

UNIVERSIDAD DE MATANZAS “CAMILO CIENFUEGOS”.

MONOGRAFIA DE QUIMICA FISICA.

**“ ASPECTOS UTILES EN EL ESTUDIO DE LA
ASIGNATURA QUIMICA FISICA PARA LOS
ESTUDIANTES DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA ”**

**AUTORES: Prof. Dr. Andrés Hassan Hernández.
Profesor Titular
Dpto. Química e Ingeniería Química.
Facultad de Ingenierías Química y Mecánica.**

**MSc. Ariel García Cruz
Profesor Instructor
Dpto. Química e Ingeniería Química.
Facultad de Ingenierías Química y Mecánica.**

MATANZAS DICIEMBRE, 2005

INDICE

	TEMAS	Pag
Capítulo I	Propiedades parciales molares.	2
	I.1 Concepto de propiedad parcial molar. Significado físico.	2
	I.1.1 Significado físico de la propiedad parcial molar.	3
	I.2 Energía libre parcial molar. Potencial químico. Ecuación de Gibbs-Duhem.	3
	I.2.1 Equilibrios en sistemas heterogéneos.	4
	I.2.2 Importancia del potencial químico.	5
	I.3 Dependencia del potencial químico con la temperatura y la presión.	6
	I.3.1 Dependencia del potencial químico con la temperatura.	6
	I.3.2 Influencia de la presión en el potencial químico.	7
	I.4 Variación de la energía libre para cualquier sistema.	8
	I.5 Determinación experimental de la propiedad parcial molar	8
	I.5.1 Método de la pendiente.	8
	I.5.2 Método de la magnitud aparente.	9
	I.5.3 Método de los interceptos.	10
	I.6 Ejercicios.	10
	Capítulo II	Fugacidad y actividad.
II.1 Fugacidad en un gas puro. Métodos para su determinación.		13
II.1.1 Métodos de determinación de la fugacidad.		15
II.2 Fugacidad de un componente en una mezcla de gases.		17
II.3 Influencia de la temperatura y la presión en la fugacidad.		17
II.3.1 Influencia de la temperatura.		17
II.3.2 Influencia de la presión.		18
II.4 Fugacidad y coeficiente de actividad.		18
II.5 Ejercicios.	19	
Capítulo III	Equilibrio de fases.	21
	III.1 Regla de las fases.	21
	III.2 Diagrama de fases P-T para sistemas de un componente.	22
	III.2.1 Diagrama de fases para una sustancia pura.	22
	III.3 Ecuación de Clapeyron. Ecuación de Clausius-Clapeyron.	23
	III.3.1 Cambio de fase. Ecuación de Clapeyron.	23
	III.3.2 Sistemas de dos componentes.	25
	III.4 Solubilidad de gases. Coeficientes de absorción y solubilidad.	27
	III.4.1 Disoluciones de Gases en Líquidos. Ley de Henry.	27
	III.5 Ejercicios.	28
Bibliografía		

Capítulo I: Propiedades parciales molares.

I.1 Concepto de propiedad parcial molar. Significado físico.

I.1.1 Significado físico de la propiedad parcial molar.

I.2 Energía libre parcial molar. Potencial químico. Ecuación de Gibbs-Duhem.

I.2.1 Equilibrios en sistemas heterogéneos.

I.2.2 Importancia del potencial químico.

I.3 Dependencia del potencial químico con la temperatura y la presión.

I.3.1 Dependencia del potencial químico con la temperatura

I.3.2 Influencia de la presión en el potencial químico.

I.4 Variación de la energía libre para cualquier sistema.

I.5 Determinación experimental de la propiedad parcial molar

I.5.1 Método de la pendiente.

I.5.2 Método de la magnitud aparente.

I.5.3 Método de los interceptos.

I.6 Ejercicios.

I.1 Concepto de propiedad parcial molar. Significado físico.

Este concepto fue introducido por G.N. Lewis (1907) y surge motivado por la necesidad de estudiar sistemas multicomponentes en los cuales cambia la cantidad de sustancia. Hasta el presente se han estudiado sistemas cerrados donde la composición y la cantidad de sustancia permanecen constantes, por lo que todo proceso que ocurra en el sistema se caracteriza por cambios en sus variables termodinámicas p , V , T . Sin embargo, para el estudio de sistemas abiertos con cambio en la cantidad de sustancia de sus constituyentes es de gran importancia el empleo de las magnitudes parciales molares.

Sea F una propiedad termodinámica extensiva que puede ser el V , E , H , S , A , G , la cual resulta definida por el estado termodinámico en un sistema homogéneo por las variables T, p, n_i , donde esta última representa las cantidades de sustancias de sus constituyentes. Tomando en cuenta lo anterior es posible expresar a F como función de estas variables:

$F = f(p, T, n_i)$. Considerando las propiedades de toda función de estado se cumple:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_i} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial F}{\partial n_j} \right)_{T, p, n_1, n_j} dn_j \quad (1)$$

la derivada $\left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_1, n_j} dn_i = \bar{F}_i$ (2) propiedad parcial molar del constituyente i

de modo que :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \bar{F}_1 dn_1 + \dots + \bar{F}_i dn_i \quad (3)$$

$$F_{T,p} = \bar{F}_1 dn_1 + \dots + \bar{F}_2 dn_2 + \dots + \bar{F}_i dn_i \quad (4)$$

para un sistema de composición definida :

$$F_{T,p} = n_1 \bar{F}_1 + n_2 \bar{F}_2 + \dots + n_i \bar{F}_i$$

Esta ecuación constituye la base de la ecuación de Gibbs-Duhem válida para un sistema homogéneo de composición definida. Esta ecuación se puede obtener a partir de aplicar el Teorema de Euler a la función F, al ser esta función homogénea de primer grado respecto a n, por lo que la derivada respecto a la propiedad parcial molar se anula.

Ya ha sido expuesto que estas propiedades se refieren a las variables extensivas. Así se puede expresar el volumen parcial molar, la energía libre parcial molar, etc.

I.1.1 Significado físico de la propiedad parcial molar.

Si se observa la ecuación (2), la propiedad parcial molar de un sistema homogéneo se considera como la contribución al incremento de la propiedad a temperatura y presión constantes al añadir un mol del componente a una cantidad tan grande de la disolución que su composición puede considerarse constante.

Resulta más ilustrativo no obstante establecer el significado físico de la propiedad parcial molar a partir de la ecuación (4), de modo que la propiedad parcial molar, respecto a un componente, sería la contribución por mol del componente a la propiedad F a temperatura y presión constantes.

Ejemplo:

Cuando se mezclan 5 ml de etanol, con 5 ml de agua, el volumen total no es 10 ml es decir el volumen resultante de una mezcla no es aditivo en general respecto a los componentes puros. Al mezclarse ambos componentes el volumen resultante depende de la contribución de cada componente en la mezcla, es decir del volumen parcial molar correspondiente respecto a cada componente, a la temperatura, presión y composición que presente la disolución.

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 \quad (7)$$

$$H = n_1 \bar{H}_1 + n_2 \bar{H}_2$$

De un análisis de la ecuación (4) se concluye que la propiedad parcial molar es intensiva que dependerá de la temperatura, presión y composición del sistema.

I.2 Energía libre parcial molar. Potencial químico. Ecuación de Gibbs-Duhem.

El uso de las magnitudes parciales molares es válida para cualquier propiedad extensiva que este definida para un estado termodinámico dado, aunque resulta muy importante desde el punto de vista termodinámico el empleo de la energía libre parcial molar, que fue descrita por Gibbs como potencial químico molar (μ).

