

Termodinámica molecular de los equilibrios de fases



Termodinámica molecular de los equilibrios de fases

Tercera edición

John M. Prausnitz, *Universidad de California, Berkeley*

Rüdiger N. Lichtenthaler, *Universidad de Heidelberg*

Edmundo Gomes de Azevedo, *Instituto Superior Técnico, Lisboa*



CUCEI
CID

Traducción:

Juan A. Rodríguez Renuncio, *Universidad Complutense de Madrid.*

Concepción Pando García-Pumarino, *Universidad Complutense de Madrid.*

PRENTICE HALL

Madrid • México • Santafé de Bogotá • Buenos Aires • Caracas • Lima • Montevideo
San Juan • San José • Santiago • São Paulo • White Plains

datos de catalogación bibliográfica

John M. Prausnitz
Rüdiger N. Lichtenthaler
Edmundo Gomes de Azevedo
Termodinámica molecular de los equilibrios de fases

PRENTICE HALL IBERIA. Madrid, 2000

ISBN: 84-205-2996-6

Materia: Química. 54

Formato 195 × 250

Páginas: 728



UNIVERSIDAD DE MADRID
UNIDAD DE INVESTIGACION
CUCEI

028909

No. ADQUISICION
CLASIFICACION
FACTURA F - 375
FECHA F.I.A. 2000/ING. GUM.
EJ.

John M. Prausnitz
Rüdiger N. Lichtenthaler
Edmundo Gomes de Azevedo
Termodinámica molecular de los equilibrios de fases

No está permitida la reproducción total o parcial de esta obra ni su tratamiento o transmisión por cualquier medio o método sin autorización escrita de la Editorial.

DERECHOS RESERVADOS

© 2000 PEARSON EDUCACIÓN, S. A.

Núñez de Balboa, 120

28006 MADRID

ISBN: 84-205-2996-6

Depósito legal: M 22.671-2.000

PRENTICE HALL es un sello editorial autorizado de PEARSON EDUCACIÓN

Traducido de:

MOLECULAR THERMODYNAMICS OF FLUID-PHASE EQUILIBRIA, 3rd edition

© PRENTICE HALL PTR

ISBN: 0-13-977745-8

Edición en español:

Editora: Isabel Capella

Asistente editorial: Ana Isabel García

Editor de producción: José Antonio Clares

Diseño de cubierta: DIGRAF, S. A.

Composición: COPIBOOK S. L.

Impreso por Gráficas COFÁS, S. A.

IMPRESO EN ESPAÑA - PRINTED IN SPAIN

Este libro ha sido impreso con papel y tintas ecológicos

Contenido



CUCEI
CID

Prefacio	xi
Prefacio a la segunda edición	xiv
Prefacio a la primera edición	xvii
Nomenclatura	xix
1 El problema del equilibrio de fases	1
1.1 Planteamiento del problema	2
1.2 Aplicación de la termodinámica a los problemas de equilibrio de fases	3
2 Termodinámica clásica del equilibrio de fases	7
2.1 Sistemas cerrados homogéneos	8
2.2 Sistemas abiertos homogéneos	12
2.3 Equilibrio en sistemas cerrados heterogéneos	13
2.4 Ecuación de Gibbs-Duhem	14
2.5 Regla de las fases	15
2.6 Potencial químico	15
2.7 Fugacidad y actividad	16
2.8 Una aplicación sencilla. Ley de Raoult	18
Referencias	20
Problemas	20
3 Propiedades termodinámicas a partir de datos volumétricos	23
3.1 Propiedades termodinámicas en función de P y T como variables independientes ..	24
3.2 Fugacidad de un componente en una mezcla a presiones moderadas	28
3.3 Fugacidad de un sólido o líquido puros	30
3.4 Propiedades termodinámicas en función de V y T como variables independientes ..	33
3.5 Fugacidad de un componente en una mezcla descrita por la ecuación de Van der Waals	36
3.6 Equilibrio de fases a partir de datos volumétricos	39
Referencias	41
Problemas	42

4 Fuerzas intermoleculares, estados correspondientes y sistemas osmóticos	45
4.1 Funciones de energía potencial	46
4.2 Fuerzas electrostáticas	47
4.3 Polarizabilidad y dipolos inducidos	52
4.4 Fuerzas intermoleculares entre moléculas no polares	53
4.5 Función de energía potencial de Mie para moléculas no polares	57
4.6 Efectos estructurales	60
4.7 Fuerzas específicas (químicas)	62
4.8 Enlaces de hidrógeno	64
4.9 Complejos dador-aceptor de electrones	69
4.10 Interacción hidrófoba	74
4.11 Interacciones moleculares en fluidos densos	77
Presión osmótica	77
Equilibrios Donnan	80
4.12 Teoría molecular de los estados correspondientes	83
4.13 Generalización de la teoría de los estados correspondientes a moléculas complejas ..	88
4.14 Resumen	90
Referencias	91
Problemas	93
5 Fugacidades en mezclas gaseosas	97
5.1 Regla de Lewis de la fugacidad	98
5.2 Ecuación de estado del virial	99
5.3 Generalización a mezclas	105
5.4 Fugacidades a partir de la ecuación del virial	108
5.5 Cálculo de los coeficientes del virial a partir de funciones de potencial	110
5.6 Tercer coeficiente del virial	122
5.7 Coeficientes del virial a partir de correlaciones basadas en los estados correspon-	
dientes	126
5.8 Interpretación «química» de las desviaciones de la idealidad en fase gaseosa	139
5.9 Dimerizaciones fuertes. Ácidos carboxílicos	139
5.10 Dimerizaciones débiles y segundos coeficientes del virial	142
5.11 Fugacidades a densidades altas	152
5.12 Solubilidades de sólidos y líquidos en gases a alta presión	153
5.13 Resumen	162
Referencias	163
Problemas	165
6 Fugacidades en mezclas líquidas. Funciones de exceso	171
6.1 Disolución ideal	172
6.2 Relaciones fundamentales de las funciones de exceso	173
6.3 Actividad y coeficientes de actividad	175
6.4 Normalización de los coeficientes de actividad	178
6.5 Coeficientes de actividad en mezclas binarias a partir de funciones de exceso	181
6.6 Coeficientes de actividad de un componente a partir de los de otros componentes ..	186
6.7 Presiones parciales a partir de datos isotermos de la presión total	189
6.8 Presiones parciales a partir de datos isobáricos de puntos de ebullición	195
6.9 Comprobación de la consistencia termodinámica de los datos de equilibrio	197

6.10	Desarrollo de Wohl para la energía Gibbs de exceso	201
6.11	Ecuaciones de Wilson, NRTL y UNIQUAC	208
6.12	Funciones de exceso y miscibilidad parcial	217
6.13	Temperaturas consolutas superior e inferior	223
6.14	Funciones de exceso para mezclas multicomponentes	226
6.15	Ecuaciones de Wilson, NRTL y UNIQUAC para mezclas multicomponentes	232
6.16	Resumen	240
	Referencias	241
	Problemas	243
7	Fugacidades en mezclas líquidas. Modelos y teorías de disoluciones	249
7.1	Teoría de Van Laar	250
7.2	Teoría de de Scatchard-Hildebrand	254
7.3	Funciones de exceso a partir de una ecuación de estado	264
7.4	Modelos de red	266
7.5	Cálculo de la energía de intercambio a partir de las propiedades moleculares	270
7.6	Mezclas no al azar de moléculas simples	272
7.7	Teoría de dos líquidos	278
7.8	Coefficientes de actividad a partir de métodos de contribución de grupos	283
7.9	Teoría química	285
7.10	Coefficientes de actividad en disoluciones asociadas	286
7.11	Disoluciones asociadas con interacciones físicas	294
7.12	Coefficientes de actividad en disoluciones solvatadas	298
7.13	Disoluciones con dos o más complejos	303
7.14	Distribución de un soluto entre dos disolventes inmiscibles	306
7.15	La función de partición de Van der Waals generalizada	309
7.16	Teoría de la cadena rígida perturbada	313
7.17	Modelos de cadenas de esferas rígidas	315
	Teoría estadística de fluidos asociados	316
	Teoría de cadenas de esferas rígidas perturbadas	323
7.18	Resumen	326
	Referencias	328
	Problemas	332
8	Sistemas poliméricos. Disoluciones, mezclas, membranas y geles	337
8.1	Propiedades de los polímeros	338
8.2	Modelos de red. Teoría de Flory-Huggins	340
8.3	Ecuaciones de estado para disoluciones de polímeros	356
	Teoría de Prigogine-Flory-Patterson	357
	Teoría de la cadena rígida perturbada	371
	Teoría de red	372
	Teoría estadística de fluidos asociados	381
	Teoría de cadenas de esferas rígidas perturbadas	382
8.4	Membranas poliméricas no porosas y geles poliméricos	384
	Membranas no porosas	385
	Geles poliméricos	395
8.5	Resumen	401
	Referencias	403
	Problemas	408

9	Disoluciones de electrolitos	411
9.1	Coefficiente de actividad de un soluto no volátil y coeficiente osmótico del disolvente.	412
9.2	Disoluciones de electrolitos. Electroneutralidad	415
9.3	Coefficiente osmótico en una disolución de un electrolito	418
9.4	Relación entre el coeficiente osmótico y el coeficiente de actividad iónico medio	421
9.5	Dependencia del coeficiente de actividad iónico medio con la temperatura y la presión.	422
9.6	Propiedades de exceso de las disoluciones de electrolitos	423
9.7	Ley límite de Debye-Hückel	424
9.8	Electrolitos débiles	429
9.9	Desplazamiento y solubilización salina de solutos volátiles	430
9.10	Modelos para disoluciones iónicas concentradas	435
9.11	Modelos fundamentales	436
9.12	Modelos semiempíricos	437
9.13	Modelos basados en el concepto de composición local	438
9.14	Modelo de Pitzer	440
9.15	Modelo de hidratación «química» de Robinson y Stokes	447
9.16	Relación entre los formalismos de McMillan-Mayer y Lewis-Randall	451
9.17	Equilibrio de fases en disoluciones acuosas de electrolitos volátiles	451
9.18	Distribución de proteínas en sistemas acuosos de dos fases	459
9.19	Resumen	464
	Referencias	466
	Problemas	469
10	Solubilidades de gases en líquidos	473
10.1	Solubilidad ideal de un gas	473
10.2	Ley de Henry y su significado termodinámico	475
10.3	Efecto de la presión sobre la solubilidad de un gas	477
10.4	Efecto de la temperatura sobre la solubilidad de un gas	483
10.5	Estimación de la solubilidad de un gas	490
10.6	Solubilidad de un gas en una mezcla de disolventes	498
10.7	Efectos químicos sobre la solubilidad de un gas	503
	Referencias	512
	Problemas	513
11	Solubilidades de sólidos en líquidos	515
11.1	Planteamiento del problema	515
11.2	Cálculo de la relación de fugacidades del soluto puro	517
11.3	Solubilidad ideal	520
11.4	Disoluciones no ideales	522
11.5	Solubilidad de un sólido en mezclas de disolventes	530
11.6	Disoluciones sólidas	534
11.7	Solubilidad de antibióticos en mezclas de disolventes no acuosos	539
	Referencias	541
	Problemas	542
12	Equilibrio de fases a altas presiones	545
12.1	Mezclas de fluidos a altas presiones	546
12.2	Comportamiento de fases a altas presiones	548
	Interpretación de los diagramas de fases	548

Clasificación de los diagramas de fases de mezclas binarias	550
Diagramas de fases del tipo I	550
Diagramas de fases del tipo II	551
Diagramas de fases del tipo III	552
Diagramas de fases del tipo IV	552
Diagramas de fases del tipo V	553
Diagramas de fases del tipo VI	555
Fenómenos críticos en mezclas fluidas binarias	555
12.3 Equilibrios líquido-líquido y gas-gas	558
Equilibrio líquido-líquido	558
Equilibrio gas-gas	566
12.4 Análisis termodinámico	568
12.5 Extracción supercrítica	574
12.6 Cálculo del equilibrio líquido-vapor a altas presiones	579
12.7 Equilibrio de fases a partir de ecuaciones de estado	580
Reglas de mezcla no cuadráticas	586
12.8 Equilibrio de fases a partir de correlaciones de estados correspondientes	588
12.9 Equilibrio líquido-vapor a partir de la teoría de la cadena rígida perturbada	590
12.10 Equilibrio de fases a partir de la teoría química	593
12.11 Resumen	600
Referencias	601
Problemas	604
A Uniformidad de los potenciales intensivos como criterio del equilibrio de fases	609
B Introducción a la termodinámica estadística	611
Estados termodinámicos y estados cuánticos de un sistema	611
Postulados básicos y colectivos	612
Colectivo canónico	613
Colectivo gran canónico	618
Función de partición semiclásica	622
B.1. Dos relaciones combinatoriales básicas	624
B.2. Método del término máximo	625
B.3. Fórmula de Stirling	625
Referencias	626
C Coeficientes del virial de los gases cuánticos	629
Desarrollo del virial en serie de potencias de la densidad o de la presión	629
Coeficientes del virial para el hidrógeno, helio y neón	632
Referencias	636
D Ecuación de Gibbs-Duhem	637
E Equilibrios líquido-líquido en sistemas binarios y multicomponentes	643
Referencias	651
F Estimación de coeficientes de actividad	653
Estimación a partir de coeficientes de actividad a dilución infinita	653
Estimación a partir de métodos de contribución de grupos	657

Prefacio

La primera edición de este libro apareció en 1969 y la segunda en 1986. Los objetivos del libro no se han modificado. Se trata de presentar a los estudiantes de ingeniería química (y ciencias afines) una introducción amplia a la termodinámica de los equilibrios de fases que suelen aparecer al diseñar procesos y productos químicos, especialmente en operaciones de separación. En este libro se proporcionan las herramientas termodinámicas necesarias para un diseño eficiente y para la mejora de los procesos de separación tanto convencionales como nuevos, incluyendo los que pueden resultar beneficiosos para el medio ambiente.

Este libro puede utilizarse como texto para alumnos que hayan seguido un primer curso de termodinámica química para ingenieros. La mayor parte de los temas tratados se basan en la termodinámica clásica, pero se introducen también las propiedades moleculares que facilitan la aplicación a sistemas reales. Aunque no se intenta enseñar termodinámica estadística, se incluyen los resultados de esta disciplina, útiles para conectar la termodinámica con las propiedades moleculares.

La nueva edición presenta de forma más amplia los conceptos teóricos que sirven para describir e interpretar las propiedades de las disoluciones, insistiendo en aquellos conceptos que prometen ser útiles en aplicaciones prácticas. Se presta atención a varios modelos, incluyendo la teoría reticular de fluidos y la teoría estadística de fluidos asociados (SAFT)¹.

Hay un capítulo nuevo en el libro dedicado a disoluciones de polímeros en el que se incluyen el equilibrio polímero-gas a presiones moderadas y altas, las mezclas de polímeros, las membranas poliméricas y los geles. Otras secciones nuevas de esta tercera edición se dedican a la presión osmótica y a los equilibrios Donnan.

En esta edición se subsana una omisión importante de las ediciones anteriores: se dedica por entero un nuevo capítulo a las disoluciones de electrolitos. En este capítulo se proporciona, en primer lugar, el fundamento termodinámico para describir las actividades de los componentes de estas disoluciones y, a continuación, se presentan algunos modelos semiempíricos de disoluciones que contienen sales o electrolitos volátiles. También se examinan algunas aplicaciones de estos modelos en los cálculos de equilibrio de fases que son importantes en las ingenierías química, medioambiental o bioquímica.

Todos los capítulos se han puesto al día incluyendo la presentación de ejemplos recientes y algunos problemas nuevos.

¹ *N. de los T.* La teoría estadística de fluidos asociados suele conocerse por las iniciales de su denominación en inglés, SAFT (Statistical associated-fluid theory).

El primero de los autores se complace en expresar aquí su agradecimiento por las fundamentales contribuciones de los otros dos coautores. Sin su dedicación entusiasta y su atención a innumerables detalles, esta tercera edición nunca podría haber sido completada.

Los autores están agradecidos a numerosos colegas por sus valiosos consejos y comentarios, especialmente a Allan Harvey, Dan Kuehner, Huen Lee, Gerd Maurer, Van Nguyen, John O'Connell y Jianzhong Wu.

La bibliografía de la termodinámica de equilibrio de fases ha aumentado enormemente desde 1986. Para mantener el libro en un tamaño razonable ha sido necesario omitir muchas contribuciones valiosas. Los autores piden disculpas a muchos colegas por no haber incluido trabajos importantes a fin de no alargar excesivamente el libro.

