

**TECNOLOGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TUXTLA GUTIÉRREZ**

FISICOQUIMICA I



I.9. WILBERT M. BLANCO CARRILLO

SABÁTICO 2017

TECNOLOGICO NACIONAL DE MEXICO

Instituto tecnológico de Tuxtla Gutiérrez

INGENIERIA QUIMICA

FISICOQUIMICA I

CONTENIDO

UNIDAD 1. Propiedades termodinámicas de sustancias puras

- 1.1 Relaciones termodinámicas
- 1.2 Regla de las fases de Gibbs
- 1.3 Propiedades termodinámicas en sistemas abiertos y cerrados
- 1.4 Evaluación de propiedades termodinámicas de sustancias puras por correlaciones empíricas y por ecuaciones de estado.
- 1.5 Cambios de propiedad en la zona de transición.

UNIDAD 2. Propiedades termodinámicas de mezclas

- 2.1 Propiedades termodinámicas de las soluciones
- 2.2 Potencial químico
- 2.3 Fugacidad y coeficiente de fugacidad de sustancias puras y soluciones.
- 2.4 Actividad y coeficiente de actividad
- 2.5 Propiedades en exceso
- 2.6 Modelos de soluciones

UNIDAD 3 Equilibrio de fases

- 3.1 Equilibrio líquido-vapor
- 3.2 Equilibrio líquido-líquido
- 3.3 Equilibrio líquido-gas
- 3.4 Equilibrio líquido-sólido

UNIDAD 4 Propiedades coligativas

- 4.1 Aumento en el punto de ebullición
- 4.2 Disminución del punto de congelación
- 4.3 Disminución de la presión de vapor
- 4.4 Presión osmótica

UNIDAD 1 Propiedades volumétricas de las sustancias puras

Contenido

UNIDAD 1 Propiedades volumétricas de las sustancias puras.....	2
1.1 Relaciones fundamentales de la termodinámica	2
1.2 Regla de las fases	6
1.3. Propiedades termodinámicas en sistemas abiertos y cerrados	8
1.4 Evaluación de propiedades termodinámicas de sustancias puras por correlaciones empíricas y por ecuaciones de estado.	9
1.5 Cálculo de propiedades termodinámicas en cambios de fase.....	37

COMPETENCIA: Aplicar las relaciones termodinámicas en el cálculo de propiedades termodinámicas no medibles en función de las medibles.

1.1 Relaciones fundamentales de la termodinámica

Competencia: Conocer e interpretar las ecuaciones que relacionan a las propiedades termodinámicas

Las leyes de la termodinámica que hemos aprendido hasta el momento nos permiten encontrar relaciones entre las propiedades termodinámicas. Combinemos ahora las leyes de la termodinámica:

La primera ley de la termodinámica para un sistema cerrado:

$$dU = dq + dw \quad \text{ec1.1}$$

Para el cambio reversible en un sistema de composición constante con solo trabajo de expansión:

$$dw_{rev} = -pdV \quad \text{ec1.2} \quad dq_{rev} = TdS \quad \text{ec1.3} \quad (\text{Segunda ley})$$

Por lo que sustituyendo las ecuaciones 1.2 y 1.3 en la 1.1 se obtiene

$$dU = TdS - pdV \quad \text{ec1.4} \quad (\text{ECUACION FUNDAMENTAL})$$

Donde dU es una diferencial exacta, independiente de la trayectoria para un cambio de estado, así que los mismos valores para dU se obtienen sin importar si el cambio es reversible o irreversible (sistema cerrado, con solo trabajo de expansión). Observe que aunque la ecuación se dedujo a partir de un proceso reversible, ésta es aplicable también a uno irreversible para la energía interna U, por

ser una función de estado, pero no así para el trabajo y el calor que si dependen de la trayectoria del proceso y por tal razón se denominan energías en tránsito o no almacenables.

Otras ecuaciones fundamentales de la termodinámica que se obtienen de forma similar a la anterior son:

$$dH = TdS + VdP \quad \text{ec1.5}$$

$$dA = -pdV - SdT \quad \text{ec1.6}$$

$$dG = VdP - SdT \quad \text{ec1.7}$$

En las últimas ecuaciones H es la entalpía, A la energía libre de Helmholtz y G la energía libre de Gibbs, definidas como:

$$H = U + PV \quad G = H - TS \quad A = U - TS$$

Estas últimas propiedades, así como la energía interna U, se denominan funciones de estado ya que sus cambios son independientes de la trayectoria del proceso.

PROPIEDADES DE LA ENERGÍA INTERNA

Cambio reversible: $TdS = dq$ ec1.8 y $-pdV = dw$ ec1.9

Cambio irreversible: $TdS > dq$ (desigualdad de Clausius), y $-pdV > dw$

Pero $dw + dq = TdS - pdV$, en un sistema de composición constante.

Ya que $dU = TdS - pdV$ ec1.4

Entonces, cuando S y V cambian, $dU \propto dS$ y $dU \propto dV$.

De la ecuación fundamental $dU = TdS - pdV$, se deduce que U puede escribirse como una función de S y V, esto es $U = f(S, V)$ ec1.10

Diferenciando la ecuación 1.10 se obtiene:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad \text{ec1.11}$$

La ecuación anterior significa que el cambio en U es proporcional a los cambios en S y V, siendo los coeficientes las pendientes de los diagramas de U contra S con V constante, y U contra V con S constante. Para un sistema de composición constante y comparando las ecuaciones 1.4 y 1.11 se obtiene:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{ec1.12} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad \text{ec1.13}$$

Donde $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$ se denomina **Temperatura termodinámica**.

RELACIONES DE MAXWELL

Las funciones de estado son diferenciales exactas, esto significa que éstas deben satisfacer la prueba que indica su independencia de la trayectoria seguida:

$$df = gdx + hdy \text{ es exacta si } \left(\frac{dg}{dy}\right)_x = \left(\frac{dh}{dx}\right)_y$$

Se sabe que $dU = TdS - PdV$ es exacta, entonces

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \dots \text{MW1}$$

Se ha generado una relación entre cantidades que parecerían no estar relacionadas a primera vista. De hecho, las cuatro siguientes relaciones de Maxwell (MW) se pueden derivar de las cuatro funciones de estado U, H, G, y A:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \dots \text{MW2}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \dots \text{MW3}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \dots \text{MW4}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \dots \text{MW5}$$

VARIACIÓN DE LA ENERGÍA INTERNA CON EL VOLUMEN

El procedimiento siguiente tiene como objetivo obtener una expresión del cambio de la energía interna (una función no medible) en términos de propiedades medibles.

Dividiendo por dV la ecuación 1.11

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad 1.11$$

y sustituyendo las siguientes relaciones termodinámicas

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

Se obtiene:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

y luego sustituyendo la siguiente relación de Maxwell: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

e integrando queda finalmente como:

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV \dots \dots ec1.14$$

Esta es la ecuación de la energía interna U en términos de propiedades medibles, T, P y V.

Esta ecuación puede utilizarse para calcular los cambios de energía interna de un proceso cuando se dispone de los datos PVT, obtenidos experimentalmente o por medio de una ecuación de estado.

Actividad 1.1

1. ¿Cómo se obtiene la integral de la ecuación anterior para un proceso a T constante?
2. Demuestre que para un gas ideal, ΔU es función únicamente de la temperatura.

PROPIEDADES DE LA ENERGÍA DE GIBBS (G). Los mismos argumentos que se aplicaron para la energía interna, U, se aplican para G. Cuando un sistema tiene un cambio de estado que tiene como resultado ΔG , éste resulta de cambios en H, S y T.

Por definición: $G=H-TS$

Una vez más para los cambios infinitesimales:

$$dG = dH - TdS - SdT$$

Pero de $H=U+pV$ se obtiene:

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Para un sistema cerrado que no hace ningún trabajo de eje, dU se puede sustituir por la ecuación fundamental, $dU = TdS - PdV$

Entonces $dG = (TdS - PdV) + PdV + Vdp - TdS - SdT$

Así, $dG = VdP - SdT$ ec1.15

El cambio en G es proporcional a los cambios en la presión y la temperatura

Debido a que podemos controlar P y T, G es una cantidad muy importante en química. **¡G lleva las consecuencias combinadas de La 1ª y 2ª Ley de la termodinámica!**

1.2 Regla de las fases

Competencia: Determinar el número de variables que deben especificarse para definir un sistema de fases en equilibrio.

Basado en los conceptos desarrollados de equilibrio entre fases, éstas pueden ser calculadas. Comenzando con las definiciones de equilibrio se desarrollará la regla de las fases. Como el equilibrio Vapor-liquido es la forma más aplicada y calculable entre fases, se discutirá con más detalles para varios tipos de sistemas.

El equilibrio está definido como un estado que al sufrir una pequeña perturbación mecánica de condiciones externas, este regresará a su estado inicial.

Dentro de cualquier sistema cerrado donde existen las fases, cada fase es realmente un sistema abierto, pues puede cambiar en la composición o en masa, aunque el sistema cerrado total debe tener una composición y una masa totales constantes. Para que exista el equilibrio en el sistema total, es necesario que el equilibrio exista para cada fase dentro del sistema. Si las condiciones normales de temperatura y presión se mantienen constantes, entonces el cambio en energía libre debe ser cero si no se realiza trabajo alguno debido a fuerzas externas.

Una condición esencial y matemáticamente suficiente para el equilibrio de un sistema de fases es que el potencial químico μ de cualquier componente i , en cada fase j sea el mismo en el equilibrio. Esto es

$$\mu_1^{(i)} = \mu_2^{(i)} = \dots \mu_j^{(i)}$$

En las unidades siguientes se discutirá con más detalles el concepto de potencial químico.

Gibbs en 1875 propuso su regla de las fases que gobierna el número de las variables intensivas que pueden variar en cualquier sistema de equilibrio sin cambiar el número de fases o el número de los componentes (n) que estarán presentes en un sistema dado. Este número de variables que pueden variar sin cambiar el número de fases o componentes se conoce como el número de grados de libertad o varianza V del sistema.

Para cualquier fase, el cambio de la energía libre de Gibbs se puede escribir como

$$dG_i = f_i(T, P, \mu^{(1)}, \dots, \mu^{(n)}) = 0 \quad \text{ec1.16}$$

Así, el número de propiedades intensivas que pueden ser variadas en cualquier fase j de componentes n, es el número de componentes más 2.

Si la ecuación (1.14) se escribe para cada fase j con $n + 2$ variables, la solución de las ecuaciones cederá valores para sólo j variables. Así las variables de $n + 2 - j$ no son fijas ni los grados de libertad V .

En un sistema de una o más fases, generalmente se requiere conocer al menos una variable extensiva por fase, para determinar la masa de cada una de ellas, y el resto de las propiedades del sistema se pueden determinar a partir de propiedades intensivas.

La regla de las fases se expresa como: $V = n + 2 - j$

Donde V son los grados de libertad del sistema, y se define como el número mínimo de variables intensivas necesarias para describir un sistema, n es el número de componentes químicos y j es el número de fases del sistema.

La regla de las fases permite el cálculo del número de las variables intensivas que se pueden fijar independientemente en cualquier sistema de equilibrio mientras que la temperatura, la presión, y el potencial químico son variables significativas. En sistemas donde el comportamiento PVT es también dependiente de otra variable tal como la tensión superficial, debe añadirse otra variable y $V = n + 3 - j$. Se conocen casos de hasta dos variables adicionales, pero no son, por lo general, importantes para determinaciones de equilibrio de fase.

En la regla de las fases, el número de componentes a usar está definido como el menor número de compuestos químicos independientes con los cuales el sistema puede ser creado. Esto es importante cuando están implicadas las reacciones químicas. Por ejemplo, si un sistema que consiste en CH_3OH , H_2 , y CO está en equilibrio, el número de componentes es solamente uno, ya que la reacción química que está ocurriendo es $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$.

En este trabajo solamente se considerará las situaciones de equilibrio sin reacciones químicas. El curso de Físicoquímica II considerará sistemas con reacciones químicas.

La regla de las fases puede ser aplicada a cualquier sistema en equilibrio, y el número de grados de libertad puede variar de cero (p.ej., el punto triple del agua donde $n = 1$ y $j = 3$) hasta el número de componentes más 1 (p.ej., el agua líquida, donde $n = 1$ y $j = 1$).

Ejemplo 1.1. Determine el número de grados de libertad para cada uno de los casos siguientes, donde cada fase está en equilibrio con el resto de las fases y no ocurren reacciones químicas.

(a) El benceno y el tolueno están experimentando una destilación simple a una presión de 1 atm.

Usando la ecuación

$$V = n + 2 - j$$

$$n = 2 \text{ (benceno y tolueno)}$$

$$j = 2 \text{ (líquido y vapor)}$$

Por lo tanto $V = 2 + 2 - 2 = 2$, solamente la presión está definida; así los grados de libertad disponibles es 1, la temperatura o la composición de cualquier fase.

(b) Se realiza una extracción de una mezcla binaria con un solvente puro soluble solamente en uno de los componentes con una presión de 1 atmósfera y temperatura ambiente.

$$n = 3 \qquad j = 2 \text{ (ambos líquidos)}$$

Por lo tanto $V = 3 + 2 - 2 = 3$, pero la presión y la temperatura son fijas; así sólo 1 grado de libertad está disponible, la composición de cualquier fase binaria.

Actividad 1.2

Se adsorbe metano gaseoso de una mezcla con aire en un adsorbente sólido a presión ambiente y una temperatura fija, determina los grados de libertad disponible.

1.3. Propiedades termodinámicas en sistemas abiertos y cerrados

Competencia: Establecer las relaciones entre los cambios en las propiedades termodinámicas en sistemas abiertos y cerrados.

SISTEMAS CERRADOS:

Para cualquier tipo de proceso en un sistema cerrado, la primera ley de la termodinámica puede expresarse como:

$$\Delta U = Q + W \dots \dots \dots 1.17$$

Donde ΔU es el cambio finito de la energía interna de una masa m del sistema, Q y W son el calor y el trabajo, respectivamente, en tránsito a través de la frontera del sistema. Si se conocen Q y W es fácil obtener ΔU de la ecuación 1.15.

Para un gas con solo trabajo de expansión: $W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$

Si el gas se comporta de manera ideal: $W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ a T constante

Como T es constante: $P_1 V_1 = P_2 V_2$ entonces $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$ y $W = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$

Para un gas no ideal use una ecuación de estado con P en forma explícita (Redlich-Kwong, Peng Robinson, etc.).

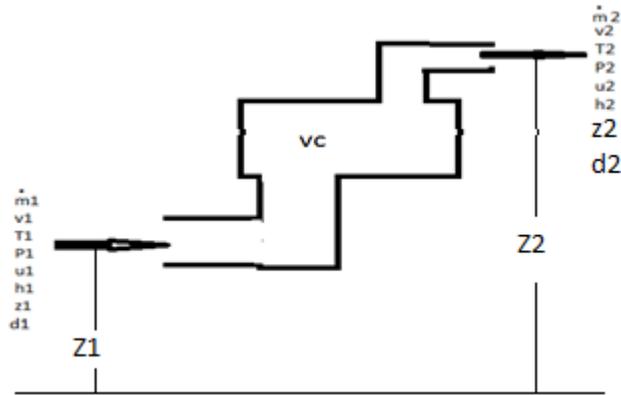
Para obtener ΔH se utiliza la definición de la entalpía: $H = U + PV$

Entonces $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$

Para la energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ a } T \text{ constante}$$

PARA SISTEMAS ABIERTOS con flujo másico permanente:



$$U_1 + \frac{1}{2}mv_1^2 + mgz_1 + P_1V_1 + Q + W = \Delta E_{vc} + U_2 + \frac{1}{2}mv_2^2 + mgz_2 + P_2V_2 \quad \mathbf{1.18}$$

Donde $U_1 + \frac{1}{2}mv_1^2 + mgz_1$ es la energía entrante debido al material que fluye hacia el volumen de control.

$U_2 + \frac{1}{2}mv_2^2 + mgz_2$ es la energía saliente debido al material que fluye desde el volumen de control.

Donde $\frac{1}{2}mv_2^2, mgz_2$ es la energía cinética y potencial respectivamente.

Q y W son el calor y el trabajo transferido a través de la frontera del vc respectivamente.

ΔE_{vc} es el cambio de energía en el vc.

P_1V_1 y P_2V_2 son los trabajos de presión sobre y por el fluido para entra y sale del vc.

O bien

$$\Delta H + \Delta Ec + \Delta Ep = Q + W \quad \mathbf{1.19}$$

1.4 Evaluación de propiedades termodinámicas de sustancias puras por correlaciones empíricas y por ecuaciones de estado.

Competencia: Aplicar diferentes métodos para estimar las propiedades termodinámicas de estado.

Volumen molar de un gas

En este apartado vamos a calcular el volumen molar de un gas utilizando diferentes ecuaciones de estado y correlaciones generalizadas.

a) Ecuaciones de estado

- Ecuación de gas ideal $V = \frac{RT}{P}$ ec1.20

- Ecuación de Van der Waals

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad \text{ec1.21}$$

donde $a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c}$ ec1.22

$$b = \frac{RT_c}{8 P_c} \quad \text{ec1.23}$$

- Ecuación de Peng Robinson $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)+b(V-b)}$ ec1.24

Donde:

$$a = \frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c}$$

$$b = \frac{0.07780RT_c}{P_c}$$

$$\alpha = \left(1 + s \left(1 - (T_r^{0.5})\right)\right)^2$$

$$s = 0.37464 + 1.5422\omega - 0.26992\omega^2$$

ω = es el factor acéntrico del compuesto

Para calcular el volumen, se expresa la ecuación (2) en la forma:

$$f = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)+b(V-b)} - P = 0$$

y resuelva f para V .

- Ecuación de Redlich-Kwong

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)} \quad \text{ec1.25}$$

Donde $a = \frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{P_c}$ y $b = \frac{0.08664RT_c}{P_c}$

La ecuación de Redlich-Kwong puede expresarse en términos del factor de compresibilidad:

$$Z = 1 + \beta - q\beta \left(\frac{Z-\beta}{Z(Z+\beta)}\right) \quad \text{ec1.26}$$

Donde $q = \frac{\psi}{\Omega} Tr^{-\frac{3}{2}}$ y $\beta = \Omega \frac{Pr}{Tr}$

$\psi = 0.42748$ y $\Omega = 0.08664$

Para calcular el volumen molar del gas, se resuelve la ecuación (4) para Z por el método iterativo, iniciando con Z=1 y luego se obtiene el volumen molar del vapor con la ecuación:

$$V^v = \frac{ZRT}{P}$$

- **b) Correlaciones generalizadas**

- **Correlaciones de Pitzer para el segundo coeficiente virial.**

$$Z = Z^0 + wZ^1 \quad \text{ec1.27}$$

$$Z = 1 + B^0 \frac{Pr}{Tr} + wB^1 \frac{Pr}{Tr} \quad \text{ec1.28}$$

Al comparar estas ecuaciones (22) y (23) se obtienen las identificaciones siguientes:

$$Z^0 = 1 + B^0 \frac{Pr}{Tr} \quad \text{ec1.29} \quad Z^1 = B^1 \frac{Pr}{Tr} \quad \text{ec1.30}$$

Donde $B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{Tr^{1.6}}$ ec1.31 y $B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{Tr^{4.2}}$ ec1.32

Para calcular el volumen molar del gas se evalúa los parámetros de las ecuaciones (1.26) y (1.27), utilizando las propiedades críticas de la sustancia problema y luego se evalúa Z⁰ y Z¹ de las ecuaciones (1.24) y (1.23). En seguida se obtiene Z de la ecuación (1.22) y el volumen se calcula con la ecuación

$$V^v = \frac{ZRT}{P} \quad \text{ec1.33}$$

- **Correlaciones de Pitzer para el factor de compresibilidad. (Lee/Kesler)**

Obtenga las propiedades críticas y el factor acéntrico de la sustancia y calcule la presión y temperatura reducidas.

Obtenga de la literatura las tablas que proporcionan Z⁰ y Z¹ y con la ecuación

$$Z = Z^0 + wZ^1 \quad \text{ec1.34}$$

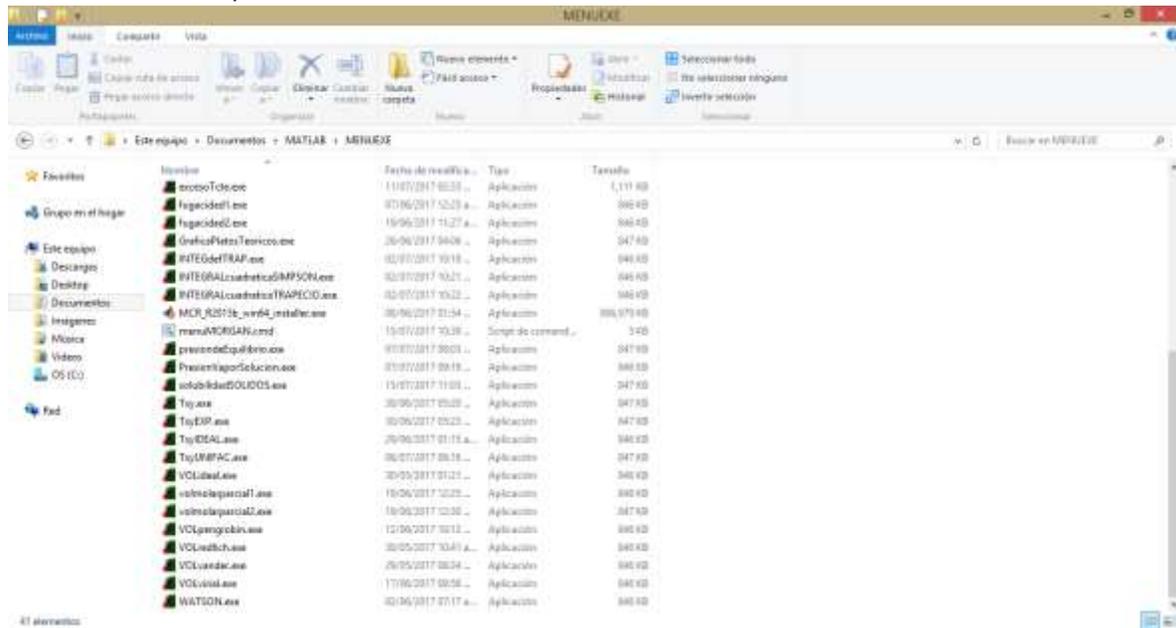
Calcule Z y después el volumen con $V^v = \frac{ZRT}{P}$

Cálculos con MATLAB.EXE (Versión 2015)

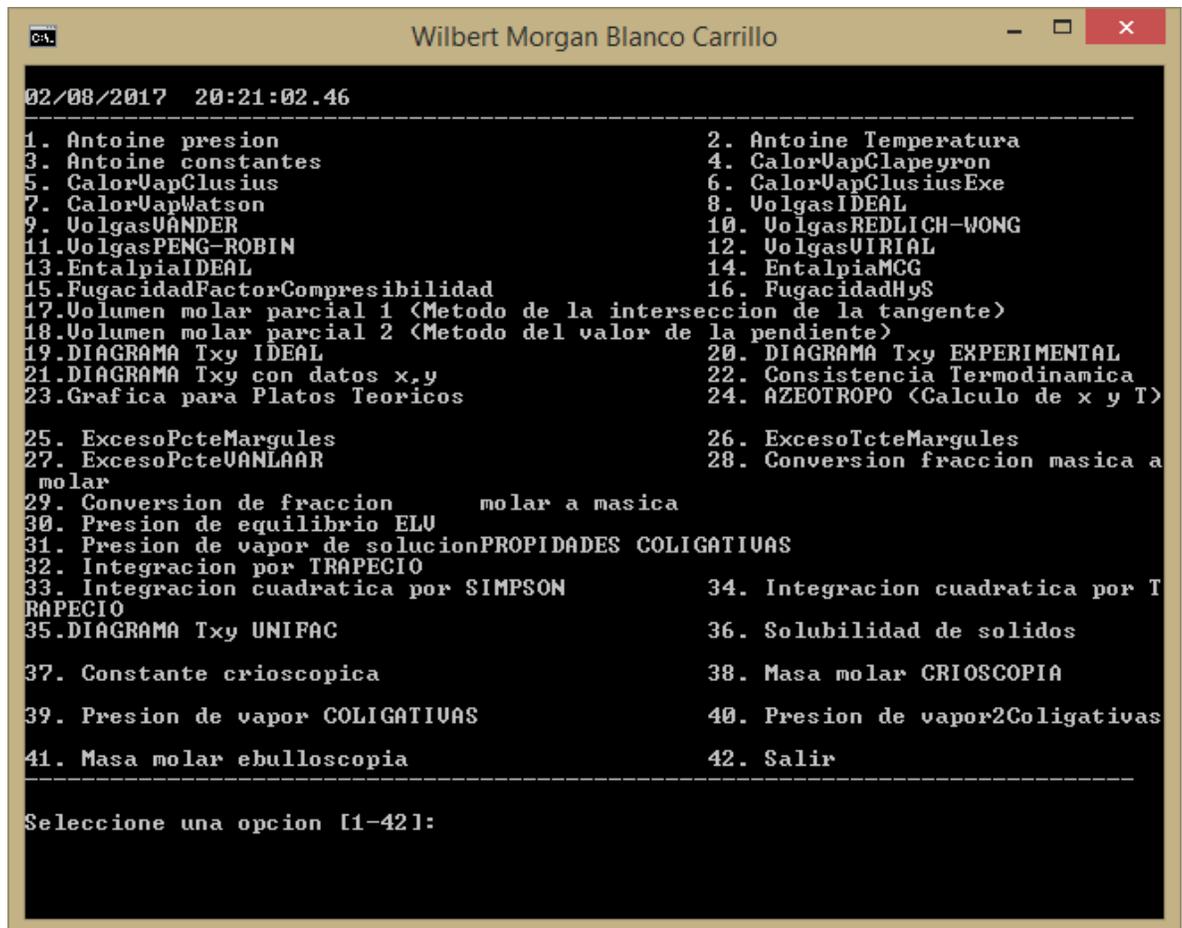
Para poder correr estos programas se necesita una computadora de 64 bits y tener instalado el archivo MCR_R2015b_win64_installer.exe incluido en CD anexo al presente trabajo.

Ejemplo 1.2 Calcular el volumen molar del etileno a una presión de 1200 kPa y una temperatura de 298 K.

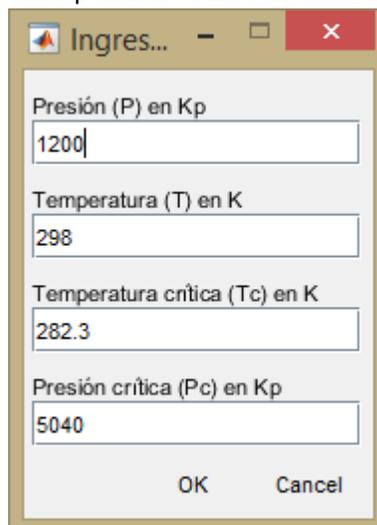
1. Abre la carpeta MENUEXE:



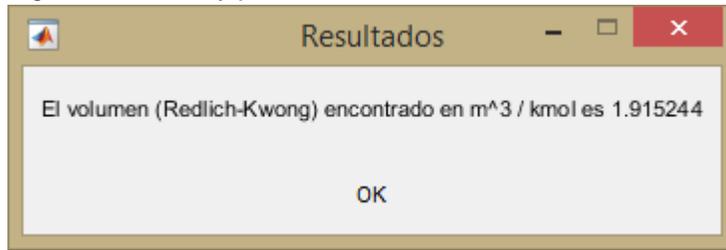
2. Abre el archivo "menuMORGAN.cmd"



3. Selecciona la opción correspondiente. En este caso el 10 y espera unos segundos:



4. Ingresa los datos y presiona OK



5. Para regresar al menú principal cierra esta ventana de resultados y espera unos segundos. Para salir selecciona la opción 42 "salir".

Actividad 1.3: Calcula el volumen molar del vapor de agua a una temperatura de 350 C y 8 bar con las diferentes ecuaciones y compara con el valor proporcionado en las tablas de vapor de agua (354.54 cm³/g).

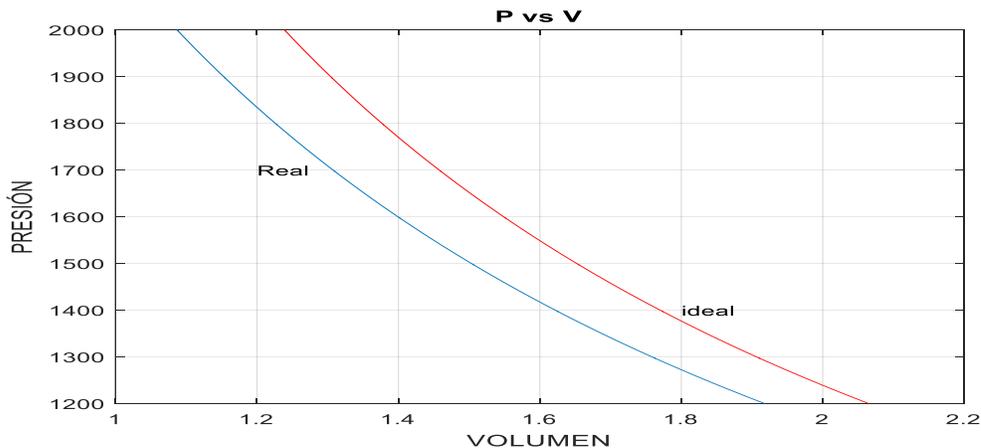
Variación isotérmica del volumen de un gas con respecto a su presión

Ejemplo 1.3 Estudiar el comportamiento isotérmico del volumen con respecto a presión del etileno.

Rango de estudio:

$$P_1 = 1200 \text{ kPa} \text{ a } P_2 = 2000 \text{ kPa} \text{ y } T = 298 \text{ K}$$

La siguiente figura muestra la relación presión vs volumen:



Observe en la figura lo siguiente:

- El volumen como gas real es menor que el volumen como gas ideal a cualquier presión.
- Conforme disminuye la presión esta diferencia también se hace menor hasta que a presiones muy bajas, alrededor de unas cuantas atmósferas (1 atm = 101.324 kPa), estos volúmenes tienden a igualarse.

- **Volumen molar de líquidos**

1. Ecuación de Rackett $V^{saturado} = (V_c Z_c^{(1-T_r)^{2/7}}) / M$

De la literatura se obtienen las propiedades críticas.

Donde M es la masa molar y V es volumen molar.

2. Ecuación Lyndersén $\rho r = \frac{\rho}{\rho_c} = \frac{V_c}{V}$

De la tabla 3.16 del SMITH a Pr y Tr se obtiene ρr

3. Ecuación de Redlich-Kwong en la forma: $Z = \beta + Z(Z + \beta) \left(\frac{1+\beta-Z}{q\beta} \right)$

$$q = \frac{\psi}{\Omega} T_r^{-\frac{3}{2}} \quad y \quad \beta = \Omega \frac{Pr}{Tr}$$

$$\psi = 0.42748 \quad y \quad \Omega = 0.08664$$

Se inicia la iteración con un valor de $Z=\beta$ y luego se obtiene $V^l = \frac{ZRT}{P}$

Actividad 1.4

Calcula el volumen molar del líquido saturado del cloruro de metilo a la temperatura de saturación de 60 C y presión saturación de 13.76 bar. Las propiedades críticas del cloruro de metilo son $T_c=416.3$ K, $P_c=66.80$ bar, $Z_c=0.276$, $V_c=143$ cm³/mol y $\omega=0.153$.

- **CÁLCULO DE ENTALPÍA Y ENTROPÍA DE GASES**

CÁLCULO DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS (U, H, S, G, A) A PARTIR DE PROPIEDADES MEDIBLES

Cálculo de la entalpía y la entropía de un gas por medio de las propiedades residuales.

Ejemplo 1.5 Se desea obtener la entalpía y la entropía del vapor saturado de isobutano a 360 K como: (a) gas ideal; (b) gas real a partir de datos PVT.

Se dispone de la siguiente información:

1. La tabla de abajo contiene los datos de factor de compresibilidad (Z) para el vapor de isobutano.
2. La presión de vapor del isobutano a 360 K es 15.41 bar.
3. Se toma como estado de referencia el gas ideal a 300 K y 1 bar con $h_0^{gi} = 18115.0$ J/mol y $S_0 = 295.076$ J/mol K.
4. La capacidad calorífica del isobutano como gas ideal está dada por la ecuación:

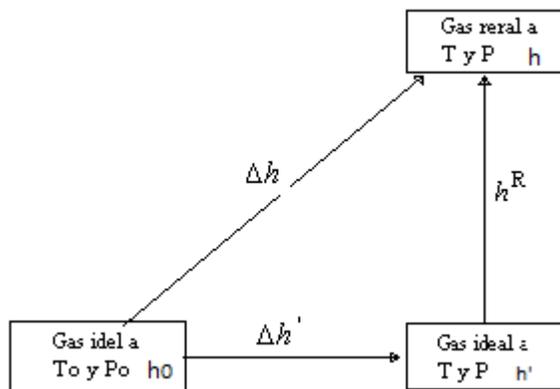
$$\frac{C_p^{gi}}{R} = 1.7765 + 33.037 \times 10^{-33} T, \quad \text{con } T \text{ en } K$$

Tabla de Z:

P (bar)	340 K	350 K	360 K	370 K	380 K
0.1	0.99700	0.99719	0.99737	0.99753	0.99767
0.5	0.98745	0.98830	0.98907	0.98977	0.99040
2	0.95895	0.96206	0.96483	0.96730	0.96953
4	0.92422	0.93069	0.93635	0.94132	0.94574
6	0.88742	0.89816	0.90734	0.91529	0.92223
8	0.84575	0.86218	0.87586	0.88745	0.89743
10	0.79659	0.82117	0.84077	0.85695	0.87061
12	-----	0.77310	0.80103	0.82315	0.84134
14	-----	-----	0.75506	0.78531	0.80923
15.41	-----	-----	0.71727	-----	-----

Solución:

Trayectoria hipotética



(a) Como gas ideal:

$$h' = h_0 + \int_{T_0}^{T_1} C_p^0 dt = 18115.0 \frac{J}{mol} + \int_{300}^{360} (1.7765 + 33.037 \times 10^{-3} T) R dt$$

$$\text{Así que } h' = (18115.0 + 6,324.8) \frac{J}{mol} = 24,439.8 \frac{J}{mol}$$

(b) Como gas real

$$h = h_0 + \int_{T_0}^{T_1} C_p^0 dt + h^R \quad (1)$$

Donde h^R es la propiedad residual definida como $h^R = h - h^{gi}$

Donde h y h^{gi} son las entalpías del gas como gas real y gas ideal respectivamente, a la misma presión P y a la misma temperatura T .

Para calcular h^R se utiliza la ecuación:

$$h^R = RT \left[-T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} \right] \quad a \quad T = cte. \quad (2)$$

Para calcular la integral de la ecuación anterior, estime las derivadas $\left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P$ para cada presión utilizando los datos de la tabla, por medio de la expresión $\frac{\Delta Z}{\Delta T} = m$ con una ΔT lo suficientemente pequeña y luego, con estos valores de las pendientes construya la tabla m/P vs P y valore la integral. Usando este valor y la ecuación (2) determine h^R y con la ecuación (1) determine h .

También puede obtener por regresión no lineal un polinomio que mejor se ajuste a los datos Z vs T para cada presión, derivar analíticamente el polinomio y luego integrar.

Los resultados son:

$$\begin{aligned} h_0 &= 18,115.0 \frac{J}{mol} \\ h^R &= -2,841.3 \frac{J}{mol} \\ \text{y} \quad &\underline{h = 21,598.5 \frac{J}{mol}} \end{aligned}$$

Observe la diferencia con respecto al gas ideal (24439.8 J/mol).

El valor de h^R es una medida de la desviación de la idealidad. Si el gas se comportara ideal a esas condiciones, la propiedad residual sería cero ($h^R = 0$).

Para el caso de la entropía se utilizan las ecuaciones:

Para entropía residual

$$S^R = -RT \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} - R \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (T \text{ constante})$$

Para cambio de entropía como gas ideal

$$\Delta S' = \int_{T_0}^T C_p^o \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0}$$

Finalmente $S = S_0 + \Delta S' + S^R$

O bien

$$S = S_0 + \int_{T_0}^T C_p^o \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0} + S^R$$

El resultado es $S=286.676 \text{ J/mol K}$

Cálculo de entalpía y entropía de gases con MATLAB.EXE

Se calculará la entalpía y la entropía del isobutano a 360 K y 15.41 bares por el método de las propiedades residuales y las correlaciones generalizadas (MCG).

Datos adicionales:

Propiedades críticas del isobutano (tablas): $P_c=36.48 \text{ bar}$ $T_c=408.1 \text{ K}$

Factor acéntrico: $w=0.181$

Estado de referencia: $T_0=300 \text{ K}$ $P_0= 1\text{bar}$

C_p del isobutano como gas ideal: $C_p/R=1.7785+33.037 \times 10^{-3} T$ con T en K

Entalpía de referencia $h_0=18115.0 \text{ J/mol}$

Entropía de referencia $s_0=295.976 \text{ J/mol.K}$

Solución

Abre el archivo "menuMORGAN.cmd" y selecciona la opción 14, introduce los datos:

Ingres...
 Presión (BAR) 15.41
 Temperatura (K) 360
 Po bar 300.48
 Tc Kelvin 408.1
 R J/(mol.K) 8.314
 Factor acentrico W 0.181
 ho en J/mol 18115.0
 ho en J/mol.K 295.976
 Ts en K 300
 Po en bar 1
 A de Cp (1.7765 33.037e-3 0)
 Masa molecular M 58.123
 OK Cancel

Presione OK:

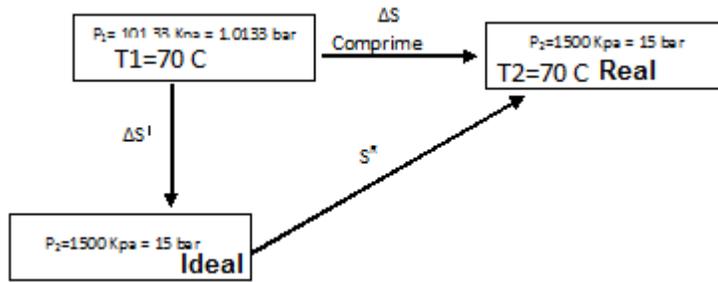
Resultados
 LA ENTALPÍA (J/mol) Y LA ENTROPIA (J/mol.K) A LA TEMPERATURA DE 360 (kelvin) y PRESIÓN 15.41 (bar) CALCULADAS SON: 22280.3 y 288.245 respectivamente.
 OK

Actividad 1.5 Se comprime y se enfría gas isobutano desde 4 bar de presión y 370 °K de temperatura, hasta 12 bar y 350 °K. Calcule el cambio de entalpia y de entropía experimentado por el gas.

Ejemplo 1.6

Gas propano a 70°C y 101.33 kPa se comprime isotérmicamente hasta 1500 kPa. Calcule ΔH y ΔS para el proceso mediante las correlaciones generalizadas convenientes.

Solución: Método de las correlaciones generalizadas



Propiedades críticas del propano, C₃H₈:

$P_c = 42.48 \text{ bar}$ $T_c = 369.8 \text{ K}$ $\omega = 0.152$ $Z_c = 0.276$ $V_c = 200 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Fórmulas de Correlaciones Viriales:

$$H^R = Pr \left[B^\circ - Tr \frac{dB^\circ}{dTr} + \omega \left(B' - Tr \frac{dB'}{dTr} \right) \right] RT_c$$

$$S^R = -Pr \left[\frac{dB^\circ}{dTr} + \omega \left(\frac{dB'}{dTr} \right) \right] R$$

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{2.6}}$$

$$\frac{dB^0}{dT_r} = \frac{0.675}{T_r^{4.2}}$$

$$\frac{dB^1}{dT_r} = \frac{0.722}{T_r^{5.2}}$$

Utilizando las fórmulas: $B^\circ = -0.392650$

$$\frac{dB^0}{dT_r} = 0.819906278$$

$B' = -0.0964857$

$$\frac{dB^1}{dT_r} = 1.065266025$$

Estado Inicial:

$$T_{r1} = \frac{343.15 \text{ K}}{369.8 \text{ K}} = 0.927934$$

$$P_{r1} = \frac{15}{42.48} = 0.353107344$$

Sustituyendo

$$H^R = 0.353107344 \left[-0.392650 - 0.927934 (0.819906278) + 0.152(-0.096487 - 0.927934 (1.065206025)) \right] (369.8 \text{ K}) (8.1314 \text{ J/gmol K})$$

$$H^R = -0.465331855 (369.8 \text{ K}) \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{gmol} \cdot \text{K}} \right)$$

$$H^R = -1431.2856 \frac{\text{J}}{\text{gmol}}$$

Para entropía sustituyendo.

$$\frac{S^R}{R} = -0.353107344 [0.819906278 + 0.152(1.065206025)]$$

$$\frac{S^R}{R} = -0.346694137$$

$$S^R = -0.346694137 \left(8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \right)$$

$$S^R = -2.882415062 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$\Delta H = H' + H^R = H'_0 + \int_0^T C_p' dT + H^R$$

$$S = S_0 + \int_{T_0}^T C_p^o \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0} + S^R$$

Para el estado 2:

$$S_2 = S_0 + \int_{T_0}^{T_2} C_p^o \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_0} + S^{R2}$$

Para el estado 1:

$$S_1 = S_0 + \int_{T_0}^{T_1} C_p^o \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_1}{P_0} + S^{R1}$$

Para el cambio de estado y tomando en cuenta que el proceso es isotérmico:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = S^{R2} - S^{R1} - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

Si se considera al estado 1 como estado de referencia (por estar a baja presión) entonces $S^{R1} = 0$

Quedando finalmente:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = S^{R2} - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$\Delta H = H^R$$

Por tanto:

$$\Delta H = H^R = -1431.2856 \text{ J/gmol}$$

Para la entropía

$$\Delta S = 8.314 \text{ J/mol.K} \left(\ln \left(\frac{15 \text{ bar}}{1.0133 \text{ bar}} \right) - 2.882415 \text{ J/mol.K} \right)$$

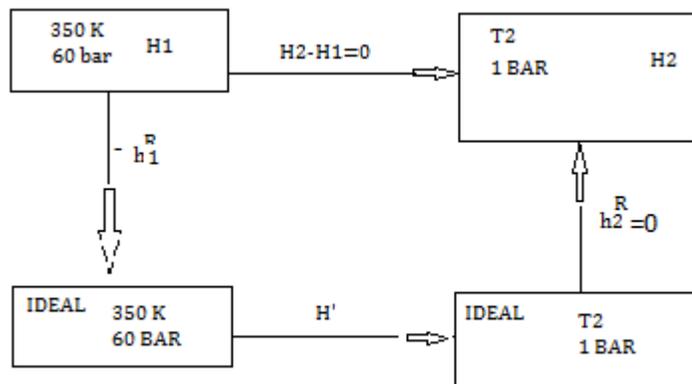
$$\Delta S = -25.2873 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$$

Ejemplo 1.7 Problema de estrangulación

Se estrangula gas Etileno a 350 K y 60 bares en un proceso de flujo estable, hasta alcanzar 1 bar, donde el gas se puede suponer como ideal. Estimar la temperatura final y el cambio de entropía del etileno.

Solución:

Se aplicará el método de las correlaciones generalizadas para la entalpía y la entropía



Un proceso de estrangulación se considera isoentálpico, por lo tanto: $\Delta H = 0$

$$\Delta H = C_{phm}^{gi}(T_2 - T_1) + H_2^R - H_1^R = 0$$

Si se considera que el etileno en su estado final a 1 bar se comporta como gas ideal entonces $H_2^R = 0$ y la ecuación queda:

$$C_{phm}^{gi}(T_2 - T_1) = H_1^R \quad \text{y} \quad T_2 = \frac{H_1^R}{C_{phm}^{gi}} + T_1$$

Datos del etileno (de tablas):

$$T_c = 282.4\text{K} \quad P_c = 50.4\text{bar} \quad w = 0.085$$

Para el estado inicial:

$$T_{r1} = \frac{350K}{282.4K} = 1.2393 \quad P_{r1} = \frac{60bar}{50.4bar} = 1.1904$$

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{(1.2393)^{1.6}} = -0.2163 \quad y \quad B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{(1.2393)^{4.2}} = 0.0691$$

$$\frac{dB^0}{dT_r} = \frac{0.675}{(1.2393)^{2.6}} = 0.3863 \quad y \quad \frac{dB^1}{dT_r} = \frac{0.722}{(1.2393)^{5.2}} = 0.2366$$

$$\frac{H^R}{RT_c} = P_r \left[B^0 - T_r \frac{dB^0}{dT_r} + w \left(B^1 - T_r \frac{dB^1}{dT_r} \right) \right]$$

$$\frac{H^R}{RT_c} = (1.1904)[(-0.2163) - (1.2393)(0.3863) + (0.085)(0.0691) - (1.2393)(0.2365)]$$

$$\frac{H^R}{RT_c} = -0.85$$

$$H^R = RT_c (-0.85) = \left(8.314 \frac{J}{mol \cdot K}\right) (282.4 \text{ } ^\circ K)(-0.85)$$

$$H_R = -1995.6925 \frac{J}{mol}$$

$$\frac{C_p^{gi}}{R} = 1.424 + 14.394 \times 10^{-3} T - 4.392 \times 10^{-6} T^2$$

$$\frac{C_p^{gi}}{R} = 1.424 + 14.394 \times 10^{-3} (350^\circ K) - 4.392 \times 10^{-6} (350^\circ K)^2$$

$$\frac{C_p^{gi}}{R} = 5.92388 \quad C_p^{gi} = (5.92388) \left(8.314 \frac{J}{mol \cdot K}\right) = 49.2511 \frac{J}{mol \cdot K}$$

Por lo tanto:

$$T_2 = \frac{H^R}{C_p^{gi}} + T_1 \quad T_2 = -\frac{1995.6925 \frac{J}{mol}}{49.25 \frac{J}{mol \cdot K}} + 350 \text{ } ^\circ K$$

$$T_2 = 309.47 \text{ } ^\circ K$$

$$T_{m.a} = \frac{350^\circ K + 309.47^\circ K}{2} = 329.735 \text{ } ^\circ K$$

$$\frac{C_p^{gi}}{R} = 1.424 + 14.394 \times 10^{-3} (329.735^\circ K) - 4.392 \times 10^{-6} (329.735^\circ K)^2$$

$$\frac{C_{p_{hm}}^{gi}}{R} = 5.69268 \quad C_{p_{hm}}^{gi} = (5.69268) \left(8.314 \frac{J}{mol \cdot K}\right)$$

$$C_{p_{hm}}^{gi} = 47.3289 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$T_2 = -\frac{1995.6925 \frac{J}{mol}}{47.3289 \frac{J}{mol \cdot K}} + 350 \text{ } ^\circ K \quad T_2 = 307.8335 \text{ } ^\circ K$$

$$T_{m.a} = \frac{350^\circ K + 307.8335^\circ K}{2} = 328.9167 \text{ } ^\circ K$$

$$C_{Phm}^{gi} = (5.68327) \left(8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \right)$$

$$C_{Phm}^{gi} = 47.2507 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$T_2 = -\frac{1995.6925 \frac{J}{mol}}{47.2507 \frac{J}{mol \cdot K}} + 350 \text{ } ^\circ K$$

TEMPERATURA FINAL: $T_2 = 307.76 \text{ } ^\circ K$

Para el cambio en la entropía del etileno se utiliza la siguiente ecuación:

$$\Delta S = C_{Psm}^{gi} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} - S_1^R$$

$$C_{Psm}^{gi} = C_{Phm}^{gi} = 47.2507 \frac{J}{mol \cdot K}$$

Calculando S_1^R :

$$\frac{S_1^R}{R} = -P_r \left(\frac{dB^0}{dT_r} + w \frac{dB^1}{dT_r} \right)$$

$$\frac{S_1^R}{R} = -(1.1904)(0.38635 + (0.085)(0.2365)) = -0.48384$$

$$S_1^R = (-0.48384) \left(8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \right) = -4.0226 \frac{J}{mol \cdot K}$$

Entonces:

$$\Delta S = 47.2507 \frac{J}{mol \cdot K} \ln \left(\frac{307.76 \text{ } ^\circ K}{350 \text{ } ^\circ K} \right) - 8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \ln \left(\frac{1 \text{ bar}}{60 \text{ bar}} \right) + \left(4.0226 \frac{J}{mol \cdot K} \right)$$

Cambio de entropía del etileno:

$$\Delta S = 31.9859 \frac{J}{mol \cdot K}$$

Con MATLAB:

Se estrangula gas Etileno a 350 K y 60 bares en un proceso de flujo estable, hasta alcanzar 1 bar, donde el gas se puede suponer como ideal. Estimar la temperatura final y el cambio de entropía del etileno.

Cálculo de la entalpía y la entropía en el estado inicial (60 bar y 350 K) con referencia al estado a 1 bar y 300 K con la entalpía de 18115.0 J/mol y la entropía de 295.976 J/(mol K).

Estas son la entalpía y la entropía del gas en el estado inicial a 350 K y 60 bar.

El estado final y el estado de referencia corresponden a gas ideal, por lo tanto el cambio de entalpía del estado de referencia al estado final se da por la ecuación $\Delta H_{id} = \int C_p dT$

La entalpía en el estado final es la misma que la del estado inicial, $h_f = 18654.8 \text{ J/mol}$

Entonces $\Delta H_{id} = h_f - h_o = 18654.8 - 18115 = 539.8 \text{ J/mol}$

$$\frac{C_p^{gi}}{R} = 1.424 + 14.394 \times 10^{-3} T - 4.392 \times 10^{-6} T^2$$

Así que $539.8 = R \int_{300}^{T_2} (1.424 + 14.394 \times 10^{-3} T - 4.392 \times 10^{-6} T^2) dT$

Resolviendo por medio del cálculo integral se obtiene: $T_2 = 307.1 \text{ K}$

Con esta temperatura se calcula la entropía en el estado final con respecto al estado de referencia y por el método de las correlaciones generalizadas (opción 14 del menuMORGAN.cmd):

Ingresa...

Presión (BAR): 1

Temperatura (K): 307.1

Pc bar: 50.40

Tc Kelvin: 302.3

R J/(mol K): 8.314

Factor acentrico W: 0.087

h0 en J/mol: 18115.0

s0 en J/mol K: 265.717

T0 en K: 300

P0 en bar: 1

A de Cp: [1.424 14.3845e-3 -4.392e-6]

Masa molecular M: 28.054

OK Cancel

Resultados

LA ENTALPÍA (J/mol) Y LA ENTROPIA (J/mol.K) A LA TEMPERATURA DE 307.1 (kelvin) y PRESIÓN 1 (bar) CALCULADAS SON: 18385.6 y 296.913 respectivamente.

OK

Entonces $\Delta s = 296.913 - 265.717 = 31.196 \frac{J}{mol.K}$

- **Presión de vapor de líquidos**

En este ejercicio estudiaremos en forma gráfica la variación de la presión de vapor de una sustancia con la temperatura utilizando la ecuación de Antoine.

$$\ln P = A - \frac{B}{T + C} \quad ec1.35$$

Competencia específica: Estimar la presión de vapor de un líquido utilizando diferentes fuentes de información.

Presión barométrica, absoluta, manométrica, de vacío:

La presión es una magnitud física que mide la fuerza por unidad de superficie, y sirve para caracterizar cómo se aplica una determinada fuerza resultante sobre una superficie. Cuando sobre

una superficie plana de área A se aplica una fuerza normal F de manera uniforme y perpendicularmente a la superficie, la presión P viene dada por:

$$P = \frac{F}{A}$$

La presión de un fluido en la base de una columna (llamada presión hidrostática del fluido), es por definición la fuerza F ejercida en la base dividida por la superficie de la base A . Así, F equivale a la fuerza en la superficie superior más el peso del fluido en la columna. No es difícil demostrar que:

$$P = P_o + \rho h \frac{g}{g_c}$$

Dado que A no aparece en la ecuación, la fórmula resulta aplicable a una columna de fluido tan delgada como un tubo de ensayo o tan ancha como el océano. Además, en determinadas aplicaciones la presión se mide no como la presión absoluta sino como la presión por encima de la presión atmosférica, denominándose presión manométrica. Consecuentemente, la presión absoluta es la presión atmosférica más la presión manométrica (presión que se mide con el manómetro).

$$P_{absoluta} = P_{manometrica} + P_{atm}$$

Donde la presión atmosférica es la fuerza del aire sobre la superficie terrestre. La atmósfera tiene una presión media de 101.325 Kilopascales, kPa, al nivel del mar, medido en latitud 45°. La medida de presión atmosférica del Sistema Internacional de Unidades (SI) es el newton por metro cuadrado (N/m²) o Pascal (Pa). La presión atmosférica a nivel del mar en unidades internacionales es 101325 N/m² ó Pa. Cuando el aire está frío, éste desciende, haciendo aumentar la presión y provocando estabilidad. Se forma, entonces, un anticiclón térmico. Cuando el aire está caliente, asciende, haciendo bajar la presión y provocando inestabilidad. Se forma entonces un ciclón o borrasca térmica.

La presión manométrica que es considerada como la diferencia de la presión absoluta (es la presión real en una determinada posición) y la presión atmosférica local. Las presiones por debajo de la atmosférica se conocen como presión de vacío y se miden mediante medidores de vacío que indican la diferencia entre la presión atmosférica y absoluta. La presión absoluta, manométrica y de vacío son todas positivas.

$$P_{vacio} = P_{atm} - P_{abs}$$

PRESIÓN ATMOSFERICA VS ALTURA

P (kPa)	101.325	89.88	83.4	79.50	54.05	26.5	5.53	
Altura (m)	0	1000	1610	2000	5000	10000	20000	

PARA CONVERTIR PRESION BAROMETRICA A PRESION ATMOSFERICA:

$$P_{atm} = \rho gh$$

Donde: ρ = densidad del líquido
 g = aceleración de la gravedad local
 h = altura barométrica

Ejemplo 1.8: Determine la presión atmosférica en una localidad donde la lectura barométrica es de 700 mm Hg y la aceleración gravitacional es $G = 9.8 \text{ m/s}^2$. Suponga que la temperatura del mercurio corresponderá a 25 C, a la cual su densidad es 13560 Kg/m^3 .

Solución:

$$\rho = (13560 \text{ Kg/m}^3)(0.70 \text{ m})(9.8 \text{ m/s}^2) \left(\frac{1 \text{ N}}{1 \text{ Kg.m/s}^2} \right) \left(\frac{1 \text{ Kpa}}{1000 \text{ N/m}^2} \right)$$

$$= 93.02 \text{ Kpa} = 697.71 \text{ mm Hg}$$

PRESIÓN DE VAPOR DE LIQUIDOS

¿Cómo hacer que un líquido hierva a una temperatura T sin suministro de calor?

¿Por qué un líquido puro a diferentes presiones hierve a diferentes temperaturas?

Consideraciones teóricas

La presión de vapor o más comúnmente presión de saturación es la presión a la que a una temperatura T dada, las fases líquida y vapor se encuentran en equilibrio dinámico; su valor es independiente de las cantidades de líquido y vapor presentes mientras existan ambas. En la situación de equilibrio, las fases reciben la denominación de líquido saturado y vapor saturado.

¿Qué sucedería si el sistema a una presión P y una temperatura T no se encontrara en equilibrio?

Esta presión es conocida como presión saturada de vapor del líquido correspondiente. En tanto se mantiene ésta, el líquido no exhibe más tendencia a evaporarse, pero a una presión menor hay una nueva transformación hacia la fase de gas, y a otra más elevada se verifica una condensación, hasta restablecer la presión de equilibrio.

Para un líquido cualquiera la vaporización va acompañada de absorción de calor y la cantidad de éste, para una temperatura y presión dadas, requeridas para evaporar cierto peso de líquido se conoce con el nombre de **calor de vaporización** y es la diferencia entre la entalpía del vapor saturado y la del líquido saturado.

La presión ejercida por las moléculas de vapor en equilibrio con el líquido a una determinada temperatura se llama **presión de vapor del líquido**. La presión de vapor depende de la temperatura

y de la clase del líquido, puesto que depende de la naturaleza de las interacciones entre las moléculas de la sustancia; un compuesto como el agua tiene una presión de vapor más baja que el éter porque las moléculas de agua tienen fuerzas de atracción intermolecular mayores que las moléculas del éter, por lo tanto el éter es más volátil que el agua.

Imaginemos una ampolla de cristal en la que se ha realizado el vacío y que se mantiene a una temperatura constante; si introducimos una cierta cantidad de líquido en su interior, éste se evaporará rápidamente al principio hasta que se alcance el equilibrio entre ambas fases, punto en el cuál la cantidad de ambas fases permanece constante en tanto no cambie la temperatura.

Inicialmente sólo se produce la evaporación ya que no hay vapor; sin embargo a medida que la cantidad de vapor aumenta y por tanto la presión en el interior de la ampolla, se va incrementando también la velocidad de condensación, hasta que transcurrido un cierto tiempo ambas velocidades se igualan. Llegados a este punto se habrá alcanzado la presión máxima posible en la ampolla (presión de vapor o de saturación) que no podrá superarse salvo que se incremente la temperatura.

El equilibrio dinámico se alcanzará más rápidamente cuanto mayor sea la superficie de contacto entre el líquido y el vapor, pues así se favorece la evaporación del líquido; del mismo modo que un charco de agua extenso pero de poca profundidad se seca más rápido que uno más pequeño pero de mayor profundidad que contenga igual cantidad de agua. Sin embargo, el equilibrio se alcanza en ambos casos para igual presión.

El factor más importante que determina el valor de la presión de saturación es la propia naturaleza del líquido, encontrándose que en general entre líquidos de naturaleza similar, la presión de vapor a una temperatura dada es tanto menor cuanto mayor es el peso molecular del líquido.

Ecuación de Antoine

Una ecuación empírica relativamente sencilla que correlaciona muy bien datos de presión de vapor-temperatura es la ecuación de Antoine:

$$\log P = A - \frac{B}{T + C} \quad \text{ec1.35}$$

En donde los valores de A, B, C varía de acuerdo a la sustancia.

Para benceno: A=14.1603 B=2948.78 C=-44.5633

$$\ln p^* = A - \frac{B}{T + C}$$

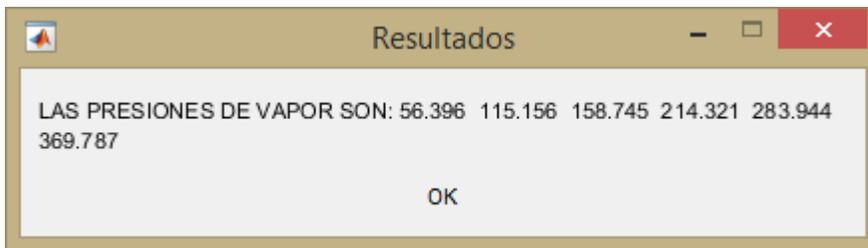
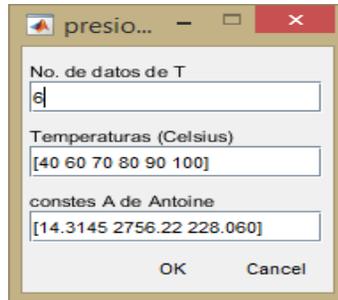
Donde p^* en KPa y T en $^{\circ}K$

Punto de ebullición

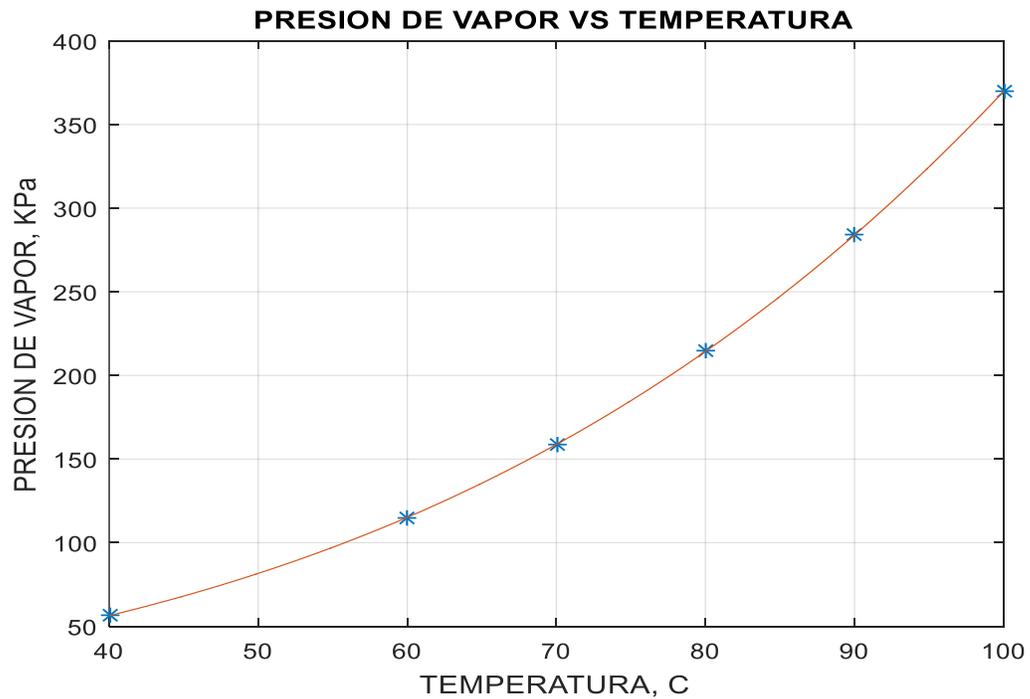
Se define el punto de ebullición de un líquido como la temperatura a la cual la presión del vapor es igual a la presión externa. Cuando se aplica calor a un líquido, su presión de vapor aumenta hasta hacerse igual a la presión atmosférica, momento en el cual empieza la ebullición del líquido. El punto de ebullición varía con la presión externa que existe por encima de la superficie del líquido. Al descender la presión, el punto de ebullición disminuye; un aumento en la presión aumenta el punto de ebullición.

