

MODELAREA SOLUBILITĂȚII CO₂ ÎN APĂ PURĂ ȘI SOLUȚII APOASE DE ELECTROLIȚI

CONSTANTIN MARIN

Institutul de Speologie "Emil Racoviță", Calea 13 Septembrie, Nr. 13, 50711 București, România

E-mail: constamrin@gmail.com

COSNTANTIN PĂTROESCU

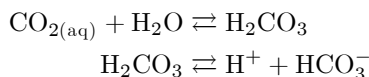
Universitatea din București, Facultatea de Chimie, Catedra de Chimie Analitică

A semiempirical model is presented which is used to calculate the effect of temperature and pressure on carbon dioxide solubility in pure water and various aqueous electrolyte systems. The model was developed by using of the modern definition of the Henry's constant and Pitzer interaction model. It takes into account chemical reactions as well as physical inteactions. Pitzer's ion-interactions parameters was evaluated by least-squares fitting to available P - T - X data for carbon dioxide in single salt aqueous solutions. The resulting model is validated by comparing calculated and measured solubilities of carbon dioxide in pure water and in NaCl solutions up to 6 m , CaCl₂ solutions up to 2.5 m and MgCl₂ solutions up to 4 m . The agreement between the calculated and measured solubilities is typically better than 10% up to 433 K and 90 kbar. The relevance of temperature and pressure corrections to the activity coefficients of gaseous components and aqueous solutes is discussed in regard to the assumed accuracy with which geochemical models are able to calculate gas and mineral solubilities in natural water systems.

Keywords: carbon dioxide, solubility, Pitzer formalism, revised HKF model

1 Introducere

În soluții apoase concentrațiile totale de CO₂ pot fi afectate de ionizări și hidratări, conform unor echilibre de tipul



La temperatură și presiune normală aceste echilibre sunt ușor deplasate spre stânga, creșterea temperaturii favorizând o deplasare mai pronunțată în această direcție, în timp ce creșterea de presiune are efect opus.

Barta și Bradley¹ demonstrează că sub 65°C și 200 bari efectele temperaturii și presiunii asupra ionizării CO₂ sunt minore. Rezultă că limita de presiune până la care este posibilă modelarea solubilității dioxidului de carbon, fără a se ține seama de procesul de ionizarea a sa este de 200 bari.

Pentru determinarea solubilității gazelor, atât în apă pură, cât și în soluții de electroliți, este necesară cunoașterea proprietăților termodinamice care descriu sistemul respectiv, precum și a dependenței acestora de parametrii de stare. Astfel, trebuie cunoscută presiunea de vapori și volumul molal standard a H₂O, volumul molal parțial standard a CO₂, coeficienții de fugacitate și activitate, activitatea H₂O².

2 Extragerea parametrilor Pitzer

Modelul propus pentru estimarea solubilității CO₂ în soluții de electroliți presupune cunoașterea parametrilor de interacție ion-specifici necesari calculării coeficienților de activitate. În acest scop este propusă o metodologie de extragere a lor din determinări experimentale de solubilitate în sisteme ternare cu CO₂ dizolvat.

Pentru extragerea parametrilor Pitzer în cazul sistemelor CO₂ – *electrolit* – H₂O, în care electrolitul este NaCl, CaCl₂ și MgCl₂, au fost utilizate determinările de solubilitate raportate de Yasunishi și Yoshida³, care determinat solubilitatea CO₂ în soluțiile apoase a 16 electroliți, cu diverse concentrați, la 15, 25 și 35°C și presiune atmosferică (1.01325 bari), precum și Malinin și Saveleyeva⁴ care determinate experimental solubilitatea CO₂ în soluții de NaCl și CaCl₂, la 25, 50 și 75°C și presiunea de 47.95 bari.

Principiul procedurii de extragere a parametrilor Pitzer propuse constă în determinarea valorii coeficienților de activitate a gazelor în apă pură, γ_N° , și în soluția electrolitului, γ_N . Pentru o mai bună corelare internă a datelor a fost preferată utilizarea valorilor parametrului λ_{NN} din literatură și calcularea valorilor $\ln \gamma_N^\circ$ cu ajutorul ec. (1).

$$\ln \gamma_N^\circ = 2m_N \lambda_{NN}, \quad (1)$$

Tabel 1. Parametrii de regresie pentru ec. (3) și (4)

	Ec. (3)	Ec. (4)
p1	-0.07628859	11.001064
p2	0.10827712	0.22434206
p3	310.65	-4.5064038·10 ⁻⁶
p4	-29.369976	-1.4449601
p5		-1.1039468·10 ¹²⁷
Eroarea standard de ajustare	1·10 ⁻¹⁵	1.3554·10 ⁻⁶

