

Termodinámica del Equilibrio

TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO

CAPÍTULO II. SOLUCIONES QUÍMICAS

Contenido

1. [Propiedades Parciales Molares](#)
2. [Entalpía de Mezcla](#)
3. [Efectos caloríficos por mezclado](#)
4. [Soluciones de Miscibilidad Parcial](#)
5. [Equilibrio de fases líquido - líquido](#)
6. [Equilibrio en fases líquido - líquido - vapor](#)

[EQUILIBRIO_41.mcd](#)

[EQUILIBRIO_42.mcd](#)

[CORRELACION.mcd](#)

1. PROPIEDADES PARCIALES MOLARES

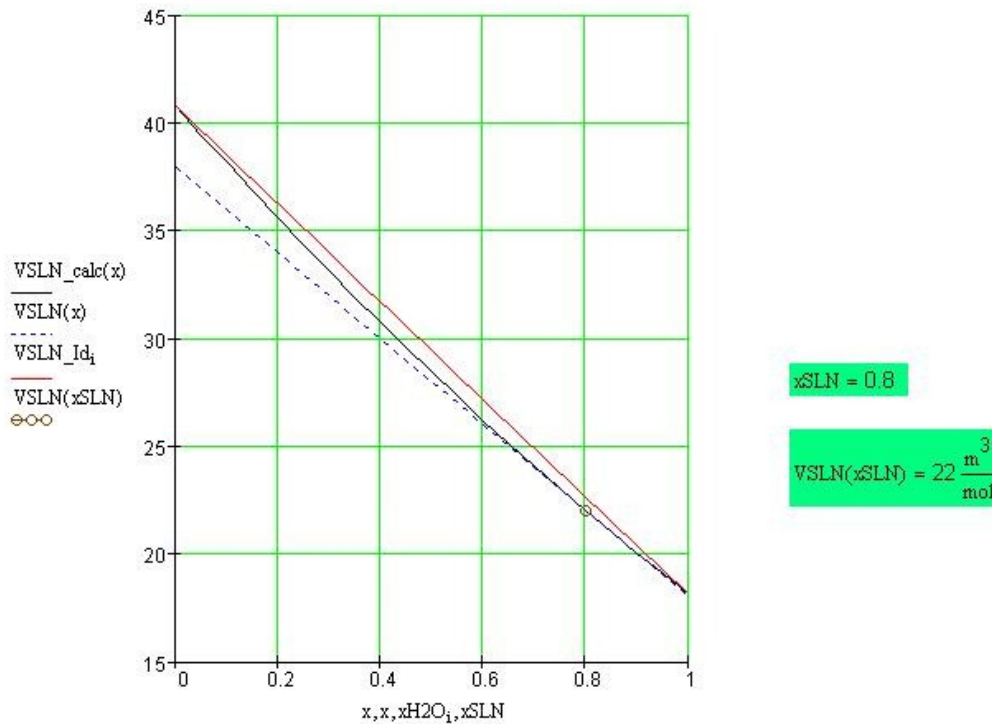
El concepto de propiedad parcial molar nace como una forma práctica para estimar la propiedad total o absoluta de un sistema no ideal. Si se tiene por ejemplo, el caso de formulación de una solución al 50% en volumen para el sistema binario agua y metanol, la teoría nos dice que el volumen total de la solución resultante será la suma de los volúmenes de las sustancias puras (al mezclar medio litro de agua con medio litro de alcohol deberíamos de obtener 1 litro de solución al 50% en volumen de metanol).

Lo anterior no es cierto para una solución no ideal (obtendremos menos de un litro

de solución al 50% en volumen de la ilustración anterior). Esta variación se origina en el reacomodo espacial y eléctrico de las moléculas de cada especie presente. Para el caso del agua y el alcohol, la presencia de enlaces débiles tipo puente de hidrógeno del agua, favorecen la aproximación molecular inter-especies originando esa disminución en el volumen previsto.

Existen varios métodos para evaluar las propiedades parciales molares, que son propiedades puntuales para cada concentración dada. Se presenta a continuación una ilustración para la estimación de los volúmenes parciales molares y el cálculo del volumen total real de la mezcla resultante para el intervalo de concentraciones entre especies puras, aplicando el procedimiento sugerido por S. Sandler.

ILUSTRACION. [Agua y metanol en mezclas liquidas](#)