Ejemplo 1.9 Cálculo de presión de vapor con MATLAB

Para calcular la presión de vapor de un líquido a diferentes temperaturas seleccionamos la **opción 1** del “menúMORGAN.cmd”, nos da como resultado:

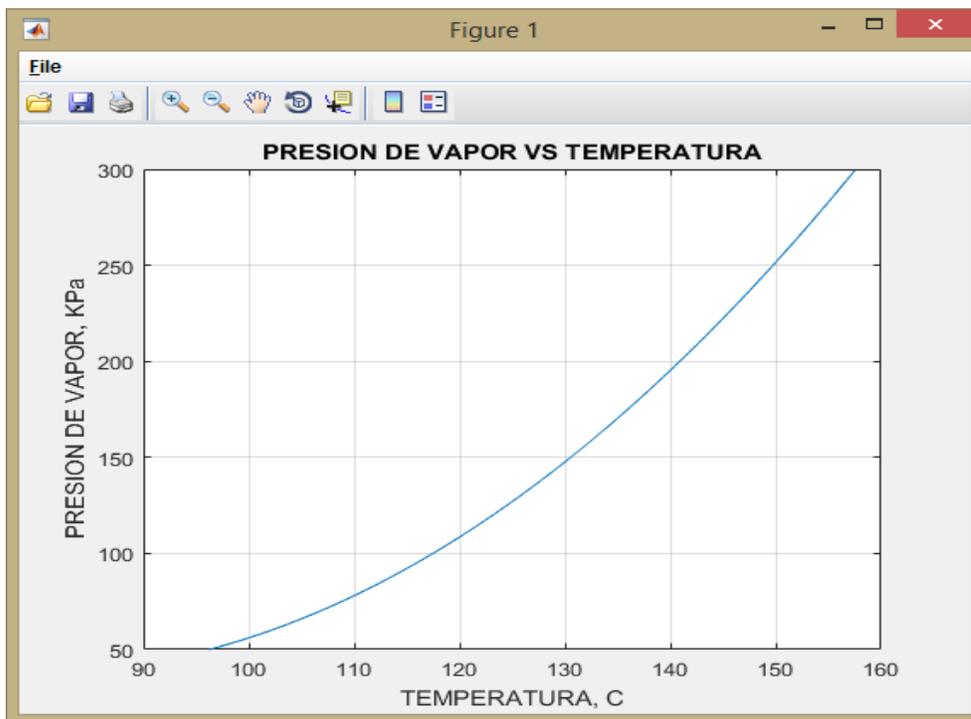
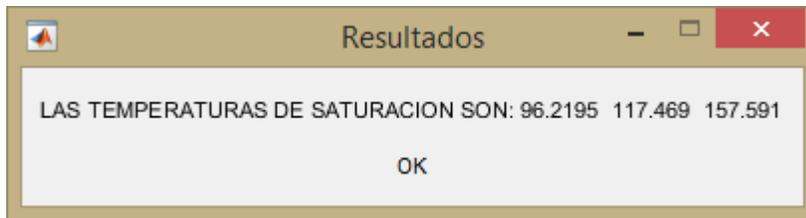
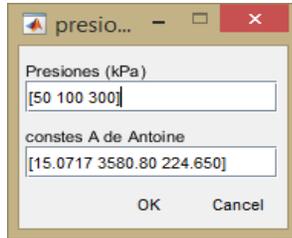


LA GRAFICA P VS T ES:



Observe que la presión de vapor aumenta conforme lo hace la temperatura.

Si lo que se desea es calcular la temperatura de saturación T a una presión dada P , entonces del menú MORGAN.cmd selecciona la opción 2 y el resultado será:



CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ANTOINE

Ejemplo 1.10: Constantes de Antoine

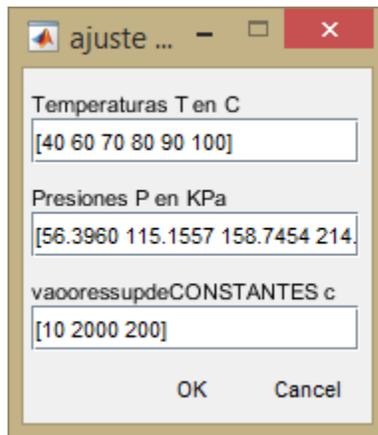
Los datos de presión de vapor determinados experimentalmente a varias temperaturas de una sustancia pura desconocida se da en la tabla siguiente:

T (C)=	40	60	70	80	90	100
P (kPa)=	56.3960	115.1557	158.7454	214.3214	283.9439	369.7870

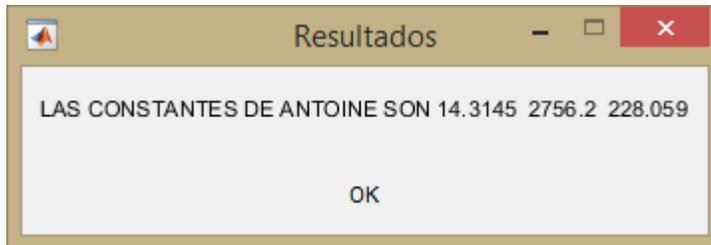
Determine por regresión no lineal las constantes de la ecuación de Antoine de esta sustancia.

Solución:

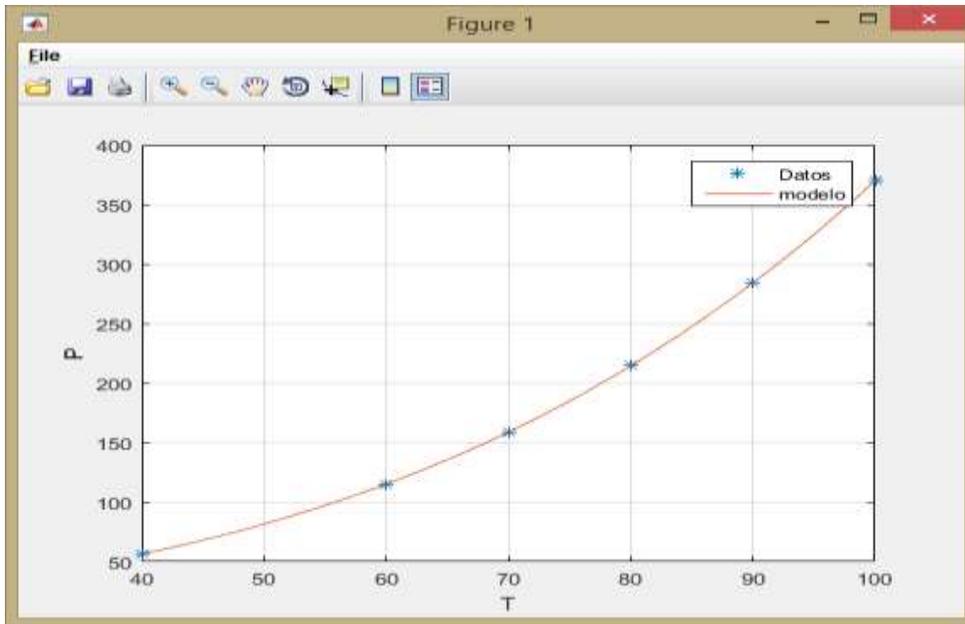
Del menúMORGAN.cmd seleccione la opción 3, introduzca los datos y dele clic en OK y le aparecerá lo siguiente:



The dialog box 'ajuste ...' contains three input fields and two buttons. The first field is labeled 'Temperaturas T en C' and contains the text '[40 60 70 80 90 100]'. The second field is labeled 'Presiones P en KPa' and contains the text '[56.3960 115.1557 158.7454 214.3214]'. The third field is labeled 'vaooressupdeCONSTANTES c' and contains the text '[10 2000 200]'. At the bottom, there are 'OK' and 'Cancel' buttons.



The dialog box 'Resultados' displays the text 'LAS CONSTANTES DE ANTOINE SON 14.3145 2756.2 228.059' and has an 'OK' button at the bottom.

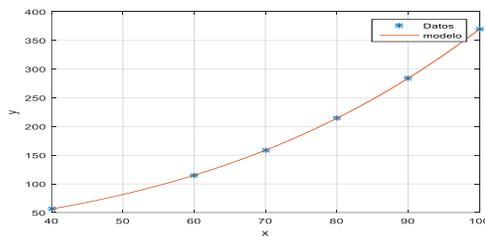


Ecuación de Antoine resultante:

$$\ln P = 14.3145 - \frac{2756.20}{T + 228.059}$$

Con T en grados Celsius y P en kPa

La figura siguiente muestra que los datos se ajustan muy bien con la ecuación obtenida:



Ejemplo 1.11

Se requiere almacenar 35000kg de propano (PM=44), que es recibido como un gas a 10°C y 1 atm. Se proponen dos opciones:

- Almacenarlo como un gas a 10°C y 1 atm
- Almacenarlo como un líquido en equilibrio con vapor a 10°C. Para este modo de almacenamiento, 90% del tanque es ocupado por líquido.

Compare las dos opciones, discutiendo los puntos a favor y en contra de cada una.

Trate de ofrecer argumentos cuantitativos siempre que sea posible.

Análisis del problema

- a. Con la ecuación de gas ideal se calcula la capacidad volumétrica del recipiente

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$\text{Donde } n = \frac{m}{PM}$$

- b. Designemos como V el volumen del recipiente, V_l el volumen del recipiente ocupado por el líquido y V_g el volumen ocupado por el vapor. Como el volumen ocupado por el líquido el 90 % del volumen del recipiente, entonces:

$$V_l = 0.90 V \quad (1)$$

Por consiguiente $V_g = 0.10 V \quad (2)$

Además $V_l + V_g = V \quad (3)$

Calcule la presión de vapor (P) del hexano a 10 C con la ecuación de Antoine y luego con las ecuaciones de estado, calcule los volúmenes molares del vapor \bar{V}_g y del líquido \bar{V}_l saturado.

$$\text{Además: } V_l = n_l \bar{V}_l \quad (4) \quad \text{y} \quad V_g = n_g \bar{V}_g \quad (5) \quad \text{y} \quad n_l + n_g = \frac{35000}{44} \quad (6)$$

Sustituyendo V de (1), V_l de (4) y V_g de (5) en (3) se obtiene:

$$n_l \bar{V}_l + n_g \bar{V}_g = \frac{n_l \bar{V}_l}{0.90} \quad (7)$$

Resolviendo (6) y (7) se obtienen los moles de líquido y de vapor.

Incógnitas: n_l y n_g

Con estos valores y las ecuaciones (1), (2) y (3) se calcula el volumen del recipiente (V).

Actividad 1.6 Realice los cálculos correspondientes a este ejemplo y decida cuál sería la forma más conveniente de almacenar el propano. Proporcione los argumentos considerados que lo llevaron a tomar esa decisión.

Actividad 1.7 Se utiliza un recipiente de 0.35m^3 para guardar propano líquido a su presión de vapor. Las consideraciones de seguridad dictan que a una temperatura de 320°K , el líquido no debe ocupar más del 80% del volumen total del recipiente. Para estas condiciones determine la masa de vapor y la masa del líquido dentro del recipiente.

- **Variación de la presión de vapor con la temperatura**

La presión de vapor de un líquido, es constante a una temperatura dada, pero aumenta si lo hace la temperatura hasta el punto crítico del líquido.

Es fácil de comprender el aumento de la presión de vapor teniendo en cuenta la teoría cinética. Al aumentar la temperatura es mayor la porción de moléculas que adquieren la energía suficiente para escapar de la fase líquida, y en consecuencia se precisa mayor presión para establecer un equilibrio entre el vapor y el líquido. Por encima de la temperatura crítica la tendencia de escape de las moléculas es tan elevada que ninguna presión aplicada es suficiente para mantenerlas unidas en el estado líquido, y toda la masa persiste como gas.

La variación de la presión de vapor con la temperatura se expresa matemáticamente con la **ecuación de Clapeyron**,

$$\frac{dp^*}{dT} = \frac{\Delta H^v}{T(\hat{V}_g - \hat{V}_l)} \quad ec1.36$$

Para la transición de líquido a vapor:

P es la presión a la temperatura T, ΔH^v el calor de vaporización de un peso dado del líquido y V_l el volumen del líquido, mientras que \hat{V}_g es el volumen del mismo pero de vapor.

A temperatura no muy próxima a la crítica, \hat{V}_l es muy pequeña comparada con \hat{V}_g y puede despreciarse, esto es $\hat{V}_g - \hat{V}_l \approx \hat{V}_g$. Así a 100 °C, \hat{V}_g del agua es 1671 cm³/g, mientras que \hat{V}_l es solo 1.04 cm³/g. Además si suponemos que el vapor se comporta esencialmente como un gas ideal, entonces \hat{V}_g por mol viene dado por $\hat{V}_g = RT/P$ y si el intervalo de temperatura no es muy grande, se puede suponer constante el calor de vaporización, ΔH^v , y la ecuación de Clapeyron se transforma en la **ecuación de Clausius-Clapeyron**:

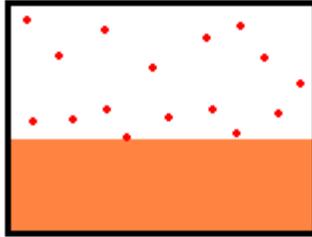
$$\ln p^* = -\frac{\hat{H}_v}{RT} + B \quad ec1.37$$

Donde B es una constante que varía de una sustancia a otra. De acuerdo con esta ecuación, una gráfica de $\ln p^*$ en función de $1/T$ debe dar línea recta, con pendiente $-\Delta \hat{H}_v/R$ y ordenada al origen B.

Si se tienen datos de p^* en función de T, puedes graficar $\ln p^*$ en función de $1/T$ y determinar $-\Delta \hat{H}_v/R$ y B gráficamente o mediante el método de mínimos cuadrados.

La mayoría de los procesos físicos y químicos tienen lugar a presión constante y no a volumen constante. Esto es cierto, por ejemplo en el proceso de vaporización, donde la energía interna U se puede usar efectivamente en procesos de volumen constante, pero en procesos a presión constante es conveniente emplear otra función termodinámica, la entalpía. Al igual que la energía interna no podemos establecer el valor absoluto de la entalpía para un cierto sistema, pero sí se puede calcular la diferencia de valores, lo que es importante y al igual que la energía interna, la entalpía de un sistema depende exclusivamente de su estado y no de su trayectoria para alcanzar dicho estado.

Si se calienta un líquido se incrementa la energía cinética media de sus moléculas. Las moléculas cuya energía cinética es más elevada y que están cerca de la superficie del líquido escaparán y darán lugar a la fase de vapor,



Si el líquido está contenido en un recipiente cerrado, algunas moléculas del vapor seguirán el camino inverso chocando con la superficie del líquido e incorporándose a la fase líquida.

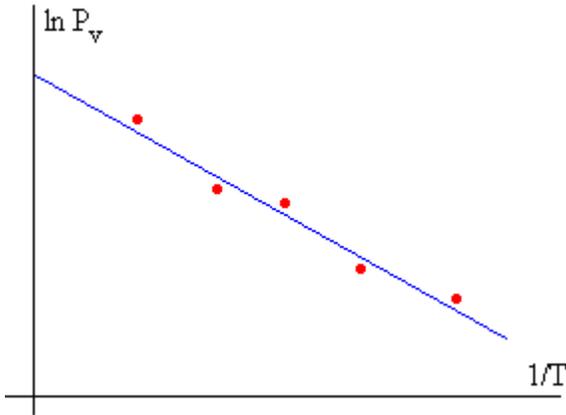
Se establece un equilibrio dinámico, cuando el número de moléculas que se escapan del líquido sea igual (en valor medio) al número de moléculas que se incorporan al mismo. Decimos entonces, que tenemos vapor saturado a la temperatura T y la presión parcial que ejercen las moléculas de vapor a esta temperatura se denomina presión de vapor, P_v .

La presión de vapor de una sustancia depende solamente de la temperatura y no del volumen; esto es, un recipiente que contiene líquido y vapor en equilibrio a una temperatura fija, la presión es independiente de las cantidades relativas de líquido y de vapor presentes.

La temperatura de ebullición es aquella para la cual, la presión de vapor es igual a la presión exterior. La presión de vapor del agua es igual a una atmósfera a la temperatura de 100°C

Esta es una de las formas de la famosa ecuación de Clausius-Clapeyron que proporciona la pendiente de la curva, en el diagrama P-T (figura al principio de esta sección), de coexistencia de las fases líquida y de vapor en equilibrio.

$$\ln p^* = -\frac{\hat{H}_v}{RT} + B \quad ec1.38$$



De este modo, haciendo una representación gráfica de $\ln P_v$ en función de la inversa de la temperatura T , y aplicando el procedimiento de los mínimos cuadrados, la pendiente de la curva nos proporciona el valor medio del calor latente de vaporización en un intervalo dado de temperaturas.

Para el cambio de entropía:

$$\Delta S^v = T \Delta H^v$$

1.5 Cálculo de propiedades termodinámicas en cambios de fase

Competencia: Aplicar las ecuaciones de Clapeyron y de Clausius-Clapeyron para calcular el calor de vaporización de un líquido.

Para calcular el calor de vaporización ΔH^v de un líquido a una temperatura T con la ecuación de Clapeyron, se procede de la siguiente manera:

1. Obténgase de la literatura las propiedades críticas y las constantes de Antoine del líquido problema.
2. Calcula la presión de vapor del líquido a la temperatura T con la ecuación de Antoine:

$$\ln p^* = A - \frac{B}{T+C}$$

3. Calcula la derivada dP/dT de la ecuación de Antoine: $\frac{dP}{dT} = \frac{PB}{(T+C)^2}$
4. Calcula el volumen molar como vapor (V_g) con una ecuación de estado y como líquido con la ecuación de Racket (V_l).
5. Por último calcula el calor de vaporización con la ecuación de Clapeyron:

$$\frac{dp^*}{dT} = \frac{\Delta H^v}{T(\hat{V}_g - \hat{V}_l)}$$

Ejemplo 1.12: Cálculo del calor de vaporización con MATLAB

Estime el calor de vaporización y el cambio de entropía de vaporización del agua a la temperatura T de 100 C:

- a) Por medio de la ecuación de Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T(V_g - V_l)}$$

- b) Por medio de la ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\frac{dP}{PdT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \rightarrow \int \frac{dP}{P} = \int \frac{\Delta H_v}{R} \frac{dT}{T^2}$$

Integrando: $\ln P = -\left(\frac{\Delta H_v}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + C$

- c) Por medio de una ecuación empírica (Watson, Riedel,...)

Solución

Propiedades críticas del agua: $T_c = 647.3 \text{ K}$ $P_c = 22090 \text{ kPa}$ $V_c = 56.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$

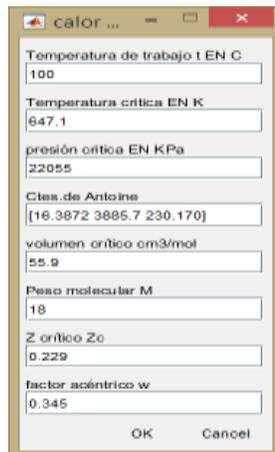
$$Z_c = 0.229$$

Constantes de Antoine: $A = 16.3872$ $B = 3885.70$ $C = 230.170$

Masa molar= 18

Para el inciso a:

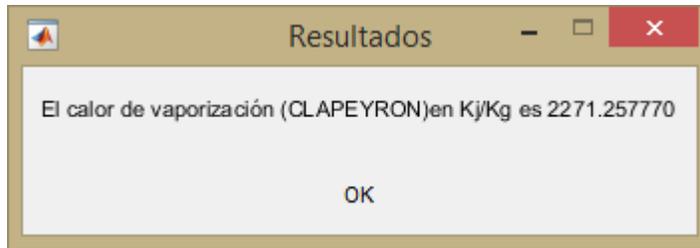
Del menuMORGAN.cmd selecciona la opción 4 (cálculo del calor de vaporización con Clapeyron) y luego ingresa los datos solicitados y enseguida presiona OK:



The screenshot shows a MATLAB dialog box titled "calor ...". It contains several input fields with the following values:

- Temperatura de trabajo t EN C: 100
- Temperatura crítica EN K: 647.1
- presión crítica EN KPa: 22055
- Ctes. de Antoine: [16.3872 3885.7 230.170]
- volumen crítico cm3/mol: 55.9
- Peso molecular M: 18
- Z crítico Zc: 0.229
- factor acéntrico w: 0.345

At the bottom of the dialog box are "OK" and "Cancel" buttons.



El calor de vaporización del agua calculada es 2271.2577 kJ/kg

Las tablas de vapor dan un valor de 2257 kJ/kg.

Por medio de la ecuación de Clausius-Clapeyron

Sobre la base de la ecuación de Clausius- Clapeyron tenemos que:

$$\ln P = -\left(\frac{\Delta H_v}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + C$$

Ahora bien la ecuación de una recta (en su forma general) es:

$$y = mx + b$$

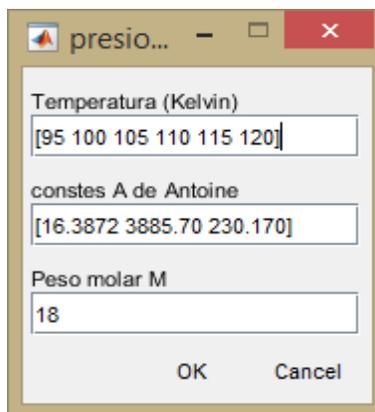
Donde m es la pendiente de la recta y b la ordenada al origen al origen. Entonces

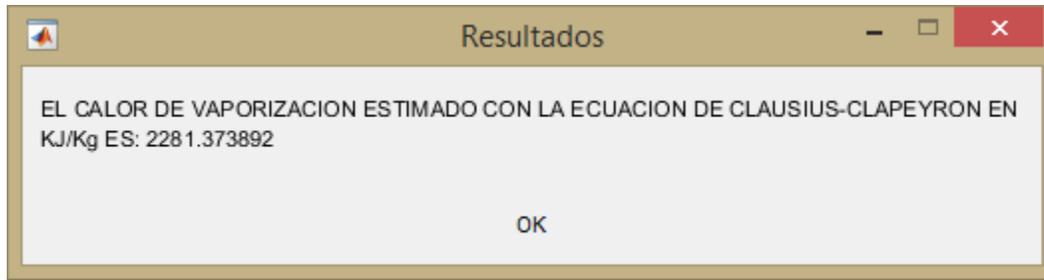
$$y = \ln p \qquad x = \frac{1}{T} \qquad m = -\frac{\Delta H_v}{R}$$

Aplicando mínimos cuadrados se puede obtener la ecuación de la recta y con ésta calcular ΔH_v .

Con MATLAB:

Del menuMORGAN.cmd selecciona la opción 5 y enseguida introduce los datos y presiona OK:





El calor de vaporización calculada con Clausius-Clapeyron es 2281.3792 kJ/kg

El calor de vaporización calculada con Clapeyron fue 2271.2577 kJ/kg

El calor de vaporización proporcionada en las tablas es 2257 kJ/kg

Calculo de la entropía de vaporización: $\Delta S_v = \frac{\lambda}{T}$

Calcular los cambios de energía libre de Gibbs, Interna y de Helmons para la vaporización del líquido:

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

Cálculo del calor de vaporización con la ecuación de Watson:

Del menú **NORGAN.cmd** selecciona la opción 7 (calor de vaporización con Watson) Introduce los datos y presiona **OK**:

calor de vapor

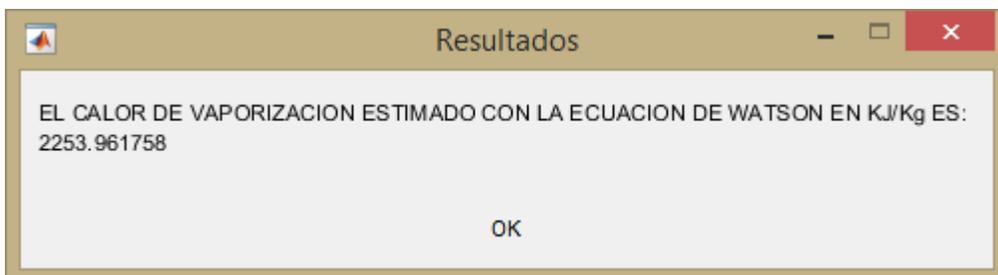
TEMPERATURA T1 EN K
353.15

CALOR DE VAPORIZACION A T1 EN KJ/Kg
2315.1299

TEMPERATURA T2 EN K
373.15

TEMPERATURA CRITICA EN K
647.1

OK Cancel



El calor de vaporización a 373.15 K es 2253.96 kJ/kg

Tabla de resultados:

Ecuación	Clapeyron	Clausius-Clapeyron	Watson	Tablas de vapor
Calor de vaporización	2271.26 kJ/Kg	2281.38 KJ/Kg	2253.96 kJ/kg	2257.0 kJ/kg

Actividad 1.8 Cálculo del calor de vaporización

La presión de vapor (kPa) del benceno en función de la temperatura ($^{\circ}\text{K}$) está dada en la tabla siguiente:

T	278.68	307.07	335.38	363.72	392.07	420.42	448.77	477.12	505.46	533.81
P	4.8	18.8	56.2	138	291	549	948	1530	2340	3430

Se dispone, además, del siguiente dato: La ecuación de Redlich-kwong se ajusta muy bien a los datos.

1. Estime el calor de vaporización y el cambio de entropía de vaporización del benceno a la temperatura T de 400 K:

a. Por medio de la ecuación de Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_g - V_l)}$$

b. Por medio de la ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\frac{dp}{pdT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \quad \rightarrow \quad \int \frac{dP}{P} = \int \frac{\Delta H_v}{R} \frac{dT}{T^2} \quad \therefore \quad \ln P = -\left(\frac{\Delta H_v}{R}\right)\left(1/T\right) + c$$

c. Por medio de una ecuación empírica (Watson, Riedel,...)

2. Utilizando la información Obtenida en a), calcula los cambios de energía libre de Gibbs, Interna y de Helmons para la vaporización del benceno

3. La temperatura de ebullición normal del benceno.

TECNOLOGICO NACIONAL DE MEXICO

Instituto tecnológico de Tuxtla Gutiérrez

Wilbert Morgan Blanco Carrillo

INGENIERIA QUIMICA

FISICOQUIMICA I

UNIDAD 2

Contenido

2.1 Propiedades termodinámicas de las soluciones.....	2
2.2 Potencial Químico.....	35
2.3 Gases reales y Fugacidad.....	36
2.4.- Actividad y coeficiente de actividad.....	49
2.5 Propiedades en exceso	51
2.6 Modelos de solución.....	54

Competencia de la unidad 2:

Aplicar la teoría de las soluciones para obtener las propiedades termodinámicas.

Realizar cálculos de coeficientes de fugacidad en sustancias puras y mezclas.

Obtener los coeficientes de actividad a partir de la energía de Gibbs de exceso.

2.1 Propiedades termodinámicas de las soluciones

Competencia: Describir e interpretar correctamente las características diferenciales entre soluciones ideales y no ideales y aplicar los métodos para determinar sus propiedades.

Clasificación de soluciones

Las soluciones pueden clasificarse en dos tipos: Ideales y no ideales. La mezcla ideal es un modelo de mezcla en el cual el volumen, la energía interna y la entalpía de la mezcla es igual a la suma de estas propiedades de los componentes puros, es decir, el cambio de volumen, de energía interna y la entalpía de mezclado es nula. Cuanto más se acerquen a estos valores los de una mezcla más ideal será ésta. Alternativamente una mezcla es ideal si su coeficiente de actividad es 1. Este coeficiente es el que mide la idealidad de las soluciones, simplifica enormemente los cálculos y se usa de referencia para las mezclas reales. Las soluciones ideales cumplen satisfactoriamente la ley de Raoult.

Nota: Una solución es una mezcla homogénea.

Ley de Raoult

La presión de vapor de una disolución siempre es menor que la del disolvente puro. De esta forma la relación entre la presión de vapor de la disolución y la presión de vapor del disolvente depende de la concentración del soluto en la disolución. Esta relación entre ambos se formula mediante la Ley de Raoult la cual se enuncia como sigue: ***“La presión parcial de un disolvente P_1 sobre una disolución ideal está dada por la presión de vapor del disolvente puro P_1^o , multiplicada por la fracción molar del disolvente en la disolución x_1 ”.***

$$P_1 = x_1 P_1^o \quad ec2.1$$

Es decir que la presión de vapor del solvente crece linealmente con su fracción molar a una temperatura fija. En una solución que sólo contenga un soluto, se tiene que $x_1=1-x_2$, donde x_2 es la fracción molar del soluto, pudiendo escribir la formulación de la ley como:

$$P_1 = (1-x_2)P_1^o \quad \cdot \quad P_1^o - P_1 = \Delta P = x_2 P_1^o \quad ec2.2$$

Se puede ver de esta fórmula que una *disminución* en la presión de vapor, ΔP , es directamente proporcional a la concentración del soluto presente.

Para que se cumpla al 100% la ley de Raoult es necesario que el líquido sea una disolución ideal, el vapor una mezcla de gases ideales y que la fugacidad del líquido no varíe significativamente con la presión, esta última condición a veces se expresa como que el factor de corrección de Poynting sea de valor 1.

En equilibrio Líquido–Vapor de una solución ideal, las presiones parciales de un componente obtenidas por la ley de gas ideal y por la ley de Raoult respectivamente, son iguales. Es decir:

$$y_1 P = x_1 P_1^o \quad ec2.3$$

Donde

P = La presión total del sistema en equilibrio = $P_1 + P_2$

y_1 = Composición en la fase vapor, compuesto 1

x_1 = Composición en la fase Líquida, compuesto 1

P_1^o = Presión de vapor del compuesto 1

¿Qué se entiende cuando se dice que una solución presenta una desviación positiva de la idealidad con referencia a la ley de Raoult?

Consideremos un sistema binario formado por dos componentes A y B. Si las fuerzas intermoleculares entre las moléculas A y B son más débiles que las que existen entre las moléculas de A y entre las de B, se dice que existe una mayor tendencia para considerarse una mezcla real que en el caso de una solución ideal. En consecuencia, la presión de vapor de la solución es mayor que la predicha por la ley de Raoult para la misma concentración. Esta conducta da origen a la desviación positiva.

En la desviación negativa las moléculas A y B se atraen con mayor fuerza que entre las del mismo tipo, la presión de vapor de la solución es menor que la suma de las presiones parciales.

El modelo de disolución ideal, como ya se indicó, implica que las interacciones entre los componentes de la disolución sean idénticas, sin embargo, en la mayor parte de los casos las interacciones intermoleculares en la disolución son más débiles que en los líquidos puros, lo que implica que "las moléculas pueden pasar a la fase gaseosa con mayor facilidad". En estos casos, $P_i > P_i^{id}$ o lo que es lo mismo $\gamma_i > 1$ (γ_i es el coeficiente de actividad). El sistema presenta una desviación positiva de la Ley de Raoult. La figura 2.1 muestra una desviación positiva de la ley de Raoult:

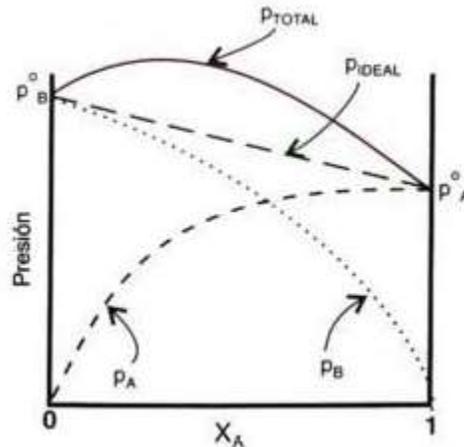


Fig. 2.1

El caso opuesto, en el que las interacciones intermoleculares son mayores en la disolución que en los líquidos puros, también es posible. Un caso muy frecuente es el de las disoluciones de sustancias que pueden formar entre sí enlaces por puentes de hidrógeno, pero no en los líquidos puros (ej. acetona-cloroformo). En cuyo caso $P_i < P_i^{id}$ y $\gamma_i < 1$. El sistema presenta una desviación negativa de la Ley de Raoult, como se muestra en la figura 2.2:

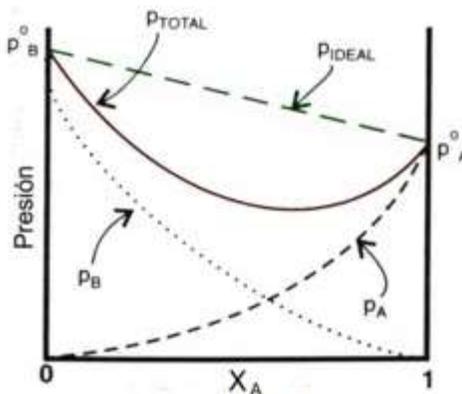
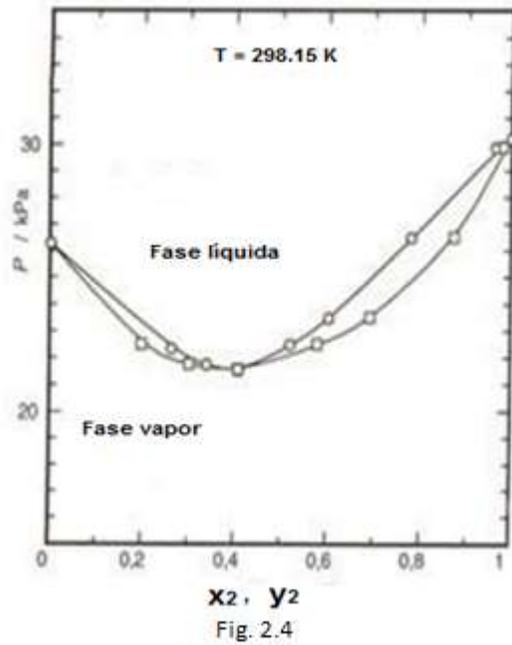
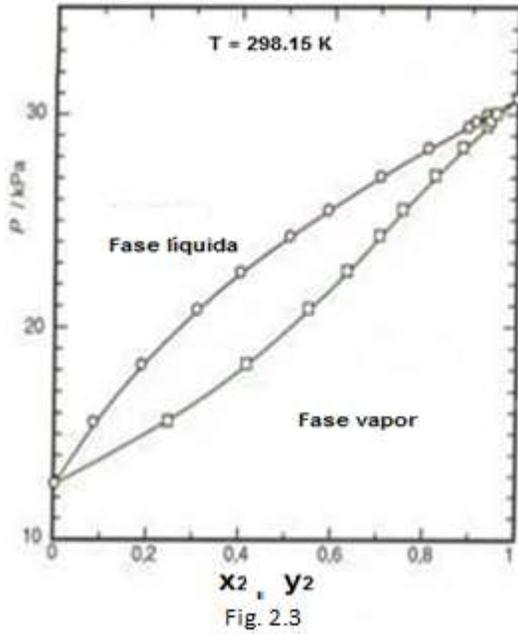


Fig. 2.2

Las desviaciones positivas o negativas de la ley de Raoult llevan implícito que los diagramas de fase líquido-vapor de las disoluciones no-ideales sean más complejos. En las figuras 2.3 y 2.4 se muestran dos ejemplos. En el caso del diagrama de la derecha (fig. 2.4), correspondiente a la disolución cloroformo-acetona la curva de presión de vapor muestra un mínimo (máximo en la curva de temperatura de ebullición en el diagrama temperatura-composición) en el que la composición de la fase líquida y de la fase gas son idénticas. Estos puntos singulares (pueden ser máximos o

mínimos) se denominan puntos azeotrópicos. En las disoluciones que forman azeótropos no es posible separar sus componentes mediante destilación fraccionada.



Ejemplo 2.1

- (a) Si las presiones de vapor del ácido nítrico y del agua a 25 C son $P_{HNO_3}^o = 57 \text{ mmHg}$ y $P_{H_2O}^o = 23.756 \text{ mm Hg}$ respectivamente, dibuje gráficas de P_{HNO_3} , P_{H_2O} y P_{soln} en función de x_{HNO_3} , suponiendo soluciones ideales.
- (b) En la misma gráfica, dibuja los siguientes datos para soluciones reales:

% peso HNO3	20	30	40	50	60	70	80	90	100
P_{HNO_3} mm Hg			0.12	0.39	1.21	4.10	10.5	27.0	57.0
P_{H_2O} mm Hg	20.6	17.8	14.6	10.7	7.7	5.5	3.2	1.0	

Solución:

1. HNO₃

2. H₂O

Como solución ideal:

Por la ley de Raoult:

$$P_1 = x_1 P_1^o \quad \text{y} \quad P_2 = x_2 P_2^o$$

$$\text{Pero, } P_{soln} = P_1 + P_2 \quad \text{entonces: } P_{soln} = x_1 P_1^o + (1-x_1) P_2^o \quad \text{ec2.4}$$

Para calcular y_1 (fracción molar en el estado de vapor saturado) despeje de la ec2.3:

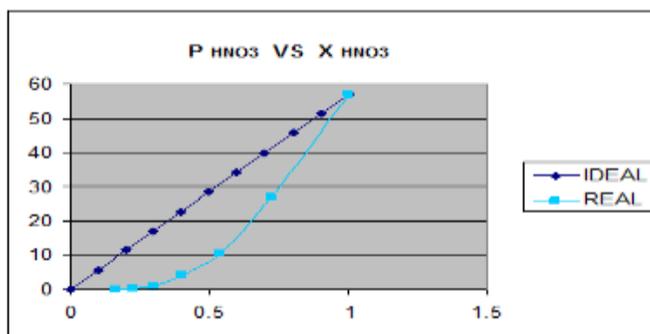
$$y_1 = \frac{x_1 P_1^o}{P} \quad \text{ec2.5}$$

Datos obtenidos de las presiones parciales con x =fracción molar, tanto de la solución ideal como de la no ideal se muestran en la tabla siguiente:

Solución ideal	
X del HNO3	P _{HNO3} mm de Hg
0	0
0,1	5,7
0,2	11,4
0,3	17,1
0,4	22,8
0,5	28,5
0,6	34,2
0,7	39,9
0,8	45,6
0,9	51,3
1	57

Solución Real	
X del HNO3	P _{HNO3} mm de Hg
0.160149307	0.12
0.222414219	0.39
0.300233256	1.21
0.400266548	4.1
0.533609713	10.5
0.720223821	27
1	57

La figura siguiente muestra la gráfica correspondiente:



El diagrama muestra claramente la desviación negativa de la idealidad del sistema binario agua/ácido nítrico

La termodinámica de soluciones es muy importante para los cálculos de equilibrio entre fases en sistemas no reaccionantes y estos cálculos son esenciales para el diseño de equipos de destilación, absorción, adsorción y extracción.

Para la comprensión de estos procesos y los cálculos de equilibrio es necesario la aplicación de los siguientes conceptos: Propiedades molares parciales, potencial químico, fugacidad y coeficiente de fugacidad, actividad y coeficiente de actividad, diferencia entre soluciones ideales y no ideales y la regla de las fases. Estos conceptos se discutirán en las siguientes secciones.

Energía de Gibbs, Presión y Temperatura

De la relación $dG = VdP - SdT$ se obtienen dos nuevas derivadas parciales

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad y \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = -V$$

G disminuye cuando T aumenta a p constante, porque S es positiva.

G disminuye más rápido cuando S es más grande (G de la fase gaseosa es más sensible a ΔT que la de líquidos o sólidos).

G aumenta cuando p disminuye a T constante (donde V es positiva).

Dependencia de G con respecto a la Temperatura.

En muchas transformaciones químicas y físicas, el equilibrio de la composición de un sistema depende de la energía de Gibbs, así que se debe saber la respuesta de la energía de Gibbs a cambios de temperatura.

$$\text{De } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \text{ec2.6 y } G = H - TS \text{ ec2.7}$$

$$\text{Sustituyendo S de ec2.7 en ec2.6: } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G-H}{T}$$

$$\text{Reacomodándola se obtiene } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T} = -\frac{H}{T} \text{ ec2.8}$$

Derivando G/T respecto a T se obtiene:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_p = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T}\right]$$

Y sustituyendo $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T}$ de (2.8) en esta última ecuación se obtiene la ecuación de Gibbs-Helmholtz que relaciona G con H:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_p = -\frac{H}{T^2} \text{ ec2.9a}$$

$$\text{Para el proceso de mezclado: } \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \text{ ec2.9b}$$

$$\text{Además: } \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Dependencia de G respecto a la presión

Ejemplo 2.2 Calcula la ΔG_m de: (a) H₂O (l) tratada como un fluido incompresible, y (b) H₂O (v) tratada como un gas ideal, cuando la presión aumenta isotérmicamente de 1.0 bar a 2.0 bar a 298 K.

Integrando $dG = Vdp - SdT$ a T constante resulta:

$$G_m(p_f) - G_m(p_i) = \int_{p_i}^{p_f} V_m dp$$

(a) Como líquido incompresible, $V_m = \text{constante} = 18.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$

$$G_m(p_f) - G_m(p_i) = V_m \int_{p_i}^{p_f} dp = V_m (p_f - p_i)$$

$$= 18.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{mol} (2 - 1) \text{ bar} \left(\frac{10^5 \text{ Pa}}{1 \text{ bar}} \right) = +1.8 \text{ J/mol}$$

(b) Como gas ideal,

$$V_m = \frac{RT}{P}$$

$$G_m(p_f) - G_m(p_i) = \int_{p_i}^{p_f} \frac{RT}{P} dp = -RT \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right)$$

$$= (2.48 \text{ KJ mol}^{-1}) \ln(2.0) = +1700 \text{ J / mol}$$

El aumento de ΔG para el gas es como 1000 veces que para el líquido.

De forma similar a la obtención de la ecuación (2.9) se obtiene, a T constante, la siguiente relación:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G}{RT} \right)}{\partial P} \right]_T = \frac{V}{RT} \dots \text{ec 2.10}$$

Cuando se conoce $\frac{G}{RT}$ como una función de T y P, se puede obtener los valores de $\frac{V}{RT}$ y $\frac{H}{T^2}$ por una derivación simple de las ecuaciones (2.9) y (2.10) y con éstas obtener V y H. Las propiedades restantes se conocen por las ecuaciones que las definen:

$$S = \frac{H-G}{T} \quad y \quad U = H - PV$$

Dependencia de G con la presión, Sólidos y Líquidos.

Para líquidos y sólidos, ΔV es muy pequeña, y la mayoría de los casos podría despreciarse (bajo condiciones de laboratorio, $V_m \Delta p$ es pequeño).

Por lo tanto, podemos asumir normalmente que las energías de Gibbs para los sólidos y los líquidos son independientes de la presión, sin embargo, para los problemas geofísicos que implican temperaturas y presiones muy altas, el efecto del volumen sobre las energías de Gibbs no pueden ser ignoradas.

Dependencia de G de Gases respecto a la presión

Los volúmenes molares de los gases son muy grandes, de tal manera que la energía de Gibbs podría depender fuertemente de la presión.

Para gases ideales

$$G_m(p_f) - G_m(p_i) = \int_{p_i}^{p_f} \frac{RT}{P} dp = RT \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right) \dots ec2.11$$

Si la presión aumenta a temperatura T, entonces la energía molar de Gibbs también aumenta.

También, si se coloca $p_i = p^0$ (presión estándar de 1.0 bar), la energía molar de Gibbs de un gas ideal de una cierta presión p con su valor cercano estándar sería:

$$G_m(p) = G_m^0 + RT \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) \dots ec2.12$$

Propiedades molares parciales de una solución

Una propiedad molar \bar{M} de una solución con C componentes está dada por la ecuación

$$\bar{M} = \sum_1^C x_i \bar{M}_i \dots \dots \dots ec2.13$$

Para la entalpía:
$$\bar{H} = \sum_1^C x_i \bar{H}_i \dots \dots \dots ec2.14$$

Donde x_i es la fracción molar y \bar{M}_i es la propiedad parcial respectivamente del componente i en la solución.

La propiedad molar parcial \bar{M}_i se define como
$$\bar{M}_i = \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \dots ec2.15$$

Donde

n_i = moles del componente bajo discusión i
 n_j = moles del resto de los componentes j

Las ecuaciones fundamentales de la termodinámica para sustancias puras, vistas en el unidad 1, también son aplicables a un componente en solución, por ejemplo para la energía de Gibbs de un componente i en solución está dada por

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i \quad \text{o también,} \quad d\bar{G}_i = \bar{V}_i dP - \bar{S}_i dT$$

El principio de estado especifica que cualquier propiedad termodinámica para un componente puro puede especificarse como una función de dos propiedades de referencia cualesquiera, como presión

y temperatura. Si existe una mezcla homogénea de dos o más componentes, deberá especificarse una propiedad de referencia adicional por cada componente adicional; por ejemplo para una mezcla de cuatro componentes, usualmente deberían especificarse la temperatura, la presión, y los moles o fracción molar de tres de los componentes.

Una propiedad molar parcial es una propiedad de un compuesto cuando está mezclado con otros componentes. La propiedad molar parcial de cualquier componente i es el cambio diferencial en la propiedad de la solución con respecto al cambio diferencial en su cantidad molar a temperatura, presión y moles constantes de los otros componentes.

$$\bar{M}_i = \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j}$$

Donde: $M = n_1\bar{M}_1 + n_2\bar{M}_2$
 n_i = moles del componente bajo discusión i
 n_j = moles del resto de los componentes j
 \bar{M}_i = es la propiedad molar parcial de i

Método de la pendiente de la tangente

La ecuación anterior indica que la pendiente de la recta tangente a la representación gráfica de M vs n_i es la propiedad molar parcial de i para un valor particular de n_i (ver fig.2.5).

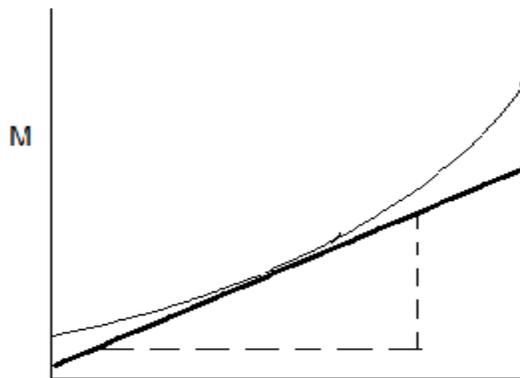


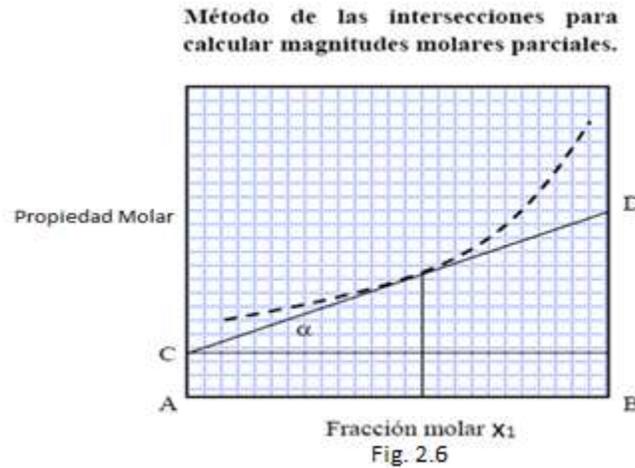
Fig. 2.5

Método de la intersección de la tangente

Para un sistema binario se ha demostrado que:

$$\bar{M}_1 = M + x_2 \frac{dM}{dx_1} \dots\dots ec 2.16 \quad \text{y} \quad \bar{M}_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1} \dots\dots ec 2.17$$

Una representación gráfica de la propiedad molar \bar{M} de la solución contra x_1 (fig. 2.6) muestra que una línea trazada tangente a un valor en particular de x_1 , sus intercepciones con las fronteras a $x_1=0$ y $x_1=1$ dan directamente los valores de las dos propiedades molares parciales. La propiedad molar parcial del componente 2 corresponde al punto C y la del componente 1 al punto D de la figura siguiente:



Las propiedades para las cuales la ecuación anterior es aplicable, son de naturaleza extensiva; así podemos tener para la propiedad M de la solución la siguiente expresión:

$$M = \sum n_i \bar{M}_i \dots \dots ec2.18$$

Que dividiendo entre n (total de moles de la solución), podemos escribirla como:

$$\bar{M} = \sum x_i \bar{M}_i \dots \dots ec2.19$$

Donde x_i es la fracción mol del componente i en la solución y \bar{M} es la propiedad molar de la solución.

La ecuación de la propiedad molar parcial describe cómo la propiedad de una solución está proporcionalmente dividida entre sus componentes.

Cualquier propiedad extensiva de una mezcla puede considerarse como una función de T, P, n_1, n_2, \dots . Por lo tanto, en correspondencia con cualquier propiedad extensiva, U, V, S, H, A, G hay propiedades molares parciales $\bar{U}_i, \bar{V}_i, \bar{S}_i, \bar{H}_i, \bar{A}_i, \bar{G}_i$. Las cantidades molares parciales están definidas por:

$$\begin{aligned} \bar{U}_i &= \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} & \bar{V}_i &= \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} & \bar{S}_i &= \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \\ \bar{H}_i &= \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} & \bar{A}_i &= \left(\frac{\partial \bar{A}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} & \bar{G}_i &= \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \end{aligned}$$

Si diferenciamos las ecuaciones que definen a H, A y G respecto a n_i , manteniendo constantes T, P y n_j y aplicamos las definiciones de las ecuaciones anteriores obtenemos:

$$\bar{H}_i = \bar{U}_i + P\bar{V}_i \qquad \bar{A}_i = \bar{U}_i + T\bar{S}_i \qquad \bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$$

Estas ecuaciones muestran que las cantidades molares parciales están relacionadas unas con otras de la misma manera que las totales.

Volumen molar parcial

Consideremos una solución de dos componentes A y B con n_1 moles de A y n_2 moles de B. Para una solución el volumen, una propiedad extensiva, es función no sólo de la presión y la temperatura, sino también de los moles de cada componente, es decir:

$$V = \phi(P, T, n_1, n_2) \dots \dots \dots \text{ec 2. 20}$$

Si por ejemplo, se mezclara 200 ml de etanol y 200 ml de agua se observaría que el volumen de la solución resultante no es precisamente 400 ml.

Diferenciando la ecuación (2.20):

$$dV = \left(\frac{dV}{dT}\right)_{P, n_1, n_2} dT + \left(\frac{dV}{dP}\right)_{T, n_1, n_2} dP + \left(\frac{dV}{dn_1}\right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{dV}{dn_2}\right)_{T, P, n_1} dn_2 \dots \dots \text{ec 2. 21}$$

A temperatura y presión constante:

$$dV = \left(\frac{dV}{dn_1}\right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{dV}{dn_2}\right)_{T, P, n_1} dn_2 \dots \dots \text{ec 2. 22}$$

Escribamos ahora:

$$\bar{V}_1 = \left(\frac{dV}{dn_1}\right)_{P, T, n_2} \dots \dots \text{ec 2. 23}$$

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{dV}{dn_2}\right)_{P, T, n_1} \dots \dots \text{ec 2. 24}$$

La ecuación (2.22) se transforma en:

$$dV = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2 \dots \dots \text{ec 2. 25}$$

Donde \bar{V}_1 y \bar{V}_2 son los volúmenes molares parciales de los componentes de la solución.

Por el teorema de Euler para soluciones homogéneas, la ecuación (2.25) se integra para dar:

$$V = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 \dots \dots \text{ec 2. 26}$$

La ecuación (2.26) nos muestra que el volumen de una solución se expresa como la suma de los productos $\bar{V}_i n_i$ para cada uno de los componentes individuales de la solución.

Si la ecuación (2.26) se divide por n (moles totales) se convierte en

$$\bar{V} = \bar{V}_1x_1 + \bar{V}_2x_2 \dots \dots \text{ec2.27}$$

Donde \bar{V} es el volumen molar de la solución y x son las fracciones molares de los componentes 1 y 2. Recuerde que no necesariamente $\bar{V}_i = V_i$, donde V_i es el volumen molar del componente i puro, a menos que la solución sea ideal como veremos más adelante.

En general, para cualquier propiedad extensiva M de una solución:

$$M = \sum \bar{M}_i n_i \quad \text{ec2.18}$$

Para la entalpía por ejemplo, ésta se transforma en:

$$H = \sum n_i \bar{H}_i$$

Actividad 2.1

Resuelva el siguiente cuestionario:

1. ¿Cómo se define termodinámicamente una propiedad molar parcial de un componente i en una solución?
2. ¿Qué significa una propiedad molar parcial de un componente i en solución con respecto a su propiedad molar como componente puro?
3. ¿Por qué es importante estudiar las propiedades molares parciales?
4. ¿En qué tipo de sustancias tiene sentido este concepto?
5. ¿Cómo se relacionan las propiedades molares parciales unas con otras? Escriba dos ejemplos.
6. ¿Cómo se determinaría experimentalmente el volumen molar parcial y la entalpía molar parcial?

Ejemplo 2.3

El volumen molar (cm^3 / mol) de una mezcla líquida binaria a T y P está dada por

$$V = 120x_1 + 70x_2 + (15x_1 + 8x_2)x_1x_2$$

- a) Encuentra expresiones para los volúmenes molares parciales de las especies 1 y 2.

b) Demuestra que cuando estas expresiones se combinan de acuerdo con la ecuación

$$M = \sum x_i \bar{M}_i, \text{ se recupera la ecuación dada para } V.$$

c) Demuestra que estas expresiones satisfacen la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$\sum x_i d\bar{M}_i = 0.$$

d) Trace una gráfica contra x_1 con los valores de V , \bar{V}_1 , y \bar{V}_2 calculados a partir de la ecuación dada para V y por las ecuaciones desarrolladas en a). Identifique los puntos V_1 , V_2 , \bar{V}_1^∞ y \bar{V}_2^∞ y demuestre sus valores.

Solución:

a) Obtener las funciones de los volúmenes molares parciales

El volumen molar en cm^3/mol de la mezcla binaria a T y P está dada por:

$$V = 120x_1 + 70x_2 + (15x_1 + 8x_2)x_1x_2$$

* Sustituir en la ecuación x_2 por $1-x_1$

$$\begin{aligned} V &= 120x_1 + 70(1-x_1) + [15x_1 + 8(1-x_1)]x_1(1-x_1) \\ &= 120x_1 + 70 - 70x_1 + 15x_1^2 + 8x_1 + 8x_1^2 - 15x_1^3 - 8x_1^2 - 8x_1^3 \end{aligned}$$

* Agrupando los datos

$$\begin{aligned} V &= 70 + 58x_1 - x_1^2 - 7x_1^3 \\ V &= -7x_1^3 - x_1^2 + 58x_1 + 70 \end{aligned}$$

La relación de adición para una solución binaria está dada por:

$$M = x_1 \bar{M}_1 + x_2 \bar{M}_2$$

De donde
$$dM = x_1 d\bar{M}_1 + \bar{M}_1 dx_1 + x_2 d\bar{M}_2 + \bar{M}_2 dx_2$$

Como $x_1 + x_2 = 1$, surge que $dx_1 = -dx_2$. Al eliminar dx_2 a favor de dx_1 en la ecuación:

$$dM = x_1 d\bar{M}_1 + \bar{M}_1 dx_1 + x_2 d\bar{M}_2 + \bar{M}_2 dx_2$$

Combinando el resultado con la ecuación de Gibbs /Duhem

$$x_1 d\bar{M}_1 + x_2 d\bar{M}_2 = 0$$

Se tiene
$$\frac{dM}{dx_1} = \bar{M}_1 - \bar{M}_2$$

$$\frac{dV}{dx_1} = -21x_1^2 - 2x_1 + 58$$

La ecuación de Gibbs/ Duhem, es posible escribirla en forma de derivadas:

$$x_2 \frac{dM}{dx_1} = x_2 \bar{M}_1 - x_2 \bar{M}_2 = (1 - x_1) \bar{M}_1 - x_2 \bar{M}_2$$

Recordando que $\bar{M} = x_1 \bar{M}_1 + x_2 \bar{M}_2$, la ecuación anterior queda en la forma:

$$\bar{M}_1 = \bar{M} + x_2 \frac{d\bar{M}}{dx_1} \quad \text{ec2.28} \quad \text{y} \quad \bar{M}_2 = \bar{M} - x_1 \frac{d\bar{M}}{dx_1} \quad \text{ec2.29}$$

Estas dos últimas ecuaciones son muy útiles en el cálculo de las propiedades molares parciales. Apréndaselas bien.

Cálculo de los volúmenes molares parciales:

$$\bar{M}_1 = \bar{M} + x_2 \frac{d\bar{M}}{dx_1}$$

$$\bar{V}_1 = \bar{V} + x_2 \frac{d\bar{V}}{dx_1}$$

$$\bar{V}_1 = (-7x_1^3 - x_1^2 + 58x_1 + 70) + x_2(-21x_1^2 - 2x_1 + 58)$$

$$\bar{V}_1 = 14x_1^3 - 20x_1^2 - 2x_1 + 128$$

$$\bar{M}_2 = \bar{M} - x_1 \frac{d\bar{M}}{dx_1}$$

$$\bar{V}_2 = \bar{V} + x_1 \frac{d\bar{V}}{dx_1}$$

$$\bar{V}_2 = (-7x_1^3 - x_1^2 + 58x_1 + 70) - x_1(-21x_1^2 - 2x_1 + 58)$$

$$\bar{V}_2 = 14x_1^3 + x_1^2 + 70$$

b) Demuestra que cuando estas expresiones se combinan de acuerdo con la ecuación

$$M = \sum x_i \bar{M}_i, \text{ se recupera la ecuación dada para } V.$$

Los volúmenes molares parciales de las especies 1 y 2 de un sistema binario están dados por las ecuaciones :

$$\bar{V}_1 = 14x_1^3 - 20x_1^2 - 2x_1 + 128 \quad \bar{V}_2 = 14x_1^3 + x_1^2 + 70$$

Encontraremos una expresión del volumen molar de la solución, V. en función de x_1 :

$$V = x_1(14x_1^3 - 20x_1^2 - 2x_1 + 128) + (1 - x_1)(14x_1^3 + x_1^2 + 70)$$

$$V = 14x_1^4 - 20x_1^3 - 2x_1^2 + 128x_1 + 14x_1^3 + x_1^2 + 70 - 14x_1^4 - x_1^3 - 70x_1$$

$$V = 70 + 58x_1 - x_1^2 - 7x_1^3$$

l.q.q.d. (lo que se quería demostrar)

c) Demuestra que estas expresiones satisfacen la ecuación de **Gibbs-Duhem**:

$$\sum x_i d\bar{M}_i = 0.$$

Tenemos que:

$$x_1 d\bar{V}_1 = x_1(42x_1^2 - 40x_1 - 2) \quad y \quad x_2 d\bar{V}_2 = (1 - x_1)(42x_1^2 + 2x_1)$$

Entonces:

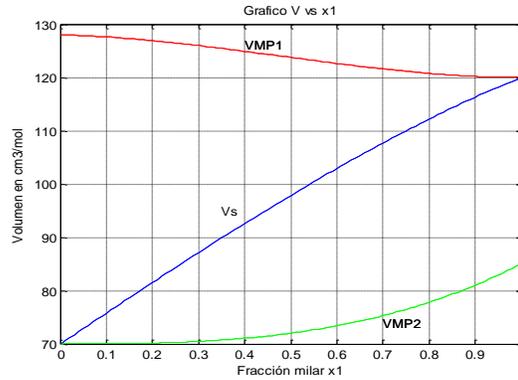
$$\sum x_i d\bar{M}_i = x_1 d\bar{V}_1 + x_2 d\bar{V}_2 = x_1(42x_1^2 - 40x_1 - 2) + (1 - x_1)(42x_1^2 + 2x_1) = 0$$

Lo que demuestra la validez de la ecuación de Gibbs-Duhem:

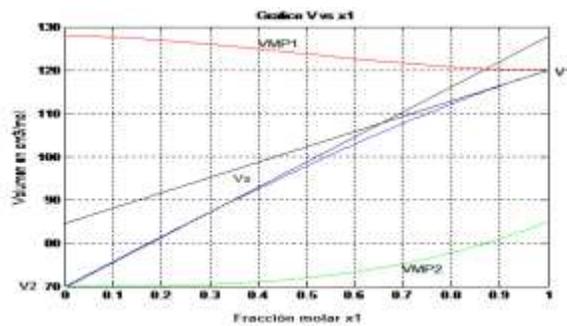
$$\sum x_i d\bar{M}_i = 0$$

d) Trace una gráfica contra x_1 con los valores de V , \bar{V}_1 , y \bar{V}_2 calculados a partir de la ecuación dada para V y por las ecuaciones desarrolladas en a). Identifique los puntos V_1 , V_2 , \bar{V}_1^∞ y \bar{V}_2^∞ y demuestre sus valores.

