

ENFOQUE DIDÁCTICO PARA EL ESTUDIO DE SISTEMAS REALES.

Dr. C. Andrés Hassán Hernández¹

1. *Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos”, Vía Blanca
Km.3, Matanzas, Cuba.*

Resumen.

El estudiante generalmente presenta dificultades en los cursos de Química Física al comenzar el estudio de los sistemas reales pues en el curso de Química General prácticamente no se hace mención a estos sistemas y sus características diferenciales, lo que le impide una consistencia cognitiva al operar con esta temática con la consiguiente repercusión negativa en su aprendizaje. Es por ello que en este trabajo se presenta un enfoque didáctico que facilita el estudio de dos conceptos y sus expresiones más comunes: la fugacidad y la actividad, que constituyen núcleos básicos para el tratamiento de estos sistemas de vital importancia para el Ingeniero Químico.

Palabras claves: sistemas reales fugacidad, actividad, estado tipo.

Introducción.

El estudiante generalmente presenta dificultades al comenzar el estudio de la Química Física en cuanto al tratamiento de los sistemas reales pues en el curso de Química General no se hace prácticamente mención a estos sistemas, de modo que solo se alude al modelo ideal en el estudio de los gases lo que le impide una consistencia cognitiva al operar con esta temática con una repercusión negativa en su aprendizaje. Así, los alumnos no hacen distinción entre estos sistemas y esto provoca confusión a la hora de enfrentar el análisis de los sistemas reales y contrastarlo con lo que habitualmente trabajó y les resulta difícil entender incluso el sentido físico y necesidad de utilizar conceptos esenciales para el abordaje de estos sistemas como son la fugacidad y la actividad. Ejemplo de lo anterior resulta del estudio de la constante de equilibrio y su expresión en términos de concentraciones y presiones en Equilibrio Químico al igual que al utilizar la ecuación de Nernst cuando estudiaron esta temática en Pilas de la Asignatura Química General. Por ello el objetivo del presente trabajo es presentar de modo didáctico los conceptos de fugacidad y la actividad y sus expresiones más comunes de modo que les resulte comprensible y les facilite el estudio de estos sistemas que constituyen núcleos básicos en el estudio de la Química Física. (Hassán A, 2003)

Fugacidad en un gas puro.

¿Por qué es necesario definir esta nueva magnitud para el estudio de los sistemas gaseosos reales? Acaso no fueron vistas ecuaciones de Estado como la Ecuación de van der Waals y las del factor de compresibilidad entre otras que permiten el estudio de sistemas gaseosos reales. A continuación se da respuesta a estas interrogantes.

El tratamiento termodinámico de los gases reales en ocasiones se hace sumamente engorroso, tomando en cuenta las dificultades que representa poseer una ecuación de estado que describa en todo el intervalo de T y P el comportamiento de los gases reales. Por otro lado fue visto que la obtención de estas ecuaciones, en general entraña un largo trabajo experimental y 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 pues facilita de modo significativo el análisis termodinámico de estos sistemas.

Para ilustrar lo anterior se analizará el cálculo de la variación de energía libre en un sistema gaseoso real. Como fue estudiado anteriormente, para un sistema cerrado en que sólo se efectúe trabajo de expansión, un cambio infinitesimal del mismo se puede expresar en función de una de las ecuaciones diferenciales fundamentales de la Termodinámica:

$$dG = - Sdt + pdV$$

si el proceso es isotérmico entonces:

$$dG_T = Vdp ; (1a)$$

Si el sistema estudiado se corresponde con un mol de gas ideal, se puede considerar entonces que cumple la ecuación de estado:

$$PV = RT \text{ (ecuación molar del gas ideal)}$$

De modo que:

$$V = RT/P \text{ (1b) ; sustituyendo (1b) en (1a)}$$

$$dG = (RT/P)dp \text{ ; que se corresponde con:}$$

$$dG = RTd \ln p \text{ (1c)}$$

Integrando definitivamente la ecuación anterior asumiendo comportamiento ideal del gas:

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

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? Implicaría la integración de:

$$dG_T = Vdp$$

Para aplicarlo a un sistema real se tendría que emplear la ecuación de estado para el gas real lo cual pudiera ser difícil (Imagine la ecuación de estado más común para gases reales, la ecuación de van der Waals que resulta cúbica en el volumen).