2. ENTALPÍA DE MEZCLA

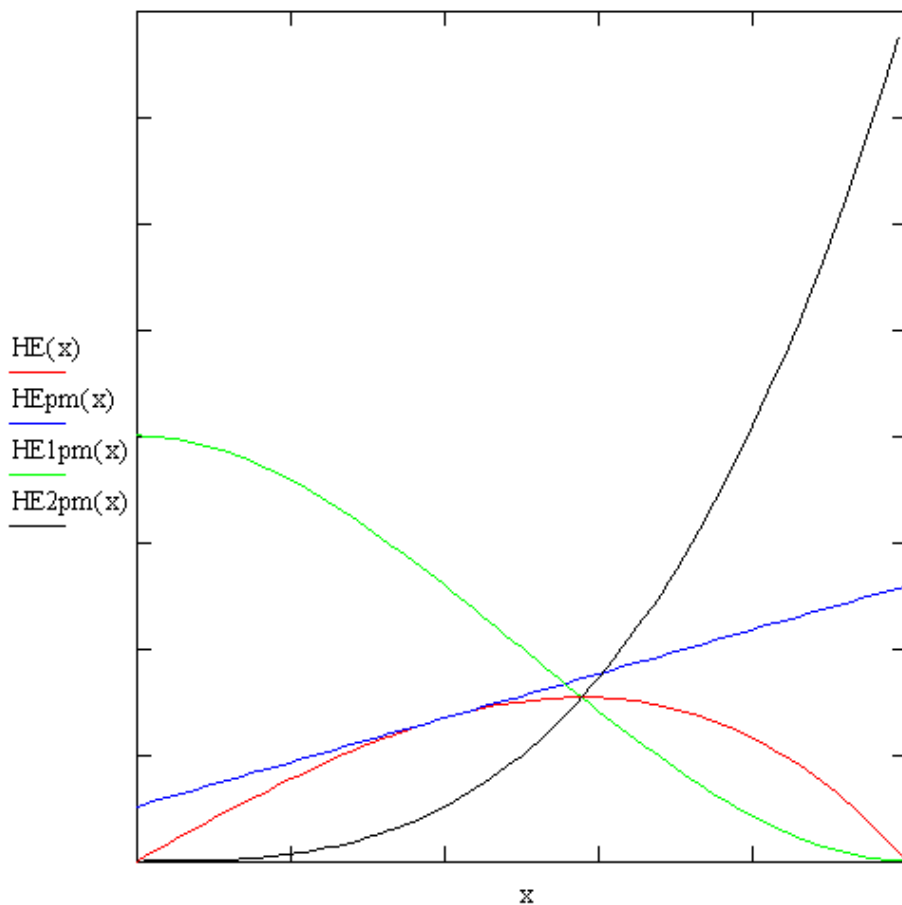
La entalpía de mezcla puede ser evaluada a través de la definición de las propiedades parciales molares de los componentes de la solución. Si la solución no es ideal, al mezclar los componentes se producirá un calor de mezclado que ocasiona una variación en el valor de la entalpía de la mezcla. Esta es la entalpía

en exceso de la mezcla no ideal.

Una solución ideal no produce calor de mezclado, de tal forma que su entalpía en exceso por mezclado es igual a cero. Por otra parte, estos mismos criterios aplican para las demás propiedades de una solución no ideal incluyendo la energía de Gibbs.

A continuación se presenta una ilustración que utiliza las ecuaciones tradicionales que definen una propiedad total del sistema en base a las propiedades parciales molares, tal como lo presentan Smith, van Ness & Abbott en su libro.

ILUSTRACION. [Entalpía de mezcla y Entalpía en Exceso de mezcla](#)



3. EFECTOS CALORÍFICOS POR MEZCLADO

Las soluciones se obtienen de mezclar en diversas proporciones sustancias afines que se diluyen entre sí. Solutos miscibles en cantidades menores en solventes afines. Para ello se utilizan cámaras de mezclado.

En la preparación de soluciones si éstas fueran ideales no se tendría ningún efecto

calorífico. Sin embargo, al preparar una mezcla adicionando el soluto, se inicia prácticamente en todos los casos un efecto de liberación de calor o de enfriamiento del recipiente que contiene la nueva solución. Esta reacción se debe a la búsqueda de un nuevo nivel de estabilidad de energía entre las moléculas presentes en la solución.



Recordemos que en muchos casos se da una ionización entre las especies presentes librando esa energía de enlace que ya no se está utilizando.

Para evaluar el calor liberado (o absorbido) durante la preparación de una mezcla, se suelen utilizar gráficas que expresan directamente el calor de mezcla contra la cantidad de moles de solvente utilizado por cada mol de soluto.

Estas son gráficas especializadas que no siempre están disponibles, sin embargo son muy útiles.

Otra posibilidad es tener gráficas de entalpía de la solución contra composición de soluto, a partir de las cuales se pueden determinar los efectos caloríficos originados para la preparación de una mezcla a partir de dos soluciones originales (o de las especies puras) en diferentes proporciones.

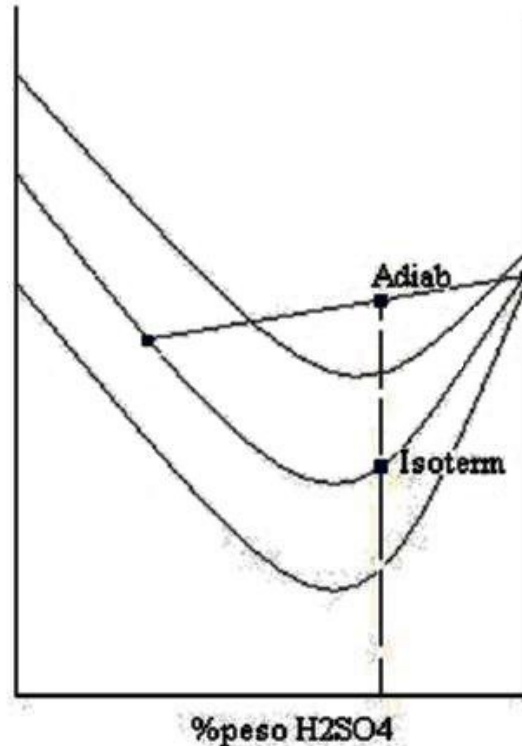


ILUSTRACIÓN. [Efectos Caloríficos de mezclado](#)