En las siguientes figuras VMP_i es el volumen molar parcial del componente i y V_s es el volumen molar de la solución.



Los valores aproximados de los volúmenes molares de los componentes puros, V_1 y V_2 , leídos de la gráfica son 120 y 70 cm^3/mol respectivamente. Mientras que los de \bar{V}_1^∞ y \bar{V}_2^∞ son 128 y 85 respectivamente. Estos últimos valores coinciden con la prolongación de las tangentes en $x_1=0$ y $x_1=1$ respectivamente y se denominan volúmenes a dilución infinita.



Ejemplo 2.4

Cálculo de volúmenes molares parciales a partir de datos experimentales.

Datos sobre la densidad de los componentes puros de la solución:

Componente	Densidad (g/ml)
Agua	0.996126
Etanol	0.781341

Los datos de las columnas 2,3 y 4 de la tabla 2.1 se obtuvieron en la parte experimental.

TABLA 2.1

Mezcla	Vol. agua (ml)	Vol. Etanol (ml)	Densidad (ρ/m^3)	Masa agua (g)	Masa etanol	Masa mezcla	Vol. Mezcla (ml)
1	30	5	0.9745	29.88	3.9067	33.789	34.6736
2	20	10	0.9490	19.92252	7.81341	27.73593	29.2265
3	30	20	0.9367	29.8800	15.82682	45.50682	48.5621
4	25	25	0.9176	24.90315	19.53025	44.436675	48.4271
5	30	30	0.9176	29.8800	23.44023	53.32023	58.7084
6	15	14	0.9150	12.949638	10.938774	23.88841	26.7076
7	12	20	0.8873	11.953612	15.82682	27.579932	31.0830
8	8	22	0.8642	7.989008	17.189502	25.158510	29.1119

Observe que el volumen de la mezcla (columna 8) no es igual a la suma de los volúmenes de los componentes puros (columnas 2 y 3).

Los datos de las columnas 5, 6 y 8 se obtienen con la fórmula: $m = V\rho$

y los de la columna 7 con la fórmula:

$$masa\ mezcla = masa\ agua + masa\ etanol \dots\dots\dots ley\ de\ la\ conservación\ de\ la\ masa.$$

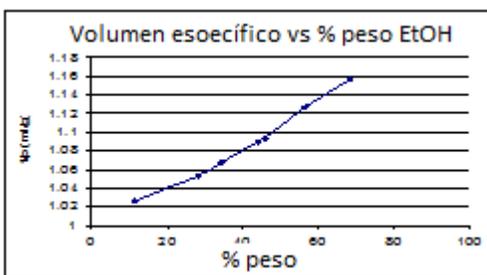
Cálculo de volúmenes molares parciales.

- **Método de intersección de la tangente**

Cálculo de la fracción masa del componente Etanol y volumen específico en cada una de las mezclas.

Mezcla	Porcentaje peso	$1/\rho$
		Volumen específico
1	11.5615543	1.02611595
2	28.1707173	1.05364591
3	34.3366617	1.06756487
4	43.9581175	1.08977917
5	43.9581175	1.08979644
6	45.7911327	1.09278503
7	56.6592908	1.12689817
8	68.3248031	1.15700757

Graficando datos:



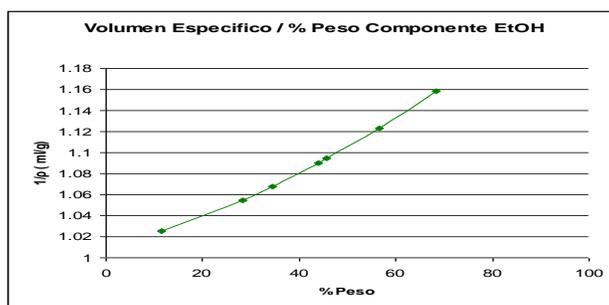
Ajustando una curva a los datos en función de % peso del componente Et-OH, para evitar dispersión:

$$f(x) = \frac{1}{\rho} = 1.010118255 + 0.001164174x + 1.47546E - 05x^2 \quad (A)$$

Mezcla	% peso	$1/\rho = f(\%peso)$
1	11.5615543	1.025550157
2	28.1707173	1.054622949
3	34.3388617	1.067487845
4	43.9581175	1.089803655
5	43.9581175	1.094364904
6	45.7911327	1.123445767
7	56.6592908	1.158538665
8	68.3248031	1.025550157

NOTA: En los cálculos subsecuentes se elimina la línea número 5 de la tabla anterior ya que tiene la misma composición que la número 4.

Graficando datos de la curva de ajuste:



Para calcular los volúmenes molares parciales, es necesario calcular la intersección de la recta tangente a un punto con la ordenada de origen y con la ordenada 100 (para calcular el volumen parcial molar del otro componente).

Para construir la recta tangente a cada punto se calcula primero el valor de la pendiente (m) en dicho punto.

Derivando la ecuación (A):

$$m = f'(\% \text{ peso}) = 0.001164174 + 2.95092 \times 10^{-05} x$$

Construyendo la ecuación de la recta tangente en ese punto de acuerdo a la definición de pendiente:

$$y = m(x - x_1) + y_1$$

Donde y es el punto 1/p sobre la gráfica y m el valor de la pendiente calculado antes y x₁ y y₁ corresponden a las coordenadas del punto que equivale a la fracción peso y al volumen específico.

Para obtener las intersecciones de las rectas tangentes en la ordenada 0 y 100, se evalúa la ecuación de la recta tangente para x=0 y para x=100.

Coordenada en x=0:

Coordenada en x=100:

$$y = m(-x_1) + y_1$$

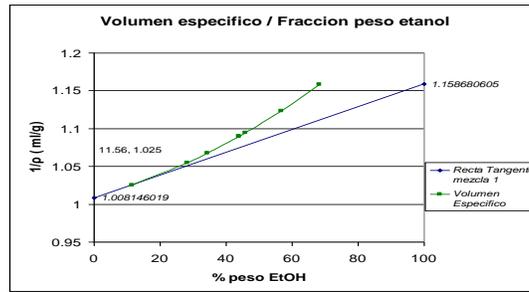
$$y = m(100 - x_1) + y_1$$

Mezcla	Porcentaje	Volumen	Valor de la	$y = f(0)$	$y = f(100)$
	Peso	Específico	pendiente		
	x_1	y_1	m		
1	11.5615	1.0255	0.001505346	1.008146	1.15868061
2	28.1707	1.0546	0.001995468	0.998409	1.19795597
3	34.3366	1.0674	0.002177419	0.992723	1.21046447
4	43.9581	1.0898	0.00246134	0.981608	1.22774179
5	45.7911	1.0946	0.002515431	0.97918	1.23072356
6	56.6592	1.1234	0.002836141	0.962752	1.24636612
7	68.3248	1.1585	0.00318038	0.94124	1.25927782

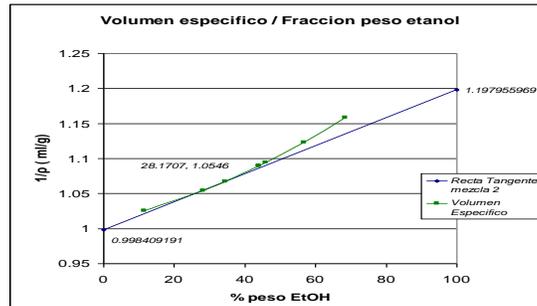
tangente
 $y = m(x - x_1) + y_1$
 $y = f(x)$

Analizando gráficamente:

Mezcla 1



Mezcla 2



De la misma manera se obtienen los otros resultados.

De acuerdo a la definición de una propiedad parcial, la intersección de la recta tangente en la ordenada 0 representa el volumen parcial del componente H₂O y la intersección de la recta en la ordenada 100 representa el volumen parcial del componente Etanol.

Multiplicando esto por el peso molecular de cada componente para obtener unidades en ml / mol obtenemos el volumen parcial molar de los componentes en cada mezcla.

Componente	Peso molecular (g/mol)
Agua	18.015
Etanol	46.07

No. mezcla	% peso etanol	Volumen molar parcial del etanol (ml/mol)	% peso del agua	Volumen molar parcial del agua (ml/mol)
1	11.5615543	53.3804155	88.4384457	18.1617505
2	28.1707	55.1898298	71.8293	17.9863418
3	34.3366617	55.7660983	65.6633383	17.8838964
4	43.9581175	56.6994345	56.0418825	17.683664
5	45.7911327	56.6994345	54.2088673	17.6399362
6	56.6592908	57.4200871	43.3407092	17.3439781
7	68.3248031	58.0149293	31.6751969	16.9564357

Observaciones:

Se observa que mientras aumenta la concentración de Etanol en las mezclas su volumen molar aumenta.

Al aumentar la concentración del componente Etanol en las mezclas disminuye la concentración del componente Agua y al mismo tiempo disminuye el volumen molar parcial del agua en las disoluciones.

- **Método de la pendiente**

Las densidades de las mezclas se muestran en la tabla siguiente:

Mezcla	V_{H_2O} (ml)	$V_{metanol}$ (ml)	ρ_{sol} (gr/ml)
1	40	0	0.997
2	35	5	0.973
3	30	10	0.951
4	25	15	0.9316
5	20	20	0.920
6	15	25	0.884
7	10	30	0.861
8	5	35	0.826
9	0	40	0.799

Cálculo de la molalidad (\bar{m}), volumen molar (\bar{V}) y fracción molar (X_{CH_3OH}) de las soluciones:

La molalidad de una solución son los moles de soluto por 1000 g de solvente. En este caso el soluto es el metanol (PM=32) y el solvente es el agua (PM=18).

El cálculo se ilustra con la mezcla número 2:

$$m_{H_2O} = (35ml)(0.9970 \text{ g/ml}) = 34.895 \text{ gr}$$

$$m_{CH_3OH} = (5ml)(0.7998 \text{ g/ml}) = 3.999 \text{ gr}$$

$$\bar{m} = \left(\frac{3.999}{34.895} \right) \left(\frac{1000}{32.04} \right) = 3.568$$

$$m_{sol} = [(\bar{m}_{CH_3OH})(PM_{CH_3OH})] + 1000$$

$$m_{sol} = [(3.57)(32.04)] + 1000 = 1114.3828 \text{ gr}$$

$$V = \frac{1114.3828 \text{ gr}}{0.973 \text{ gr/ml}} = 1144.2476 \text{ ml}$$

$$\bar{V} = \frac{\text{ml de soln}}{\text{moles de solución}}$$

$$\bar{V} = \frac{1144.2476 \text{ ml}}{55.5556 + 3.568} = 19.35 \frac{\text{ml}}{\text{mol}}$$

$$X_{CH_3OH} = \frac{\bar{m}}{\bar{m} + n_{H_2O}}$$

$$X_{CH_3OH} = \frac{3.568}{3.568 + 55.5556} = 0.0603$$

Así hasta la mezcla 9. Los resultados se muestran en la tabla siguiente:

Mezcla	V_{H_2O} (ml)	$V_{Metanol}$ (ml)	ρ_{sol} (gr/ml)	Molalidad	V_{sol}	X_{CH_3OH}	V_{molar}
1	40	0	0.9970	0	1003.009	0	18.054
2	35	5	0.9739	3.568	1144.2476	0.0603	19.35
3	30	10	0.9519	8.3458	1331.4417	0.1306	20.8440
4	25	15	0.9316	15.0225	1590.0858	0.2128	22.5294
5	20	20	0.9108	25.0376	1978.7073	0.3106	24.5517
6	15	25	0.8849	41.7294	2640.9876	0.4289	27.1469
7	10	30	0.8618	75.1129	3952.9093	0.5748	30.2514
8	5	35	0.8266	175.2636	8003.2014	0.7593	34.6730
9	0	40	0.7998	-----	-----	1	40.4414

NOTA: Las filas 1 y 9 no aplican para el cálculo de volúmenes molares parciales ya que se refieren a componentes puros y para éstos no tiene sentido las propiedades molares parciales.

Calculo del volumen molar parcial del metanol evaluando la derivada por medio de su definición de límite:

El cálculo se ilustra de nuevo con la mezcla 2:

Muestra 2. Interpolando datos para que Δx sea pequeño:

3.2----- 1129.6803
3.8 ----- 1153.3373

$$\bar{V}_{\text{metanol}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{P,T,n_{\text{agua}}} = \lim_{\Delta n \rightarrow 0} \frac{(1153.3373 - 1129.6803)}{(3.8 - 3.2)} = \mathbf{39.4283 \text{ ml/mol}}$$

$$V_{\text{solucion}} = n_{\text{metanol}} \bar{V}_{\text{metanol}} + n_{\text{agua}} \bar{V}_{\text{agua}}$$

El volumen molar parcial del agua se calcula de la forma siguiente;

$$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{V_{\text{solucion}} - n_{\text{metanol}} \bar{V}_{\text{metanol}}}{n_{\text{agua}}}$$

$$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1144.2476 \text{ ml} - (3.568 \text{ mol})(39.4283 \text{ ml/mol})}{55.5556 \text{ mol}} = \mathbf{18.0641 \text{ ml/mol}}$$

De igual forma para las otras mezclas. Los resultados se muestran en la tabla siguiente:

Mezcla	\bar{V}_{metanol}	$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ ml/mol}$	Molalidad	$V_{\text{molar Sol}}$
1	0	18.0541	0	18.0541
2	39.4283	18.0641	3.568	19.35
3	38.8536	18.1310	8.3458	20.8440
4	38.8017	18.1311	15.0225	22.5294
5	39.636	17.7555	25.0376	24.5517
6	39.6435	17.7621	41.7294	27.1469
7	40.2806	16.6840	75.1129	30.2514
8	40.4422	16.4852	175.2636	34.6730
9	40.4423			40.4414

Conclusiones:

- Se puede concluir que el volumen de una solución no es igual a la suma de los volúmenes de los componentes puros. Vemos que el volumen molar parcial de cada componente generalmente cambia cuando se mezclan los componentes a diferentes proporciones.
- Lo mismo se puede decir de las otras propiedades termodinámicas de las soluciones.

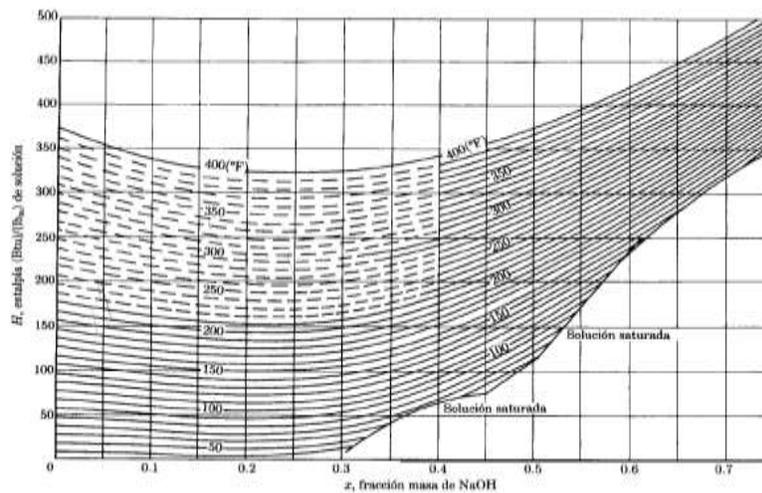
Ejemplo 2.5

Calcular las entalpías parciales molares o específicas del NaOH y H₂O en una solución al 15% en peso de NaOH a 200°F y presión atmosférica.

Solución

MÉTODO 1. Método de la intersección de la tangente

En este método se utilizará el diagrama entalpía vs concentración para la realización de los cálculos (ver figura).



Del diagrama anterior identificamos la línea de 200°F con la respectiva fracción masa del NaOH y de ella obtenemos los datos mostrados en la tabla siguiente:

x (Fracción Masa de NaOH)	H (Entalpía de solución) Btu/lb _m
0.03	163.63
0.05	159.09
0.08	154.54
0.10	152.27
0.12	150.00
0.20	145.45
0.25	145.00
0.30	150.00
0.35	159.09
0.40	177.27

La ecuación de correlación obtenida es la siguiente:

$$H = 173.031766 - 295.378217x + 748.887258x^2$$

x (Fracción masa del NaOH)	H (Entalpía de la solución) Btu/Lbm
	Correlación
0.03	164.844418
0.05	160.1350733
0.08	154.1943871
0.1	150.9828169
0.12	148.3703565
0.2	143.9116129
0.25	145.9926654
0.3	151.8181541
0.35	161.3880792
0.4	174.7024405

La entalpía en el punto de fracción masa del NaOH igual a 0.15 es de 145.5749968 Btu/lbm.

Derivando la ecuación de correlación obtenemos:

$$H' = m = -295.378217 + 1497.774516x$$

Donde H' es la pendiente de la curva H vs x.

El valor de la pendiente en el punto (0.15, 145.5749968) es de -70.7120396.

Entonces con la ecuación de la recta sacamos los valores en el eje de las ordenadas (H')

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

Despejando y_2 :

$$y_2 = m(x_2 - x_1) + y_1$$

Donde: $m = -70.71$ $x_1 = 0.15$ $y_1 = 145.5749968$

Evaluado en f(0) y en f(1) se obtienen las entalpías parciales:

Agua: f(0) = $y_2 = 156.1765$ (Btu/Lbm)

Hidróxido de Sodio: f(1) = $y_2 = 85.4665$ (Btu/Lbm)

Para expresar los resultados como entalpía molar parcial se así multiplica por el peso molecular del agua y del hidróxido de sodio respectivamente.

Agua.

$$H' = 156.1765 \text{ (Btu/Lbm)} \times 18 \text{ (Lbm/mol)} = 2811.177 \text{ (Btu/mol)}$$

Hidróxido de Sodio.

$$H' = 85.4665 \text{ (Btu/Lbm)} \times 40 \text{ (Lbm/mol)} = 3418.66 \text{ (Btu/mol)}$$

MÉTODO 2. Método de la pendiente

Con la fórmula siguiente se determina la fracción masa del hidróxido de sodio

$$x = \frac{n_{NaOH} \times PM_{NaOH}}{(n_{NaOH} \times PM_{NaOH}) + (n_{H2O} \times PM_{H2O})}$$

Como el número de moles de agua es constante se propone un número de moles de agua de

$$n_{H2O} = 70 \text{ moles}$$

Resumiendo los datos tenemos los siguientes:

$x = 0.15$	Fracción masa del NaOH
$n_{H2O} = 70 \text{ moles}$	Número de moles del agua
$PM_{H2O} = 18 \text{ Lbm/mol}$	Peso molecular del agua
$PM_{NaOH} = 40 \text{ lbm/mol}$	Peso molecular del NaOH

Resolviendo la ecuación anterior para el número de moles del Hidróxido de Sodio.

$$n_{NaOH} = \frac{x(n_{H2O} \times PM_{H2O})}{PM_{NaOH}(1-x)}$$

De esta ecuación se obtienen los datos de fracción masa contra moles de Hidróxido de Sodio presentados en la tabla siguiente:

x, fracción masa de NaOH	Moles de NaOH
0.03	0.974226804
0.05	1.657894737
0.08	2.739130435
0.1	3.500000000
0.15	5.558823529
0.12	4.295454545
0.2	7.875000000
0.25	10.500000000
0.3	13.500000000
0.35	16.96153846
0.4	21.000000000

Para construir nuestra siguiente tabla es importante definir la forma de obtener la entalpía total:

$$H_{total} = H_{específica} \times masa\ de\ la\ solución$$

Donde: $masa\ de\ la\ solución = (n_{H_2O} \times PM_{H_2O}) + (n_{NaOH} \times PM_{H_2O})$

Entonces construimos la tabla de datos hasta obtener la entalpía total.

X	H (Entalpía de la solución) Btu/Lbm Correlación	Moles de Agua
0.03	164.844418	70
0.05	160.1350733	70
0.08	154.1943871	70
0.1	150.9828169	70
0.15	145.5749968	70
0.12	148.3703565	70
0.2	143.9116129	70
0.25	145.9926654	70
0.3	151.8181541	70
0.35	161.3880792	70
0.4	174.7024405	70

Moles e NaOH	Masa de la solución (Lbm)	Entalpía Total (Btu)
0.974226804	1298.969072	214127.8007
1.657894737	1326.315789	212389.6762
2.739130435	1369.565217	211179.2693
3.5	1400	211375.9436
5.558823529	1482.352941	215793.5246
4.295454545	1431.818182	212439.374
7.875	1575	226660.7903
10.5	1680	245267.6778
13.5	1800	273272.6774
16.96153846	1938.461538	312844.5842
21	2100	366875.125

Hacemos una correlación entre los moles de hidróxido de sodio y la entalpía total de la solución

Moles de Agua	Moles de NaOH	Entalpía Total (Btu)
70	0.974226804	214127.8007
70	1.657894737	212389.6762
70	2.739130435	211179.2693
70	3.500000000	211375.9436
70	5.558823529	215793.5246
70	4.295454545	212439.3740
70	7.875000000	226660.7903
70	10.500000000	245267.6778
70	13.500000000	273272.6774
70	16.96153846	312844.5842
70	21.000000000	366875.1250

Tenemos como ecuación de correlación entre la entalpía total y los moles de NaOH la siguiente:

$$H_{total} = 212070.26 - 1260.990644x + 416.1978946x^2$$

Esta ecuación la podemos evaluar con los números de moles del hidróxido de sodio para poder determinar la entalpía total de la solución.

El valor de la entalpía molar parcial del hidróxido de sodio vendrá dada por la derivada de la ecuación de correlación, que es evaluada en 5.558823529 que es el número de moles de NaOH cuando su fracción molar es de 0.15 y el número de moles de agua es constante a 70 moles.

$$H' = -1260.990644 + (2 \times 416.1978946x)$$

La entalpía molar parcial del hidróxido de sodio es:

$$H' = 3366.150655 \text{ (Btu/mol)}$$

Para calcular la entalpía molar parcial del agua es necesaria la siguiente fórmula:

$$M = n_1M_1 + n_2M_2$$

De acuerdo a lo que estamos viendo queda de la siguiente manera:

$$H = n_{H_2O}H_{H_2O} + n_{NaOH}H_{NaOH}$$

Despejamos la entalpía molar parcial del agua, por lo tanto:

$$H_{H_2O} = \frac{H - n_{NaOH}H_{NaOH}}{n_{H_2O}}$$

Centrándonos en el punto de 0.15 tenemos los siguientes datos:

$n_{NaOH} = 5.558823529$ moles	Número de moles de Hidróxido de Sodio
$n_{H_2O} = 70$ moles	Número de moles de agua
$H_{total} = 215793.5246$ Btu	Entalpía total de la solución
$H'_{NaOH} = 3366.150655$ Btu/mol	Entalpía molar parcial del NaOH

Por lo tanto la entalpía molar parcial del agua es:

$$H' = 2815.452673 \text{ (Btu/mol)}$$

Comparación de resultados:

Entalpía molar parcial del agua.

Método 1.	2811.177 (Btu/mol)
Método 2.	2815.452673 (Btu/mol)

Entalpía molar parcial del hidróxido de sodio.

Método 1.	3418.66 (Btu/mol)
Método 2.	3366.150655 (Btu/mol)

Conclusión.

Como podemos observar, para este caso en particular, el uso de cualquier método es bueno para el cálculo de las propiedades molares parciales.

CALCULO DE VOLUMEN MOLAR PARCIAL CON MATLAB

CALCULOS CON MATLAB

Volumen molar parcial a partir de datos de laboratorio.

Método 1. Intersección de la tangente

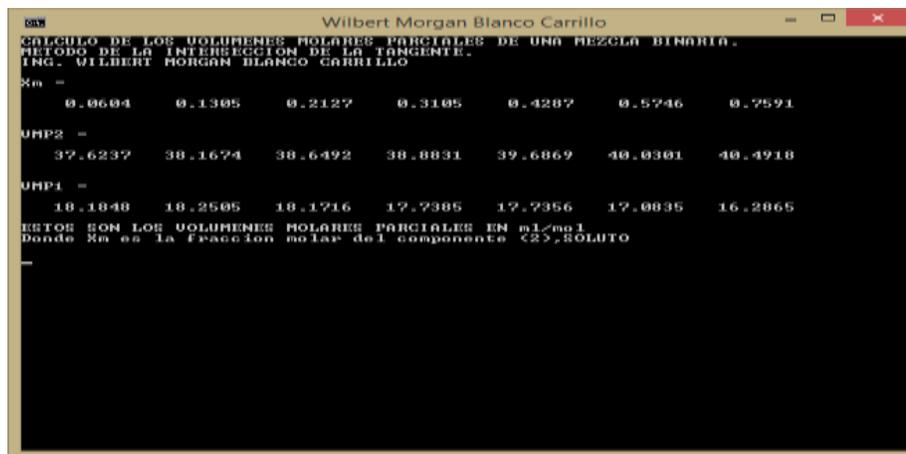
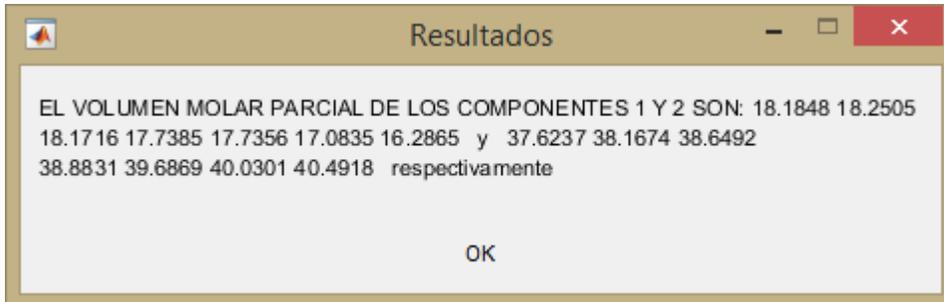
Del "menuMORGAN.cmd" selecciona la opción 17 (Método de la intersección de la tangente)



The image shows a MATLAB input dialog box titled "Ingres...". It contains several input fields with pre-filled data:

- volumen1 (V1) en ml: [40 35 30 25 20 15 10 5 0]
- vol2 (V2): [0 5 10 15 20 25 30 35 40]
- masa pic (W1) en gr: 19.39
- masa pic+mezcla (W2): [44.31 43.72 43.16 42.67 42.38 4
- vol pic (Vp): 25
- masa molar (M1): 18
- masa molar M2: 32.04
- Grado del polinomio de ajuste: 2
- Numero de datos N: 9

At the bottom, there are "OK" and "Cancel" buttons.



Respuesta: Conforme aumenta la concentración del metanol aumenta su volumen molar parcial (VMP2) mientras que el del agua disminuye (VMP1).

Con estos datos se puede calcular los volúmenes molares parciales a cualquier concentración x_m obteniendo una ecuación que se ajuste a los datos.

Método 2. Pendiente de la tangente

Del "menuMORGAN.cmd" selecciona la opción 18 (Método de la pendiente de la tangente)

Ingrese 1...

volmenosvolátil (V1) en ml
[40 35 30 25 20 15 10 5 0]

volmasvolátil (V2)
[0 5 10 15 20 25 30 35 40]

masa pic (W1) en gr
19.38

masa pic+mezcla (W2)
[44.31 43.72 43.16 42.67 42.38 41.5]

vol pic (Vp)
25

masa molar del menos volátil M1
18

masa molar del mas volátil me1 (M2)
32.04

Nº.dedatos
9

Grado del PódeAjuste n
2

OK Cancel

Resultados

EL VOLUMEN MOLAR PARCIAL DE LOS COMPONENTES 1 Y 2 SON: 18.0586 18.0519
18.0337 17.9868 17.8565 17.4006 14.4695 y 38.839 38.901 38.9878 39.118
39.3349 39.7689 41.0709 respectivamente

OK

Actividad 2.2

Calcular las entalpías parciales molares o específicas del H_2SO_4 y H_2O en una solución al 20% en peso de H_2SO_4 a 120°F y presión atmosférica utilizando el diagrama H vs % peso como fuente de datos. Ver fig.12.17 tomada del Smith-Van Ness-

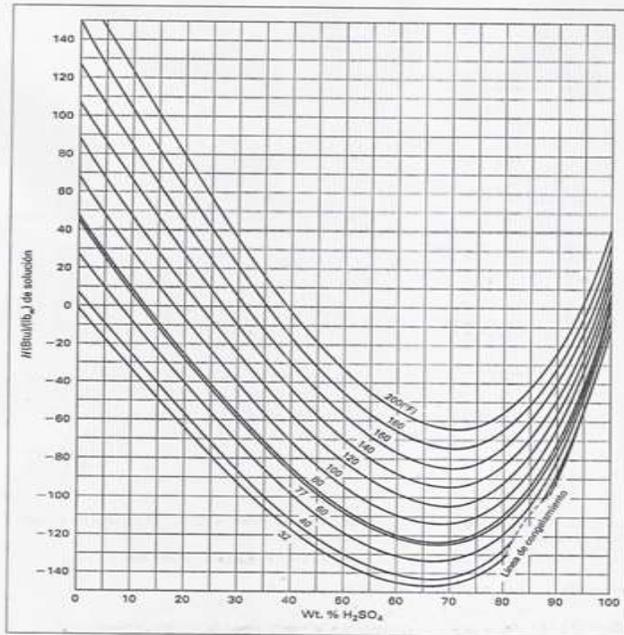


Figura 12.17: Diagrama $H-x$ para $H_2SO_4(1)/H_2O(2)$. (Vuelta a dibujar con permiso a partir de la información de W. D. Ross, *Chem. Eng. Prog.*, vol. 48, pp. 314 y 315, 1952.)

2.2 Potencial Químico

Competencia: Definir el potencial químico con respecto a la G , H y U y su relación con la presión

El potencial químico μ , de una sustancia pura se define como

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p} \dots ec2.30$$

El potencial químico se utiliza para demostrar cómo cambia la energía de Gibbs conforme se le va agregando una sustancia. Para una sustancia pura, la energía de Gibbs es

$$G = n \times G_m \dots ec2.31$$

(G_m es la energía molar)

Para un componente i en solución:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial n G_m}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \bar{G}_i \dots ec2.32$$

Otras definiciones de potencial químico:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial n H_m}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_j} \dots\dots ec2.33 \qquad \mu_i = \left(\frac{\partial n U_m}{\partial n_i} \right)_{V,S,n_j} \dots\dots ec2.34$$

OBSERVE QUE SOLO EL POTENCIAL QUIMICO DEFINIDO CON RESPECTO A LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS ES IGUAL A LA ENERGIA MOLAR PARCIAL DE GIBBS DEL COMPONENTE i.

El potencial químico de un gas puro es igual a su energía molar de Gibbs. Por ejemplo, el potencial químico de un gas ideal se puede reescribir como

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) \dots\dots ec2.35$$

Esta ecuación se usa con mucha frecuencia, de manera que asegúrate de entenderla bien. Esta ecuación define la energía libre molar para cualquier gas ideal, pero se generalizará más adelante y la ecuación siempre se verá estructuralmente igual más algunos factores apropiados, la energía molar en las condiciones estándares y algunos términos que dependen de la temperatura y del logaritmo de la cantidad relativa de la sustancia (expresada como presión en el caso de un gas o después en la concentración en el caso de un soluto en un líquido)

Para un componente i en solución su potencial químico estaría dado por

$$\mu_i = \left(\frac{\partial n G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \dots\dots ec2.36$$

En la ecuación anterior G es la energía molar de la solución.

El potencial químico se usa como criterio de equilibrio de fases, es decir, un sistema de varias fases está en equilibrio termodinámico si el potencial químico de cada componente es el mismo en todas las fases.

2.3 Gases reales y Fugacidad

Competencia: Aplicar métodos de cálculo de fugacidad y coeficientes de fugacidad

Ya hemos visto que de la ecuación

$$dG = Vdp - SdT, \quad \text{a T constante:}$$

Se obtiene

$$G_m(p_f) - G_m(p_i) = \int_{p_i}^{p_f} V_m dp$$

Que para un gas ideal queda de la forma

$$G_m(p_f) - G_m(p_i) = \int_{p_i}^{p_f} \frac{RT}{P} dp = RT \ln\left(\frac{p_f}{p_i}\right)$$

Si se coloca $p_i = p^0$ (presión estándar de 1.0 bar), la energía molar de Gibbs de un gas ideal de una cierta presión p con su valor cercano estándar sería:

$$G_m(p) = G_m^0 + RT \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) \dots \dots ec2.37$$

Además $G_m = \mu$

Luego entonces, el potencial químico de un gas ideal está representado por la ecuación:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) \dots \dots ec2.38$$

Adaptamos el caso a un gas real reemplazando la presión " p " por una presión efectiva " f ", llamada fugacidad.

$$\mu = \mu^0 + RT \ln\left(\frac{f}{p^0}\right) \quad (2.39)$$

La fugacidad proviene del latín "fleetness"; que se refiere a la "tendencia de escape". La fugacidad tiene las mismas unidades que la presión.

En fisicoquímica, puesto que muchas características de materiales se derivan desde el potencial químico, las fugacidades son usadas para describir presiones.

Cuando $p \rightarrow 0$, μ coincide con un gas perfecto. A presiones intermedias p , las fuerzas atractivas son dominantes ($f < p$), y a presión alta domina la repulsión y esto provoca que $f > p$.

Estados estándares y gases reales

El gas ideal es un estado estándar cuando la presión es p^0 (1 bar): la presión se presenta desde la energía cinética, sin las interacciones consideradas.

El estado estándar de un gas real es un estado hipotético en el cuál su presión es p^0 y se comporta idealmente.

Escogemos un estado estándar hipotético para estandarizar las interacciones entre las partículas del gas (para diferentes tipos de gases) fijando todas las interacciones a cero. No escogemos los estados estándares de gases a presiones próximas a cero, ya que el potencial químico de un gas varía aproximándose desde un punto a infinito negativo ($\mu \rightarrow -\infty$ como $p \rightarrow 0$).

El potencial químico estándar de los gases μ^0 , proviene solamente de la estructura molecular interna y de las propiedades de los gases, y no proviene de las interacciones entre partículas.

Cálculo de fugacidad a partir de datos de entalpía y entropía

Para obtener la fugacidad f de los datos tabulados, integramos la ecuación (2.39) entre un estado de referencia y el estado de interés a lo largo de un proceso isotérmico, para conseguir:

$$\mu_{T,P} - \mu_{T,P_{ref}} = RT \ln \frac{f}{f_{ref}}$$

Como el potencial químico es la función específica de Gibbs para una sustancia pura podemos reescribir la ecuación anterior como:

$$\ln \frac{f}{f_{ref}} = \frac{g - g_{ref}}{RT}$$

Podemos usar esta ecuación para evaluar la fugacidad de un gas real si usamos un estado de referencia con la presión lo suficientemente baja tales que la fugacidad de referencia es la presión (gas ideal) y recordando que $g = h - Ts$. Entonces la ecuación anterior se convierte en:

$$\ln \frac{f}{f_{ref}} = \frac{1}{R} \left[\frac{h - h_{ref}}{T} - (s - s_{ref}) \right] \dots ec 2.40$$

Esta ecuación (2.40) se utiliza de la manera siguiente: se escoge un estado de referencia a la presión más baja disponible con la temperatura correspondiente. Si la presión no es lo suficientemente baja para estar en la región del gas ideal, puede ser necesaria la extrapolación de las propiedades a una región de presión mas baja. Entonces la evaluación de h y s de tablas o calculadas nos permite calcular f . En el estado de referencia $f_{ref} = P^0$ (gas ideal).

Ejemplo 2.6 Determina la fugacidad del vapor de agua a 8 bar y 200 °C.

Método1. Usando la ec2.40

$$\ln \frac{f}{f_{ref}} = \frac{1}{R} \left[\frac{h - h_{ref}}{T} - (s - s_{ref}) \right]$$

Procedimiento:

Estado de referencia:

$$P=1 \text{ kPa} \quad T= 200^{\circ}\text{C},$$

Obteniendo los valores de entalpía h y entropía s en tablas encontradas en la literatura:

$$h_{ref}=2880.1 \text{ KJ/Kg}$$

$$s_{ref} =9.9679 \text{ KJ/Kg K}$$

La constante para los gases utilizada para este problema es: $R=8.314 \text{ KJ/Kg K}$

Por otra parte se obtienen, de tablas, los valores de entropía y entalpía correspondiente a los datos del problema proporcionados:

$$P= 8 \text{ bar} \quad T = 200^{\circ}\text{C} \quad h= 2838.6 \text{ KJ/Kg} \quad s= 6.8148 \text{ KJ/Kg K}$$

Ahora sustituyendo los datos en la fórmula (2.34) y añadiendo el peso molecular del agua

$$\ln \frac{f}{f_{ref}} = \frac{18}{8.314} \left[\frac{2838.6 - 2880.1}{473.15} - (6.8148 - 9.9679) \right]$$

$$f = \exp (6.63663934) * 1 \text{ KPa}$$

$$f = 762.5280 \text{ kPa} = 7.62528 \text{ bar}$$

Método 2. Correlaciones generalizadas:

Definición de coeficiente de fugacidad (ϕ): $\phi = \frac{f}{P}$

Datos para el agua: $T_c=647.1 \text{ K}$ $P_c=220.55 \text{ bar}$

Coeficiente de fugacidad Fugacidad Factor acéntrico

$$\Phi = \phi^0 (\phi^1)^\omega \quad f = \phi P \quad \omega = 0.345$$

Ahora para obtener ϕ^0 y ϕ^1 se usan las tablas del apéndice E.13 Y E.14 de la ref. 2 (SMITH):

T_r	$P_r = 0.0100$	$P_r = 0.036$	$P_r = 0.050$
0.70	0.9908		0.9528

0.73118	0.9922	0.9701	0.95828
0.75	0.9931		0.9616

$$\varphi^0 = \frac{0.9908 - 0.9931}{0.70 - 0.75} (0.73118 - 0.7) + 0.9908$$

$$\varphi^0 = 0.9922$$

$$\varphi^0 = \frac{0.9616 - 0.9528}{0.75 - 0.70} (0.73118 - 0.7) + 0.9528$$

$$\varphi^0 = 0.95828$$

Interpolando:

$$\varphi^0 = \frac{0.9922 - 0.95828}{0.010 - 0.050} (0.036 - 0.010) + 0.9922$$

$$\varphi^0 = 0.9701$$

T_r	$P_r = 0.010$	$P_r = 0.036$	$P_r = 0.050$
0.70	0.9908		0.9528
0.73118	0.9922	0.97283	0.9624
0.75	0.9931		0.9683

Interpolando para obtener la Φ^1 deseada:

$$\Phi^1 = \frac{0.9908 - 0.9931}{0.70 - 0.75} (0.73118 - 0.7) + 0.9908$$

$$\Phi^1 = 0.9922$$

$$\Phi^1 = \frac{0.9528 - 0.9683}{0.70 - 0.75} (0.73118 - 0.7) + 0.9528$$

$$\Phi^1 = 0.9624$$

$$\Phi^1 = \frac{0.9922 - 0.9624}{0.010 - 0.050} (0.036 - 0.010) + 0.9922$$

$$\Phi^1 = 0.97283$$

Calculando coeficiente de fugacidad:

$$\Phi = \varphi^0 (\varphi^1)^\omega$$

$$\Phi = 0.9701 (0.97283)^{0.345}$$

$$\Phi = 0.960924$$

Calculando fugacidad:

$$f = \varphi P$$

$$f = 0.960924 (8) \text{ bar}$$

$$f=7.687392 \text{ bar}$$

Comparando resultados:

Método 1	7.625300 bar
Método 2	7.687392 bar

La tabla anterior muestra que los dos métodos son satisfactorios para este sistema.

Ejemplo 2.7

Calcule la fugacidad del isobutano a 360 °K saturado a 15.41 bar.

En este ejercicio analizamos la fugacidad de un compuesto por tres métodos diferentes.

Método 1. Usando la entalpía y la entropía

Las condiciones del isobutano a 300°K y 1 bar, esto es en estado ideal, se usa como estado de referencias y es lo siguiente:

$$H^* = 18115 \frac{J}{mol} \quad S^* = 295.976 \frac{J}{mol.K}$$

La entalpía y entropía del isobutano a 360°K y 15.41 bar, calculadas en una actividad anterior, son respectivamente:

$$H = 21827.9971 \frac{J}{mol} \quad S = 287.158565 \frac{J}{mol.K}$$

Para complementar los datos tenemos la temperatura a la que queremos calcular nuestra fugacidad y la fugacidad o presión de referencia, así como nuestra constante del gas.

$$T = 360^{\circ}K \quad P^* = f^* = 1 \text{ bar} \quad R = 8.314 \frac{J}{mol.K}$$

Nuestra fórmula a seguir es la siguiente, misma que relaciona las propiedades termodinámicas:

$$\ln \frac{f}{f^*} = \left(\frac{1}{R} \right) \left[\frac{H-H^*}{T} - (S - S^*) \right]$$

Sustituimos:

$$\ln \frac{f}{f^*} = \left(\frac{1}{8.314} \right) \left[\frac{21827.9971-18115}{360} - (287.158565 - 295.76) \right]$$

$$\ln \frac{f}{f^*} = 2.301096444 \quad \frac{f}{f^*} = 9.985124582$$

$$f = (9.985124582)(f^*)$$

$$f = (9.985124582)(1\text{bar}) = 9.985124582\text{bar}$$

Como pudimos observar el procedimiento es muy simple pero se necesita disponer de los datos de entalpía y entropía.

Método 2. Método de correlación generalizada

Se calculará la fugacidad del isobutano a través de las tablas de correlación generalizada de Lee/Kesler de coeficiente de fugacidad.

Para esto se debe obtener la presión reducida (P_r), temperatura reducida (T_r) y el factor acéntrico (ω).

De las tablas encontradas en la literatura:

$$\omega = 0.181$$

$$T_c = 408.1^\circ \text{K}$$

$$P_c = 36.48 \text{ bar}$$

Entonces:

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$P_r = \frac{P}{P_c}$$

$$T_r = \frac{360}{408.1} = 0.8821^\circ \text{K}$$

$$P_r = \frac{15.41}{36.48} = 0.4224 \text{ bar}$$

Para obtener ϕ^0 interpolamos en la tabla E-13 (Introducción a la termodinámica en ingeniería química. J.M. Smith.)

T_r	ϕ^0
0.85	0.7534
0.88	X
0.90	0.8204

$$\therefore X = 0.7976 = \phi^0$$

Ahora para obtener ϕ^1 **interpolamos** en la tabla E-14 (Introducción a la termodinámica en ingeniería química. J.M. Smith.)

T_r	ϕ^1
0.85	0.4774
0.88	X
0.90	0.9141

$$\therefore X = 0.7394 = \phi^1$$

Sustituimos valores para hallar el coeficiente de fugacidad:

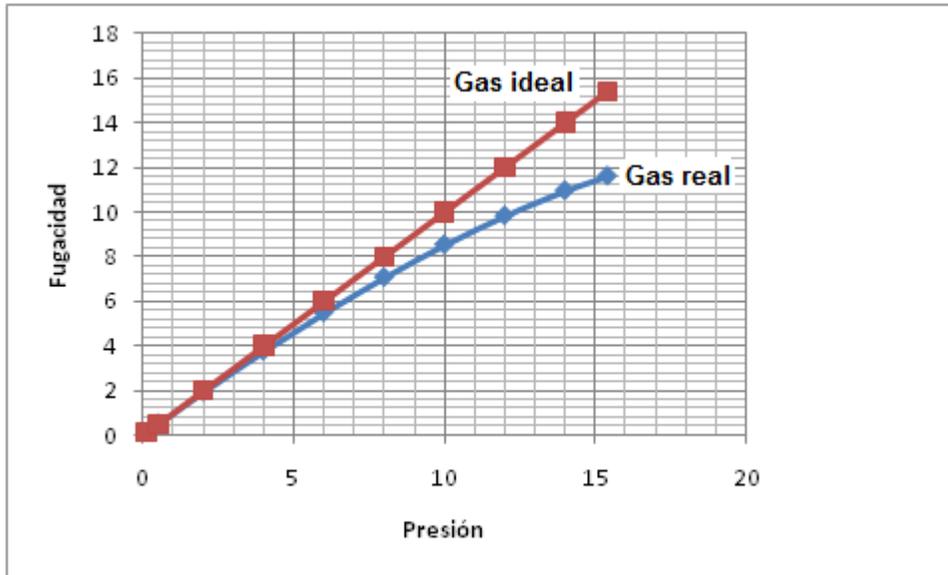
$$\phi = (\phi^0)(\phi^1)^w = (0.7936)(/.73942)^{0.181}$$

$$\phi = 0.751399$$

Se obtiene la fugacidad sustituyendo el coeficiente en la fórmula:

$$f = \phi P \quad f = (0.751399)(15.41) \quad f = 11.579 \text{ bar}$$

Grafica:



Método 3. Usando datos del factor de compresibilidad

Calcular la fugacidad y el coeficiente de fugacidad del Isobutano a 360 K y 15.41 bar. Se dispone de la tabla del factor de compresibilidad del problema.

P (bar)	340 K	350 K	360 K	370 K	380 K
0.1	0.99700	0.99719	0.99737	0.99753	0.99767
0.5	0.98745	0.98830	0.98907	0.98977	0.99040
2	0.95895	0.96208	0.96483	0.96730	0.96953
4	0.92422	0.93089	0.93635	0.94132	0.94574
6	0.88742	0.89816	0.90734	0.91529	0.92223
8	0.84575	0.86218	0.87588	0.88745	0.89743
10	0.79659	0.82117	0.84077	0.85695	0.87081
12	-----	0.77310	0.80103	0.82315	0.84134
14	-----	0.72503	0.75508	0.78531	0.80923
15.41	-----	0.691140	0.71727	0.7586328	-----

Solución

Para empezar se extrapola para obtener los datos faltantes:

P	Z a 340 K
8	0.84575
10	0.79659
12	X

$$X = ((12 - 8) (0.79659 - 0.84575) / (10 - 8)) + 0.84575 = 0.74743$$

Y así se obtuvieron todos los datos, que se muestra a continuación

P(bar)	340 K	350 K	360 K	370 K	380 K
0.1	0.99700	0.99719	0.99737	0.99753	0.99767
0.5	0.98745	0.9883	0.98907	0.98977	0.99040
2	0.95895	0.96206	0.96483	0.96730	0.96953
4	0.92422	0.93069	0.93635	0.94132	0.94574
6	0.88742	0.89816	0.90734	0.91529	0.92223
8	0.84575	0.86218	0.87586	0.88745	0.89743
10	0.79659	0.82117	0.84077	0.85695	0.87061
12	0.74743	0.77310	0.80103	0.82315	0.84134
14	0.69827	0.72503	0.75506	0.78531	0.80923
15.41	0.66361	0.69114	0.71727		

Ahora, mediante la teoría sabemos que:

$$\mu_i = G_i = RT \ln \phi_i$$

En donde:

$$\phi_i = \frac{f_i}{P}$$

$$\ln \phi_i = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (T \text{ constante})$$

f_i = fugacidad de la especie i

ϕ_i = coeficiente de fugacidad de la especie i

Por lo que para el cálculo del coeficiente de fugacidad, solo necesitamos los valores respectivos del factor de compresibilidad Z del isobutano a las presiones dadas, para una temperatura constante respectiva, que es de 360 K, por lo que:

P(bar)	360 K
0.1	0.99737
0.5	0.98907
2	0.96483
4	0.93635
6	0.90734
8	0.87586
10	0.84077
12	0.80103
14	0.75506
15.41	0.71727

La función dada por $\frac{(z-1)}{P}$ se muestra en la tabla siguiente:

P(bar)	360 K	(z-1)/P
0.1	0.99737	-0.0263000
0.5	0.98907	-0.021860
2	0.96483	-0.017585
4	0.93635	-0.0159125
6	0.90734	-0.0154433
8	0.87586	-0.0155175
10	0.84077	-0.015923
12	0.80103	-0.0165808
14	0.75506	-0.0174957
15.41	0.71727	-0.0183471

Realizando una extrapolación para hallar el valor de Z para una P = 0, se completa la tabla:

P(bar)	(z-1)/P
0	-0.0274100
0.1	-0.0263000
0.5	-0.0218600
2	-0.0175850
4	-0.0159125
6	-0.0154433
8	-0.0155175
10	-0.0159230
12	-0.0165808
14	-0.0174957
15.41	-0.0183471

Para el cálculo del coeficiente de fugacidad, se aplica un método numérico para la evaluación del área bajo la curva de la integral dada por la ecuación respectiva, por lo tanto, aplicando el método de Simpson se obtiene

$$\int_0^P \frac{(Z - 1)}{P} dP = -0.26306$$

Entonces:

$$\ln \phi = -0.26306$$

Aplicando antilogaritmo a esta ecuación, tenemos que:

$$\phi = 0.768690855$$

Ahora podemos calcular la fugacidad del isobutano, a una temperatura de 360 K y una presión de 15.41 bar, mediante:

$$\phi_i = \frac{f_i}{P}$$

Despejando:

$$f_i = \phi_i P$$

Por lo tanto:

$$f_i = (0.768690855)(15.41 \text{ bar})$$

$$f_i = 11.8455 \text{ bar}$$

Comparación de resultados.

Fugacidad del isobutano a 360°K y 15.41 bar.

MÉTODO	FUGACIDAD
1	9.9800 bar
2	11.5790 bar
3	11.8455 bar

La discrepancia del resultado del método 1 quizá se deba a que los datos del estado de referencia fueron los más bajos encontrados en la literatura.

Actividad 2.3

Calcule la fugacidad del nitrógeno a 100 °C para las presiones de 10 y 50 atm a partir de los siguientes datos:

P (atm)	Z
0	1
14	0.95
22	0.92
30	0.89
48	0.84
58	0.79
68	0.76

Cálculo de FUGACIDAD con MATLAB

1. El factor de compresibilidad de un gas como función de la presión a 300 K está dada en la tabla siguiente:

P (bar) = 1 5 10 20 40 60 80 100 200

Z = 1.0000 1.0020 1.0041 1.0091 1.0181 1.0277 1.0369 1.0469 1.0961

Calcular la fugacidad a 200 bares.

Solución:

Del "menuMORGAN.cmd" selecciona la opción 15, ingresa los datos y presiona OK:





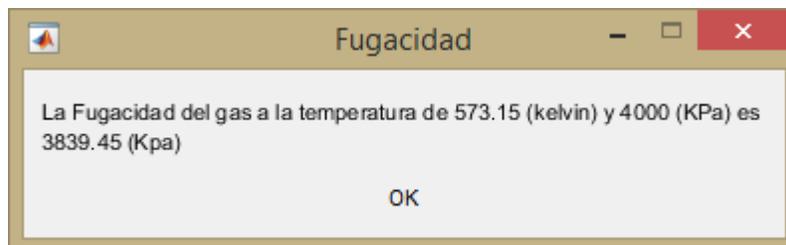
Resultado: La fugacidad del gas a 300 K y 200 bar es 219.8777 bar. Desviación positiva de la idealidad.

2. Calcula la fugacidad del vapor de agua a 4000 kPa y 573.15 K cuya entalpía y entropía a estas condiciones son 2962.0 kJ/kg y 6.3642 kJ/(kg K) y su entalpía y entropía en el estado de referencia a 500 K y 1 kPa son 3076.8 kJ/kg y 10.3450 kJ/(kg K) respectivamente.

Solución:

Método de entalpía y entropía

Del "menuMORGAN.cmd" selecciona la opción 16, ingresa los datos y presiona OK:



Resultado: Desviación negativa de la idealidad.

La regla de Lewis/Randall.

Esta regla establece que la fugacidad de una especie en una solución ideal depende de la composición en una forma particularmente simple. Recordemos la definición de fugacidad: $d\mu_i = RTd\ln\bar{f}_i$ y la del potencial químico para una solución ideal $\mu_i = \mu_i^* + RT\ln x_i$.

Diferenciando esta última y restándola de la primera obtenemos

$$RTd\ln\bar{f}_i = RTd\ln x_i$$

Ahora integramos entre el estado 1 y 2 con composiciones diferentes para obtener

$$\frac{\bar{f}_{i,2}}{\bar{f}_{i,1}} = \frac{x_{i,2}}{x_{i,1}}$$

Si seleccionamos el estado 1 como un componente puro i , entonces $x_{i,1} = 1$ y $\bar{f}_{i,1} = f_{i,P}$ (fugacidad del componente puro i a la presión total) y sustituyendo en la ecuación anterior:

$$\bar{f}_i = x_i f_{i,P} \quad \text{ec2.41}$$

Esta ecuación es conocida como la *regla de Lewis-Randall*, la cual establece que *la fugacidad molar parcial en una solución ideal es la fugacidad de la sustancia pura multiplicada por la fracción molar*.

Demostrándonos que la fugacidad de cada especie en una solución ideal es proporcional a la fracción mol; la constante de proporcionalidad es la fugacidad de la especie pura f_i en el mismo estado físico que la solución y a las mismas T y P .

Es conveniente recordar que las fases formadas por líquidos cuyas moléculas tienen tamaños similares y son de naturaleza química similar, se aproxima a soluciones ideales. Mezclas de isómeros se ajustan fielmente a estas condiciones. También son ejemplos; mezclas de especies adyacentes de una serie homóloga.

2.4.- Actividad y coeficiente de actividad

Competencia: Describir y aplicar un procedimiento metodológico para el cálculo de los coeficientes de actividad.

Actividad: La actividad de un componente i se define como el cociente entre su fugacidad en un estado y su fugacidad en un estado de referencia:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad \text{a } T \text{ cte.} \quad \dots \text{ec2.42}$$

La actividad es un parámetro adimensional cuyo valor depende del estado estándar seleccionado.

A dilución infinita, esto es cuando $x_i \rightarrow 0$, se satisface la ley de Henry:

$$\bar{f}_i = H_i x_i \quad \dots \text{ec2.43}$$

Donde H_i es la constante de Henry.

Coefficiente de actividad (γ_i): El coeficiente de actividad es un factor de corrección que mide la desviación de una solución de su conducta ideal para un estado dado y se define como:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \dots \dots \dots ec2.44$$

La actividad y el coeficiente de actividad se pueden calcular cuando se conocen las fugacidades y se pueden usar para predecir el estado de equilibrio sin suposiciones ideales.

Presión parcial real (\bar{P}_i):

$$\bar{P}_i = \gamma_i x_i P_i^0 \dots \dots \dots ec2.45$$

Esta última ecuación se conoce como *Ecuación de Raoult modificada*.

Cuando se desconocen las fugacidades o no pueden calcularse a partir de métodos generalizados, las actividades pueden calcularse a partir de coeficientes de actividad a dilución infinita.

Ejemplo 2.8

Los datos de equilibrio ELV del sistema Acetona (1) /metanol (2) a una presión de $P= 94.92$ kPa obtenidos en el laboratorio por estudiantes del ITTG son los siguientes:

$y_1=$	0	0.1900	0.2800	0.3400	0.4400	0.5200	0.7200	0.8000	1.0000
$x_1=$	0	0.0773	0.1635	0.2602	0.3696	0.4942	0.6375	0.8041	1.0000
$T=$	63.000	60.700	58.700	57.200	55.700	54.700	53.900	53.500	54.300

Calcule para cada temperatura la actividad y el coeficiente de actividad.

Solución:

A bajas presiones: $\bar{f}_i = y_i P = P_i$

Entonces

$$\bar{f}_i = [0 \quad 18.0358 \quad 26.5791 \quad 32.2747 \quad 41.7672 \quad 49.3613 \quad 68.3464 \quad 75.9404 \quad 94.9255]$$

De la ecuación de Antoine se obtienen las presiones de vapor de saturación de la acetona a las temperaturas correspondientes:

$$P_i^0 = [128.0495 \quad 124.4887 \quad 120.9673 \quad 117.5259 \quad 114.1250 \quad 110.8033 \quad 107.5594 \quad 97.2018 \quad 95.3686]$$

De la ley de Raoult modificada:

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^0$$

Se obtienen los coeficientes de actividad:

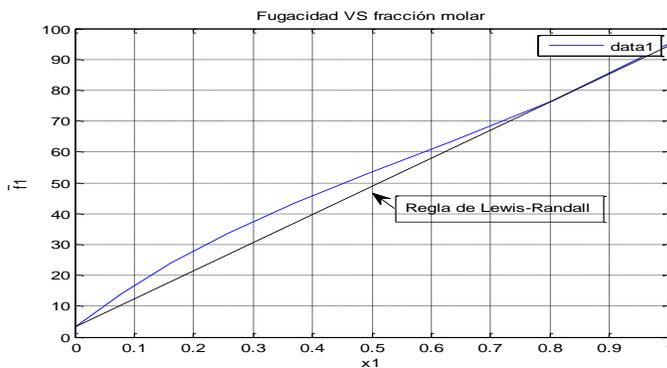
$$\gamma_i = 1.8742 \quad 1.3439 \quad 1.0554 \quad 0.9902 \quad 0.9014 \quad 0.9968 \quad 0.9716 \quad 0.9954$$

Y de $a_i = \gamma_i x_i$

Se obtienen las actividades:

$$a_i = 0.1449 \quad 0.2197 \quad 0.2746 \quad 0.3660 \quad 0.4455 \quad 0.6354 \quad 0.7813 \quad 0.9954$$

Con una curva de ajuste se obtiene la gráfica siguiente:



2.5 Propiedades en exceso

Las propiedades en exceso reflejan el grado de alejamiento al comportamiento ideal que tienen las soluciones, binarias o multicomponentes, de sustancias químicas de uso diario en la industria. Se evalúan de acuerdo a la expresión:

$$M^E = M_{real} - M_{ideal} \quad ec2.46$$

Donde M es la propiedad de la solución.

En la literatura se reporta constantemente información sobre propiedades en exceso, especialmente volumen y entalpía de mezcla, a partir de datos experimentales. Con esta información es posible calcular otras propiedades, aplicando las reglas de mezclado, que nos llevan a obtener expresiones matemáticas que proveen cálculos satisfactorios para la solución líquida de comportamiento no ideal.

Generalmente se evalúan primero las propiedades parciales molares de todos los componentes de la mezcla y posteriormente se calculan otras propiedades.

Para los datos de la ilustración mostrada, se calculó la densidad de la mezcla líquida a partir del volumen de mezcla en exceso y las composiciones, de acuerdo a la siguiente relación

$$\rho = (x_1 PM_1 + x_2 PM_2) / (V_m^E + x_1 V_1 + x_2 V_2)$$

Donde PM_i son los pesos moleculares y V_i los volúmenes molares de los componentes puros.

Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla de densidades para el sistema 1,2-dietoxietano/triclorometano a 298.15 K

x_1	ρ (kg m ⁻³)	x_1	ρ (kg m ⁻³)
0.0058	1473.2	0.3619	1170.0
0.0149	1463.6	0.3710	1163.8

Actividad 2.4

Valores experimentales del volumen en exceso para la mezcla líquida binaria de 1,3 dioxolano (1) / isooctano (2) a 298.15 °K se reportan en la siguiente tabla:

X1	V ^E /10 ³ cm ³ /mol	X1	V ^E /10 ³ cm ³ /mol
0.2715	87.5	0.69984	276.4
0.17490	417.4	0.77514	190.7
0.40244	531.7	0.82954	138.4
0.63128	247.1	0.98233	10.0

A partir de esos datos,

1. Evalúe los volúmenes parciales molares de ambas sustancias. Prepare una gráfica con respecto a la composición
2. Evalúe la densidad de la mezcla. Prepare una gráfica con respecto a la composición
3. Determine el valor de los parámetros a, b y c de la expresión

$$V^E = x_1 x_2 (a + b x_1 + c x_1^2)$$

Sugerencias: Las densidades de las sustancias puras se pueden evaluar aproximadamente por el Método de Correlaciones para Líquidos - Ecuación de Racket (Smith, van Ness & Abbott, pág. 108-109. 6ta. Edición. 2001). Con ayuda de los pesos moleculares podemos calcular para una solución de concentración x_1 , los moles de cada componente y con éstos y las densidades o volúmenes molares de los componentes calcular el volumen molar de la solución ideal y con ésta el volumen molar de la solución real y después aplicar uno de los métodos estudiados en una sección anterior para obtener los volúmenes molares parciales.

La energía libre de exceso

La energía libre en exceso para un sistema binario puede representarse con la ecuación:

$$G_{T,P}^E = RT(n_1 \ln Y_1 + n_2 \ln Y_2) \dots \dots \dots ec2.47$$

Si se encontrara una ecuación de la energía libre en exceso como una función de la composición, se podría entonces, a partir de datos experimentales, calcular las constantes de dicha ecuación y con ella estimar los coeficientes de actividad para una composición en particular, es decir, extender los datos de equilibrio en todo el rango de composición.

Se han propuesto muchas ecuaciones de diferentes grados de exactitud, aunque ninguna de ellas es totalmente exacta.