Determinarea parametrilor $B_{N,MX}^{(0)}$ și $\Gamma_{N,MX,MX}$ a fost realizată pe baza ec. (2) prin regresie multiplă, după prealabila calculare a $\ln \gamma_N$.

$$\ln \gamma_N - \ln \gamma_N^\circ = 2m_{MX} B_{N,MX}^{(0)} + \Gamma_{N,MX,MX}. \quad (2)$$

Dependența de temperatură a parametrului λ_{CO_2,CO_2} a fost dedusă prin ajustarea valorilor raportate de Corti *et al.*⁵, aplicându-se metoda celor mai mici pătrate. Pentru a reduce erorile s-a procedat la ajustarea pe două domenii de temperatură, rezultând două ecuații de regresie distincte. Astfel, pentru intervalul 0–25°C a fost găsită potrivită relația

$$\lambda_{CO_2,CO_2} = p_1 + \frac{p_2}{1 + \exp[-(T - p_3)/p_4]}, \quad (3)$$

iar pentru domeniul 25–200°C

$$\lambda_{CO_2,CO_2} = p_1 + p_2 T + p_3 T^2 \cdot \ln T + \frac{p_4 T}{\ln T} + p_5 \cdot e^{-T}, \quad (4)$$

unde $p_1 \dots p_5$ reprezintă parametrii de regresie listați în Tabelul 1.

Pentru determinarea coeficienților de activitate a gazelor în soluții de electroliți este necesară rezolvarea următorului set de ecuații:

$$y_w P \chi_w = P_w^\circ \chi_w^\circ \exp \left[\frac{V_w (P - P_w^\circ)}{RT} \right] a_w \quad (5)$$

$$y_N P \chi_N = H_N^m \chi_N^m \exp \left[\frac{\bar{V}_N (P - P_w^\circ)}{RT} \right] a_N \quad (6)$$

$$y_w + y_N = 1 \quad (7)$$

și

$$\gamma_N = \frac{a_N}{m_N}. \quad (8)$$

A fost aplicată în acest scop o procedură iterativă de calcul, care cuprinde următoarele etape:

1. precizarea datelor de intrare, T , P , m_{MX} și m_n ;

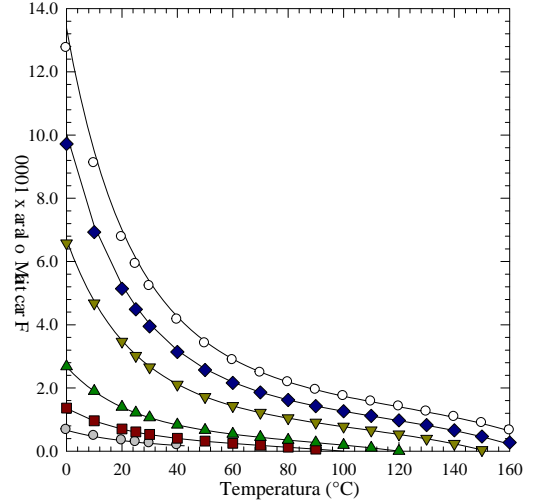


Fig. 1. Solubilitatea dioxidului de carbon în apă, funcție de temperatură, la diverse presiuni totale. Curbele continue sunt generate prin utilizarea modelului descris în text. Simbolurile reprezintă valori de solubilitate calculate de Carroll *et al.*: (●) 0.5 bari; (■) 1.01325 bari; (▲) 2 bari; (▼) 5 bari; (◆) 7.5 bari; (○) 10 bari.

- calcularea presiunii de vapori a H_2O , P_w° , din ecuația de stare Helgeson, Kirkham, Flowers⁶, a volumului molal standard al H_2O , V_w° , iar ρ° cu expresie analitic deduse din ecuația de stare HGK⁷ precum și a volumelor molale parțiale standard, \bar{V}_N° , din ecuația de stare HKF;
- calcularea coeficientului osmotic, ϕ , prin intermediul formalismului Pitzer și determinarea activității apei, a_w ;
- rezolvarea sistemului de ecuații (5–7) pentru determinarea compoziției fazei gazoase reprezentate de fracțiile molare ale apei, y_w , respectiv gazului, y_N , precum și aflarea valorii activității gazului în soluție, a_N , considerând coeficienții de fugacitate ca fiind unitari,
- calcularea coeficienților de fugacitate, χ_w și χ_N , din ecuația de stare Redlich-Kwong;
- introducerea valorilor χ_w și χ_N în sistemul de ecuații (5–7) și repetarea etapelor (4)→(5) până la obținerea unei valori constante pentru a_N ,
- calcularea coeficientului de activitate γ_N cu ec. (8).