Por ello fue ideado por Lewis introducir el término fugacidad como se verá a continuación.

Retomando la ecuación (1c).

$$dG = RTd \ln p ;$$

Se puede asumir una magnitud f (fugacidad) que satisfaga la ecuación anterior para un gas real de modo que :

$dG = RTd \ln f$ (2) ; la cual sería válida para cualquier sistema ideal o real.

Si se integra la ecuación (2) se tiene

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

Analizando la ecuación (3) y su similar (1) para el sistema ideal se concluye que:

$$\frac{f}{p} = \text{constante} \quad (4) \quad \text{para un sistema ideal.}$$

Si el sistema fuera real entonces:

$$\frac{f}{p} = \gamma \quad \text{donde: } \gamma - \text{coeficiente de fugacidad.}$$

De modo que la fugacidad de un gas real sería:

$$f = \gamma P ;$$

El sentido físico sería una especie de presión efectiva del gas real, dado que como fue visto, la presión de un gas real siempre es menor que la ideal por lo que:

$$1 \geq \gamma \geq 0$$

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 resulta conveniente asumir el valor unitario para la relación (4).

De modo que para un gas ideal:

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

Por lo que resulta que para un gas ideal se cumplirá:

$$f = P$$

Así se define como estado de referencia para un gas real:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1 \dots (4a)$$

ya que el gas real como se vio se aproxima al comportamiento ideal a muy bajas presiones.

La expresión (4a) es válida para cualquier gas real, de modo que puede emplearse para expresar el comportamiento termodinámico de los gases reales.

Métodos de determinación de la fugacidad de un gas puro.

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.

Cálculo aproximado. (Matos e Hing, 1990)(Bertrán y Delgado, 2002)

Método Grafico.

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

$dG = RT d \ln f$; por lo que tomando en cuenta (1a) = (1c) entonces:

$$RT d \ln f = V dp \quad (5)$$

Para integrar con facilidad la ecuación anterior resulta adecuado definir una magnitud nueva α tal que expresara el cambio del volumen molar que correspondería al considerar al gas como ideal y real.

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

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

luego de considerar el volumen molar ideal por la ecuación del gas ideal en (7).

Sustituyendo lo anterior en la ecuación (5) se tiene

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

que integrada resulta :

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

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:

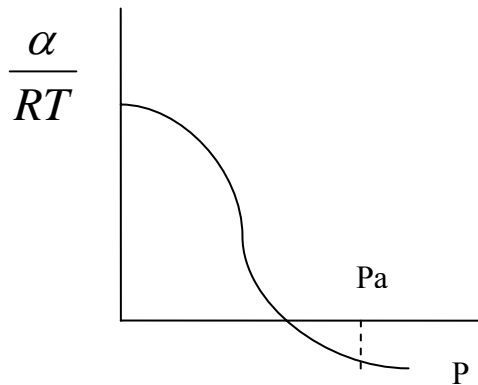
$$\frac{\alpha}{RT} \text{ vs } p$$

El valor de α puede ser calculado por la medición experimental del volumen molar real del gas a temperatura constante, cuya fugacidad se desea determinar a diferentes presiones, calculando los volúmenes molares si el gas fuera ideal por la ecuación del gas ideal a la temperatura y presiones del experimento. Entonces teniendo los volúmenes molares ideal y real, se calcula α mediante la expresión (6).

De modo que al graficar :

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

A T constante entre presiones muy bajas y la presión a la cual se desea calcular la fugacidad del gas, según se ilustra en la fig. 1.



Para 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:

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

Por lo que tomando en cuenta las propiedades de los logaritmos:

$$f = p e^{-A} \dots (11)$$

Resulta determinada mediante este método gráfico la fugacidad a partir de la evaluación de la expresión (11).

Para hallar el área bajo la curva puede usarse un método numérico o un software conveniente.

Método Generalizado.

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 α y la presión del gas.

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

Si se aplica al gas real la ecuación del factor de compresibilidad (z). Recuerde que:

$PV = zRT$ (9a) (ecuación molar de compresibilidad)-

Donde: V-volumen molar del gas real y los restantes términos tienen el significado usual.