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_1,n_2,\dots} = \bar{G}_i \quad (8)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) dn_i \quad (9)$$

Tomando en cuenta lo anterior:

En sistemas cerrados $dn = 0$ pues se mantiene constante la cantidad de sustancia.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} dT$$

Anteriormente fue deducida la ecuación diferencial :

$$dG = Vdp - SdT$$

Ecuación válida para sistema cerrado en proceso reversible

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} = V \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} = -S \quad (10)$$

Sustituyendo (10) en (9):

$$dG = Vdp - SdT + \mu_1 dn_1 + \dots + \mu_i dn_i \quad (11)$$

Para un sistema abierto a p y T constantes se tiene

$$dG_{T,p} = \mu_1 dn_1 + \dots + \mu_i dn_i \quad (12)$$

De modo que:

$$G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots + n_i \mu_i$$

De modo que al diferenciar:

$$dG = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i \quad (13)$$

Siendo esta última sumatoria la ecuación de Gibbs-Duhem, de gran utilidad para el estudio del equilibrio líquido vapor esencial para el trabajo del ingeniero químico, en los procesos de destilación.

I.2.1 Equilibrios en sistemas heterogéneos.

La condición de equilibrio es:

$$dG = 0$$

para un sistema cerrado. Un sistema en que estén presentes varias fases puede considerarse como un todo un sistema cerrado aunque pueda existir intercambio de sustancias con alguna de sus fases, siendo considerada esta un sistema abierto pues esta cambiando su composición, de modo que un pequeño cambio a temperatura y presión constante en una fase vendrá dado por la ecuación (12). Si el sistema en su conjunto esta en equilibrio entonces tendrá que cumplirse que:

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \quad (14)$$

Esta expresión constituye el fundamento de la regla de las fases que será estudiada en el próximo tema.

I.2.2 Importancia del potencial químico.

Se pueden obtener diferentes formas de expresar el potencial químico en función de las funciones de estado estudiadas. Así, si se expresan en función de las coordenadas termodinámicas convenientes en función de su composición se tiene:

(15)

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial n_1} \right)_{S,V,\dots,n_i} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S,V,\dots,n_j} dn_i$$

recordando que:

$dE = TdS - pdV$ (para un sistema cerrado)

Por lo que sustituyendo en la ecuación (15), se tiene:

$$dE = TdS + pdV + \left(\frac{\partial E}{\partial n_1} \right)_{S,V,\dots,n_i} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S,V,\dots,n_j} dn_i \quad (16)$$

De acuerdo a las ecuaciones diferenciales termodinámicas fundamentales:

$dG = dE - TdS - SdT + pdV - Vdp$

$dG_{T,p} = dE - TdS + pdV \quad (17)$

Sustituyendo (16) en (17) :

$$dG_{T,p} = \left(\frac{\partial E}{\partial n_1} \right)_{S,V,\dots,n_i} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S,V,\dots,n_j} dn_i \quad (18)$$

por lo que comparando (18) con (12)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S,V,\dots,n_j} = \mu_i \quad (19)$$

Otra forma de expresar el potencial químico puede ser mediante la energía interna. Se observa que el potencial químico expresado en función de la energía interna no es una propiedad parcial molar, pues esta se define a T,p y N constantes, mientras que como se observa en la ecuación (19) se expresa a S, V y N constantes.

De modo similar se puede expresar en función de la entalpía, la función trabajo y la entropía como se expresa a continuación:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,\dots,n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{T,V,\dots,n_j} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{E,V,\dots,n_j} \quad (20)$$

I.3 Dependencia del potencial químico con la temperatura y la presión.

I.3.1 Dependencia del potencial químico con la temperatura.

Esta dependencia se puede obtener derivando la ecuación (8) respecto a T

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial T}\right)_{p,N} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{p,N} \quad (21)$$

y la ecuación (10) respecto a n_i

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = -S_i \quad (22)$$

Como G es función de estado, posee diferencial completa por lo que de (21) y (22) se tiene:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{p,N} = -S_i \quad (23)$$

Resultado análogo al encontrado para una sustancia pura observado con anterioridad:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = -S$$

A partir de la definición de la energía libre:

$$G = H - TS$$

derivando respecto a n_i a T y p constantes y las cantidades de sustancias del resto de los componentes:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \left(\frac{\partial H_i}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \quad (24)$$

$$\mu_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i \quad (25)$$

Si se sustituye a la entropía parcial molar por su equivalente en (23)

$$\mu_i = T \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,N} = \bar{H}_i \quad (26)$$

Dividiendo por T^2 :

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p,N} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2} \Lambda \quad (27)$$

La ecuación (27) es la conocida ecuación de Gibbs Helmholtz. Expresa la variación del potencial químico de cualquier constituyente con la temperatura a p y N constantes para una disolución en cualquier estado de agregación, sólido, líquido o gaseoso.

1.3.2 Influencia de la presión en el potencial químico.

De forma igual a que fue analizada la influencia de la temperatura sobre el potencial químico, también se analiza la influencia de la presión sobre esta magnitud.

$$\frac{\partial^2 F}{\partial n_i \partial p} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,p,N} \quad (28)$$

Al derivar la ecuación (10) respecto a n_i

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial n_i} \right)_{T,p,n} = \left(\frac{\partial \mathcal{N}}{\partial n_i} \right)_{T,p,n} = \bar{V}_i \Lambda \quad (29)$$

Evidenciándose de (28) y (29) que:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,N} = \bar{V}_i \Lambda \quad (30)$$

Para una mezcla con comportamiento ideal se tiene que:

$$p_i = n_i \frac{RT}{V} \Lambda \quad V = n_i \frac{RT}{p_i} \Lambda \quad (31)$$

$$\left(\frac{\partial \mathcal{N}}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \frac{RT}{p_i}$$

$$\bar{V}_i = \frac{RT}{p_i} \Lambda \quad (32)$$

Sustituyendo (32) en (30):

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,N} = \frac{RT}{p_i} \Lambda \quad (33)$$

La ecuación (33) resulta de gran utilidad para el tratamiento termodinámico de mezcla de gases.

I.4 Variación de la energía libre para cualquier sistema.

Para determinar el cambio en la energía libre en cualquier sistema ya sea químico o físico, en sistemas multicomponentes formados por n_1, n_2, \dots, n_i mol de cada componente, cuyos potenciales sean : $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_y,$, luego de un cambio, al alcanzar el equilibrio en el estado final tendrá n_1', n_2, \dots, n_i' , cantidades de sustancia y potenciales $\mu_1', \mu_2' \dots \mu_y'$, de modo que:

$$\Delta G = (n_1' \mu_1' + n_2' \mu_2' + \dots + n_i' \mu_i') - (n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots + n_i \mu_i) \quad (34)$$

Como se aprecia mediante la evaluación del potencial químico inicial y final se puede evaluar el cambio en la energía libre para cualquier sistema abierto.

I.5 Determinación experimental de la propiedad parcial molar

Desde el punto de vista experimental resulta de interés el análisis de varios métodos que se emplean en la evaluación de la propiedad parcial molar. El empleo de estos métodos está determinado por las posibilidades de evaluación experimental de la propiedad de que se trate.

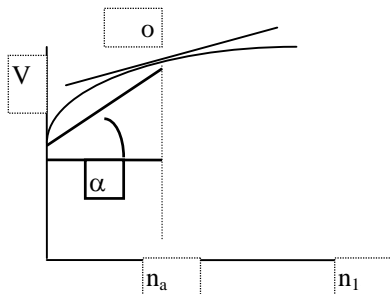
I.5.1 Método de la pendiente.

Encuentra su fundamento en la propia definición de la propiedad parcial. Por ser muy ilustrativo se tomará para explicar estos métodos, el volumen como propiedad extensiva, por lo cual, se explicará como puede procederse para evaluar el volumen parcial molar.

Como ya fue definido, el volumen parcial molar será:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j, \dots} = \bar{V}_i$$

De modo que si se pretende determinar el volumen parcial molar de un componente en una disolución, se podría evaluar la derivada a una composición determinada. A manera de ejemplo se puede tomar una disolución de NaCl, por lo que sus componentes serían el agua y la sal común. Se prepararían disoluciones de concentración conocida, partiendo de una cantidad fija del disolvente, midiendo el volumen resultante de la disolución a temperatura y presión constante, realizando un grafico de $V - n_{\text{NaCl}}$



De modo que la pendiente al punto correspondiente a la concentración de la disolución deseada, permite calcular el volumen parcial molar del cloruro de sodio en la disolución.