Wilson (1964) propuso la siguiente ecuación con dos parámetros para un sistema binario:

$$\frac{G_{T,P}^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{1,2}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{2,1}) \quad (2.48)$$

Que combinada con la primera ecuación de la energía libre en exceso dan:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{1,2}) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{1,2}}{x_1 + x_2 \Lambda_{1,2}} - \frac{\Lambda_{2,1}}{x_2 + x_1 \Lambda_{2,1}} \right) \dots \dots ec2.49$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{2,1}) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{1,2}}{x_1 + x_2 \Lambda_{1,2}} - \frac{\Lambda_{2,1}}{x_2 + x_1 \Lambda_{2,1}} \right) \dots \dots ec2.50$$

Otras ecuaciones de utilidad propuestas son las de van Laar y las de Margules:

Ecuaciones de Van Laar:

$$|g^E = \frac{Ax_1x_2}{x_1\left(\frac{A}{B}\right)+x_2}$$

$$\log \gamma_1 = \frac{Ax_2^2}{\left[\left(\frac{A}{B}\right)x_1 + x_2\right]^2} \quad y \quad \log \gamma_2 = \frac{Bx_1^2}{\left[\left(\frac{B}{A}\right)x_2 + x_1\right]^2} \quad \dots\dots\text{ecs2.51 y 2.52}$$

y resolviendo estas ecuaciones se obtuvieron las expresiones de A y B.

$$A = \log \gamma_1 \left(1 + \frac{x_2 \log \gamma_2}{x_1 \log \gamma_1}\right)^2 \quad y \quad B = \log \gamma_2 \left(1 + \frac{x_1 \log \gamma_1}{x_2 \log \gamma_2}\right)^2 \quad \text{ecs2.53 y 2.54}$$

Ecuaciones de Margules:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2 \quad \text{ec2.55}$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2(A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1) \quad \dots\dots\text{ec2.56}$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2(A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2) \quad \dots\dots\text{ec2.57}$$

Estos modelos son muy exactos para sistemas a bajas y moderadas presiones.

En la siguiente sección se mostrará la aplicación de estas ecuaciones.

2.6 Modelos de solución

Los modelos de solución, Wilson, Van Laar y Margules, entre otras, son utilizados para ampliar los datos de coeficientes de actividad de un sistema de mezclado a partir de ninguno o de unos pocos datos de equilibrio obtenidos experimentalmente. Su aplicación se ilustra en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 2.9

Calcule la temperatura de burbuja y de rocío de un sistema binario: etanol-tolueno con las ecuaciones de Wilson, así como los parámetros de la ecuación de Margules que den el mejor ajuste de la energía libre de exceso G^E/RT a los datos.

Datos:

1.- La composición global:

$$z_1 = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 1$$

2.- Presión P total: $P = 101.325 \text{ KPa}$

3. Nombre del par de compuestos etanol (1)/tolueno (2)

4.- Ecuaciones de Wilson

Solución

Cálculo de la temperatura de burbuja

Para calcular la temperatura de burbuja suponemos que tenemos un sistema líquido saturado con una composición igual a la global dada, $x_1=z_1$ y que está en equilibrio con un vapor de composición desconocida (y_1).

$$y_1 + y_2 = 1 \quad (1)$$

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (2)$$

Entonces sustituyendo la ecuación 2 en la 1 se obtiene

$$\frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P} = 1 \quad (3)$$

Procedimiento para cada x_1 :

- 1.- Suponga una temperatura T
- 2.- Calcule la presión de saturación de cada componente a esa T con la ecuación de Antoine.

Las constantes de Antoine para los componentes puros son:

	A	B	C
ETANOL	16.8958	3795.17	230.918
TOLUENO	13.9320	3096.96	217.625

$$\ln(P^{sat}) = A - \frac{B}{T+C} \quad \dots (4)$$

- 3.- Seleccione la ecuación modelo: ecuación de Wilson

Obtenga los coeficientes de actividad de cada componente a esa T con la ecuación de Wilson.

Ecuaciones de Wilson:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{1,2}) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{1,2}}{x_1 + x_2 \Lambda_{1,2}} - \frac{\Lambda_{2,1}}{x_2 + x_1 \Lambda_{2,1}} \right) \quad (5)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{2,1}) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{1,2}}{x_1 + x_2 \Lambda_{1,2}} - \frac{\Lambda_{2,1}}{x_2 + x_1 \Lambda_{2,1}} \right) \quad (6)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \frac{-a_{ij}}{RT} \quad (i \neq j) \quad (7)$$

Constantes de Wilson:

$$\alpha_{12} = 1556.45 \qquad \alpha_{21} = 210.52 \text{ cal/mol} \quad (\text{datos de la literatura})$$

$$\begin{array}{ll} \text{Etanol (1)} & V_1 = 58.68 \\ \text{Tolueno (2)} & V_2 = 106.85 \end{array}$$

Donde V_1 y V_2 en cm^3/mol

4.- Con la ecuación (3) calcule la presión total P

5.- Si ésta es aproximadamente igual a la P dada, entonces T es la buscada. En caso contrario suponer otra T e iniciar de nuevo los cálculos hasta que coincidan las P. Forma alternativa: resuelva el sistema de ecuaciones (3) y (4) para T. De esta forma se completa la tabla siguiente:

x_1	$\Lambda_{1,2}$	$\Lambda_{2,1}$	γ_1	γ_2	$P^{\circ i}$ (kPa)	$P^{\circ 2}$ (kPa)	T ($^{\circ}\text{C}/^{\circ}\text{K}$)	≈ 0
0.1	0.20365	0.4084	4.56157	1.03304	129.654	45.3726	84.533/358	0.0018
0.2	0.19848	0.4069	2.99889	1.11401	110.428	39.4060	80.38/353.4	0.0259
0.3	0.19659	0.4064	2.21392	1.23328	104.016	37.3871	78.86/351.9	0.0360
0.4	0.19555	0.4061	1.76171	1.39526	100.648	36.3206	78.03/351.0	0.0058
0.5	0.19485	0.4059	1.47622	1.61302	98.3884	35.6022	77.46/350.5	0.0098
0.6	0.19429	0.4058	1.28591	1.91028	96.6347	35.0434	77.01/350.0	0.0100
0.7	0.19386	0.4056	1.15625	2.32846	95.3272	34.6258	76.77/349.7	0.0175
0.8	0.19368	0.4056	1.06970	2.94261	94.7550	34.4429	76.52/349.5	0.0329
0.9	0.19403	0.4057	1.01807	3.89829	95.8254	34.7850	76.8/349.8	0.0367

Para los componentes puros:

$$X_1=1 \quad T \text{ burbuja}=78.4^{\circ}\text{C}/351.6^{\circ}\text{K}$$

$$X_1=0 \quad T \text{ burbuja}= 110.8^{\circ}\text{C}/383.8^{\circ}\text{K}$$

Para la mezcla a diferentes concentraciones se muestran las temperaturas de burbuja en la columna 8 de la tabla anterior.

Cálculo de la temperatura de rocío

El procedimiento para el cálculo de la temperatura de rocío es un poco más complicado iniciando con un sistema como vapor saturado con la composición global $y_1=z_1$ y una presión P. Esto se debe a que las ecuaciones de correlación de la energía de Gibbs en exceso (Wilson, Margules, Van Laar) son funciones de x (composición del líquido) y no de y (composición del vapor). Si se

sabe que el sistema en estudio es ideal, entonces simplemente elimine los coeficientes de actividad en las ecuaciones 2 y 3.

Procedimiento:

1. Asuma que $y_1 = z_1$

2. Calcule las temperaturas de saturación T_i^{sat} de cada uno de los componentes puros a la presión P.

3. Suponga un valor de x y calcule $T_{ponderada} = T_p$

$$T_p = x_1 T_1^{sat} + x_2 T_2^{sat}$$

4. A T_p calcule las constantes de Wilson

$$\Lambda_{1,2} \text{ y } \Lambda_{21}$$

5. Con las ecuaciones de Wilson calcule los coeficientes de actividad γ_1 y γ_2

6. Calcule las presiones de vapor P_1^{sat} y P_2^{sat} de los componentes puros a T_p

7. Calcule $\alpha = \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}}$

8. Recalcule P_1^{sat} con la ecuación

$$P_1^{sat} = \frac{P}{x_1 \gamma_1 + x_2 \gamma_2 \alpha}$$

9. Recalcule T_1^{sat} con la ecuación de Antoine a la P_1^{sat} recalculada

10. Compare la T_1^{sat} recalculada con T_p del paso 3. Si $T_1^{sat} \neq T_p$ inicie desde el paso 4 con $T_p = T_1^{sat}$ hasta que converjan.

11. Si $T_p = T_1^{sat}$ calcule $y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P}$ y compare con y_1 dato.

Si y_1 calculada = y_1 dato entonces, la x_1 y la última T_p son las soluciones, es decir $T_{rocío} = T_p$ y x_1 es la composición de la primera gota de líquido en equilibrio con el vapor que tiene la composición y_1 .

12. Si y_1 calculada \neq y_1 dato entonces suponer otro valor de x_1 e iniciar de nuevo todo el proceso desde el paso 3.

Para este cálculo vea la opción 14 del menú principal de MATLAB. Los resultados se muestran en la tabla siguiente.

TEMPERATURA DE ROCÍO

$y_1=1$ $T_{\text{rocío}}=78.4^\circ\text{C}/351.6^\circ\text{K}$

$y_1=0$ $T_{\text{rocío}}=110.8^\circ\text{C}/383.8^\circ\text{K}$

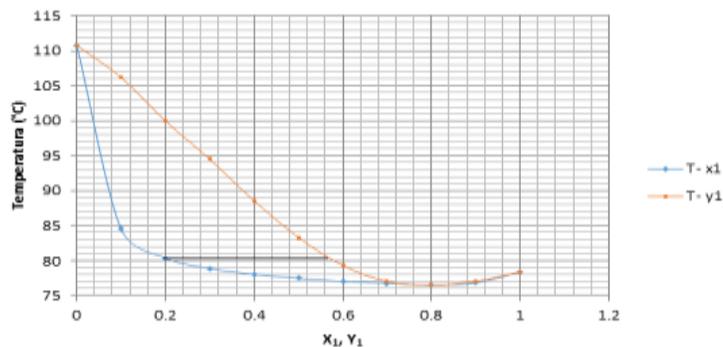
y_1	$\Lambda_{1,2}$	$\Lambda_{2,1}$	γ_1	γ_2	$P^{\circ}1$ (kPa)	$P^{\circ}2$ (kPa)	T ($^\circ\text{C}/\text{K}$)	≈ 1
0.1	0.2308087	0.4153231	4.2912342	1.0297889	280.931204	89.285528	106.2/379.2	1.00021
0.2	0.2230063	0.4133958	2.9112489	1.1058291	227.42985	74.237220	99.99/372.9	1.018
0.3	0.2161193	0.4115455	2.1836003	1.2220047	187.42027	62.675785	94.5/367.5	1.0003
0.4	0.208675	0.4096973	1.751649	1.3839688	150.82855	51.813184	88.5/361.55	1.0012
0.5	0.2021149	0.4079322	1.4732324	1.6042089	123.67495	43.53022	83.33/356.3	1.0035
0.6	0.1971328	0.4065574	1.2852599	1.9054962	105.83902	37.962754	79.3/352.3	1.0072
0.7	0.1942737	0.4057549	1.1561955	2.3274846	96.596072	35.031028	77/350	1.0078
0.8	0.1936527	0.4055792	1.069700	2.9426988	94.67894966	34.418555	76.5/349.5	1.00045
0.9	0.1942861	0.4057584	1.0180697	3.8968763	96.634743	35.04336	77.01/350.01	1.0011

x_1	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
$T_{\text{burb}}^\circ\text{C}$	110.8	84.533	80.38	78.86	78.03	77.46	77.01	76.77	76.52	76.8	78.4
y_1	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
$T_{\text{rocío}}$	110.8	106.2	99.99	94.5	88.55	83.3	79.3	77.00	76.5	77.01	78.4

NOTA: Estos pares de x_1 y y_1 no están en equilibrio.

Si graficamos T vs x_1 y luego T vs y_1 sobre los mismos ejes coordenados, se obtiene la curva de ebullición que se muestra en la figura siguiente:

Curva de ebullición del sistema etanol/tolueno



Observaciones:

1. Una solución 0.2 molar tendría una temperatura de inicio de ebullición (T de burbuja) de 80.2 C y una temperatura de final de ebullición (T de rocío) de 100 C.
2. Esta solución de concentración $x_1 = 0.2$ estará en equilibrio con su vapor que tiene una concentración $y_1 = 0.57$ aproximadamente.
3. La figura de la curva de equilibrio muestra que el sistema presenta un azeótropo donde $x_1=y_1 = 0.80$.

Calculo de G^E para el sistema Etanol – Tolueno y evaluación de la consistencia termodinámica de los datos experimentales.

Los datos de las columnas 6,7 y 8 de la tabla siguiente se obtuvieron con la ecuación

$$G_{T,P}^E = RT(x_1 \ln Y_1 + x_2 \ln Y_2)$$

Para calcular las fracciones molares del vapor que está en equilibrio con el líquido de concentración x_i con temperatura de burbuja, coeficiente de fugacidad y la presión conocidas, se procede de la forma siguiente:

- i) Calcule las presiones de saturación de cada componente a la temperatura de burbuja.
- ii) Con la ecuación de Raoult modificada calcule las y_i de equilibrio:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \rightarrow y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P}$$

O bien pueden leerse directamente del diagrama de ebullición si se dispone de éste, como se señaló en la observación 2.

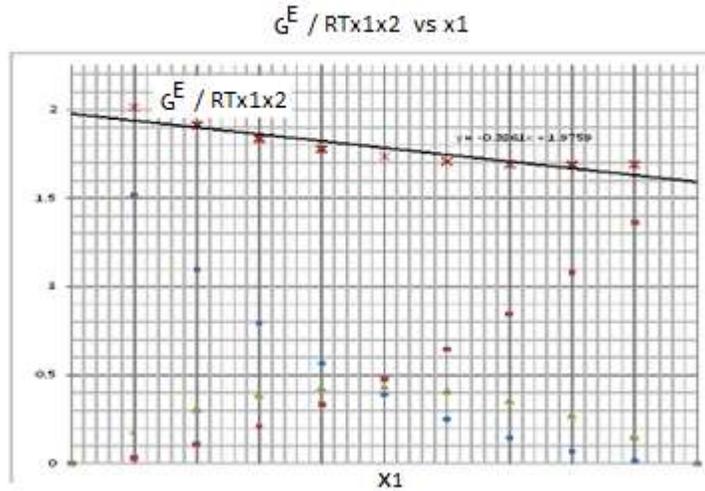
Los resultados se muestran en la columna 3 de la tabla siguiente:

T (K)	x_1	y_1	$\ln Y_1$	$\ln Y_2$	G^E/RT	G^E/X_1X_2RT	G^E (J/mol)
383.8	0	0		0	0		0
357.53	0.3	0.4	1.5176671	0.0325012	0.181017	2.0113	538078348
353.38	0.2	0.5	1.0982437	0.1079580	0.306015	1.9125937	899.07247
351.86	0.3	0.6	0.7947655	0.2096798	0.385205	1.834309	1126.8648
351.03	0.4	0.6	0.5662836	0.3330809	0.426361	1.776504	1244.3189
350.46	0.5	0.6	0.3894819	0.4781065	0.433794	1.735176	1263.9561
350.01	0.6	0.7	0.2514632	0.6472519	0.409778	1.707408	1192.4470
349.67	0.7	0.7	0.1451776	0.8452071	0.355186	1.691361	1032.5812
349.52	0.8	0.8	0.0673775	1.0792978	0.269761	1.686006	783.90099
349.8	0.9	0.8	0.0179124	1.3605372	0.1521749	1.690832	442.56076
351.6	1	1	0		0		0

La representación gráfica de los datos mostrada en la figura siguiente, sugiere que la energía libre de Gibbs puede reducirse a una expresión sencilla lineal.

Trazando la mejor recta de ajuste se obtienen las constantes de Margules:

$$A_{12} = 1.9759 \quad \text{y} \quad A_{21} = 1.590$$



También se pueden obtener construyendo por mínimos cuadrados la ecuación de la recta que mejor se ajuste a los datos: $\frac{G^E}{x_1x_2RT} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2$, el resultado es

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = 1.590x_1 + 1.9759x_2$$

Aplicando las ecuaciones de Margules para el cálculo de $\ln Y_1$ y $\ln Y_2$ con el uso de las constantes $A_{12}= 1.9759$ y $A_{21}= 1.59$:

$$\ln Y_1 = x_2^2(A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1)$$

$$\ln Y_2 = X_1^2(A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2)$$

Los resultados se muestran en las tablas siguientes:

x_1	$\ln Y_1$
0	1.98
0.1	1.54062
0.2	1.16736
0.3	0.85554
0.4	0.60048
0.5	0.3975
0.6	0.24192
0.7	0.12906
0.8	0.05424
0.9	0.01278
1	0

x_1	$\ln Y_2$
0	0
0.1	0.02292
0.2	0.08856
0.3	0.19224
0.4	0.32928
0.5	0.495
0.6	0.68472
0.7	0.89376
0.8	1.11744
0.9	1.35108
1	1.59

Ecuación reducida de Margules: $\frac{G^E}{x_1x_2RT} = 1.590x_1 + 1.9759x_2$

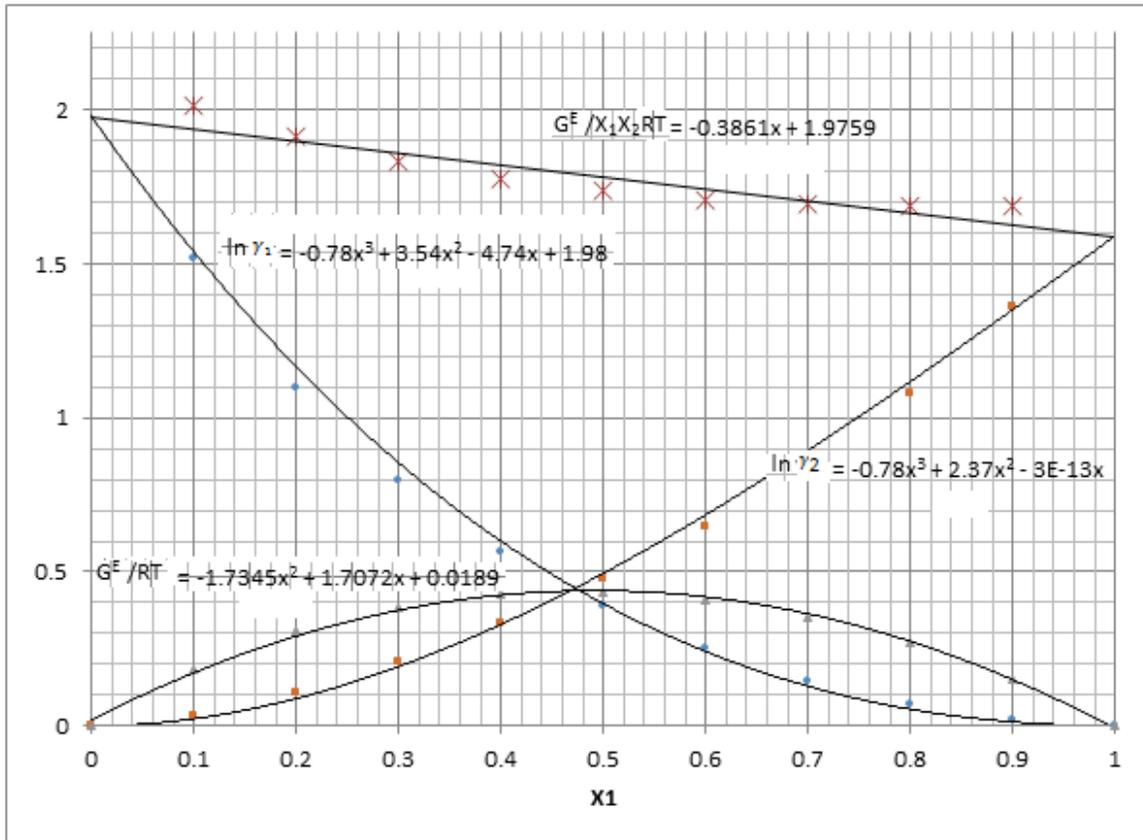
Con esta ecuación y las de Margules para los coeficientes de actividad se pueden calcular éstos y la energía de Gibbs en exceso para cualesquiera otras concentraciones de la solución. Por ejemplo para la solución con 35 % mol de etanol los resultados son:

$$\frac{G^E}{RT} = (0.35)(0.65)[1.590(0.35) + 1.9759(0.65)] = 0.4187899$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2(A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1) = 0.65^2(1.9759 + 2(1.590 - 1.9759)0.35) = 0.7207$$

$$\gamma_1 = 2.05585$$

Se trazan las gráficas de las correlaciones de los datos anteriores como se muestra en la figura de la página siguiente.



Ejemplo 2.10

La tabla siguiente muestra los datos de equilibrio del sistema binario Etanol (1) / Agua (2) a presión constante de 92.92 kPa obtenida por estudiantes del ITTG:

<i>Solución</i>	<i>T °C</i>	<i>x₁ liquido</i>	<i>y₁ Vapor</i>
1	77	1	1
2	78	0.55101719	0.95481803
3	80	0.31517229	0.74610974
4	82	0.16980949	0.55101719
5	90	0.07123924	0.38481151
6	98	0	0

Estime la energía libre de Gibbs en exceso de la solución a varias concentraciones.

Solución

Cálculo de los datos necesarios para la concentración de Agua.

<i>Solución</i>	<i>T °C</i>	<i>x₂ Liquido</i>	<i>y₂ Vapor</i>
1	77	0	0
2	78	0.4489828	0.045182
3	80	0.6848277	0.2538903
4	82	0.8301905	0.4489828
5	90	0.9287608	0.6151885
6	98	1	1

Cálculo de las presiones de vapor de los componentes puros:

Para esto se aplicará la ecuación de Antoine.

Ecuación de Antoine:

$$\ln P^{sat} / \text{Kpa} = A - \frac{B}{T / ^\circ\text{C} + C}$$

Coeficientes para la ecuación de Antoine

	A	B	C
H ₂ O	16.8958	3795.17	230.918
Etanol	16.3872	3885.7	230.17

Los resultados se muestran en la cuarta columna de las tablas de abajo.

Aplicando la ley de Raoult modificada, calculamos los coeficientes de actividad con los datos experimentales:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad \gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}}$$

Los resultados son los que se muestran en la quinta columna de las tablas.

<i>P</i> Etanol kPa	<i>x</i> ₁ Etanol	<i>y</i> ₁ Etanol	<i>P</i> ₁ ^{sat} Etanol kPa	<i>γ</i> ₁ Etanol
92.9256	1	1	96.5960722	0.96200185
92.9256	0.55101719	0.95481803	100.527995	1.60178351
92.9256	0.31517229	0.74610974	108.794702	2.0220054
92.9256	0.16980949	0.55101719	117.622323	2.56359149
92.9256	0.07123924	0.38481151	159.145604	3.15405658
92.9256	0	0	212.183837	

P Agua Kpa	x_2 Agua	y_2 Agua	P_2^{sat} Agua Kpa	γ_2 Agua
92.9256	0	0	41.980349	
92.9256	0.44898281	0.04518197	43.739448	0.21379499
92.9256	0.68482771	0.25389026	47.4441804	0.72613463
92.9256	0.83019051	0.44898281	51.4091186	0.97756842
92.9256	0.92876076	0.61518849	70.1639709	0.87725441
92.9256	1	1	94.3197408	0.98521899

A partir de los coeficientes de actividad se calcula la Energía Libre de Gibbs de Exceso GE aplicando la ecuación

$$\frac{GE}{RT} = x_1 \cdot \ln \gamma_1 + x_2 \cdot \ln \gamma_2$$

Los resultados se muestran en la tabla siguiente:

T °K	$\ln y_1$	$\ln y_2$	GE / RT	$\frac{GE}{x_1 \cdot x_2 RT}$	GE (KJ/mol)
350	-0.03873891		-0.03873891		-112.726344
351	0.47111177	-1.54273773	-0.43306877	-1.750499571	-1263.78736
353	0.70408979	-0.32001985	0.00275113	0.012746235	8.07413462
355	0.9414092	-0.022687	0.14102568	1.000365019	416.233071
363	1.14868943	-0.13095824	-0.03979711	-0.601489953	-120.106962
371		-0.01489133	-0.01489133		-45.9322334

Conclusiones:

Con los datos obtenidos experimentalmente en el laboratorio, fue posible obtener para la mezcla binaria etanol-agua a una presión de 92.92 kPa las propiedades termodinámicas representativas del sistema como las presiones parciales, los coeficientes de actividad y la Energía libre de Gibbs de exceso.

La mezcla no se comporta de acuerdo a ley de Raoult y presenta una desviación positiva tal como se puede comprobar al observar que la presión de vapor del componente etanol es mayor que la que predice la ley de Raoult. También la energía libre de Gibbs en exceso muestra la desviación de la idealidad.

Actividad 2.5

I. A Una temperatura de 45 °C y 40.25 kPa de presión total, una fase vapor que contiene 43.4 % mol de etanol y 56.6 % de benceno está en equilibrio con una fase líquida que contiene 61.6 % mol de benceno. El sistema forma un azeótropo a 45 °C. Suponiendo que exista muy poca interacción molecular, determine la composición del azeótropo y la presión total del sistema azeotrópico. La presión de vapor del etanol puro y del benceno puro a 45 C son 22.9 y 29.6 kPa respectivamente.

Procedimiento de solución:

1. Suponiendo que el vapor se comporta idealmente y que es aplicable la ley de Raoult modificada, $\gamma_i^L x_i P_i^o = y_i P_T$, se calculan los coeficientes de actividad de los dos componentes usando las composiciones dadas.
2. Con las ecuaciones de Van Laar:

$$\log \gamma_1 = \frac{Ax_2^2}{\left[\left(\frac{A}{B}\right)x_1 + x_2\right]^2} \quad y \quad \log \gamma_2 = \frac{Bx_1^2}{\left[\left(\frac{B}{A}\right)x_2 + x_1\right]^2}$$

Resolviendo estas ecuaciones se obtienen las expresiones de A y B.

$$A = \log \gamma_1 \left(1 + \frac{x_2 \log \gamma_2}{x_1 \log \gamma_1}\right)^2 \quad y \quad B = \log \gamma_2 \left(1 + \frac{x_1 \log \gamma_1}{x_2 \log \gamma_2}\right)^2$$

Con las cuales se calculan las constantes de Van Laar A y B y con estos valores se calculan los coeficientes de actividad a otras concentraciones usando las ecuaciones de Van Laar.

$$P = x_1\gamma_1P_1^0 + x_2\gamma_2P_2^0; \quad y_1 = \frac{x_1\gamma_1P_1^0}{x_1\gamma_1P_1^0 + x_2\gamma_2P_2^0}$$

3. En el azeótropo la composición de las dos fases, líquida y vapor, son iguales y por lo tanto $x_1 = y_1$ y $x_2 = y_2$. De la ecuación de Raoult modificada se obtiene que

$$\frac{y_1}{x_1} = \frac{\gamma_1 P_1^0}{P_T} = 1$$

y

$$\frac{y_2}{x_2} = \frac{\gamma_2 P_2^0}{P_T} = 1$$

4. De aquí que en el azeótropo $P_T = \gamma_1 P_1^0 = \gamma_2 P_2^0$. Para calcular P_T en el azeótropo se sigue un procedimiento de prueba y error hasta satisfacer la ecuación anterior: Supóngase un valor de x_1 y calcúlese los coeficientes de actividad y junto con las presiones de vapor pruebe si se cumple la ecuación de P_T . Si es así, entonces el valor de x_1 es la composición del estado azeotrópico y P_T es la presión correspondiente.

En caso contrario suponga otro valor de x_1 repita el procedimiento hasta satisfacer la condición de convergencia.

II. Los datos de la siguiente tabla son valores experimentales de V^E (volumen en exceso) para la mezcla líquida binaria de 1,3 dioxano (1) / isoocetano (2) a 298.15 °C y 1 atm.

- (a) Determine de los datos los valores numéricos de los parámetros a, b, c en las ecuaciones de correlación

$$V^E = x_1 x_2 (a + b x_1 + c x_1^2)$$

- (b) Precise los resultados del inciso (a) al máximo valor de V^E ¿En qué valor de x_1 ocurre esto?

SUGERENCIAS:

1. Utilice el método de mínimos cuadrados para obtener los parámetros a, b y c.

2. Para obtener el valor máximo de V^E aplique la teoría de máximos y mínimos del cálculo diferencial (Matemáticas I).

V^E cm ³ /mol	x_2
0.875	0.97285
2.656	0.90671
4.174	0.8251
5.345	0.6721
5.317	0.59756
4.211	0.43311
3.471	0.36872
3.217	0.36767
2.764	0.30016
2.529	0.27208
1.907	0.22486
1.981	0.20757
1.384	0.17046
0.984	0.13165
0.376	0.06713
0.1	0.01767

Cálculos con MATLAB

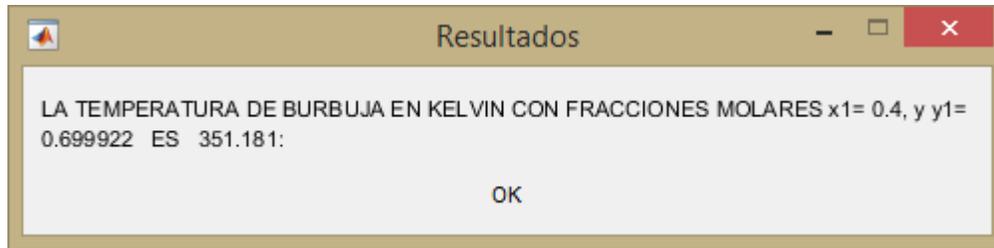
Cálculo de la temperatura de burbuja: Opción 42

Al introducir los datos y dar click en OK:

The screenshot shows a MATLAB dialog box titled "Ingres..." with the following fields and values:

- Presión (P) en Kpa: 101.33
- Conste. Antoine A con P en Kpa: [16.8958, 13.9320]
- Conste. Antoine B con T en K: [3795.17, 3056.93]
- Conste. Antoine C: [230.918, 217.625]
- a12 Wilson en cal/mol: 1556.45
- a21 Wilson: 210.52
- vol esp V1 en cm3/mol: 58.68
- vol esp V2: 106.85
- fraccion mol x1: 0.40

Buttons: OK, Cancel

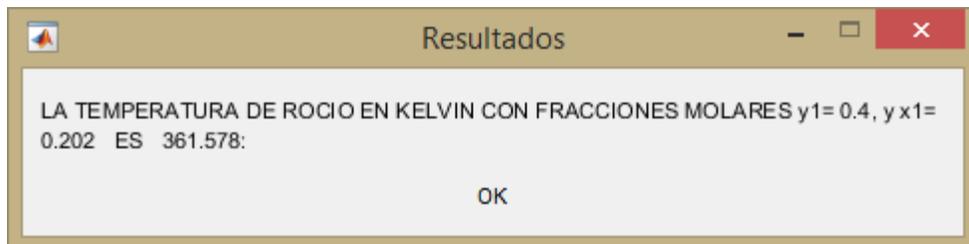


Respuesta: La temperatura de burbuja es 351.2 °K. Esta solución empezará a hervir a 351.2 K a una presión aplicada de 101.314 kPa.

Cálculo de la temperatura de Rocío

Del menú general selecciona la opción 43:

Después de dar click en Ok se obtiene:



Respuesta: la temperatura de rocío es de 361.578 K.

La solución de n-propanol-agua con una fracción molar de 0.40 tiene un inicio de ebullición de 351.2 K (T de burbuja) y un final de ebullición de 361.578 K (T de rocío) a una presión de 101.314 kPa. Si esta solución a la concentración de 0.40 y presión 101.314 kPa se sometiera a una temperatura diferente pero entre estas dos últimas se separaría en dos fases: una líquida y otra de vapor, ambas en equilibrio pero a concentraciones diferentes entre sí y diferentes a la concentración global (0.40). Excepto si la solución a estas condiciones tiene un punto de azeotropía en el cual las dos fases tienen la misma concentración.

Cálculo de la presión de ebullición de equilibrio.

Dada la presión de ebullición P_1 de una solución de concentración x_1 a una temperatura de ebullición T_1 y las presiones de vapor de los componentes PV_1 Y PV_2 , se desea calcular la presión, P_2 , a la que herviría a T_1 la solución con una concentración diferente, xx_1 , usando el modelo de Van Laar.

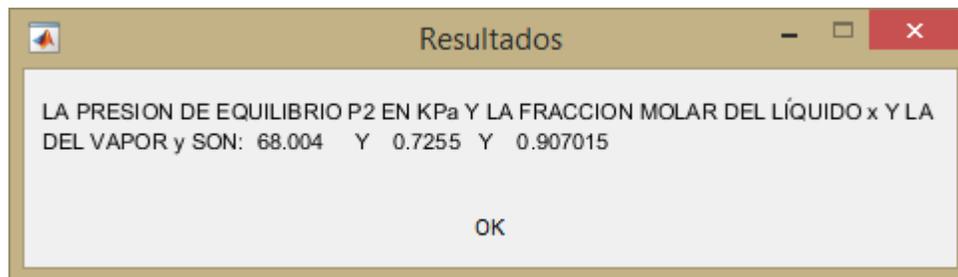
Solución:

Del "menuMORGAN.cmd" selecciona la opción 30, ingresa los datos y presiona OK:



The image shows a dialog box titled "Ingres..." with several input fields. The fields and their values are: "Presión (P1) en Kpa" with value 80.614; "Temperaturas T en K" with value 333.15; "x1" with value 0.5282; "y1" with value 0.8085; "xx1" with value 0.7255; "ClasANTOINE más volátil A" with value [16.5785 3638.27 239.50]; and "ClasANTOINE menos volátil B" with value [16.3872 3885.70 230.17]. At the bottom, there are "OK" and "Cancel" buttons.

Introduce los datos y da click en OK:

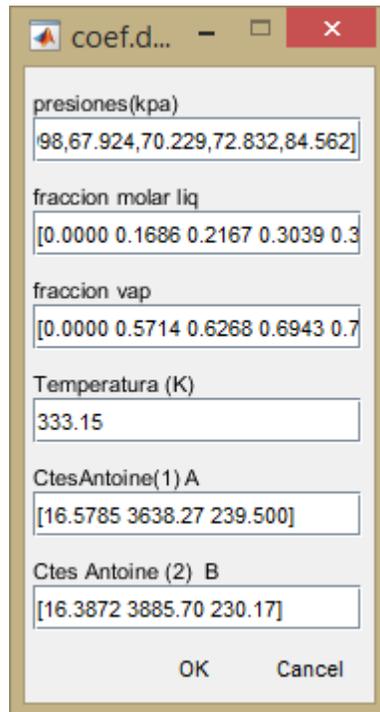


The image shows a dialog box titled "Resultados" with a text area containing the following text: "LA PRESION DE EQUILIBRIO P2 EN KPa Y LA FRACCION MOLAR DEL LÍQUIDO x Y LA DEL VAPOR y SON: 68.004 Y 0.7255 Y 0.907015". Below the text area is an "OK" button.

Respuesta: Una solución de concentración 0.7255 molar hervirá a 333.15 K a una presión de 68.004 kPa y estará en equilibrio con un vapor cuya fracción molar es 0.907015.

Cálculo de la ecuación de la energía libre de Gibbs en exceso con el modelo de Margules

Del menú general selecciona la opción 25 y te aparece la ventana siguiente:



coef.d... - [] [X]

presiones(kpa)
[98,67.924,70.229,72.832,84.562]

fraccion molar liq
[0.0000 0.1686 0.2167 0.3039 0.3]

fraccion vap
[0.0000 0.5714 0.6268 0.6943 0.7]

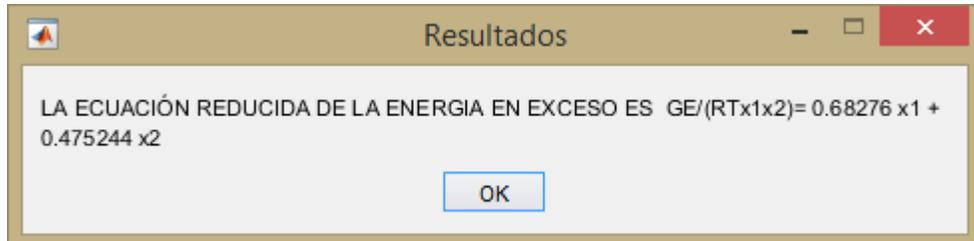
Temperatura (K)
[333.15]

CtesAntoine(1) A
[16.5785 3638.27 239.500]

Ctes Antoine (2) B
[16.3872 3885.70 230.17]

OK Cancel

Ingresa los datos y presiona OK:



Resultados - [] [X]

LA ECUACIÓN REDUCIDA DE LA ENERGÍA EN EXCESO ES $GE/(RTx_1x_2) = 0.68276 x_1 + 0.475244 x_2$

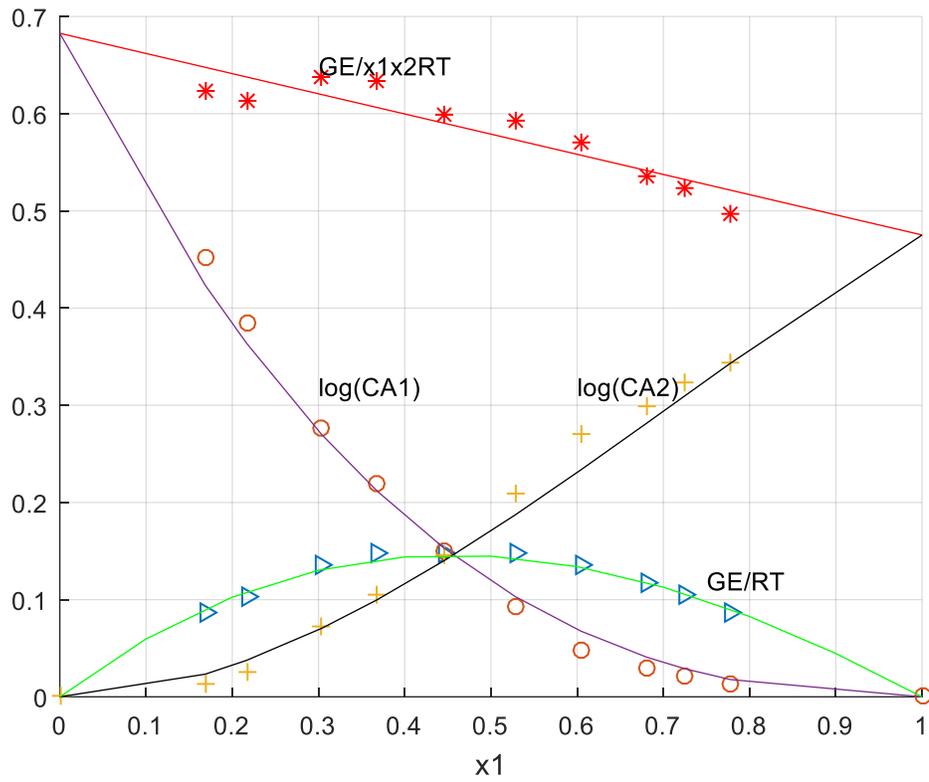
OK

Respuesta: La ecuación reducida de la energía libre de Gibbs con Margules es:

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2 = 0.4752x_1 + 0.6828x_2$$

Con esta ecuación se puede calcular las energía libre de Gibbs (G^E) de este sistema binario para cada una de las concentraciones (x_1).

La gráfica obtenida se muestra en la siguiente figura:



Con la recta roja se encuentran los parámetros de Margules: A_{12} cuando $x_1 = 0$ y A_{21} cuando $x_1 = 1$.

Otro caso:

SISTEMA: n-Propanol (1)/ Agua (2)

Ampliación de los datos de equilibrio y cálculo de la energía libre de Gibbs en exceso en todo el rango de composición a P cte., por el método de la ley de Raoult modificada y las ecuaciones de Margules y verificación de la consistencia termodinámica de los datos experimentales.

DATOS:

$P = 101,314 \text{ kPa}$

COMPOSICIÓN DE LAS FASES LIQUIDA Y VAPOR EN EQUILIBRIO:

$x_1 = 0.0750 \quad 0.1790 \quad 0.4820 \quad 0.7120 \quad 0.8500$

$y_1 = 0.3750 \quad 0.3880 \quad 0.4380 \quad 0.5600 \quad 0.6850$

TEMPERATURAS DE EQUILIBRIO:

T = 362.2000 361.1000 360.9500 362.3500 364.8500 (EN KELVIN)

SOLUCION:

Del menuMORGAN.cmd selecciona la opción 22, ingresa los datos y presiona OK

NOTA: Ampliación de los datos de equilibrio y cálculo de la energía libre de Gibbs en exceso en todo el rango de composición a P cte., por el método de la ley de Raoult modificada y las ecuaciones de Margules y verificación de la consistencia termodinámica.

LOS DATOS POR DEFAULT SON DEL SISTEMA n-propanol(1)/agua(2)

P = 101.314 en kPa

COMPOSICIÓN DE LA FASE LIQUIDA

x1 = 0.0750 0.1790 0.4820 0.7120 0.8500

COMPOSICION DE LA FASE VAPOR

y1 = 0.3750 0.3880 0.4380 0.5600 0.6850

TEMPERATURAS EN K

T = 362.2000 361.1000 360.9500 362.3500 364.8500

COEFICIENTES DE AVTIVIDAD CAi EXPERIMENTALES:

CA1 = 6.8312 3.0937 1.3048 1.0682 0.9924

CA2 = 1.0215 1.1754 1.7206 2.2965 2.8718

CONSTANTES DE MARGULES

A12 = 2.4917 A21 = 0.9279

COEFICIENTES DE ACTIVIDAD CON MARGULES

CCA1 = 6.8984 3.6773 1.3023 1.0222 0.9963

CCA2 = 1.0217 1.1185 1.8075 2.5270 2.7439

Ecuación reducida:

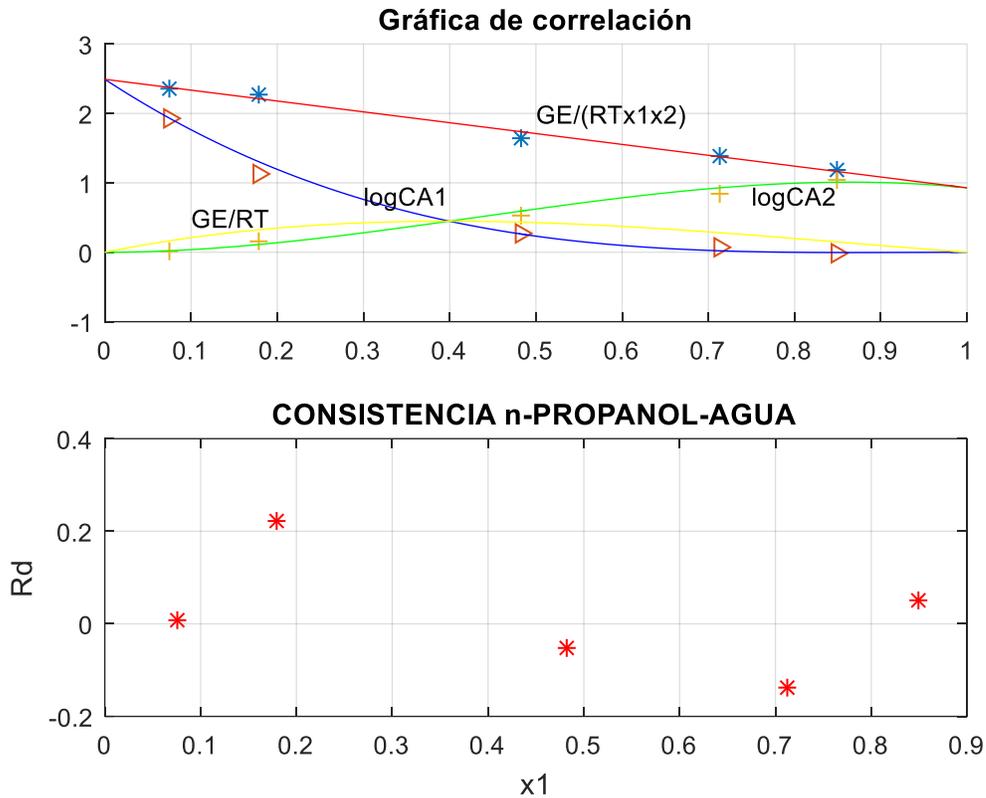
$GE/RTx_1x_2=A_{21}x_1+A_{12}x_2= 0.9279 x_1+2.4917 x_2$

RESIDUOS Rd:

Rd = 0.0095 0.2224 -0.0512 -0.1397 0.0494

NOTA: Esta R_d se calcula con la fórmula: $R_d = \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) - \ln\left(\frac{\gamma_1^*}{\gamma_2^*}\right)$

Donde el asterisco significa que es dato experimental.



Esta última gráfica enseña que los datos experimentales para valores de R_d menores de 0.4 muestran un alto grado de consistencia termodinámica.

Ejemplo 2.11: Cálculo de presión de burbuja y de rocío para sistemas multicomponentes usando los diagramas de DePriester.

Para una mezcla de mol 10% de metano, 20% mol etano y 70% mol de propano a 60(°F), determine, usando los diagramas de DePriester,

- La presión del punto de rocío
- La presión del punto de burbuja.

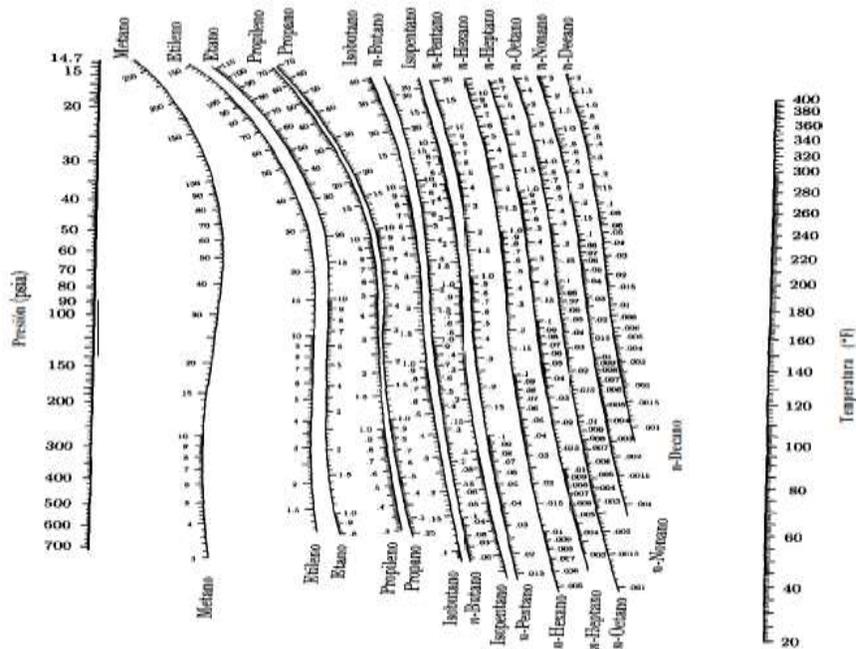


Figura 13.5: Valores K para sistemas de hidrocarburos ligeros. Intervalo de temperatura elevada. (Reproducido con permiso de C. L. DePriester, *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. No. 7*, vol. 49, p. 42, 1953.)

Cálculo de la presión de rocío

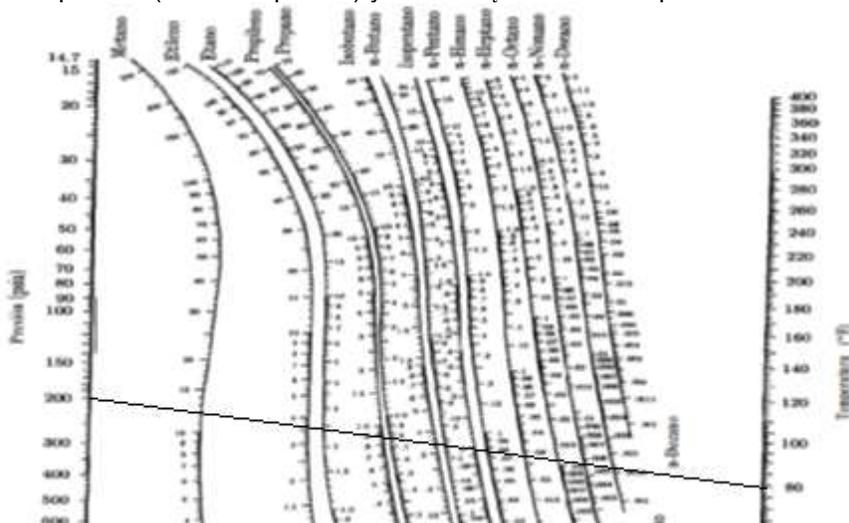
Para el cálculo de la presión de rocío suponemos que todo el sistema se encuentra en la fase de vapor saturado.

Entonces $y_1 + y_2 + y_3 = 1$ y este vapor estará en equilibrio con un líquido saturado cuya composición será x_i y por lo tanto $x_1 + x_2 + x_3 = 1$.

La constante de equilibrio se define como: $K_i = \frac{y_i}{x_i}$, luego entonces la presión de rocío será aquella en la cual se satisface la ecuación $\sum \frac{y_i}{K_i} = 1$.

De las gráficas anteriores a 60 F:

Para encontrar las K_i en las gráficas de DePriester una con una recta la temperatura (escala derecha) con la presión (escala izquierda) y lea las K_i de cada componente.



Especies	P=200Psia			P=150psia	
	y_i	K_i	y_i/K_i	K_i	y_i/K_i
Metano	0.10	11.5	0.0086	1.5	0.0066
Etano	0.20	2	0.10	2.6	0.076
Propano	0.70	0.61	1.14	0.78	0.8974
$\sum y_i/K_i$			1.2561		0.9800

La presión de rocío está entre 150 y 200 psia.

Interpolación

150	-	0.9800
X=	-	1
200	-	1.2565
X = 153.62		

Respuesta: La presión de rocío para este sistema de tres componentes a 60 F es de 153.62 psia.

Cálculo de la presión de burbuja

Se supone que el sistema se encuentra como líquido saturado.

En este caso la solución será cuando se satisface la ecuación: $\sum x_i K_i = 1$

Especies	P=350Psia		P=400psia		P=420psia		
	x_i	K_i	$x_i K_i$	K_i	$x_i K_i$	K_i	$x_i K_i$
Metano	0.10	5.9	0.59	5.3	0.53	5	0.50
Etano	0.20	1.2	0.24	1.2	0.24	1.12	0.224
Propano	0.70	0.4	0.245	0.36	0.252	0.35	0.245
$\sum x_i K_i$			1.075		1.022		0.965
=							

La tabla anterior nos muestra que la presión de burbuja está entre 400 y 420 psia.

Interpolación.

400	-	1.02
X	-	1
420	-	0.965

X= 407.965

Respuesta: la presión de burbuja es 407.965 psia

Actividad 2.6

Para una mezcla de mol 30% de metano, 30% mol etano y 40% mol de propano a 60(°F), determine:

- La presión del punto de rocío
- La presión del punto de burbuja.

Llegamos a la conclusión a que las dos especies primeras (metano y etano) son más volátiles que el último (propano) entonces como están en mayor concentración hace que la presión sea demasiada alta.

TECNOLOGICO NACIONAL DE MEXICO

Instituto tecnológico de Tuxtla Gutiérrez

Wilbert Morgan Blanco Carrillo

INGENIERIA QUIMICA

FISICOQUIMICA I

UNIDAD 3

Contenido

CONTENIDO UNIDAD III	¡Error! Marcador no definido.
INTRODUCCION.....	2
3.1 Equilibrio Líquido-vapor (ELV). (Concepto y criterios de equilibrio físico. Ley de Raoult. Ley de Henry, modelos de solución).....	2
3.2 Equilibrio líquido-líquido	47
3.3 Equilibrio líquido-gas: Solubilidad de gases	65
3.4.- Equilibrio sólido-líquido.....	69

INTRODUCCION

“El ingeniero químico debe ser capaz de describir mediante modelos teóricos los procesos de separación y los reactores, para así saber operarlos, controlarlos, diseñarlos, seleccionarlos u optimizarlos. Fisicoquímica I introduce conceptos fundamentales como la fugacidad, el coeficiente de fugacidad, las relaciones termodinámicas, las propiedades residuales y de exceso, la actividad, las leyes de Raoult, Raoult-Modificada y de Henry, y los diagramas de fases. Dichas bases teóricas son imperativas para determinar experimentalmente o estimar teóricamente los parámetros involucrados en los balances de masa, energía y momentum que describen matemáticamente los equipos en que se realizan separaciones y/o reacciones.”

Competencia de la unidad: Describir, construir y aplicar los diagramas de equilibrio de sistemas binarios en los diferentes tipos de equilibrio, como son: ELV, ELL, ELS Y ESV.

3.1 Equilibrio Líquido-vapor (ELV). (Concepto y criterios de equilibrio físico. Ley de Raoult. Ley de Henry, modelos de solución).

Criterios de equilibrio

Competencia: Especificar los criterios que definen a un sistema en equilibrio

El equilibrio está definido como un estado tal que al sufrir una pequeña perturbación mecánica de condiciones externas, este regresará a su estado inicial. El equilibrio se relacionó con la entropía y la energía libre de Gibbs en unidades anteriores.

Dentro de cualquier sistema cerrado donde existen las fases, cada fase es realmente un sistema abierto, pues puede cambiar en la composición o en masa, aunque el sistema cerrado total debe tener una composición y una masa totales constantes. Para que exista el equilibrio en el sistema total, es necesario que exista el equilibrio en cada fase dentro del sistema. Si las condiciones normales de temperatura y presión se mantienen constantes, entonces el cambio en energía libre debe ser cero si no se realiza trabajo alguno debido a fuerzas externas.

El cambio en la energía libre para cualquier sistema de n-componentes y j-fases es

$$dG = \sum_j \left(-S_j dT + V_j dP + \mu_j^{(1)} dn_j^{(1)} + \dots + \mu_j^{(n)} dn_j^{(n)} \right) \quad (3.1)$$

Una condición esencial y matemáticamente suficiente para el equilibrio es:

$$\mu_1^{(1)} = \mu_2^{(1)} = \mu_3^{(1)} = \dots \mu_j^{(1)}$$

.....

$$\mu_1^{(n)} = \mu_2^{(n)} = \mu_3^{(n)} = \dots \mu_j^{(n)}$$

Regla de las fases

Competencia: Aplicar la regla de las fases de Gibbs para determinar el número de variables que deben fijarse para un sistema en equilibrio.

Gibbs en 1875 propuso su regla de las fases que gobierna el número de las variables intensivas que pueden variar en cualquier sistema de equilibrio sin cambiar el número de fases o el número de los componentes que estarán presentes en un sistema dado. Este número de variables que pueden variar sin cambiar el número de fases o componentes se conoce como el número de grados de libertad o varianza V del sistema.

Para cualquier fase el cambio de la energía libre de Gibbs se puede escribir como

$$dG_i = f_i(T, P, \mu^{(1)}, \dots, \mu^{(n)}) = 0 \quad (3.4)$$

Así, el número de propiedades intensivas que pueden ser variadas en cualquier fase ϕ_j de componentes C es el número de componentes más 2.

Si la ecuación (3.4) se escribe para cada fase ϕ_j con $C + 2$ variables, la solución de las ecuaciones cederá valores para sólo ϕ (número de fases) variables. Así las variables de $C + 2 - \phi$ no son fijas ni los grados de libertad V .

La regla de las fases: $V = C + 2 - \phi$
(3.5)

La regla de las fases permite el cálculo del número de las variables intensivas que se pueden fijar independientemente en cualquier sistema de equilibrio mientras que la temperatura, la presión, y el potencial químico sean variables significativas. En sistemas donde el comportamiento PVT es también dependiente de otra variable tal como la tensión superficial, debe añadirse otra variable y $V = C + 3 - \phi$. Se conocen casos de hasta dos variables adicionales, pero no son, por lo general, importantes para determinaciones de equilibrio de fase.

En la regla de las fases, el número de componentes a usar está definido como el menor número de compuestos químicos independientes con los cuales el sistema puede ser creado. Esto llega a ser importante donde están implicadas las reacciones químicas. Por ejemplo, si un sistema que consiste en CH_3OH , H_2 , y CO está en equilibrio, el número de componentes es solamente uno, ya que la reacción química que está ocurriendo es $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$.

En este curso solamente se considerará las situaciones de equilibrio sin reacciones químicas. El curso de Fisicoquímica II considerará sistemas con reacciones químicas.

La regla de las fases puede ser aplicada a cualquier sistema en equilibrio, y el número de grados de libertad puede variar de cero (p.ej., el punto triple del agua donde $C = 1$ y $\phi = 3$) hasta el número de componentes más 1 (p.ej., el agua líquida, donde $C = 1$ y $\phi = 1$).

Ejemplo 3.1 Aplicar la regla de las fases para determinar el grado de libertad disponible para un sistema en equilibrio.

Determine el número de grados de libertad para cada uno de los casos siguientes, donde cada fase está en equilibrio con el resto de las fases y no ocurren reacciones químicas.

(a) El benceno y el tolueno están experimentando una destilación simple a una presión de 1 atm. Usando la ecuación (3.5).

$$V = C + 2 - \phi$$

$$C = 2$$

$$\phi = 2(\text{liquido y vapor})$$

Por lo tanto $V = 2 + 2 - 2 = 2$, solamente la presión está definida; así los grados de libertad disponibles es 1, la temperatura o la composición de cualquier fase.

(b) Se realiza una extracción de una mezcla binaria con un solvente puro soluble solamente en uno de los componentes con una presión de 1 atmósfera y temperatura ambiente.

$$C = 3$$

$$\phi = 2(\text{ambos líquidos})$$

Por lo tanto $V = 3 + 2 - 2 = 3$, pero la presión y la temperatura son fijas; así sólo 1 grado de libertad está disponible, la composición de cualquier fase binaria.

(c) Adsorción del metano gaseoso de una mezcla con aire en un adsorbente sólido a presión ambiente y una temperatura fija.

$$C = 3(\text{dos gases y un sólido})$$

$$\phi = 2(\text{gas y sólido})$$

Por lo tanto $V = 3 + 2 - 2 = 3$, pero la presión y la temperatura están fijos, dejando 1 grado de libertad disponible, la concentración de metano adsorbido o de metano en el aire.

Equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias miscibles. Soluciones ideales

Competencia: Aplicar la ley de Raoult a sistemas ideales para calcular las variables de las fases.

A una temperatura T y una presión P , en un sistema constituido por dos fases (ej. líquido y vapor) de una sustancia pura, el equilibrio termodinámico se produce cuando los potenciales químicos de la sustancia son iguales en ambas fases: $\mu_1 = \mu_2$. En el caso de una mezcla homogénea de varias sustancias en disolución, el equilibrio material se produce igualmente cuando los potenciales químicos de cada una de las sustancias son iguales en ambas fases.

Consideremos una mezcla binaria cuya fase gaseosa se comporta como gas ideal, y que en fase líquida constituye una disolución ideal (los dos componentes líquidos son estructural y químicamente muy similares, de forma que las interacciones moleculares soluto-disolvente, soluto-soluto y disolvente-disolvente son iguales). *Una característica de las disoluciones ideales es que a una temperatura dada, cada componente de la disolución ejerce una presión parcial p_i en el vapor que es proporcional a su fracción molar en la fase líquida (x_i) y a la presión de vapor del componente puro a esa temperatura (P_i^*), (Ley de Raoult):*

$$p_i = x_i P_i^* \quad 3.6$$

Si la disolución es ideal, ambos componentes obedecen la ley de Raoult, luego la presión total es una función lineal de la fracción molar de cualquiera de los dos componentes en la fase líquida (x_i):

$$P = p_1 + p_2 = x_1 P_1^* + P_2^*(1 - x_1) = P_2^* + (P_1^* - P_2^*)x_1 \quad 3.7$$

Esta última ecuación tiene la forma de una recta $y = mx + b$, como se muestra en la figura 3.1. La pendiente sería $P_1^* - P_2^*$ y la intersección con el eje y es P_2^* .