Considerando la ecuación (6):

$\alpha = V_{ideal} - V_{real}$; despejando V_{real} en la ecuación 9a para ponerlo en función de z :

$$\alpha = \frac{zRT}{P} - \frac{RT}{P} \quad ; \quad \alpha = \left[\frac{RT}{P} (z - 1) \right] \quad (9b)$$

Sustituyendo (9b) en (9) queda:

$$\ln \frac{f}{p} = - \int_0^p \frac{[RT/P (z - 1)]}{RT} dp \dots (9)$$

$$\ln \frac{f}{p} = - \int_0^P \frac{(z-1)dP}{P} \quad ; \quad (10)$$

Recordando que la presión reducida de un gas es:

$$Pr = \frac{P}{P_c} \quad ; \quad (11)$$

Entonces la ecuación (10) puede ser expresada en términos de Pr multiplicando y dividiendo entre P_c el integrando.

De modo que se obtiene una ecuación que permite el cálculo de la fugacidad en función del factor de compresibilidad.

$$\ln \frac{f}{P} = \int_0^{Pr} (z - 1) \frac{dPr}{Pr} \dots (12)$$

Esta ecuación permite el empleo de las cartas generalizadas que aparecen en (Matos e Hing, 1988)(Perry) o en cualquier libro de Química Física que trate esta temática para obtener el coeficiente de fugacidad, correspondiente a la relación f/p .

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 de este gas en el Manual Perry de Ingeniería Química o en (Matos, Hing Tomo I, 1988). Luego determinar los parámetros reducidos T_R y P_R de la forma habitual. A partir de estos parámetros se busca en la carta generalizada del propio manual y se determina el coeficiente de actividad (f/p) a la Pr y Tr correspondiente. De aquí, multiplicando el coeficiente de fugacidad por la presión de la mezcla se obtiene la fugacidad para este gas.

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

Nótese que la fugacidad se expresa en atm.

Cálculo de la fugacidad de un gas en una mezcla. Regla de Lewis y Randall.

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 esta 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 (Matos e Hing Tomo I, 1988).

$$f_i = y_i f'_i \quad (13)$$

Siendo:

f_i = fugacidad del componente en la mezcla.

f'_i = fugacidad del componente puro a la presión y temperatura de la mezcla.

y_i = fracción molar del componente en la mezcla.

Ejemplo 2.

Una mezcla de dióxigeno 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 dióxigeno.

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 esta 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 de la tabla 2.3 del texto para el dióxigeno. Luego se busca en la carta generalizada de la fig. 9.4 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.

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

La Regla de Lewis y Randall, permite buenos resultados en el cálculo de fugacidades de componentes en mezclas a altas presiones, incluso por encima de 100 atm.

Actividad.

El término fugacidad fue introducido en el estudio de los gases reales para aplicar las ecuaciones termodinámicas empleadas en gases con comportamiento ideal de modo que no provocara grandes cambios en las expresiones que complicaran su cálculo. De forma similar se define el concepto actividad para tratar las disoluciones reales con muy poco cambio en las expresiones utilizadas en relación a las disoluciones con comportamiento ideal.

Actividad del Disolvente.

Además de permitir el tratamiento de un sistema real, mediante el análisis que a continuación se presenta, es posible definir y comprender cabalmente el término de condiciones tipo y como esta no tiene nada que ver con la temperatura de 298K lo cual resulta una confusión frecuente en los estudiantes.

Recuérdese la importancia del potencial químico, cuando fue estudiada la propiedad parcial molar:

$$\mu_i = \left[\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j = n_i}; \text{ siendo } \mu_i \text{- potencial químico del componente en la disolución.}$$

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

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln p_i \dots (13a)$$

Se puede expresar de modo general el potencial químico para el disolvente en una disolución real o ideal como:

$$\mu_A(l) = \mu_A^o(l) + RT \ln \frac{p_A}{p_A^o} \quad (14) \quad ; \text{ donde :}$$

p_A^o - presión de vapor del disolvente puro a la temperatura dada.

p_A - presión de vapor del componente en la disolución.

Si la disolución es ideal entonces se cumple la ley de Raoult : $p_A = x_A \cdot p_A^o$ (15)

Sustituyendo (15) en (14):

$$\mu_A(l) = \mu_A^o(l) + RT \ln x_A \quad (16)$$

Siendo el estado estándar, del disolvente el líquido puro cuando $x_A = 1$

Si la disolución no tiene comportamiento ideal entonces:

$$\mu_A(l) = \mu_A^o(l) + RT \ln a_A \quad (17) \quad ; \text{ donde:}$$

a_A - Actividad de A, especie de fracción molar efectiva por analogía con la fugacidad, que es la presión efectiva.