Tabel 2. Parametrii Pitzer pentru sisteme Gaz-Electrolit-H₂O determinați la diverse temperaturi

t (°C)	B _{N,MX} ⁽⁰⁾	Γ _{N,MX,MX}	σ	Număr Observații	Sursa datelor experimentale
CO ₂ -NaCl-H ₂ O					
15	0.130±0.007	-0.0029±0.0008	0.015	8	3
25	0.132±0.006	-0.0034±0.0007	0.021	13	3, 4
35	0.110±0.001	-0.0017±0.0001	0.003	10	3
50	0.128±0.001	-0.0059±0.0003	0.002	5	4
75	0.110±0.004	-0.0033±0.0006	0.008	7	4
CO ₂ -CaCl ₂ -H ₂ O					
25	0.315±0.056	-0.0182±0.0080	0.143	16	3, 4
35	0.183±0.016	0.0004±0.0040	0.010	5	3
50	0.293±0.005	-0.0105±0.0011	0.003	5	4
75	0.274±0.011	-0.0083±0.0017	0.017	6	4
CO ₂ -MgCl ₂ -H ₂ O					
15	0.168±0.027	0.0078±0.0042	0.042	9	3
25	0.200±0.007	-0.0002±0.0011	0.013	10	3
35	0.206±0.007	-0.0033±0.0011	0.013	10	3

Rezultatele finale ale procedurii de extragere a parametrilor Pitzer descrise sunt redată în Tabelul 2, împreună cu deviația standard (σ) pentru regresia multiplă. Valorile parametrilor astfel obținuți au fost ajustate pe domeniile de temperatură corespunzătoare, expresiile analitice deduse, precum și coeficienții de regresie aferenți, fiind redată în cele ce urmează.

3 Modul de estimare a solubilității CO₂

Calcularea solubilității dioxidului de carbon în apă pură a fost realizată pe baza rezolvării sistemului de ecuații care descriu, pe de o parte, echilibrul fazelor, iar pe de altă parte balanța maselor, respectiv:

$$y_w P \chi_w = P_w^\circ \exp \left[\frac{V_w (P - P_w^\circ)}{RT} \right] \kappa_w x_w, \quad (9)$$

$$y_N P \chi_N = H_N^x \exp \left[\frac{\bar{V}_N^\circ (P - P_w^\circ)}{RT} \right] \kappa_N x_N, \quad (10)$$

$$x_w + x_N = 1, \quad (11)$$

$$y_w + y_N = 1. \quad (12)$$

Aceasta presupune cunoașterea valorilor constantelor Henry, H_N^x , Margules, \bar{A} , precum și parcurgerea următoarelor succesiuni de etape de calcul:

1. precizarea datelor de intrare, T , P ;

2. calcularea presiunii de vapori a H₂O, P_w° , a volumului molal standard al H₂O, V_w° , și a volumelor molale parțiale standard, \bar{V}_N° , prin procedeele descrise anterior;
3. determinarea compoziției fazelor, respectiv a fracțiilor molare y_w , y_N , x_w și x_N , prin rezolvarea sistemului de ecuații (9–12), considerând $\chi_w = \chi_N = 1$ și $\kappa_w = \kappa_N = 1$;
4. calcularea coeficienților de fugacitate, χ_w și χ_N , din ecuația de stare Redlich-Kwong;
5. calcularea κ_w și κ_N ;
6. substituirea valorilor χ_w , χ_N , κ_w și κ_N în sistemul de ecuații (9–12) și repetarea etapelor (3)→(5) până la obținerea compoziției constante;
7. determinarea solubilității pentru condițiile, date din relația

$$m_N^\circ = \frac{1000 \cdot x_N}{M_w \cdot x_w}. \quad (13)$$

Pentru estimarea solubilității gazelor în soluții de electroliți se are în vedere sistemul de ecuații (5–7). Etapele de calcul sunt:

1. precizarea datelor de intrare, T , P , m_{MX} ;
2. calcularea P_w° , V_w° și a \bar{V}_N° ;

3. calcularea coeficientului osmotic, ϕ , și determinarea activității apei, a_w , considerând în pasul inițial $m_N = 0$;
4. determinarea compoziției fazei gazoase și a a_N prin rezolvarea sistemului de ecuații (5–7), considerând inițial $\chi_w = \chi_N = 1$;
5. calcularea coeficienților de fugacitate, χ_w și χ_N ;
6. substituirea valorilor χ_w și χ_N în sistemul de ecuații (5–7) și repetarea etapelor (4)→(5) până la obținerea unei valori constante pentru a_N ;
7. calcularea γ_N cu ajutorul relației

$$\ln \gamma_N = 2m_N \lambda_{NN} + 2m_{MX} B_{N,MX}^{(0)} + 3m_{MX}^2 \Gamma_{N,MX,MX}, \quad (14)$$

la primul pas al iterației considerând $m_N = a_N$;

8. calcularea solubilității gazului din relația
$$m_N = \frac{a_N}{\gamma_N}; \quad (15)$$
9. introducerea valorii m_N în expresiile ce definesc etapele (3) și (7) și reluarea ciclului de calcul (3)→(8);
10. iterația se oprește atunci când se atinge o diferență mai mică 10^{-6} între două valori succesive pentru m_N .