La termodinámica aplicada a la ingeniería química se encuentra en un estado de transición. La termodinámica clásica está siendo reemplazada de modo creciente por herramientas nuevas procedentes de la termodinámica estadística aplicada y las simulaciones moleculares. Sin embargo, muchas o casi todas estas nuevas herramientas no están todavía lo suficientemente desarrolladas para ser utilizadas en aplicaciones prácticas. Por el momento y en un futuro próximo, sigue siendo necesario apoyarse principalmente en la termodinámica clásica, con la información y ampliación que la física molecular y la química física le prestan. La termodinámica molecular, tal como aquí se presenta, se caracteriza por ser una combinación de métodos clásicos ampliados mediante la ciencia molecular y apoyados en datos experimentales fundamentales.

Como en las ediciones previas, este libro está motivado por el entusiasmo de los autores para explicar y generalizar la capacidad de profundización de la termodinámica en las aplicaciones útiles en ingeniería química. Si se logra comunicar este entusiasmo a los estudiantes y a los ingenieros químicos en ejercicio, se habrán conseguido los objetivos del libro. Como en las ediciones anteriores, el lema de la tercera se mantiene sin cambios: *Felix qui potuit rerum cognoscere causas.*

*J. M. Prausnitz
Berkeley, California*

La piedra angular para completar la tercera edición de este libro fue un eficiente trabajo en equipo que no dejó nada que desear, durante el tiempo que pasamos en Berkeley. Agradecemos a John la preparación adecuada del terreno, su liderazgo como primer autor y su apoyo.

Puesto que somos responsables de la escritura electrónica del libro, del diseño y maquetación y de las figuras (muchas de ellas procedentes de la edición anterior), el cuidado de todos los detalles supuso un reto para nosotros, exigiéndonos habilidades que aprendimos con la práctica. Hemos procurado preparar este libro lo mejor posible, satisfaciendo los estándares profesionales.

Volver a Berkeley y colaborar otra vez con John fue una experiencia enriquecedora para nosotros. Esta estancia en Berkeley exigió sacrificios por parte de nuestras familias aún mayores de los que habitualmente les pedimos por nuestra actividad como profesores de universidad y científicos.

R. N. L. expresa su más sincero agradecimiento a su esposa Brigitte y a sus hijos Ulrike, Heike, Felix, Philipp y Martin, por el apoyo proporcionado, necesario para dedicarse exclusivamente a la revisión del libro en Berkeley. También expresa su agradecimiento a sus compañeros del Instituto de Química Física de la Universidad de Heidelberg, que desempeñaron sus tareas docentes mientras estaba en Berkeley. Además desea dar las gracias a Siegfried Kraft, Canciller de la Universidad de Heidelberg, cuyos consejos y cuya comprensión hicieron posible parte de su estancia en Berkeley.

E. G. A. está agradecido a su familia, Cristina, Miguel y Marta, por sus ánimos, comprensión y apoyo durante los largos y difíciles meses que estuvieron separados. También expresa su agradecimiento al Instituto Superior Técnico por un permiso para ausentarse y al Programa Fulbright, Programa de Bolsas de Estudios de la OTAN y a la Fundação Luso-Americana para o Desenvolvimento por la financiación de su estancia en Berkeley durante el año académico 1992/1993 (en el que comenzó la preparación de la edición actual) y durante el primer semestre de 1998.

*R. N. Lichtenthaler
Heidelberg, Alemania*

*E. Gomes de Azevedo
Lisboa, Portugal*

Referencias	662
G Teorema general para mezclas con asociación o solvatación	665
H Introducción a la teoría de perturbaciones de fluidos densos	669
Referencias,	673
I Modelo de Pitzer para la interacción entre iones en disoluciones de varios electrolitos	675
Referencias	683
J Factores de conversión y constantes	685
Unidades SI y factores de conversión	685
Constantes fundamentales en diferentes unidades	687
Constantes críticas y factores acéntricos de algunos fluidos	688
Índice	691

Prefacio a la segunda edición

La termodinámica molecular es una ciencia de ingeniería porque su objetivo es proporcionar estimaciones cuantitativas de las propiedades de equilibrio de las mezclas necesarias para el diseño de los procesos químicos. Para obtener estas estimaciones la termodinámica molecular utiliza no sólo la termodinámica clásica sino también conceptos de termodinámica estadística y química física; el método de trabajo puede resumirse en las siguientes etapas:

1. Utilización de la termodinámica estadística siempre que sea posible, al menos como punto de partida.
2. Aplicación de conceptos adecuados de la ciencia molecular.
3. Construcción de modelos con significado físico que expresen las funciones termodinámicas (abstractas) en función de propiedades medibles (reales).
4. Obtención de los parámetros del modelo a partir de unos pocos datos experimentales que sean representativos del sistema.
5. Traslación del modelo a la práctica mediante un programa de ordenador que resulte eficaz en los cálculos de diseño en ingeniería.

La segunda edición, como la primera, intenta proporcionar una guía para establecer los principios de la termodinámica molecular. Esta guía está dirigida primordialmente a los estudiantes de ingeniería química, pero también puede ser útil para los ingenieros en ejercicio.

Al preparar la segunda edición, he optado por un compromiso entre, por un lado, un libro de «ciencia básica», con énfasis en la teoría molecular y otras teorías, y, por otro lado, un libro de «ingeniería» que proporciona consejos prácticos dirigidos a procedimientos específicos de diseño. Como en la primera edición, se dedica atención especial a los conceptos fundamentales y a cómo deben ser aplicados para obtener resultados útiles.

La segunda edición tiene, al igual que la primera, diez capítulos y varios apéndices. Todos los capítulos se han actualizado y revisado en parte. Los cambios más importantes se han introducido en los Capítulos 4, 6, 7, 8 y 10. Gran parte de este último es completamente nueva. Se han eliminado algunos de los apéndices de la primera edición y se han incluido otros nuevos. El Apéndice II proporciona una breve introducción a la termodinámica estadística y los Apéndices VIII y IX presentan resúmenes de algunos temas especiales de las teorías de disoluciones que complementan el Capítulo 7.

Se han incluido muchos problemas nuevos. La resolución de problemas es básica para un buen aprendizaje. En el último apéndice se facilitan las soluciones numéricas de muchos problemas.

Desde que se completó la primera edición en 1968, muchas áreas de la ciencia relacionadas con la termodinámica molecular han experimentado un desarrollo extraordinario. Es imposible hacer justicia en un número razonable de páginas a todas o incluso a la mayor parte de estas contribuciones. Me he visto obligado a omitir muchas que podrían haber sido incluidas por temor a que el libro resultase aún más largo. Sólo me queda pedir a mis colegas que me perdonen si, por motivos de economía, no se mencionan algunas de sus contribuciones.

Quizás el área de la termodinámica estadística de fluidos y sus mezclas sea la que ha experimentado un desarrollo más prometedor en los últimos quince años, especialmente a través de la teoría de perturbaciones y la simulación mediante ordenadores. Muy probablemente este desarrollo continuará, lográndose algún día aplicaciones directas de diseño en ingeniería. También es posible que estas aplicaciones directas no tengan lugar en un futuro próximo y que, por consiguiente, se sigan utilizando durante muchos años los métodos semiempíricos estudiados en este libro. Sin embargo, los estudiantes de ingeniería química deben estudiar ahora, al menos a nivel introductorio, la termodinámica estadística de fluidos, no sólo por su futura utilidad, sino también porque los resultados idealizados de la termodinámica estadística contemporánea son de gran utilidad ya en estos momentos como guía en la transformación de modelos semiteóricos

en correlaciones de propiedades termodinámicas. Por este motivo, se incluye en los Capítulos 4, 7 y 10 un estudio resumido de la termodinámica estadística aplicada.

Estoy muy agradecido a muchos colegas que han contribuido a mejorar mi conocimiento de la termodinámica molecular y sus aplicaciones y, por tanto, a este libro; quizás quien más me ha ayudado sea B. J. Alder. Además de los ya mencionados en el Prefacio de la primera edición, deseo dar las gracias a R. A. Heidemann, E. U. Franck, K. E. Gubbins, R. C. Reid, T. K. Sherwood, H. Knapp, F. Kohler, C. Tsonopoulos, L. C. Claitor, H. C. van Ness, F. Selleck y C. J. King. Además estoy en deuda con mis numerosos colaboradores (estudiantes graduados y visitantes postdoctorales) que me han proporcionado información nueva, me han planteado cuestiones estimulantes y han sido buenos compañeros de trabajo. Estoy especialmente agradecido a los dos coautores del libro, R. N. Lichtenthaler y E. G. Azevedo, que me han ayudado a hacer las revisiones y a incluir material nuevo en el manuscrito original. Sus contribuciones a la segunda edición son muy importantes y se merecen gran parte del reconocimiento del éxito que esta segunda edición pueda alcanzar. Los tres autores estamos agradecidos a P. Rasmussen por su revisión, a S. F. Barreiros por preparar el índice y a R. Spontak por su ayuda en la corrección de las pruebas de imprenta.

Casi todas las secciones nuevas o revisadas en la segunda edición se prepararon en el período 1978-80. Desafortunadamente, la publicación se retrasó mucho por varios motivos. El manuscrito final se envió a la compañía editorial en febrero de 1983.

La segunda edición mantiene la filosofía pragmática (o de ingeniería) que caracterizó a la primera edición. Utilizar cualesquiera conceptos teóricos que puedan resultar adecuados es útil y económico a la larga, pero también es importante tener presente de modo consistente el objetivo-final de aplicación. La teoría rara vez es suficiente para lograr este objetivo e inevitablemente se necesitan, al menos, algunos datos experimentales. Se debe siempre intentar lograr un equilibrio adecuado entre teoría y experimento, para evitar acentuar en exceso uno de los dos aspectos.

Esta necesidad de equilibrio la descubrió hace muchos años un pionero de la ciencia aplicada, Sir Francis Bacon, que utilizó como analogía del trabajo científico el mundo de los insectos. En su obra «*Novum Organum*» (1620), Bacon escribió lo siguiente sobre las hormigas, las arañas y las abejas:

Los que se han ocupado de las ciencias han sido o bien hombres de experimentos u hombres de dogmas. Los hombres de experimentos son como las hormigas: sólo recogen cosas y las utilizan. Los amigos de los razonamientos son como las arañas que tejen sus telas con sustancias elaboradas por ellas mismas. Pero las abejas adoptan una actitud intermedia: recogen materiales de las flores de los campos y jardines y las transforman y digieren por sí mismas. Por consiguiente, puede esperarse mucho de una alianza más próxima y más pura entre estas dos facultades, la experimental y la racional.

Finalmente, al igual que en el Prefacio de la primera edición, quiero insistir una vez más que el estudio, la práctica y el desarrollo de la termodinámica molecular no constituyen solamente una actividad útil sino que además proporcionan un sentimiento de alegría y satisfacción. Estaré encantado si se contagia este sentimiento de manera que la termodinámica molecular proporcione al lector la misma recompensa generosa que a mí me ha dado.

*J. M. Prausnitz
Berkeley, California*

Hace aproximadamente catorce años que conocí a J. M. Prausnitz. Inmediatamente estimuló mi interés en esta excitante ciencia de la termodinámica del equilibrio de fases y desde entonces ha apoyado firmemente mi trabajo en este campo. Durante estos años, nos hemos puesto en general rápidamente de acuerdo en el enfoque y la resolución de los problemas y, cuando no ha sido así, hemos llegado siempre a un acuerdo, después de discusiones abiertas, francas y a veces fuertes. Ser uno de los coautores de este libro

representa un punto culminante hasta la fecha en nuestro esfuerzo conjunto para establecer la termodinámica molecular como una ciencia útil para aplicaciones prácticas en ingeniería. ¡Gracias, John!

Un científico exige muchos sacrificios a los que comparten su vida. Por ello debo dar muchas gracias a mi esposa Brigitte y a mis hijos Ulrike, Heike, Felix y Philipp que me han proporcionado en todo momento el apoyo necesario para llevar a cabo el trabajo científico de la manera que yo lo hago.

*R. N. Lichtenthaler
Heidelberg, República Federal de Alemania*

Prefacio a la primera edición

Puesto que la generalidad de la termodinámica la hace independiente de las consideraciones moleculares, el término «termodinámica molecular» requiere una explicación.

La termodinámica clásica presenta relaciones generales entre las propiedades macroscópicas, pero no se ocupa de las predicciones cuantitativas de estas propiedades. La termodinámica estadística, por otra parte, se plantea establecer relaciones entre estas propiedades macroscópicas y las fuerzas intermoleculares a través de las funciones de partición; uno de sus principales objetivos es establecer predicciones cuantitativas de propiedades macroscópicas. Sin embargo, sólo se han desarrollado funciones de partición configuracionales útiles para situaciones casi ideales y, por tanto, la termodinámica estadística en los momentos actuales resulta insuficiente para muchas aplicaciones prácticas.

La termodinámica molecular intenta superar algunas de las limitaciones de la termodinámica clásica y la termodinámica estadística. La termodinámica molecular del equilibrio de fases se plantea utilizar la física y la química moleculares para interpretar, correlacionar y predecir las propiedades termodinámicas empleadas en los cálculos de equilibrios de fase. Es una ciencia de ingeniería, basada en la termodinámica clásica pero que se apoya en la física molecular y la termodinámica estadística para profundizar en el comportamiento de la materia. Por consiguiente la aplicación de la termodinámica molecular no suele ser exacta y, debido a ello, tiene un carácter empírico.

En este trabajo he dedicado atención primordialmente a las mezclas gaseosas y líquidas. Me he ocupado del problema fundamental de cómo calcular lo mejor posible las fugacidades de los componentes de estas mezclas; por tanto, este análisis debe ser de utilidad para los ingenieros dedicados a diseñar equipos para operaciones de separación. Los Capítulos 1, 2 y 3 se ocupan de la termodinámica clásica y, para facilitar la interpretación molecular de las propiedades termodinámicas, el Capítulo 4 presenta un resumen de fuerzas intermoleculares. El Capítulo 5 está dedicado al cálculo de fugacidades en mezclas gaseosas y el Capítulo 6 se ocupa de las funciones de exceso de las mezclas líquidas. El Capítulo 7 sirve de introducción a las teorías de las disoluciones líquidas y presta atención tanto a las teorías «físicas» como a las «químicas». Las fugacidades de los gases disueltos en líquidos se estudian en el Capítulo 8 y las de los sólidos disueltos en líquidos en el Capítulo 9. Finalmente, en el Capítulo 10 se estudia el equilibrio de fases fluidas a presiones altas.

Aunque este libro está dedicado a los ingenieros químicos, puede ser también útil para todos aquellos interesados en el equilibrio de fases. Será de utilidad para los estudiantes de química o ingeniería química que hayan cursado un año de química física y que tengan algunos conocimientos previos de termodinámica clásica.

Los temas examinados son consecuencia natural de mi propia actividad profesional. La termodinámica del equilibrio de fases es un área extensa y no se ha intentado cubrir todos los temas. Arbitrariamente he seleccionado aquellos que me son más familiares y he omitido otros para los que no me considero cualificado; por ejemplo, no considero las disoluciones de metales o electrolitos. En esencia he escrito sobre los temas que me interesan, que he enseñado en mis clases y que han ocupado una gran parte de mi actividad como investigador. Debido a ello, se acentúan los resultados de mi propia investigación, no porque sean de ningún modo superiores, sino porque incluyen los temas con los que estoy más familiarizado.

Muchos amigos y antiguos alumnos me han ayudado en la preparación de este libro; a todos ellos les estoy muy agradecido. J. C. Berg, R. F. Blanks, P. L. Chueh, C. A. Eckert, M. L. McGlashan, A. L. Myers, J. P. O'Connell, Otto Redlich, Henri Renon, F. B. Sprow y H. C. Van Ness han hecho comentarios que me han ayudado. R. W. Missen y C. Tsonopoulos me ayudaron generosamente a mejorar el manuscrito y C. Tsonopoulos además preparó el índice. Muchos borradores del manuscrito fueron escritos a máquina por Mrs. Irene Blowers y Miss Mary Ann Williams y, especialmente, por mi fiel ayudante durante más de doce años, Mrs. Edith Taylor, cuya amistad y dedicación merecen un agradecimiento especial.

Gran parte del contenido del libro es un reflejo de las enseñanzas de mis profesores de termodinámica y equilibrio de fases, G. J. Su R. K. Toner, R. L. Von Berg y R. H. Wilhelm; y de mis colegas en Berkeley.

B. J. Alder, Leo Brewer, K. S. Pitzer y especialmente de J. H. Hildebrand, cuya fuerte influencia en mi modo de pensar se pone de manifiesto en muchas páginas.

Espero haber sido capaz de comunicar al lector un poco de la fascinación que he experimentado trabajando y escribiendo acerca de la termodinámica del equilibrio de fases. El estudio y la descripción de los fenómenos de la naturaleza, el trabajo en ciencia e ingeniería, son actividades no sólo útiles sino agradables. Al escribir este libro me he dado cuenta que la termodinámica del equilibrio de fases es para mí un placer además de una profesión. Consideraré un éxito que el libro despierte un reconocimiento similar en los estudiantes y colegas a los que va dedicado. *Felix qui potuit rerum cōgnoscere causas.*

Finalmente debo reconocer lo que frecuentemente se olvida, que ningún hombre vive o trabaja solo, sino que es moldeado por los que comparten su vida, que hacen de él lo que verdaderamente es. Por ello, dedico este libro a Susie, que lo hizo posible, y a Susi y Toni que prepararon el camino.