Si tomamos en cuenta (14) y (17) por analogía entonces:

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^o} \quad (18) \quad ; \text{ válida para disoluciones reales o con comportamiento ideal.}$$

Mediante la ecuación (18) es posible determinar la actividad del disolvente en una disolución midiendo su presión de vapor a esa temperatura:

Ej. Si la presión de vapor de una disolución de $c(\text{KNO}_3) = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ a 100°C es de $749,7 \text{ mmHg}$. Halle la actividad del agua en la disolución a esta temperatura.

Al aplicar la ecuación (18):

$$a(\text{H}_2\text{O}) = \frac{749,7}{760} = 0,9864$$

El disolvente cumple con la ley de Raoult (15) especialmente en disoluciones muy diluidas, de modo que $x_A \rightarrow 1$, por lo que :

$$a_A \rightarrow x_A \text{ cuando } x_A \rightarrow 1$$

De forma análoga a los gases reales cuando se definió el coeficiente de fugacidad:

$$\gamma_A = \frac{f_A}{p_A} ; \text{ se define el coeficiente de actividad :}$$

$$\gamma_A = \frac{a_A}{x_A} \text{ lo que implica que } a_A = \gamma_A \cdot x_A \text{ (19)}$$

$$\text{de modo que cuando } x_A \rightarrow 1 ; a_A \rightarrow 1 , \gamma_A \rightarrow 1$$

Sustituyendo (19) en (17) se tendrá:

$$\mu_A(l) = \mu_A^\circ(l) + RT \ln x_{A+} + RT \ln \gamma_A \text{ (20)}$$

De modo que el estado tipo o standard del disolvente a la presión de 1 atm es el disolvente puro, cuando $x_A = 1$.

Actividad del Solutu.

Disolución con comportamiento ideal.

Como el comportamiento ideal para el soluto se obtiene en disoluciones muy diluidas cuando se cumple la ley de Henry

$$p_B = K_B \cdot x_B ; K_B - \text{constante empírica. (21)}$$

Si identificamos al soluto por el subíndice B, entonces como fue expresado el potencial químico para el disolvente en (14) al referirse al soluto será:

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln \frac{p_B}{p_B^\circ} \text{ (22) ; sustituyendo (21) en (22)}$$

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln \left(\frac{K_B}{p_B^\circ} \right) + RT \ln x_B \text{ (23)}$$

Como K_B y p_B° son constantes para un soluto dado se comprende que:

$$\mu'_B = \mu_B^o + RT \ln \left(\frac{K_B}{P_B^o} \right) \quad (24) \quad ; \text{ de modo que (24) en (23) dará:}$$

$$\mu_B = \mu'_B + RT \ln x_B \quad (25)$$

Disoluciones reales.

Una disolución real presenta desviación de la ley de Henry

Por ello por analogía con lo tratado para el disolvente, tomando en cuenta (25) para el soluto en una disolución real:

$$\mu_B = \mu'_B + RT \ln a_B \quad (26)$$

Se considera que el estado tipo permanece invariable de modo que el ajuste a un sistema real se obtiene mediante la actividad del soluto. Por ello la desviación respecto a la ley de Henry para el soluto en una disolución real vendría dada por:

$$a_B = \frac{P_B}{K_B} \quad (27) \quad \text{e introduciendo de modo análogo el coeficiente de actividad se tendría:}$$

$$a_B = \gamma_B x_B \quad (28)$$

de modo que la desviación de la idealidad se debe al coeficiente de actividad γ_B . De este modo, cuando el soluto obedece la ley de Henry es al aumentar su dilución de modo que su concentración tiende a cero:

$$a_B \rightarrow x_B ; \gamma_B \rightarrow 1 ; x_B \rightarrow 0$$

Se debe notar que las desviaciones de la idealidad para el soluto desaparecen cuando su concentración tiende a cero, mientras que para el disolvente ocurre lo contrario, cuando este está prácticamente puro. (Atkins C. 1999)

Actividad en función de la molalidad.

Frecuentemente la concentración de una disolución se expresa como molalidad (m), en lugar de la fracción molar.

