\text{La integral queda } \int \frac{du}{u} = -B \int_0^t dt$$

Integrando y reemplazando en función de las variables anteriores queda

$$\ln(A - P(t)B) \Big|_{P_0}^{P(t)} = -Bt \quad [8]$$

Organizando la expresión

$$\ln \left(\frac{\left(V_G - \frac{P(t)}{P_0} (m_s V_L + V_G) \right)}{-V_L m_s} \right) =$$

$$-K_L A \left(\frac{m_s}{V_G} + \frac{1}{V_L} \right) t \quad [9]$$

De donde despejamos y encontramos que:

$$K_L A = Df$$

Donde D: Difusividad [cm^2/s], f: Factor de calibración.

El factor f asocia las variables de la placa a través de la cual se realiza la difusión como lo son espesor de película líquida sobre la placa, porosidad, área de transferencia y espesor de la placa.

RESULTADOS

Solubilidad de argón en soluciones acuosas de yoduro de tetrabutilamonio

La desviación de la solubilidad por adición de una sal a un solvente se conoce como desplazamiento salino (12, 13) en donde normalmente las características iónicas de las sales hacen que se formen complejos a partir de las fuerzas de hidratación, dejando menos agua libre disponible para disolver el gas. La influencia del desplazamiento salino de un ión aumenta con valores crecientes de la carga iónica y decreciente del radio iónico (7).

La incertidumbre en la medida de la concentración y solubilidad se encuentra en la cuarta cifra decimal. Los resultados encontrados evidencian el efecto positivo de la sal (*salting-in*), en donde la solubilidad del gas en las soluciones aumenta con la concentración de la sal debido a la reestructuración del solvente. Los desplazamientos salinos se suelen describir mediante una ecuación empírica propuesta

Tabla 3. Solubilidad de argón en solución de yoduro de tetrabutyl amonio

Concentración [m]	Temperatura [K]	Solubilidad [mol.mol ⁻¹]
0,0000	288,15	0,0283
	298,15	0,0249

0,0200	288,15	0,0286
	298,15	0,0255

0,0400	288,15	0,0294
	298,15	0,0263

por Setchenov (14), en la que considera un sistema de tres fases formado por una fase gas y dos fases acuosas; una de las fases acuosas no contiene sales, la otra fase acuosa contiene una sal con molalidad m_{Mx} , en donde además se supone que la temperatura es lo suficientemente baja como para considerar el agua no volátil. La diferencia entre la variación de la energía libre de Gibbs estándar de disolución de un soluto en un disolvente con sal y la de una disolución sin sal se expresa por una serie de potencias, es decir:

$$\mu_i^{\circ} - \mu_i^{\circ} = RT \ln(K_{Mx} m_{Mx}) + \text{términos superiores} \quad [10]$$

Donde k_{Mx} es una constante característica de la sal.

Tabla 4. Constantes de Setchenov a 288,15 K y 298,15 K

Concentración [m]	Constante de Setchenov a 288,15 K	Constante de Setchenov a 298,15 K
0,0200	-0,256	-0,474
0,0400	-0,411	-0,580

Como primera aproximación se considera únicamente el primer término de la serie. Para concentraciones bajas de sal la ecuación de Setchenov es:

$$\ln \frac{m_{ig}^{\circ}}{m_{il}^{\circ}} = k_{Mx} m_{Mx} \quad [11]$$

Donde m_{ig}° y m_{il}° : solubilidades (expresadas en unidades de molalidad) del gas en el agua y en la solución salina respectivamente. Para ambas temperaturas los valores de la constante de Setchenov experimental fueron negativos (Tabla 4), lo cual es característico de soluciones hidrofóbicas (14). La evaluación de la constante presenta incertidumbre en la tercera cifra decimal.