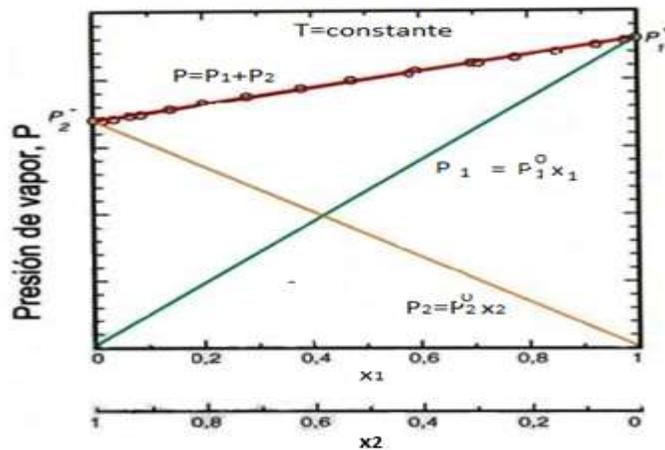


Fig. 3.1

Las disoluciones líquidas hierven a diferentes temperaturas, dependiendo de su composición y de las presiones de vapor de los componentes puros. La presión de los alrededores debe ser igual a la suma de las presiones parciales de los componentes (presión de vapor de la disolución). Para conocer la relación entre la presión total del sistema y la composición del vapor (ésta no es igual a la composición de la fase líquida), basta suponer el comportamiento ideal del gas: la presión parcial de cada gas (p_i) será igual a la presión total (P) multiplicada por su fracción molar (y_i), es decir, se cumple la ley de Dalton $p_1 = y_1 P$, por lo tanto la composición del gas se relaciona con la composición del líquido por la expresión:

$$y_1 = \frac{p_1}{P} = \frac{x_1 P_1^*}{P_2^* + x_1(P_1^* - P_2^*)} \quad 3.8$$

Además la ley de Dalton combinada con la ley de Raoult resulta en: $y_1 P = x_1 P_1^*$ 3.9

Combinando estas dos últimas ecuaciones se obtiene la relación entre la presión del gas y su composición:

$$P = \frac{P_1^* P_2^*}{P_1^* - (P_1^* - P_2^*) y_1} \quad 3.10$$

Observe que esta ecuación no es la ecuación de una recta de modo que si trazamos una gráfica de P VS y_1 , se obtiene una curva que normalmente se encuentra debajo de la recta del trazo de P VS x_1 . El conocimiento de la relación entre la presión P del sistema y la composición de las dos fases, líquida y gas, permite dibujar el diagrama de fases a T constante:

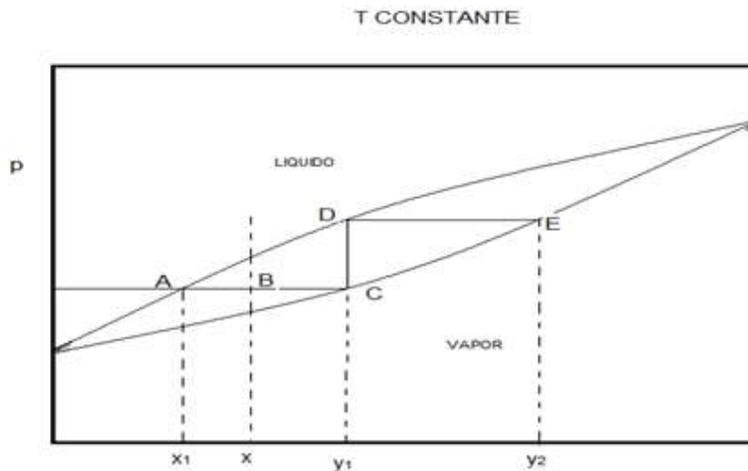


Fig. 3.2

La gráfica de P_{Tot} VS x_i recibe el nombre de línea de puntos de burbuja, mientras que la gráfica de P_{Tot} VS y_i se denomina línea de puntos de rocío. Los diagramas como los de la figura 3-2, que representan una gráfica de presión de vapor en función de la composición, reciben el nombre de diagramas de fase de presión-composición. Por encima de la línea de vaporización, (Gráfica P vs x), sólo existe fase líquida. Por debajo de la línea de condensación, (Gráfica P VS y), sólo existe fase gas. La región entre las dos curvas es bifásica, coexisten en equilibrio líquido y vapor. En el punto B la mezcla, de composición x, se separa en una fase líquida y otra gaseosa, cuya composición se determina trazando la llamada línea horizontal de equilibrio, que representa la presión del sistema y pasa por el punto B. La línea de equilibrio corta la línea de vaporización en el punto A, cuya abscisa determina la composición de la fase líquida x_1 . La línea de equilibrio corta la línea de condensación en el punto C, cuya abscisa determina la composición de la fase gas y_1 . Ambas fases, líquido y vapor, de composición x_1 y y_1 respectivamente, están en equilibrio. Si el vapor del punto C se condensa, punto D, este líquido también tiene una fase vapor en equilibrio, punto E. Este procedimiento se conoce como *destilación fraccionada*. Cada paso individual representado por un par de rectas horizontales y verticales, recibe el nombre de *plato teórico*. En el diagrama anterior se observa como en el caso de una disolución ideal el vapor se enriquece en el componente más volátil ($P_2^* > P_1^*$ luego a una T y P dada, $y_2 > x_2$). Si representamos a P constante, el diagrama de fases temperatura-composición, se observa como la línea de vaporización no es una recta, y que la curvatura de la

línea de condensación está invertida respecto al diagrama de fase isotérmico, ya que si $P^*_2 > P^*_1$, $T_2 < T_1$.

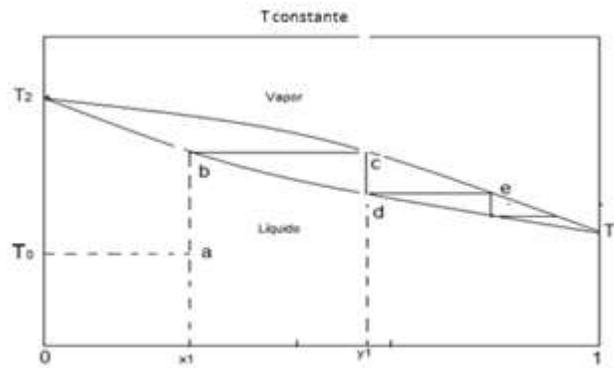


Fig. 3.3

Donde T_1 y T_2 son las temperaturas de ebullición de los componentes puros.

Esto tiene una importante aplicación, ya que hace posible la separación de líquidos miscibles mediante la destilación. Según el diagrama, si partimos de una disolución ideal de los líquidos 1 y 2, cuya composición sea x_1 , punto a, la temperatura de ebullición será la ordenada del punto b. A esa temperatura, la composición del vapor se determina por la abscisa del punto c. Como se ve el vapor tiene una composición más rica en el componente más volátil, en este caso el 1. Si el gas se separa y se enfría, el condensado será ahora una disolución de composición $x_1=y_1$. Este líquido puede volver a calentarse hasta su nuevo punto de ebullición, más bajo que el anterior, y tras repetir varias veces el proceso de recogida del vapor, condensación, y evaporación, se pueden separar los líquidos que formaban la disolución ideal (destilación fraccionada). Si dos componentes se mezclan formando una disolución ideal, entonces no debería haber ningún cambio en la energía interna y la entalpía de los componentes, esto es,

$$\Delta U_{mezcla} = 0 \quad 3.11$$

$$\Delta H_{mezcla} = 0 \quad 3.12$$

Para el proceso de mezclado a presión constante, la ecuación (3.12) implica que $q_{mezclado} = 0$ (adiabático).

Para el caso de la energía libre de Gibbs y la entropía de mezclado ideal a temperatura constante se tiene que,

$$\Delta G_{mezcla} = RT \sum x_i \ln x_i \quad 3.13 \quad \text{y} \quad \Delta S_{mezcla} = -R \sum x_i \ln x_i \quad 3.14$$

Ejemplo 3.2

Suponiendo que la ley de Raoult es válida realice los cálculos siguientes para el sistema benceno (1)/tolueno (2).

- Se conoce $X_1=0.33$ y $T=100^\circ\text{C}$, encuentre y_1 y P
- Considere $y_1=0.33$ y $T=100^\circ\text{C}$, encuentre X_1 y P
- Considere $X_1=0.33$ y $P=120\text{ Kpa}$; encuentre y_1 y T
- Considere $y_1=0.33$ y $P=120\text{ kPa}$; encuentre x_1 y T .
- Considere $T=105^\circ\text{C}$ y $P=120\text{kpa}$; encuentre x_1 y y_1 .
- Para el inciso e), si la fracción mol global del benceno es $Z_1=0.33$:
¿Cuál es la fracción molar del vapor en el sistema de dos fases?
- ¿Por qué es probable que la ley de Raoult sea un excelente modelo del EVL para este sistema, en las condiciones establecidas (o calculadas)?

Datos adicionales:

Constantes de antoine	BENCENO (1)
A	13.7819
B	2726.81
C	217.572

Constantes de antoine	TOLUENO (2)
A	13.932
B	3056.96
C	217.625

Solución:

- a) Se conoce $x_1=0.33$ y $T=100^\circ\text{C}$, encuentre y_1 y P

Secuencia de cálculo:

- 1.- Cálculo de las presiones de saturación del benceno y tolueno a 100°C :

$$\ln P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T(^{\circ}\text{C}) + C_i} \dots \dots \dots \text{ECUACIÓN DE ANTOINE}$$

donde P_i^{sat} en kPa

$$P_1^{sat} = 180.396 \text{ kPa}$$

$$P_2^{sat} = 74.2597 \text{ kPa}$$

- 2.- Cálculo de P

$$P = P_2^{sat} + (P_1^{sat} - P_2^{sat})x_1 = 74.2597 + (180.396 - 74.2597)0.33 =$$

$$109.2847 \text{ kPa}$$

3.- Cálculo de y_1 :
$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P} = \frac{0.33(180.396)}{109.2847} = 0.5447$$

b) Considere $y_1 = 0.33$ y $T = 100^\circ\text{C}$, encuentre x_1 y P
Se conoce la composición de la fase vapor y la temperatura de equilibrio. Se desea calcular la composición de la fase líquida y la presión de equilibrio.

1.- Cálculo de $y_2 = 1 - y_1 = 0.67$

2.- Cálculo de P :
$$P = \frac{1}{\frac{y_1}{P_1^{sat}} + \frac{y_2}{P_2^{sat}}}$$

$$P = \frac{1}{\frac{0.33}{180.45} + \frac{0.67}{74.2597}} = 92.1562 \text{ kPa}$$

3.- Cálculo de x_1 :
$$x_1 = \frac{y_1 P}{P_1^{sat}}$$

$$x_1 = \frac{0.33(92.1561)}{180.45} = 0.1685$$

c) Considere $x_1 = 0.33$ y $P = 120 \text{ Kpa}$; encuentre y_1 y T

Se conoce la composición del líquido saturado y la presión de equilibrio. Se desea calcular la composición de la fase vapor y la temperatura de equilibrio.

Este es un proceso iterativo:

1.- Suponer $T = 110^\circ\text{C}$

2.- Calcular P_1^{sat} y P_2^{sat} con la ecuación de Antoine.

Por lo tanto:

$$P_1^{sat} = 13.7819 + \frac{2726.81}{110 + 217.572} = 234.087^\circ\text{C}$$

$$P_2^{sat} = 13.932 + \frac{3056.96}{110 + 217.625} = 99.616^\circ\text{C}$$

3.- Calcular las presiones parciales (p_i) con la ecuación de Raoult $p_i = x_i P_i^0$

$$P_{\text{Benceno (1)}} = x_1 P_1^0$$

$$P_1 = 0.33 (234.087) = 77.248 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{Tolueno (2)}} = x_2 P_2^0$$

$$P_2 = 0.67 (99.616) = 66.743 \text{ kPa}$$

4.- Calcular $P = \sum P_i$

$$P_{\text{calculada}} = 77.248 + 66.743 = 143.99 \text{ kPa}$$

5.- Comparar $P_{\text{calculada}}$ con $P=120 \text{ kPa}$ a 110°C

$$P_{\text{calc}} = 143.99 \quad \text{y} \quad P = 120$$

Como $P_{\text{calculada}} \neq P$; suponer otra T y repetir desde el punto n° 1

Segundo intento:

1.- Suponer $T = 104^\circ\text{C}$

$$P_1^{\text{sat}} = 13.7819 + \frac{2726.81}{104^\circ\text{C} + 217.572} = 200.41 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$P_2^{\text{sat}} = 13.932 + \frac{3056.96}{104^\circ\text{C} + 217.625} = 83.7 \text{ }^\circ\text{C}$$

2.-Cálculo de presiones parciales

$$P_{\text{Benceno (1)}} = x_1 P_1^\circ$$

$$P_1 = 0.33 (200.41) = 66.14$$

$$P_{\text{Tolueno (2)}} = x_2 P_2^\circ$$

$$P_2 = 0.67 (83.7) = 56.08$$

Por lo tanto $P_{\text{calc}} = 122.22 \text{ kPa} \neq P = 120 \text{ kPa}$

Así que suponer otra T y repetir cálculos desde el paso 1

Resultado: $T = 103.35 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura de equilibrio)

Cálculo de la composición de la fase vapor (y_i):

A $T = \underline{103.35^\circ\text{C}}$

Calcular las presiones de saturación para el benceno y tolueno.

$$P_1^{\text{sat}} = 13.7819 + \frac{2726.81}{103.35^\circ\text{C} + 217.572} = 197 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$P_2^{\text{sat}} = 13.932 + \frac{3056.96}{103.35^\circ\text{C} + 217.625} = 82.11 \text{ }^\circ\text{C}$$

Por lo tanto $P_{\text{calculada}} = 197 + 82.11 = \underline{120 \text{ kPa}}$

$$T = 103.35 \text{ }^\circ\text{C}$$

Cálculo de y_1 con la ecuación $y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P}$

$$y_1 = \frac{0.33(197)}{120} = 0.54$$

Por lo tanto: $y_2 = 1 - y_1 = 0.46$

d) Considere $y_1=0.33$ y $P=120$ kPa; encuentre x_1 y T .

1.- Suponer $T = 109^\circ\text{C}$

2.- Calcular P_1^{sat} y P_2^{sat}

$$P_1^{sat} = 13.7819 + \frac{2726.81}{109^\circ\text{C} + 217.572} = 228.2^\circ\text{C}$$

$$P_2^{sat} = 13.932 + \frac{3056.96}{109^\circ\text{C} + 217.625} = 96.81^\circ\text{C}$$

3.- Despejar x_1 , y si la suma $x_1 + x_2 = 1$ entonces T es la buscada.

$$\text{Cálculo de } x_1: \quad x_1 P_1^\circ = y_1 P$$

$$x_1 = \frac{y_1 P}{P_1^{sat}}$$

$$x_1 = \frac{0.33(120)}{228.2} = 0.17$$

$$x_2 = \frac{0.67(120)}{96.81} = 0.83$$

Por lo tanto

$$x_1 + x_2 = 0.17 + 0.83 = 1$$

Así que $T = 109^\circ\text{C}$

e) Considere $T= 105^\circ\text{C}$ y $P= 120$ kpa; encuentre x_1 y y_1 .

1.-Cálculo de P_1^{sat} y P_2^{sat}

$$P_1^{sat} = 13.7819 + \frac{2726.81}{105^\circ\text{C} + 217.572} = 205.75^\circ\text{C}$$

$$P_2^{sat} = 13.932 + \frac{3056.96}{105^\circ\text{C} + 217.625} = 86.20^\circ\text{C}$$

2.- Cálculo de x_1 con la ecuación $x_1 = \frac{p - p_1^{sat}}{p_1^{sat} - p_2^{sat}}$

$$x_1 = \frac{120 - 86.20}{205.75 - 86.2} = 0.28$$

3.- Cálculo de y_1 con la ecuación $y_1 = \frac{x_1 p_1^{sat}}{p}$

$$y_1 = \frac{0.28(205.75)}{120} = 0.48$$

f) Para el inciso e), si la fracción mol global del benceno es $Z_1 = 0.33$

¿Cuál es la fracción molar del vapor en el sistema de dos fases?

$y_1 = 0.48$; es la misma ya que la composición no cambia.

g) ¿Por qué es probable que la ley de Raoult sea un excelente modelo del EVL para este sistema, en las condiciones establecidas (o calculadas)?

Es probable porque el benceno y tolueno son de la misma naturaleza y por lo tanto el sistema se comporta ideal y se puede ajustar a la ley de Raoult.

La regla de Lewis/Randall.

Esta regla establece que la fugacidad de una especie en una solución ideal depende de la composición en una forma particularmente simple. Recordemos la definición de fugacidad

$$d\mu_i = RTd\ln\bar{f}_i \text{ y la del potencial químico para una solución ideal } \mu_i = \mu_i^* + RT\ln x_i.$$

Diferenciando esta última y restándola de la primera obtenemos

$$RTd\ln\bar{f}_i = RTd\ln x_i$$

Ahora integramos entre el estado 1 y 2 con composiciones diferentes para obtener

$$\frac{\bar{f}_{i,2}}{\bar{f}_{i,1}} = \frac{x_{i,2}}{x_{i,1}}$$

Si seleccionamos el estado 1 como un componente puro i , entonces $x_{i,1}=1$ y $\bar{f}_{i,1} = f_{i,P}$ (fugacidad del componente puro i a la presión total) y sustituyendo en la ecuación anterior:

$$\bar{f}_i = x_i f_{i,P} \quad 3.15$$

Esta ecuación es conocida como la *regla de Lewis-Randall*, la cual establece que *la fugacidad molar parcial en una solución ideal es la fugacidad de la sustancia pura multiplicada por la fracción molar.*

Demostrándonos que la fugacidad de cada especie en una solución ideal es proporcional a la fracción mol; la constante de proporcionalidad es la fugacidad de la especie pura f_i en el mismo estado físico que la solución y a las mismas T y P .

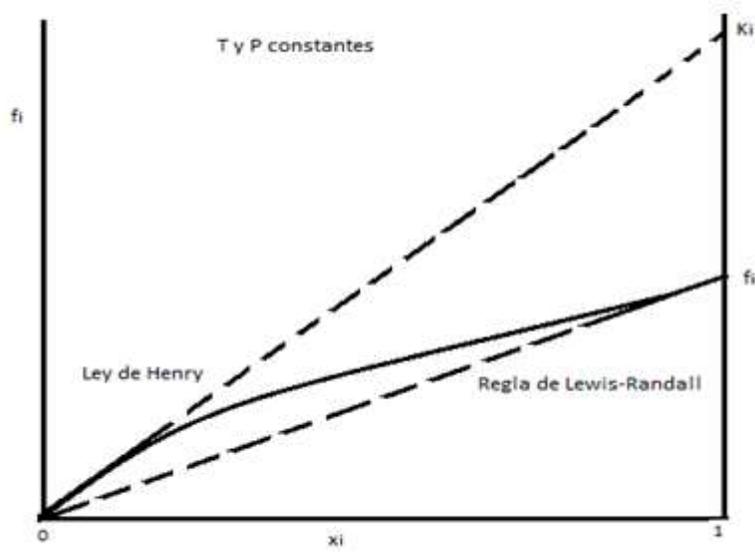


Fig. 3.4

Soluciones no ideales

Competencia: Describir el comportamiento de las soluciones no ideales y su relación con las ideales.

Es conveniente recordar que las fases formadas por líquidos cuyas moléculas tienen tamaños similares y son de naturaleza química similar, se aproxima a soluciones ideales. Mezclas de isómeros se ajustan fielmente a estas condiciones. También son ejemplos; mezclas de especies adyacentes de una serie homóloga. Desafortunadamente, muy pocos sistemas forman disoluciones ideales en todo el rango de composición, aunque todas se aproximan al comportamiento ideal cuando están suficientemente diluidas. De hecho se habla de disoluciones diluidas ideales (o idealmente diluidas) cuando la fracción molar del disolvente se aproxima a la unidad, de forma que las moléculas de soluto sólo interaccionan con el disolvente dada su dilución. El modelo de disolución ideal implica que las interacciones entre los componentes de la disolución son idénticas, sin embargo en la mayor parte de los casos, las interacciones intermoleculares en la disolución son más débiles que en los líquidos puros, lo que implica que "las moléculas pueden pasar a la fase gaseosa con mayor facilidad". En estos casos $p_i > p_i^{ideal}$, o lo que es lo mismo $\gamma_1 > 1$. El sistema presenta una desviación positiva de la Ley de Raoult (Fig. 3.5).

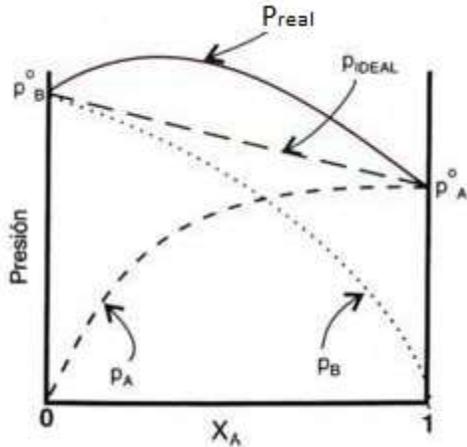


Fig. 3.5

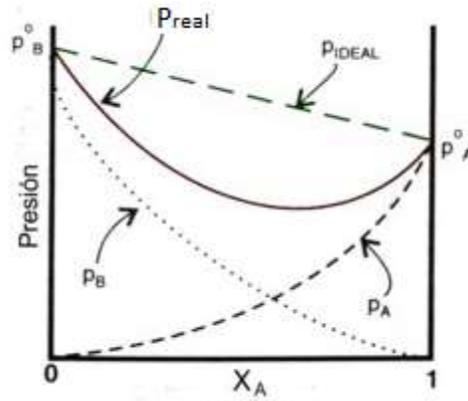


Fig. 3.6

El caso opuesto, en el que las interacciones intermoleculares son mayores en la disolución que en los líquidos puros, también es posible. Un caso muy frecuente es el de las disoluciones de sustancias que pueden formar entre sí enlaces por puentes de hidrógeno, pero no en los líquidos puros (ej. acetona-cloroformo). En cuyo caso $p_i < p_i^{ideal}$ y $\gamma_i < 1$. El sistema presenta una desviación negativa de la Ley de Raoult (Fig. 3.6).

Las desviaciones positivas o negativas de la ley de Raoult llevan implícito que los diagramas de fase líquido-gas de las disoluciones no-ideales sean más complejos. En la Fig.3.7 se muestran dos ejemplos. En el caso del diagrama de la derecha, correspondiente a la disolución cloroformo-acetona la curva de presión de vapor muestra un mínimo (máximo en la curva de temperatura de ebullición en el diagrama temperatura-composición) en el que la composición de la fase líquida y de la fase gas son idénticas. Estos puntos singulares (pueden ser máximos o mínimos) se denominan puntos azeotrópicos. En las disoluciones que forman azeótropos no es posible separar sus componentes mediante destilación fraccionada.

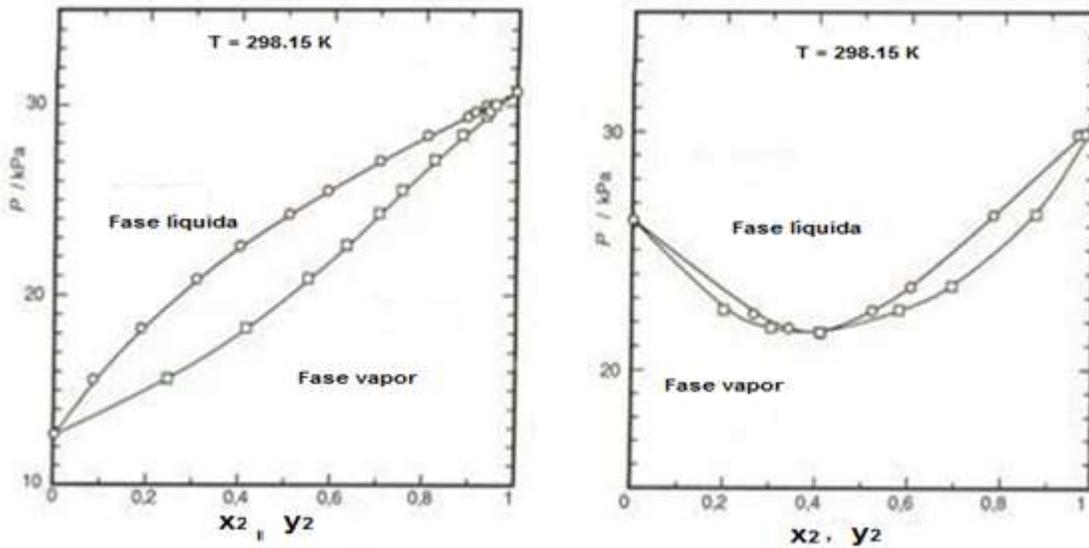


Fig. 3.7

La presión de vapor de una disolución siempre es menor que la del disolvente puro. De esta forma la relación entre la presión de vapor de la disolución y la presión de vapor del disolvente depende de la concentración del soluto en la disolución. Esta relación entre ambos se formula mediante la Ley de Raoult la cual se enuncia como: **La presión parcial de un disolvente P_1 sobre una disolución ideal está dada por la presión de vapor del disolvente puro P_1^0 , multiplicada por la fracción molar del disolvente en la disolución x_1 .**

$$P_1 = x_1 P_1^0 \quad 3.6$$

Es decir que la presión de vapor del solvente crece linealmente con su fracción molar. En una solución que sólo contenga un soluto, se tiene que $x_1=1-x_2$, donde x_2 es la fracción molar del soluto, pudiendo escribir la formulación de la ley como:

$$P_1 = (1 - x_2)P_1^0 \quad 3.16 \quad P_1^0 - P_1 = \Delta P = x_2 P_1^0 \quad 3.17$$

Se puede ver de esta forma que una *disminución* en la presión de vapor, ΔP , es directamente proporcional a la concentración del soluto presente. Para que se cumpla al 100% la ley de Raoult es necesario que el líquido sea una disolución ideal, el vapor una mezcla de gases ideales y que la fugacidad del líquido no varíe significativamente con la presión, esta última condición a veces se expresa como que el factor de corrección de poynting sea de valor 1.

En equilibrio Líquido – Vapor de una solución ideal, las presiones parciales de un componente obtenidas por la ley de gas ideal y por la ley de Raoult respectivamente, son iguales. Es decir:

$$y_1 P = x_1 P_1^0 \quad 3.18$$

Donde

P = La presión total del sistema en equilibrio = $P_1 + P_2$

y_1 = Composición en la fase vapor, compuesto 1

x_1 = Composición en la fase Líquida, compuesto 1

P_1^0 = Presión de vapor del compuesto 1

¿Qué se entiende cuando se dice que una solución presenta una desviación positiva de la idealidad con referencia a la ley de Raoult?

Consideremos un sistema binario formado por dos componentes A y B. Si las fuerzas intermoleculares entre las moléculas A y B son más débiles que las que existen entre las moléculas de A y entre las de B, se dice que existe una mayor tendencia para considerarse una mezcla real que en el caso de una solución ideal. En consecuencia, la presión de vapor de la solución es mayor que la predicha por la ley de Raoult para la misma concentración. Esta conducta da origen a la desviación positiva. En la desviación negativa las moléculas A y B se atraen con mayor fuerza que entre las del mismo tipo, la presión de vapor de la solución es menor que la suma de las presiones parciales.

Actividad y coeficiente de actividad

Concepto de Actividad: La actividad de un componente i se define como el cociente entre su fugacidad en un estado y su fugacidad en un estado de referencia:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad a \ T \ cte. \quad 3.19$$

La actividad es un parámetro adimensional cuyo valor depende del estado estándar seleccionado.

A dilución infinita, esto es cuando $x_i \rightarrow 0$, se satisface la ley de Henry:

$$\bar{f}_i = H_i x_i \quad 3.20$$

Donde H_i es la constante de Henry.

Coficiente de actividad (γ_i): El coeficiente de actividad es un factor de corrección que mide la desviación de una solución de su conducta ideal para un estado dado y se define como:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad 3.21$$

La actividad y el coeficiente de actividad se pueden calcular cuando se conocen las fugacidades y se pueden usar para predecir el estado de equilibrio sin suposiciones ideales.

Cuando se desconocen las fugacidades o no pueden calcularse a partir de métodos generalizados, las actividades pueden calcularse a partir de coeficientes de actividad a dilución infinita.

En mezclas típicas, la ley de Raoult ($P_i^{id} = x_i P_i^0$) solo proporciona una aproximación burda; únicamente cuando los componentes en la mezcla líquida son similares, como por ejemplo una mezcla de n-butano e isobutano, puede asumirse que el coeficiente de actividad, γ_i , es esencialmente la unidad para todos los componentes en todas las composiciones. De aquí que, el coeficiente de actividad juegue un papel clave en los cálculos del equilibrio de fases líquido-vapor.

ECUACION DE RAOULT MODIFICADA

Presión parcial:

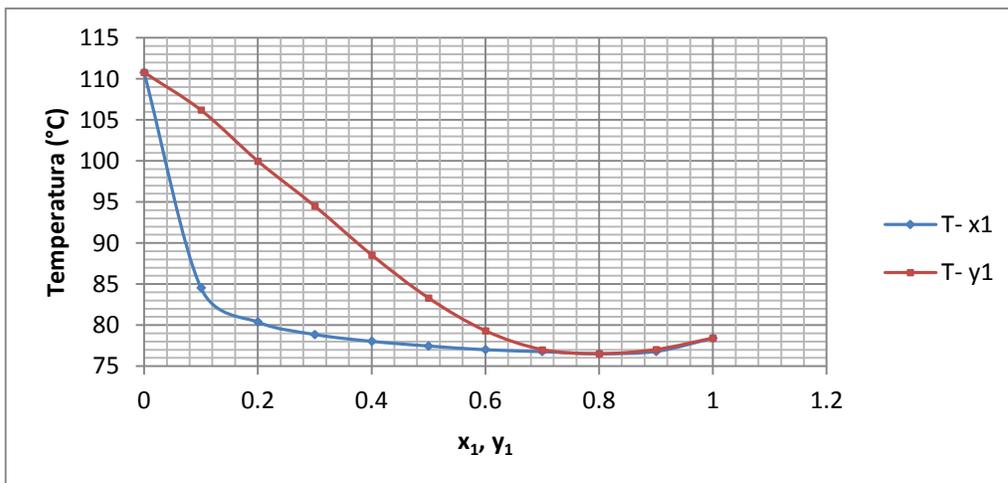
Mezcla ideal: $P_i^{id} = x_i P_i^0$ 3.22

Mezcla real: $P_i = \gamma_i x_i P_i^0$ 3.23

Esta última ecuación se conoce como *Ecuación de Raoult modificada* y es válida a presiones bajas o moderadas.

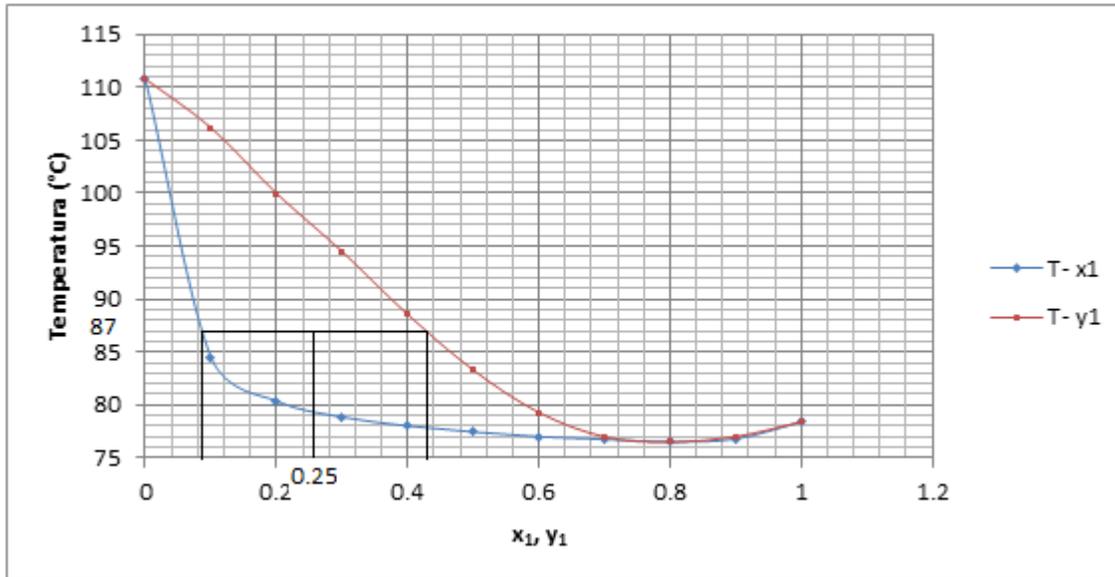
Ejemplo 3.3 Dada la curva de equilibrio de un sistema binario, la masa y composición global determinar la masa y la composición de las fases líquida y vapor en equilibrio.

400 lbm de una mezcla etanol (1)/tolueno (2) cuya curva de equilibrio se da en la figura siguiente, tiene una composición global de 25 % masa de etanol. Calcula la masa de la fase líquida y de la fase vapor cuando se encuentra a 87 C.



Solución

Donde x_1 y y_1 están en fracción molar



De la figura a 87 C: $x_1=0.081$ * $y_1=0.43$ *

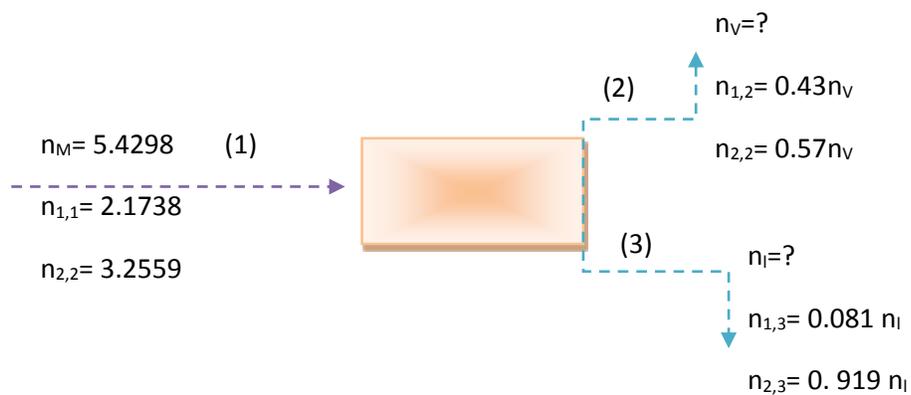
En total habrían 400 lb de la mezcla y de éstas el 25% es etanol, entonces la masa total del etanol presente en la mezcla es $400(0.25)=100$ lb de etanol.

de fracción peso a fracción mol				
componente	masa	Mi	n_i	$x_i = n_i/n$
etanol	100	46.00	2.17391304	0.400365
tolueno	300	92.14	3.25591491	0.599635
		$\Sigma =$	5.42982796	1

A 87° tenemos que $x_1 = 0.081$ y $y_1 = 0.430$

Necesitamos saber la cantidad de masa de la mezcla que se encuentra en estado líquido y en estado de vapor

Realizando un balance de materia:



Balance total: $n_M = n_v + n_l$
 $5.4298 = n_v + n_l$ (a)

Balance de etanol (1):
 $n_{1,1} = 0.43n_v + 0.081n_l$
 $2.1738 = 0.43n_v + 0.081n_l$ (b)

Resolviendo el sistema de ecuaciones (a) y (b):

$n_v = 4.9688 \text{ mol}$

De la cual: Etanol: 0.430% mol = 98.282864 lbm
 Tolueno: 0.57% mol = 260.96038224 lbm

Entonces **$m_v = 359.24325 \text{ lbm}$**

$n_l = 0.461 \text{ mol}$

$m_l = 40.75362626 \text{ lbm}$

De la cual: Etanol: 0.081% mol = 1.717686 lbm
 Tolueno: 0.919% mol = 39.03594026 lbm

	Moles	lbm
TOTAL	5.4298	400
VAPOR	4.9688	359.24325
LIQUIDO	0.461	40.75362626

Ejemplo 3.4 Cálculo de coeficiente de actividad. La presión parcial del agua sobre una solución acuosa de NH_3 (gas) a 22.11°C es 0.34 Psia para $X_{\text{NH}_3}=0.05$. La presión parcial del NH_3 sobre la misma solución es 0.83 Psia. Suponiendo una constante de Henry para NH_3 de 725mmHG, calcule la actividad y el coeficiente de actividad para el agua y amoníaco.

Solución:

DATOS	
T °C	22.11
X_{NH_3}	0.05
H_{NH_3} (mm Hg)	725

Cálculo de la $P_{H_2O}^s$ a 22.11 °C con la ecuación de Antoine:

Constantes de Antoine para el agua:

A	B	C
16.3872	3885.7	230.17

$$P_{H_2O}^{sat} = A - \frac{B}{T(^{\circ}C) + C} \text{ Sustituyendo valores,}$$

$$P_{H_2O}^{sat} = 16.3872 - \frac{3885.7}{22.11 + 230.17} = 2.6775 \text{ Kpa} = \mathbf{20.0829 \text{ mm Hg}}$$

Dada las PRESIONES PARCIALES REALES del NH_3 y el H_2O . Calcular los coeficientes de actividad para cada uno.

P_{NH_3} 0.83 psia
P_{H_2O} 0.34 psia

Convirtiendo de psia a mm Hg $\rightarrow P_{NH_3} = 42.9233 \text{ mm Hg}$

$$P_{H_2O} = 17.583 \text{ mm Hg}$$

Cálculo de coeficientes de actividad:

$$\gamma_{NH_3} = \frac{P_{NH_3}}{x_{NH_3} P_{NH_3}^{sat}} = \frac{42.9233}{0.05(725)} = \mathbf{1.1841}$$

$$\gamma_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{x_{H_2O} P_{H_2O}^{sat}} = \frac{17.583}{0.95(20.0829)} = \mathbf{0.9216}$$

Cálculo de la actividad de NH_3 y H_2O :

$$a_i = x_i \gamma_i$$

$$a_{NH_3} = x_{NH_3} \gamma_{NH_3}$$

$$a_{NH_3} = 0.05(1.1841) = \mathbf{0.0592}$$

$$a_{H_2O} = x_{H_2O} \gamma_{H_2O}$$

$$a_{H_2O} = 0.95(0.9216) = \mathbf{0.87552}$$

Ejemplo 3.5

Calcular el peso de etileno que se disuelve en 1000 gramos de agua bajo una presión de etileno de 2 atm a 20°C.

Solución:

N_2 = fracción molar del etileno

$$N_2 = \frac{n_{C_2H_4}}{n_{C_2H_4} + n_{H_2O}} \quad \text{FORMULA (1)}$$

$$N_2 = H_R P_2$$

$$H_R = 10.1 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1} \quad (\text{dato obtenido de la literatura. Constantes de Henry});$$

$$P_2 = 2 \text{ atm.}$$

$$N_2 = (10.1 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}) (2 \text{ atm.})$$

$$N_2 = 2.02 \times 10^{-4}$$

SUSTITUYENDO EL VALOR DE N_2 EN LA FORMULA 1;

$$2.02 \times 10^{-4} = \frac{n_{C_2H_4}}{n_{C_2H_4} + n_{H_2O}}$$

$$2.02 \times 10^{-4} n_{C_2H_4} + 2.02 \times 10^{-4} n_{H_2O} = n_{C_2H_4}$$

$$(2.02 \times 10^{-4} - 1) n_{C_2H_4} = -2.02 \times 10^{-4} n_{H_2O} \quad \text{FÓRMULA 2}$$

$$\text{Para el agua: } n_{H_2O} = \frac{1000 \text{ gr.}}{18 \text{ gr/mol}} = 55.55 \text{ mol}$$

$$\text{De la fórmula 2: } n_{C_2H_4} = 0.011224 \text{ moles}$$

$$W = n * PM$$

Peso del acetileno:

$$W = (.011224 \text{ mol})(28 \text{ gramos/mol})$$

$$W_2 = 0.31428 \text{ gramos de etileno disueltos en 1000 g de agua}$$

Actividad 3.2 Construcción de diagramas de ebullición y de equilibrio para un sistema binario.

Los datos de equilibrio ELV del sistema Acetona (1) /metanol (2) a una presión de $P = 94.92 \text{ kPa}$ obtenidos en el laboratorio por estudiantes del ITTG son los siguientes:

$$y_1 = 0 \quad 0.1900 \quad 0.2800 \quad 0.3400 \quad 0.4400 \quad 0.5200 \quad 0.7200 \quad 0.8000 \quad 1.0000$$

$x_1 =$	0	0.0773	0.1635	0.2602	0.3696	0.4942	0.6375	0.8041	1.0000
$T(^{\circ}\text{C}) =$	63.0000	60.7000	58.7000	57.2000	55.7000	54.7000	53.9000	53.5000	54.3000

- Trace la curva de ebullición T vs x_i, y_i
- Trace la curva de equilibrio y_i vs x_i
- ¿A qué temperatura iniciará la ebullición (temperatura de burbuja) de una solución al 30 % mol de acetona?
- ¿Cuál será su temperatura final de ebullición (temperatura de rocío)?
- Especifique una temperatura entre la de burbuja y la de rocío y determine la composición de las dos fases en equilibrio.

EVL A PARTIR DE CORRELACIONES DEL VALOR DE K

Competencia: Calcular las temperaturas de burbuja y de rocío utilizando adecuadamente los diagramas de Priesler.

La relación de equilibrio K_i se define como:

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} \quad 3.24$$

Si K_i es mayor que la unidad, la especie i exhibe una mayor concentración en la fase vapor; pero cuando es menor, presenta una mayor concentración en la fase líquida.

De la ley de Raoult: $y_i P = x_i P_i^{sat} \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad 3.25$

$$y_i = \frac{x_i P_i^{sat}}{P} \quad 3.26$$

De la ley de Raoult modificada:

$$K_i = \frac{y_i P_i^{sat}}{P} \quad 3.27$$

Para el cálculo de la presión de burbuja donde la concentración global del sistema Z_i es igual a la concentración de la fase líquida x_i :

De la ecuación 3.24, $\sum_i x_i k_i = 1 \quad 3.28$

El procedimiento consiste en determinar los valores de K que satisfagan la ecuación 3.28. Cuando las suposiciones de la ley de Raoult son apropiadas, los valores de K son funciones únicamente de T y P . Las figuras 3.8 y 3.9 (de De Priester) muestran los valores de K para hidrocarburos ligeros como funciones de T y P .

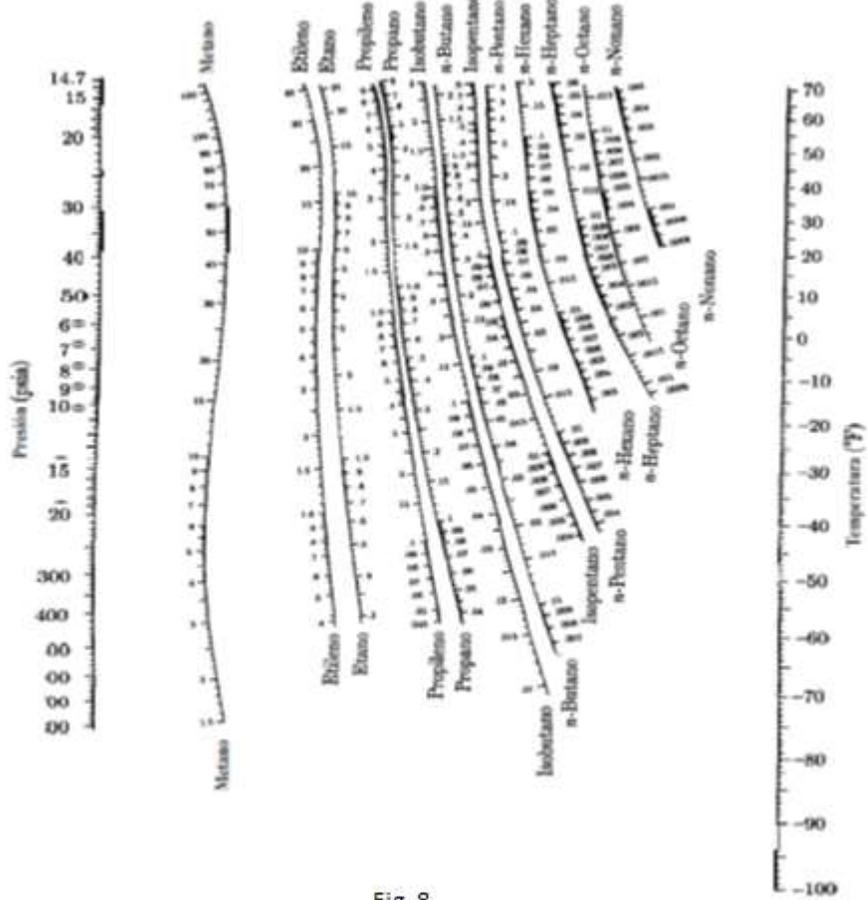


Fig. 8

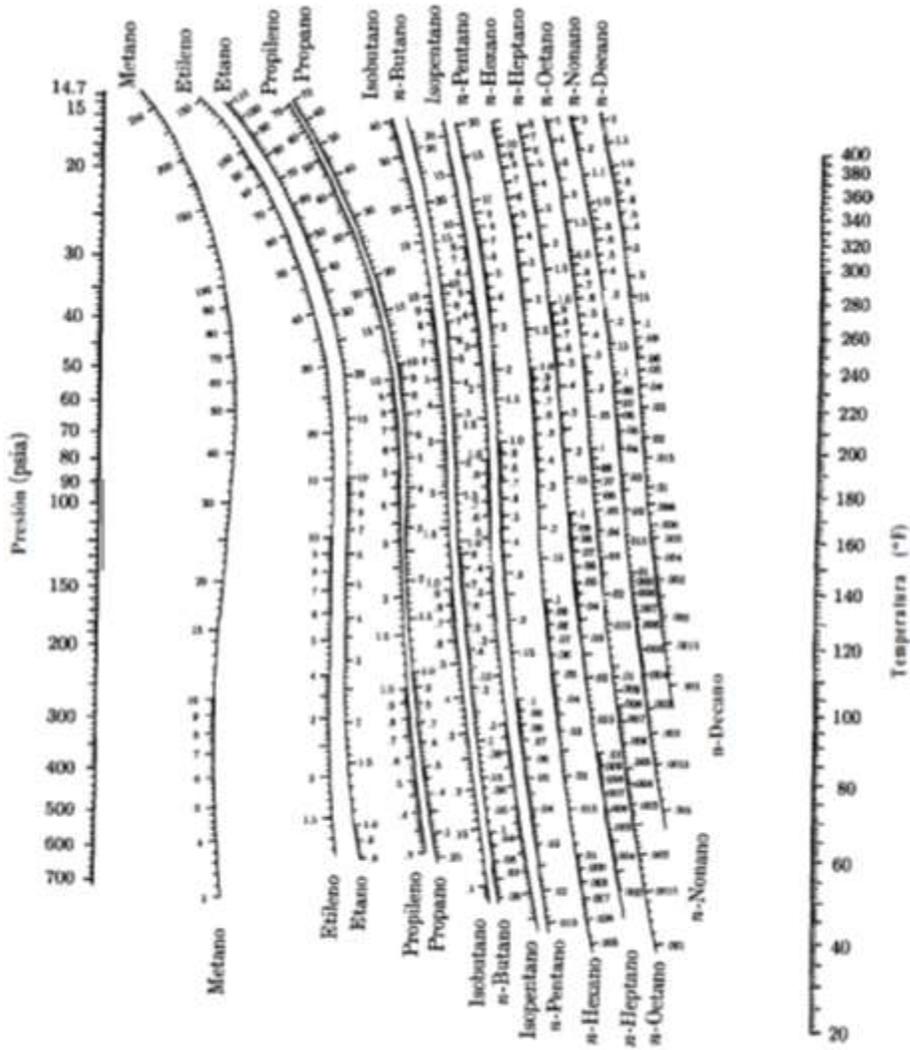


Fig. 3.9

Ejemplo 3.6 Utilizando los diagramas de DePriester y las constantes K_i de equilibrio, determinar las presiones de rocío y de burbuja a la temperatura indicada.

Para una mezcla de 20% de metano, 30% de etano y 50% de propano a 60 °F, determine:

- a) Presión de punto de rocío
- b) Presión de punto de burbuja

• **Ecuaciones auxiliares**

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad y_i = K_i x_i \quad \sum y_i = \sum_i K_i x_i = 1 \quad x_i = \frac{y_i}{K_i}$$

$$\sum x_i = \sum_i \frac{y_i}{K_i} = 1$$

Los valores de K se obtienen del diagrama DePriester:

- Solución

a) En este caso (punto de rocío) se tiene que $Z_i=y_1$

		P=170 psia		P=250 psia		P=190 psia	
Sustancia	y_i	K_i	$\frac{y_i}{K_i}$	K_i	$\frac{y_i}{K_i}$	K_i	$\frac{y_i}{K_i}$
Metano	0.20	12	0.0166	8	0.025	10.5	0.0190
Etano	0.30	2.15	0.1395	1.6	0.1875	2	0.15
Propano	0.50	0.65	0.7692	0.5	1	0.6	0.8333
		$\Sigma(y_i/K_i)=0.9553$		$\Sigma(y_i/K_i)=1.2125$		$\Sigma(y_i/K_i)=1$	

A partir de los resultados que se dan en las dos últimas iteraciones se ve que se satisface la ecuación $\Sigma(y_i/K_i)=1$ cuando $P = 190$ psia. Esta es la presión en el punto de rocío y la composición de la pequeñísima cantidad de líquido está dada por los valores de $x_i = \frac{y_i}{K_i}$ enlistados en la última columna de la tabla.

Presión de punto de rocío= 190 psia
Composición del rocío: 1.9% de metano
15.0% de etano
83.3% de propano

b) Cuando el sistema está casi completamente condensado, se encuentra en el punto de burbuja y las fracciones molares se convierten en los valores de x_i . En este caso, se encuentra por ensayo el valor de P para el cual los valores de K_i satisfacen la ecuación $\Sigma x_i K_i = 1$. En la siguiente tabla se dan resultados para varios valores de P :

		P=600 psia		P=700 psia		P=680 psia	
Sustancia	x_i	K_i	$x_i K_i$	K_i	$x_i K_i$	K_i	$x_i K_i$
Metano	0.20	3.7	0.74	3.2	0.64	3.25	0.65
Etano	0.30	0.86	0.258	0.76	0.228	0.77	0.231
Propano	0.50	0.27	0.135	0.24	0.12	0.24	0.12
		$\Sigma x_i K_i = 1.133$		$\Sigma x_i K_i = 0.998$		$\Sigma x_i K_i = 1$	

Presión de punto de burbuja= 680 psia

Composición de LA BURBUJA:

65% de metano

23% de etano

12% de propano

Actividad 3.3 Repetir el problema anterior para una mezcla 10%Metano, 40% Etano y 50% Propano a una temperatura de 60°C.

Método UNIFAC para determinar la temperatura de burbuja a presiones moderadas.

1. Se conoce x_1 y $x_2=1-x_1$
2. Se conoce la presión total (atmosférica) P .
3. Suponga T_{Burbuja} (entre T_{b1} y T_{b2} a la presión P)
4. Se calculan los coeficientes de actividad por medio de un método adecuado, por ejemplo, el método UNIFAC.
5. Se determinan las presiones de saturación correspondientes a esa temperatura con la ecuación de Antoine.
6. Suponga ϕ_1 y ϕ_2 iguales a la unidad para la primera iteración
7. Se calculan las composiciones de la fase vapor y_1 y y_2 con las siguientes ecuaciones:

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{\phi_1 P} \quad y_2 = \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{\phi_2 P}$$

8. Se calculan ϕ_1 y ϕ_2 con el método de correlaciones generalizadas.
9. Se recalculan las composiciones de vapor, utilizando los ϕ_1 y ϕ_2 calculados en el paso anterior.
10. Se calcula P_2^{sat} con la siguiente ecuación:

$$P_2^{sat} = \frac{P}{\frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_2^{sat} \phi_1} + \frac{x_2 \gamma_2}{\phi_2}}$$

Donde las presiones de saturación dentro de la operación son las calculadas en el paso 5.

11. Se calcula la temperatura correspondiente a la presión de saturación obtenida en el paso anterior:

$$T = \frac{B_2}{A_2 - \ln P} - C_2$$

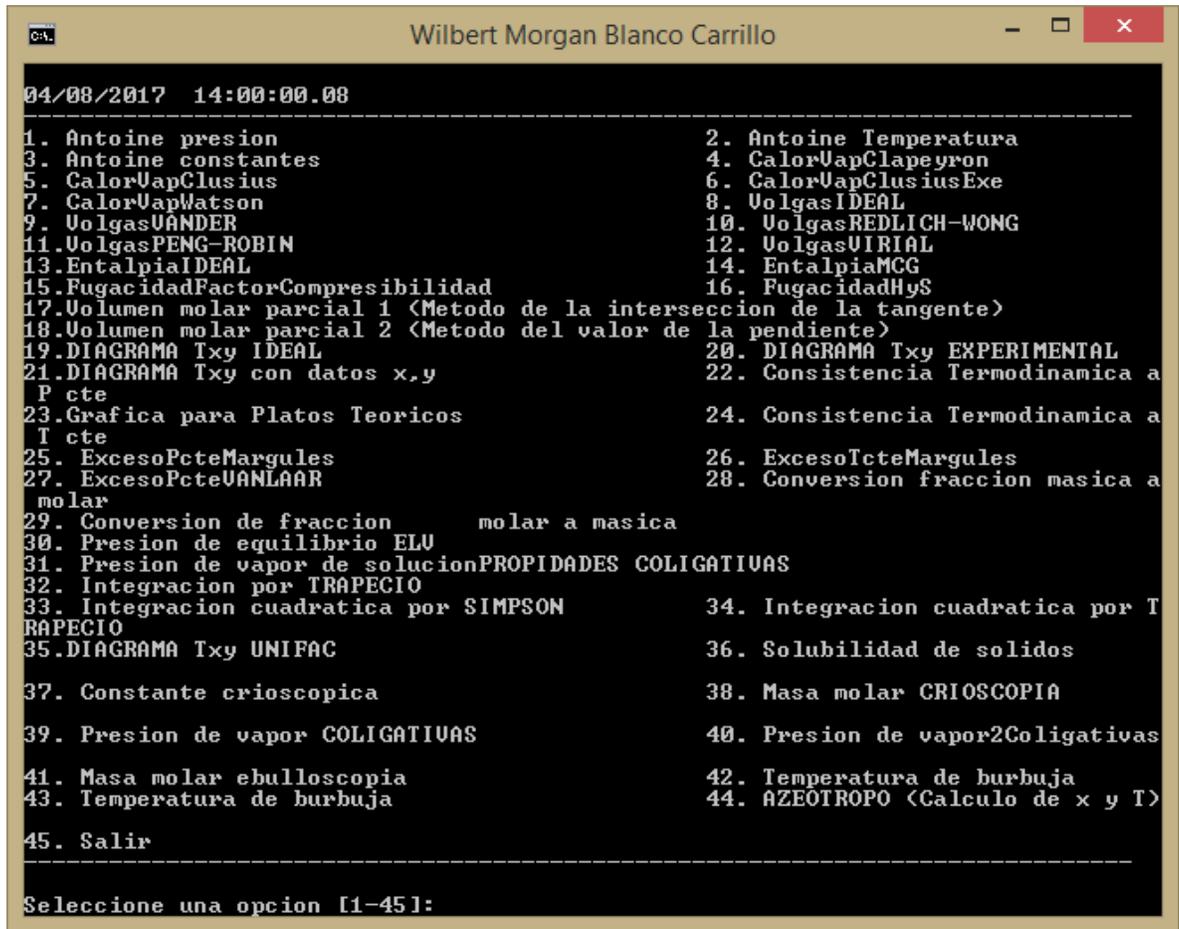
12. Repetir los pasos 3 a 11 con la nueva temperatura calculada
13. La iteración termina cuando la temperatura calculada en el paso 11 sea igual a la tomada en el paso 3.

Ejemplo 3.7 Aplicación del método UNIFAC

Determinar la curva de equilibrio ELV del sistema etanol (1)/agua (2) a la presión de 101.314 kPa.

Solución con MATLAB

1. Abra la carpeta MENUEXE y haga doble click en el archivo “menuMORGAN.cmd” y le mostrará la siguiente figura:



```
Wilbert Morgan Blanco Carrillo
04/08/2017 14:00:00.08
-----
1. Antoine presion
3. Antoine constantes
5. CalorUapClusius
7. CalorUapWatson
9. UolgasVANDER
11. UolgasPENG-ROBIN
13. EntalpiaIDEAL
15. FugacidadFactorCompresibilidad
17. Uolumen molar parcial 1 <Metodo de la interseccion de la tangente>
18. Uolumen molar parcial 2 <Metodo del valor de la pendiente>
19. DIAGRAMA Txy IDEAL
21. DIAGRAMA Txy con datos x,y
P cte
23. Grafica para Platos Teoricos
T cte
25. ExcesoPcteMargules
27. ExcesoPcteVANLAAR
molar
29. Conversion de fraccion molar a masica
30. Presion de equilibrio ELV
31. Presion de vapor de solucionPROPIDADES COLIGATIVAS
32. Integracion por TRAPECIO
33. Integracion cuadratica por SIMPSON
RAPECIO
35. DIAGRAMA Txy UNIFAC
37. Constante crioscopica
39. Presion de vapor COLIGATIVAS
41. Masa molar ebulloscopia
43. Temperatura de burbuja
45. Salir
-----
2. Antoine Temperatura
4. CalorUapClapeyron
6. CalorUapClusiusExe
8. UolgasIDEAL
10. UolgasREDLICH-WONG
12. UolgasUIRIAL
14. EntalpiaMCG
16. FugacidadHyS
20. DIAGRAMA Txy EXPERIMENTAL
22. Consistencia Termodinamica a
24. Consistencia Termodinamica a
26. ExcesoTcteMargules
28. Conversion fraccion masica a
42. Temperatura de burbuja
44. AZEOTROPO <Calculo de x y T>
-----
Seleccione una opcion [1-45]:
```

2. Selecciona la opción 35:

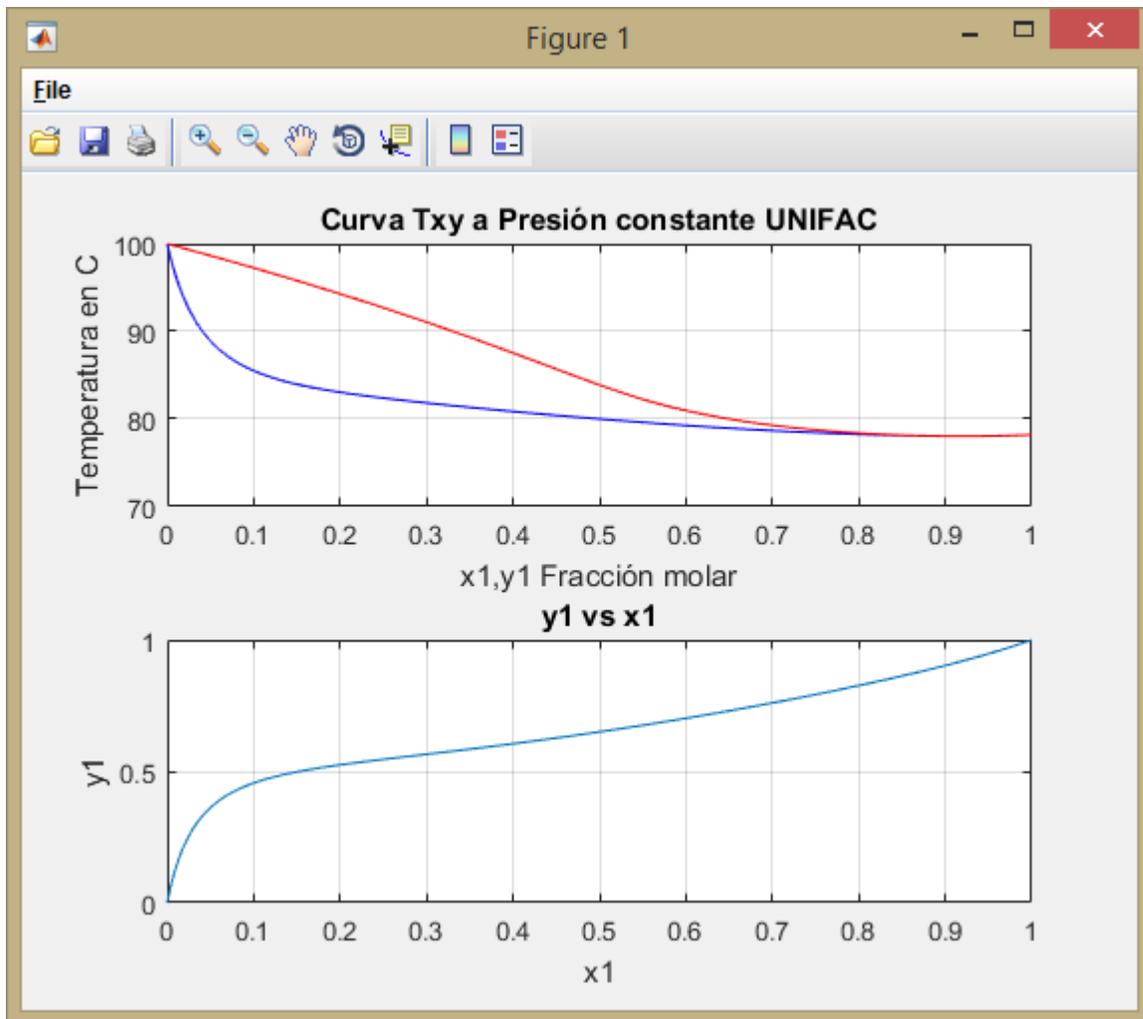
```
ING. WILBERT BLANCO CARRILLO.
ESTE PROGRAMA TRAZA LAS CURVAS DE EBULLICION Y LA DE EQUILIBRIO
EN UNA MEZCLA BINARIA CON EL METODO DE UNIFAC.
LOS DATOS POR DEFAULT CORRESPONDEN AL SITEMA ETANOL/AGUA
Los subgrupos son: CH2, CH3, OH y H2O
k es el subindice que identifica a los subgrupos
Nk es el número de subgrupos en el sistema binario
Rk y Qk son los parámetros de los subgrupos obtenidos de tablas en la literatura
Uki es el número de subgrupos del tipo k en una molécula de especie i
amk son los parámetros de interacción de grupo que se encuentran de tablas en la
literatura
xi es el número de composiciones xi
RESULTADOS:
-
```

Activi...

k	[1,2,15,17]
Nk	4
Rk	[0.9011,0.6744,1.000,0.9200]
Qk	[0.848,0.540,1.200,1.400]
Vk1	[1 1 1 0]
Vk2	[0 0 0 1]
Temperatura (kelvin)	308.15
amk	[0 0 986.50 1318.00; 0 0 986.50 1
Presión P	101.314
Ctes,AntoineVolátil (A)	[16.8958 3795.17 230.918]
Ctes,Antoine B	[16.3872 3885.70 230.17]

OK Cancel

3. En el cuadro anterior introduce los datos solicitados para tu sistema en estudio y presiona OK.



4. Para regresar al menú principal cierra esta ventana y espera unos segundos.

Actividad 3.4

- i. A 75 °C, las presiones parciales del HNO_3 y del agua sobre una solución acuosa de HNO_3 al 65 % en peso son 35mm Hg y 86mm Hg respectivamente y las presiones de vapor a esta temperatura son 540mm Hg y 289.1mm Hg respectivamente, calcula:
 - (a) las presiones parciales para la solución ideal
 - (b) la presión de la solución ideal y la de la real
 - (c) la composición de la fase vapor para la solución ideal y para la real

(d) ΔG (mezcla)

- ii. La presión parcial del agua sobre una solución acuosa de NH_3 (gas) a 22.11 C es 0.34 psi para $X_{\text{NH}_3} = 0.05$. La presión parcial del NH_3 sobre la misma solución es 0.83 psi. Suponiendo una constante de Henry, para el NH_3 , de 725, calcule la actividad y el coeficiente de actividad para el agua y el amoniaco

Ejemplo 3.8

A 75°C las presiones parciales del HNO_3 y del agua sobre una solución acuosa de HNO_3 al 65% en peso son 35 mm Hg y 86mm Hg respectivamente y las presiones de vapor a esta temperatura son 540 mm Hg y 289.1 mm Hg respectivamente, calcula:

- Las presiones parciales para la solución ideal.
- La presión de la solución ideal y la de la real.
- Composición de la fase vapor para la solución ideal y para la real.
- ΔG (mezcla).