3.1. GRÁFICAS DE CALOR DE DISOLUCIÓN

Tal como hemos podido apreciar en las ilustraciones anteriores, para evaluar efectos caloríficos en la preparación de mezclas se puede utilizar información tabulada o gráficas apropiadas. Generalmente la información tabulada se presenta en esta forma:

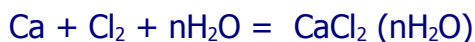
Calor de formación para la preparación de diferentes soluciones de cloruro de calcio en agua a 25°C sobre la base de un mol de cloruro

1 mol CaCl ₂ en 10 mol H ₂ O	-862.74 kJ
1 mol CaCl ₂ en 15 mol H ₂ O	-867.85 kJ
1 mol CaCl ₂ en 20 mol H ₂ O	-870.06 kJ
1 mol CaCl ₂ en 25 mol H ₂ O	-871.07 kJ
1 mol CaCl ₂ en 50 mol H ₂ O	-872.91 kJ
1 mol CaCl ₂ en 100 mol H ₂ O	-873.82 kJ
1 mol CaCl ₂ en 300 mol H ₂ O	-874.79 kJ
1 mol CaCl ₂ en 500 mol H ₂ O	-875.13 kJ
1 mol CaCl ₂ en 1,000 mol H ₂ O	-875.54 kJ

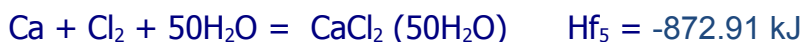
Además se reporta información sobre la entalpía de formación de la sal pura



Para utilizar esta información, se interpreta de la siguiente forma

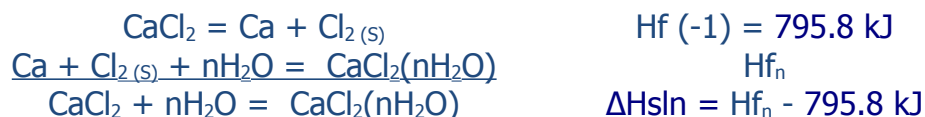


indica que estamos formando una solución de un mol de cloruro de calcio en n moles de agua con su correspondiente calor de formación. Por ejemplo



es decir, $1/51 = 1.961\%$ mol CaCl₂ en solución cuyo calor de formación es -872.91 kJ.

Utilizando el principio conceptual de la regla de Hess para determinar entalpías de reacción a partir de datos de formación de las sustancias, para el caso de soluciones se asume que el agua constituye en sí una especie elemental, de esta forma



Con la información del cuadro anterior se puede graficar el calor liberado por la

solución para diferentes n moles de solvente agregado a.

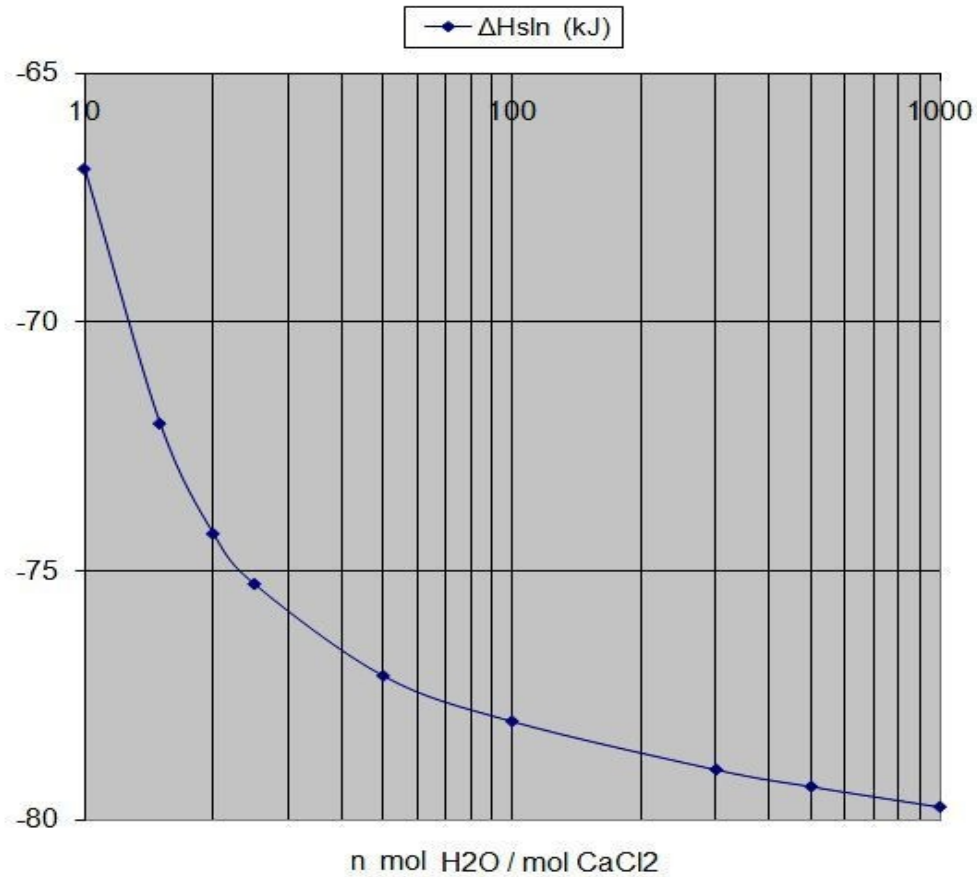


Ilustración. Se desea preparar un mol de una solución 3.846% molar de cloruro de calcio en agua a 25°C. Determinar el efecto calorífico.