El efecto de la concentración y la temperatura en la difusividad

La mayoría de los datos y postulados teóricos para difusión en líquidos se han estudiado para temperaturas entre 288,15 K y 298,15 K, en donde la difusividad se comporta de manera lineal hasta valores un poco más altos de temperatura, como lo muestra Himmelblau (10).

El comportamiento del sistema de estudio con respecto a la temperatura sigue esta misma tendencia y, acorde con la teoría, los valores del coeficiente de difusión dependen de las propiedades de los

Tabla 5. Difusividad de argón en solución de yoduro de tetrabutil amonio

Concentración [m]	Temperatura [K]	Difusividad [cm ² /s]
0,000	288,15	2,00E-05
	298,15	2,60E-05
0,0200	288,15	2,90E-05
	298,15	3,33E-05
0,0400	288,15	3,10E-05
	298,15	3,62E-05

componentes, como son peso molecular, diámetros moleculares, densidad de la solución, viscosidad y aun las energías de activación.

CONCLUSIONES

Se midió la solubilidad y la difusividad para el sistema argón-agua y argón-solución (solución acuosa de yoduro de tetrabutil amonio); se encontró que la sal utilizada modifica el solvente, incrementando el valor de la solubilidad y la difusividad de argón en esta solución acuosa con el aumento de su concentración. Los valores de solubilidad y difusividad se muestran en las Tablas 3 y 5 respectivamente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Joosten, G. E. H.; Danckwerts, P. (1972). Solubility and Diffusivity of Nitrous Oxide in Equimolar Potassium Carbonate-Potassium Bicarbonate Solutions at 25°C and 1 atm. *J. Chem. Eng. Data* **17**, 452-454.
2. Martin, J.; Otto, F.; Mather, A. (1978). Solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in a Diglycolamine Solution. *J. Chem. Eng. Data* **23**, 163.
3. Sada, E.; Kumazawa, H.; Butt, M. (1978). Solubility and Diffusivity of gases in Solutions of Amines. *J. Chem. Eng. Data* **23**, 161-162.
4. Ko, J.; Tsai, T.; Lin, Ch.; Lin, Ch.; Li, M. (2001). Diffusivity of Nitrous Oxide in Aqueous Alkanolamine Solutions. *J. Chem. Eng. Data* **46**, 160-165.
5. Ross, M.; Hildebrand, J. (1964). Diffusion of Hydrogen, Deuterium, Nitrogen, Argon, Methane, and Carbon Tetrafluoride in Carbon tetrachloride. *J. Chem. Phys. Data* **40**, 2397-2399.
6. Hildebrand, J.; Alder, B.; Haycock, E. (1953). The Diffusion of Iodine in Carbon Tetrachloride under Pressure. *J. Chem. Phys. Data* **21**, 1601-1604.
7. Senthil Kumar, P.; Hogendoorn, J.; Feron, P.; Versteeg, G. (2001). Density, Viscosity, Solubility, and Diffusivity of N₂O in Aqueous Amino Acid Salt Solutions. *J. Chem. Eng. Data* **46**, 1357-1361.
8. Shoemaker, D. P.; Garland, C. W. (1968). *Experimentos de fisicoquímica*. Ed. Hispano Americana, México.
9. Sehidell, A. (1940). Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds. Vol. 1, D. Van Nostrand's Company, Washington, D.C.

10. Himmelblau, D. M. (1964). *Diffusion of Dissolved Gases in Liquids*. The University of Texas, Austin, 527-549.
11. Kirkwood, J. (1946). The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes. *J. Chem. Phys. Data* **14**, 180-201.
12. Franks F. E. (1978). *Water a Comprehensive Treatise*. Plenum Press, New York.
13. Eisenberg D.; Kauzmann W. (1969). *The Structure and Properties of Water*, Oxford University Press, New York.
14. Tenne, R.; Ben-Naim, A. (1976). Effect of Tetraalkylammonium Salts on the Hydrophobic Interaction. *J. Phys. Chem. Data* **80**, 1120-1122.