Es un método simple de determinación de la propiedad parcial molar, pero presenta como desventajas el error en el trazado y determinación de la pendiente, por lo que no es muy preciso.

1.5.2 Método de la magnitud aparente.

Este método presenta la ventaja de permitir la determinación de la propiedad aparente de modo directo cuando la propiedad parcial debe ser determinada de modo indirecto.

Si se considera una disolución acuosa nuevamente, se puede expresar que:

$$G = n_1 G_1 + n_2 \Phi_2 \Lambda \quad (34)$$

Donde G_i es el valor de la propiedad por mol de disolvente puro y Φ_2 es el valor de la propiedad molar aparente para el soluto.

Por lo que:

$$\Phi_2 = \frac{G - n_1 G_1}{n_2} \Lambda \quad (35)$$

Φ_2 coincide con la propiedad parcial molar solo en caso de que la disolución tenga comportamiento ideal.

Si se deriva la ecuación (34) respecto a n_2 manteniendo n_1 constante, asumiendo que $n_1 G_1$ permanece constante también, se tiene:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} = n_2 \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} + \Phi_2 \Lambda \quad (36)$$

$$\bar{V}_2 = \Phi_2 + n_2 \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial n_2} \right)_{n_1} \quad (40)$$

Es posible por tanto si se evalúa la derivada correspondiente determinar el volumen parcial molar mediante la ecuación (40).

Mediante la fig.1 es posible determinar la derivada a partir de la determinación de la pendiente del ángulo α .

I.5.3 Método de los interceptos.

Mediante este método es posible se puede hallar simultáneamente la propiedad parcial molar para ambos componentes.

Se asume el valor medio de la propiedad como:

$$G = (n_1 + n_2)G_m$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{n_1} = G_m + (n_1 + n_2)\left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{n_1} \Lambda \quad (44)$$

I.6 Ejercicios.

Compruebe los conocimientos adquiridos en los ejercicios aplicando los diferentes métodos estudiados en el cálculo de propiedades parciales molares así como su

Ejercicio1. Se midieron los volúmenes específicos de varias disoluciones de benceno y tolueno a 17°C. A continuación aparecen los datos: w es el % en peso de benceno en las disoluciones y v, es el volumen específico de los volúmenes en mL/g:

w	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
v	1,11	1,17	1,19	1,22	1,23	1,24	1,23	1,22	1,20	1,17	1,13

Halle el volumen parcial molar del benceno y del tolueno a concentraciones iguales a 20, 40, 50, 90% en peso de benceno.

Solución.

Para la resolución de este ejercicio se debe emplear uno de los métodos para determinar la propiedad parcial molar. Se aplicara en este caso el método de la pendiente y de los interceptos. Para aplicar el método de la pendiente, se deben tener los datos del volumen de la disolución y la cantidad de sustancia correspondiente al benceno y hacer un gráfico v - n(benceno) hallando la pendiente a la concentración que se desea calcular el volumen parcial molar..

De datos se ofrece el volumen específico. de la disolución. De modo que el volumen de la disolución considerando 100g de disolución será:

$$V = 100 \cdot v$$

Se deben calcular n(benceno) para cada volumen según:

$$m(D) = m(x) + m(d)$$

Recordando que:

$$\% \text{ peso} = \frac{m(x)}{m(D)} \cdot 100$$

$$n(x) = \frac{m(x)}{M(x)}$$

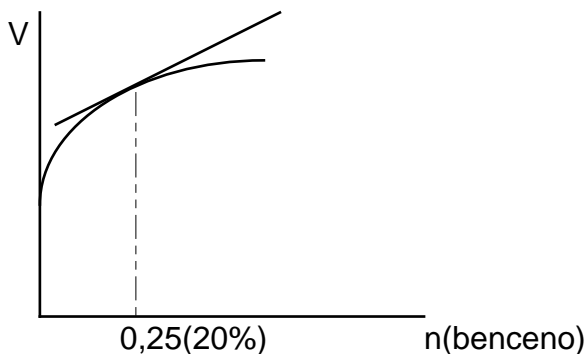
Como se consideran 100g de disolución, la masa de soluto coincide con el % expresado en gramos.

Para calcular la $n(\text{benceno})$ se necesita $M(x)$, o sea, la masa molar del benceno.

$M(\text{benceno}) = 78 \text{ g/mol}$

Una vez calculados el volumen de la disolución y la cantidad de sustancia benceno se tiene:.

$n(\text{ben})$	0	0,13	0,25	0,38	0,51	0,64
V_D	111	117	119	122	123	124



De esta forma se calculan los diferentes volúmenes parciales molares a las diferentes concentraciones indicadas.

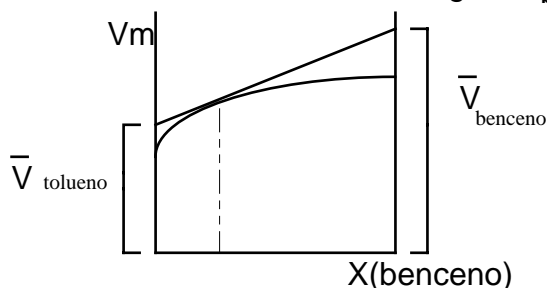
$$\bar{V}_{\text{benceno}} = 198 \text{ mL}$$

El método de la pendiente es inexacto pues implica errores en el trazado de la pendiente y su determinación.

Para aplicar el método de los interceptos se debe calcular el volumen molar de la disolución y la fracción molar en benceno.

Para calcular el volumen molar se debe calcular la cantidad de sustancia presente en 100g de la disolución para cada componente y la cantidad de sustancia total, dividiendo el volumen entre $n(\text{total})$.

La fracción molar se calcula según: $X_{\text{benceno}} = n(\text{benceno})/n(\text{total})$



A partir de los interceptos se calcula el volumen parcial molar de cada componente. La ventaja que presenta este método es que permite la determinación simultánea de ambos volúmenes parciales molares. También presenta como dificultad el trazado de la pendiente.

A 25°C la densidad de las disoluciones de ácido succínico en agua (en g/ml) se representa según:

$$\rho = 0,9970 + 0,00304w \text{ (g/mL)} \quad (A)$$

donde w es el tanto por ciento en peso del ácido succínico, siendo la expresión válida hasta w= 5,5%. Halle el volumen parcial molar para ambos componentes para w= 0, 2, 4% del ácido.

$$M(C_4O_4H_6) = 118 \text{ g/mol}$$

Se aplicará el método de la pendiente, por lo cual se debe tener la data de valores de $V_D - n(C_4O_4H_6)$.

Para calcular el volumen de la disolución:

$$V_D = m(D)/\rho$$

La densidad se evalúa a partir de la ecuación (A) asumiendo % de disolución: 0, 1, 2, 3, 4, 5. Para facilitar los cálculos se considerarán 1000g de disolvente, de modo que la

$$m(D) = m(s) + 1000$$

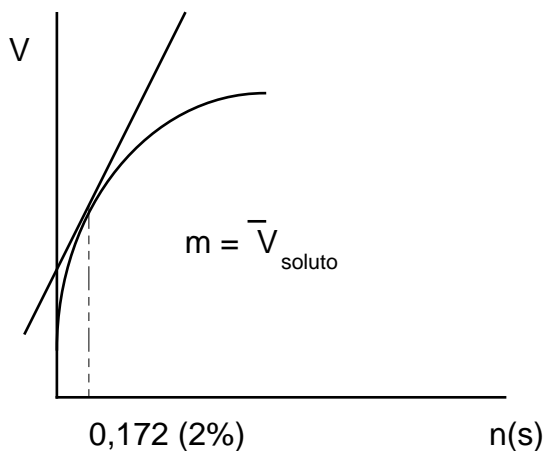
Así tomando en cuenta w para cada una de las disoluciones anteriores se tiene:

$$\omega = \frac{m(s)}{m(D)} \cdot 100; \Lambda \quad \omega = \frac{m(s)}{m(s) + 1000} \cdot 100$$

$$m(s) = \frac{1000\omega}{100 - \omega}; \Lambda \quad n(s) = \frac{1000\omega}{(100 - \omega)M(s)}$$

A partir de los datos se calcula n(s) y V :

n(s) (mol)	0	0,086	0,172	0,262	0,353	4,446
V (mL)	997	1010	1017	1025	1032	1040



El volumen parcial molar para 0,2% es 0,086 L/mol

Fueron empleados dos métodos para el cálculo del volumen parcial molar, los cuales son útiles en el trabajo experimental por su relativa sencillez.