Modul de determinare a parametrului Margules, precum și a dependenței valorilor sale de temperatură și presiune este redat de Marin².

4 Testarea și aplicarea modelului propus

4.1 Sistemul CO_2-H_2O

Există o literatură foarte bogată privind determinarea experimentală a CO_2 în apă, realizate mai ales la temperaturi sub $50^\circ C$, în schimb în relativ puține studii constanta Henry este determinată corespunzător. Problema definirii constantei Henry este complicată și de neobișnuit de marea diversitate de unități folosite pentru redarea datelor de solubilitate.

Prin baza largă de date experimentale utilizate și prin acuratețea prelucrării lor se poate considera că dependența de temperatură a constantei Henry determinată de Carroll *et al.*⁸ este cea mai bine realizată, ea fiind adoptată și pentru modelările din această lucrare.

O serie de valori de solubilitate calculate de noi prin procedura descrisă anterior sunt prezentate în Tabelul 3,

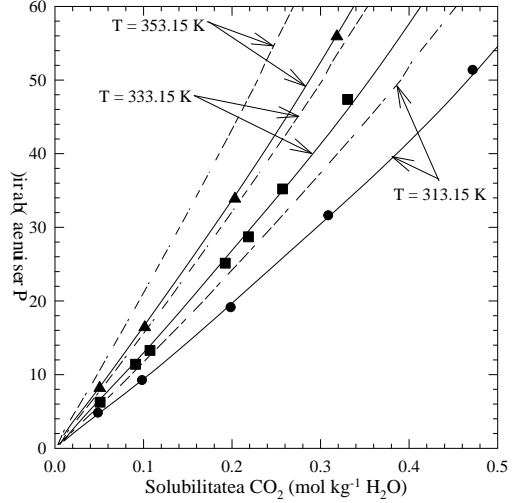


Fig. 2. Solubilitatea CO_2 în soluții apoase de $NaCl$, funcție de presiunea totală. Curbele reprezintă valori calculate cu modelul Pitzer prezentat în text: (—) $m_{NaCl} = 4 \text{ mol kg}^{-1} H_2O$, (---) $m_{NaCl} = 6 \text{ mol kg}^{-1} H_2O$. Simbolurile reprezintă valorile determinărilor experimentale pentru soluția $NaCl$ 4 m , raportate de Maurer *et al.*: (●) 313.15 K ; (■) 333.15 K ; (▲) 353.15 K .

iar în Fig. 1 acest model este folosit la trasarea curbelor de solubilitate. Din ambele prezentări se remarcă excelenta concordanță a valorilor calculate cu datele experimentale.

4.2 Sistemul $CO_2-NaCl-H_2O$

Dependența de temperatură a parametrilor Pitzer determinați pentru acest sistem și listați în Tabelul 2 este redată de ecuațiile de regresie

$$B_{CO_2,NaCl}^{(0)} = -0.19127821 + 1.0524172 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 2.3099035 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 \quad (16)$$

și

$$\Gamma_{CO_2,NaCl,NaCl} = (-6628.5281 + 0.18638151 \cdot T^2 - 0.00038541167 \cdot T^3)^{-1}. \quad (17)$$

Pentru subsistemul $NaCl-H_2O$ valorile parametrilor de interacție au fost preluate după Pitzer *et al.*¹⁰.

Din Fig. 2 se remarcă faptul că modelul conduce la estimări corecte pe intervalul de temperaturi de 288–353 K , presiuni de până la 60 *bari* și concentrații ale soluțiilor de $NaCl$ de maximum 6 m .