*J. M. Prausnitz
Berkeley, California*

Nomenclatura

a	parámetro de una ecuación de estado cúbica; actividad	h	entalpía molar; constante de Planck
A	energía Helmholtz; constante de la ecuación de Margules, constante de Debye-Hückel	h^E	entalpía molar de exceso
b	parámetro de una ecuación de estado cúbica	\bar{h}	entalpía molar parcial
B	segundo coeficiente del virial	H	entalpía
B^*	segundo coeficiente del virial osmótico	$H_{i,j}$	constante de Henry del soluto i en el disolvente j
c	concentración molar	I	potencial de ionización; fuerza iónica
c_p	capacidad calorífica molar a presión constante	J	flujo
c_v	capacidad calorífica molar a volumen constante	k	constante de Boltzmann
C	tercer coeficiente del virial	k_{ij}	parámetro de interacción del par i - j
C^*	tercer coeficiente del virial osmótico	K	constante de equilibrio; producto de solubilidad; factor K
D	cuarto coeficiente del virial; coeficiente de difusión	l_{ij}	parámetro de interacción del par i - j
e	carga del electrón	m	número de componentes; masa molecular; molalidad
E	factor de aumento; intensidad de campo eléctrico	m_M	molalidad del componente molecular (no disociado)
f	fugacidad	\bar{M}	masa molar
F	fuerza; número de grados de libertad; constante de Faraday	\bar{M}	peso molecular promedio
g_{ij}, g_{ji}	parámetros binarios del modelo NRTL	n	cantidad de sustancia; índice de refracción
g	energía Gibbs molar	n_T	número total de moles
g^E	energía Gibbs molar de exceso	N_A	constante de Avogadro
\bar{g}_i^E	energía Gibbs de exceso molar parcial del componente i	N_{12}	número de contactos 1-2 para una mezcla real (no al azar)
G	energía Gibbs	N_{12}^*	número de contactos 1-2 para una mezcla no al azar
$\Delta_r G$	variación de energía Gibbs de la reacción	p_i	presión parcial del componente i
		P	presión
		P_i^s	presión de saturación del componente i puro
		q_i	volumen efectivo de la molécula i

Q	calor; momento cuadrupolar; función de partición	γ^*	coeficiente de actividad (criterio asimétrico)
r	número de segmentos	η	densidad reducida
r_{ij}	distancia entre las moléculas i y j	φ	coeficiente de fugacidad
R	constante de los gases	Φ	fracción en volumen
\Re	constante de proporcionalidad; magnitud residual	Φ^*	fracción de segmentos
s	entropía molar	κ	inverso de la longitud de Debye
s^E	entropía molar de exceso	κ_T	compresibilidad isoterma
\bar{s}_i	entropía molar parcial del componente i	$\lambda_{ij}, \lambda_{ji}$	parámetros energéticos de la ecuación de Wilson
S	entropía; coeficiente de solubilidad	Λ	longitud de onda de de Broglie
T	temperatura absoluta	$\Lambda_{ij}, \Lambda_{ji}$	parámetros binarios del modelo de Wilson
u	energía interna molar	μ	potencial químico; momento dipolar
u^E	energía interna molar de exceso	ν	frecuencia; carga iónica
$\Delta u_{ij}, \Delta u_{ji}$	parámetros energéticos del modelo UNIQUAC	π	número de variables independientes; presión osmótica
U	energía interna	θ	fracción de superficie; temperatura zeta
v	volumen molar; volumen específico	θ_i	fracción de área del componente i
v^E	volumen molar de exceso	ρ	densidad molar
\bar{v}	volumen molar parcial	σ	parámetro de distancia
V	volumen total	τ_{ij}, τ_{ji}	parámetros binarios del modelo NRTL
x	fracción molar de la fase líquida	Γ_{ij}	energía potencial del par i - j
X_{12}	parámetro de interacción	Γ	energía potencial intermolecular
y	fracción molar de la fase de vapor	ω	factor acéntrico
w	energía de intercambio	ω_{ij}	energía de intercambio
W	trabajo		
z	factor de compresibilidad; número de coordinación; fracción en volumen efectiva; valencia iónica		
\bar{z}	fracción molar global («verdadera»)		
Z_N	integral de configuración		
Z_M	número total de coordinación		

Símbolos griegos

α	polarizabilidad; fracción de moléculas; factor de separación
α_p	coeficiente de dilatación térmica
χ	parámetro de interacción de Flory-Huggins
δ	parámetro de solubilidad
δ_M	espesor de membrana
$\bar{\delta}$	parámetro de solubilidad promediados con la fracción en volumen
ϵ	parámetro energético; permitividad
ϵ_{ij}	interacción de Lennard-Jones
ϕ	coeficiente osmótico; potencial eléctrico
γ	coeficiente de actividad; coeficiente de presión

Subíndices

a	anión
c	propiedad crítica; catión
cr	cadena rígida
ec	empaquetamiento compacto
F	alimentación
i	componente i
M	molecular
M	membrana
m	propiedad molar
mez	propiedad de una mezcla
mix	magnitud de mezcla, variación de una propiedad termodinámica durante el proceso de mezcla a T y P constantes
P	permeado
r	reacción
R	propiedad reducida
s	disolvente
sp	producto de solubilidad
sub	sublimación
T	total

vap vaporización
w agua

Superíndices

0 estado de referencia; estado estándar
conf propiedad configuracional
E propiedad de exceso
id gas ideal
L fase líquida
m número de componentes

R propiedad residual
 δ fase sólida
s propiedad saturada
V fase de vapor
vl volumen libre
 α fase α
 β fase β
* propiedad de equilibrio o propiedad normalizada; completamente al azar; propiedad del núcleo estructural
 ∞ dilución infinita
 \sim propiedad reducida

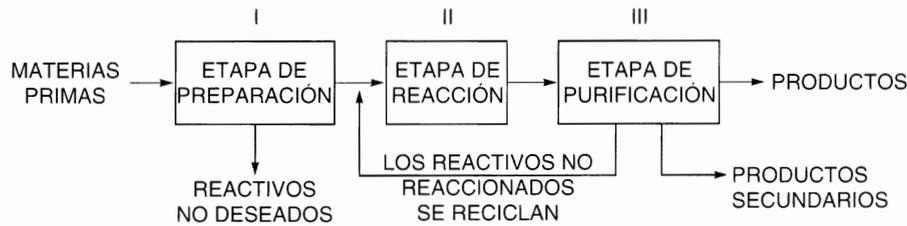
El problema del equilibrio de fases

Vivimos en un mundo de mezclas: el aire que respiramos, los alimentos que comemos, la gasolina de nuestros automóviles, dondequiera que miremos, encontramos que nuestras vidas están relacionadas con materiales formados por múltiples componentes químicos. Muchas de nuestras actividades consisten en la transferencia de sustancias de una mezcla a otra: por ejemplo, en nuestros pulmones, tomamos oxígeno del aire y lo disolvemos en la sangre, mientras el dióxido de carbono abandona la sangre y se incorpora al aire; en nuestra cafetera, los ingredientes solubles pasan de los granos de café al agua; y cuando alguien se echa una mancha de salsa en la corbata, confía en que el líquido quitamanchas disuelva y elimine la mancha de grasa. En cada una de estas experiencias de la vida cotidiana, y en otras muchas de la fisiología, y de las actividades en el hogar y en la industria, o cualquier otra, tiene lugar la transferencia de una sustancia de una fase a otra. Esto ocurre porque, cuando dos fases se ponen en contacto, tienden a intercambiar sus componentes hasta que la composición de cada fase alcanza un valor constante; cuando se alcanza este estado, decimos que las fases están en equilibrio. Las composiciones de equilibrio de dos fases frecuentemente son muy diferentes entre sí, y precisamente esta diferencia es la que nos permite separar mezclas por destilación, por extracción, o por otras operaciones en las que se ponen en contacto fases distintas.

Las composiciones finales, o de equilibrio, de cada fase dependen de diversas variables, como la temperatura y la presión, y de la naturaleza química y concentraciones de las sustancias en la mezcla. La termodinámica del equilibrio de fases trata de establecer las relaciones entre las distintas propiedades (particularmente, entre temperatura, presión y composición) que se cumplen finalmente cuando dos o más fases alcanzan un estado de equilibrio, en el que cesa cualquier tendencia hacia futuros cambios.

Como la interacción entre diferentes fases está presente en muchos aspectos de la vida, es evidente que la termodinámica del equilibrio de fases es una materia de importancia decisiva en muchas ciencias, tanto físicas como biológicas. Tiene un interés especial en química e ingeniería química porque en la obtención de productos químicos hay muchos procesos en los que se ponen en contacto fases distintas: la extracción, la adsorción, la destilación, la lixiviación y la absorción son operaciones unitarias esenciales en la industria química; la comprensión de cualquiera de ellas se basa, al menos en parte, en la ciencia del equilibrio de fases.

Para el diseño de los procesos de separación se requieren las propiedades de equilibrio; y aquéllos, a su vez, son parte esencial de una planta química, como se muestra en la Figura 1.1. En esta planta, la parte central (etapa II) es el reactor químico, al que frecuentemente se le ha dado el nombre de «corazón»



Las etapas I y III requieren operaciones de separación (es decir, destilación, absorción, extracción). En una planta tipo, el 40-80 por ciento de la inversión se dedica a los equipos de los procesos de separación.

Figura 1.1 Esquema de una planta química.

de la planta. Pero, además, la planta necesita una «boca» (etapa I) y un «aparato digestivo» (etapa III). Antes de la reacción, deben prepararse los reactivos, porque las materias primas que proporciona la naturaleza suelen ser mezclas y se requiere separar los reactivos deseados de otros componentes no deseados, que pueden dificultar o impedir la reacción. A la salida del reactor, vuelve a ser necesaria la separación de los productos deseados de los no deseados, y como las reacciones rara vez son completas, también es preciso separar los reactivos no reaccionados para reciclarlos.

La Figura 1.1 muestra por qué las separaciones son tan importantes en ingeniería química. En una planta química típica, de tamaño grande, la inversión en operaciones de separación se acerca al 50 por ciento de la inversión total, y a veces es considerablemente superior.

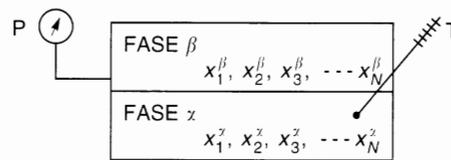
1.1 Planteamiento del problema

Nuestro objetivo es establecer relaciones cuantitativas entre las variables que describen el estado de equilibrio de dos o más fases homogéneas que pueden intercambiar libremente materia y energía. Por *fase homogénea* en equilibrio se entiende cualquier región del espacio donde las propiedades intensivas tienen el mismo valor en cualquier punto de existencia de la fase¹. *Propiedades intensivas* son aquellas que son independientes de la masa, tamaño o forma de la fase; nos interesan, principalmente, las propiedades intensivas: temperatura, densidad, presión y composición (que suelen expresarse utilizando fracciones molares). Se desea describir el estado de equilibrio de dos o más fases que pueden interactuar y que han alcanzado un estado de equilibrio. Se suponen conocidas algunas de las propiedades de equilibrio de las dos fases, y el objetivo es predecir las restantes propiedades.

La Figura 1.2 muestra esquemáticamente el tipo de problema que la termodinámica del equilibrio de fases trata de resolver. Supóngase que dos fases, α y β , con varios componentes, han alcanzado un estado de equilibrio; que se conoce la temperatura, T , de las dos fases y las fracciones molares $x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots$, de la fase α . El objetivo es encontrar las fracciones molares $x_1^\beta, x_2^\beta, \dots$, de la fase β y la presión, P , del sistema. O bien, pueden ser conocidas $x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots$, y P , y se deben encontrar $x_1^\beta, x_2^\beta, \dots$, y T , o el problema puede estar planteado con otros juegos de variables conocidas e incógnitas. El número de propiedades intensivas que debe estar especificado, para fijar sin ambigüedades el estado de equilibrio, viene dado por la *regla de las fases de Gibbs*. A falta de reacciones químicas, la regla de las fases es:

$$\text{Número de propiedades intensivas independientes} = \text{Número de componentes} - \text{Número de fases} + 2$$

¹ No se tienen en cuenta aquí las fuerzas especiales, como las debidas a campos gravitatorios, eléctricos o magnéticos, fuerzas superficiales, etc.



Conocidos:

FRACCIONES MOLARES $x_1^\alpha, x_2^\alpha, x_3^\alpha, \dots, x_N^\alpha$
y T (o P)

Se desea obtener:

FRACCIONES MOLARES $x_1^\beta, x_2^\beta, x_3^\beta, \dots, x_N^\beta$
y P (o T)

Figura 1.2 Planteamiento del problema.

Por ejemplo, en un sistema de dos fases y dos componentes, el número de propiedades intensivas independientes es dos. En este sistema, las propiedades intensivas de interés suelen ser x_1^α, x_1^β, T y P ². Dos cualesquiera de estas variables deben ser fijadas antes de calcular las restantes.

¿Cómo puede resolverse el problema planteado en la Figura 1.2? ¿Qué relaciones teóricas existen que sirvan de punto de partida para resolver el problema? Cuando surgen estas preguntas, recurrimos a la termodinámica.

1.2 Aplicación de la termodinámica a los problemas de equilibrio de fases

Una de las características de las ciencias modernas es la abstracción. Describiendo un problema difícil del mundo real en abstracto, es decir, en términos matemáticos, es posible, a veces, encontrar una solución sencilla al problema, en función, no de la realidad física inmediata, sino de magnitudes matemáticas utilizadas en la descripción abstracta del problema real. La termodinámica proporciona el lenguaje matemático que permite obtener una solución abstracta del problema del equilibrio de fases.

La aplicación de la termodinámica al equilibrio de fases en sistemas multicomponentes se muestra esquemáticamente en la Figura 1.3. El mundo real y el problema real se representan en la línea horizontal inferior, mientras que la línea horizontal superior representa el mundo de la abstracción. Las tres etapas de aplicación de la termodinámica a un problema real forman parte de un proceso mental indirecto; en lugar de intentar resolver el problema real en el mundo de las variables con realidad física, se proyecta, en primer lugar, el problema en el mundo abstracto, luego se busca la solución en ese mundo y, finalmente, se proyecta la solución a la realidad física. La solución de un problema de equilibrio de fases, utilizando la termodinámica, requiere tres etapas:

- I. El problema real se traduce en uno abstracto, matemático.
- II. Se encuentra la solución al problema matemático.
- III. La solución matemática se vuelve a traducir en términos con verdadero significado físico.

El aspecto fundamental de la etapa I es definir apropiada y adecuadamente las funciones matemáticas que faciliten la etapa II. La profunda intuición de Gibbs, que en 1875 definió una función, el *potencial químico*, hizo posible la resolución de la etapa II; la solución matemática al problema del equilibrio de

² Como en cada fase se cumple $\sum_i x_i = 1$, x_1^α y x_1^β no son variables adicionales en este caso.

fases viene dada por la relación, notablemente sencilla, de igualdad del potencial químico de cada componente, en cada una de las fases, cuando se alcanza el equilibrio.

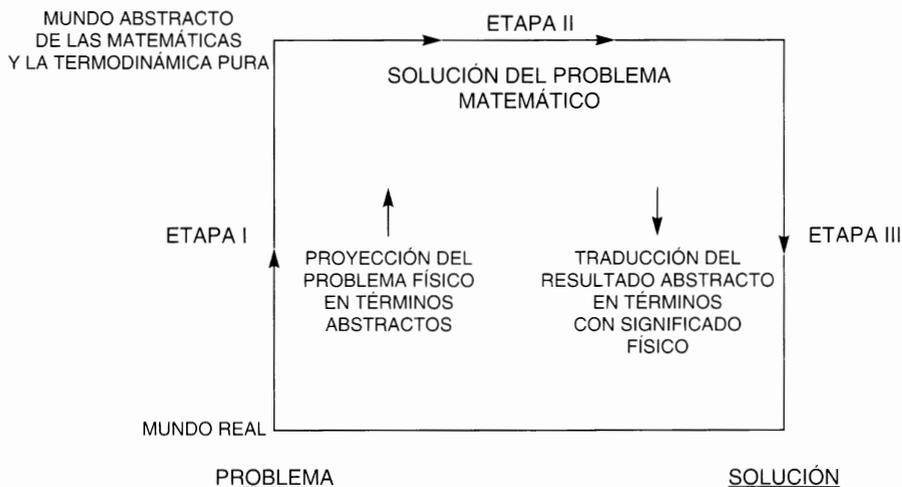


Figura 1.3 Las tres etapas en la aplicación de la termodinámica a los problemas de equilibrio de fases.