A continuación se presenta un ejercicio para que Ud. rapase los conocimientos adquiridos.

A 20 C, la densidad de disoluciones acuosas de urea se representa por la fórmula siguiente (válida hasta w=35 % de urea).

$$d=0.9982 + 2.702 \cdot 10^{-3} w + 3.712 \cdot 10^{-6} w^2 + 22.85 \cdot 10^{-9} w^3$$

d: densidad, se expresa en g/ml.

Halle el volumen parcial molar 1 y 2, para w=0; 15 y 30 % de urea.

Capítulo II: Fugacidad y actividad.

II.1 Fugacidad en un gas puro. Métodos para su determinación.

II.1.1 Métodos de determinación de la fugacidad.

II.2 Fugacidad de un componente en una mezcla de gases.

II.3 Influencia de la temperatura y la presión en la fugacidad.

II.3.1 Influencia de la temperatura.

II.3.2 Influencia de la presión.

II.4 Fugacidad y coeficiente de actividad.

II.5 Ejercicios.

II.1 Fugacidad en un gas puro. Métodos para su determinación.

El tratamiento termodinámico de los gases reales fue apreciado ya que en ocasiones se hace sumamente engorroso, tomando en cuenta las dificultades que representa poseer una ecuación de estado válida para estos sistemas, por resultar de un tratamiento matemático complejo. En este sentido G.N. Lewis introdujo en 1901 el concepto de fugacidad para el tratamiento de gases reales. lo cual resulta de gran importancia por que facilita el análisis de estos sistemas.

Ya fue estudiado que para un sistema cerrado en que sólo se efectúe trabajo de expansión se se expresa un pequeño cambio en función de una de las ecuaciones diferenciales fundamentales de la termodinámica:

$$dG = - Sdt + pdV$$

si el proceso es isotérmico:

$$dG_T = Vdp$$

Integrando la ecuación anterior asumiendo comportamiento ideal del gas

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (1)$$

Esta ecuación es válida para calcular el cambio en la energía libre de un gas ideal. Sin embargo, como se podría calcular este cambio en caso de que se tratara de un gas real?

Se tiene a partir de la expresión diferencial para un gas ideal en un proceso isotérmico:

$$dG = RTd\ln p$$

Para aplicarlo a un sistema real se tendría que emplear la ecuación de estado lo cual pudiera ser engorroso. Por ello se define la fugacidad de modo tal que se cumpla:

$$dG = RT \ln f$$

válida para cualquier sistema

Al integrar la ecuación se tiene

$$\Delta G = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (3)$$

Analizando la ecuación (3) y su similar para el sistema ideal se concluye que:

$$\frac{f}{p} = \text{constante}$$

para un sistema ideal

Para poder evaluar la ecuación (3) se necesita un estado de referencia. Recordando lo analizado en el tema de gases, un gas real se aproxima al comportamiento ideal a muy bajas presiones por lo que es conveniente asumir el valor unitario para la relación (4).

De modo que para un gas ideal:

$$\frac{f}{p} = 1$$

Así se define como estado de referencia:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1 \quad (5)$$

Expresión válida para un sistema real, de modo que puede emplearse para expresar el comportamiento termodinámico de los gases reales.

II.1.1 Métodos de determinación de la fugacidad.

Existen diferentes métodos para evaluar la fugacidad, partiendo de las posibilidades del tratamiento experimental y los datos que se posean para los diferentes sistemas.

Entre los métodos más empleados se encuentran:

Método gráfico.

Método generalizado.

A partir de la ecuación de estado.

Calculo aproximado.

El método gráfico es muy empleado y su fundamento parte de la expresión diferencial para un proceso isotérmico de gas real:

$$RT \, d \ln f = V \, dp \quad (5.5)$$

Se define una magnitud α tal que:

$$\alpha = V_{ideal} - V_{real} \Lambda \quad (6)$$

$$V = \frac{RT}{p} - \alpha \Lambda \quad (7)$$

Sustituyendo lo anterior en la ecuación (5.5) se tiene

$$d \ln f = \left(\frac{RT - p\alpha}{p} \right) \frac{1}{RT} dp \Lambda \quad (8)$$

que integrada resulta :

$$\ln \frac{f}{p} = - \int_0^p \frac{\alpha}{RT} dp \Lambda \quad (9)$$

Un análisis de la ecuación anterior permite ver que un método relativamente sencillo para obtener el valor de la integral, sería evaluarla mediante un método gráfico. Así si se graficara :

$$\frac{\alpha}{RT} \text{ vs } p$$

A partir de los valores obtenidos experimentalmente para el volumen real, determinando α a diferentes temperaturas y presiones comprendidas entre presiones muy bajas y la presión a la cual se desea calcular la fugacidad del gas, según se ilustra en la figura siguiente.

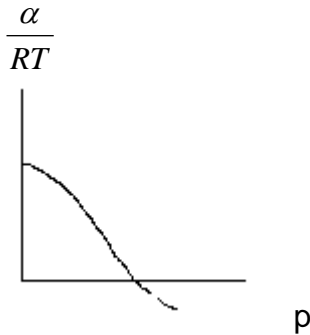


figura 1: Cálculo de la fugacidad del gas.

De modo que si se desea evaluar la fugacidad a la presión p_a , se debe graficar y hallar el área bajo la curva entre 0 y p_a . Si el área calculada se designa por la variable A se tiene:

$$\ln \frac{f}{p} = -A\Lambda \quad (10)$$

$$f = pe^{-A}\Lambda \quad (11)$$

pudiendo así calcularse la fugacidad a partir de la expresión (11)

Otro método muy empleado por lo relativamente sencillo que resulta es emplear el método generalizado, el cual posee igual fundamentación que el método aplicado al calcular las presiones en sistemas reales mediante el factor de compresibilidad. Mediante la ecuación (9) se obtuvo la fugacidad en términos de la diferencia de volúmenes alfa y la presión del gas.

$$\ln \frac{f}{p} = -\int_0^p \frac{\alpha}{RT} dp \Lambda \quad (9)$$

Si se aplica al gas real la ecuación del factor de compresibilidad se se obtiene una ecuación que permite el cálculo de la fugacidad en función del factor de compresibilidad.

$$\ln \frac{f}{p} = \int_0^{p_R} (z-1) \frac{dp_R}{p_R} \Lambda \quad (12)$$

Esta ecuación permite el empleo de las cartas generalizadas para obtener el coeficiente de fugacidad, correspondiente a la relación f/p .

Esto permite el cálculo sencillo de la fugacidad a partir de las cartas generalizadas de fugacidades de gases y líquidos encontradas en el handbook.

Ejemplo.

Calcular la fugacidad para el dióxido de carbono gaseoso a 25°C y 100 atm.

Para resolver este ejercicio se deben buscar los parámetros críticos y con ello determinar los parámetros reducidos T_R y P_R de la forma habitual. A partir de estos parámetros se busca en la cartas generalizada antes mencionada y se determina

el coeficiente de actividad f/p . De aquí, multiplicando el coeficiente de fugacidad por la presión de la mezcla se obtiene la fugacidad para este gas.

$$T_R = 0,979 \quad P_R = 1,37 \quad f/p = 0,5 \quad f = 0,5 \cdot 100 = 50 \text{ atm}$$

Notese que la fugacidad se expresa en atm.