SOLUCIÓN:

- a) **Cálculo de las presiones parciales de la solución ideal con la ecuación de Raoult:**

$$p_{\text{HNO}_3} = x_1 P_1^\circ$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = x_2 P_2^\circ$$

$$P_{\text{HNO}_3}^\circ = 540 \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = 289.1 \text{ mmHg}$$

Base: 100 Kg

COMPONENTE	X_i	m_i	M_i	n_i	x_i
HNO_3	0.65	65	63	1.0317	0.3467
H_2O	0.35	35	18	1.9444	0.6533

$$n=2.9761$$

Por lo tanto

$$x_1 = 0.3467$$

$$x_2 = 1 - x_1 = 0.6533$$

- Sustituimos los valores calculados en la ecuación de Raoult ($p_i = x_i P_i^\circ$):

$$p_{\text{HNO}_3} = 0.3467(540 \text{ mmHg}) = 187.218 \text{ mmHg}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.6533(289.1 \text{ mmHg}) = 188.869 \text{ mmHg}$$

- b) **Cálculo de la presión de la solución ideal:**

$$P_{\text{solución ideal}} = x_1 P_1^\circ + (1 - x_1) P_2^\circ$$

$$P_{\text{solución ideal}} = 0.3467(540 \text{ mmHg}) + 0.6533(289.1 \text{ mmHg}) = 376 \text{ mmHg}$$

Cálculo de la presión de la solución real:

$$p_{\text{HNO}_3} = 35 \text{ mmHg}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 86 \text{ mmHg}$$

Como las presiones parciales de los componentes están dadas, entonces:

$$P_{\text{solución real}} = p_{\text{HNO}_3} + p_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$P_{\text{solución real}} = 35 \text{ mmHg} + 86 \text{ mmHg} = 121 \text{ mmHg}$$

Comparando la presión ideal con la presión real de la solución podemos observar que se presenta una desviación negativa ya que la presión real se encuentra por debajo de la presión ideal.

c) Composición de la fase vapor para la solución ideal y para la real:

Cálculo de la composición de la fase vapor para la solución ideal con la ecuación de Raoult:

$$Py_i = x_i p_i^\circ$$

Despejando y_i :
$$y_i = \frac{x_i p_i^\circ}{P}$$

Con la ecuación despejada calculamos y_1 para HNO_3 y y_2 para H_2O

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^\circ}{P} \rightarrow y_{\text{HNO}_3} = \frac{0.3467(540)}{376} = 0.4979 \text{ HNO}_3$$

$$y_2 = \frac{x_2 p_2^\circ}{P} \rightarrow y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0.6533(289.1)}{376} = 0.5021 \text{ H}_2\text{O}$$

Cálculo de la composición de la fase vapor para la solución real con la ecuación de Raoult modificada:

Cálculo de coeficientes de actividad γ_i para HNO_3

$$\gamma_1 = \frac{p_{\text{HNO}_3}}{x_1 p_1^\circ} \text{ sustituyendo valores: } \gamma_1 = \frac{35 \text{ mmHg}}{0.3467(540 \text{ mmHg})} = 0.1869$$

Cálculo de γ_2 para H_2O

$$\gamma_2 = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{x_2 p_2^\circ} \text{ sustituyendo valores: } \gamma_2 = \frac{86 \text{ mmHg}}{0.6533(289.1 \text{ mmHg})} = 0.4553$$

- De la ecuación de Raoult modificada despejamos y_i

$$y_1 = \frac{\gamma_1 x_1 p_1^\circ}{P} \text{ Sustituyendo valores } y_1 = \frac{(0.1869)(0.3467)(540)}{121} = 0.2892$$

$$y_{HNO_3} = 0.2892$$

Por lo tanto $y_2 = 1 - y_1 = 1 - 0.2892$

$$y_{H_2O} = 0.7108$$

d) ΔG (mezcla):

$$\Delta G = G^E + RT \sum x_i \ln x_i$$

Cálculo G^E con los siguientes datos:

$x_1 = 0.3467$
$x_2 = 0.6533$
$R = 8.314 \text{ J/mol K}$
$T = 348 \text{ K}$
$\gamma_1 = 0.1869$
$\gamma_2 = 0.4553$

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$$

Despejando G^E y sustituyendo valores:

$$G^E = [0.3467(-1.2406) + 0.6533(-0.3415)] \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \right) (348 \text{ K})$$

$$G^E = -1889.9373 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = -1.89 \text{ KJ/kmol}$$

Sustituyendo en la siguiente ecuación.

$$\Delta G = G^E + RT \sum x_i \ln x_i$$

$$\Delta G = -1889.9373 + [(8.314 * 348)(0.3467 \ln 0.3467 + 0.6533 \ln 0.6533)]$$

$$\Delta G = -3757.1967 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cong -3.7572 \text{ KJ/Kmol}$$

Destilación fraccionada

Competencia: Aplicar el método de McCabe-Thiele para determinar el número de platos teóricos en una columna de destilación.

Método de McCabe-Thiele

En química, el enfoque gráfico presentado por McCabe Thiele en 1925, conocido como el método de McCabe-Thiele, se considera el más simple y quizás el más ilustrativo para el análisis de la destilación fraccionada binaria. Este método usa el hecho de que la composición de cada plato teórico está totalmente determinada por la fracción molar de uno de los dos componentes del destilado.

El método de McCabe-Thiele se basa en el supuesto de desbordamiento molar constante que exige que:

- Los calores molares de vaporización de los componentes de la alimentación son iguales.
- Así para cada mol de líquido vaporizado se condensa un mol de vapor.
- Los efectos del calor, tales como calores de disolución y la transferencia de calor hacia y desde la columna de destilación se consideran despreciables.

Este método emplea balance de materia con respecto a ciertas partes de la columna, produciendo líneas de operación y la curva de equilibrio y-x para el sistema (Fig.310).

Antes de comenzar la construcción y uso de un diagrama de McCabe-Thiele para la destilación de una alimentación binaria, debemos obtener los datos del equilibrio líquido-vapor (VLE) para el componente de menor punto de ebullición de la alimentación (Fig. 3.11).

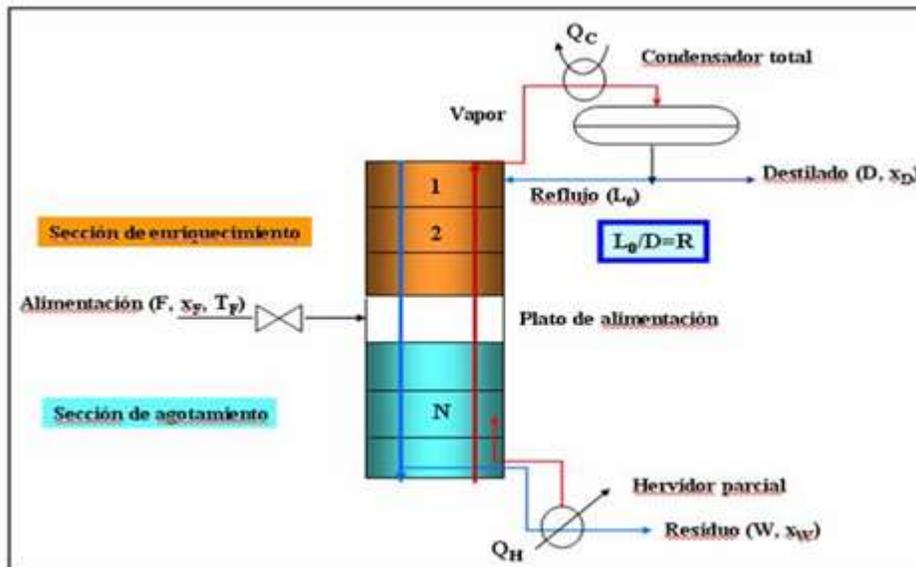


Fig. 3.10

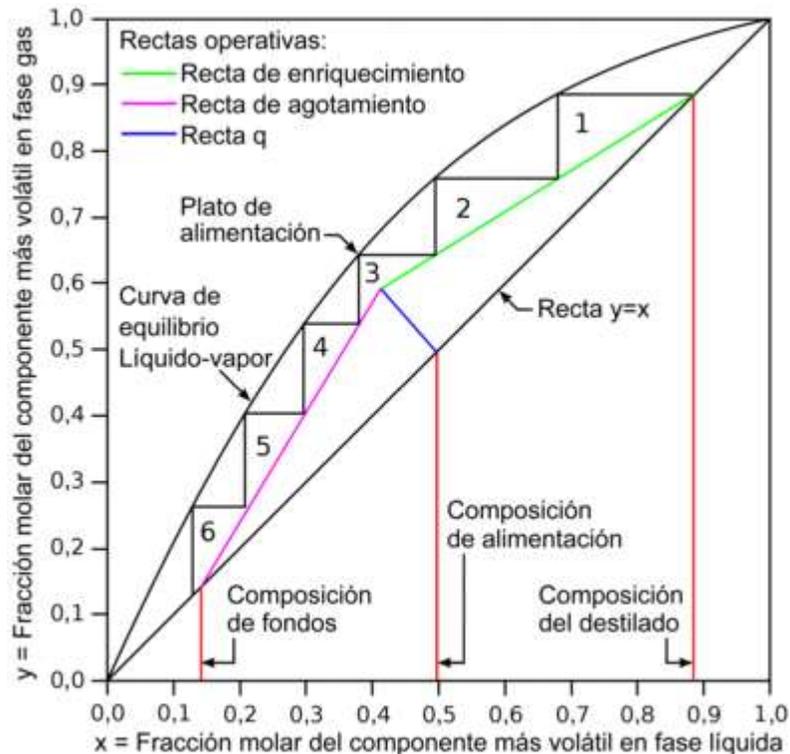


Fig. 3.11

El siguiente paso es dibujar una línea recta desde el origen de la gráfica (0, 0) hasta el punto (1, 1), es decir la recta $y=x$. Esta línea de 45 grados se utiliza simplemente como una ayuda gráfica para la elaboración de las líneas restantes. Luego se dibuja la línea de equilibrio utilizando los puntos de datos ELV del componente más volátil, lo que representa el equilibrio de las composiciones en fase de vapor (y) para cada valor de la composición de la fase líquida (x). También dibujamos líneas verticales desde el eje horizontal hasta la línea $y=x$ para la composición de alimentación, para la composición del destilado superior y para la del producto de la corriente del fondo en rojo en la figura.

El siguiente paso es dibujar la línea operativa de rectificación (o de enriquecimiento) la sección sobre la entrada de la alimentación de la columna de destilación, mostrados en verde en la figura. A partir de la intersección de la línea de la composición del destilado superior y la recta $y=x$, trazamos la línea de operación de rectificación con una pendiente ascendente ($\Delta y/\Delta x$) de $L/(D + L)$ donde L es el caudal molar de la corriente de reflujo y D es el caudal molar del producto destilado. Por ejemplo, en la figura, suponiendo que el caudal molar de reflujo es $L=1000$ mol/h y el caudal molar del destilado es $D=590$ mol/h, entonces la pendiente de la línea operativa de rectificación es $1000/(590 + 1000) = 0,63$ lo que significa que la coordenada “ y ” de cualquier punto de la línea aumenta 0,63 unidades por cada unidad que la coordenada x aumenta.

El siguiente paso es trazar la recta q línea azul en la figura. La recta q parte de la recta $y=x$ en el punto donde x toma el valor de la composición de alimentación y llega hasta su intersección con la recta operativa de enriquecimiento.

El parámetro q es la fracción molar de líquido en la alimentación y la pendiente de la línea q es $q/(q - 1)$. Por ejemplo, si la alimentación es un líquido saturado entonces $q = 1$ y la pendiente de la línea q es infinita lo que significa que la línea es vertical. Otro ejemplo; si la alimentación es vapor saturado (sin líquido), $q = 0$ y la pendiente de la línea q es 0, lo que significa que la línea es horizontal.

El diagrama de McCabe Thiele en la figura utiliza una recta- q que representa una alimentación parcialmente vaporizada.

A continuación, como se muestra en la figura, trazamos la recta operativa de agotamiento (color rosa) de la columna de destilación (es decir, la sección de debajo de la entrada de la alimentación). La recta de agotamiento parte de la intersección de la línea roja del fondo con la recta $y=x$, y se dibuja hasta el punto de corte de la recta operativa de enriquecimiento y la recta q . Obsérvese que las tres rectas se cortan en un mismo punto. Este punto marca la posición del plato de alimentación.

Por último, como se muestra en la figura, dibujamos los pasos entre las rectas de rectificación y la curva de equilibrio y luego contarlos. Estas medidas representan los platos teóricos o etapas de equilibrio. En el ejemplo de la figura, el número total de platos requeridos para la destilación binaria es de 6.

Debe observarse que el uso de rectas en color no es obligatorio y sólo se han utilizado aquí para hacer la metodología más fácil de describir.

En la destilación continua con diferentes relaciones de reflujo, la fracción molar de los componentes más ligeros en la parte superior de la columna de destilación disminuirá a medida que disminuye la relación de reflujo. Cada relación de reflujo nueva altera la pendiente de la recta de rectificación.

Cuando el supuesto de desbordamiento constante molar no es válido, las líneas de operación no serán rectas. Usaremos balances de masa y entalpía, además de los datos de equilibrio líquido-vapor y la entalpía de datos de concentración, las rectas operativas pueden ser construidos entonces usando el método de Ponchon-Savarit.

Ejemplo 3.9

100 moles de la mezcla de propileno - etileno al 60% mol de propileno entra como alimentación en un plato intermedio de una columna de rectificación que trabaja a 1 atm de presión. Se desea obtener un producto destilado que contenga solo 95% mol de propileno y un producto de cola que contenga solo 5% de propileno.

La alimentación entra a la columna a su temperatura de inicio de ebullición (temperatura de burbuja). El vapor procedente del plato 1 entra en el condensador de reflujo, que en esta columna es un condensador total; una parte del condensado vuelve a la columna a su temperatura de condensación y otra sale como su producto destilado, de tal modo que la relación entre líquido que retorna y el vapor que llega (relación de reflujo) es de $L/V=3/4$.

L= líquido que entra V= vapor que sale

Determine el número de platos teóricos necesarios y la posición del plato de alimentación considere la solución como ideal.

Solución:

Estos cálculos se realizan por lo general por métodos gráficos entre los cuales se tienen:

Método de Ponchon-savarit, también llamado de concentración-entalpía, que es un método riguroso que requiere datos detallados de entalpía para poderse aplicar.

Método de McCabe-Thiele, que es un método menos riguroso que el anterior y que solo utiliza las relaciones de equilibrio y el balance de material para aplicarse. Si bien es menos riguroso, es adecuado para muchos fines como una aproximación. Este método se aplicara en el presente trabajo.

Cuando se fija la presión P, la temperatura varía junto con x_1 y y_1 . Para una presión dada, el intervalo de temperatura se limita por las temperaturas de saturación de los componentes puros t_1^{sat} y t_2^{sat} , las temperaturas en las cuales las especies puras ejercen presiones de vapor iguales a P. Para el actual sistema, dichas temperaturas se calculan a partir de las ecuaciones de Antoine:

$$t_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i \quad ec. 1$$

A) Para P constante = 101.325 kPa (1 atm):

Las constantes del propileno y del etileno son:

Constantes de Antoine		A	B	
C				
1 Propileno	C ₃ H ₆	13.6877	1087.53	-26.15

2 Etileno C₂H₄ 13.5218 1347.01 -18.15

Se calcularon las temperaturas de saturación t_1^{sat} y t_2^{sat} (en °C) mediante la ecuación (1):

Temperaturas de saturación a 101.325 kPa

$$t_{sat \text{ propileno}} = 146.06245 \text{ C} \qquad t_{sat \text{ etileno}} = 169.4405058 \text{ C}$$

Para calcular la presión de vapor existen varias ecuaciones, pero una de las más utilizadas es la Ecuación de Antoine.

Esta correlación matemática provee de muy buenas aproximaciones a los valores reales. Se compone de tres constantes que incorporan las propiedades características de cada sustancia y la temperatura del sistema:

$$p_{vap} = \exp\left(A - \frac{B}{T+C}\right) \qquad ec2$$

Teniendo las temperaturas y las presiones obtenemos la siguiente tabla:

T _{sat}	P _{sat} propileno	P _{sat} etileno
169.4405058	444.9730077	101.325
168	411.9653885	93.0134659
166	369.1845708	82.3639064
164	329.7954385	72.6908484
162	293.6317485	63.9313424
160	260.5277389	56.0241631
158	230.3185539	48.9099178
156	202.8406776	42.5311482
154	177.9323744	36.8324253
152	155.4341315	31.7604361
150	135.1891036	27.2640623
148	117.043554	23.2944491
147	108.710998	21.4925442
146.0624504	101.32500	19.9072017

Por tratarse de un sistema ideal aplicaremos la Ecuación de Raoult según la cual **“la presión parcial de cada componente, (p_i) en la fase vapor es igual al producto de la fracción molar de dicho componente en la fase líquida (x_i) por la presión de vapor del componente puro (P_i°) a la misma temperatura del sistema”**: $p_i = x_i P_i^\circ$

Por otro lado, la presión parcial de un componente en una mezcla gaseosa ideal está dada por la ecuación de gas ideal: $p_i = y_i P$.

Entonces

$$y_i P = x_i P_i^\circ \quad \text{ec.3} \quad \longrightarrow \quad p_i = x_i P_i^\circ \quad \therefore \quad \text{ec.4}$$

Para nuestros cálculos será:

$$p_1 = x_1 P_1^\circ \quad \text{ec.5}$$

$$p_2 = x_2 P_2^\circ = (1 - x_1) P_2^\circ \quad \text{ec.6}$$

Si la mezcla cumple con la ley de Dalton ($P = p_1 + p_2$), la presión necesaria para que la mezcla hierva será

$$P = x_1 P_1^\circ + (1 - x_1) P_2^\circ \quad \text{ec.7}$$

Por otra parte, como la fracción molar en la fase vapor es la relación entre la presión parcial y la presión total, tendremos

$$y_1 = \frac{p_1}{P} \quad \text{ec.8}$$

$$y_2 = \frac{p_2}{P} \quad \text{ec.9}$$

De la tabla 1 se obtienen los valores de las tensiones y se determinaron los datos de equilibrio para el sistema a la presión de 101.325 (1 atm).

Para 168° K, haciendo uso de la ec.7:

$$101.325 = 93.0134659x + 411.9653885(1-x)$$

$$x = 0.026058893$$

Para “y” se usa la ec. 3:

$$y = 93.0134659(0.026058893)/101.325$$

$$y = 0.10594979$$

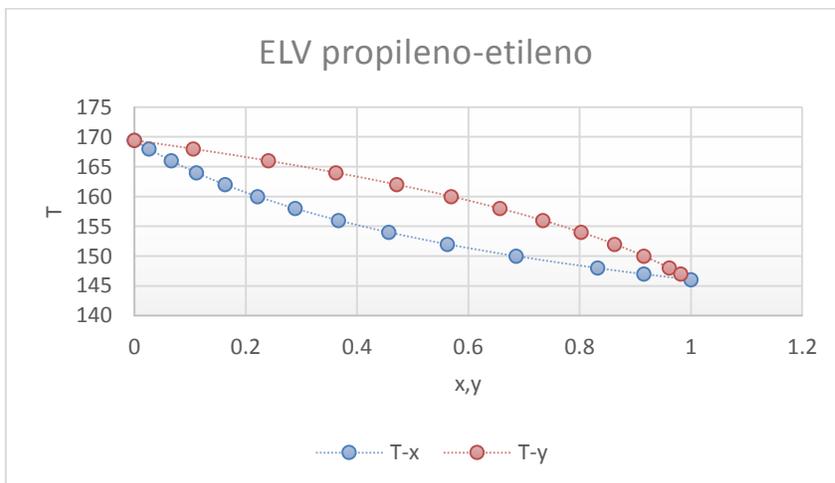
Operando del mismo modo para otras temperaturas se obtienen los datos que resumimos en la tabla 2:

Tabla 2

	T_{sat}	P_{sat} propileno	P_{sat} etileno	x propileno	y propileno
(T_{sat} 2)	169.4405058	444.9730077	101.325	0	0
	168	411.9653885	93.0134659	0.026058893	0.10594979
	166	369.1845708	82.3639064	0.066107837	0.24086843
	164	329.7954385	72.6908484	0.111371608	0.36249542
	162	293.6317485	63.9313424	0.162793172	0.47176159
	160	260.5277389	56.0241631	0.221516112	0.56956419
	158	230.3185539	48.9099178	0.288933776	0.65676595
	156	202.8406776	42.5311482	0.36675207	0.73419431
	154	177.9323744	36.8324253	0.457070149	0.80264078
	152	155.4341315	31.7604361	0.56248472	0.86286034
	150	135.1891036	27.2640623	0.686225706	0.91557106
	148	117.043554	23.2944491	0.832333823	0.96145382
	147	108.710998	21.4925442	0.91531611	0.98203728
(T_{sat} 1)	146.0624504	101.325000	19.9072017	1.00000000	1.00000000

Con los datos de la tabla 2 se traza la figura siguiente:

Grafica 1.



Para la solución del problema establecido tomemos como base de cálculo $F=100$ moles/h. los balances de materia correspondientes son:

$$F = D + R \quad \text{BALANCE TOTAL DE MATERIA} \quad \text{ec.9}$$

$$F x_F = D x_D + R x_R \quad \text{BALANCE POR COMPONENTE} \quad \text{ec.10}$$

Efectuando para nuestro caso lo siguiente:

$$\text{Balance total} \quad 100 = D + R$$

$$\text{Balance del propileno} \quad 100(0.6) = 0.95D + 0.05R$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones encontramos que:

$$D = 61.11 \text{ moles /h}$$

$$R = 38.89 \text{ moles/h}$$

Por otra parte, teniendo en cuenta que $V=L+D$, ha de cumplirse que

$$\frac{D}{V} = 1 - \left(\frac{L}{V}\right) = 1 - \left(\frac{3}{4}\right) = \frac{1}{4}$$

Las relaciones que nos permiten calcular el número de platos que ha de tener una columna para lograr una separación determinada son:

$$y_n = \frac{L}{V} x_{n-1} + \frac{D}{V} x_D \quad \text{ec.11 (LOE)}$$

$$y_m = \frac{L'}{V'} x_{m-1} - \frac{R}{V'} x_R \quad \text{ec.12 (LOA)}$$

Sustituyendo los valores en esta ecuación nos resulta:

$$y_n = \frac{3}{4} x_{n-1} + \frac{1}{4} x_D = 0.75x_{n-1} + 0.25(0.95) = 0.75x_{n-1} + 0.237$$

El caudal del líquido por debajo de la alimentación será la suma del caudal molar del líquido por encima de la alimentación y el caudal de alimentación, ya que ésta entra en forma líquida a la temperatura de ebullición, es decir,

$$L' = L + F \quad \text{Ec.13}$$

El caudal del líquido por encima de la alimentación, L, puede obtenerse en función de D a partir de las relaciones

$$\frac{L}{V} = \frac{3}{4} \quad y \quad v = L + D \quad \therefore \quad L = 61.11 \frac{1}{\frac{1}{3/4}-1} = 183.33 \text{ moles/h}$$

En consecuencia:

$$L' = 183.33 + 100 = 283.33 \frac{\text{moles}}{\text{h}}$$

El caudal del vapor por debajo de la entrada de la alimentación vendrá dado por

$$V' = L' - R \quad \text{ec.14}$$

$$V' = 283.33 - 38.89 = 244.44 \text{ moles/h}$$

Sustituyendo valores en la ecuación 12 se obtiene:

$$y_m = \frac{283.33}{244.44}x_{m-1} - \frac{38.89}{244.44} = 1.159x_{m-1} - 0.159$$

Con los datos de equilibrio determinamos la composición del líquido en cada plato en equilibrio con su vapor, y con las ecuaciones y_n y y_m calcularemos la composición de los vapores en cada plato en función de la composición del líquido que baja del plato inmediatamente superior. La composición del vapor procedente del piso 1 es la misma que la del destilado y la del líquido que vuelve como reflujo a la columna, es decir,

$$y_1 = x_D = 0.95$$

La composición del líquido del piso 1 será la de equilibrio con el vapor y_1 y se determina por interpolación a partir de los datos de equilibrio, resultando

$$x_1 = 0.7958605$$

El vapor que asciende del plato 2 tiene la composición dada por la ecuación 11. Es decir:

$$y_2 = 0.75(0.7958605) + 0.237 = 0.53453799$$

El líquido del plato 2 será el de equilibrio con este vapor; o sea

$$x_2 = 0.53453799$$

Esta concentración, x_2 , es menor que la de la alimentación ($x_F = 0.60$) luego la alimentación ha de entrar sobre el plato 2. La composición del vapor procedente del plato 3 se determina mediante la ec. 12 deducida de la sección inferior de la columna; por lo tanto:

$$x_1 = 0.7958605$$

$$y_1 = 0.95$$

$$x_2 = 0.53453799 < \text{que } x_F = 0.60$$

$$y_2 = 0.84689537$$

$$x_3 = 0.15750727$$

$$y_3 = 0.46052953$$

$$x_4 = 0.03579247 < x_w = 0.05$$

$$y_4 = 0.02355092$$

Esta concentración, x_4 , resulta ya inferior a la indicada para el residuo.

Se presentan a continuación las representaciones de los platos teóricos en el diagrama de McCabe-thiele.

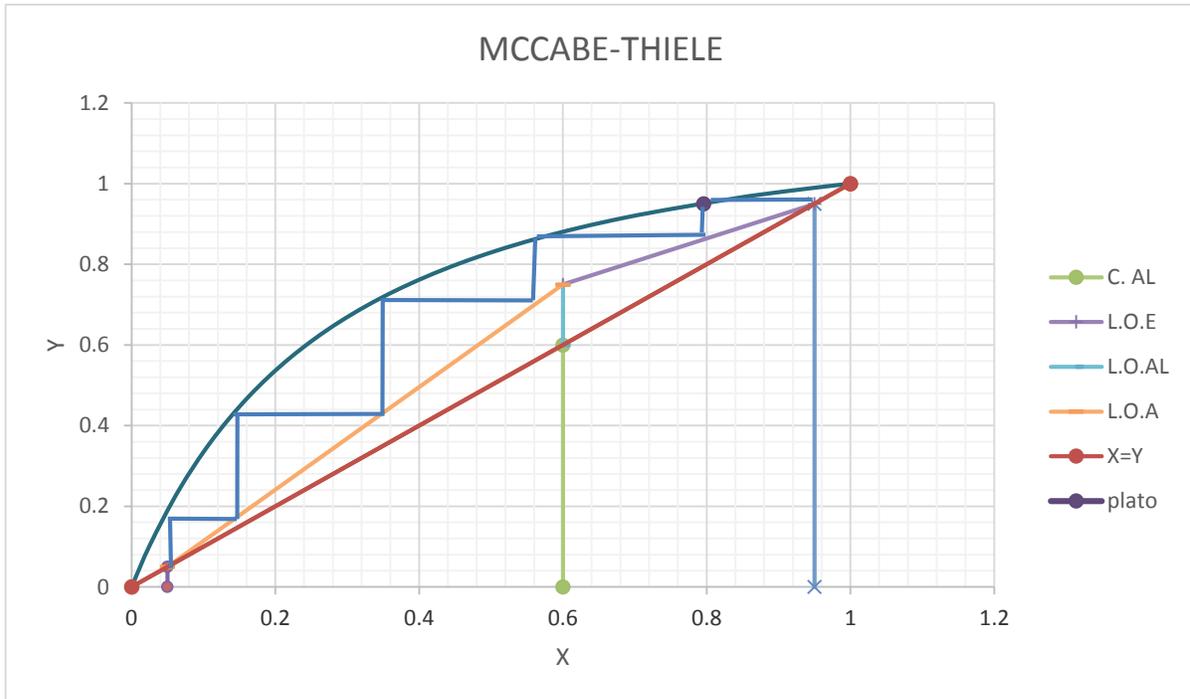


Fig.3-3

Como se observa en el diagrama, los platos teóricos son 5. Tomando en cuenta que el calderín es el último, la posición del plato de alimentación estará ubicado en el segundo plato.

B) solución para un sistema a temperatura fija a 200 ° k.

La base es la forma del sistema binario de la ecuación de Dalton

$$P = P_2^{sat} + (P_1^{sat} - P_2^{sat})x_1$$

Se calculan las presiones de saturación a 200 ° K, por las ecuaciones de Antoine

$$P_1^{sat} = 1689.410377 \text{ Kpa}$$

$$P_2^{sat} = 452.3884757 \text{ Kpa}$$

Una vez calculadas las presiones de saturación en función de la temperatura fijada, se calculan las presiones totales proponiendo las composiciones del líquido del propileno.

Ejemplo:

$$P = P_2^{sat} + (P_1^{sat} - P_2^{sat})x_1$$

Teniendo $x_1 = 0.1$:

$$P = 452.3884757 + (1689.410377 - 452.3884757)(0.1)$$

$$P = 576.090666 \text{ kpa}$$

x_1	P
0	452.388476
0.1	576.090666
0.2	699.792856
0.3	823.495046
0.4	947.197236
0.5	1070.89943
0.6	1194.60162
0.7	1318.30381
0.8	1442.006
0.9	1565.70819
1	1689.41038

Por lo tanto, el valor correspondiente de y_1 se encuentra mediante la ecuación

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P}$$

Los resultados de los cálculos 200° K para un número de valores de x_1 se tabulan como sigue:

x1	y1	P
0	0	452.388476
0.1	0.29325425	576.090666
0.2	0.48283156	699.792856
0.3	0.61545375	823.495046
0.4	0.71343552	947.197236
0.5	0.78878106	1070.89943
0.6	0.8485224	1194.60162
0.7	0.89705215	1318.30381
0.8	0.93725567	1442.006
0.9	0.97110646	1565.70819
1	1	1689.41038

Con los resultados de la tabla se construye el diagrama de Pxy (Fig.3-4) para propileno/etileno a 200 ° k obtenido por la ley de Raoult

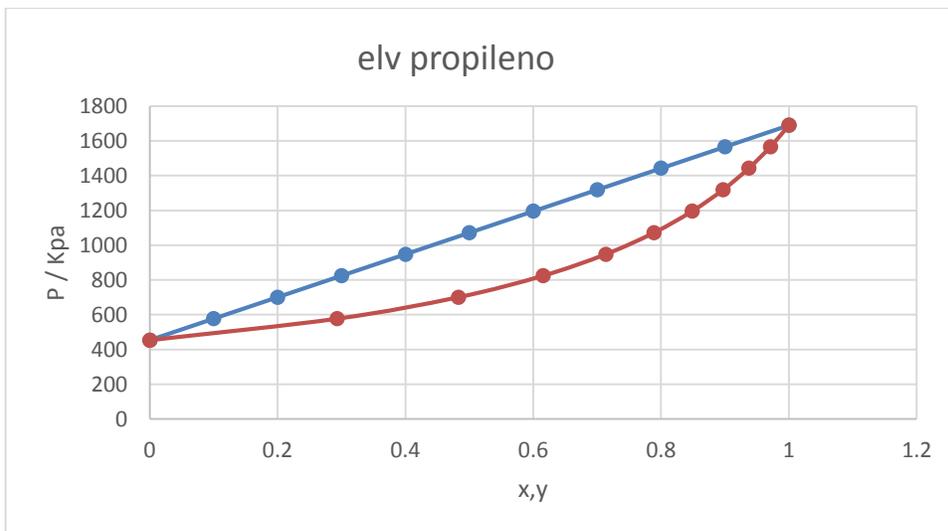


Fig. 3-4

Ahora bien, graficamos la curva de $y-x$, así como también las líneas de operación y graficamos los platos en el diagrama de McCabe-Thiele (Fig.3-5).

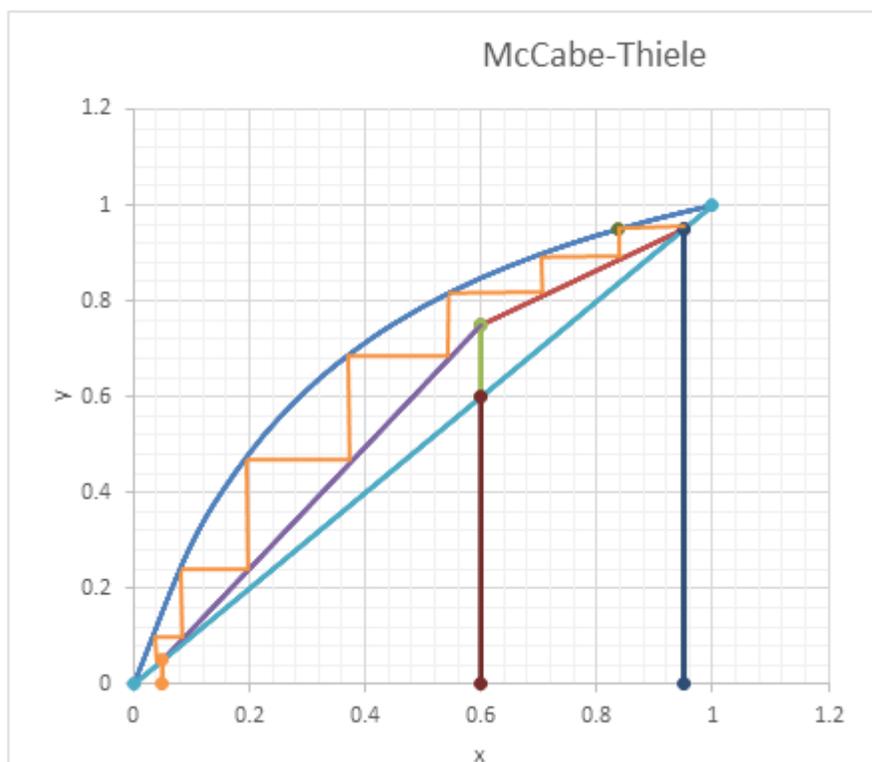


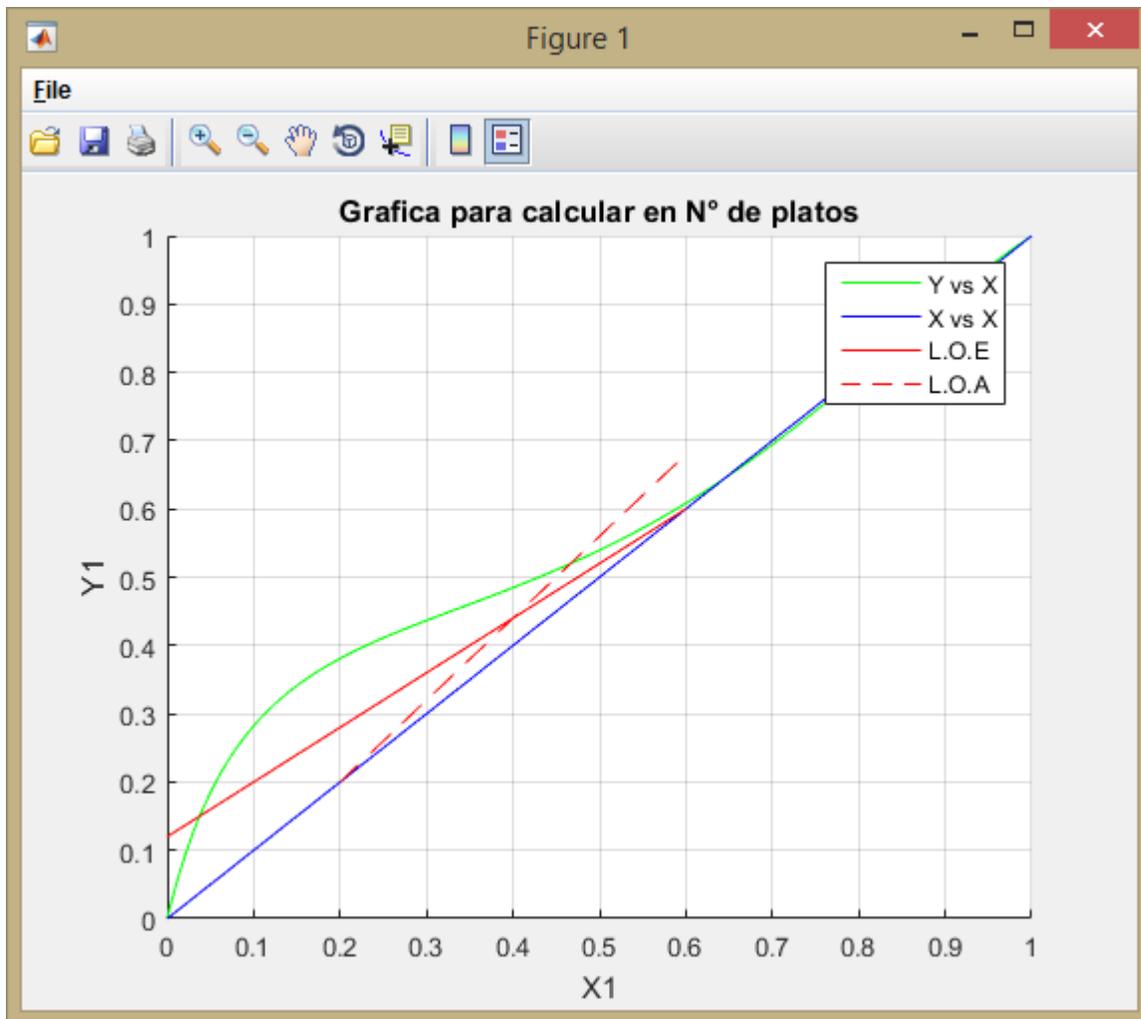
Fig. 3-5

Como se observa obtenemos 7 platos teóricos, en comparación con la destilación a presión constante donde el número de platos teóricos fue de 5. La posición de la alimentación en este caso sería en el plato número 5.

Ejemplo 3.10 Trazo de la figura para obtener el número de platos teóricos por el método de McCabe-Thiel con MATLAB

En el menuMORGAN.cmd de la carpeta MENUEXE, seleccione la opción 23, introduzca los datos y presione OK.

Le mostrará la siguiente figura con la cual se pueden obtener el número de platos teóricos.



3.2 Equilibrio líquido-líquido

Solubilidad de pares líquidos parcialmente miscibles

Competencia: Conocer las características de la solubilidad entre pares de líquidos parcialmente miscibles y sus aplicaciones

Quando se mezclan dos líquidos, A y B, parcialmente miscibles, se presenta uno de los siguientes tres casos:

1. Que A disuelve una cierta cantidad de B para formar una solución saturada de B en A.

2. Que B disuelve una cantidad limitada de A para formar una solución saturada de A en B.
3. Cuando las proporciones de A y B están fuera de estos límites de saturación se forman dos capas en equilibrio termodinámico, una constituida de una solución de A en B y otra de B en A.

Este tipo de equilibrio es importante en procesos industriales, como en la extracción con solventes y los criterios de equilibrio son los mismos que para el EVL.

Temperatura máxima característica de solución. Cuando una pequeña cantidad de anilina se agrega al agua a la temperatura ambiente y se agita la mezcla, se disuelve aquélla formando una sola fase. Sin embargo, cuando se adicionan cantidades mayores de anilina se producen dos capas de líquido. Una de ellas, la inferior, consiste de una pequeña cantidad de agua disuelta en la anilina, mientras que la superior está constituida de una pequeña cantidad de anilina disuelta en agua. Si agregamos de nuevo anilina al sistema, la capa rica en agua disminuye en tamaño y finalmente desaparece dejando sólo una fase líquida compuesta de agua en anilina. Si este experimento se hace a temperatura constante, se encuentra que las composiciones de las dos capas, aunque diferentes entre sí, permanecen constantes en tanto las dos fases se hallen presentes. La adición de pequeñas cantidades tanto de anilina o agua cambia simplemente los volúmenes relativos de las dos capas, no su composición. A medida que se eleva la temperatura, se encuentra que esta conducta persiste excepto que incrementa la solubilidad mutua de los dos líquidos. A 168° C, la composición de las dos capas se hace idéntica, y de aquí que los dos líquidos son completamente miscibles. En otras palabras, a 168° C., o por encima de esta temperatura, la anilina y el agua se disuelven entre sí en todas las proporciones dando, al mezclarse, una sola capa líquida. Esta variación de la solubilidad mutua del agua y anilina con la temperatura se ilustra en la figura 3.6. A 100° C. el punto A representa la composición de la capa rica en agua y el punto A₁ la composición de la capa rica en anilina en equilibrio con A. Entre estos puntos todas las mezclas dan capas de composiciones A y A₁, como las soluciones al 40 y 50 % en peso de anilina. Fuera de éstas, los dos líquidos son mutuamente solubles a 100°C; es decir, todas las composiciones entre el agua pura y A dan una solución de anilina en agua, y aquéllas comprendidas entre A₁ y anilina pura, dan una solución de agua en anilina. Como iguales argumentos son válidos a otras temperaturas, se deduce que el área en forma de cúpula representa el dominio de existencia de las dos fases líquidas, y el área externa el de una sola capa líquida. La temperatura que corresponde al punto B, es decir, aquélla en que la solubilidad es total, se denomina *temperatura crítica de solución* o bien, *temperatura de consoluto*.

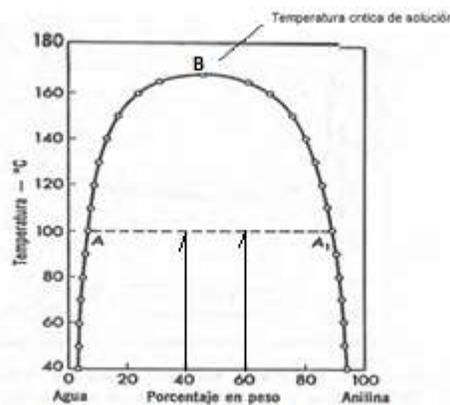


Fig. 3.12 Solubilidad mutua del agua y la anilina a diversas temperaturas

Temperatura mínima característica de solución. La figura 3.13 muestra el efecto de la temperatura en la solubilidad mutua de la trietilamina y el agua. Los dos líquidos son completamente miscibles a 18.5°C, o una temperatura menor. Así a 30°C, por ejemplo, una solución del 5.6 por ciento de trietilamina en agua está en equilibrio con una que contiene el 4% de agua en trietilamina. La temperatura en la cual los dos líquidos son completamente miscibles se denomina la mínima crítica de solución, puesto que la curva que confina el área de miscibilidad parcial exhibe un mínimo.

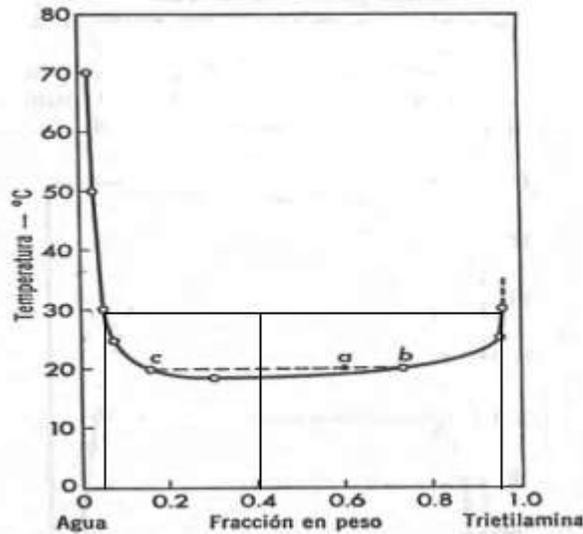


Fig. 3.13 Solubilidad de la trietilamina en agua a varias temperaturas.

Temperatura máxima o mínima característica de solución. El sistema nicotina-agua presenta dos temperaturas críticas de solución, una superior y otra inferior, como se ve en la figura 3.14. Dentro del área encerrada los líquidos son sólo parcialmente miscibles, mientras que fuera de ella lo son completamente. El punto C que es la temperatura máxima de solución se encuentra a 208°C, mientras que la mínima, punto C', está a 60.8°C. Las composiciones correspondientes a C y C' son iguales: 34 por ciento de nicotina. En el punto A que se encuentra entre 94° y 95°C, la solubilidad de la nicotina en agua es mínima como lo es la del agua en nicotina entre 129° y 130 °C, punto B. Se ha encontrado que al aplicar una presión externa al sistema las dos temperaturas críticas de que hemos hablado se aproximan entre sí, hasta que finalmente se alcanza una presión para la cual los dos líquidos se hacen miscibles completamente.

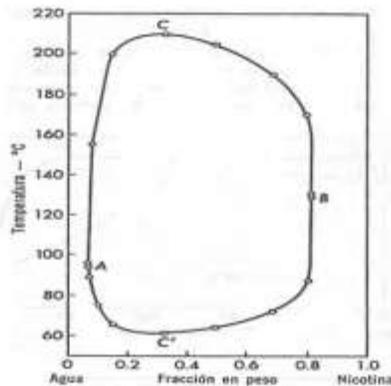


Fig.3.14 Solubilidad de la nicotina en agua a diversas temperaturas.

Tipo sin temperatura crítica de solución. Una variación final de estos tipos la presenta el sistema éter etílico-agua, que no posee una temperatura superior o inferior crítica de solución. Los dos líquidos son por esa razón parcialmente solubles entre sí a todas las temperaturas en las cuales existe la solución.

Siempre es posible deducir de los diagramas de solubilidad como los dados en las figuras 3.12, 3.13 Y 3.14 las proporciones en peso de las dos capas presentes en el equilibrio a diversas temperaturas. Consideremos específicamente un sistema compuesto de 60 g de trietilamina y 40 g de agua presente en equilibrio a 20°C. Como el porcentaje de amina en peso es de 60 por ciento, la composición global está representada en la figura 3-7 por el punto *a*. Pero el sistema está constituido de soluciones de composición *b* y *c*, y por lo tanto según el método usado con anterioridad

$$\frac{\text{Peso capa de amina}}{\text{Peso capa de agua}} = \frac{\text{distancia } ca}{\text{distancia } ab} = \frac{60-15.5}{73-60} = 3.29$$

Ejemplo 3.11 Una mezcla contiene un 30% de anilina en agua, (en peso). A partir de la figura 3.12 determinar gráficamente los pesos relativos de las dos capas que se forman y la porción de anilina contenida en cada capa a 40°C.

Gráficamente tenemos que:

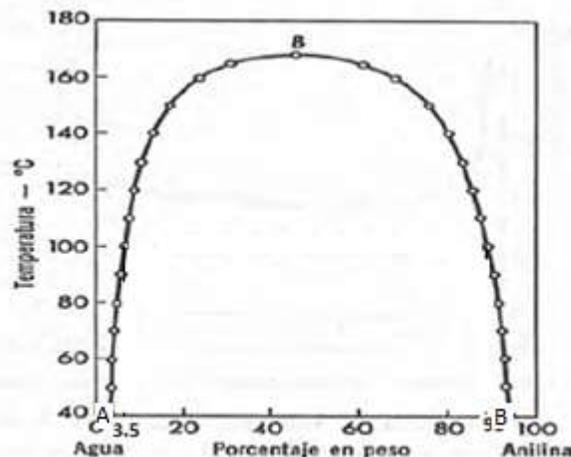


Fig. 3.15 Solubilidad mutua del agua y anilina a diversas temperaturas.

- **fase 1 (Punto A:fase rica en agua)**
 - 3.5% peso de anilina
 - 96.5% peso de agua
- **La fase 2 (Punto B:fase rica en anilina)**

95% peso de anilina

5% peso de agua

- **Proporción de anilina en agua**

$$\frac{\text{Peso de la capa de anilina}}{\text{Peso de la capa de agua}} = \frac{A}{B} = \frac{30 - 3.5}{95 - 30} = 0.40$$

Por una unidad de masa de la capa de agua hay 0.4 de la masa de anilina

Base de cálculo de 100 kg de solución

Composición de la solución: 30 kg de anilina y 70 kg de agua

*Ecuaciones Auxiliares:

1. $A+B=100$
2. $\frac{A}{B} = 0.4$

*Resolviendo las ecuaciones simultáneas:

$$0.4B+B=100$$

$$B=100/1.4$$

*B= 71.4285 Kg → Peso de la capa rica en agua

Composición de la capa rica en agua:
71.4285 Kg (0.035)= 2.5 kg de anilina
71.4285 Kg (0.965)= 68.9285 kg de agua

*A=28.5714 → Peso de la capa rica en anilina

Composición de la capa rica en anilina:
28.5714 Kg (0.95)= 27.1428 kg de anilina
28.5714 Kg (0.05)= 1.4286 kg de agua

Balance de agua: $68.9285+1.4286=70.35$ Kg

Balance de anilina: $2.5+27.1428=29.6428$ Kg

Ejemplo 3.12

Un sistema líquido totalmente inmiscible de agua y de un líquido orgánico hierve a 90°C, cuando el barómetro señala una presión de 734 mm de Hg. El producto destilado contiene

73% en peso de líquido orgánico. ¿Cuál es el peso molecular y la presión de vapor a 90°C del líquido orgánico?

$$P = P_A^0 + P_B^0$$

Donde:

P= presión de vapor total

P_A^0 y P_B^0 = presiones de vapor de los líquidos puros A y B

Cualquier mezcla de dos líquidos inmiscibles hervirá a una temperatura menor que la de cualquiera de los dos líquidos

Si designamos por N_A y N_B a las fracciones molares de los dos constituyentes en el vapor entonces $P_A^0 = N_A P$ y $P_B^0 = N_B P$ y de aquí:

$$\frac{P_A^0}{P_B^0} = \frac{N_A P}{N_B P} = \frac{N_A}{N_B}$$

Pero:

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{y} \quad N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

Donde n_A y n_B son el número de moles de A y B en cualquier volumen dado de vapor. En consecuencia:

$$\frac{P_A^0}{P_B^0} = \frac{n_A}{n_B}$$

Y como la relación de las presiones parciales a T es constante, n_A/n_B debe ser constante también, es decir la composición del vapor es siempre constante en tanto que ambos líquidos están presentes.

Además como $n_A = W_A/M_A$ y $n_B = W_B/M_B$, donde W_A y W_B son los pesos en un volumen dado y M_A y M_B son los pesos moleculares de A y B.

$$\frac{P_A^0}{P_B^0} = \frac{n_A}{n_B} = \frac{W_A}{W_B} \cdot \frac{M_B}{M_A}$$

$$\frac{W_A}{W_B} = \frac{M_A P_A^0}{M_B P_B^0}$$

T= 90°C

P= 734 mm de Hg

El producto destilado contiene 73% en peso de líquido orgánico. ¿Cuál es el peso molecular y la presión de vapor a 90°C del líquido orgánico

$$\log P^0_{\text{Agua}} = a - \frac{b}{c + T}$$

Para el agua

$$a = 7.96681, \quad b = 1668.210, \quad c = 228.000$$

$$P^0_{\text{Agua}} = 525.8557 \text{ mm de Hg}$$

$$P = P^0_{\text{Agua}} + P^0_{\text{lo}}$$

$$734 - 525.8557 = P^0_{\text{lo}}$$

$$P^0_{\text{lo}} = 208.1442 \text{ mm de Hg}$$

$$\frac{W_A}{W_B} = \frac{M_A P^0_A}{M_B P^0_B}$$

$$\left(\frac{W_{\text{lo}}}{W_{\text{Agua}}} \right) \left(\frac{P^0_{\text{Agua}}}{P^0_{\text{lo}}} \right) M_{\text{Agua}} = M_{\text{lo}} = \text{peso molecular del líquido orgánico}$$

$$(2.7) \left(\frac{525.8557}{208.1442} \right) 18.02 \text{ g/mol} = M_{\text{lo}}$$

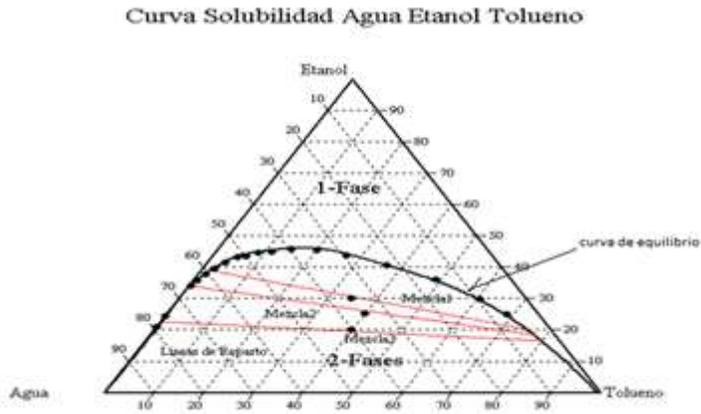
$$(2.7) \left(\frac{525.8557}{208.1442} \right) 18.02 \text{ g/mol} = M_{\text{lo}}$$

$$M_{\text{lo}} = 122.9195 \text{ g/mol}$$

Equilibrio líquido-líquido (Diagramas triangulares de Gibbs y rectangulares, líneas de unión y curva de inmiscibilidad).

Competencia: Construir y utilizar diagramas triangulares para obtener la concentración y las masas de las fases en equilibrio de un sistema en particular.

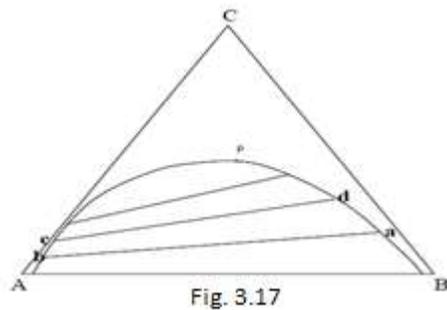
El equilibrio líquido-líquido es particularmente útil en los procesos de extracción, donde un solvente C es agregado para separar una mezcla binaria de A y B. Si el solvente y los componentes de la mezcla son todos parcialmente miscibles, los cálculos se basan en un diagrama triangular como se muestra en la figura 3.16:



El área debajo de la curva de equilibrio representa el equilibrio de dos fases y la parte superior a la curva son puntos de una sola fase.

Las líneas rectas (rojas) que unen los puntos de equilibrio en la curva de equilibrio se denominan *líneas de reparto*. Los sistemas que presentan estas formas de diagramas se denominan sistemas tipo I.

El sistema de tres componentes (A, B, C) del tipo I consiste de dos componentes (A y B), prácticamente inmiscibles (agua y tolueno), mientras que el otro componente, C (etanol), es miscible en todas proporciones con A y con B. Si representamos los datos de equilibrio líquido-líquido a temperatura constante, para un sistema de este tipo, en un diagrama triangular, obtenemos una gráfica similar a la que se representa en la figura 3-17:



Una mezcla de A y B estará formada por dos fases, una esencialmente de A puro y la otra esencialmente de B puro. Las cantidades relativas de las dos fases dependen de las cantidades de A y B iniciales. Si se añade a esta mezcla una pequeña cantidad de C, éste se distribuye entre las dos fases, además se encuentra que se ha disuelto algo de A en la fase rica en B y algo de B en la fase rica en A. Las composiciones de las dos fases resultantes en equilibrio, establecidas por procedimientos analíticos adecuados, se hallan en puntos semejantes a los señalados como **a** y **b** de la figura 3-17. La línea que une estos dos puntos se llama línea de reparto. Esta línea no es necesariamente paralela a la base.

Si se añade más C, las dos fases líquidas cambian de composición (puntos **c** y **d**). La línea que une estos dos puntos es otra recta de reparto (no es paralela a la anterior). A medida que se añade C,

las composiciones de las dos fases líquidas se hacen más semejantes. Sin embargo, la característica más significativa del proceso es que la cantidad de una de las fases se hace cada vez mayor, y la otra cada vez menor, hasta que una de ellas desaparece. Las composiciones, en porcentajes, se hallan sobre una curva, llamada "curva de solubilidad o binodal", como se muestra en la figuras 3-16 y 3-17. Una mezcla cualquiera dentro del área bajo la curva se va a separar en dos fases líquidas, y cualquier mezcla del área exterior formará una sola fase líquida. La posición de la curva cambia con la temperatura. A medida que el porcentaje de C se hace mayor, las composiciones de las dos fases se aproximan y las líneas de reparto se hacen más pequeñas. Las composiciones de las dos fases se hacen iguales en un punto denominado punto crítico. En las figuras 3-16 y 3-17 se han trazado algunas líneas de reparto para el sistema ABC. La inclinación de las líneas de unión se debe a que el componente A es más soluble en la capa rica en C que en la capa rica en B. En el punto P las disoluciones conjugadas tienen la misma composición; este punto se denomina **punto de pliegue**. Cualquier punto fuera de la curva representa una capa líquida única.

Si dos sustancias A y B al mezclarse se separan en dos fases líquidas, una rica en A y la otra en B, se dice que son parcialmente miscibles. Si cada una de las fases contuviera una cantidad despreciable de la otra se les denominaría inmiscibles. Si a tal mezcla de dos fases de A y B se le agregara una tercera sustancia C, ésta se distribuiría según su solubilidad relativa en cada fase. Por ejemplo, la acetona es soluble tanto en agua como en cloroformo, dos líquidos casi inmiscibles entre sí, pero mucho más en cloroformo. Si se pone en contacto una mezcla de acetona y agua con cloroformo, una porción sustancial de la acetona se mezclará con la fase rica en cloroformo. Puede entonces efectuarse una separación sencilla de la acetona y el agua permitiendo que la mezcla decante y separando las dos fases. Este procedimiento se denomina **Extracción Líquida**. El **coeficiente de distribución** de C es la relación entre la fracción másica de C en A y la fracción másica de C en B. El Manual del Ingeniero Químico incluye varios sistemas líquidos ternarios.

Ejemplo 3.13

Se mezclan 200 cm³ de una mezcla acetona-agua, que contiene 15 % en peso de acetona, con 400 cm³ de cloroformo a 25° C, y luego se permite decantar a las dos fases. ¿Qué fracción de acetona se transfiere del agua al cloroformo?

Datos:

Sustancia	Densidad
Acetona (A)	0.792 g/cm ³
Cloroformo (C)	1.489 g/cm ³
Agua (W)	1.000 g/cm ³

Densidad de una solución binaria:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{x_A}{\rho_A} + \frac{x_W}{\rho_W} \quad (1)$$

Supóngase que el agua y el cloroformo son inmiscibles. El coeficiente de distribución del sistema acetona-cloroformo-agua (A-C-W): es:

$$K = \frac{(x)_{fase C}}{(x)_{fase W}} = 1.72 \quad (2)$$

Resolución: Con la ecuación (1) se calcula la densidad de la solución acetona-agua y con ésta la masa en los 200 cm³ de la solución alimentada. Con las ecuaciones de balance y la ecuación (2) se calculan las otras variables.