La etapa más difícil es la III. Gracias a Gibbs, las etapas I y II no presentan mayores problemas y prácticamente todo el trabajo en este campo, después de Gibbs, se ha centrado en la etapa III. Desde el punto de vista de un físico teórico formal, el problema del equilibrio de fases queda completamente resuelto con la relación entre los potenciales químicos de Gibbs. Un teórico puro puede no necesitar nada más, pero quien esté interesado en obtener respuestas numéricas y útiles a los problemas reales, debe hacer frente a la tarea de transformar los resultados abstractos de la etapa II al lenguaje de la realidad física.

Esta obra está dedicada casi exclusivamente a la etapa III. En el Capítulo 2 se revisan brevemente algunos de los conceptos importantes que conducen a la ecuación de Gibbs; es decir, que para cada uno de los componentes, el potencial químico debe ser el mismo en todas las fases en equilibrio. En este sentido, el Capítulo 2 puede considerarse histórico, porque reproduce el trabajo realizado muchos años atrás, aunque quizás con terminología más moderna. Sin embargo, en todos los demás capítulos se aborda el problema actual de relacionar, de modo cuantitativo, el potencial químico con las variables fundamentales de temperatura, presión y composición. Hay que hacer notar que este problema, representado por la etapa III, está casi siempre fuera del ámbito de la termodinámica clásica, y, por tanto, la mayor parte de los contenidos de los capítulos finales no puede llamarse termodinámica en el sentido estricto. La termodinámica clásica proporciona una información muy importante pero limitada sobre la relación entre el potencial químico abstracto y las magnitudes reales, experimentalmente accesibles, temperatura, presión y composición. Para obtener resultados numéricos cuantitativos, la termodinámica clásica no es suficiente. La etapa III tiene que utilizar conceptos de la termodinámica estadística, de la física molecular y de la química física.

Para resolver problemas como el ilustrado en la Figura 1.2, se debe hacer la transición de lo que es conocido, es decir, la ecuación termodinámica de equilibrio abstracto, a lo que se busca, es decir, información cuantitativa sobre la temperatura, presión y composición. Gracias a Gibbs, ahora conocemos bien la ecuación termodinámica de equilibrio y no hay por qué ocuparse de ella, salvo como punto de partida. En cualquier problema relativo a la distribución en el equilibrio, de un componente i entre dos fases α y β , debemos empezar con la relación

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (1.1)$$

donde μ es el potencial químico. Ahora es cuando empiezan los problemas: hay que saber cómo está relacionado μ_i^z con T , P y x_1^z, x_2^z, \dots , y análogamente, cómo μ_i^β está relacionado con T , P y $x_1^\beta, x_2^\beta, \dots$. Para establecer estas relaciones, es conveniente introducir algunas funciones auxiliares como la *fugacidad* y la *actividad*. Estas funciones no resuelven el problema por sí solas, pero ayudan a encontrar la solución, porque, en muchos casos, facilitan la visualización del problema: la fugacidad y la actividad son magnitudes más próximas a nuestros sentidos físicos que el concepto abstracto del potencial químico. Supóngase, por ejemplo, que la fase α es un vapor y la β un líquido. En este caso, como se demostrará en los capítulos siguientes, la Ecuación (1.1) puede escribirse

$$\varphi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (1.2)$$

donde y_i y φ_i son la fracción molar y el coeficiente de fugacidad, en la fase de vapor, respectivamente, mientras que en la fase líquida, x_i es la fracción molar, γ_i es el coeficiente de actividad, y f_i^0 es la fugacidad del componente i , en unas condiciones fijadas que se conocen como *estado estándar*.

Los detalles de la Ecuación (1.2) no son importantes ahora; ya se tratarán más adelante. Lo importante es resaltar el procedimiento por el que una ecuación muy abstracta, como la Ecuación (1.1), ha sido transformada en otra menos abstracta, Ecuación (1.2). La Ecuación (1.2), a diferencia de la Ecuación (1.1), contiene explícitamente tres de las variables de interés: x_i , y_i y P . La Ecuación (1.2) no es ni más ni menos fundamental que la Ecuación (1.1), la una no es más que una simple transformación matemática de la otra, y si puede decirse que la Ecuación (1.2) resulta más útil que la Ecuación (1.1), es solamente consecuencia de una elección acertada de las funciones auxiliares en la transformación.

Esta utilidad es debida, fundamentalmente, al concepto de idealidad. Si a las mezclas con ciertas propiedades se las define como mezclas ideales, se encuentra que, como resultado de la elección de las funciones auxiliares, la ecuación de equilibrio puede simplificarse todavía más: por ejemplo, para una mezcla de gases ideales, $\varphi_i = 1$, y para mezclas líquidas ideales a bajas presiones, $\gamma_i = 1$ cuando f_i^0 viene dada por la presión de saturación del líquido puro i a la temperatura de interés. Por tanto, resulta que algunas de las funciones auxiliares (como φ_i y γ_i) son útiles porque son factores numéricos, frecuentemente próximos a la unidad, que establecen la conexión entre las mezclas reales y las mezclas que, tras una elección acertada, han sido definidas como mezclas ideales.

Desde el punto de vista de la termodinámica formal, la Ecuación (1.2) no es mejor que la Ecuación (1.1); pero desde el punto de vista de la química y la ingeniería química experimentales, la Ecuación (1.2) es preferible porque proporciona un marco de referencia adecuado.

En el caso más general, no se puede suponer un comportamiento ideal y hay que establecer dos relaciones, una para φ_i y otra para γ_i :

$$\varphi_i = F_\varphi(T, P, y_1, y_2, \dots) \quad (1.3)$$

$$\gamma_i = F_\gamma(T, P, x_1, x_2, \dots) \quad (1.4)$$

En los Capítulos 3, 5 y 12 se discute detalladamente lo que puede decirse de la función F_φ en la Ecuación (1.3). En el Capítulo 4 se hace un paréntesis para examinar brevemente la naturaleza de las fuerzas intermoleculares, porque las relaciones funcionales de las Ecuaciones (1.3) y (1.4) están determinadas por las fuerzas que operan entre las moléculas. En los Capítulos 6, 7 y 12 se estudia la función F_γ de la Ecuación (1.4), y en los Capítulos 10 y 11 se presta atención especial a la determinación de una f_i^0 útil, de manera que el coeficiente de actividad γ_i sea próximo a la unidad, lo más frecuentemente posible. En el Capítulo 8 se tratan los coeficientes de actividad en sistemas que contienen polímeros, y el Capítulo 9 se dedica a disoluciones líquidas de solutos que no se disocian en iones.

Antes de analizar con detalle los distintos procedimientos para calcular fugacidades y otras funciones auxiliares de interés, el Capítulo 2 presenta una breve introducción de las etapas I y II indicadas en la Figura 1.3.

Termodinámica clásica del equilibrio de fases

La termodinámica, tal como se la conoce hoy, tiene su origen a mediados del siglo XIX, y aunque las fórmulas termodinámicas originales sólo se aplicaron a un número limitado de fenómenos (como las máquinas térmicas), estas fórmulas han llegado a ser aplicables, con los desarrollos adecuados, a un gran número de problemas, tanto en las ciencias físicas como en las biológicas. De su raíz griega (*therme*, calor, y *dynamis*, fuerza) difícilmente puede pensarse que la «termodinámica» tiene algo que ver con la *distribución* de los distintos componentes en las distintas fases. De hecho, los primeros termodinámicos sólo trabajaron con sistemas de un componente, y hasta la aparición del monumental trabajo de J. Willard Gibbs, no se demostró que los métodos termodinámicos eran aplicables al estudio de sistemas multicomponentes. Gibbs fue quien primero se dio cuenta de la aplicabilidad general de la termodinámica, demostrando que los procedimientos termodinámicos pueden utilizarse en un gran número de situaciones, incluyendo el comportamiento de los sistemas químicos.

En este capítulo se revisan brevemente los conceptos básicos de la descripción termodinámica clásica del equilibrio de fases¹. Se comienza con un enunciado que combina el primero y el segundo principios, aplicados a un sistema cerrado homogéneo, y se continúa con las leyes del equilibrio para un sistema abierto heterogéneo. Nuestros objetivos en este tema permiten excluir los efectos superficiales y de tensiones, y la aceleración o los cambios de posición bajo un campo externo, gravitatorio o electromagnético (que no sean los producidos a lo largo de una superficie de potencial constante); por sencillez, se excluyen también las reacciones químicas o nucleares². Se trata, pues, del problema clásico del equilibrio de fases que considera el equilibrio interno respecto a tres procesos:

1. Transferencia de calor entre dos fases cualesquiera en un sistema heterogéneo.
2. Desplazamiento de una interfase.
3. Transferencia de masa de cualquier componente del sistema a través de la interfase.

Los potenciales que rigen los dos primeros procesos son la temperatura y la presión, respectivamente, y se supone un conocimiento previo de su existencia; sin embargo, el potencial que rige el tercer proceso no se supone conocido, *a priori*, siendo una de las primeras responsabilidades de la termodinámica clásica del equilibrio de fases, «descubrir» y utilizar el «potencial químico» más apropiado³. Un sistema hetero-

¹ Una discusión más completa se encontrará en las referencias, al final del capítulo.

² Sin embargo, véanse los dos párrafos finales del Apéndice A.

³ Este desarrollo lo llevó a cabo Gibbs en 1875.

géneo en estado de equilibrio interno es un sistema en equilibrio con respecto a cada uno de estos tres procesos.

El capítulo continúa con algunos comentarios sobre la naturaleza del potencial químico y la necesidad de los estados estándar, y entonces se introducen las funciones auxiliares, fugacidad y actividad. El capítulo concluye con un ejemplo sencillo de aplicación de las ecuaciones termodinámicas del equilibrio de fases, obteniendo resultados físicamente útiles.

2.1 Sistemas cerrados homogéneos

En un *sistema homogéneo* todas las propiedades tienen un valor uniforme en todo el sistema; por ejemplo, una propiedad como la densidad tiene el mismo valor de un punto a otro, en un sentido macroscópico. Una fase es un sistema homogéneo. Un *sistema cerrado* es aquel que no intercambia materia con el medio, aunque sí puede intercambiar energía. Así pues, en un sistema cerrado en el que no se produzca reacción química, la cantidad de sustancia de cada componente es constante. Esta restricción puede expresarse como

$$dn_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (2.1)$$

donde n_i es la cantidad de sustancia del componente i , y m es el número de componentes presentes.

Para un sistema cerrado homogéneo, como el definido anteriormente, que puede interactuar con sus alrededores en forma de transferencia de calor y trabajo de volumen, se pueden escribir de forma combinada el primero y segundo principios de la termodinámica (Denbigh, 1981) como

$$dU \leq T_B dS - P_E dV \quad (2.2)$$

donde dU , dS y dV son pequeños cambios de energía, entropía y volumen del *sistema*, respectivamente, que resultan de esas interacciones; cada una de esas propiedades es una *función de estado*, cuyo valor en un determinado estado es independiente de la historia previa del sistema. Para nuestros objetivos actuales, los alrededores a considerar serán dos cuerpos distintos: un baño de volumen constante, también a temperatura uniforme y constante, T_B , en contacto térmico únicamente con el sistema; y otro cuerpo, a presión constante y uniforme, P_E , en contacto «volumétrico» únicamente con el sistema, a través de un pistón móvil, térmicamente aislado.

Como la Ecuación (2.2) es nuestro punto de partida, es importante conocer bien su significado y rango de validez, aunque no pretendamos deducirla o justificarla. Sin embargo, antes de continuar, se precisa enunciar brevemente tres conceptos importantes: estado de equilibrio, proceso reversible y estado de equilibrio interno.

Por *estado de equilibrio* se entiende aquel que no tiene tendencia alguna a ser abandonado espontáneamente, respecto a ciertos cambios o procesos permitidos, por ejemplo, transferencia de calor, trabajo de volumen y, para sistemas abiertos (sección siguiente), transferencia de masa a través de una interfase. En un estado de equilibrio, las propiedades son independientes del tiempo y de la historia previa del sistema; además son estables, es decir, no sufren cambios «drásticos» cuando las condiciones externas varían ligeramente. Un estado de equilibrio se distingue de un estado estacionario porque en el estado de equilibrio no hay flujos netos del tipo considerado (transferencia de calor, etc.) a través de una superficie plana colocada en cualquier parte del sistema.

La termodinámica se ocupa, normalmente, de los cambios finitos en el estado de equilibrio de un sistema, o de la variación de un estado de equilibrio sujeto a determinadas condiciones. Un cambio en el estado de equilibrio de un sistema se llama *proceso*. En un *proceso reversible* el sistema se mantiene en un estado de equilibrio virtual durante todo el proceso; un proceso reversible es descrito, a veces, como

una sucesión de estados de equilibrio. Esto requiere que la diferencia de potencial (entre el sistema y los alrededores) que causa el proceso sea sólo infinitesimal; y, así, la dirección del proceso puede ser invertida por un aumento o disminución infinitesimal en el potencial del sistema o de los alrededores. Cualquier proceso real o natural ocurre de forma irreversible; pudiéndose pensar que un proceso reversible es un límite al que podemos acercarnos, pero sin alcanzarlo nunca. La desigualdad de la Ecuación (2.2) se refiere a un proceso natural (*irreversible*) y la igualdad a un proceso reversible.

Por «sistema monofásico en un estado de equilibrio interno» se entiende aquel que es homogéneo (propiedades uniformes), incluso cuando tiene lugar un proceso irreversible como consecuencia de una interacción con los alrededores. En la práctica, estos estados son imposibles de alcanzar, pero el concepto es útil en la discusión del significado de la Ecuación (2.2), que veremos a continuación.

Si la interacción del sistema con los alrededores ocurre reversiblemente (transferencia reversible de calor y desplazamiento reversible de la interfase), se aplica la igualdad de la Ecuación (2.2); en tal caso, $T_B = T$, la temperatura del sistema, y $P_E = P$, la presión del sistema. Por consiguiente, se puede escribir

$$dU = TdS - PdV \quad (2.3)$$

El primer término del segundo miembro es el calor absorbido por el sistema ($TdS = \delta Q_{rev}$), y el segundo término es el trabajo realizado por el sistema ($\delta W_{rev} = PdV$). La forma de la ecuación implica que el sistema está caracterizado por dos variables independientes o grados de libertad, representados en la Ecuación (2.3) por S y V .

Si la interacción entre el sistema y los alrededores ocurre irreversiblemente, se aplica la desigualdad de la Ecuación (2.2):

$$dU < T_B dS - P_E dV \quad (2.4)$$

En este caso $\delta W = P_E dV$, pero $\delta Q \neq T_B dS$. Sin embargo, si el sistema se mantiene, de alguna manera, en un estado de equilibrio interno durante la interacción irreversible, esto es, si tiene propiedades uniformes, es un sistema caracterizado por dos variables independientes, y puede aplicarse la Ecuación (2.3). Por consiguiente, esta ecuación puede ser aplicada ya sea el proceso externamente reversible o irreversible; pero, en el último caso, los términos TdS y PdV no pueden ser ya identificados con el calor transferido y el trabajo, respectivamente.

Para obtener el cambio finito de una propiedad termodinámica en un proceso real (desde el estado de equilibrio 1 hasta el estado de equilibrio 2), hay que integrar una ecuación como la Ecuación (2.3) sobre un *camino reversible* utilizando las propiedades del *sistema*. Integrando resulta una ecuación de la forma

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{S_1}^{S_2} TdS - \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (2.5)$$

Como U es una *función de estado*, este resultado es independiente del camino de integración, y de que el sistema se mantenga o no en un estado de equilibrio interno durante el proceso real: se requiere solamente que los estados inicial y final sean estados de equilibrio. Por tanto, la esencia de la termodinámica clásica (reversible) radica en la posibilidad de hacer este cálculo ideando el camino reversible adecuado, para reemplazar al camino real o irreversible del proceso que no suele ser susceptible de una descripción precisa.

La Ecuación (2.3) representa la relación fundamental de la termodinámica (Gibbs, 1961). Si se considera que U es una función de S y V , y si la función U es conocida, todas las demás propiedades termodinámicas pueden obtenerse aplicando a esta función simples operaciones matemáticas. Por ejemplo, $T = (\partial U / \partial S)_V$ y $P = -(\partial U / \partial V)_S$. Aunque se puede escoger cualquier otro par de variables independientes para determinar U , no hay ningún otro que proporcione un significado físico más simple de la función U . Por esta razón, el grupo de variables U , S y V se denomina *grupo fundamental*.

Un aspecto importante de la Ecuación (2.2) es que presenta a U como una función potencial. Si la variación dU se lleva a cabo en condiciones de S y V constantes, entonces

$$dU_{S,V} \leq 0 \quad (2.6)$$

La Ecuación (2.6) dice que, a S y V constantes, U tiende hacia un mínimo, en un proceso real o irreversible que se produzca en un sistema cerrado; y permanece constante si el proceso es reversible. Puesto que los procesos reales tienden hacia un estado de equilibrio, todo acercamiento al equilibrio, a entropía y volumen constantes, viene acompañado de una disminución de la energía interna del sistema. La Ecuación (2.6), por tanto, proporciona un criterio de equilibrio en un sistema cerrado, del que se hará uso posteriormente.