II.2 Fugacidad de un componente en una mezcla de gases.

Existen diferentes métodos pero uno muy empleado por su sencillez, hace uso de la regla de Lewis y Randall introducida en 1923.

La fugacidad de un componente gaseoso en una mezcla de gases será igual al producto de su fracción molar por la fugacidad de este componente cuando está puro a la temperatura y presión de la mezcla. Esta regla permite obtener valores aceptables a presiones entre 100 atm y 250 atm, con errores muy pequeños. La deducción de la regla se puede apreciar en la bibliografía.

De esta regla se obtiene la siguiente expresión

$$f_i = x_i f'_i \quad \text{donde } x_i: \text{fracción molar del componente en la mezcla.} \\ f'_i: \text{fugacidad del componente puro.}$$

Ejemplo 2.

Una mezcla de dióxígeno y dinitrógeno contienen 45% moles del primero y se encuentra a 27°C y 100 atm. Empleando la Regla de Lewis y Randall calcular la fugacidad del dióxígeno.

Solución:

En este caso se trata de calcular la fugacidad de un componente en una mezcla de gases reales, por lo que la aplicación de la regla exige determinar la fugacidad del componente cuando está puro a la presión y temperatura de la mezcla, por lo que debemos emplear el método generalizado para su cálculo. Se determinan los parámetros reducidos, a partir de los parámetros críticos obtenidos en la tabla del handbook para el dióxígeno. Luego se busca en la carta generalizada determinando el coeficiente de fugacidad y multiplicando por la presión se obtiene la fugacidad del componente puro. Así, tomando en cuenta la composición de la mezcla se aplica la ecuación (13), correspondiente a la Regla de Lewis y Randall.

$$T_R = 2,01 \quad P_R = 1,94 \quad f'/p' = 0,96 \quad f' = 0,96 \cdot 100 = 96 \text{ atm} \quad f_{\text{dióxígeno}} = 0,45 \cdot 96 = 43,2 \text{ atm}$$

II.3 Influencia de la temperatura y la presión en la fugacidad.

II.3.1 Influencia de la temperatura.

Se parte de la ecuación diferencial ya presentada:

$dG = RT \, d \ln f$ e integrando entre una presión muy baja p^* y p y dividiendo por T , considerando la ecuación de Gibbs-Helmholtz anteriormente deducida:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_p = \frac{(H^* - H)}{RT^2} \quad (14)$$

Si se trata de un líquido el término correspondiente a la diferencia de entalpía se corresponde con el calor integral de vaporización.

Es posible evaluar el segundo término de la expresión (14) a partir de cartas de generalizadas.

II.3.2 Influencia de la presión.

Partiendo de la conocida expresión:

$$RT \, d \ln f = V \, dp$$

Al ser diferenciada respecto a p se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T = \frac{V}{RT} \Lambda \quad (15)$$

Esta ecuación puede ser aplicada a una sustancia pura correspondiendo V al volumen molar, ya sea sólido, líquido o gas.

Tomando en cuenta lo anterior se puede mediante integración entre los estados 1 y 2.

$$\ln f_2 = \ln f_1 + \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} V \, dp \Lambda \quad (16)$$

Esta ecuación puede ser evaluada mediante un método gráfico o por su ecuación de estado.

Para sólidos y líquidos puros como el volumen varía poco con la presión se puede plantear a partir de la ecuación (16):

$$\ln f_2 = \ln f_1 + \frac{V}{RT} \int_{p_1}^{p_2} dp \Lambda \quad (17)$$

$$\ln f = \ln f_1 + \frac{V}{RT} (p_2 - p_1) \Lambda \quad (18)$$

II.4 Fugacidad y coeficiente de actividad.

Fue deducido a partir de la energía libre parcial molar, el potencial químico para un componente en una mezcla con comportamiento ideal.

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln p_i \Lambda \quad (19)$$

Esta expresión para una mezcla real sería:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln f_i \Lambda \quad (20)$$

Correspondiendo μ_i^* al potencial químico del componente cuando $f = 1$ atm

Para ciertos fines es mejor emplear en lugar de las fugacidades el concepto de actividad.

Considerando que existe una proporcionalidad entre ambos términos se deduce que:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \Lambda \quad (21)$$

De modo que μ_i^0 será el potencial químico cuando $a_i = 1$. Para un sistema gaseoso $a = f$.

A partir de este resultado se define el estado tipo cuando $a_i = 1$

$$a / f = 1$$

II.5 Ejercicios.

1. Una mezcla gaseosa contiene CO, O₂, y CO₂. Los % en moles para los dos primeros gases son iguales a 23 y 34 % respectivamente. Si la mezcla se encuentra a 400 C y a una presión total de 250 atm, calcule las fugacidades de cada uno de los gases, utilizando la regla de Lewis y Randall.

Datos: Valores críticos del CO₂ T_c=134,4 K y P_c = 34,6 atm.

Temperatura de mezcla = 673 K presión de mezcla: 250 atm.

A partir de estos datos se debe calcular los parámetros reducidos, esto es p_R , T_R , para cada uno de los componentes de la mezcla considerando los datos de p y T de la mezcla., mediante las cartas generalizadas de fugacidad, se determina el coeficiente de fugacidad de cada constituyente. Así se calcula f/p para el CO, CO₂, O₂ de los componentes puros a la presión y temperatura de la mezcla.

De este modo f/p CO = 1, para el dióxígeno: 0,98, para el CO₂ 0,9. Aplicando la regla de Lewis y Randall se tiene que :

$$f_{CO_2} = x_{CO} f_{CO}$$

$$f_{CO_2} = 9800,77 \text{ kPa}$$

2. En el proceso industrial de la fábrica de agua carbonatada Ciego Montero, se utiliza el CO₂ a una presión de 66 atm y una temperatura de 4°C. Determine la fugacidad del CO₂.

Solución:

Tomando en cuenta los datos, se trata de un sistema real formado por una sustancia pura. De modo que se puede calcular la fugacidad mediante el método generalizado.

Se calculan los parámetros reducidos a partir de la presión y temperatura y los datos del estado crítico para este gas.

$$p_R = p/p_c \quad p_R = 0,9 \quad \text{análogamente se calcula} \quad T_R = T/T_c = 0,9$$

Buscando los datos de la tabla:

$$f'/p = 0,45 \quad f = 0.45 \cdot 66 = 29,7 \text{ atm} \quad f = 3008,61 \text{ kPa}$$

3. Se tiene una mezcla gaseosa con la siguiente composición: 60% molar de nitrógeno y 40% molar de dióxígeno y se encuentra a 320 K y 10130 kPa. Calcule la fugacidad del dinitrógeno en la mezcla.

Solución:

Se aplicará la Regla de Lewis y Randall.

Se calculan los parámetros reducidos de para el dinitrógeno a partir de la temperatura y presión de la mezcla y los parámetros críticos del gas.

$$p_R = 2,99 = 3 \quad T_R = 2,54$$

$$f'/p = 0,96 \quad f' = 0,96 \cdot 10130 = 9724,8 \text{ k Pa}$$

$$f_{\text{nitrógeno}} = X_{\text{nitrógeno}} f' \quad f_{\text{nitrógeno}} = 0,6 \cdot 9724,8 = 5834,88 \text{ kPa}$$

4. Calcular el cambio de energía libre para la compresión de un kmol de gas nitrógeno de 1 a 200 atm a 25°C.

Solución:

Se trata de un sistema real (gas puro). De modo que se debe calcular el cambio de la energía libre mediante la fugacidad del gas.

$$\Delta G = n(x)RT \ln \frac{f_2}{f_1}$$

De modo que se puede calcular la fugacidad en el estado inicial y final y resolver la ecuación anterior.