Respuesta: Porcentaje de acetona transferido = 86.1 %

Actividad 3.5 El coeficiente de extracción del sistema agua-ácido acético-acetato de vinilo es:

$$\frac{(x)_V}{(x)_W} = 0.294$$

Donde x es la fracción masa de ácido acético.

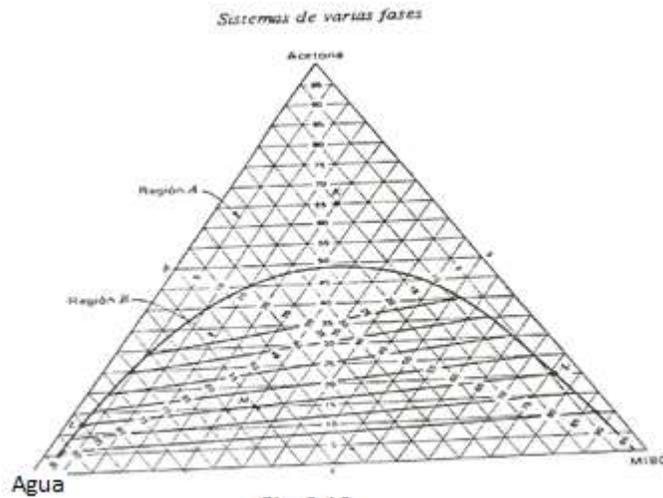
¿Dónde es más soluble el ácido acético, en el agua o en el acetato de vinilo?

Representación triangular: Si en el sistema ternario los tres componentes son parcialmente miscibles, entonces podría representarse mediante un diagrama triangular como el de la figura de abajo para el sistema Agua-MIBC-Acetona a 25 °C. Donde cada vértice representa un componente puro y cada lado del triángulo representa posibles soluciones binarias. Por ejemplo, el lado b representa soluciones libres de MIBC (metilisobutilcetona) formadas de agua y acetona. Toda mezcla que caiga dentro de la región A, tal como el punto K, es un líquido de una sola fase, mientras que cualquier mezcla que caiga dentro de la región B se separará en dos fases. Las líneas que pueden observarse en la región B que unen las composiciones de fases en equilibrio entre sí, se denominan líneas de unión.

Por ejemplo, una mezcla con composición global representada por el punto M (55 % de agua, 15 % de acetona y 30 % de MIBC) (ver Fig. 3.18) se separará en dos fases cuyas composiciones vienen dadas por los puntos L(85.3% de agua, 11.9 % de acetona y 2.8 % de MIBC) y N (3.7% de agua, 20.0% de acetona y 76.3 % de MIBC).

La regla de la palanca también puede aplicarse a sistemas líquido-líquido:

$$\frac{MASA_L}{MASA_N} = \frac{\overline{MN}}{\overline{LM}}$$



0

Actividad 3.6

Se alimenta a un mezclador 1000 Kg de una solución a 30 % en peso de acetona en agua y una segunda corriente de Metil-isobutil-cetona. La mezcla luego se pasa a un decantador donde se forman dos fases, las cuales se eliminan por separado a 25 °C. ¿Qué cantidad de MIBC debe alimentarse al proceso para reducir la concentración de acetona en la fase rica en agua a 5 %, suponiendo que los fluidos permanecen en el decantador lo suficiente como para lograrse el equilibrio? Respuesta: 400 Kg de MIBC.

Ejemplo 3.14 Construcción del diagrama triangular para el sistema Agua/etanol/tolueno

El diagrama triangular se obtiene a partir de los siguientes datos experimentales:

Composiciones de las mezclas ricas en Agua:

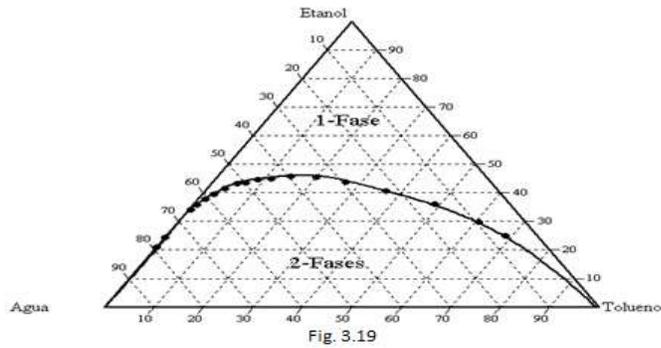
Composición de las mezclas ricas en tolueno:

Mezcla	Moles de agua	Moles de Tolueno	Moles de etanol	Total moles	x_{agua}	$x_{tolueno}$	x_{etanol}
1	0.0171	0.1849	0.0664	0.2685	0.0639	0.6886	0.2475
2	0.0286	0.1849	0.0903	0.30#8	0.0941	0.6087	0.2973
3	0.0572	0.1849	0.1363	0.3783	0.1511	0.4887	0.360#
4	0.1143	0.1849	0.2044	0.5036	0.2270	0.3671	0.4059
5	0.2001	0.1849	0.2982	0.6831	0.2929	0.2707	0.4365
6	0.314\$	0.1849	0.4157	0.9150	0.3436	0.2021	0.4543
7	0.\$858	0.1849	0.5639	1.2347	0.925	0.1497	0.4568
8	0.7145	0.1849	0.7343	1.6337	0.4373	0.1132	0.4495
9	1.0003	0.1849	0.9013	2.0864	0.4'94	0.0886	0.4320

Mezcla No	Moles Agua	Moles Tolueno	Moles Etanol	Moles totales	X agua	X Tolueno	X Etanol
1	1.1432	0.0028	0.2999	1.4458	0.7907	0.0019	0.2074
2	1.1432	0.0046	0.3680	1.5158	0.7542	0.0030	0.2428
3	1.1432	0.0092	0.5912	1.7436	0.6556	0.0053	0.3391
4	1.1432	0.0185	0.6440	1.8057	0.6331	0.0102	0.3567
5	1.1432	0.0324	0.7122	1.8877	0.6056	0.0171	0.3773
6	1.1432	0.0508	0.7718	1.9658	0.5815	0.0259	0.3926
7	1.1432	0.0786	0.8621	2.0838	0.5486	0.0377	0.\$137
8	1.143"	0.1156	0.9592	2.2179	0.5154	0.0521	0.4325
9	1.1432	0.1618	1.002	2.3101	0.4948	0.0700	0.4351

Graficando en coordenadas Triangulares las composiciones de las mezclas ricas en agua y de las ricas en Tolueno, para obtener la curva de solubilidad del Sistema Ternario Agua – Etanol – Tolueno a 27 °C, ver Fig. 3.19

Curva Solubilidad Agua Etanol Tolueno



Observaciones:

Se ha obtenido una sola curva de solubilidad para el sistema.

La parte bajo la curva de solubilidad representa mezclas de dos fases. La curva de solubilidad tiende a ser más pronunciada al lado izquierdo, es decir al lado que representa la mezcla Etanol – Agua.

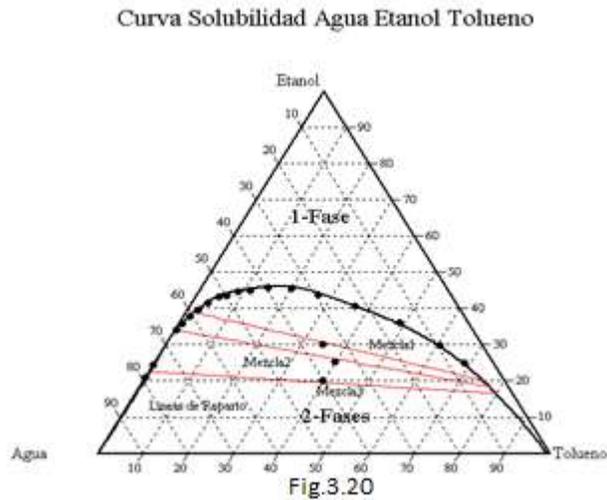
Trazo de las rectas de reparto:

Para el trazo de las líneas de reparto se utilizan los datos de tres mezclas en equilibrio.

Composición Molar de Etanol presente en **las fases de las Mezclas:**

Mezcla #	Composición Molar De la mezcla	Composición Molar de Etanol	
		Fase Rica en Tolueno	Fase Rica en Agua
1	35% Tolueno		
	35% Agua		
	30% Etanol	20.19 %	39.22 %
2	40% Tolueno		
	35% Agua		
	25% Etanol	19.6 %	35.32 %
3	40% Tolueno		
	40% Agua		
	20% Etanol	17.17 %	21.51 %

Trazando en la gráfica anterior, las mezclas 1, 2 y 3 y uniendo la intersección de la composición molar de sus respectivos extractos y refinados con la curva de solubilidad para obtener las líneas de reparto, ver Fig. 3.20.



Analizando la figura 3.20

De la fig.3.20 observamos que el sistema está constituido por dos líquidos prácticamente insolubles entre sí como son el Tolueno y el Agua. Esto se comprueba al observar la intersección de la curva de solubilidad con el lado que representa la mezcla Agua - Tolueno que es prácticamente en los vértices, es decir en los componentes puros.

De acuerdo a la literatura la solubilidad del Tolueno en agua es de 0.53 g / litro, lo que representa una fracción mol de Tolueno **0.00010063** lo que es casi nula.

Se observa también como estos dos componentes son altamente solubles en Etanol.

Se observa que aunque el Etanol es altamente soluble en Tolueno, el Etanol es mayormente soluble en agua, de hecho se puede afirmar que el Etanol es Infinitamente soluble en agua, de acuerdo a la bibliografía, en la gráfica esto se manifiesta con la tendencia de la curva a pronunciarse más hacia el lado que representa la mezcla Etanol - Agua que hacia el lado que representa la mezcla Etanol – Tolueno.

Se observa también que las líneas de reparto tienen una pendiente negativa, lo que comprueba una vez más que el Etanol es más soluble en agua, por lo que el extracto tiene una mayor composición de Etanol que el refinado.

Competencia: Analizar y proponer procedimientos para calcular las variables solicitadas en problemas que involucren el manejo de diagramas triangulares.

Ejemplo 3.15

Para el sistema agua-etanol-tolueno a 27 C dada en la fig. 3.20, determine (a) la cantidad y composición en % masa de las dos fase líquidas formadas de 46 % agua, 34 % etanol y 20 % tolueno, (b) la concentración máxima posible de etanol obtenible en el extracto libre de solvente, (c) la composición de equilibrio de las dos fases formadas al poner en contacto un refinado que contiene 29 kg de agua, 20 kg de etanol y 1 kg de tolueno con un extracto que contiene 7 kg de agua, 18 kg de etanol y 25 kg de tolueno.

Solución:

- (a) Determinar la cantidad y composición en % masa de las dos fase líquidas formadas

Encuentre sobre el diagrama triangular el punto correspondiente a la composición total del sistema (punto Q) y extiéndalo sobre una recta de reparto.

Lea las composiciones del refinado y del extracto sobre la curva de equilibrio.

EXTRACTO: 58 % agua, 40 % etanol y 2 % tolueno

REFINADO: 4 % agua, 20 % etanol y 76 % tolueno

Aplique la regla de la palanca para obtener las cantidades relativas de refinado y concentrado.

- (b) Determinación de la concentración máxima posible de etanol obtenible en el extracto libre de solvente de la concentración máxima posible de etanol obtenible en el extracto libre de solvente la concentración máxima posible de etanol obtenible en el extracto libre de solvente.

Trace una tangente desde el 100 % de tolueno de la curva de equilibrio y extiéndala hasta la línea binaria de etanol agua, ver Fig. 3.21.

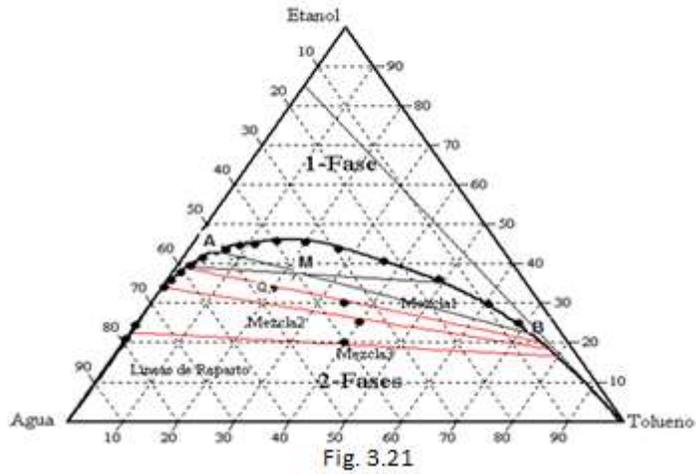
Esto da la máxima concentración posible de etanol en el extracto libre de solvente: 85 % de etanol y 15 % de agua

- (c) Localice los puntos correspondientes al refinado y concentrado sobre la curva de equilibrio. Trace la línea que une a estos dos puntos, calcule la composición global del sistema y localícelo sobre la recta anterior (punto M). Lea las composiciones del refinado y concentrado resultantes (puntos A y B) en los extremos de la línea de reparto que pasa por M.

EXTRACTO 50 % agua, 44 % etanol y 6 % tolueno

REFINADO: 5 % agua, 24 % etanol y 71 % tolueno

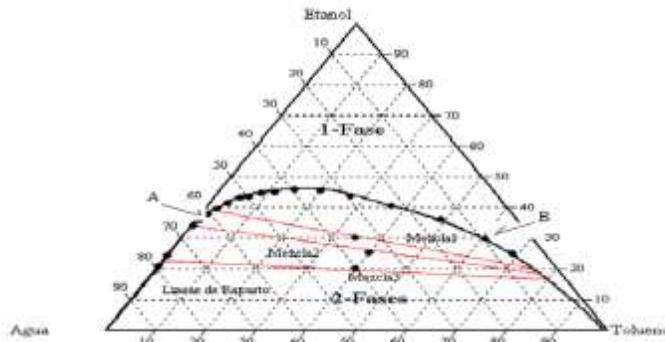
Curva Solubilidad Agua Etanol Tolueno



Actividad 3.7

Determinar a partir de la Fig.3.20 si al mezclar 50 g de refinado, punto A, con 30 g de concentrado, punto B, se forma un sistema de dos fases o una sola fase. En caso de formarse dos fases determinar la concentración de las dos fases en equilibrio.

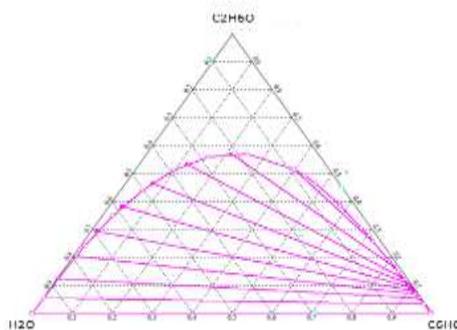
Curva Solubilidad Agua Etanol Tolueno



Actividad 3.8 Se dan los siguientes datos para el sistema agua-alcohol-benceno a 25°C. Las dos primeras columnas dan los porcentajes en peso del alcohol y benceno en una capa, mientras que la tercera columna da el porcentaje en peso de agua en la capa conjugada de esta

Capa 1		Capa 2
% C ₆ H ₆	% C ₂ H ₅ OH	% H ₂ O
1.3	38.7	
9.2	50.8	
20	52.3	3.2
30	49.5	5
40	44.8	6.5
60	33.9	13.5
80	17.7	34
95	4.8	65.5

Construir el diagrama de fases del sistema y trazar las líneas de unión.



Para construir la curva binodal se utilizan los datos de la capa 1 y se marcan los puntos en el diagrama triangular, enseguida se construye la curva que mejor se ajuste a estos datos. Luego se marcan los puntos sobre la curva binodal de la capa 2 y a continuación se trazan las rectas de reparto que unen a las capas correspondientes.

Ejemplo 3.16 Una solución acuosa contiene 46% en peso de alcohol etílico. Usando el diagrama del problema precedente, hallar cuanto alcohol podría extraerse en 25g de aquella solución con 100 g de C₆H₆.

Solución	Compuesto	Masa Total de la solución	Fracción masa	Masa componente	Moles Comp.	Fracción Mol	Moles Totales
A	Etanol	25 gr	0.46	11.5 gr	0.25	0.25	1
	Agua		0.54	13.5 gr	0.75	0.75	
B	Benceno	100 gr	1.00	100 gr	1.28	1	1.28

Balance De Materia:



Balance Global: $A + B = M$

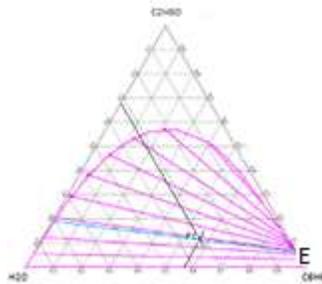
Por lo tanto: $M = 2.28 \text{ moles}$

Fracción moles de la Mezcla M:

$$\text{Etanol} = \frac{0.25}{2.28} \times 100 = 10.96\%$$

$$\text{Agua} = \frac{0.75}{2.28} \times 100 = 32.89\%$$

$$\text{Benceno} = \frac{1.28}{2.28} \times 100 = 56.15\%$$



Aproximadamente la línea de reparto es la línea de color azul, y E es el punto que indica la extracción y la composición en ese punto. Aproximadamente la composición es:

Solución	Compuesto	Frac. Mol	Frac. Masa	Masa Total
E	Etanol	0.06	0.04	125 gr
	Agua	0.01	0.001	
	Benceno	0.93	0.95	

$$\text{Extracción de Etanol} = 0.04 \times 125 \text{ gr} = 5.0 \text{ gr}$$

Explicación:

Los 25g de solución se mezclan con 100g de benceno; haciendo un balance de materia se tiene que la masa de la solución es de 125g, y al final este resultado se multiplica por la masa del extracto correspondiente, que en este caso es el etanol.

La línea de reparto nos indica las dos fases, del lado izquierdo cuando están en una sola fase y lado derecho son bifásica; nos interesa esta última porque nos indicará el porcentaje de extracción de etanol en combinación de benceno y agua, para eso hay que ubicar al principio la composición de la mezcla M, que se hace con un balance de materia; luego encontrar la línea de reparto que nos lleve al punto del extracto y es donde encontramos la composición final que nos interesa.

3.3 Equilibrio líquido-gas: Solubilidad de gases

Los gases están constituidos por moléculas con alta energía, con ansias de libertad. Los líquidos y sólidos están constituidos por moléculas de menor energía, con más acostumbamiento al orden. Cuando se calienta un líquido o un sólido que tiene gases disueltos, de manera general se incrementa la energía de todo el sistema, las moléculas de líquido se mueven más rápido y las moléculas de sólido vibran en su lugar. Entonces si hay un gas disuelto u oculto en ese líquido o sólido, tiende a escaparse. Por eso la ley de Henry postula que la solubilidad de los gases disminuye al aumentar la temperatura de la solución.

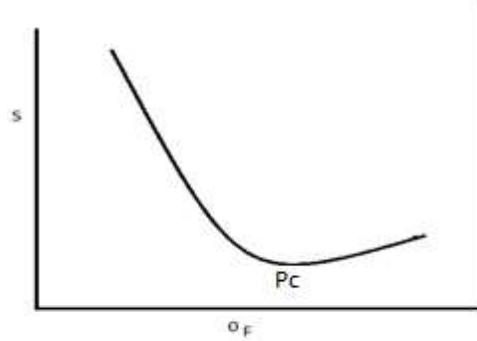
¿Es esto siempre cierto?

No, seguramente hay excepciones, porque al calentar una solución es posible que haya cambios químicos en los solutos y solventes que puedan afectar al gas.

Veamos el siguiente ejemplo útil:

Al disolver yeso en agua, hay una determinada cantidad de aire disuelto en el agua y en el yeso. Al ir calentando, el aire tiende a escaparse, pero al mismo tiempo el yeso tiende a deshidratarse, entonces se liberan más moléculas de agua que buscan atrapar microburbujas de gas. En las ciencias humanas no hay leyes absolutas, hay que tratar de pensar en las excepciones como manera de aprender algo distinto.

La mayoría de los gases son ligeramente solubles en líquidos, sus solubilidades decrecen conforme aumenta la temperatura excepto cerca del punto crítico donde aumenta la solubilidad como se ilustra en la siguiente figura:



Solubilidad del metano en n-heptano cuando la fugacidad del metano en fase vapor es 0.01 atm

Fig.22

Ley de Henry

Henry descubrió en 1803 que:

- La cantidad de gas disuelta en un líquido a temperatura constante es proporcional a la presión parcial del gas sobre el líquido.

Esta ley se resume en la siguiente ecuación:

$$p_i = H_R x_i \quad 3.30$$

Donde:

- p_i : presión parcial del gas
- x_i : concentración del gas (fracción molar)
- H_R : constante de Henry

La Ley de Henry nos da la presión de vapor de un soluto en una disolución diluida ideal. Para el disolvente sigue aplicándose la Ley de Raoult. $P_A = x_A P_A^o$

Sea una disolución diluida ideal que contiene un disolvente A y solutos (1,2...i). Vamos a calcular la presión que ejerce el soluto i en la fase gas.

Una vez alcanzado el equilibrio:

$$\mu_{i,l}(T, P) = \mu_{i,v}(T, P) \quad (3.31)$$

Sustituyendo los potenciales químicos por sus valores

$$\mu_{0i,l}(T, P) + RT \ln x_i = \mu_{0i,v}(T) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^o} \right) \quad (3.32)$$

Agrupando términos y aplicando propiedades de logaritmos neperianos

$$\frac{\mu_{0i,l}(T, P) - \mu_{0i,v}(T)}{RT} = \ln \left(\frac{P_i}{x_i P^o} \right) \quad (3.33)$$

Despejando

$$P^o e^{\frac{\mu_{0i,l}(T,P) - \mu_{0i,v}(T)}{RT}} = \frac{P_i}{x_i} \quad (3.34)$$

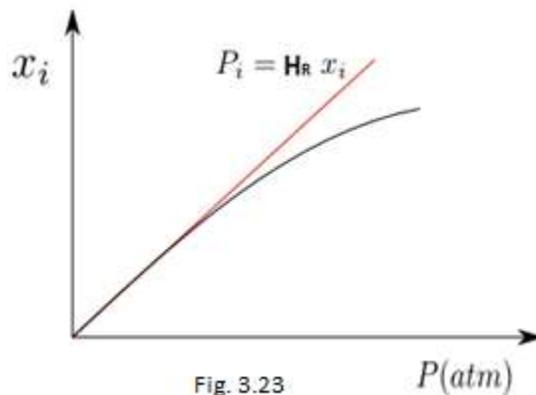
Designemos $e^{\frac{\mu_{0i,l}(T,P) - \mu_{0i,v}(T)}{RT}} = H_R$

Entonces $P_i = x_i H_R \quad (3.30)$

Donde H_R es la constante de Henry.

Solubilidad de gases en líquidos

Para los gases poco solubles en líquidos, la disolución se aproxima a ideal, cumpliendo la Ley de Henry para el soluto. Como puede observarse en la gráfica de abajo, cuando la presión es elevada se produce una desviación respecto a Henry, debido a que la disolución deja de comportarse como diluida ideal.



El procedimiento más útil para calcular fugacidades de componentes de mezclas líquidas consiste en definir una disolución líquida ideal y utilizar el coeficiente de actividad para proporcionar una medida cuantitativa de las desviaciones de la idealidad.

Se define una disolución líquida ideal como aquella en que, a P y T constantes, la fugacidad de un componente es proporcional a alguna medida de la concentración:

$$f_i^L = \kappa_i x_i \quad (3.35)$$

Donde κ_i es una constante de proporcionalidad dependiente de P y T e independiente de x_i . Si la ecuación (3.35) se cumple para todo el intervalo de composición, se dice que la **disolución es ideal según la Ley de Raoult**, y la constante de proporcionalidad es la fugacidad del componente puro a la T de la disolución (si el vapor se comporta como gas ideal dicha constante de proporcionalidad sería la presión de vapor). Cuando la ecuación (3.35) se cumple sólo en un pequeño intervalo de composición, cuando x_i tiende a cero, se tiene una disolución ideal aunque con un valor de la constante de proporcionalidad diferente de la fugacidad del componente puro: se trata de una

disolución diluida ideal, y su comportamiento queda representado por la Ley de Henry. La ley de Henry relaciona la presión parcial del soluto (gas) en la fase vapor con la fracción molar del soluto (solubilidad del soluto) en la solución por medio de la ecuación

$$P_B = H_R x_B \quad \text{O bien} \quad x_B = \frac{1}{H_R} P_B$$

La ecuación anterior expresa que la solubilidad del gas es proporcional a la presión del mismo en la fase vapor en equilibrio con el líquido. Esta ley es muy satisfactoria a concentraciones bajas y a presiones no muy altas.

La tabla siguiente contiene la constante de Henry para algunos gases disueltos en agua 298 K:

GAS	H _R /Torr
H ₂	5.54 x 10 ⁷
N ₂	6.80 x 10 ⁷
O ₂	3.27 x 10 ⁷
CO ₂	1.24 x 10 ⁶
H ₂ S	4.27 X 10 ⁵

La siguiente tabla muestra la constante de Henry de gases disueltos en agua y en benceno a 25 C.

GAS	H ₂	N ₂	O ₂	CO	Ar	CH ₄	C ₂ H ₆
H _{i,H2O} /Kbar	71.7	86.4	44.1	58.8	40.3	40.4	30.3
H _{i,C6H6} /Kbar	3.93	2.27	1.24	1.52	1.15	0.49	0.068

De acuerdo con la ecuación de la ley de Henry, la solubilidad de un gas será menor en cuanto mayor sea su constante y es por eso que la mayoría de los gases son más solubles en benceno que en agua.

Ejemplo 3.17

Si la presión del CO₂ en equilibrio con el agua fuera de 3.3 x 10⁻⁴ atm a 25 C, ¿Cuál sería la solubilidad del CO₂ en el agua?

Solución:

La fracción molar del CO₂ está dada por la ecuación

$$x_B = \frac{1}{H_R} P_B$$

Donde B es el Bióxido de carbono.

Tomando como base 1000 gr de agua podemos calcular la fracción molar aproximada de la siguiente manera:

$$x_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{CO_2} + n_{H_2O}} \approx \frac{n_{CO_2}}{n_{H_2O}}$$

Esto es porque la solución debe ser diluida para que sea válida la ley de Henry.

Tomando el valor de la constante de Henry de las tablas: $H_{CO_2} = 1.24 \times 10^6 \text{ torr}$

$$\begin{aligned} n_{CO_2} &= (3.3 \times 10^{-4} \times 780) \text{ torr} \times \frac{1000 \text{ gr}}{18 \text{ gr mol}^{-1}} \times \frac{1}{1.24 \times 10^6 \text{ torr}} \\ &= 1.12 \times 10^{-5} \text{ mol} \end{aligned}$$

Por tanto la solubilidad del CO2 es de $1.12 \times 10^{-5} \text{ mol/Kg}$ de agua.

Si la presión del gas es muy grande, debe considerarse el efecto de la presión sobre la constante de la ley de Henry. En tal caso, la ley de Henry toma la forma más general:

$$\ln \left(\frac{f}{x} \right)_2 = \ln \left(\frac{\phi y P}{x} \right)_2 = \ln H_{2,1}^{(P_{vp1})} + \frac{\bar{V}_2^\infty (P - P_{vp1})}{RT}$$

Donde ϕ = coeficiente de fugacidad en la fase vapor

\bar{V}_2^∞ = Volumen molar parcial del soluto 2 a dilución infinita en la fase líquida

P = presión del sistema

R = constante del gas

Para la aplicación de tales casos se recomienda consultar la literatura donde se describa las técnicas para determinar la solubilidad de gases a altas presiones.

Una mezcla gaseosa que contenga un gas nocivo, como el SO₂, puede tratarse en una torre de absorción con un solvente líquido (químico o físico) para eliminarlo o reducir su concentración.

3.4.- Equilibrio sólido-líquido

Si se enfría una solución líquida de dos componentes A y B, se forma una fase sólida a una temperatura suficientemente baja. Esta temperatura es la temperatura de congelación de la solución y depende de la composición de la solución. En el análisis de la disminución de la temperatura de congelación se obtiene la siguiente ecuación en el caso de que el sólido A está en equilibrio con una solución líquida ideal

$$\ln X_A = -\frac{\Delta H_{fus,A}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0,A}} \right) \quad 3.36$$

Donde:

T es la temperatura de congelación de la solución, X_A es la fracción molar de A.

T_{0A} es la temperatura de fusión de A puro.

La ecuación anterior es válida también para el componente B. La figura siguiente representa un diagrama simple de la curva de equilibrio T vs X de los dos componentes A y B.

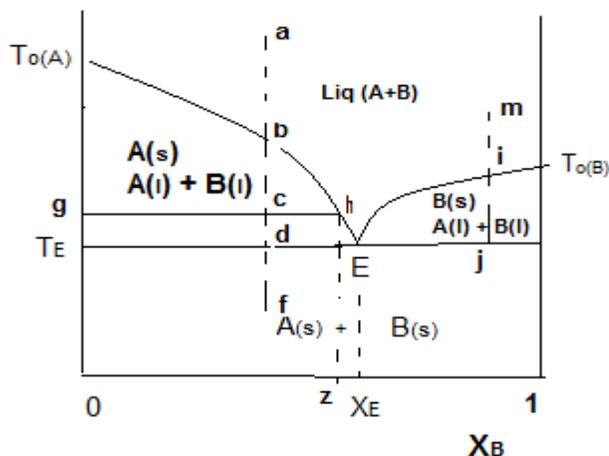


Fig. 24

Este diagrama de fases se construye midiendo los puntos de fusión de una serie de soluciones de composiciones diferentes a presión constante. La curva simétrica en forma de V es la curva del punto de congelación, arriba de la cual el sistema es líquido.

¿Qué pasa si una solución se enfría a presión constante desde el punto a?

Cuando alcance el punto b, la solución comienza a congelarse y el sólido que se separa de la solución es A puro. Al reducir más la temperatura se congela más A y la solución se enriquece progresivamente en B. Por ejemplo, la composición en el punto c está dada por la línea de conexión gch. En este punto (c), la composición de la solución está dada por la proyección de la línea vertical desde el punto h sobre el eje x, punto z. Si continuamos enfriando la solución, finalmente se alcanza el punto d. En este punto la composición de la solución está dada por el punto E.

Debajo del punto E la solución está completamente congelada.

Suponga que ahora comenzamos a enfriar la solución desde el punto m. En el punto i, la solución comienza a congelarse y se forma el sólido B. Si se sigue enfriando, finalmente se alcanza el punto j. Nuevamente en este punto la composición de la solución está dada por el punto E. Este punto es especial ya que en él la solución líquida se encuentra en equilibrio con ambos sólidos y se le denomina **Punto eutéctico**. Este punto eutéctico representa la menor temperatura a la que puede existir la solución como líquido y en él la solución tiene la misma composición que el sólido que se separa de ella.

Cada diagrama de fase condensado, puede considerarse compuesto de una combinación de cierto número de otros tipos simples y este tipo es el único que tiene lugar en ciertos sistemas; en otros hay una combinación de los mismos que da un diagrama completo más complejo como se muestra

en la figura de abajo para la solución sólida relativa al sistema Na/K. Esta figura muestra la existencia de un compuesto estequiométrico, Na_2K .

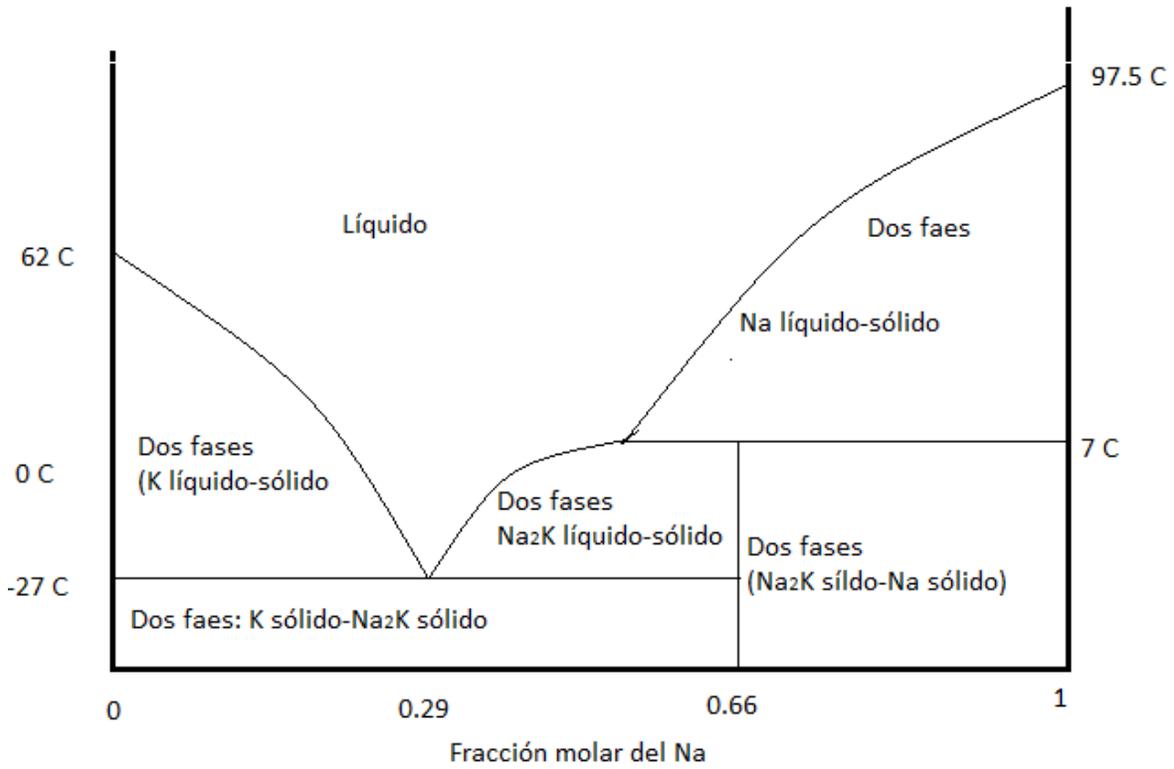


Fig.3.25

La regla de las fases de Gibbs establece que

$$V = C - f + 2$$

Donde V es el número de variables físicas independientes, llamadas grados de libertad de un sistema de C componentes y f fases cuando la temperatura y la composición son las únicas variables de la concentración. Para estudiar las relaciones de punto de fusión de un sistema binario, se considera que la presión es constante, 1 atmósfera, y que el sistema está condensado, es decir, que no existe la fase vapor. Para un sistema de dos componentes de este tipo, la regla de las fases se reduce a $V = 3 - f$

Por lo tanto, cuando coexisten tres fases, la temperatura ha de ser constante, y si coexisten dos fases habrá un grado de libertad. Se puede tomar como tal la temperatura o la composición.

El procedimiento que se utiliza para establecer los diagramas de fases se llama análisis térmico. Este consiste en obtener las curvas de enfriamiento de cierto número de mezclas de los dos componentes. Los datos para dichas curvas se obtienen dejando enfriar lentamente una mezcla fundida de composición conocida y registrando la temperatura a intervalos regulares. En la figura 7 se muestra una curva de este tipo para una sustancia pura. En ella puede observarse que antes del punto de congelación la mezcla se sobre-enfría y luego sube la temperatura hasta el punto de congelación.

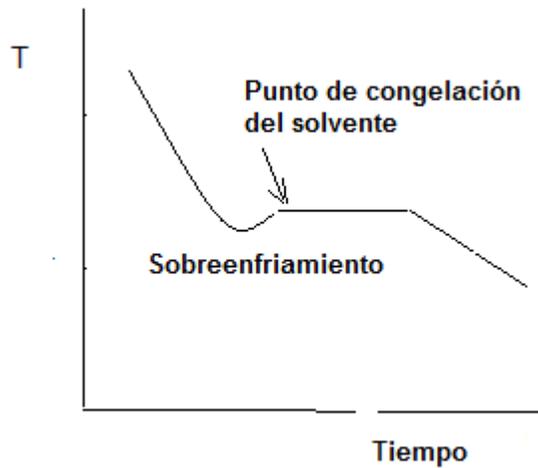


Fig. 3.26

La curva de enfriamiento de una mezcla de dos componentes se muestra en la figura 8.

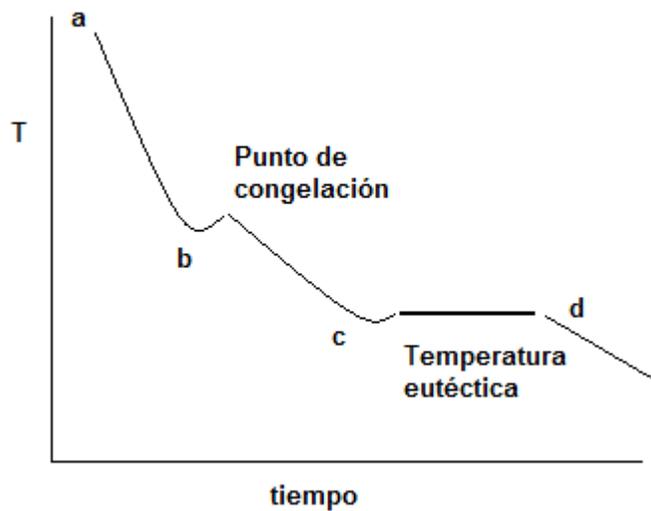


Fig. 3.27

La parte de la curva entre a-b corresponde al enfriamiento de la fase líquida, en ella solo existe una fase y la pendiente la determina el calor específico del fundido y la diferencia de temperatura entre la masa líquida y su alrededor. Cuando comienza la cristalización del sólido aparece un cambio en la pendiente (punto b). La presencia del sólido hace más lento el proceso de enfriamiento. Esto se observa en el cambio de la pendiente de la línea b-c. A medida que continúa la cristalización, la masa líquida se hace más rica en el otro componente ocasionando un descenso continuo de la temperatura. A lo largo de esta zona existen dos fases: sólido-líquido y un grado de libertad, bien sea la composición o la temperatura. Mientras coexistan las dos fases, la temperatura varía y el

enfriamiento continúa hasta llegar al punto c que corresponde a la temperatura en que aparece el segundo sólido. Ahora se tienen tres fases, sin ningún grado de libertad, y por tanto, la temperatura de la mezcla es constante como se puede ver en la gráfica (tramo c-d). A esta temperatura los dos sólidos cristalizan a la vez a una razón igual a sus concentraciones molares en el líquido. Cuando el sistema se ha solidificado por completo, se vuelve a un sistema de dos fases y la temperatura desciende nuevamente. La temperatura a la que coexisten dos sólidos en presencia del líquido se llama temperatura eutéctica y su composición se mantiene constante en ambas fases. La curva de enfriamiento que se obtiene para una mezcla con la composición eutéctica, tiene las mismas características que la de un compuesto puro. Con frecuencia en estos ensayos se observa un sobreenfriamiento antes de la aparición de una fase sólida y también antes de la aparición de la temperatura eutéctica. Para prevenir un sobreenfriamiento excesivo se puede añadir de vez en cuando al líquido pequeños cristales de la fase sólida.

Solubilidad de sólidos

La solubilidad de un sólido no depende sólo de las fuerzas intermoleculares entre el soluto (2) y el solvente (1), sino también del punto de fusión y la entalpía de fusión del soluto. En general se puede demostrar que cuando cambia una sola variable, el soluto con punto de fusión más alto tiene la menor solubilidad, el soluto con el peso molecular más alto será el menos soluble y el soluto con el calor de fusión más alto será el menos soluble. Por ejemplo, a 25 C, el hidrocarburo aromático fenantreno sólido es altamente soluble en benceno a 25 C; su solubilidad es 20.7 % mol. En contraste, el hidrocarburo aromático antraceno sólido, un isómero del fenantreno, es solo ligeramente soluble en benceno a 25 C; su solubilidad es 0.81 %. Para ambos solutos, las fuerzas intermoleculares entre soluto y solvente benceno son esencialmente idénticas. Sin embargo, los puntos de fusión de los solutos son significativamente diferentes; el fenantreno funde a 100 C y el antraceno a 217 C.

A temperatura T, la solubilidad (fracción mol) x_2 está dada por

$$\ln Y_2 x_2 = -\frac{\Delta h_f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_f}\right) \quad 3.37$$

En esta ecuación se asume, como una buena aproximación que Δh_f es esencialmente la misma para las dos temperaturas.

Pero por la segunda ley de la termodinámica:

$$\Delta S_f = \frac{\Delta h_f}{T_f} \quad 3.38$$

Que al sustituir en la ecuación anterior se obtiene una forma alternativa más simple:

$$\ln Y_2 x_2 = -\frac{\Delta S_f}{RT} \left(\frac{T_f}{T} - 1\right) \quad 3.39$$

Donde ΔS_f es la entropía de fusión del soluto.

Si consideramos que $Y_2 = 1$, se puede calcular rápidamente la solubilidad ideal a temperatura T, conociendo únicamente la temperatura de fusión del soluto y su entalpía (o entropía) de fusión.

Esta solubilidad ideal depende únicamente de las propiedades del soluto, es independiente de las propiedades del solvente. El efecto de las fuerzas intermoleculares entre el soluto y el solvente se reflejan en el coeficiente de actividad γ_2 .

Ejemplo 3.18 Cálculo de la solubilidad del Benceno (1) en propano (2) a $T=200$ K y $P=1$ atm.

Datos (obtenidos de tablas en la literatura):

$$R = 8.314 \times 10^{-3} \frac{\text{Mj}}{\text{kmol.K}}$$

	C_6H_6	C_3H_8
Parámetros de solubilidad:	$\delta_1 = 18.74 \left(\frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}\right)^{1/2}$	$\delta_2 = 13.09 \left(\frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}\right)^{1/2}$
Volumen molar:	$V_1^L = 0.0894 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$	$V_2^L = 0.0840 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$

Para el benceno a $T_f=217.5$ K:

$$\Delta h_f = 1990 \frac{\text{Kcal}}{\text{kmol}} = 8.32635983 \frac{\text{Mj}}{\text{kmol}}$$

$$\Delta S_f = \frac{\Delta h_f}{T_f} = 0.03828211417 \frac{\text{Mj}}{\text{kmol.K}}$$

Procedimiento para resolver por prueba y error la ecuación

$$\ln x_1 \gamma_1 = -\frac{\Delta S_f}{R} \left(\frac{T_f}{T} - 1 \right)$$

:

1. Calcule

$$-\frac{\Delta S_f}{R} \left(\frac{T_f}{T} - 1 \right) = -1.6704 = \text{cte.}$$

2. Suponga un valor de x_1 , por ejemplo $x_1=0.08$
3. Calcule la fracción volumen (ϕ_i) de cada componente:

$$\phi_1 = \frac{x_1 V_1^L}{x_1 V_1^L + x_2 V_2^L} = \frac{0.01 \times 0.0440}{0.01 \times 0.0440 + 0.99 \times 0.0840} = \frac{0.000440}{0.0935} = 0.00470588$$

$$\phi_2 = \frac{x_2 V_2^L}{x_1 V_1^L + x_2 V_2^L} = 0.9442$$

4. Calcule los coeficientes de actividad con las ecuaciones:

$$RT \ln \gamma_1 = V_1^L \phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

$$RT \ln Y_2 = V_2^L \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Estas ecuaciones son válidas para mezclas de moléculas no polares

Para el C₆H₆:

$$\ln Y_1 = \frac{0.0440 \times 0.99529412^2}{8.314 \times 10^{-3} \times 298.15} (14.56 - 13.09)^2 = \frac{0.043586857 \times 2.1609}{2.4788191} = \frac{0.0942086643813}{2.4788191} = 0.0380054617$$

$$Y_1 = 4.6190$$

5. Calcule $\ln x_1 Y_1 = -0.9955$

6. Compare este último valor con el del paso 1.

$$-0.9955 \neq -1.6704 = cte.$$

Como los dos últimos valores difieren significativamente se propone otro valor de x_1 y se repiten los cálculos desde el paso 2, cuantas veces sea necesario hasta encontrar el valor correcto de x_1 .

Resultado correcto: $x_1=0.038=3.8$ % molar de benceno

Ejemplo con MATLAB

Determinación de la solubilidad del CO₂ (sólido) en propano (líquido).

En el MENU EXE seleccione la opción 36, introduzca los datos y haga click en OK y obtendrá el resultado:

```
WILBERT MORGAN BLANCO CARRILLO
CALCULO DEL COEFICIENTE DE ACTIUIDAD Y SOLUBILIDAD DE UN SOLIDO.
METODO DE HILDEBRAND (sistemas NO polares
SISTEMA POR DEFAULT:BINARIO CO2 (1)/PROPANO (2)
Sf es la entropía de fusión del sólido

La solubilidad del sólido es de 0.037
moles de sólido/mol de solución,
o en por ciento mol = 3.7
El coeficiente de actividad del sólido es 5.10438
```

Resultados

LA SOLUBILIDAD DEL SOLIDO ES: 0.037 MOLES/MOL DE SOLUCIÓN Y EL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD ES 5.10438

OK

Actividad 3.8

1. ¿Cuántas fases son necesarias en un sistema de tres componentes si no queremos que haya grados de libertad?
2. Suponiendo que los vapores actúan como un gas ideal, ¿Cuál es la cantidad mínima de agua que se necesita en un sistema de 5.00 litros a 25 °C para garantizar que hay una fase líquida en equilibrio con una fase de vapor? ¿Cuál es la cantidad mínima de CH₃OH necesaria para garantizar una fase líquida y una fase vapor bajo las mismas condiciones?
3. El etanol preparado por destilación tiene aproximadamente 95 % de pureza en virtud de que forma con el agua una mezcla azeotrópica binaria de temperatura mínima de ebullición. Para obtener etanol 100 % puro, se añade una cantidad específica de benceno para formar una mezcla azeotrópica ternaria que hierve a 64.9 °C. Sin embargo, ¿este etanol no debe ingerirse! ¿Por qué?
4. Calcule la solubilidad del fenol, C₆H₅OH, en el agua a 25 °C si el calor de fusión del fenol es de 11.29 kJ/mol y su punto de fusión es 40.9 °C.

Interacciones de calor y trabajo en soluciones ideales

Consideremos un proceso internamente reversible en el cual el volumen cambia isotérmicamente en un dispositivo de flujo (compresor o turbina). En este caso el calor transferido puede calcularse a partir de:

$$Q = T\Delta S = T \sum_i N_i (\bar{S}_{i,2} - \bar{S}_{i,1}) \quad 3.40$$

Y el trabajo se calcula a partir de:

$$W = m(\Delta h + \Delta ke + \Delta pe) - Q \quad 3.41$$

Como indican las ecuaciones anteriores, la evaluación de las propiedades de mezclado requiere de la entropía y la entalpía. Estas propiedades quizá no estén disponibles y sea necesario utilizar un modelo para estimar la entalpía y la entropía. En el caso de la solución ideal tenemos:

$$\Delta \bar{S}_i = (s_i - R \ln x_i)_2 - (s_i - R \ln x_i)_1 \quad 3.42$$

Por lo tanto: $Q = T\Delta S = T \sum_i N_i (s_{i,2} - s_{i,1}) = NT \sum x_i (s_{i,2} - s_{i,1}) \quad 3.43$

El cambio de entalpía se calcula como:

$$\Delta h_m = \sum x_i (h_{i,2} - h_{i,1}) \quad 3.44$$

Ejemplo 3.17 Una mezcla gaseosa que contiene 70 % molar de metano y 30 % de nitrógeno se comprime reversible e isotérmicamente desde 10 bar hasta 100 bar a 250 °K. La razón de flujo es de 0.20 m³/min. Determine (a) el calor transferido, (b) la potencia requerida asumiendo como ideal tanto la solución como el gas.

Solución:

Las Propiedades del componente puro se toman de tablas a 10 bar y a 100 bar, 250 °K:

N₂ a 10 bar:

$$v=73.6 \text{ cm}^3/\text{g} \quad h=356.3 \text{ kJ/kg} \quad s=5.962 \text{ kJ/kgK}$$

N₂ a 100 bar:

$$v=7.12 \text{ cm}^3/\text{g} \quad h=330.4 \text{ kJ/kg} \quad s=5.190 \text{ kJ/kgK}$$

CH₄ a 10 bar:

$$v=125.4 \text{ cm}^3/\text{g} \quad h=1077.9 \text{ kJ/kg} \quad s=10.002 \text{ kJ/kgK}$$

CH₄ a 100 bar:

$$v=8.88 \text{ cm}^3/\text{g} \quad h=928.5 \text{ kJ/kg} \quad s=8.364 \text{ kJ/kgK}$$

Cálculo de la razón molar de flujo \dot{N} :

$$v_m = x_1 v_1 + x_2 v_2 = 2.026 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

Entonces:
$$\dot{N} = \frac{V_m}{v_m} = \frac{0.2}{2.026} = 0.0987 \frac{\text{kmol}}{\text{min}}$$

a) El calor transferido se calcula con la ecuación

$$Q = T\Delta S = NT \sum x_i (s_{i,2} - s_{i,1}) = -624 \frac{\text{kJ}}{\text{min}}$$

b) El trabajo es:
$$W = \dot{N}\Delta h - Q = \dot{N}(x_1\Delta h_1 + x_2\Delta h_2) - Q = 427 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} = 7.12 \text{ kW}$$

Para el modelo de gas ideal el volumen es:

$$v_m = \frac{RT}{P} = 2.079 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$$

Y el flujo molar es:

$$\dot{N} = \frac{0.2}{2.079} = 0.0962 \frac{\text{kmol}}{\text{min}}$$

El calor transferido será:

$$Q = T\Delta S = (0.987)(250) \left(-R \ln \frac{P_2}{P_1} \right) = -460 \frac{\text{kJ}}{\text{min}}$$

Y el trabajo: $W = -Q = 460 \frac{kJ}{min} = 7.67 kW$

Puesto que $\Delta h = 0$ para un proceso isotérmico en un gas ideal.

Soluciones no ideales

En una solución no ideal la entalpía de mezclado no es cero. Las figuras siguientes muestran el diagrama entalpía vs composición para un sistema ideal (a) y para un sistema no ideal (b).

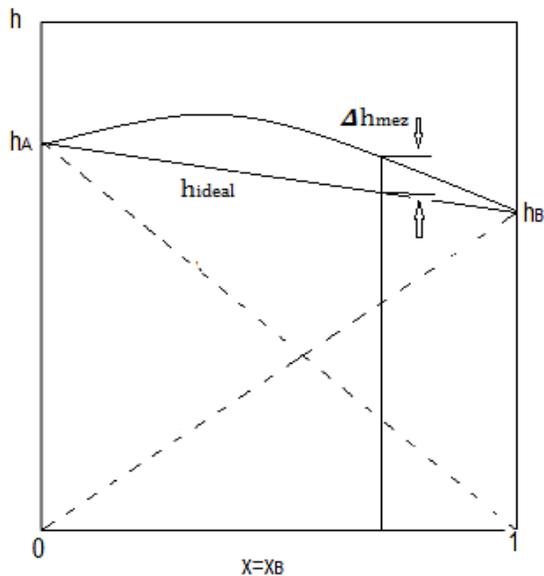


Fig. (a)

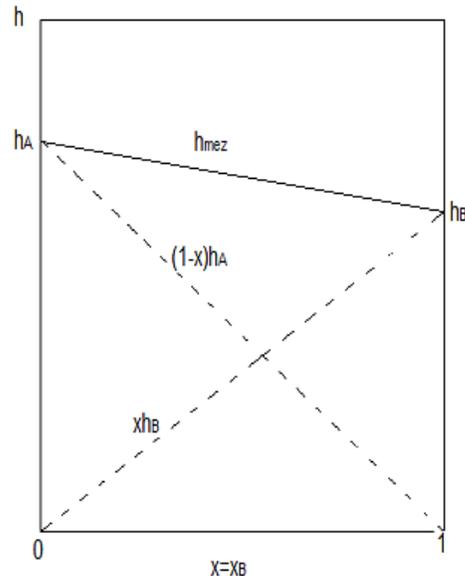


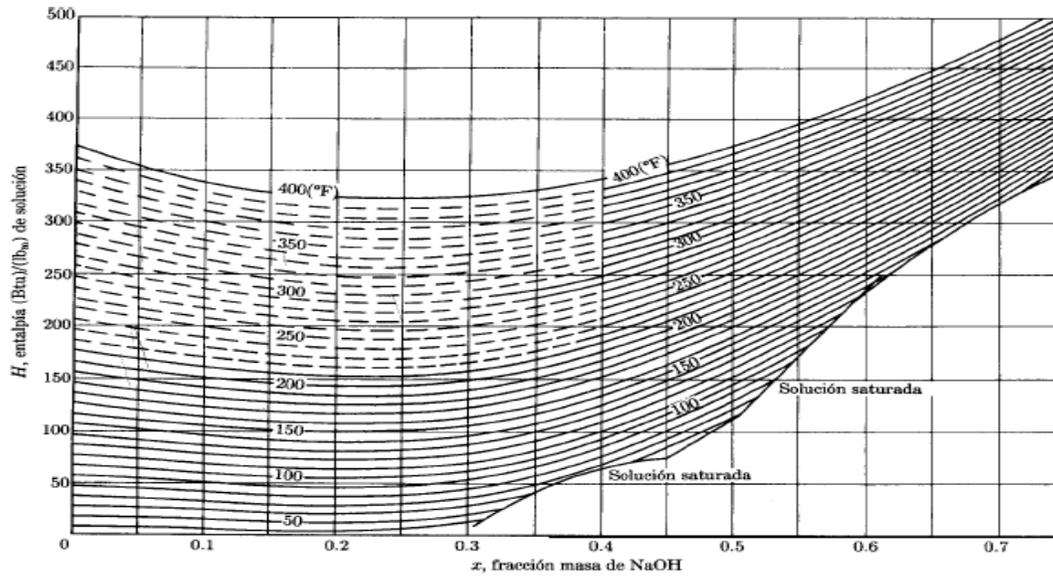
Fig. (b)

Donde h_{mez} es la entalpía de la solución y Δh_{mez} es la diferencia entre la entalpía de la solución real y la entalpía de la solución ideal.

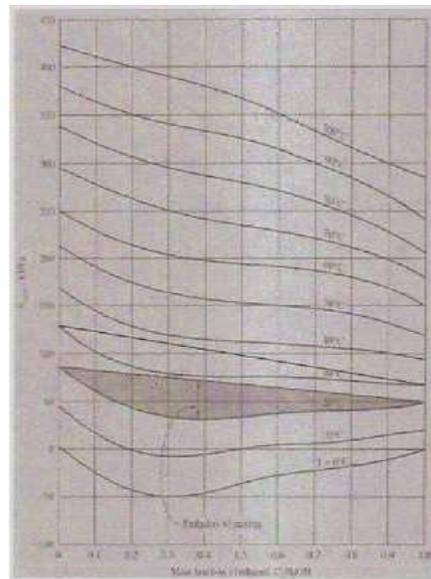
$$\Delta h_{mez} = \sum_i x_i (\bar{h}_i - h_i) = \sum_i x_i \bar{h}_i - \sum_i x_i h_i = h_{mez} - [(1-x)h_A - xh_B]$$

La entalpía de mezclado es la cantidad de calor que necesita adicionarse o extraerse de un sistema cerrado para mantener constante la temperatura durante la formación de la solución a partir de los componentes puros.

En la siguiente figura se muestra un diagrama de entalpía de solución vs % peso del soluto del sistema binario NaOH / agua, cuya aplicación se vio en la unidad II.



Enseguida se muestra el diagrama para el sistema etanol/agua que se utilizará en el siguiente ejemplo.



Ejemplo 3.18

Una corriente de agua se mezcla con una de etanol en una cámara adiabática. Los flujos másicos son: 0.7 kg/s de agua y 0.30 kg/s de etanol. Las temperaturas de entrada son: 10 °C del agua y 70 °C del etanol. Encuentre la temperatura de la mezcla de salida suponiendo (a) solución ideal y (b) solución real.

Solución:

La temperatura de salida se puede encontrar usando las ecuaciones de balance de masa y de energía:

$$m_w + m_e = m_{mez} \quad m_w h_w + m_e h_e = m_{mez} h_{mez}$$

El balance de masa implica que $m_{mez} = 1 \text{ kg/s}$. Del diagrama de etanol-agua obtenemos $h_w = 45 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$, $h_e = 180 \text{ kJ/kg}$, así que la entalpía de la mezcla será:

$$h_{mez} = \frac{m_w + m_e h_e}{m_{mez}} = 85.5 \text{ kJ/kg}$$

- (a) Suponiendo una solución ideal, para una fracción masa de etanol de 0.30, podemos interpolar la temperatura del diagrama, usando líneas rectas. Para 20 C, $x_e=0.30$ tenemos una entalpía de 75 kJ/kg. Para 30 C tenemos una entalpía de 110 kJ/kg. Interpolando da una temperatura de 23 C.
- (b) Para una solución real, tenemos 80 kJ/kg para 30 C y 120 kJ/kg para 40 C. Interpolando resulta una temperatura de 31.3 C.

TECNOLOGICO NACIONAL DE MEXICO

Instituto tecnológico de Tuxtla Gutiérrez

Wilbert Morgan Blanco Carrillo

INGENIERIA QUIMICA

FISICOQUIMICA I

UNIDAD 4

Contenido

4.1 Introducción	1
4.2 Descenso de la presión de vapor.....	2
4.3 Elevación del punto de ebullición	6
4.4 Descenso del punto de fusión o congelación.....	10
4.5 Presión osmótica	13
4.6 Que es salting-in y salting-out?	20
4.7 Casos prácticos de las propiedades coligativas.....	21
BIBLIOGRAFIA.....	23

4.1 Introducción

Propiedades coligativas

El estudio y análisis de las propiedades coligativas han permitido su desarrollo y aplicación, tanto en el campo de la química como en la cotidianidad.

A nivel de la química, el descenso del punto de congelación y el aumento del punto de ebullición nos permiten determinar la concentración de una solución desconocida; y también permite el cálculo del peso molecular de una especie desconocida. Uno de los usos de las propiedades coligativas en la vida cotidiana se evidencia en la conservación de comida. Si no hay refrigeración posible, se le agrega sal a la comida para matar a los microbios ya que pierden agua y mueren. Al colocarle sal a la comida, ésta aumenta su soluto y necesita solvente para llegar a una presión equilibrada.

En las regiones donde hay mucho frío, utilizan anticongelantes que evitan algún daño causado al radiador o al motor de un carro por parte del hielo, ya que éste anticongelante puede disminuir su temperatura de fusión en ambientes muy fríos; pero en temperaturas altas aumenta su punto de ebullición para no pasar al estado de vapor.

En muchos países muy fríos es muy común verter sal sobre las carreteras heladas. Al verter la sal se humedece formando una disolución de sal y agua que no se congela a 0 °C sino a temperaturas más bajas. Como consecuencia se disuelve el hielo de las carreteras quedando solo agua salada que no congelará a menos que descienda mucho las temperaturas.

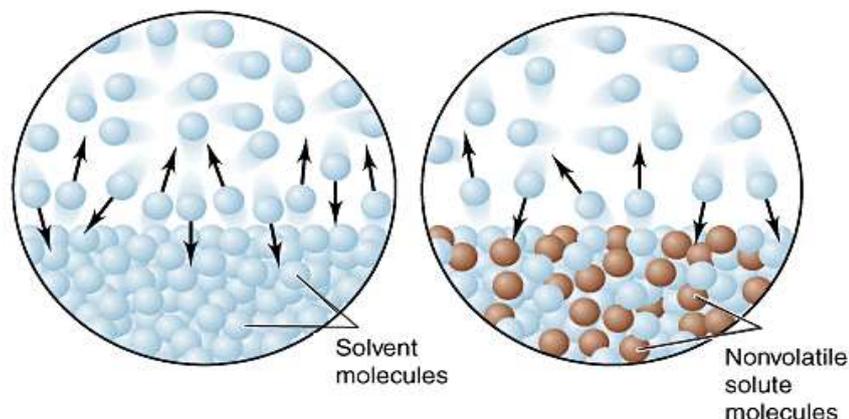
Existe también una función de las propiedades coligativas que es de mayor importancia que las anteriores y consiste en la ósmosis celular. Una célula está rodeada de una membrana semipermeable. Normalmente su interior tiene más concentración de moléculas grandes que el exterior, por eso el agua de su alrededor puede fluir desde el exterior al interior. Es el modo que tienen las células para “beber” agua y mantenerse con vida.



Muchas de las **propiedades de las disoluciones verdaderas** se deducen del pequeño tamaño de las partículas dispersas. En general, forman disoluciones verdaderas las sustancias con un peso molecular inferior a 10^4 Dalton. Algunas de estas propiedades son función de la **naturaleza del soluto** (color, sabor, densidad, viscosidad, conductividad eléctrica, etc.). Otras propiedades dependen **del disolvente**, aunque pueden ser modificadas por el soluto (tensión superficial, índice de refracción, viscosidad, etc.). Sin embargo, hay otras propiedades más universales que **sólo dependen de la concentración del soluto** y no de la naturaleza de sus moléculas. Estas son las llamadas **propiedades coligativas**.