Utilizando diferentes parejas de las cuatro variables, P , V , T y S , como variables independientes en el segundo miembro de la Ecuación (2.3), se pueden obtener otros potenciales termodinámicos extensivos para sistemas cerrados, y otros grupos fundamentales. Las transformaciones de Legendre (Callen, 1985) permiten utilizar otros tres pares de variables, manteniendo esa importante propiedad de una ecuación fundamental. Por ejemplo, supóngase que se desea intercambiar los papeles de P y V en la Ecuación (2.3), para tener a P como variable independiente. Para ello, se define una nueva función, en otras palabras, la función original, U , menos el producto de las dos cantidades que van a ser intercambiadas, teniendo en cuenta el signo del término en la ecuación original. Así se define

$$H \equiv U - (-PV) = U + PV \quad (2.7)$$

donde H es la *entalpía* del sistema, que es una función de estado definida en función de otras funciones de estado. Diferenciando la Ecuación (2.7) y sustituyendo dU de la Ecuación (2.3), se obtiene

$$dH = TdS + VdP \quad (2.8)$$

donde las variables independientes son, ahora, S y P . El papel de H es el de un potencial para un sistema cerrado, a S y P constantes; es decir,

$$dH_{S,P} \leq 0 \quad (2.9)$$

De la misma forma, intercambiando T y S (pero no P y V) en la Ecuación (2.3), se define la *energía Helmholtz*

$$A \equiv U - TS \quad (2.10)$$

dando lugar a

$$dA = -SdT - PdV \quad (2.11)$$

y

$$dA_{T,V} \leq 0 \quad (2.12)$$

En este caso, las variables independientes o restrictivas son T y V . Finalmente, intercambiando T y S , y P y V , simultáneamente, en la Ecuación (2.3), con objeto de utilizar T y P como variables independientes, se define la *energía Gibbs*

$$G \equiv U - TS - (-PV) = H - TS \quad (2.13)$$

dando lugar a

$$dG = -SdT + VdP \quad (2.14)$$

$$dG_{T,P} \leq 0 \quad (2.15)$$

La Tabla 2.1 resume las cuatro ecuaciones fundamentales y los papeles de U , H , A y G como potenciales termodinámicos. También se incluyen en la tabla una serie de identidades que resultan de las ecuaciones fundamentales y la serie de ecuaciones conocidas como *relaciones de Maxwell*. Estas relaciones se obtienen a partir de las ecuaciones fundamentales aplicando el teorema de reciprocidad de Euler que se aprovecha de la propiedad de las funciones continuas y sus derivadas, consistente en que el orden de diferenciación para obtener las segundas derivadas parciales es irrelevante.

Tabla 2.1 Algunas relaciones termodinámicas importantes para un sistema cerrado homogéneo.

Definición de H , A y G

$$H = U + PV$$

$$A = U - TS$$

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

Ecuaciones fundamentales

$$dU = TdS - PdV \quad dA = -SdT - PdV$$

$$dH = TdS + VdP \quad dG = -SdT + VdP$$

Funciones como potenciales termodinámicos

$$dU_{S,V} \leq 0 \quad dA_{T,V} \leq 0$$

$$dH_{S,P} \leq 0 \quad dG_{T,P} \leq 0$$

Relaciones de Maxwell resultantes de las ecuaciones fundamentales

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

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

Relaciones resultantes de las ecuaciones fundamentales

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

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

Capacidades caloríficas

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$

2.2 Sistemas abiertos homogéneos

Un *sistema abierto* puede intercambiar materia y energía con sus alrededores. A continuación consideramos cómo las leyes termodinámicas de un sistema cerrado pueden ser aplicables a un sistema abierto.

Para un sistema cerrado homogéneo, la U se ha considerado una función de S y V , es decir,

$$U = U(S, V) \quad (2.16)$$

En un sistema abierto, sin embargo, hay variables independientes adicionales. Pueden utilizarse, por ejemplo, las cantidades de sustancia de los distintos componentes presentes. Por ello hay que considerar U como una función

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_m) \quad (2.17)$$

donde m es el número de componentes. La diferencial total es

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} dn_i \quad (2.18)$$

donde el subíndice n_i se refiere a todas las cantidades de sustancia, y el subíndice n_j a todas las cantidades de sustancia excepto la del componente i . Como las dos primeras derivadas de la Ecuación (2.18) se refieren a un sistema cerrado, las igualdades de la Tabla 2.1 pueden ser aplicadas a sistemas abiertos. Además, se define la función μ_i como

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} \quad (2.19)$$

que permite escribir la Ecuación (2.18) de la forma siguiente:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.20)$$

La Ecuación (2.20) es la ecuación fundamental de un sistema abierto, que se corresponde con la Ecuación (2.3) para un sistema cerrado. La función μ_i es una magnitud intensiva que debe depender de la temperatura, la presión y la composición del sistema. Sin embargo, nuestro primer objetivo es demostrar que μ_i es una masa o *potencial químico*, como puede deducirse de su posición en la Ecuación (2.20) como coeficiente de dn_i , de la misma manera que T (el coeficiente de dS) es un potencial térmico y P (el coeficiente de dV) es un potencial mecánico. Consideremos previamente otras posibles definiciones de μ_i y las correspondientes ecuaciones fundamentales de un sistema abierto en función de H , A y G . Haciendo uso de las definiciones de H , A y G [Ecuaciones (2.7), (2.10) y (2.13)], se puede sustituir la expresión de dU en la Ecuación (2.20) en cada caso y llegar a las tres siguientes ecuaciones fundamentales para un sistema abierto:

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.21)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.22)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.23)$$

A partir de la definición de μ_i dada por la Ecuación (2.19) y a partir de las Ecuaciones (2.20) a (2.23), se obtiene

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (2.24)$$

Hay, por tanto, cuatro expresiones para μ_i ; cada una de ellas es la derivada de una propiedad extensiva con respecto a la cantidad del componente que se considere, y cada una utiliza un grupo de variables fundamentales: U, S, V ; H, S, P ; A, T, V ; y G, T, P . La magnitud μ_i es la energía Gibbs molar parcial, pero *no* es la energía interna, entalpía, o energía Helmholtz, molar parcial. Esto se debe a que las variables independientes T y P , elegidas para definir las magnitudes molares parciales, son también las variables independientes fundamentales de la energía Gibbs, G .

2.3 Equilibrio en sistemas cerrados heterogéneos

Un sistema cerrado *heterogéneo* se compone de dos o más fases, cada una de las cuales se considera como un sistema abierto dentro del sistema cerrado global. Considérese a continuación en qué condiciones se encuentra el sistema heterogéneo en un estado de equilibrio interno con respecto a los tres procesos, de transferencia de calor, desplazamiento de la interfase y transferencia de masa⁴.

Ya disponemos de cuatro criterios de equilibrio en un sistema cerrado, en función de distintos juegos de variables, dados en el tercer juego de ecuaciones de la Tabla 2.1, tomadas con el signo de igualdad en cada caso. Pero estos criterios están expresados en términos de los cuatro potenciales termodinámicos extensivos U, H, A y G . También se pueden obtener criterios más útiles en función de las magnitudes intensivas T, P y μ_i . Para tener un sistema en equilibrio térmico o mecánico es de esperar que la temperatura y la presión sean uniformes en toda la masa del sistema heterogéneo. Puesto que μ_i es el potencial intensivo que gobierna la transferencia de masa, se puede esperar que μ_i tenga un valor uniforme en todo el sistema heterogéneo en equilibrio con respecto a ese proceso. Gibbs demostró este criterio en 1875, usando la función U como punto de partida, prefiriéndola a H, A o G , probablemente por la simetría de la expresión para dU en la Ecuación (2.20); cada diferencial del segundo miembro es la diferencial de una magnitud extensiva, y cada coeficiente es una magnitud intensiva. Esto significa que se puede probar la uniformidad de todos los potenciales intensivos, en el equilibrio, considerando únicamente la función U . La demostración detallada se encuentra en el Apéndice A.

El resultado general, para un sistema heterogéneo compuesto por π fases y m componentes, es que, en el equilibrio con respecto a los procesos descritos, se cumple

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \quad (2.25)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\pi)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\pi)} \\ &\vdots \\ \mu_m^{(1)} &= \mu_m^{(2)} = \dots = \mu_m^{(\pi)} \end{aligned} \quad (2.27)$$

⁴ Se desprecian aquí los efectos «especiales» como fuerzas superficiales, membranas semipermeables y fuerzas gravitatorias, eléctricas o magnéticas.

donde el superíndice entre paréntesis indica la fase y el subíndice se refiere al componente. Este juego de ecuaciones proporciona el criterio básico del equilibrio entre fases, para los propósitos de esta obra. En las dos secciones siguientes se considerará el número de variables independientes (grados de libertad), en los sistemas de interés.

2.4 Ecuación de Gibbs-Duhem

Se puede caracterizar el estado intensivo de cada fase presente en un sistema heterogéneo en equilibrio interno, por su temperatura, presión y el potencial químico de cada componente presente, un total de $m + 2$ variables. Sin embargo, no todas estas variables son independientes, pudiéndose deducir una importante relación, conocida como ecuación de Gibbs-Duhem, que muestra cuántas variables están correlacionadas.

Considérese una fase particular dentro de un sistema heterogéneo, como un sistema abierto y homogéneo. La ecuación fundamental, en función de U [Ecuación (2.20)], es

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.28)$$

Se puede integrar esta ecuación desde un estado de masa cero ($U = S = V = n_1 = \dots = n_m = 0$) hasta un estado de masa finita (U, S, V, n_1, \dots, n_m), a temperatura, presión y composición constantes; a lo largo de este camino de integración, todos los coeficientes, incluyendo todos los μ_i , en la Ecuación (2.28), son constantes; la integración da como resultado

$$U = TS - PV + \sum_i \mu_i n_i \quad (2.29)$$

Esta ecuación puede considerarse como la expresión de la función U en función de T, P , composición y tamaño del sistema. Este camino de integración representa el proceso de ir añadiendo cantidades infinitesimales de la fase, todas a la misma temperatura, presión y composición, hasta obtener una cantidad finita de la fase. Como U es una función de estado, el resultado de la Ecuación (2.29) es independiente del camino de integración. Diferenciando esta ecuación se obtiene una expresión general para dU que puede ser comparada con la Ecuación (2.28):

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (2.30)$$

Comparado las Ecuaciones (2.28) y (2.30), se obtiene

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (2.31)$$

La Ecuación (2.31) es la *ecuación de Gibbs-Duhem*, que es una ecuación fundamental de la termodinámica de disoluciones, de la que se hará uso extensivamente en el Capítulo 6. De momento, obsérvese que representa una restricción en la variación simultánea de T, P y μ_i , de una misma fase. Por consiguiente, de las $m + 2$ variables intensivas que pueden usarse para caracterizar una fase, sólo $m + 1$ son variables independientes; es decir, una fase tiene $m + 1$ grados de libertad.

2.5 Regla de las fases

Cuando se considera el número de grados de libertad de un sistema heterogéneo, es preciso tener en cuenta las dos secciones anteriores. Si el sistema heterogéneo *no se encuentra* en un estado de equilibrio interno, pero cada fase sí lo está, el número de variables independientes es $\pi(m + 1)$, porque cada fase tiene $m + 1$ grados de libertad; es decir, se aplica la ecuación de Gibbs-Duhem a cada fase. Sin embargo, si el sistema total se encuentra en un estado de equilibrio interno, entonces hay que tener en cuenta que de las $\pi(m + 1)$ variables hay $(\pi - 1)(m + 2)$ relaciones de equilibrio representadas por las Ecuaciones (2.25) a (2.27). Por tanto, el número de *grados de libertad*, F , es el número de variables intensivas utilizadas para caracterizar el sistema menos el número de restricciones o relaciones entre ellas:

$$\begin{aligned} F &= \pi(m + 1) - (\pi - 1)(m + 2) \\ &= m + 2 - \pi \end{aligned} \quad (2.32)$$

En los tipos de sistemas considerados, el número de componentes m es igual al número de especies que pueden variar independientemente, en un sentido químico, porque se han excluido las reacciones químicas y cualquier otra restricción especial⁵.

2.6 Potencial químico

El objetivo de la termodinámica del equilibrio de fases es describir cuantitativamente la distribución en el equilibrio de cada componente entre todas las fases presentes. Por ejemplo, en la destilación de una mezcla de tolueno y hexano, se desea saber la distribución del tolueno (o hexano) entre las fases líquida y gaseosa, a una cierta temperatura y presión; o en la extracción del ácido acético de una disolución acuosa, utilizando benceno, hay que saber como se distribuye el ácido acético en las dos fases líquidas. Gibbs obtuvo la solución termodinámica al problema del equilibrio de fases hace muchos años, cuando introdujo el concepto abstracto del potencial químico. El objetivo de esta obra es relacionar el abstracto potencial químico de una sustancia con magnitudes medibles como la temperatura, la presión y la composición.

Para establecer la relación deseada, hay que hacer frente a una dificultad aparente: no podemos calcular el valor absoluto del potencial químico, debemos resignarnos a calcular los cambios del potencial químico que acompañan a cualquier cambio arbitrario de las variables independientes temperatura, presión y composición. Esta dificultad es más aparente que fundamental; en realidad no pasa de ser un mero inconveniente. Se produce porque las relaciones entre el potencial químico y las magnitudes físicamente medibles son ecuaciones diferenciales que, al ser integradas, proporcionan solamente diferencias. Estas relaciones se discutirán con más detalle en el Capítulo 3, pero puede ser útil ver un ejemplo ahora.

Para una sustancia pura i , el potencial químico se relaciona con la temperatura y la presión por medio de la ecuación

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dP \quad (2.33)$$

donde s_i es la entropía molar y v_i el volumen molar. Integrando y despejando μ_i , a una cierta temperatura T y presión P , se obtiene

$$\mu_i(T, P) = \mu_i(T^r, P^r) - \int_{T^r}^T s_i dT + \int_{P^r}^P v_i dP \quad (2.34)$$

donde el superíndice r se refiere a algún estado de referencia arbitrario.

⁵ Véase el último párrafo del Apéndice A.

Las dos integrales del segundo miembro, en la Ecuación (2.34), pueden calcularse a partir de datos térmicos y volumétricos en el rango de temperaturas entre T^r y T y de presiones entre P^r y P . Sin embargo, no se conoce el potencial químico $\mu_i(T^r, P^r)$. Por consiguiente, el potencial químico a T y P sólo se puede expresar con relación a su valor en el estado de referencia arbitrario designado por T^r y P^r .

La imposibilidad de calcular el valor absoluto del potencial químico complica la utilización de la termodinámica en algunas aplicaciones prácticas. Esta complicación se debe a la necesidad de establecer estados de referencia arbitrarios que suelen denominarse *estados estándar*. El éxito de la termodinámica en su aplicación a sistemas reales depende, muy frecuentemente, de una elección juiciosa de los estados estándar, como se verá en los ejemplos de los últimos capítulos. De momento, sólo se precisa reconocer por qué aparecen los estados estándar y recordar que estos estados introducen una constante en las ecuaciones. Esta constante no debe preocuparnos porque se debe cancelar siempre que se calcule el cambio del potencial químico de una sustancia, como consecuencia de un cambio en una, o todas, las variables independientes⁶.

2.7 Fugacidad y actividad

El potencial químico no tiene un equivalente inmediato en el mundo físico, y por ello es deseable expresar el potencial químico en relación con alguna función auxiliar que pueda ser identificada más fácilmente con la realidad física. Una función auxiliar muy útil se obtiene a través del concepto *fugacidad*.

Al intentar simplificar la ecuación abstracta del equilibrio químico, G. N. Lewis consideró primero el potencial químico de un gas ideal puro, y después generalizó el resultado obtenido a todos los sistemas. A partir de la Ecuación (2.33),

$$\left(\frac{\hat{c}\mu_i}{\hat{c}P}\right)_T = v_i \quad (2.35)$$

Sustituyendo la ecuación del gas ideal,

$$v_i = \frac{RT}{P} \quad (2.36)$$

e integrando a temperatura constante,

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (2.37)$$

La Ecuación (2.37) dice que para un gas ideal, el cambio en el potencial químico, al ir de la presión P^0 a la presión P , isotérmicamente, es igual al producto de RT por el logaritmo del cociente de presiones P/P^0 . Así, a temperatura constante, el cambio en la magnitud termodinámica abstracta, μ , es una simple función logarítmica de la magnitud física real, presión. El verdadero mérito de la Ecuación (2.37) es que relaciona de modo simple una abstracción matemática con una magnitud intensiva común del mundo real. Sin embargo, la Ecuación (2.37) es solamente válida para gases ideales puros; para generalizarla, Lewis definió

⁶ Los estados estándar son puntos de referencia que todos usamos en la vida diaria. Por ejemplo, cuando el primer autor de este texto viaja por Europa, le suelen preguntar: ¿dónde está Berkeley? Una posible respuesta es: «Berkeley está 2.000 millas al oeste de Podunk, Iowa». En esta frase, Podunk es el estado estándar. Pero este estado estándar no es útil porque nadie en Europa sabe donde está Podunk, Iowa. Un respuesta más útil sería: «Berkeley está 10 millas al este de San Francisco». Ahora, San Francisco es el estado estándar. San Francisco es un estado estándar mejor, no sólo por estar más próximo a Berkeley sino, lo que es más importante, porque todo el mundo en Europa sabe donde está San Francisco.

la función f , llamada *fugacidad*⁷, escribiendo para el cambio isoterma de cualquier componente de cualquier sistema, sólido, líquido o gas, puro o mezclado, ideal o no,

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (2.38)$$

Aunque tanto μ_i^0 como f_i^0 son arbitrarios, no se pueden escoger los dos independientemente; cuando se escoge uno, el otro queda fijado.