Tabel 3. Valori ale solubilității CO₂ în H₂O selectate din diverse surse

Temp. [§]	P.*	mCO ₂ [†]		Temp. [§]	P.*	mCO ₂ [†]	
		Acest studiu	(a)			Acest Studiu	(a)
0	1.013	0.0751	0.076	60	1.013	0.0136	0.014
0	2	0.1491	0.149	60	2	0.0301	0.030
10	1.013	0.0529	0.053	60	5	0.0797	0.080
10	2	0.1048	0.106	60	10	0.1589	0.160
10	5	0.2617	0.261	70	1.013	0.0102	0.010
10	7.5	0.3904	0.387	70	2	0.0245	0.025
10	10	0.5195	0.510	70	5	0.0676	0.068
20	1.013	0.0388	0.039	70	7.5	0.1035	0.103
20	2	0.0773	0.078	70	10	0.1392	0.138
20	5	0.1939	0.193	75	47.95	0.5538	0.544 ^b
20	7.5	0.2909	0.287	80	1.013	0.0070	0.007
20	10	0.3870	0.378	80	2	0.0197	0.020
25	1.013	0.0336	0.034	80	5	0.0584	0.058
25	2	0.0674	0.068	80	7.5	0.0900	0.090
25	5	0.1694	0.168 ^v	80	10	0.1217	0.121
25	7.5	0.2543	0.250	90	1.013	0.0037	0.004
25	10	0.3238	0.331	90	2	0.0153	0.015
25	47.95	1.1775	1.201 ^b	90	5	0.0505	0.050
30	1.013	0.0293	0.029	90	7.5	0.0799	0.079
30	2	0.0590	0.059	90	10	0.1080	0.108
30	5	0.1489	0.148	100	2	0.0107	0.011
30	7.5	0.2236	0.220	100	5	0.0434	0.043
30	10	0.2865	0.291	100	7.5	0.0706	0.070
40	1.013	0.0226	0.023	100	10	0.0968	0.097
40	2	0.0462	0.046	110	2	0.0058	0.006
40	5	0.1177	0.117	110	5	0.0366	0.037
40	7.5	0.1771	0.175	110	7.5	0.0622	0.062
40	10	0.2292	0.232	110	10	0.0878	0.087
50	1.013	0.0176	0.018	120	2	0.0002	0.000
50	2	0.0370	0.037	120	5	0.0296	0.030
50	5	0.0957	0.096	120	7.5	0.0542	0.054
50	7.5	0.1455	0.143	120	10	0.0786	0.078
50	10	0.1885	0.190	130	5	0.0220	0.022
50.01	12.47	0.2294	0.230 ^c	130	7.5	0.0458	0.046
50.02	10.59	0.1960	0.196 ^c	130	10	0.0696	0.070
50.02	14.32	0.2616	0.259 ^c	140	5	0.0130	0.013
50.02	16.60	0.3007	0.299 ^c	140	7.5	0.0365	0.037
50.02	18.09	0.3259	0.323 ^c	140	10	0.0599	0.060
50.02	34.80	0.5804	0.581 ^c	150	5	0.0022	0.002
50	47.95	0.7626	0.747 ^b	150	7.5	0.0256	0.026
50.03	57.98	0.8701	0.871 ^c	150	10	0.0489	0.049

Unități: § – grade Celsius, * – bari, † – mol kg⁻¹H₂O. Sursa datelor: **a** – valori calculate de Carroll și Mather⁸, cu excepția datelor specificate; **b** – determinări experimentale raportate de Malinin și Savelyeva⁴; **c** – determinări experimentale raportate de Rumpf *et al.*⁹.

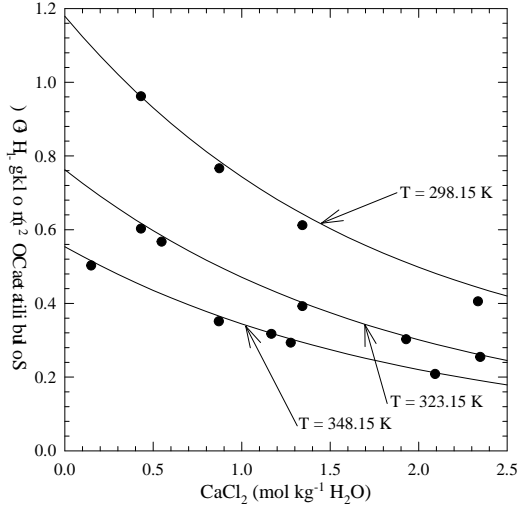


Fig. 3. Solubilitatea CO_2 în soluții apoase de $CaCl_2$ la 47.95 bari și diverse temperaturi. Curbele sunt generate cu modelul Pitzer descris în text. Simbolurile reprezintă rezultate ale determinărilor experimentale raportate de Malinin și Savelyeva.

4.3 Sistemul CO_2 – $CaCl_2$ – H_2O

Clorura de calciu este un component important al apelor naturale. Proprietățile termodinamice ale soluțiilor apoase de clorură de calciu au fost determinate de Phutela și Pitzer¹¹, Phutela *et al.*¹² la temperaturi de până la 473 K, iar Holmes *et al.*¹³ acoperă domeniul 382–474 K. O trecere în revistă critică a proprietăților soluțiilor apoase de $CaCl_2$ a fost realizată de Ananthaswamy și Atkinson,¹⁴ pe domeniul 273.15–373.15 K.