Solución. La solución 3.846% contiene 25 moles de agua por mol de sal

$$\%sln := 0.03846 \quad nSln := 1 \cdot mol \quad nCaCl := \%sln \cdot nSln = 0.038 \cdot mol$$

$$nH2O := (1 - \%sln) \cdot nSln = 0.962 \cdot mol$$

$$n^{\circ}CaCl := \frac{nCaCl \cdot mol}{nCaCl} = 1 \cdot mol$$

$$n^{\circ}H2O := \frac{nH2O \cdot mol}{nCaCl} = 25 \cdot mol$$

De la gráfica anterior, el calor liberado será de -75.5 kJ por cada 25 moles de agua. Como solamente deseamos un mol de solución el calor respectivo será

$$n^{\circ}Sln := n^{\circ}CaCl + n^{\circ}H2O = 26 \cdot mol$$

$$\Delta Hsln := -75.5 \cdot kJ$$

$$Q := \frac{\Delta Hsln}{n^{\circ}Sln} = -2.9 \cdot \frac{kJ}{mol}$$

3.2. EVAPORADORES DE SIMPLE EFECTO

Atendiendo el procedimiento utilizado para calcular el calor de mezclado en soluciones no ideales, se puede utilizar ese mismo principio para resolver problemas de Evaporadores de simple efecto.

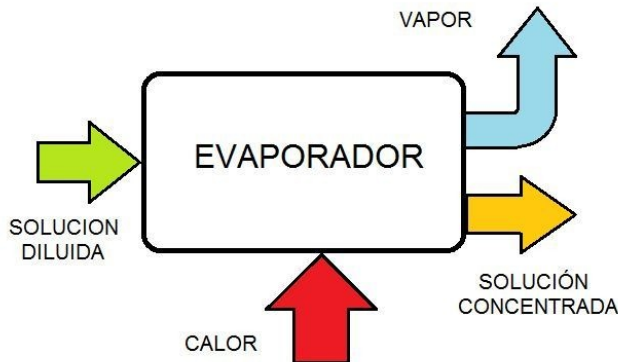


Diagrama esquemático de un evaporador de simple efecto

En primer lugar, recordemos que un evaporador es un sistema que recibe una solución en la cual en principio, solamente el solvente es volátil, y el/los solutos son sustancias solubles en el solvente pero no volátiles. De esa cuenta tenemos soluciones diversas de sales en agua, de azúcares en agua, y así infinidad de ejemplos, en donde para concentrar y separar esos solutos se efectúa un

calentamiento provocando la evaporación del solvente hasta conseguir la concentración final deseada. Su funcionamiento se muestra en la siguiente figura esquemática

Comparando este equipo con una cámara de mezclado utilizada en la sección anterior para preparar soluciones, vemos que su funcionamiento como sistema es exactamente inverso al del evaporador.

Tomando en cuenta este aspecto, se pueden resolver problemas de evaporadores de simple efecto utilizando gráficas de entalpía de solución o de calor de mezcla, descritas previo.

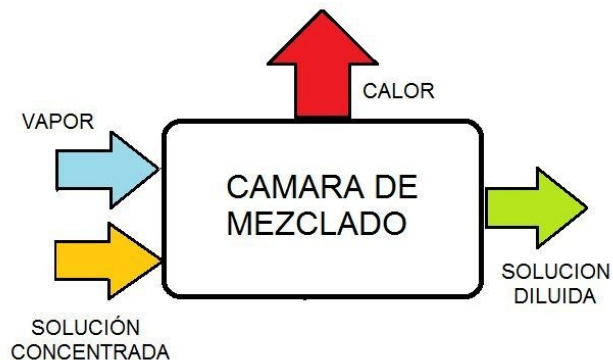


Diagrama esquemático de una cámara de mezclado

ILUSTRACIÓN. [Evaporación en una etapa](#)

4.

Soluciones de Miscibilidad Parcial:

Al utilizar la siguiente ecuación, para n componentes:

$$(x_i)^I \cdot (y_i)^I \cdot [T, P, (x_i)^I] = (x_i)^{II} \cdot (y_i)^{II} \cdot [T, P, (x_i)^{II}]$$

se puede proceder directamente a calcular el estado de equilibrio de fases líquido-líquido. Sin embargo, esta ecuación no da una idea exacta sobre la razón del comportamiento de la temperatura de solución crítica y la separación de fases.

Para obtener una mejor vista de lo anterior, es necesario estudiar la Energía libre de Gibbs contra la composición en diagramas para varias mezclas.

Para una mezcla binaria ideal se tiene

$$G^{MI} = x_1 \cdot G_1 + x_2 \cdot G_2 + R \cdot T \cdot (x_1 \cdot \ln(x_1) + x_2 \cdot \ln(x_2))$$

Ya que x_1 y x_2 son siempre menores de la unidad sus logaritmos serán siempre negativos y el último término de la ecuación anterior es negativo.