Para un gas ideal puro, la fugacidad es igual a la presión, y para el componente i de una mezcla de gases ideales es igual a su presión parcial $y_i P$. Puesto que todos los sistemas a muy bajas presiones, ya sean de un solo componente o mezclas, se acercan al comportamiento de gas ideal, la definición de fugacidad se completa con el límite

$$\frac{f_i}{y_i P} \rightarrow 1 \quad \text{cuando} \quad P \rightarrow 0 \quad (2.39)$$

donde y_i es la fracción molar de i .

Lewis denominó *actividad* a la razón f/f^0 , designándola con el símbolo a . La actividad de una sustancia da una indicación de cómo de «activa» es la sustancia en relación con su estado estándar, porque proporciona una medida de la diferencia entre el potencial químico de la sustancia en el estado de interés y el de su estado estándar. Como la Ecuación (2.38) se dedujo en condiciones isotermas, la temperatura del estado estándar debe ser la misma que la del estado de interés. Las composiciones y presiones de los dos estados no es preciso que sean idénticas, y, de hecho, normalmente no lo son.

La relación entre la fugacidad y el potencial químico proporciona una ayuda conceptual al hacer la traslación desde las variables termodinámicas a las variables físicas. Visualizar el potencial químico es difícil, pero visualizar el concepto de fugacidad no lo es tanto. La fugacidad es una «presión corregida»: para un componente de una mezcla de gases ideales es igual a la presión parcial de ese componente. El gas ideal no es sólo un caso límite conveniente en termodinámica, sino que, además, es un modelo físico bien desarrollado basado en la teoría cinética de la materia. El concepto de fugacidad, por consiguiente, ayuda a llevar a cabo la transición desde la termodinámica pura a la teoría de las fuerzas intermoleculares: si la fugacidad es una «presión corregida», estas correcciones son debidas a la no idealidad que puede ser interpretada con consideraciones moleculares.

La fugacidad proporciona una transformación conveniente de la ecuación fundamental del equilibrio de fases, Ecuación (2.27). Para dos fases α y β , respectivamente, la Ecuación (2.38) es

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^{0\alpha} = RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{0\alpha}} \quad (2.40)$$

y

$$\mu_i^\beta - \mu_i^{0\beta} = RT \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{0\beta}} \quad (2.41)$$

Sustituyendo las Ecuaciones (2.40) y (2.41) en la condición de equilibrio, Ecuación (2.27), se obtiene

$$\mu_i^{0\alpha} + RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{0\alpha}} = \mu_i^{0\beta} + RT \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{0\beta}} \quad (2.42)$$

⁷ Del latín *fuga*, que significa huida o escape.

Considérense ahora dos situaciones. Primero, supongamos que los estados estándar de las dos fases son el mismo; es decir, suponemos que

$$\mu_i^{0\alpha} = \mu_i^{0\beta} \quad (2.43)$$

En este caso, se cumple

$$f_i^{0\alpha} = f_i^{0\beta} \quad (2.44)$$

Las Ecuaciones (2.42), (2.43) y (2.44) proporcionan una nueva forma de la ecuación fundamental del equilibrio de fases:

$$\boxed{f_i^\alpha = f_i^\beta} \quad (2.45)$$

En segundo lugar, supongamos que los estados estándar de las dos fases están a la misma temperatura pero no a la misma presión y composición. En este caso, la relación exacta entre los dos estados estándar es:

$$\mu_i^{0\alpha} - \mu_i^{0\beta} = RT \ln \frac{f_i^{0\alpha}}{f_i^{0\beta}} \quad (2.46)$$

Sustituyendo la Ecuación (2.46) en la (2.42), se llega de nuevo a

$$\boxed{f_i^\alpha = f_i^\beta}$$

La Ecuación (2.45) expresa un resultado muy útil. Significa que la condición de equilibrio en función de los potenciales químicos puede ser sustituida, sin pérdida de generalidad, por una ecuación que dice que, para cualquier especie i , las fugacidades deben ser iguales en todas las fases. (La condición de igualdad de las actividades es sólo aplicable en el caso especial en que los estados estándar de todas las fases es el mismo.) La Ecuación (2.45) es equivalente a la Ecuación (2.27); desde un punto de vista estrictamente termodinámico, la una no es preferible a la otra. Sin embargo, desde el punto de vista del que desea aplicar la termodinámica a problemas físicos, una ecuación que establece la igualdad de fugacidades suele ser más conveniente que una que establece la igualdad de potenciales químicos. De aquí en adelante, las Ecuaciones (2.25), (2.26) y (2.45) se considerarán las tres ecuaciones fundamentales del equilibrio de fases.

La mayoría de los capítulos siguientes presentan relaciones detalladas entre la fugacidad y las variables independientes: temperatura, presión y composición. Pero antes de examinar los detalles de estas relaciones, es deseable dar una visión preliminar de los objetivos que perseguimos, y presentar una ilustración de cómo los diferentes conceptos de este capítulo pueden conducir a una relación con utilidad física inmediata, al menos en un ejemplo sencillo.

2.8 Una aplicación sencilla. Ley de Raoult

Considérese la distribución, en el equilibrio, de un componente de un sistema binario entre la fase líquida y la fase de vapor. Se busca una relación sencilla que describa la distribución de los componentes entre las fases, es decir, una ecuación que relacione la fracción molar en la fase líquida, x , con la fracción molar en la fase de vapor, y . Limitándose a un sistema muy simple, el comportamiento puede aproximarse suponiendo distintos tipos de comportamiento ideal.

Para el componente 1, la ecuación de equilibrio es

$$f_1^V = f_1^L \quad (2.47)$$

donde el superíndice V se refiere al vapor y el superíndice L , al líquido. Ahora hay que relacionar las fugacidades con las fracciones molares. Para resolver el problema, se pueden adoptar dos simplificaciones, una para cada fase:

Hipótesis 1. La fugacidad f_1^V , a temperatura y presión constantes, es proporcional a la fracción molar y_1 . Esto equivale a suponer

$$f_1^V = y_1 f_{1\text{puro}}^V \quad (2.48)$$

donde $f_{1\text{puro}}^V$ es la fugacidad del componente 1 puro, en forma de vapor, a la misma temperatura y presión de la mezcla.

Hipótesis 2. La fugacidad f_1^L , a temperatura y presión constantes, es proporcional a la fracción molar x_1 . Esto equivale a suponer

$$f_1^L = x_1 f_{1\text{puro}}^L \quad (2.49)$$

donde $f_{1\text{puro}}^L$ es la fugacidad del componente 1 puro, como líquido, a la misma temperatura y presión de la mezcla.

Las hipótesis 1 y 2 equivalen a afirmar que ambas disoluciones, la fase de vapor y la fase líquida, son disoluciones ideales; las Ecuaciones (2.47) y (2.48) son expresiones de la *regla de la fugacidad de Lewis*. Estas hipótesis son válidas sólo en una serie muy limitada de condiciones, que se examinarán en los siguientes capítulos. Sin embargo, proporcionan una aproximación razonable para mezclas de componentes similares, basándose en la ingenua aunque atractiva hipótesis de suponer que la fugacidad de un componente en una fase dada aumenta proporcionalmente a su fracción molar en esa fase.

Sustituyendo las Ecuaciones (2.48) y (2.49) en la (2.47), la condición de equilibrio se transforma en

$$y_1 f_{1\text{puro}}^V = x_1 f_{1\text{puro}}^L \quad (2.50)$$

La Ecuación (2.50) es una relación para la disolución ideal que sólo utiliza las fracciones molares y las fugacidades de los componentes puros; es la base de los originales diagramas K ($K = y/x = f^L/f^V$) usados en la industria del petróleo. La Ecuación (2.50) puede simplificarse más introduciendo dos hipótesis adicionales.

Hipótesis 3. El componente 1 puro, en estado de vapor, a la temperatura T y presión P , es un gas ideal. Esto equivale a

$$f_{1\text{puro}}^V = P \quad (2.51)$$

Hipótesis 4. El efecto de la presión sobre la fugacidad de una fase condensada, a presiones moderadas, es despreciable. Además, se supone que el vapor en equilibrio con el líquido 1 puro, a la temperatura T , es un gas ideal. Esto equivale a

$$f_{1\text{puro}}^L = P_1^\circ \quad (2.52)$$

donde P_1° es la presión (de vapor) de saturación del líquido 1 a la temperatura T .

Sustituyendo las Ecuaciones (2.51) y (2.52) en la (2.50), se obtiene

$$\boxed{y_1 P = x_1 P_1^\circ} \quad (2.53)$$

La Ecuación (2.53) es la ecuación deseada, la relación sencilla, conocida como *ley de Raoult*.

La Ecuación (2.53) es de utilidad limitada porque se basa en simplificaciones muy drásticas. La deducción de la ley de Raoult se ha hecho sólo para ilustrar el procedimiento general de transformar las relaciones entre variables termodinámicas en ecuaciones con significado físico, con ayuda de argumentos físicos. En general, este procedimiento es considerablemente más complejo, pero el problema esencial es siempre el mismo: ¿cuál es la relación entre la fugacidad de un componente y las magnitudes medibles, temperatura, presión y composición? El objetivo de la termodinámica molecular es proporcionar respuestas útiles a esta pregunta. Todos los capítulos siguientes se ocupan de las técnicas para establecer relaciones útiles entre la fugacidad o potencial químico de un componente en una fase, y las propiedades fisicoquímicas de esa fase. Para establecer tales relaciones, nos apoyaremos fundamentalmente en la termodinámica clásica, pero también utilizaremos, cuando sea posible, conceptos de la mecánica estadística, de la física molecular y de la química física.

Referencias

- Bett, K. E., J. S. Rowlinson y G. Saville, 1975, *Thermodynamics for Chemical Engineers*. Cambridge: The MIT Press.
- Callen, H. B., 1985, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2.^a ed., New York: John Wiley & Sons.
- Denbigh, K. G., 1981, *The Principles of Chemical Equilibrium*, 4.^a ed., Caps. 1 y 2, Cambridge: Cambridge University Press.
- Gibbs, J., 1961, *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*, Vol. I, p. 55-100, New York: Dover Publications.
- Guggenheim, E. A., 1967, *Thermodynamics*, 5.^a ed., Cap. 1, Amsterdam: North-Holland.
- Klotz, I. M. y R. M. Rosenberg, 1994, *Chemical Thermodynamics: Basic Theory and Methods*, 5.^a ed., New York: John Wiley & Sons.
- Kyle, B., 1991, *Chemical and Process Thermodynamics*, 2.^a ed., Englewood Cliffs: Prentice-Hall.
- Pitzer, K. S., 1995, *Thermodynamics*, 3.^a ed., New York: McGraw-Hill.
- Redlich, O., 1976, *Thermodynamics: Fundamentals, Applications*, Amsterdam: Elsevier.
- Rowlinson, J. S. y F. L. Swinton, 1982, *Liquids and Liquid Mixtures*, 3.^a ed., London: Butterworths.
- Prigogine, I. y R. Defay, 1954, *Chemical Thermodynamics* (Trans./Rev. by D. H. Everett), London: Longmans & Green.
- Sandler, S. I., 1989, *Chemical and Engineering Thermodynamics*, 2.^a ed., New York: John Wiley & Sons.
- Smith, J. M., H. C. Van Ness y M. M. Abbott, 1996, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 5.^a ed., New York: McGraw-Hill.
- Tester, J. W. y M. Modell, 1996, *Thermodynamics and Its Applications*, 3.^a ed., Englewood Cliffs: Prentice-Hall.
- Van Ness, H. C. y M. M. Abbott, 1982, *Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions*, New York: McGraw-Hill.
- Winnick, J., 1997, *Chemical Engineering Thermodynamics*, New York: John Wiley & Sons.

Problemas⁸

1. El coeficiente de dilatación térmica del mercurio, a 0°C, es $18 \times 10^{-5} (\text{°C})^{-1}$. El coeficiente de compresibilidad κ_T es $5,32 \times 10^{-6} (\text{bar})^{-1}$. Si el mercurio se calienta de 0°C a 1°C, en un sistema a volumen constante, ¿qué presión se desarrolla?

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$$

⁸ Algunas constantes fundamentales y los factores de conversión a unidades SI, se encuentran en el Apéndice J.

2. Dedúzcanse las expresiones de $(\partial S/\partial V)_T$, $(\partial S/\partial P)_T$, $(\partial U/\partial V)_T$, $(\partial U/\partial P)_T$ y $(\partial H/\partial P)_T$ para un gas cuyo comportamiento se puede describir por la ecuación

$$P \left(\frac{V}{n} - b \right) = RT$$

Dedúzcanse también las expresiones de ΔS , ΔU , ΔH , ΔG y ΔA para una transformación isoterma.

3. Si la entropía estándar del agua líquida a 298,15 K es $69,96 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, calcúlese la entropía del vapor de agua en su estado estándar (es decir, gas ideal a 298,15 K y 1 bar). La presión de vapor del agua a 298,15 K es 3,168 kPa, y su entalpía de vaporización es $2,436 \text{ kJ g}^{-1}$.
4. El volumen residual α es la diferencia entre el volumen de gas ideal y el volumen real del gas. Se define por la ecuación

$$\alpha = \frac{RT}{p} - v$$

Para un determinado gas, se ha medido α a 100°C y a diferentes volúmenes molares; los resultados se expresan por la ecuación empírica $\alpha = 2 - (3/v^2)$, donde v se expresa en L mol^{-1} . La velocidad del sonido w viene dada por la ecuación

$$w^2 = -g_c k v^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T$$

donde g_c es una constante dimensionada que es igual a $1 \text{ kg m N}^{-1} \text{ s}^{-2}$. Calcúlese la velocidad del sonido en este gas a 100°C , cuando su volumen molar es 2,3 litros, usando $k = 1,4$. La masa molar es 100 g mol^{-1} .

5. Un gas a 350°C y volumen molar $600 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ se expande isoentrópicamente en una turbina. La presión de salida es la atmosférica. ¿Cuál es la temperatura de salida del gas? La capacidad calorífica del gas ideal, a presión constante, es $c_p^0 = 33,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Las propiedades P - V - T del gas vienen dadas por la ecuación de Van der Waals, con $a = 56 \times 10^5 \text{ bar (cm}^3 \text{ mol}^{-1})^2$ y $b = 45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
6. Demuéstrese que cuando la ecuación de estado de Van der Waals se escribe como un desarrollo del virial,

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots$$

el segundo coeficiente del virial viene dado por

$$B = b - \frac{a}{RT}$$

7. El segundo coeficiente del virial de un gas viene dado por

$$B = b - \frac{a}{T^2}$$

donde a y b son constantes.

Calcúlese el cambio en la energía interna del gas, cuando su presión varía desde un valor muy bajo hasta una presión π , a la temperatura τ . Utilícese la ecuación

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}$$

8. Considérese la ecuación de estado

$$\left(P + \frac{n}{v^2 T^{1.2}}\right)(v - m) = RT$$

donde n y m son constantes para cualquier gas. Suponiendo que el dióxido de carbono sigue esta ecuación, calcúlese el factor de compresibilidad del dióxido de carbono a 100 °C cuando ocupa un volumen de 6.948 dm³ kg⁻¹.

9. El comportamiento volumétrico de un gas se describe satisfactoriamente con la ecuación de estado

$$P = \frac{RT}{v - b} \left(1 - \frac{a}{RTv}\right)$$

donde a y b son constantes. En buena aproximación, la capacidad calorífica de gas ideal, c_p^0 , es independiente de la temperatura y puede aplicarse a este gas. Dedúzcase una expresión analítica para la energía interna molar de este gas en función de la temperatura y del volumen molar. Utilícese, como estado de referencia, uno a la temperatura $T_0 = 273$ K con un volumen molar tendiendo a infinito. En las condiciones del estado de referencia, el gas se comporta prácticamente como un gas ideal. Las constantes que pueden aparecer en la ecuación buscada son: a , b , R , c_p^0 y T_0 .