Sistemul $CaCl_2$ – H_2O a mai fost studiat de Pitzer și Oakes¹⁵, Oakes *et al.*¹⁶, Oakes *et al.*¹⁷, Oakes *et al.*¹⁸. De asemenea sistemul ternar $CaCl_2$ – $NaCl$ – H_2O a fost investigat de Kumar și Atkinson¹⁹ de la 278 la 308 K, Holmes *et al.*²⁰ pe domeniul de temperatură 383.5–474.2 K, Oakes *et al.*²¹ de la 298.15 la 308.15 K.

Măsurătorile de solubilitatea ale dioxidului de carbon în soluții apoase de clorură de calciu publicate în literatura de specialitate sunt puțin numeroase. Yasunishi și Yoshida³ raportează 16 puncte de determinare a solubilității CO_2 în soluții de $CaCl_2$ având concentrații cuprinse între 0.227 și 4.528 mol L^{-1} , între 298.15 K și 308.15 K la presiunea totală de 1.01325 bari. Malinin și Savelyeva⁴ investighează efectul $CaCl_2$ asupra solubilității CO_2 la 298.15 K, 323.15 K și 348.15 K la o presiune totală con-

stantă de 47.95 bar.

Aceste date au fost folosite și de noi pentru extragerea valorilor parametrilor Pitzer de interacție prezentați în Tabel 5.7, a căror dependență de temperatură poate fi exprimată sub forma ecuațiilor

$$B_{CO_2, CaCl_2}^{(0)} = 0.030777971 + \frac{84.621827}{T} \quad (18)$$

și

$$\Gamma_{CO_2, CaCl_2, CaCl_2} = \left(-313.5436 + \frac{22986683}{T^2} \right)^{-1}. \quad (19)$$

Pentru subsistemul $CaCl_2$ – H_2O au fost utilizați parametri de interacție determinați de Holmes *et al.*²².

4.4 Sistemul CO_2 – $MgCl_2$ – H_2O

Proprietățile termodinamice ale soluțiilor apoase de $MgCl_2$ au fost determinate de mai mulți autori. Astfel, coeficienții osmotici și de activitate au fost determinați izopiestic de Rard și Miller²³ la 298.15 K, de către Fanghänel și Grjotheim²⁴ la 373.45 K și de Holmes *et al.*¹³ pe domeniul 382.15–474.15 K. Filippov *et al.*²⁵ propune un set de parametri de interacție pentru calcularea coeficienților de activitate la 298.15 K, Valyashko *et al.*²⁶ realizează același lucru pentru intervalul 298–623 K și un domeniu larg de concentrații ale $MgCl_2$, iar Phutela *et al.*¹² până la 473 K. Comportarea sistemului $MgCl_2$ – $NaCl$ – H_2O a fost investigată la 298.15 K de Rard și Miller²⁷, iar la 278, 288, 298, 308 și 318 K de Tishchenko²⁸.

Singurele măsurători de solubilitate ale CO_2 în soluții apoase de $MgCl_2$ aparțin lui Yasunishi și Yoshida³, realizate la 288.15, 298.15 și 308.15 K și presiune 1.01325 bari, ceea ce înseamnă o restrângere considerabilă a bazei experimentale necesară pentru extragerea parametrilor Pitzer. Valorile determinate de noi și cuprinse în Tabel 5.7 ne-au condus la următoarele dependențe de temperatură

$$B_{CO_2, MgCl_2}^{(0)} = 0.20613014 - \frac{0.10691494}{1 + (T/285.7916)^{70.65591}} \quad (20)$$

și

$$\Gamma_{CO_2, CaCl_2, CaCl_2} = -0.082261546 + \frac{7421.9675}{T^2}. \quad (21)$$

Pentru subsistemul $MgCl_2$ – H_2O au fost luate în calcul valorile parametrilor de interacție determinați de de Lima și Pitzer²⁹.