Entonces la energía libre de Gibbs de una mezcla ideal es siempre menor que la fracción molar de la suma ponderada de las energías libres para los componentes puros.

Para una mezcla real se tiene $G = G^{MI} + G^{ex}$
 en donde G^{ex} se determina experimentalmente.

Ilustración. Una mezcla dada se ajusta a la Ecuación de Margules de manera que

$$G^{ex} = A \cdot x_1 \cdot x_2$$

en donde $A > 0$. La energía libre de Gibbs total será:

$$G = x_1 \cdot G_1 + x_2 \cdot G_2 + [R \cdot T \cdot (x_1 \cdot \ln(x_1) + x_2 \cdot \ln(x_2)) + A \cdot x_1 \cdot x_2]$$

para la siguiente información:

$$T := 345 \cdot \text{K}$$

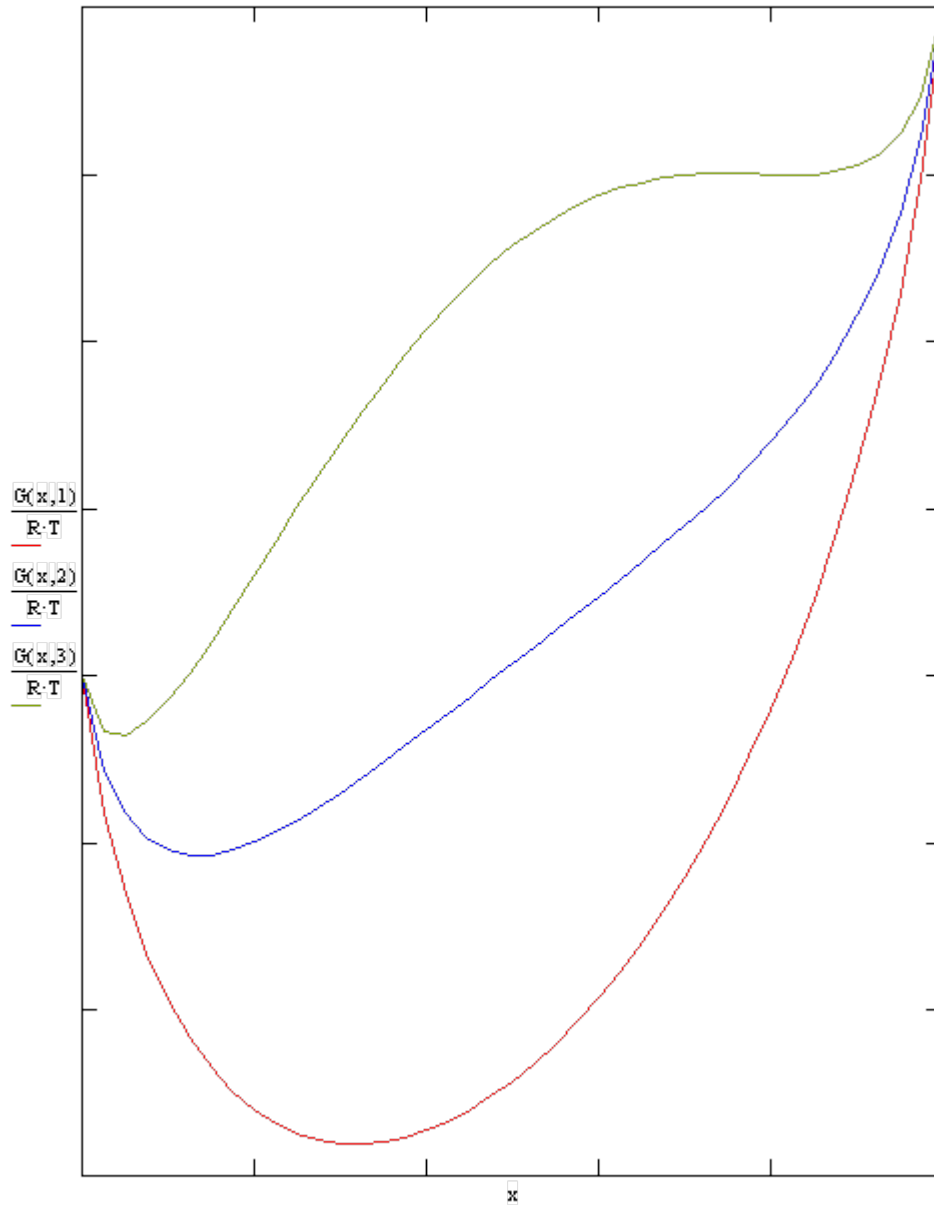
$$G_1 := 0.5 \cdot R \cdot T$$

$$G_2 := 0.10 \cdot R \cdot T$$

$$A := \begin{pmatrix} R \cdot T \\ 2 \cdot R \cdot T \\ 3 \cdot R \cdot T \end{pmatrix}$$

$$G(x,i) := x \cdot G1 + (1 - x) \cdot G2 + R \cdot T \cdot (x \cdot \ln(x) + (1 - x) \cdot \ln(1 - x)) + A_i \cdot x \cdot (1 - x)$$

$$x := 0,025..1$$



El cambio doble en la pendiente de Gibbs de Mezclado indica que para esas condiciones la solución se comporta en forma no miscible, es decir crea dos fases líquidas.