10. Considérese una disolución acuosa de azúcar, a 25 °C y presión de 1 bar. El coeficiente de actividad del agua obedece una ecuación de la forma

$$\ln \gamma_w = A(1 - x_w)^2$$

que está normalizada, de manera que $\gamma_w \rightarrow 1$ cuando $x_w \rightarrow 1$ y A es una constante empírica que depende solamente de la temperatura. Dedúzcase una expresión para el coeficiente de actividad del azúcar, γ_s , normalizado de forma que $\gamma_s \rightarrow 1$ cuando $x_w \rightarrow 1$ (o cuando $x_s \rightarrow 0$). Las fracciones molares x_w y x_s se refieren al agua y al azúcar, respectivamente.

11. Considérese una disolución líquida binaria de los componentes 1 y 2. A temperatura constante (y presión baja), el componente 1 sigue la ley de Henry en el intervalo de fracciones molares $0 \leq x_1 \leq a$. Demuéstrese que el componente 2 sigue la ley de Raoult en el intervalo de fracciones molares $(1 - a) \leq x_2 \leq 1$.
12. Utilizando solamente datos de las tablas del vapor de agua, calcúlese la fugacidad del vapor de agua a 320 °C y 70 bar.
13. La temperatura de inversión es la temperatura a la que el coeficiente de Joule-Thomson cambia de signo y la temperatura de Boyle es la temperatura a la que el segundo coeficiente del virial cambia de signo. Demuéstrese que para un gas de Van der Waals, la temperatura de inversión a bajas presiones es el doble de la temperatura de Boyle.
14. Un gas, designado con el subíndice 1, se disuelve en un líquido no volátil. A una cierta temperatura y presión, la solubilidad del gas en el líquido es x_1 , siendo x la fracción molar. Suponiendo que se cumple la ley de Henry, demuéstrese que la variación de la solubilidad con la temperatura viene dada por

$$\frac{d \ln x_1}{d(1/T)} = - \frac{\Delta \bar{h}_1}{R}$$

donde

$$\Delta \bar{h}_1 = \bar{h}_{1(\text{en disolución})} - h_{1(\text{gas puro})}$$

a la misma temperatura y presión. Basándose únicamente en razonamientos físicos, ¿será $\Delta \bar{h}_1$ positivo o negativo?

Propiedades termodinámicas a partir de datos volumétricos

La mayor parte de las propiedades termodinámicas de interés en el equilibrio de fases, para cualquier sustancia, sea en estado puro o en una mezcla, pueden calcularse a partir de medidas térmicas y volumétricas. Para una fase dada (sólida, líquida o gas), las medidas térmicas (capacidades caloríficas) proporcionan información de la variación de algunas propiedades termodinámicas con la temperatura, mientras que las medidas volumétricas dan información de la variación de las propiedades termodinámicas con la presión o la densidad, a temperatura constante. Siempre que tiene lugar un cambio de fase (por ejemplo, una fusión o una vaporización), se necesitan medidas térmicas y volumétricas adicionales, para caracterizar el cambio de fase.

Frecuentemente es útil expresar una determinada función termodinámica de una sustancia con relación al valor de esa propiedad para la misma sustancia como gas ideal a la misma temperatura y composición, y a una presión o densidad determinadas. Estas funciones relativas se suelen llamar *funciones relativas*. La fugacidad es una función relativa porque su valor numérico es siempre relativo al de un gas ideal de fugacidad unidad; en otras palabras, la fugacidad del estado estándar, f_i^0 , en la Ecuación (2.38) se fija arbitrariamente igual a un valor determinado, normalmente 1 bar¹.

Como se indicó en el Capítulo 2, la fugacidad es una función termodinámica de interés prioritario porque está directamente relacionada con el potencial químico: pero el potencial químico está directamente relacionado con la energía Gibbs, que, por definición, se fundamenta en la entalpía y en la entropía. Por tanto, una discusión adecuada del cálculo de fugacidades a partir de datos volumétricos, debe comenzar con la pregunta de cómo están relacionadas la entalpía y la entropía con la presión, a temperatura y composición constantes. Por otra parte, como también se indicó en el Capítulo 2, el potencial químico puede expresarse en función de la energía Helmholtz; en este caso la pregunta debe ser cómo están relacionadas la entalpía y la energía con el volumen, a temperatura y composición constantes. Las respuestas a estas cuestiones pueden encontrarse en las relaciones de Maxwell. Se pueden obtener expresiones exactas para las funciones termodinámicas U , H , S , A y G ; y, a partir de éstas, se puede obtener el potencial químico y, finalmente, la fugacidad.

Si consideramos una mezcla homogénea de composición definida, debemos especificar dos variables adicionales. En los problemas prácticos de equilibrio de fases, las variables adicionales más frecuentes son:

¹ A lo largo de esta obra, se utiliza la unidad de presión, bar, relacionada con la unidad SI de presión (pascal) por 1 bar = 10⁵ pascal = 0,986923 atmósferas.

la temperatura y la presión; en la Sección 3.1 se dan ecuaciones para las propiedades termodinámicas con T y P como variables independientes. Sin embargo, los datos volumétricos suelen expresarse mediante una *ecuación de estado* que utiliza la temperatura y el volumen como variables independientes, y, por tanto, disponer de ecuaciones para las propiedades termodinámicas en función de T y V es una cuestión de importancia práctica; estas relaciones se dan en la Sección 3.4. En las Secciones 3.1 y 3.4, las ecuaciones no contienen hipótesis simplificadoras²; son exactas y no están restringidas a la fase gas pero, en principio, se aplican igualmente a todas las fases.

En la Sección 3.3 se examina la fugacidad de un sólido o líquido puros, y en las Secciones 3.2 y 3.5 se dan ejemplos basados en la ecuación de Van der Waals. Finalmente, en la Sección 3.6 se considera brevemente cómo las ecuaciones exactas para la fugacidad pueden usarse, en principio, para resolver los problemas del equilibrio de fases, con la única restricción de disponer de una ecuación de estado adecuada, válida para sustancias puras y sus mezclas, en un amplio intervalo de densidades.

3.1 Propiedades termodinámicas en función de P y T como variables independientes

A temperatura y composición constantes, podemos utilizar las relaciones de Maxwell para describir la dependencia con la presión de la entalpía y la entropía:

$$dH = \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_T} \right] dP \quad (3.1)$$

$$dS = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_T} dP \quad (3.2)$$

Estas dos relaciones constituyen la base de la deducción de las ecuaciones buscadas. No presentaremos aquí la deducción, que solamente requiere integraciones, claramente expuestas en varias publicaciones de Beattie (1942, 1949, 1955). Primero se obtienen las expresiones de la entalpía y la entropía. Las otras propiedades son posteriormente calculadas a partir de las definiciones de entalpía, energía Helmholtz y energía Gibbs:

$$U = H - PV \quad (3.3)$$

$$A = H - PV - TS \quad (3.4)$$

$$G = H - TS \quad (3.5)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (3.6)$$

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = \mu_i - \mu_i^0 \quad (3.7)$$

² Las ecuaciones de las Secciones 3.1 y 3.4 suponen, sin embargo, que son despreciables los efectos superficiales y todas las fuerzas debidas a campos gravitatorios, eléctricos, magnéticos, etc.

Los resultados se dan en las Ecuaciones (3.8) a (3.14). Se entiende que todas las integraciones se realizan a temperatura y composición constantes.

Los símbolos tienen los siguientes significados:

h_i^0 = entalpía molar de i puro, como gas ideal, a temperatura T ;

s_i^0 = entropía molar de i puro, como gas ideal, a temperatura T y 1 bar;

$\mu_i^0 = h_i^0 - Ts_i^0$ y $f_i^0 = 1$ bar;

n_i = cantidad de sustancia de i ;

n_T = cantidad de sustancia total;

$y_i = n_i/n_T$ = fracción molar de i ;

Todas las propiedades extensivas indicadas con letras mayúsculas (V , U , H , S , A y G) representan la propiedad total para los n_T moles y, por tanto, *no* se refieren a un mol. Las propiedades extensivas referidas a un mol se indican con letras minúsculas (v , u , h , s , a y g). En las Ecuaciones (3.10) a (3.13), la presión P está en bares.

$$U = \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_T} \right] dP - PV + \sum_i n_i h_i^0 \quad (3.8)$$

$$H = \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_T} \right] dP + \sum_i n_i h_i^0 \quad (3.9)$$

$$S = \int_0^P \left[\frac{n_T R}{P} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_T} \right] dP - R \sum_i n_i \ln y_i P + \sum_i n_i s_i^0 \quad (3.10)$$

$$A = \int_0^P \left(V - \frac{n_T RT}{P} \right) dP + RT \sum_i n_i \ln y_i P - PV + \sum_i n_i (h_i^0 - Ts_i^0) \quad (3.11)$$

$$G = \int_0^P \left(V - \frac{n_T RT}{P} \right) dP + RT \sum_i n_i \ln y_i P + \sum_i n_i (h_i^0 - Ts_i^0) \quad (3.12)$$

$$\mu_i = \int_0^P \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP + RT \ln y_i P + h_i^0 - Ts_i^0 \quad (3.13)$$

y finalmente

$$RT \ln \varphi_i = RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_0^P \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (3.14)$$

donde $\bar{v}_i \equiv (\partial V / \partial n_i)_{T, P, n_j}$ es el *volumen molar parcial* de i . La relación adimensional $f_i / y_i P = \varphi_i$ se llama *coeficiente de fugacidad*. Para una mezcla de gases ideales, $\varphi_i = 1$, como se demostrará posteriormente.

Las Ecuaciones (3.8) a (3.14) nos permiten calcular todas las propiedades termodinámicas deseadas para cualquier sustancia con respecto al estado de gas ideal a 1 bar y a la misma temperatura y composición, siempre que dispongamos de información sobre el comportamiento volumétrico, en la forma

$$V = F(T, P, n_1, n_2, \dots) \quad (3.15)$$

Para calcular las integrales en las Ecuaciones (3.8) a (3.14), la información volumétrica requerida en la función F debe estar disponible no sólo a la presión P , a la que se van a calcular las propiedades termodinámicas, sino para todo el intervalo de presiones desde 0 a P .

En las Ecuaciones (3.8) a (3.11), la magnitud V que aparece en el producto PV es el volumen total del sistema a presión P y a la temperatura y composición usada en el proceso. Este volumen V se obtiene a partir de la ecuación de estado, Ecuación (3.15).

Para un componente puro, $\bar{v}_i = v_i$, por lo que la Ecuación (3.14) se simplifica a

$$RT \ln \left(\frac{f}{P} \right)_{i \text{ puro}} = \int_0^P \left(v_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (3.16)$$

donde v_i es el volumen molar de i puro. La Ecuación (3.16) se suele expresar en la forma equivalente

$$\ln \left(\frac{f}{P} \right)_{i \text{ puro}} = \int_0^P \frac{z - 1}{P} dP \quad (3.17)$$

donde z es el *factor de compresibilidad*, definido por

$$z \equiv \frac{Pv}{RT} \quad (3.18)$$

La fugacidad del componente i de una mezcla viene dada por la Ecuación (3.14), que no sólo es una relación general y exacta sino que, además, es notablemente simple. Cualquiera podría preguntarse por qué existen problemas a la hora de calcular fugacidades y, por consiguiente, de calcular las relaciones del equilibrio de fases. El problema no está en la Ecuación (3.14) sino en la Ecuación (3.15), donde se ha utilizado el símbolo indefinido F , indicando «alguna función». Aquí es donde se encuentra la dificultad: ¿qué es F ? La función F no tiene que ser una función analítica; a veces, disponemos de datos volumétricos tabulados, que pueden ser diferenciados o integrados numéricamente para obtener las funciones termodinámicas deseadas. Pero no suele ser así, especialmente para mezclas. Normalmente, tenemos que estimar el comportamiento volumétrico a partir de un limitado número de datos experimentales. Desafortunadamente, no hay una ecuación de estado de validez general que sea aplicable a un gran número de sustancias puras y sus mezclas, en un amplio intervalo de condiciones, incluyendo la fase líquida. Hay algunas ecuaciones de estado buenas, útiles sólo para un limitado tipo de sustancias y para ciertas condiciones; sin embargo, estas ecuaciones son, casi siempre, explícitas en la presión en vez de en el volumen. Por consiguiente, es necesario expresar las funciones termodinámicas deducidas, en función de las variables independientes V y T , como se hace en la Sección 3.4, aunque estas variables sean menos convenientes. Antes de concluir esta sección examinaremos brevemente alguna de las características de la Ecuación (3.14).

Consideremos, primero, la fugacidad del componente i en una mezcla de gases ideales. En ese caso, la ecuación de estado es

$$V = \frac{(n_1 + n_2 + \dots)RT}{P} \quad (3.19)$$

y el volumen molar parcial de i es

$$\bar{v}_i \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \frac{RT}{P} \quad (3.20)$$

Sustituyendo en la Ecuación (3.14) se obtiene

$$f_i = y_i P \quad (3.21)$$

Como podía esperarse, para una mezcla de gases ideales, la fugacidad de i es igual a su presión parcial.

A continuación, supongamos que el gas sigue la *ley de Amagat* a todas las presiones hasta la presión de interés. La ley de Amagat establece que, a temperatura y presión constantes, el volumen de la mezcla es una función lineal de las cantidades de sustancia:

$$V = \sum_i n_i v_i \quad (3.22)$$

donde v_i es el volumen molar de i puro a la misma temperatura y presión, y en la misma fase.

Otra forma de enunciar la ley de Amagat es decir que, a temperatura y presión constantes, los componentes se mezclan isométricamente, esto es, sin variación del volumen total. Si no hay cambio de volumen, el volumen molar parcial de cada componente debe ser igual al volumen molar en el estado puro. Ésta es la igualdad que caracteriza a la ley de Amagat. Diferenciando la Ecuación (3.22) se tiene

$$\bar{v}_i \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = v_i \quad (3.23)$$

Sustituyendo en la Ecuación (3.14) resulta

$$RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_0^P \left(v_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (3.24)$$

Comparando la Ecuación (3.24) con la Ecuación (3.16) se obtiene

$$\boxed{f_i = y_i f_{i \text{ puro}}} \quad (3.25)$$

La Ecuación (3.25) es la *regla de Lewis de la fugacidad*. En la Ecuación (3.25), se calcula la fugacidad de i puro, a la temperatura y presión de la mezcla, y en la misma fase.

La regla de Lewis de la fugacidad es una ecuación especialmente simple y, por ello, se usa frecuentemente para evaluar la fugacidad de los componentes de las mezclas gaseosas. Sin embargo, no es fiable, porque se basa en la drástica simplificación introducida por la ley de Amagat. La regla de Lewis de la fugacidad se discutirá detalladamente en el Capítulo 5; de momento, es suficiente con entender bien cómo se ha obtenido la Ecuación (3.25). La deducción supone la aditividad de los volúmenes de todos los componentes de la mezcla, a temperatura y presión constantes; a altas presiones, suele ser una aproximación muy buena, porque a densidades próximas a las de un líquido, los fluidos se mezclan con cambios en el volumen pequeños o nulos. Por ejemplo, los datos volumétricos para el sistema nitrógeno-butano a 171 °C, que se muestran en la Figura 3.1, indican que a 690 bar, el volumen molar de la mezcla es prácticamente una función lineal de la fracción molar (Evans y Watson, 1956). A primera vista, puede pensarse que la regla de Lewis debe proporcionar una aproximación excelente para las fugacidades de los componentes de esta mezcla, a 690 bar y 171 °C. Un examen más cuidadoso indica, sin embargo, que esta conclusión no está justificada porque la regla de Lewis supone aditividad de volúmenes no sólo a la presión de interés P , sino para todo el intervalo de presiones entre 0 y P . La Figura 3.1 muestra que a presiones por debajo de 345 bar, aproximadamente, el comportamiento volumétrico se desvía notablemente de la aditividad. Como indica la Ecuación (3.14), el volumen molar parcial \bar{v}_i es parte de una integral y, por consiguiente, cualquier suposición que se haga acerca de \bar{v}_i debe cumplirse no sólo en el límite superior, sino también en el intervalo completo de la integración.

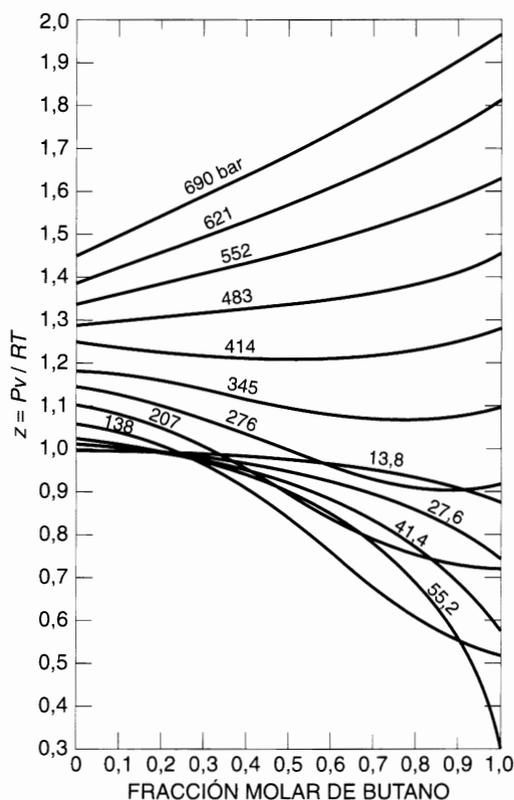


Figura 3.1 Factores de compresibilidad de mezclas nitrógeno/butano a 171 °C (Evans y Watson, 1956).