Valori ale solubilității CO_2 în soluții de $MgCl_2$, la presiune atmosferică, calculate cu ajutorul modelului

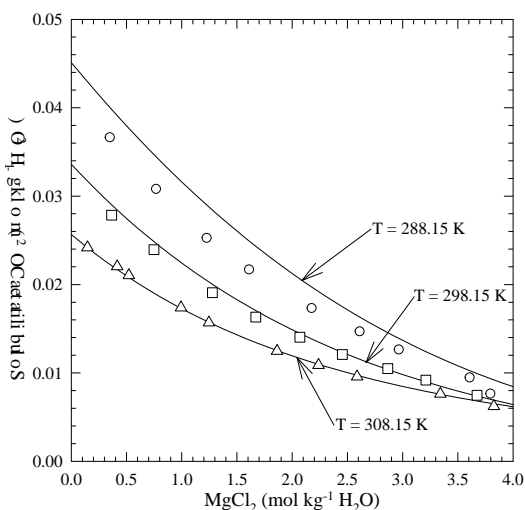


Fig. 4. Solubilitatea CO₂ în soluții apoase de MgCl₂ la 1.01325 bari și diverse temperaturi. Curbele sunt generate cu modelul Pitzer descris în text. Simbolurile reprezintă rezultatele ale determinărilor experimentale raportate de Yasunishi și Yoshida.

propus, sunt redată în Fig. 4. După cum se remarcă, există o bună concordanță între valorile calculate și datele experimentale la temperaturi de 25 și 35°C, dar mai puțin bună pentru 15°C. În consecință calculul poate fi aplicat pe intervalul 20–40°C, la presiunea de 1 bar și pentru concentrații ale electrolitului de până la 4.0 m.

Diminuarea solubilității CO₂ în soluții de electroliți, față de solubilitatea sa în apă pură este dependentă de natura electrolitului. Această constatare este evidențiată în diagrama redată în Fig. 5, unde sunt trasate curbele de solubilitate ale CO₂, calculate la diverse presiuni pentru soluțiile electroliților examinați, având toate aceeași tărie ionică.

5 Concluzii

Modelarea solubilității gazelor la temperaturi și presiuni ridicate necesită o riguroasă evaluare a echilibrului fazelor și o cât mai exactă descriere a proprietăților termodinamice ale speciilor dizolvate. Pentru realizarea acestor deziderate în lucrare este propusă o metodă originală de estimare a solubilității dioxidului de carbon, atât în apă, cât și în soluții de electroliți. Ea se bazează pe o definiție modernă a constantei Henry, implică calcularea coeficienților de fugacitate în fază gazoasă, folosindu-se în acest scop ecuația de stare Redlich-Kwong, a necesitat

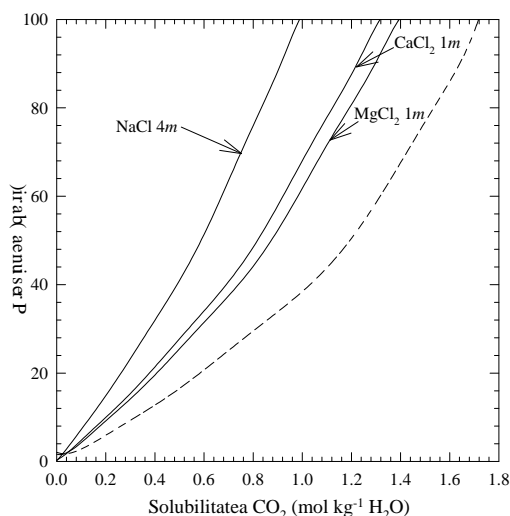


Fig. 5. Solubilitatea CO₂ în apă (curba cu linie întreruptă) și în diverse soluțiile de electroliți specificate (curbele cu linie continuă), la 298.15 K și tărie ionică constantă. Curbele de solubilitate sunt obținute cu modelul descris în text.

găsirea unei modalități de determinare a valorilor parametrului Margules și a dependenței acestuia de temperatură și presiune. Pentru determinarea coeficienților de activitate a speciilor în soluție a fost aplicat formalismul Pitzer, ceea ce a impus extragerea valorilor parametrilor de interacție din măsurători experimentale de solubilitate, iar pentru a preciza unele proprietăți ale speciilor implicate în sistem s-a recurs la ecuația de stare HKF-revizuită.

Modelul de calcul a fost testat în cazul determinării solubilității CO₂ în apă pură și soluții de NaCl, CaCl₂ și MgCl₂. La sistemele gaz-electrolit-H₂O investigate au fost determinați parametrii de interacție corespunzători, împreună cu relațiile ce descriu dependența valorilor lor de temperatură. O serie de valori de solubilitate calculate sunt prezentate în tabele sau redată grafic. În mod evident, ele nu se pot substitui determinărilor experimentale, dar, prin compararea cu acestea din urmă, este probată veridicitatea procedurilor de determinare propuse. În acest sens a rezultat că prin aplicarea formalismului Pitzer se obțin estimări corecte ale solubilității gazelor pe domenii de temperatură și presiune destul de largi (0–160°C și 1–60 bari și 0–275°C), în timp ce ecuația Steschenow nu permite realizarea de predicții la presiuni mai mari de 10 bari.