5.

Equilibrio de Fases en Soluciones.

Los requerimientos termodinámicos para el equilibrio de fases es que la composición en cada fase sea tal que el criterio de equilibrio

$$f[T, P, (x_i)^I] = f[T, P, (x_i)^{II}] \quad \text{en donde} \quad i=1, 2, \dots, n$$

sea satisfecho para cada especie en la mezcla. Introduciendo los coeficientes de actividad se obtiene

$$(x_i)^I \cdot \left[(y_i)^I \right]_{[T, P, (x_i)^I]} \cdot \nu(T, P) = (x_i)^{II} \cdot \left[(y_i)^{II} \right]_{[T, P, (x_i)^{II}]} \cdot \nu(T, P)$$

el cual se reduce a

$$(x_i)^I \cdot \left[(y_i)^I \right]_{[T, P, (x_i)^I]} = (x_i)^{II} \cdot \left[(y_i)^{II} \right]_{[T, P, (x_i)^{II}]}$$

Ademas

$$\sum_i (x_i)^I = 1 \quad \& \quad \sum_i (x_i)^{II} = 1$$

Ilustración 1: Usando las ecuaciones de Van Laar estime las composiciones de las fases líquidas coexistiendo en una mezcla de isobutano - 1 / furfural - 2

T := 310.95-K P := 5-bar α := 2.62 β := 3.02

1. asuma xI1 := .1128

2. encuentre xII1 & xI2

$$K1 := xI1 \cdot \exp \left[\frac{\alpha}{\left[1 + \frac{\alpha \cdot xI1}{\beta \cdot (1 - xI1)} \right]^2} \right] \quad K1 = 0.9447$$

xII1 := 0.99 Given xII1 = $\frac{K1}{\exp \left[\frac{\alpha}{\left[1 + \frac{\alpha \cdot xII1}{\beta \cdot (1 - xII1)} \right]^2} \right]}$ xII1 := Find(xII1)

xI2 := 1 - xI1 xI2 = 0.8872

$$K2 := xI2 \cdot \exp \left[\frac{\beta}{\left[1 + \frac{\beta \cdot xI2}{\alpha \cdot (1 - xI2)} \right]^2} \right] \quad K2 = 0.914$$

$$x_{II2} := 0 \quad \text{Given} \quad x_{II2} = \frac{K_2}{\exp\left[\frac{\beta}{\left[1 + \frac{\beta \cdot x_{II2}}{\alpha \cdot (1 - x_{II2})}\right]^2}\right]} \quad x_{II2} := \text{Find}(x_{II2})$$

$$i := 1..2 \quad \sum_i x_{II_i} = 0.9999 \quad x_{II2} = 0.0716$$

$$y_{I_1} := \exp\left[\frac{\alpha}{\left[1 + \frac{\alpha \cdot x_{I_1}}{\beta \cdot (1 - x_{I_1})}\right]^2}\right] \quad y_{I_1} = 8.3754$$

$$y_{I_2} := \exp\left[\frac{\beta}{\left[1 + \frac{\beta \cdot x_{I_2}}{\alpha \cdot (1 - x_{I_2})}\right]^2}\right] \quad y_{I_2} = 1.0303$$

$$y_{II_1} := \exp\left[\frac{\alpha}{\left[1 + \frac{\alpha \cdot x_{II_1}}{\beta \cdot (1 - x_{II_1})}\right]^2}\right] \quad y_{II_1} = 1.0176$$

$$y_{II_2} := \exp\left[\frac{\beta}{\left[1 + \frac{\beta \cdot x_{II_2}}{\alpha \cdot (1 - x_{II_2})}\right]^2}\right] \quad y_{II_2} = 12.7717$$

$$x_{I_1} \cdot y_{I_1} = 0.9447 \quad x_{II_1} \cdot y_{II_1} = 0.9447$$

$$x_{I_2} \cdot y_{I_2} = 0.914 \quad x_{II_2} \cdot y_{II_2} = 0.914$$

Debido a que los líquidos son poco compresibles, a bajas y moderadas presiones, las composiciones líquido-líquido de equilibrio son casi independientes de la presión.

Dado $P_{sat_1} := 4.956 \cdot \text{bar}$ $P_{sat_2} := 0.005 \cdot \text{bar}$

Usando en Modelo de los coeficientes de Van Laar tenemos que la presión para el punto de burbuja del Líquido Fase I:

$$P := \sum_i x_i^I \cdot y_i^I \cdot P_{sat,i} \quad P = 4.6867 \cdot \text{bar}$$

La presión para el punto de burbuja del Líquido Fase II:

$$P := \sum_i x_i^{II} \cdot y_i^{II} \cdot P_{sat,i} \quad P = 4.6867 \cdot \text{bar}$$

que es la misma para ambas fases, como debe de ser porque

$$x_i^I \cdot y_i^I = x_i^{II} \cdot y_i^{II}$$

Ademas
$$y_i := x_i^I \cdot y_i^I \cdot \frac{P_{sat,i}}{P}$$

Sustancia	Líquido I	Líquido II	Vapor
Isobutano	$x_{I,1} = 0.1128$	$x_{II,1} = 0.9284$	$y_1 = 0.999$
Furfural	$x_{I,2} = 0.8872$	$x_{II,2} = 0.0716$	$y_2 = 0.001$