En una disolución diluida dado que el disolvente está en exceso, entonces:

$n_B \lll n_A$; por ello puede considerarse que se cumple:

$$x_B = \frac{n_B}{n_A} \quad ; \text{ se puede considerar que } n_B \text{ es directamente proporcional a la molalidad } m_B$$

$x_B = k \frac{m_B}{m^*}$ (29); $m^* = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; donde k – contante y m^* - se introduce para que el segundo término sea adimensional como corresponde.

Para una disolución diluida ideal entonces se tiene sustituyendo (29) en (25) y aplicando propiedades de logaritmos:

$$\mu_B = \mu'_B + RT \ln k + RT \ln \left(\frac{m_B}{m^*} \right); \quad (30)$$

De este modo se define un nuevo potencial tipo en función de m_B :

$$\mu_B^\oplus = \mu'_B + RT \ln k \quad (31) \text{ de modo que sustituyendo (31) en (30):}$$

$$\mu_B = \mu_B^\oplus + RT \ln \left(\frac{m_B}{m^*} \right) \quad (32)$$

De este modo analizando (32) se aprecia que cuando la molalidad del soluto es igual a m^* ($m^* = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) entonces el potencial químico del soluto es el potencial tipo.

Para expresar las desviaciones de la idealidad se puede expresar la actividad para el soluto, a_B (adimensional) en función de la molalidad mediante el coeficiente de actividad γ_B (adimensional):

$$a_B = \gamma_B \cdot \left(\frac{m_B}{m^\ominus} \right) \quad (33) \text{ de modo que } \gamma_B \rightarrow 1; \text{ cuando } m_B \rightarrow 0$$

Por lo cual para cualquier molalidad en una disolución real tomando en cuenta (33) en (32) se cumplirá:

$$\mu_B = \mu_B^\oplus + RT \ln a_B \quad (34)$$

Debe constatarse luego de analizado el concepto de actividad para soluto y disolvente en una disolución real la definición de estado estándar en la siguiente tabla resumen

Estado tipo. Cuadro Resumen para sistemas reales.

Componente	Base	Estado Tipo	Potencial Químico	LIMITE
Disolvente	Raoult	Disolvente Puro	$\mu = \mu^o + RT \ln a$ $a = \frac{p}{p^*} ; a = \gamma x$	$\gamma \rightarrow 1$ cuando $x \rightarrow 1$ Disolvente puro
Soluto	Henry	(1) Estado hipotético de soluto puro. (2) Estado hipotético de soluto con molalidad m^*	$\mu = \mu' + RT \ln a$ $a = \frac{p}{K} ; a = \gamma x$ $\mu = \mu^{\otimes} + RT \ln a$ $a = \frac{\gamma m}{m^*} ; a = \gamma x$	$\gamma \rightarrow 1$ cuando $X \rightarrow 0$ $\gamma \rightarrow 1$ cuando $X \rightarrow 0$

Conclusiones:

Como se pudo observar la fugacidad y la actividad son magnitudes muy útiles para el tratamiento termodinámico de los sistemas reales.

El método generalizado para determinar la fugacidad de un gas real, ofrece ventajas por su sencillez para el cálculo. Para calcular la fugacidad de un gas en una mezcla, es conveniente el uso de la Regla de Lewis y Randall en un amplio intervalo de presiones. El comportamiento de una disolución tiende a ideal cuando está muy diluída, es decir, cuando se puede considerar que la masa de la disolución es prácticamente igual a la masa del disolvente, de modo que su molalidad es proporcional a la cantidad de sustancia soluto. La disolución ideal cumple la ley de Raoult para el disolvente, mientras que cumple la ley de Henry para el soluto.

Bibliografía.

Hassán, A 2003. *Estrategias docentes para un aprendizaje significativo de la Química en Ciencias Técnicas*. Revista Educación Universitaria. No. 5.2003.

Matos, R; Hing, R.1990 *Aspectos Fundamentales de la Química Física.. Tomo I y II.* Edit Pueblo y Educación. La Habana.

Bertrán J., Núñez Delgado, 2002. *Química Física, Vol. 2*, Ariel, Madrid,

Levine I. 2004. *Fisicoquímica*, Ed. Mc Graw-Hill, Madrid,

Atkins C. 1999. *Química Física*, Ed. Addison Wesley, 3ra.ed., Méjico,