$p_R = 0,029 \quad T_R = 2,36$ para el estado inicial.(1) Con esto se calcula $f/p = 1 \quad f_1 = 1 \text{ atm}$

$p_R = 5,97 \quad T_R = 2,36$ para el estado final (2) Al calcular $f/p = 0,93 \quad f_2 = 0,93 \cdot 200 = 186 \text{ atm}$

$$\Delta G = 8,31 \cdot 298 \cdot \ln \frac{186}{1}$$

Trate Ud. ahora de resolver el siguiente ejercicio, utilizando para ello los conocimientos adquiridos.

¿ Cual es el cambio de energía libre correspondiente al paso de un mol de vapor de agua desde 1 atm y 100°C hasta líquido de fugacidad unidad y a la misma temperatura ?. Comente sus resultados.

Al realizar los ejercicios concluimos que en el tratamiento termodinámico de sistemas gaseosos reales, especialmente para el cálculo de la variación de la energía libre, debe realizarse empleando las ecuaciones termodinámicas expresadas en función de la fugacidad.

Para sistemas de gas real puro, se emplea de forma satisfactoria el método generalizado para el cálculo de la fugacidad. Para mezclas debe emplearse la regla de Lewis y Randall.

Capítulo III: Equilibrio de fases.

III.1 Regla de las fases.

III.2 Diagrama de fases P-T para sistemas de un componente.

III.2.1 Diagrama de fases para una sustancia pura.

III.3 Ecuación de Clapeyron. Ecuación de Clausius-Clapeyron.

III.3.1 Cambio de fase. Ecuación de Clapeyron.

III.3.2 Sistemas de dos componentes.

III.4 Solubilidad de gases. Coeficientes de absorción y solubilidad.

III.4.1 Disoluciones de Gases en Líquidos. Ley de Henry.

III.5 Ejercicios.

III.1 La Regla de las Fases.

Para un análisis de esta Regla es imprescindible identificar algunos conceptos de gran interés en la Termodinámica.

Fase. Lo constituye toda porción homogénea de un sistema, separada de otras por límites físicos definidos, por lo que en toda su extensión no hay cambios bruscos en sus variables intensivas.

Atendiendo al número de fases presentes los sistemas se clasifican como :

Homogéneos. Sistemas monofásicos. Ej. Cualquier sustancia pura y disoluciones en fase sólida, líquida o gaseosa.

Heterogéneos. Polifásicos. Sistemas donde hay presentes varias fases en equilibrio. Equilibrio líquido-vapor, sólido-líquido, etc.

Es importante distinguir entre los conceptos de constituyentes y componentes de un sistema.

El concepto de constituyente abarca todas las especies químicas presentes en un sistema.

Componentes. Es el menor número de especies químicas que definen la composición de las fases presentes en el sistema.

Para determinar los componentes de un sistema se emplea la expresión:

$$C = N - r$$

Donde :

N- especies químicas presentes.

r- número de ecuaciones independientes.

A partir de consideraciones termodinámicas la Regla de las Fases fue deducida por Gibbs en 1866. Esta regla expresa:

$$L = C - F + 2$$

donde L: expresa los grados de libertad. F- fases presentes

Esta regla se aplica a cualquier sistema cerrado en equilibrio.

De modo que cuando se aplica por ejemplo a un sistema constituido por agua pura.

$$L = 2 \text{ (divariante) ya que } C = 1 \text{ y } F = 1$$

Esto indica que el estado del sistema queda definido por dos variables termodinámicas, la presión y la temperatura. Una vez fijadas estas variables queda definido el equilibrio del sistema en estas condiciones.

Para el caso del equilibrio líquido- vapor para el agua:

$L = 1$ (univariante)

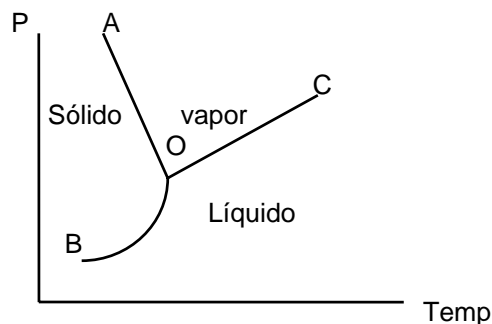
Esto indica que con sólo fijar una variable, el resto ya queda determinada para este equilibrio.

III.2 Diagrama de fases P-T para sistemas de un componente.

III.2.1 Diagrama de fases para una sustancia pura.

Un diagrama de fases es una representación gráfica donde se sistematiza el equilibrio de fases para un sistema dado, de ahí su gran importancia. Estos diagramas son empíricos y representan sistemas en equilibrio.

El diagrama de fases para el agua se presenta a continuación:



AO- Puntos de sublimación. Equilibrio sólido-vapor

OB- Puntos de fusión. Equilibrio sólido-líquido.

OC. Puntos de vaporización. Equilibrio líquido-vapor.

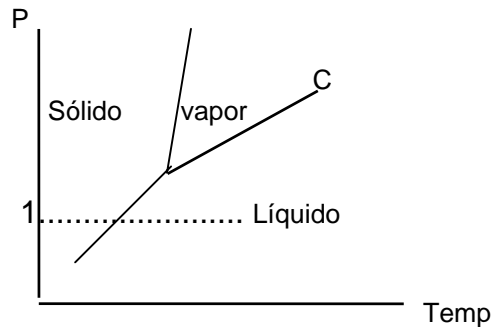
El diagrama se divide en tres zonas que representan las fases o estados de agregación posibles, sólido, líquido y vapor.

Las líneas representan sistemas en que coexisten dos fases en equilibrio, correspondientes a la sublimación (sólido-vapor), fusión (sólido-líquido), vaporización (líquido-vapor).

En el punto O coexisten en equilibrio las tres fases, por ello es el denominado punto triple.

Al aplicar la regla de las fases a cualquier punto situado en las áreas correspondientes a una fase, $L = 2$ lo que indica que estas áreas son bivariantes. Se debe definir dos variables para que el estado del sistema quede definido. Si se analiza un punto sobre las líneas de equilibrio, donde coexisten dos fases, $L = 1$ son univariantes. Sólo con fijar la presión o la temperatura el estado del sistema queda totalmente determinado. Mientras que si se aplica la regla al punto O, $L = 0$ indica que es invariante, o sea, que existe para cada sustancia un sólo y único punto triple. Por ello podemos sin necesidad de dato alguno a partir de la observación del diagrama de fases de cualquier sustancia, identificar o señalar el punto triple para esa sustancia (en el caso del agua el punto O).

Un detalle de interés en el caso del diagrama de fases para el agua, resulta del análisis de la curva de puntos de fusión. Como fue estudiado en FQB II, el agua es una sustancia anómala en su comportamiento, debido a su estructura, formada por enlaces O - H muy polares. Esto se refleja en su diagrama de fases, donde se aprecia que el líquido es más denso que el sólido, como se comprueba en la práctica (el hielo flota en el agua.) y esto se aprecia en la pendiente negativa de esta curva.



La figura muestra el diagrama de fases para el CO_2 . Solo es interesante resaltar la diferencia cualitativa en este caso con el diagrama del agua, que en este caso, la pendiente de la curva de fusión es positiva, lo cual se corresponde con el comportamiento esperado en general, pues normalmente el sólido es más denso que el líquido para la mayoría de las sustancias, como ocurre con el dióxido de carbono.

El otro aspecto a señalar es que el punto triple para esta sustancia, se encuentra a una presión superior a una atmósfera, por lo que esta sustancia no funde a presión normal, sino que sublima, como se observa en la práctica, cuando se manipula el llamado "hielo seco", correspondiente al dióxido de carbono sólido.

III.3 Ecuación de Clapeyron. Ecuación de Clausius-Clapeyron.

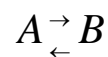
III.3.1 Cambio de fase. Ecuación de Clapeyron.

Para obtener la expresión de esta ecuación se parte de considerar un sistema que esté en equilibrio.

A partir de la condición de equilibrio termodinámico para un sistema cerrado se puede plantear que:

$$\Delta G_{T,p} = 0$$

Si se considera para el análisis un sistema en que coexisten dos fases en equilibrio A, y B.