Toate aceste constatări îndreptătesc includerea modelului de calcul propus pentru determinarea solubilității gazelor în rutinele generale de modelare a speciației elementelor în diverse sisteme apoase.

Bibliografie

1. BARTA, L., BRADLEY, D. J. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 1985, p. 195.
2. MARIN, C. Determinarea speciației la echilibru a componentilor dizolvați în apele subterane din terenuri carbonatice cu grad diferit de carstificare. Teză de Doctorat. Universitatea din București, Facultatea de Chimie, Catedra de Chimie Analitică, 2000, 436 pag.
3. YASUNISHI, A., YOSHIDA, F. *J. Chem. Eng. Data*, **24**, 1979, p. 11.
4. MALININ, S. D., SAVELYEVA, N. I. *Geokhimiya*, 1972, p. 643.
5. CORTI, H. R., DE PABLO, J. J., PRAUSNITZ, J. M. *J. Phys. Chem.*, **94**, 1990, p. 7876.
6. HELGESON, H. C., KIRKHAM, D. H., FLOWERS, G. C. *Amer. J. Sci.*, **281**, 1981, p. 1249.
7. HAAR, I., GALLAGHER, J.G., KELL, G.S. *Steam Tables: Thermodynamic and Transport Properties and Computer Programs for Vapor and Liquid States of Water, in SI Units*. NBS/NRC - National Standard Reference Data System, Hemisphere Publishing Corporation, New York, N. Y., 1984, 320 pag.
8. CARROLL, J. J., SLUPSKY, J. D., MATHER, A. E. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **20**, 1991, p. 1201.
9. RUMPF, B., NICOLAISEN, H., OCAL, C., MAURER, G. *J. Solution Chem.*, **23**, 1994, p. 431.
10. PITZER, K. S., PEIPER, J. C., BUSEY, R. H. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, 1984, p. 1.
11. PHUTELA, R. C., PITZER, K. S. *J. Solution Chem.*, **12**, 1983, p. 201.
12. PHUTELA, R. C., PITZER, K. S., SALUJA, P. P. *J. Chem. Eng. Data*, **32**, 1987, p. 76.
13. HOLMES, H. F., BAES, C. F. J., MESMER, R. E. *J. Chem. Thermodyn.*, **10**, 1978, p. 983.
14. TIALOWSKA-MOCHARLA, H., ATKINSON, G. J. *Phys. Chem.*, **89**, 1985, p. 4884.
15. PITZER, K. S., OAKES, C. S. *J. Chem. Eng. Data*, **39**, 1994, p. 553.
16. OAKES, C. S., BODNAR, R. J., SIMONSON, J. M., PITZER, K. S. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 1994, p. 2421.
17. OAKES, C. S., BODNAR, R. J., SIMONSON, J. M., PITZER, K. S. *Internl. J. Thermophysics*, **16**, 1995, p. 483.
18. OAKES, C. S., SIMONSON, J. M., BODNAR, R. J. *J. Solution Chem.*, **24**, 1995, p. 2169.
19. KUMAR, A., ATKINSON, G. J. *Phys. Chem.*, **87**, 1983, p. 5504.
20. HOLMES, H. F., BAES, C. F., JR., MESMER, R. E. *J. Chem. Thermodyn.*, **13**, 1981, p. 101.
21. OAKES, C. S., SIMONSON, J. M., BODNAR, R. J. *J. Chem. Eng. Data*, **35**, 1990, p. 304.
22. HOLMES, H. F., BUSEY, R. H., SIMONSON, J. M., MESMER, R. E. *J. Chem. Thermodyn.*, **26**, 1994, p. 271.
23. RARD, J. A. AND MILLER, D. G. *J. Chem. Eng. Data*, **26**, 1981, p. 38.
24. FANGHAENEL, T., GRJOTHEIM, K. *Acta Chem. Scand.*, **44**, 1990, p. 892.
25. FILIPPOV, V. K., CHARYKOV, N. A., CHEREMNYKH, L. M., RUMYANTSEVA, A. V. *Vestn. Leningr. Univ., Ser. 4: Fiz. Khim.*, 1986, p. 57.
26. VALYASHKO, V. M., URUSOVA, M. A., FOGT, V., EMONS, G.-G. *Zh. Neorg. Khim.* **33**, 1988, p. 228.
27. RARD, J. A. AND MILLER, D. G. *J. Chem. Eng. Data*, **32**, 1987, p. 85.
28. TISHCHENKO, P. Y. *Elektrokhimiya*, **27**, 1991, p. 1148.
29. DE LIMA, M. C. P., PITZER, K. S. *J. Solution Chem.* **12**, 1983, p. 187.