Ilustración 2. De las Tablas Críticas Internacionales (1929), se sabe que el sistema Tetracloruro de Carbono (2)- Agua (1) a 25 C posee dos fases, conteniendo: I - fase acuosa y II - fase organica

$$m_{CCl_4}^I := 0.083 \quad \% \text{ peso} \quad \& \quad m_{H_2O}^{II} := 0.011 \quad \% \text{ peso}$$

Evaluar los coeficientes de actividad del CCl4 en la fase acuosa y del H2O en la fase organica.

$$PM_{H_2O} := 18.015 \cdot \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad PM_{CCl_4} := 153.823 \cdot \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$x_{CCl_4}^I := \frac{\frac{m_{CCl_4}^I}{PM_{CCl_4}}}{\frac{m_{CCl_4}^I}{PM_{CCl_4}} + \frac{100 - m_{CCl_4}^I}{PM_{H_2O}}} \quad x_{H_2O}^{II} := 1 - x_{CCl_4}^{II}$$

$$x_{CCl_4}^{II} = 0.0001 \quad x_{H_2O}^{II} = 0.999903$$

$$x_{H_2O}^{II} := \frac{\frac{m_{H_2O}^{II}}{PM_{H_2O}}}{\frac{m_{H_2O}^{II}}{PM_{H_2O}} + \frac{100 - m_{H_2O}^{II}}{PM_{CCl_4}}}$$

$$x_{CCl_4}^{II} := 1 - x_{H_2O}^{II}$$

$$x_{H_2O}^{II} = 0.0009$$

$$x_{CCl_4}^{II} = 0.9991$$

Si x_{H_2O} es casi 100%, es razonable asumir que el coeficiente de actividad del agua en la fase acuosa es 1. Similarmente, el coeficiente de actividad del CCl_4 para la fase orgánica también será 1.

$$y_{H_2O}^{II} := \frac{x_{H_2O}^{II}}{x_{H_2O}^{I}} \quad y_{H_2O}^{I} := 1$$

$$y_{CCl_4}^{I} := \frac{x_{CCl_4}^{II}}{x_{CCl_4}^{I}} \quad y_{CCl_4}^{II} := 1$$

	x	y	
Fase acuosa I	$x_1 = 0.9999$	$y_1 = 1$	<-- asumido
H2O = 1	$x_2 = 0.0001$	$y_2 = 1.027 \cdot 10^4$	
Fase organica II	$x_1 = 0.0009$	$y_1 = 1.0655 \cdot 10^3$	<-- asumido
CCl4 = 2	$x_2 = 0.9991$	$y_2 = 1$	

Los valores de los coeficientes de actividad son mucho más grandes comparados con otros sistemas. El comportamiento de especies diluidas en una mezcla de dos sustancias tan diferentes con el CCl_4 y el H_2O puede dar valores muy grandes de los coeficientes.

6.

Equilibrio Líquido Vapor para fases inmiscibles.

Para la temperatura T y la presión de equilibrio de las tres fases P^* , la ecuación para ELV a baja presión tiene dos aplicaciones

$$(x_i)^\alpha \cdot (y_i)^\alpha \cdot P_{sat_1} = (y_i)^{eq} \cdot P^{eq}$$

$$(x_i)^\beta \cdot (y_i)^\beta \cdot P_{sat_1} = (y_i)^{eq} \cdot P^{eq}$$

Para un sistema binario se tienen cuatro ecuaciones. De ellas nos son útiles

Además, si los componentes son casi inmiscibles, tenemos

$$\begin{array}{ll} x_1 \rightarrow 0 & \omega_1 \rightarrow (\omega_1)^\infty \\ x_1 \rightarrow 1 & \phi_1 \rightarrow 1 \end{array}$$

$$\text{lo cual implica que} \quad (\omega_1)^\infty \rightarrow \infty \quad (\phi_2)^\infty \rightarrow \infty$$

$$\text{por lo tanto} \quad P_{ast} = x_1 \cdot \phi_1 \cdot P_{sat_1} + x_2 \cdot \omega_2 \cdot P_{sat_2}$$

Además, la composición del vapor de las tres fases es

$$y_{ast_1} = \frac{x_1 \cdot \phi_1 \cdot P_{sat_1}}{P_{sat}}$$

Los cálculos numéricos para sistemas inmiscibles son particularmente sencillos debido a las siguientes igualdades

$$\begin{array}{ll} x_1 := 0 & \omega_2 := 1 \\ x_1 := 1 & \phi_1 := 1 \end{array}$$