De modo que considerando que ambas fases se encuentran en equilibrio se debe cumplir:

$$G_A = G_B$$

al diferenciar la expresión anterior.

$$dG_A = dG_B$$

Recordando una de las diferenciales termodinámicas más importantes se tiene:

$$dG_A = V_A dp + S_A dT$$

$$dG_B = V_B dp + S_B dT$$

De modo que:

$$V_A dp + S_A dT = V_B dp + S_B dT$$

Arreglando convenientemente la expresión anterior:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Como el sistema se encuentra a p y T constantes: $\Delta S = \Delta H/T$
por lo que :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

Esta es la llamada ecuación de Clapeyron, la cual como se puede analizar de su deducción, es válida para el equilibrio de fases de una sustancia pura donde ΔH , se corresponde con la entalpía correspondiente al cambio de fase que se trate y

$$\Delta V = V_B - V_A$$

De modo que si se tratara de la vaporización de un líquido, se corresponderían con el volumen de la fase vapor (V_B) y la fase líquida (V_A) respectivamente.

Si se aplica la ecuación de Clapeyron al equilibrio líquido- vapor resulta:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{TV_V} \text{ al despreciar el volumen del liquido}$$

de modo que considerando comportamiento ideal del vapor:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_v p}{RT^2}$$

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

Correspondiéndose las ecuaciones anteriores con diferentes formas de expresar la conocida ecuación de Clausius-Clapeyron, válida para el equilibrio líquido-vapor, asumiendo comportamiento ideal del vapor, por lo que será válida para sustancias puras que no sean muy volátiles, de modo que la presión de vapor sea baja y no se desvíe significativamente del comportamiento ideal. En el curso, esta ecuación será empleada en una práctica de laboratorio para determinar la entalpía de vaporización de una sustancia pura pues del análisis de las dos últimas expresiones se aprecia que: si se gráfica convenientemente a partir de mediciones de presión de vapor a diferentes temperaturas para una sustancia pura, $p-T$ o $\ln p -T$, a partir de la pendiente de la curva se puede obtener la derivada correspondiente, por lo que se puede evaluar la entalpía de vaporización a una temperatura dada.

III.3.2 Sistemas de dos componentes.

Los sistemas homogéneos formados por dos componentes más comunes son las llamadas disoluciones, las cuales fueron estudiadas anteriormente. Los ejemplos más comunes son:

Tipo de disolución	Ejemplo	Tipo de disolución	Ejemplo
gas - gas	aire	gas- sólido	H ₂ en platino
gas - líquido	CO ₂ en agua	líquido - gas	agua - aire (niebla)
líquido - sólido	Hg - Na(amalgama)	líquido - líquido	etanol - agua
sólido - gas	Iodo en aire	sólido - sólido	aleaciones
sólido - líquido	NaCl - agua		

Formas de expresar la concentración en las disoluciones.

Para el estudio de los sistemas multicomponentes, es imprescindible expresar la composición de los diferentes sistemas. La forma más útil es expresarla en función de la concentración de sus componentes. Existen numerosas formas de expresar la concentración de las disoluciones. entre ellas:

1- Fracción másica. $w(x)$. Se emplearan los siguientes símbolos: D- disolución; x - soluto; d - disolvente.

$$w(x) = \frac{m(x)}{m(D)}$$

2. Fracción molar:

$$X(x) = \frac{n(x)}{\sum n(i) + n(d)}$$

$$X(x).100 = \% \text{ en cantidad de sustancia}$$

3. Fracción volumétrica.

$$\varphi(x) = \frac{V(x)}{V_D}$$

$\varphi(x).100 =$ por ciento en volumen

4. Concentración másica.

$$\rho(x) = \frac{m(x)}{V_D}$$

5. Concentración en cantidad de sustancia.

$$c(x) = \frac{n(x)}{V_D}$$

6. Concentración en cantidad de sustancia equivalente.

$$c(x/z^*) = \frac{n(x/z^*)}{V_D}$$

7. Concentración molal.

$$b(x/d) = \frac{n(x)}{m(x)}$$

$m(x)$ – en kilogramos

Son particularmente útiles en el tratamiento termodinámico de los sistemas, las formas de expresar la concentración que no son dependientes del volumen, pues de este modo, la concentración es independiente de la temperatura, debido a ser el volumen una magnitud sensible a la temperatura.

Existen algunos factores que influyen en la solubilidad de una sustancia en un sistema dado, como son, la naturaleza de sus constituyentes, la presión y la temperatura en que se encuentra el sistema, especialmente la presión es importante en sistemas en que hay gases presentes y la condición de saturación de la disolución.

De este modo, una disolución saturada no admite más soluto disuelto. Una disolución sobresaturada no se encuentra en equilibrio y la adición de cualquier sustancia o una alteración provocada por un golpe u otro factor, provoca la precipitación del exceso.

Por su importancia para el ingeniero químico es de interés el estudio de la solubilidad de los gases en líquidos.

III.4 Solubilidad de gases. Coeficientes de absorción y solubilidad.

La solubilidad de un gas en un líquido depende de diversos factores. Por ello es importante encontrar formas adecuadas para expresar la solubilidad de los gases en sistemas líquidos. Uno de los primeros intentos en este sentido, fue desarrollado por Bunsen.

El coeficiente de absorción fue introducido por Bunsen en 1857.

$$\alpha = \frac{V_o}{V_d p}$$

Donde: V_o - volumen de gas disuelto a TPN. ; V_d - volumen del disolvente;

p - presión parcial del gas en atm.

Otra forma análoga de expresar la solubilidad para estos sistemas fue desarrollada por Ostwald 1888. Este coeficiente expresa el volumen de gas disuelto a una T y presión dadas, por unidad de volumen del líquido.

El define este coeficiente en términos de un parámetro beta de modo que:

$$\beta = \frac{V}{V_l} = \frac{TV_o}{273pV_L}$$

$$\beta = \frac{\alpha T}{273}$$

La última expresión es el resultado de considerar el coeficiente de absorción de Bunsen y comportamiento ideal de los gases.

Es de conocimiento empírico en la práctica cotidiana que la solubilidad de los gases disminuye al aumentar la temperatura. Existen casos en los cuales no es así, especialmente cuando ocurre reacción con el agua como es el caso de los ácidos minerales, como el HCl, el HNO₃ y el H₂SO₄, aunque existen casos como son las solubilidades respectivas del dihidrógeno y el dioxígeno, en los cuales la solubilidad puede aumentar con la temperatura en algunos solventes orgánicos.

III.4.1 Influencia de la presión en la solubilidad de gases en líquidos.

Ley de Henry.

Henry(1803) postulo su ley. A temperatura constante la solubilidad de un gas en un líquido es directamente proporcional a la presión del gas en equilibrio con la disolución.

Se puede expresar como:

$S = Kp$ ó $p = (1/K)S$ $p = K'S$ que representa la forma más empleada.

Siendo S- la solubilidad del gas mientras K y K' son las constantes de Henry.

p - presión del gas en equilibrio con la disolución.

La ley de Henry puede ser expresada en diversas formas en dependencia de como se exprese la concentración del gas en la disolución.

$p(x) = K_x X(x)$; $p(x) = K_c \cdot c(x)$; $p(x) = K_p \rho(x)$; $p(x) = K(x/z^*) c(x/z^*)$

El valor de la K depende de la naturaleza del gas, del disolvente, de las unidades en que se exprese la solubilidad y de la temperatura.

Esta ley es muy interesante en el tratamiento termodinámico de estos sistemas pero siempre se deben tener en cuenta determinadas restricciones como son:

- Válida para disoluciones diluidas de gases en líquidos.
- A bajas presiones, inferiores a una atmósfera.
- A altas temperaturas.
- No es aplicable cuando el gas reacciona con el disolvente

A modo de conclusión podemos plantear que el diagrama de fases de una sustancia pura reporta toda la información para el equilibrio de fases de esta sustancia, de manera sistematizada y sencillo tratamiento.

La regla de las fases permite evaluar los grados de libertad para sistemas cerrados en equilibrio en que coexistan diferentes fases.