Las propiedades coligativas no guardan ninguna relación con el tamaño ni con cualquier otra propiedad de los solutos.

Son función sólo del número de partículas y son resultado del mismo fenómeno: **el efecto de las partículas de soluto sobre la presión de vapor del disolvente.**



Las propiedades coligativas de una solución de un soluto no volátil, sólo depende de la naturaleza del solvente y del número de moléculas del soluto y de ninguna manera del tamaño y naturaleza de las moléculas o de la masa molar de éste. Las propiedades que dependen de estos últimos parámetros se denominan propiedades constitutivas. Las ecuaciones que describen estos fenómenos se derivan de los supuestos siguientes; las soluciones son ideales y diluidas, de modo que obedecen la ley de Raoult y que no contienen electrólitos (solutos que se disocian o ionizan).

Las propiedades coligativas son:

- Descenso en la presión de vapor del solvente
- Aumento del punto de ebullición
- Disminución del punto de congelación
- Presión osmótica

Las propiedades coligativas de las disoluciones tienen gran importancia en las disciplinas científicas y tecnológicas y su correcta aplicación permite:

- i. Separar los componentes de una disolución por un método llamado destilación fraccionada
- ii. Formular y crear mezclas anticongelantes
- iii. Determinar masas molares de solutos desconocidos
- iv. Formular sueros y disoluciones fisiológicas que no provoquen desequilibrio hidrosalino en los organismos animales o que permitan corregir una anomalía del mismo.
- v. Otros

4.2 Descenso de la presión de vapor

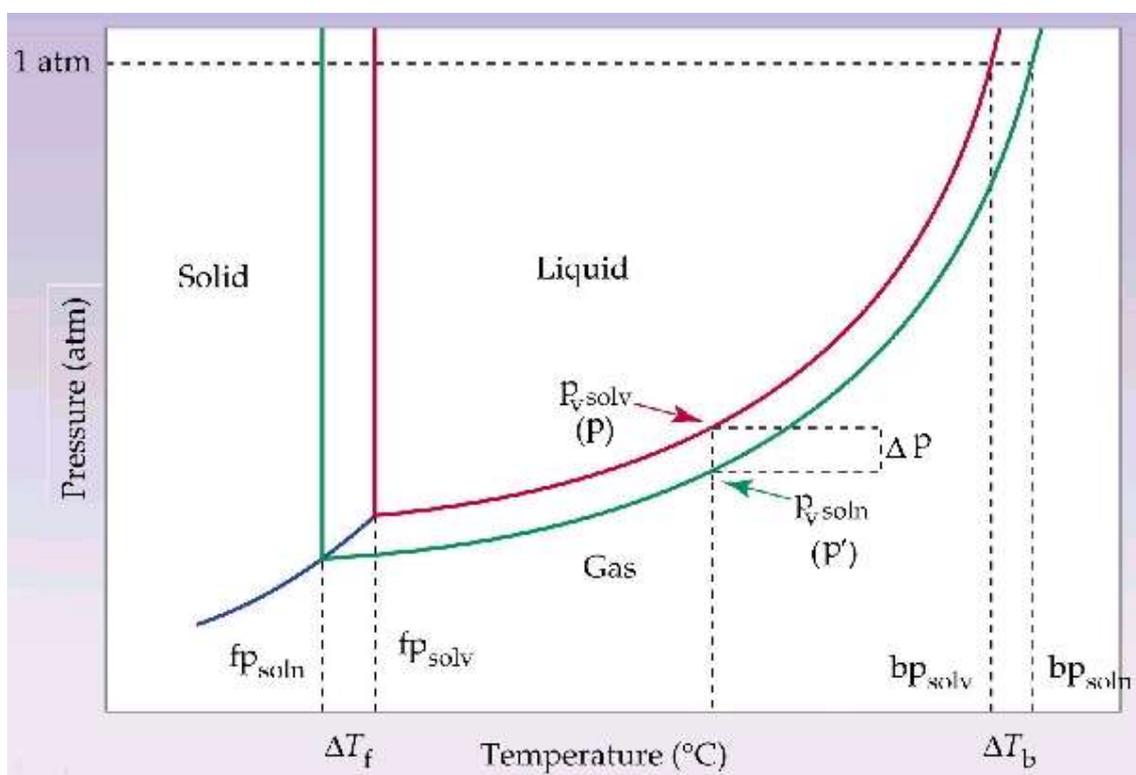
Cuando se prepara una solución con un solvente "puro" y un soluto **no volátil** (que no se transformará en vapor) y se mide su presión de vapor, al compararla con la presión de vapor de su solvente puro, se observa que la presión de vapor de la solución **es menor** que la presión de vapor del solvente puro. Esto es consecuencia de la presencia del soluto no volátil. A su vez,

cuando se compara las presiones de vapor de dos soluciones de igual composición y diferente concentración, veremos que aquella solución más concentrada tiene menor presión de vapor.

La presión de vapor de un disolvente desciende cuando se le añade un soluto no volátil. Este efecto es el resultado de dos factores:

1. la disminución del número de moléculas del disolvente en la superficie libre
2. la aparición de fuerzas atractivas entre las moléculas del soluto y las moléculas del disolvente, dificultando su paso a vapor

Cuanto más soluto añadimos, menor es la presión de vapor observada. La formulación matemática de este hecho viene expresada por la observación de Raoult de que el **descenso relativo de la presión de vapor del disolvente en una disolución es proporcional a la fracción molar del soluto** (Ver figura inferior).



La presión de vapor de un solvente (1) desciende cuando se disuelve en él un soluto (2), de manera que el descenso está dada por $\Delta P = P^0 - P$, donde P es la presión de vapor de la solución (este vapor solo contiene al solvente ya que el soluto es no volátil) y P^0 es la presión de vapor del solvente puro. Como la solución es ideal obedece **la ley de Raoult** para el solvente:

$$P = P^0 x_1 \quad (4.1)$$

$$\text{Entonces } \Delta P = P^0 - P = P^0 - P^0 x_1 = P^0 (1 - x_1) = P^0 x_2 \quad (4.2)$$

Para calcular la presión de vapor de una solución que contiene W_1 y W_2 de masa de solvente y soluto respectivamente, tomemos en cuenta la fracción molar del soluto,

$$\Delta P = P^0 \left(\frac{W_2/M_2}{W_2/M_2 + W_1/M_1} \right) \quad (4.3)$$

Donde M_1 y M_2 son las masas molares del solvente y del soluto respectivamente. La ecuación anterior también se usa para calcular la masa molar de un soluto cuando se conoce el descenso de la presión de vapor.

Cuando se trabaja **con disoluciones diluidas** como las biológicas, cuya molalidad oscila entre 0 y 0,4, **se puede utilizar una fórmula aproximada**. Si por ejemplo, la molalidad $m = 0,4$ hay 0,4 moles de soluto en 1000 g de agua, o lo que es lo mismo, 0,4 moles de soluto por cada 55,5 moles de agua, ya que 1000 g de agua (peso molecular =18) son 55,5 moles:

$$m = 0,4 \Rightarrow \frac{0,4 \text{ moles de soluto}}{1 \text{ Kg disolvente}} = \frac{0,4}{55,5 \text{ moles de agua}}$$

Por otro lado, la fracción molar del soluto (x_2) es:

$$x_2 = \frac{0,4}{0,4 + 55,5} = \frac{m}{m + 55,5} \approx \frac{m}{55,5} = 0,018 m$$

y por lo tanto,

$$\Delta P = P^0 x_2 = 0,018 m P^0$$

De acuerdo con esta fórmula, **el descenso de la presión de vapor es proporcional a la molalidad, si la disolución es diluida.**

¿Por qué desciende la presión de vapor de una solución cuando contiene un soluto?

Cuando se evapora un disolvente, aumenta la entropía del universo porque la entropía de cualquier sustancia en estado gaseoso es mayor que en estado líquido a la misma temperatura. El proceso de disolución va acompañado de un incremento de entropía, lo que significa que existe un grado adicional de aleatoriedad o desorden, en una solución, que no se encontraba presente en el solvente puro. Por lo tanto, la evaporación del disolvente en una solución produce un menor incremento de entropía y en consecuencia el disolvente tiene una menor tendencia en abandonar la solución y ésta tendrá una menor presión de vapor que la del disolvente puro.

Como se ha descrito anteriormente, la evaporación de un líquido se debe a la tendencia de las moléculas de la superficie del líquido a pasar a la fase vapor. Esto se debe a que no todas las partículas del líquido se mueven a la misma velocidad, es decir, no todas las partículas tienen la misma energía cinética y sólo aquellas con mayor energía cinética pueden alcanzar la superficie y vencer las fuerzas de atracción de las otras moléculas y pasar a la fase vapor.

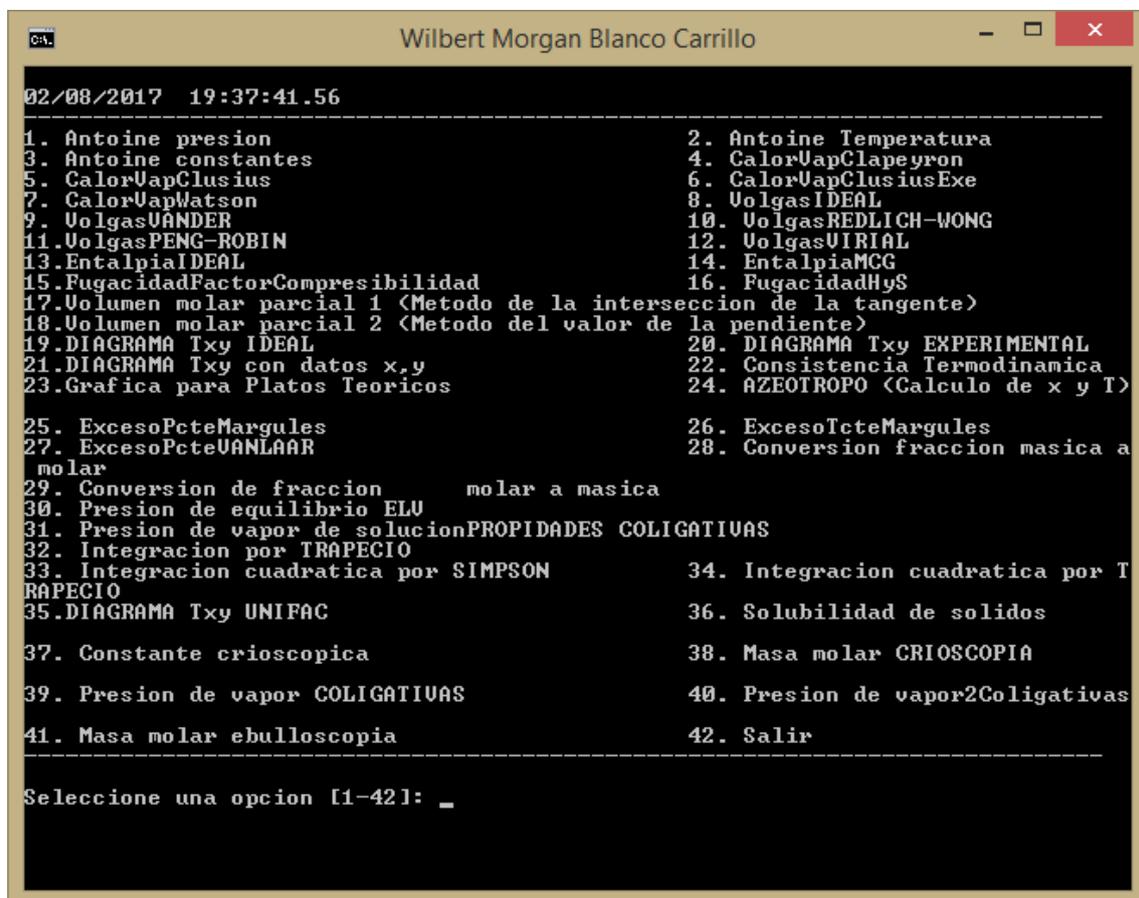
En un sistema cerrado las moléculas que salen del líquido no pueden abandonar el recipiente y una vez en la fase de vapor, tenderán a regresar a la fase líquida, a condensarse. Con el tiempo, las moléculas que escapan de la superficie líquida iguala en número a las que se condensan. Punto en el cual se alcanza el equilibrio dinámico líquido-vapor.

Resumiendo, un líquido puro posee una presión de vapor determinada, que depende tanto de la naturaleza química del líquido en estudio (si es o no polar) como de su temperatura; pero algo sucede cuando se disuelve un soluto en el solvente para formar una disolución: *la presión de vapor del solvente líquido disminuye con respecto a su presión de vapor como líquido puro*. Esto se debe a que las moléculas del soluto no volátil reduce la capacidad de las moléculas del solvente para pasar de la fase líquida a la fase vapor, debido a que las partículas de soluto generan nuevas fuerzas de atracción soluto-solvente que deben vencer las moléculas del solvente para pasar a la fase vapor, lo que es más difícil en la superficie del líquido provocando, en consecuencia, una disminución en la presión de vapor.

Ejemplo 4.1

Una solución compuesta de 10 g de un soluto orgánico no volátil en 100 g de éter dietílico tiene una presión de vapor de 426.0 mm a 20°C. Si la presión de vapor del éter puro es de 442.2 mm Hg a la misma temperatura. ¿Cuál es el peso molecular del soluto?

En el MENUEXE habrá el archivo menuMORGAN:



Seleccione la opción 40 y enseguida presione Intro y espere unos segundos:

Coligativas

Temperatura T en C
20

Presión de vapor del solvente en mm Hg P_0
442.2

Masa del solvente en g W_1
100

Masa molar del solvente M_1
74.123

Masa del soluto W_2
10

Presión de vapor de la solución P
426.00

OK Cancel

Llene los datos del cuadro anterior y presione OK:

Resultados

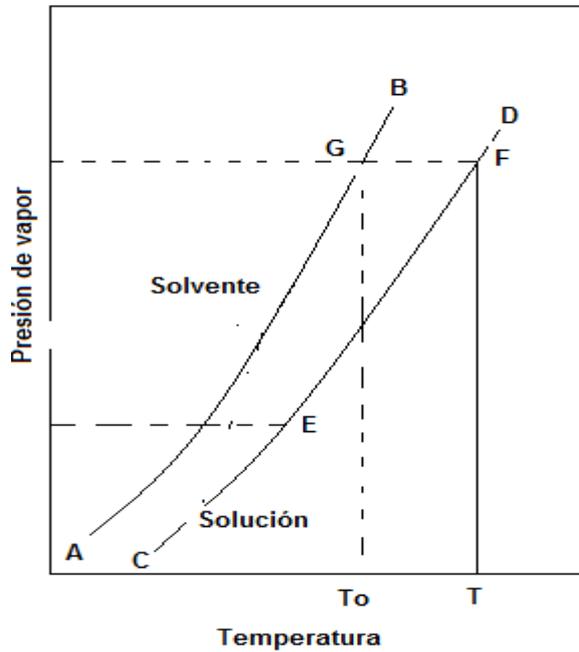
LA MASA MOLAR DEL SOLUTO ES 194.916

OK

4.3 Elevación del punto de ebullición

Las soluciones que contienen solutos no volátiles hierven a temperaturas más elevadas que las del solvente puro. La diferencia entre los puntos de ebullición de la solución y del solvente para una presión constante establecida, se le conoce como elevación del punto de ebullición que depende de la naturaleza del solvente y la concentración del soluto, pero es independiente por lo menos en soluciones diluidas, de la naturaleza del soluto en tanto que éste no se ionice. Este aumento es fácil de comprender en función de la disminución de la presión de vapor y es una consecuencia directa de ella. Como la presión de vapor de una solución es, para todas las temperaturas, menor que la del solvente la curva de presión de vapor-temperatura de la solución debe quedar debajo de la del solvente puro. A fin de alcanzar el punto de ebullición correspondiente a cierta presión externa que se ejerce sobre la solución, P° , ésta debe calentarse a temperaturas a las cuales las presiones de vapor respectivas igualan la de confinamiento.

El solvente puede alcanzar la presión P° a la temperatura T_0 , pero la solución debe elevarse a T mayor que T_0 antes de que se alcance la misma presión. En consecuencia para la misma presión externa, la solución debe hervir a una temperatura más elevada que la del solvente puro, y el ascenso del punto de ebullición de la solución, ΔT_b , está dado por $\Delta T_b = T - T_0$. Estas condiciones son completamente generales y se aplican a cualquier solución de soluto no volátil.



Al aplicar las ecuaciones de Clausius-Clapeyron y la ley de Raoult es posible deducir una relación entre el ascenso del punto de ebullición de la solución y su concentración.

$$\ln \frac{P}{P^0} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (4.4)$$

Donde ΔH_{vap} es el calor de vaporización del solvente

Siguiendo el desarrollo de la ecuación, ésta se reduce a: $\Delta T_b = k_b m$ (4.5)

Con la definición de molalidad se calcula la masa molar del soluto.

$$m = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{Kg de solvente}}$$

De acuerdo con la ecuación $\Delta T_b = k_b m$ el ascenso del punto de ebullición de una solución diluida es directamente proporcional a la molalidad (m) de la solución. La constante de proporcionalidad k_b se denomina constante molal de elevación del punto de ebullición o constante ebulloscópica y significa el incremento del punto de ebullición de una solución 1 molal de un soluto en un solvente cuando son aplicadas las leyes de las soluciones diluidas a dichas concentraciones.

La validez de la ecuación $\Delta T_b = k_b m$ se comprueba de varias formas. En primer lugar la ecuación exige que para un solvente dado, el ascenso del punto de ebullición sea proporcional a la molalidad independientemente de su naturaleza, y además que la constante de proporcionalidad resulta independiente también de la naturaleza o concentración del soluto. En ambos casos dicha ecuación se muestra de acuerdo con los resultados experimentales de las soluciones diluidas. Aún es posible realizar una prueba más crítica, al comparar los valores observados de k_b con los predichos por la ecuación:

$$k_b = \frac{RT_b^2 M_1}{\Delta H_{vap}} \quad (4.6)$$

Si ésta es válida, debe ser factible calcular la constante de ascenso del punto de ebullición por mol por un conocimiento del punto de ebullición normal y del calor de vaporización del solvente.

Si conocemos la constante ebulloscópica de un solvente es suficiente determinar el aumento del punto de ebullición de una solución por un soluto desconocido en cierta cantidad dada, para poder hallar el peso molecular de dicho soluto. Cuando por el contrario se desconoce la constante se hace una determinación independiente de ΔT_b con un soluto de peso molecular conocido.

$$\text{Masa molar} = \frac{1000 \cdot \text{masa de soluto} \cdot K_b}{\text{masa de solvente} \cdot \Delta T_b}$$

Tabla de constantes de ascenso del punto de ebullición molar

SOLVENTE	PUNTO DE EBULLICIÓN NORMAL (° C)	K _b (obs)
ACETONA	56.5	1.72
TETRACLORURO DE CARBONO	76.8	5.0
BENCENO	80.1	2.57
CLOROFORMO	61.2	3.88
ALCOHOL ETILICO	78.4	1.20
ETER ETILICO	34.6	2.11
ALCOHOL METILICO	64.7	0.80
AGUA	100.0	0.52

Tabla de variación del punto de ebullición del agua en función de la cantidad de soluto disuelto

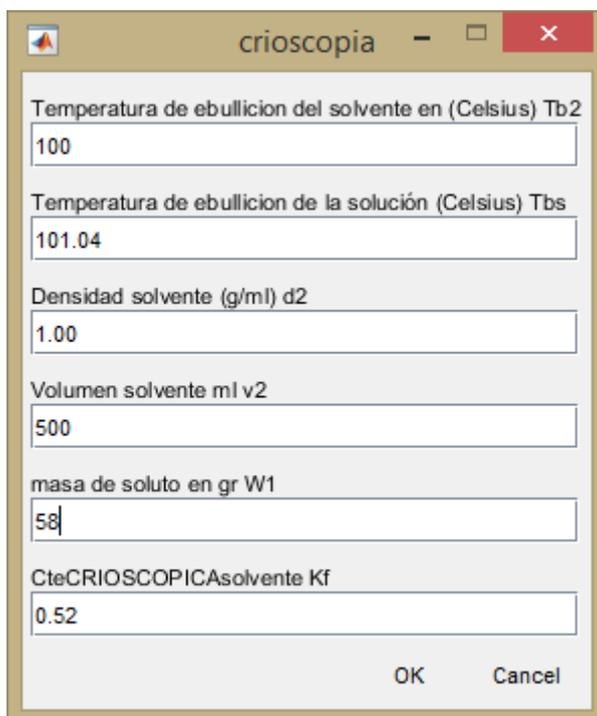
Moles de soluto/kg de agua	Punto de ebullición del agua pura °C	Punto de ebullición de la disolución °C	Aumento del punto de ebullición °C
1.0	100	100.52	0.52
2.0	100	101.04	1.04
3.0	100	101.56	1.56
4.0	100	102.08	2.08

Como la presión de vapor de la solución es menor que la del solvente, la curva de presión de vapor vs temperatura de la solución debe quedar por debajo de la del solvente como se puede observar en la figura anterior.

Ejemplo 4.2

Se disuelven 29 g de un soluto no volátil en 500 ml de agua y se determinó que la temperatura de ebullición de la solución resultante fue de 101.04 C. Determine la masa molar del soluto.

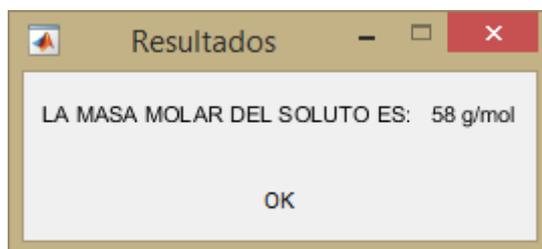
Del menuMORGAN.exe seleccione la opción 41 “MasamolarSOLUTOebulloscopia.exe”:



The image shows a dialog box titled "crioscopia" with the following fields and values:

Label	Value
Temperatura de ebulcion del solvente en (Celsius) Tb2	100
Temperatura de ebulcion de la solución (Celsius) Tbs	101.04
Densidad solvente (g/ml) d2	1.00
Volumen solvente ml v2	500
masa de soluto en gr W1	58
CteCRIOSCOPICASolvente Kf	0.52

Buttons: OK, Cancel



The image shows a dialog box titled "Resultados" with the following text:

LA MASA MOLAR DEL SOLUTO ES: 58 g/mol

Button: OK

4.4 Descenso del punto de fusión o congelación

La curva de enfriamiento de una sustancia pura, se obtiene experimentalmente partiendo de la misma en estado líquido, enfriando lentamente sin agitación y graficando los datos de temperatura contra el tiempo.

Dicha gráfica permitirá determinar fácilmente la **temperatura de solidificación (fusión)** de la sustancia, ya que ésta se mantiene constante durante el lapso de tiempo en el que coexisten en equilibrio la fase líquida y sólida, a una determinada presión.

Así pues, la temperatura se mantiene constante durante el cambio de estado físico de la sustancia que se manifiesta como una meseta en la curva, la cual vuelve a ser descendente cuando el sistema se hace nuevamente monofásico.

Si se repite la experiencia pero partiendo de una solución formada por un soluto fijo (no volátil) disuelto en la misma sustancia, la meseta de la curva de enfriamiento correspondiente marcará una clara disminución de la temperatura de solidificación respecto al caso anterior.

Un ejemplo del descenso del punto de congelación es el descongelamiento del hielo de calles y banquetas en lugares fríos por medio del empolvoramiento de sal cloruro de sodio. Esta hace descender el punto de fusión del hielo por debajo de la temperatura ambiente y como resultado el hielo se descongela con facilidad.

Se denomina **descenso crioscópico**, a la disminución que experimenta la temperatura de solidificación de una solución respecto a la del solvente puro, medidas a la misma presión. Se trata de una de las propiedades coligativas de las soluciones estudiadas por F. Raoult y J. Van 't Hoff en 1883.

Precisamente, una de las leyes de Raoult establece que el descenso crioscópico es proporcional a la concentración de la solución, expresada en moles de soluto por kilogramo de solvente (molalidad). En términos matemáticos:

$$\Delta T_c = K_c \cdot m \quad (4.7)$$

En la ecuación (1), ΔT_c representa el descenso crioscópico; m la concentración molar de la solución y por último, K_c es la constante crioscópica característica del solvente, que no es otra cosa que el descenso crioscópico medido para el caso de $m = 1$ (descenso crioscópico molar), dada por

$$K_c = \frac{RT_f^2 M_1}{\Delta H_f} \quad (4.8)$$

Donde ΔH_f es el calor de fusión del solvente y M_1 su masa molar.

A partir de la ecuación (4.7), puede calcularse la masa molar del soluto como sigue:

$$Masa\ molar = \frac{masa\ de\ soluto \cdot 1000 \cdot K_c}{masa\ de\ solvente \cdot \Delta T_c} \quad (4.9)$$

En la ecuación (4.9), las masas del soluto y del solvente están expresadas en gramos.

Atomicidad

Se llama así al subíndice colocado debajo de cada átomo en una molécula para indicar la cantidad de átomos que posee, si ese número es 1 no hace falta indicarlo. Ejemplo: P₄, indica que la molécula de fósforo tiene atomicidad 4, o sea que está formada por 4 átomos de fósforo; H₂SO₄, indica que la molécula de ácido sulfúrico está formada por 2 átomos de hidrógeno, 1 átomo de azufre y 4 de oxígeno.

Número de átomos que constituyen la molécula de un cuerpo.

La **atomicidad** es el subíndice que acompaña a cada símbolo químico en una molécula y que indica la cantidad de veces que se encuentra dicho átomo en la molécula.

De nuevo, si el soluto es electrolítico de la misma manera que afecta a las otras propiedades, también afecta a ésta, ya que un electrolito al disociarse en sus iones, aumenta la salinidad de la solución:

$$\Delta T_c = k_c \cdot m \cdot i \quad 4.10$$

La atomicidad tal como se indicó, es un número sin dimensiones.

Tabla de constantes molales de congelación de algunos solventes:

Disolvente	K _f en °K.Kg/mol
H ₂ O	1.86
C ₆ H ₆	5.12
CH ₃ COOH	3.90

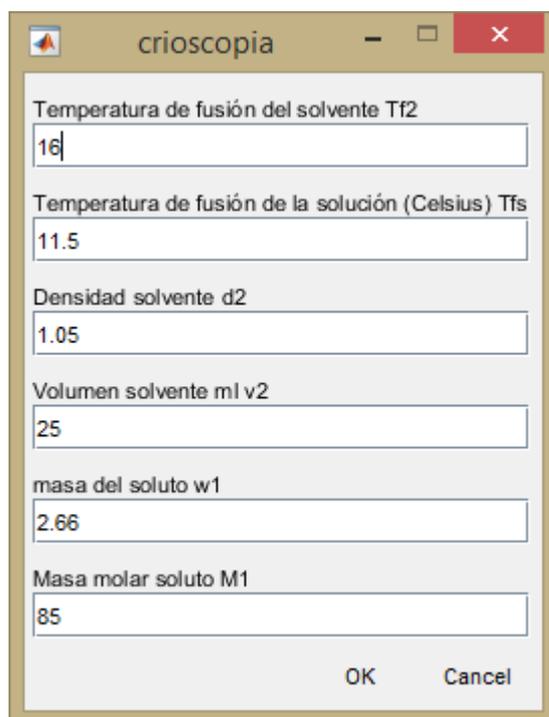
Si comparamos las dos ecuaciones (4.6) y (4.8):

$$K_b = \frac{RT_b^2 M_1}{\Delta H_{vap}} \quad K_c = \frac{RT_f^2 M_1}{\Delta H_f}$$

Llegamos a la conclusión de que en el caso de soluciones de la misma concentración, el descenso del punto de congelamiento siempre es mayor que la elevación del punto de ebullición. La razón es que aunque $T_b > T_f$, ΔH_{vap} del agua es 40.79 KJ/mol, mientras que ΔH_f del agua es de apenas 6.01 KJ/mol. Los valores grandes del calor de vaporización en el denominador es lo que causa que K_b sea más pequeña

Las consideraciones y ecuaciones del descenso del punto de congelación son válidas sólo cuando el sólido que separa de tales soluciones es el solvente puro, pero en ocasiones cristalizan también junto con el solvente las sales soluto en forma de solución sólida, como sucede con soluciones de yodo en benceno. En este caso, las ecuaciones anteriores no son aplicables.

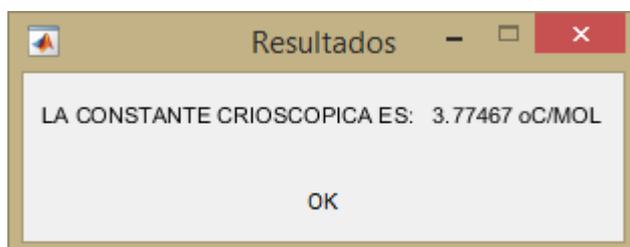
Para calcular la constante crioscópica de un solvente utilice la opción 37 del menuMORGAN.cmd



The image shows a dialog box titled "crioscopia" with the following input fields and values:

Variable	Value
Temperatura de fusión del solvente Tf2	16
Temperatura de fusión de la solución (Celsius) Tfs	11.5
Densidad solvente d2	1.05
Volumen solvente ml v2	25
masa del soluto w1	2.66
Masa molar soluto M1	85

Buttons: OK, Cancel

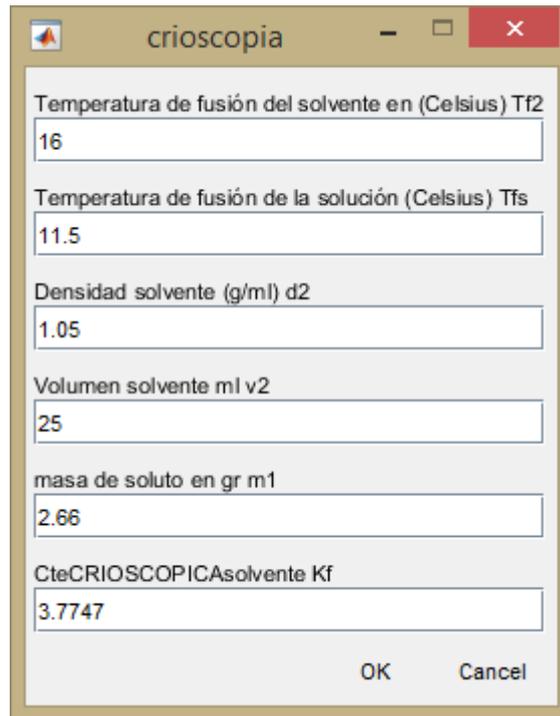


The image shows a dialog box titled "Resultados" with the following text:

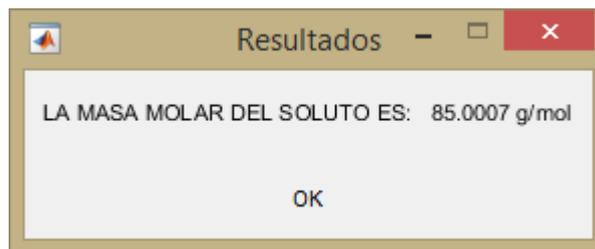
LA CONSTANTE CRIOSCOPICA ES: 3.77467 oC/MOL

Button: OK

Para calcular la masa molar por crioscopia utiliza la opción 38 del menuMORGAN.mcd



A screenshot of a software dialog box titled "crioscopia". It contains several input fields with the following values: "Temperatura de fusión del solvente en (Celsius) Tf2" is 16; "Temperatura de fusión de la solución (Celsius) Tfs" is 11.5; "Densidad solvente (g/ml) d2" is 1.05; "Volumen solvente ml v2" is 25; "masa de soluto en gr m1" is 2.66; and "CteCRIOSCOPICASolvente Kf" is 3.7747. At the bottom right, there are "OK" and "Cancel" buttons.



A screenshot of a software dialog box titled "Resultados". It displays the text "LA MASA MOLAR DEL SOLUTO ES: 85.0007 g/mol". At the bottom center, there is an "OK" button.

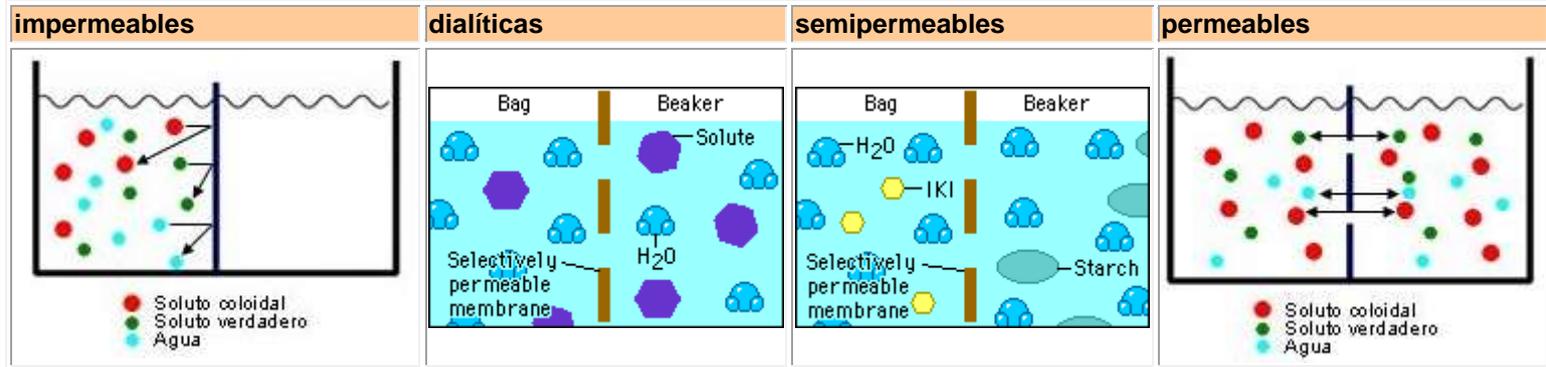
4.5 Presión osmótica

La presión osmótica es la propiedad coligativa más importante por sus aplicaciones biológicas, pero antes de entrar de lleno en el estudio de esta propiedad es necesario **revisar los conceptos de difusión y de ósmosis**.

Difusión es el proceso mediante el cual las moléculas del soluto tienden a alcanzar una distribución homogénea en todo el espacio que les es accesible, lo que se alcanza al cabo de cierto tiempo. En Biología es especialmente importante el fenómeno de **difusión a través de membranas**, ya que la presencia de las membranas biológicas condiciona el paso de disolvente y solutos en las estructuras celulares.

La presencia de una membrana separando dos medios diferentes impone ciertas restricciones al proceso de difusión de solutos, que dependerán fundamentalmente de la relación entre el diámetro de los poros de la membrana y el tamaño de las partículas disueltas. **Las membranas se clasifican en cuatro grupos:**

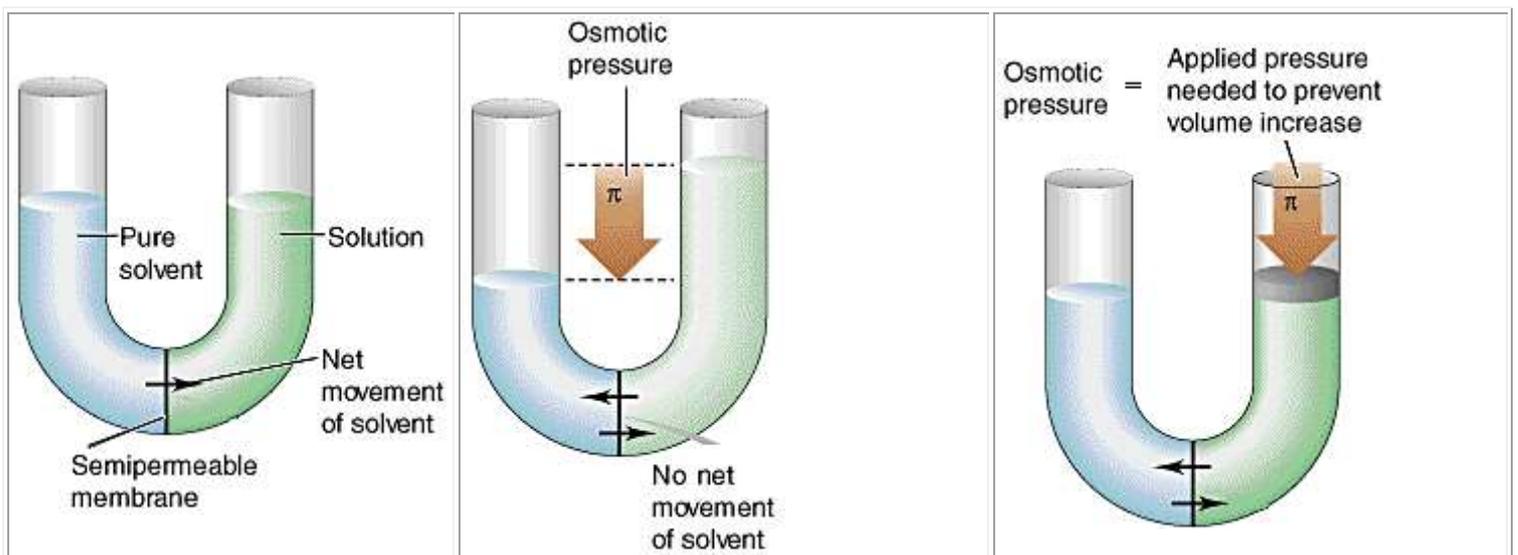
- **impermeables:** no son atravesadas ni por solutos ni por el disolvente
- **semipermeables:** no permiten el paso de solutos verdaderos, pero sí del agua
- **dialíticas:** son permeables al agua y solutos verdaderos, pero no a los solutos coloidales
- **permeables:** permiten el paso del disolvente y de solutos coloidales y verdaderos; sólo son impermeables a las dispersiones groseras



En Biología y en Fisiología, al hablar de disolvente nos referimos al agua, pero los solutos pueden ser:

- coloidales (proteínas, polisacáridos)
- verdaderos de tipo molecular (glucosa, urea)
- verdaderos de tipo salino (NaCl, KHCO₃)

Ósmosis es la difusión de líquidos a través de membranas. Supongamos una disolución de NaCl separada del disolvente por una membrana semipermeable que, como hemos visto, permite el paso del agua pero no de la sal (Figura izquierda de la tabla). El agua tiende a atravesar la membrana, **pasando de la disolución más diluida a la más concentrada** (Figura central de la tabla), o sea, en el sentido de igualar las concentraciones. Esta tendencia obedece al segundo principio de la termodinámica y **se debe a la existencia de una diferencia en la presión de vapor entre las dos disoluciones.** El equilibrio se alcanza cuando a los dos lados de la membrana se iguala las concentraciones, ya que el flujo neto de agua se detiene.



En la imagen se puede apreciar que cuando se alcanza el equilibrio, el aumento de la altura de la solución en un lado crea una presión igual a la presión con la que entra el solvente por ósmosis; esto detiene el flujo. A esta presión necesaria para detener el flujo se le llama presión osmótica.

De no existir solutos no existiría presión osmótica, ya que el solvente no necesitaría desplazarse para igualar concentraciones. Por tanto, cuanto mayor sea la cantidad de soluto, mayor será la presión osmótica creada por la columna de solvente cuando atraviere la membrana para igualar las concentraciones, hasta que la presión osmótica se lo impida. La presión osmótica se calcula por esta fórmula:

$$\pi = MRT$$

Donde π es presión osmótica, M la molaridad de la solución, R es 0.08206atmL/Kmol y T la temperatura en Kelvins.

En el caso de que el soluto sea un electrolito, nos encontramos con que la propiedad se ve incrementada debido a que los electrolito se disocian formando dos iones y, por tanto, ocupan más espacio que podrían ocupar moléculas de disolvente en contacto con la atmósfera, aumentando la salinidad de la solución y la cantidad de agua que atraviesa la membrana. Esta corrección de la propiedad se conoce como factor de Van't Hoff y se representa con una i .

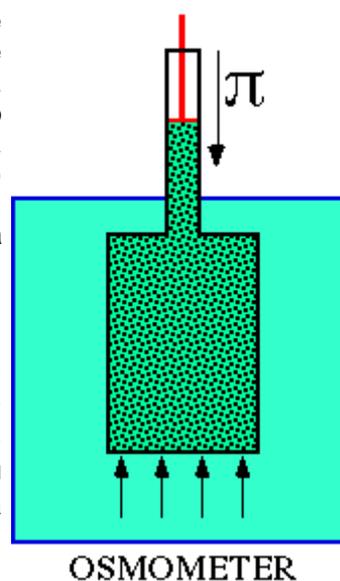
$$\pi = MRT \cdot i$$

Se define la **presión osmótica** como la tendencia a diluirse de una disolución separada del disolvente puro por una membrana semipermeable (Figura central de la tabla). Un soluto ejerce presión osmótica al enfrentarse con el disolvente sólo cuando no es capaz de atravesar la membrana que los separa. La presión osmótica de una disolución equivale a **la presión mecánica necesaria para evitar la entrada de agua** cuando está separada del disolvente por una membrana semipermeable (Figura derecha de la tabla).

Para medir la presión osmótica se utiliza el **osmómetro** (Figura de la derecha), que consiste en un recipiente cerrado en su parte inferior por una membrana semipermeable y con un émbolo en la parte superior. Si introducimos una disolución en el recipiente y lo sumergimos en agua destilada, el agua atraviesa la membrana semipermeable y ejerce una presión capaz de elevar el émbolo hasta una altura determinada. Sometiendo el émbolo a una presión mecánica adecuada se puede impedir que pase el agua hacia la disolución, y **el valor de esta presión mecánica mide la presión osmótica**.



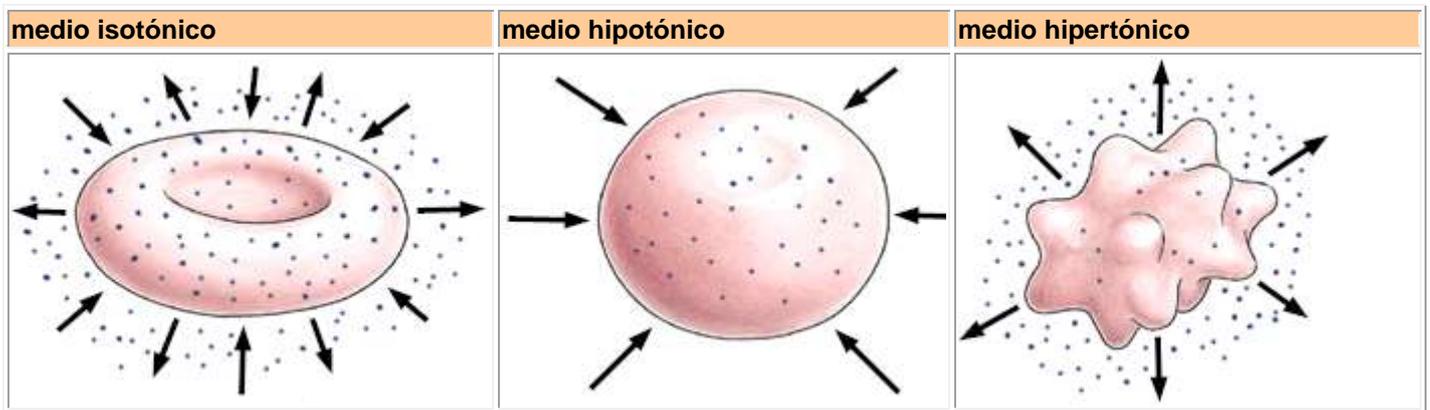
Las leyes que regulan los valores de la presión osmótica para disoluciones muy diluidas (como las que se manejan en Biología) son análogas a las leyes de los gases. Se conocen con el nombre de su descubridor **Jacobus H. Van t'Hoff** (fotografía de la izquierda), premio Nobel de Química en 1901.



Si comparamos la presión osmótica de dos disoluciones podemos definir tres tipos de disoluciones:

- **disoluciones isotónicas** son aquéllas que manifiestan la misma presión osmótica que la disolución de referencia
- **disoluciones hipotónicas** son aquéllas que manifiestan menor presión osmótica que la disolución de referencia
- **disoluciones hipertónicas** son aquéllas que manifiestan mayor presión osmótica que la disolución de referencia

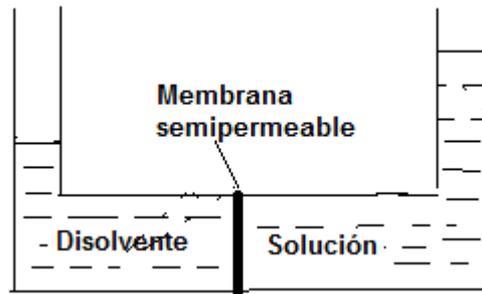
La membrana del eritrocito puede considerarse como una membrana semipermeable, que permite el paso del agua, pero no de las sales. **En un medio isotónico** (de igual presión osmótica), el eritrocito permanece inalterable. Si el eritrocito se introduce **en agua destilada o en un medio hipotónico** el agua atravesará la membrana hacia el citoplasma, con lo que aumenta el volumen celular, distendiendo la membrana hasta que llega un punto en que ésta se rompe. Este fenómeno se conoce con el nombre de **hemólisis**. Si el eritrocito se pone en **un medio hipertónico** (de mayor presión osmótica), el agua sale del eritrocito hacia el exterior, con lo cual su volumen disminuye, y la membrana se retrae, de forma que ofrece al microscopio un aspecto estrellado.



Resulta, por tanto, vital para la célula **mantener constante la presión osmótica del medio intersticial**. Cuando la célula se encuentra en un medio donde la osmolaridad es distinta a la de su medio interno, tanto su funcionamiento como su propia integridad se encontrarán amenazados.

Derivación de la presión osmótica

Cuando una solución de soluto se separa del solvente puro por medio de una membrana semipermeable (por ejemplo, una membrana de celofán), que permite el paso de las moléculas del disolvente, a la vez que impide el movimiento de las moléculas del soluto a través de la membrana, la solución tiende a diluirse. Este fenómeno se denomina ósmosis. En la figura siguiente se ilustra el fenómeno de ósmosis. En el equilibrio, la altura de la solución en el tubo de la derecha es mayor que la del disolvente puro en el tubo de la izquierda, por una altura h . A este exceso de presión hidrostática se denomina presión osmótica y es la presión mecánica que debe aplicarse a la solución para impedir la ósmosis del solvente hacia la solución.



Se sabe de la termodinámica, para un componente puro que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

Donde G es la energía libre de Gibbs, P es la presión y V el volumen.

Para el solvente en solución

$$\left(\frac{\partial \mu_1^D}{\partial P}\right)_T = \bar{V}_1$$

Donde \bar{V}_1 es el volumen molar parcial del solvente en la solución y μ_1^D es el potencial químico del mismo. .

De aquí que.

$$\Delta \mu_1^D = \int_p^{p+\pi} \bar{V}_1 dP = \pi \bar{V}_1$$

La razón de la integral anterior es que el volumen de los líquidos es poco afectado por la presión.

En el equilibrio

$$\mu_1^l = \mu_1^D = \mu_1^* + RT \ln x_1 + \pi \bar{V}_1$$

Donde μ_1^* es el potencial químico en el estado de referencia (líquido).

Como $\mu_1^l = \mu_1^*$

Tenemos que

$$\pi \bar{V}_1 = -RT \ln x_1 = -RT \ln(1 - x_2) = RT x_2$$

Ya que $x_2 \ll 1$

Ejemplo: Si $x_2=0.002$, entonces $1-x_2=1-0.002=0.998$ y $\ln(1-x_2)=\ln(0.998)=-0.002002002670673$

Luego entonces $-\ln(1-x_2) \approx x_2$.

Además, como $n_2 \ll n_1$

$$\pi \bar{V}_1 = RTx_2 = RT \frac{n_2}{n_1+n_2} = RT \frac{n_2}{n_1}$$

Pero $\bar{V}_1 n_1 = V$, entonces $\pi V = RTn_2$ (A)

Esta última ecuación (A) se conoce como ley de Van't Hoff de las soluciones ideales y es idéntica en su forma con la ley de los gases ideales, donde π reemplaza a la presión del gas, P.

Si V se está en litros: $\pi = MRT$

Donde M es la molaridad de la solución.

Si la concentración de la solución está en g de soluto / litro de solución c_2 :

$$\pi = RT \frac{c_2}{M_2}$$

Donde M_2 es la masa molar del soluto.

Presión osmótica y presión de vapor

Existe una relación de la presión osmótica con la presión de vapor, dada por la ecuación:

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}_1} \ln \frac{P_1}{P_1^0}$$

Cuando la solución no es demasiado concentrada, se puede tomar \bar{V}_1 como idéntica al volumen molar del solvente V_1^0 .

$$\pi = \frac{RT}{V_1^0} \ln \frac{P_1}{P_1^0} \quad (\text{B})$$

Tabla: Comparación de la presión osmótica observada con las calculadas

M	π_{obs} (atm)	π_{calc} ec A	π_{calc} ec B
0.100	2.47	2.44	2.40
1.000	27.22	27.0	20.4
2.000	58.37	58.5	35.1
3.000	95.16	96.2	45.3
4.000	138.96	130.5	55.7
5.000	187.3	183.0	64.5

La tabla anterior nos muestra que la ecuación (A) es aplicable hasta para concentraciones altas, no así la ecuación (B) que es confiable para soluciones diluidas.

Ejemplo 4.3

1. La lisozima extraída del huevo blanco de gallina tiene una masa molar de 13 930 g/mol. Se disuelven exactamente 0.1 g de esta proteína en 50 g de agua a 298 K. Calcula la reducción de la presión de vapor, el descenso del punto de congelación, la elevación del punto de ebullición y la presión osmótica de esta solución. La presión de vapor del agua pura a 298 K es de 23.76 mm Hg.

- (a) Reducción de la presión de vapor

Utilizando la ecuación $\Delta P = P^0 \left(\frac{W_2/M_2}{W_2/M_2 + W_1/M_1} \right)$

$$\Delta P = 23.76 \times \frac{0.1/13930}{\frac{0.1}{13930} + \frac{50}{18}} = \frac{2.5843436441945310117931483906342e-5}{0.35999906963629816994278557081534} = 7.1787508976688644026422536692615e-5 \text{ mm Hg}$$

- (b) Elevación del punto de ebullición

$$\Delta T_b = k_b m$$

Para el agua $K_b = 0.52$

Cálculo de la molalidad: $m = \frac{0.1/13900(1000)}{50} = 1.43884892e-4$

Entonces $\Delta T_b = 0.52 \times 1.43884892e-4 = 7.4820143884892e-5$

- (c) Descenso del punto de fusión

$$\Delta T_c = K_c \cdot m$$

$$\Delta T_c = 1.86 \times 1.43884892e-4 = 2.6762589912e-4$$

- (d) Presión osmótica

$$\begin{aligned} \pi = MRT &= 18582088 \times \frac{1.43884892e-4}{1000} = \\ &= \mathbf{2.67376 \text{ mm Hg}} \end{aligned}$$

Estos resultados demuestran que la presión osmótica es un método más sensible para determinar los pesos moleculares de un soluto, ya que la altura de 2.6737376 mm Hg se puede medir con facilidad, en comparación con los pequeños valores de los otros métodos.

Actividad 4.1

1. ¿Por qué piensa que a las personas que viven a grandes altitudes se les recomiendan que añadan sal al agua cuando hierven alimentos como la pasta? ¿Qué fracción molar del NaCl se requiere para elevar el punto de ebullición del agua 3 °C? ¿Cambia considerablemente la cantidad de sal que se añade al agua (normalmente una cucharada cafetera para cuatro cuartos de agua) el punto de ebullición?
2. Un compuesto que pesa 0.458 g se disuelve en 30 g de ácido acético. El punto de congelación de la solución es de 1.5 °K debajo del punto de congelación del solvente puro. Calcule la masa molar del compuesto.

4.6 Que es salting-in y salting-out?

Precipitación de proteínas inducida por salado.

Es un método de separación de proteínas basado en el principio de que las proteínas son menos solubles a altas concentraciones de sal. Es la manera más común de precipitar proteínas. La solubilidad de las proteínas es una función compleja de la naturaleza fisicoquímica de las proteínas, pH, temperatura y la concentración de la sal usada. También depende de si la sal estabiliza la estructura del agua o si la desestabiliza.

A baja concentraciones de sal, la solubilidad de las proteínas usualmente incrementa ligeramente (salting in). Pero a altas concentraciones de la sal, la solubilidad de las proteínas disminuye bruscamente (salting-out).

La siguiente ecuación relaciona la solubilidad aparente de un electrólito (S) con la fuerza iónica de la solución (I):

$$\log \frac{S}{S^0} = 0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

Donde S^0 es la solubilidad termodinámica, que se puede determinar graficando S contra \sqrt{I} y las z_s son las cargas de los iones.

Si se disuelve AgCl en agua pura, su solubilidad (S) es de 1.3×10^{-5} mol/litro. Si se disuelve en una solución de KNO₃, de acuerdo con la ecuación anterior, su solubilidad es mayor debido al incremento de la fuerza iónica de la solución. En una solución de KNO₃, la fuerza iónica es una suma de dos concentraciones, una de AgCl y otra de KNO₃. El aumento de solubilidad, provocado por el aumento de la fuerza iónica, se llama efecto salino primario (salting-in).

La diferencia entre la solubilidad aparente y la solubilidad termodinámica es la siguiente: el producto de solubilidad aparente ($K_{sp} = m_{Ag^+} m_{Cl^-}$) se expresan en molalidades (o en alguna otra unidad de concentración), que se puede calcular con facilidad si se conoce la cantidad de AgCl

disuelto en una cantidad conocida de agua para producir una solución saturada. Sin embargo, debido a las fuerzas electrostáticas, los iones disueltos se encuentran bajo la influencia de sus vecinos inmediatos. En consecuencia, el número real o efectivo de iones no es el mismo que el que se calcula basándose en la concentración de la solución. Por ejemplo, si un catión forma un par fuerte de iones con un anión, entonces el número real de especies en solución, desde una perspectiva termodinámica, es uno y no dos, como esperaríamos. Por ende el producto termodinámico ($K^{\circ}_{sp}=a_{Ag^+}a_{Cl^-}$), que se expresa en términos de la actividad de los iones, representa el valor verdadero del producto de solubilidad, que por lo general difiere del producto de solubilidad aparente.

La ecuación de arriba de la solubilidad sólo es válida para cierto valor de la fuerza iónica I . Si se aumenta más la fuerza iónica de una solución, debe sustituirse con la siguiente expresión:

$$\log \frac{s}{s^0} = 0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I} - K' I$$

Donde K' es una constante positiva que depende de la naturaleza del soluto y del electrolito presente. A la disminución de solubilidad debida a la creciente fuerza iónica de la solución, se le llama *efecto salino secundario* ("salting-out").

4.7 Casos prácticos de las propiedades coligativas

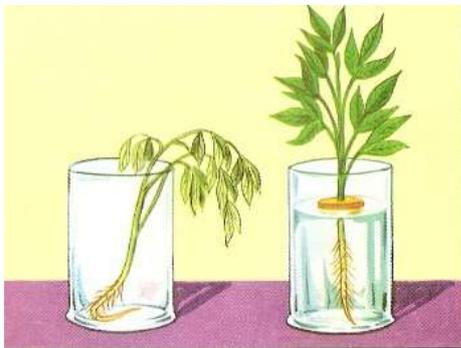
1. Cuando desea enfriar algo rápidamente haga una mezcla de hielo con sal o si tiene precaución alcohol. El punto de congelación bajará y el hielo se derretirá rápidamente. Pese a aparentar haberse perdido el frío la mezcla formada estará en realidad a unos cuantos grados bajo cero y será mucho más efectiva para enfriar que los cubos de hielo sólidos. El punto de congelación es la temperatura a la cual un líquido comienza a congelarse -transformarse en sólido. Su valor coincide con el punto de fusión -cambio opuesto, pero en lugar de entregar energía para "congelarse", el sistema recibe energía para "fundirse" y volverse líquido
2. Para descongelar el refrigerador escarchado rocíe el área con sal granulada y se descongelará en menor tiempo.
3. Tome tres vasos y agregue la misma cantidad de agua a cada uno. Al segundo vaso agréguele una cucharada de sal y al tercero dos cucharadas. Coloque los tres vasos en el congelador por una hora y observe los resultados. ¿Cuál permaneció líquido?
4. Tome dos vasos con agua y a uno de ellos agregue una cucharada de sal y póngalos a calentar hasta ebullición. ¿Cuál hierve a mayor temperatura y por qué?
5. A un trozo de carne cúbralo con una capa de sal déjelo por 24 horas a la temperatura ambiente. Después de este tiempo observe que la carne no se ha descompuesto. ¿Por qué?



6. El líquido refrigerante se encarga de absorber el máximo calor posible, impidiendo así, que se caliente el motor en exceso y manteniendo una temperatura óptima de trabajo.

Por ello, se necesita un soluto que conserve o aumente la capacidad de absorber calor, que no incite a la corrosión o incluso la prevenga, y que disminuya el punto de congelación y aumente el de ebullición. Hoy en día, se utilizan ácidos orgánicos de cadena larga porque cumplen las condiciones mencionadas y, además, son biodegradables.

El descenso crioscópico le da el nombre de anticongelante a estas disoluciones, ya que en lugares de bajas temperaturas, estos líquidos refrigerantes se podrían congelar y resultar inservibles a la hora de conducir, pero la presencia de un soluto hace que la disolución tenga una temperatura de congelación menor, no se congela a la temperatura a la que se congelaría si fuese agua pura.



7. Las plantas herbáceas languidecen cuando se las somete a un periodo sin agua ya que no podrán absorber suficiente agua. Con una presión osmótica baja las células ceden a la gravedad. Por tanto las células que estaban turgentes son como un globo lleno de aire, aire que ejerce una presión en las paredes del globo, pero cuando vacías el aire del globo, éste se queda flácido como sin fuerza, la planta también pierde su rigidez. Cómo explicas que aunque estas plantas no poseen un esqueleto interno como nosotros, adquieran cierta rigidez cuando se les agrega agua.

8 Cuando hay incendios muy grandes, se recurre a enormes helicópteros con enormes tanque colgantes que llenan de agua pero que, en ocasiones, cuando el mar está más cerca y el tiempo apremia, el helicóptero recoge agua del mar para apagar el incendio y vierte el agua salada en la zona del incendio. Tras finalizar el incendio, esa agua salada sobrante con la sal que ha quedado es absorbida por la tierra y como consecuencia las plantas se marchitan.

¿Cómo explicas esto en términos de la propiedad osmótica?

9. ¿Cómo detectar que un producto líquido ha sido alterado?

La leche tiene una temperatura de congelación entre $-0,53$ y $-0,55$, si la temperatura de congelación es mayor que esta leche muestreada, tiene una concentración del soluto menor, por consiguiente, una concentración mayor de agua de la que debía.



Otro ejemplo para un defecto de soluto, podría ser la fabricación de bebidas alcohólicas sin alcohol o con una concentración de alcohol menor. Por ejemplo, si quisieran vender un producto afirmando que tiene menos alcohol para que se consumiera más. Estos productos deberían de tener un punto de ebullición más bajo que otros productos con la misma concentración de alcohol.

Es más, este sistema podría servir para comprobar la pureza del agua que dice ser potable, mineral o la calidad de un destilador de agua. Si el punto de ebullición

supera los 100 grados o congela a menos de cero, significará que posee ciertas impurezas y, si por casualidad hubiese sales minerales, asegurarse de que estuviesen en la proporción correcta.

BIBLIOGRAFIA

1. GARCIA QUIROGA, IVAN. Introducción al equilibrio termodinámico y de fases. Universidad Nacional de Colombia, facultad de Ingeniería, 1995.
2. MARON & PRUTTON. Fundamentos de FISICOQUIMICA. Editorial LIMUSAe
3. HOUGEN, O. WATSON, K. Principios de los procesos Químicos. Parte 1. Balances de materia y energía. Editorial reverté. 1994.
4. PERRY. Manual del Ingeniero Químico. Mc Graw Hill. Sexta Edición. 1992. Vol1.
5. SHOEMAKEER, D. Experimentos de Fisicoquímica. Primera Edición. Unión tipográfica hispanoamericana. México.1968.
6. SMITH J. M., VAN NESS H.C., ABBOTT M., Introducción a la termodinámica en la Ingeniería Química. Editorial Mc Graw Hill, Séptima Edición, México, 2007.
7. ROBERT C. REID, JOHN M. PRAUSNITZ, THOMAS K. SHERWOOD. The properties of gases and liquids. Editorial Mc Graw Hill. Third Edition, 1977.
8. DAVID NAHON VAZQUEZ. Química 2. La Química en el ambiente. Editorial ESFINGE.2006.
9. <http://www.ehu.eus/biomoleculas/agua/coligativas.htm>
10. <http://cosasdequimica.blogspot.mx/2014/06/importancia-de-las-propiedades.html>

AGRADECIMIENTO

Con mi más sincero reconocimiento doy las gracias al C. Ing. Ideberto de los Santos por su fuerza de voluntad puesta de manifiesto en las muchas asesorías que me concedió sobre el lenguaje de programación en MATLAB. Sin su ayuda, podría haber pasado mucha dificultad y más tiempo en la elaboración de los programas en MATLAB de esta materia.