La presión de equilibrio de las tres fases P_{ast} , dada por la primera ecuación anterior, se escribe

$$P_{ast} = P_{sat_1} + P_{sat_2} \quad \text{A}$$

en donde, por la segunda ecuación

$$y_{ast_1} = \frac{P_{sat_1}}{P_{sat_1} + P_{sat_2}} \quad \text{B}$$

Para la region I donde el vapor esta en equilibrio con el liquido I puro, la ecuacion de Raoult Modificada, queda

$$y_{I_1} \cdot P = P_{sat_1}$$

$$y_{I_1} = \frac{P_{sat_1}}{P} \quad C$$

De igual manera para la region II

$$y_{II_2} \cdot P = (1 - y_{II_1}) \cdot P$$

$$y_{II_2} = 1 - \frac{P_{sat_2}}{P} \quad D$$

Ejemplo. Para el Sistema Benceno (1) / Agua (2) a

i := 1..2

$$P_t := 101.33 \text{ kPa}$$

j := 1..6

$$A := \begin{pmatrix} 15.9008 \\ 18.3036 \end{pmatrix} \quad B := \begin{pmatrix} 2788.51 \\ 3816.44 \end{pmatrix} \quad C := \begin{pmatrix} -52.36 \\ -46.13 \end{pmatrix}$$

$$T := \begin{bmatrix} 60 \\ 70 \\ 75 \\ 80 \\ 90 \\ 100 \end{bmatrix} + \text{cGK}$$

$$P_{sat1}(T) := \exp\left(A_1 - \frac{B_1}{T + C_1}\right) \cdot \text{mmHg}$$

$$P_{sat2}(T) := \exp\left(A_2 - \frac{B_2}{T + C_2}\right) \cdot \text{mmHg}$$

$$P(T) := P_{sat1}(T) + P_{sat2}(T)$$

$T_j - \text{cGK}$	$P_{sat1}(T_j)$ kPa	$P_{sat2}(T_j)$ kPa	$P(T_j)$ kPa
60	52.186	19.921	72.108
70	73.43	31.17	104.601
75	86.352	38.559	124.911
80	101.002	47.369	148.372
90	136.106	70.111	206.218
100	180.031	101.312	281.344

Interpolando se encuentra de los datos que T^* esta entre 60 y 70

$$X_j := P(T_j) \qquad T_{ast} := \text{linterp}(X, T, Pt)$$

$$T_{ast} = 342.143 \qquad T_{ast} - cGK = 68.993$$

$$P_{sat1}(T_{ast}) = 71.025 \cdot \text{kPa}$$

$$P_{sat2}(T_{ast}) = 29.838 \cdot \text{kPa}$$

$$y1_{ast} := \frac{P_{sat1}(T_{ast})}{P_{sat1}(T_{ast}) + P_{sat2}(T_{ast})}$$

$$y1_{ast} = 0.704$$

Para las dos regiones de equilibrio vapor/liquido las ec. C y D quedan

$$y_{II}(T) := \frac{P_{sat1}(T)}{Pt}$$

$$y_{III}(T) := 1 - \frac{P_{sat2}(T)}{Pt}$$

$$T1 := \begin{bmatrix} 80.1 \\ 80 \\ 75 \\ 69 \end{bmatrix} + cGK$$

$$T2 := \begin{bmatrix} 100 \\ 90 \\ 80 \\ 69 \end{bmatrix} + cGK$$

$$k := 1..4$$

$$Y := 0..1$$

$$T1_k - cGK$$

$$y_{II}(T1_k)$$

$$T2_k - cGK$$

$$y_{III}(T2_k)$$

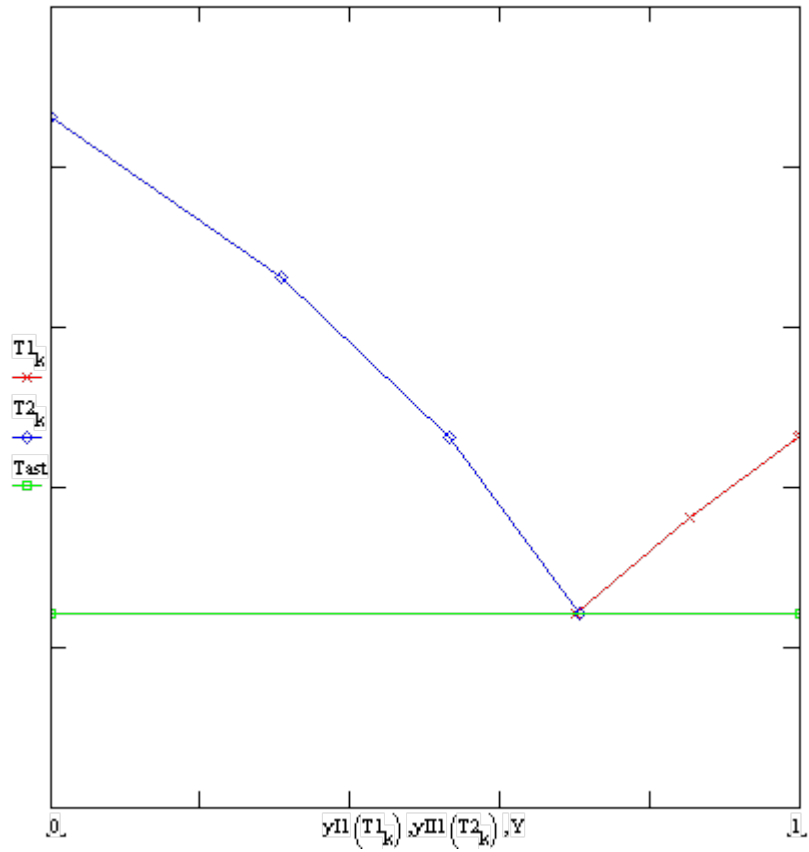
80.1
80
75
69

1
0.997
0.852
0.701

100
90
80
69

0
0.308
0.533
0.705

$$Pt = 101.33 \cdot \text{kPa}$$



[Ing. Federico G. Salazar](#)