La ecuación de Clapeyron permite evaluar la entalpía del cambio de fase para sustancias puras, empleándose con buenos resultados la ecuación de Clausius - Clapeyron para el equilibrio de fases líquido-vapor, considerando comportamiento ideal de los gases.

En las disoluciones de gases en líquido es útil el empleo de la ley de Henry, de gran interés para el ingeniero químico, para el tratamiento de estos sistemas en la industria.

III.5 Ejercicios.

Aplicaciones de las ecuaciones de Clausius-Clapeyron y la ley de Henry a diferentes sistemas en equilibrio.

Ahora pasaremos a aplicar las ecuaciones de Clausius-Clapeyron en el cálculo de diferentes magnitudes del equilibrio de fases de una sustancia pura y determinar las solubilidades de gases en líquidos empleando la ley de Henry.

Se debe recordar:

. La ecuación de Clapeyron es aplicable al equilibrio de una sustancia pura:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

Fue deducida por Clausius a partir de la ecuación de Clapeyron, aplicable al cambio de fase de una sustancia pura, despreciando el volumen del

líquido frente al volumen del gas y asumiendo comportamiento ideal

de los gases:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

La ecuación anterior es la Ecuación de Clausius-Clapeyron (asumiendo comportamiento ideal del vapor).

Para las disoluciones de gases en líquidos se puede emplear la ley de Henry de modo que pueda ser calcula la solubilidad del mismo. Puede ser expresada de múltiples formas la expresión de esta ley, en dependencia de la expresión empleada para expresar la concentración del gas en la disolución:

$$p_2 = K \cdot S \quad ; \quad p_2 = K_X \cdot X_2 \quad , \quad p_2 = K_n \cdot c(2/Z^*) \quad , \quad p_2 = K_c \cdot c(2)$$

Se debe recordar como limitaciones de la ley de Henry, que es aplicable a disoluciones de gases en líquidos, a bajas presiones, iguales o menores de una atmósfera, cuando el gas no reacciona, ni ioniza. aplicable a la especie común en ambas fases.

I. El calor latente de vaporización del éter etílico es de $88,9 \text{ cal.g}^{-1}$ en su punto de ebullición normal, $34,5^\circ\text{C}$.. Asumiendo que se cumple la ecuación de Clausius-Clapeyron. Calcule:

- dp/dT en el punto de ebullición normal.
- Temperatura de ebullición del éter. a 750 mm.
- presión de vapor del éter a 36°C .

Solución.

Como fue indicado en el enunciado, se aplicará la ecuación de Clausius-Clapeyron.

$$a) \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_v p}{RT^2}$$

Se debe analizar las unidades de R energía/mol.K y deben corresponderse con las de la entalpía de vaporización, en cal/g, por lo que es necesario, por lo que es necesario multiplicar por la masa molar del éter y expresar la presión en mm Hg. Por ello la derivada quedará expresada en unidades de presión/K, o sea, mm/Kelvin.

$$\frac{dp}{dT} = 26,5 \text{ mm} / \text{K}$$

b) Para calcular la temperatura de ebullición del éter e emplea la expresión:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$T_2 = 307.12 \text{ K}$$

De modo que la ecuación de Clausius Clapeyron es una ecuación muy útil para determinar temperaturas de ebullición , presiones de vapor, entalpías para el equilibrio líquido vapor.

2. La presión de vapor del tolueno a 40,3 °C es de 60 mm Hg y a 18,4 °C es de 20 mm de Hg. Halle:

- El calor de vaporización del tolueno en ese intervalo de temperaturas.
- Con el calor de vaporización hallado, calcule la presión de vapor del tolueno a 25 °C.

Solución:

Aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron :

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Despejando la entalpía y sustituyendo convenientemente los datos:

$$\Delta H_v = 38,06 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

La constante de los gases, R debe expresarse convenientemente, de acuerdo a las unidades que se pretenden obtener para la entalpía.

- Para el cálculo de la presión se emplea la ecuación de Clausius-Clapeyron de igual forma:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Las unidades de R como anteriormente fue señalado deben corresponderse con las de la entalpía de vaporización.

Se considera p_2 a la presión de vapor del tolueno a 298, por lo que despejando $\ln p_2$ en la ecuación anterior y sustituyendo convenientemente los valores se tiene que: $\ln p_2 = 3,34$

de modo que hallando antiln

$$p_{298K} = 28,22 \text{ mm de Hg.}$$

Como era de esperar la presión de vapor a 298K es menor que la correspondiente 313,2, pues esta aumenta al aumentar la temperatura.

3. Para el alcohol propílico se tienen los datos siguientes:

t°C	40	60	80	100
p mmHg	50,2	147	376	842,5

Suponiendo que la ecuación de Clausius Clapeyron es aplicable en todo el intervalo de temperaturas, calcule:

- El calor latente de vaporización.
- El punto de ebullición normal del alcohol n-propílico.

Solución:

Para la solución de este ejercicio se posee una data de valores, por lo que se debe emplear un método gráfico.

Por ello se debe utilizar la ecuación de Clausius-Clapeyron en su forma integrada:

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \ln C$$

$$\log p = -\frac{\Delta H}{2,303RT} + \log C$$

Como se aprecia, la ecuación anterior es la ecuación de una recta si se grafica $\log p - 1/T$.

Del cálculo de la pendiente se determina la entalpía:

$$m = -\frac{\Delta H}{2,303R}$$

$$\Delta H = 2,303 \cdot R \cdot m$$

Del gráfico se calcula la pendiente:

$$m = -5320,75$$

$$\Delta H = 10642 \text{ cal/mol}$$

De modo que como era de esperar la vaporización es un proceso endotérmico.

b) Para el cálculo de la temperatura de ebullición normal.

La Temperatura de ebullición normal es la temperatura a la cual la presión de vapor se iguala a una atmósfera o 760 mm Hg. Por ello del gráfico se busca a la presión de 760 mm Hg en las abscisas el valor de $1/T$.

De modo que la temperatura de ebullición será determinada también mediante el gráfico.

$$T_{\text{ebullición}} = 377\text{K}$$

Ahora pasemos a resolver algunos ejercicios propuestos por los autores.

4. La presión de vapor saturado del benceno a 303 K es 15,3 kPa. Calcule la presión de vapor a una temperatura de 333K si en ese intervalo de temperatura el calor de vaporización molar medio es de 34097,8 J/mol.

5. Se quiere conocer que presión es necesario aplicar sobre agua en estado líquido para que la misma ebulle a 385K. Se conoce que en el intervalo de temperatura de 363 K a 388K se puede considerar el calor de vaporización medio como 2299 J/g sin cometer serios errores.

6. En la tabla siguiente aparecen las presiones de vapor del CCl_4 líquido a diferentes temperaturas.

T(°C)	30	40	50	60	70	80
p.10 ⁻²	191	288	423	601	821	1124

Con estos datos calcule el ΔH de vaporización medio y la entropía media de vaporización en su temperatura de ebullición normal.

Bibliografía:

- Alkings, P. Física Química. Addison-Wesley, 1991.
- Castellan, G. Física Química, Fondo Educativo, 1997.
- Gargallo, L., Radié, O. Química Física Básica, Termodinámica Química. Ediciones, Universidad Católica, 1997.
- Glasstone, S. Tratado de Química Física, 2da Edición, 1968.
- Guerasimov, Ya., et al. Curso de Química Física. Editorial MIR Moscú.
- Levine, Lra. Física Química, Mc Graw-Hill, 1996.
- Martin, A. Physical Pharmacy, 4^a edic. Des and Fehiger, Phyladelphia, USA, 1993.
- Matos, R., Hing, R. Aspectos Fundamentales de la Química Física, Editorial Pueblo y Educación, La Habana, 1988.
- Medvedev, P.I. Química Física y Coloidal, Editorial Pedadógica, 1965.
- Smith, Joe et Al. Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química. 5ta. Edición, McGraw-Hill. México, 1997.