3.2 Fugacidad de un componente en una mezcla a presiones moderadas

En la sección precedente hemos calculado la fugacidad de un componente en una mezcla de gases ideales y después en una mezcla ideal de gases reales, es decir, aquella que obedece la ley de Amagat. Para ilustrar el uso de la Ecuación (3.14) con un ejemplo realista, calcularemos ahora la fugacidad de un componente en una mezcla binaria a presiones moderadas. En este cálculo ilustrativo, utilizaremos, por sencillez, una forma de la ecuación de Van der Waals válida solamente a presiones moderadas:

$$Pv = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)P + \dots \text{término en } P^2, P^3, \text{ etc.} \quad (3.26)$$

donde a y b son las constantes de Van der Waals de la mezcla. Para calcular la fugacidad con la Ecuación (3.14), debemos encontrar, primero, una expresión para el volumen molar parcial; y con este fin se ha escrito la Ecuación (3.26) en función del volumen total (en lugar del molar) sustituyendo $V = n_T v$:

$$V = \frac{n_T RT}{P} + n_T b - \frac{n_T a}{RT} \quad (3.27)$$

Adoptemos los subíndices 1 y 2, para los dos componentes. Diferenciando la Ecuación (3.27) con respecto a n_1 se obtiene

$$\bar{v}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \frac{RT}{P} + \frac{\partial(n_T b)}{\partial n_1} - \frac{1}{RT} \frac{\partial(n_T a)}{\partial n_1} \quad (3.28)$$

Ahora hay que especificar una *regla de mezcla*, es decir, una relación que exprese cómo varían las constantes a y b de la mezcla con la composición. Usaremos las reglas de mezcla que originalmente propuso Van der Waals:

$$a = y_1^2 a_1 + 2y_1 y_2 \sqrt{a_1 a_2} + y_2^2 a_2 \quad (3.29)$$

$$b = y_1 b_1 + y_2 b_2 \quad (3.30)$$

Para utilizar estas reglas de mezcla en la Ecuación (3.28), las escribimos en la forma

$$n_T a = \frac{n_1^2 a_1 + 2n_1 n_2 \sqrt{a_1 a_2} + n_2^2 a_2}{n_T} \quad (3.31)$$

$$n_T b = n_1 b_1 + n_2 b_2 \quad (3.32)$$

El volumen molar parcial del componente 1 es

$$\bar{v}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \frac{RT}{P} + b_1 - \frac{1}{RT} \frac{n_T (2n_1 a_1 + 2n_2 \sqrt{a_1 a_2}) - n_T^2 a}{n_T^2} \quad (3.33)$$

Al realizar la diferenciación, es importante recordar que n_2 se mantiene constante y que n_T no puede ser constante.

Reordenando términos y sustituyendo en la Ecuación (3.14) se obtiene el resultado deseado:

$$\varphi_1 = \frac{f_1}{y_1 P} = \exp \left[\left(b_1 - \frac{a_1}{RT} \right) \frac{P}{RT} \right] \exp \left[\frac{(a_1^2 - a_2^2) y_2^2 P}{(RT)^2} \right] \quad (3.34)$$

La Ecuación (3.34) tiene dos factores exponenciales que corrigen la no idealidad. La primera corrección no depende del componente 2, pero la segunda sí, porque contiene a a_2 e y_2 . Se puede escribir de nuevo la Ecuación (3.34) utilizando la condición límite

$$\text{cuando } y_2 \rightarrow 0, \quad f_1 \rightarrow f_{1 \text{ puro}} = P \exp \left[\left(b_1 - \frac{a_1}{RT} \right) \frac{P}{RT} \right] \quad (3.35)$$

Sustituyendo en la Ecuación (3.34) se obtiene

$$f_1 = y_1 f_{1 \text{ puro}} \exp \left[\frac{(a_1^2 - a_2^2) y_2^2 P}{(RT)^2} \right] \quad (3.36)$$

Cuando se escribe de esta forma, puede verse que la exponencial en la Ecuación (3.36) es una corrección a la regla de Lewis de la fugacidad.

La Figura 3.2 muestra los coeficientes de fugacidad para algunos hidrocarburos en mezclas binarias con nitrógeno. En estos cálculos se ha utilizado la Ecuación (3.34) con $y_1 = 0.10$ y $T = 343 \text{ K}$; en todas

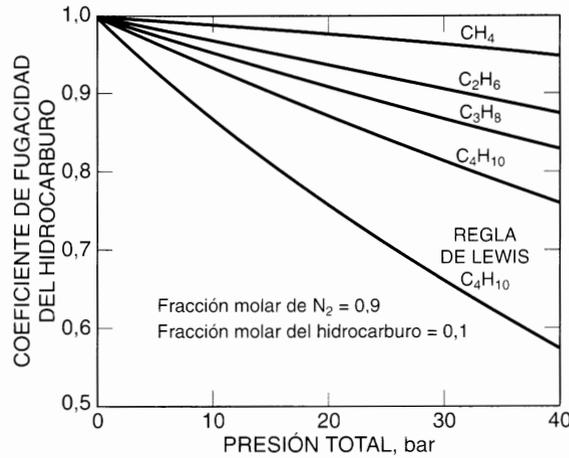


Figura 3.2 Coeficientes de fugacidad de hidrocarburos ligeros en mezclas binarias con nitrógeno, a 343 K. Cálculos basados en una forma simplificada de la ecuación de Van der Waals.

las mezclas, el componente 2 es el nitrógeno. También se muestra el coeficiente de fugacidad del butano según la regla de Lewis de la fugacidad; en este cálculo se ha omitido la segunda exponencial de la Ecuación (3.34). Examinando la Ecuación (3.36) se ve que la regla de Lewis no es adecuada para el butano por dos razones: primera, la fracción molar del butano es pequeña (por esta razón y_2^2 es casi la unidad), y la segunda, la diferencia en las fuerzas intermoleculares del butano y del nitrógeno (expresadas como $|a_1^{1,2} - a_2^{1,2}|$) es grande. Si el gas en exceso fuese el hidrógeno o el helio, en lugar del nitrógeno, las desviaciones de la regla de Lewis para el butano serían todavía mayores.

La regla de Lewis de la fugacidad para el componente i suele proporcionar malos resultados cuando $y_i \ll 1$. Sin embargo, la regla de Lewis de la fugacidad es normalmente buena cuando y_i se acerca a la unidad, y se hace exacta cuando $y_i = 1$.

3.3 Fugacidad de un sólido o líquido puros

La deducción de la Ecuación (3.16) es general y no está limitada a la fase de vapor. Puede usarse para calcular la fugacidad de un líquido puro, o la de un sólido puro. Estas fugacidades son importantes en la termodinámica del equilibrio de fases, porque, muy frecuentemente, se utilizan fases condensadas puras como estados estándar para los coeficientes de actividad.

Para calcular la fugacidad de un sólido o líquido puro, a una temperatura T y presión P dadas, llevamos a cabo la integral de la Ecuación (3.16) en dos etapas: la primera nos da la fugacidad del vapor saturado a T y P^s (presión de saturación), y la segunda, la corrección debida a la compresión de la fase condensada hasta la presión P . A la presión de saturación P^s , la fugacidad del vapor saturado es igual a la fugacidad del líquido (o sólido) saturado porque las fases saturadas están en equilibrio. Utilizando los superíndices s y c para indicar saturación y fase condensada, respectivamente, ahora puede escribirse la Ecuación (3.16) para un componente puro, como

$$RT \ln \frac{f_i^c}{P} = \int_0^{P^s} \left(v_i - \frac{RT}{P} \right) dP + \int_{P^s}^P \left(v_i^c - \frac{RT}{P} \right) dP \tag{3.37}$$

El primer término del segundo miembro nos da la fugacidad del vapor saturado, que es igual a la de la fase condensada saturada. La Ecuación (3.37) se transforma en

$$RT \ln \frac{f_i^c}{P} = RT \ln \frac{f_i^s}{P_i^s} + \int_{P_i^s}^P v_i^c dP - RT \ln \frac{P}{P_i^s} \quad (3.38)$$

que puede ser reordenada:

$$f_i^c = P_i^s \varphi_i^s \exp \left(\int_{P_i^s}^P \frac{v_i^c dP}{RT} \right) \quad (3.39)$$

donde $\varphi_i^s = f_i^s / P_i^s$.

La Ecuación (3.39) proporciona un resultado importante: la fugacidad de un componente puro i , condensado a T y P , es, en primera aproximación, igual a P_i^s , la presión (de vapor) de saturación a T . Se deben aplicar dos correcciones. Primero, el coeficiente de fugacidad φ_i^s corrige las desviaciones del vapor saturado del comportamiento de gas ideal. La segunda es la corrección exponencial (frecuentemente denominada *corrección de Poynting*) que tiene en cuenta que el líquido (o sólido) está a la presión P , diferente de P_i^s . En general, el volumen de un líquido (o sólido) depende tanto de la temperatura como de la presión, pero en condiciones lejos del punto crítico, una fase condensada puede considerarse incompresible y, en este caso, la corrección de Poynting adopta la forma simple

$$\exp \left[\frac{v_i^c (P - P_i^s)}{RT} \right]$$

Las dos correcciones son frecuentemente, aunque no siempre, pequeñas y a veces son despreciables. Si la temperatura T es tal que la presión de saturación P_i^s es baja (por ejemplo, por debajo de 1 bar), entonces φ_i^s es muy próximo a la unidad³.

La Figura 3.3 muestra los coeficientes de fugacidad para cuatro líquidos en condiciones de saturación; estos coeficientes han sido calculados con la Ecuación (3.37) usando datos volumétricos de la fase de vapor. Puesto que los líquidos están en condiciones de saturación, no es necesaria la corrección de Poynting.

Se observa que cuando los resultados para los cuatro líquidos se representan frente a la presión reducida, las curvas son casi superponibles (aunque no completamente); además, se observa que φ_i^s difiere considerablemente de la unidad cuando se acerca a la temperatura crítica. La corrección φ_i^s tiende siempre a hacer disminuir la fugacidad f_i^c , porque para todas las sustancias puras saturadas se cumple $\varphi_i^s < 1$.

La corrección de Poynting es una función exponencial de la presión; su valor es pequeño a presiones bajas, pero puede hacerse grande a presiones altas o a temperaturas bajas. Para ilustrar estas variaciones, la Tabla 3.1 presenta algunos valores numéricos de la corrección de Poynting para un componente incompresible con $v_i^c = 100 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ y $T = 300 \text{ K}$.

La Figura 3.4 muestra la fugacidad del agua líquida en función de la presión, a tres temperaturas; las fugacidades se han calculado a partir de las propiedades termodinámicas publicadas por Keenan *et al.* (1978). La temperatura más baja es mucho menor que la temperatura crítica, 374 °C, mientras que la temperatura más alta está muy poco por debajo de ésta. Las presiones de saturación están también reflejadas en la Figura 3.4. Se observa que, como indica la Ecuación (3.39), la fugacidad del agua líquida

³ Sin embargo, hay algunas excepciones. Las sustancias con una gran tendencia a polimerizarse (por ejemplo, ácido acético o fluoruro de hidrógeno) pueden presentar desviaciones importantes del comportamiento de gas ideal, incluso a presiones próximas o por debajo de 1 bar. Véase la Sección 5.9.

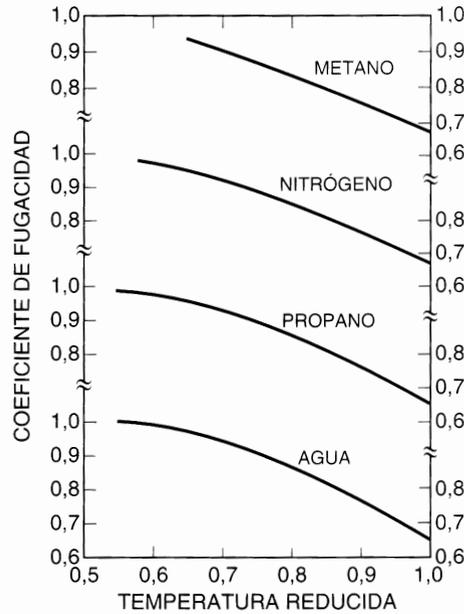


Figura 3.3 Coeficientes de fugacidad a partir de datos volumétricos de la fase de vapor, para cuatro líquidos saturados.

Tabla 3.1 La corrección de Poynting: efecto de la presión sobre la fugacidad de una sustancia pura, condensada e incompresible, cuyo volumen molar es $100 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($T = 300 \text{ K}$).

Sobrepresión relativa a la presión de saturación (bar)	Corrección de Poynting
1	1,00405
10	1,0405
100	1,499
1.000	57,0

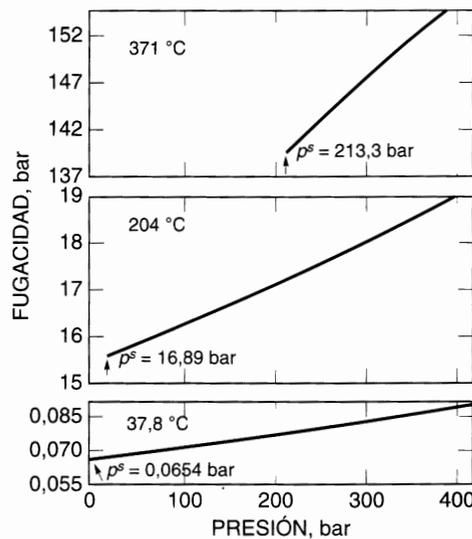


Figura 3.4 Fugacidad del agua líquida a tres temperaturas, desde la presión de saturación hasta 414 bar. La temperatura crítica del agua es 374 °C.

comprimida está más próxima a la presión de saturación que a la presión total. A la temperatura más alta, el agua líquida ya no es incompresible y su compresibilidad no puede despreciarse en la corrección de Poynting.

3.4 Propiedades termodinámicas en función de V y T como variables independientes

En la Sección 3.1 se dieron las expresiones de las propiedades termodinámicas en función de las variables independientes P y T . Puesto que las propiedades volumétricas de los fluidos se expresan frecuentemente (y de modo más simple) mediante ecuaciones de estado explícitas en la presión⁴, es más conveniente calcular las propiedades termodinámicas en función de las variables independientes V y T .

A temperatura y composición constantes, utilizaremos una de las relaciones de Maxwell para expresar el efecto del volumen sobre la energía y la entropía:

$$dU = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_i} - P \right] dV \quad (3.40)$$

$$dS = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_i} dV \quad (3.41)$$

Estas dos ecuaciones constituyen la base de la deducción de las ecuaciones buscadas. De nuevo, no se incluye la deducción, pero remitiremos al lector a las publicaciones de Beattie.

Primero se encuentran las expresiones para la energía y la entropía. Las otras propiedades se calculan a partir de sus definiciones:

$$H = U + PV \quad (3.42)$$

$$A = U - TS \quad (3.43)$$

$$G = U + PV - TS \quad (3.44)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \quad (3.45)$$

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = \mu_i - \mu_i^0 \quad (3.46)$$

Los resultados se dan en las Ecuaciones (3.47) a (3.53). Como en la Sección 3.1, se entiende que todas las integraciones se realizan a temperatura y composición constantes. Los símbolos son los mismos que los definidos a continuación de la Ecuación (3.7), con una adición:

$$u_i^0 = h_i^0 - RT = \text{energía molar de } i \text{ puro, como gas ideal, a la temperatura } T.$$

⁴ Si la ecuación de estado se va a aplicar a ambas fases, líquido y vapor, es necesario que sea explícita en la presión. Por ejemplo, el agua a 100°C y 1 atm tiene *dos* fases en equilibrio con volúmenes muy diferentes: el vapor saturado y el agua líquida. A una P y T dadas, una ecuación de estado explícita en el volumen sólo nos da un valor de V . Pero una ecuación de estado explícita en la presión, a una P y T dadas, puede darnos dos o más valores de V .

En las Ecuaciones (3.49) a (3.52), las unidades de V/n_iRT son bar^{-1} . Como la variable independiente en las Ecuaciones (3.47) a (3.49) es el volumen, para aplicar estas ecuaciones a una fase condensada, no hay que añadir términos adicionales debidos al cambio de fase (por ejemplo, la entalpía de vaporización).

$$U = \int_V^V \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_i} \right] dV + \sum_i n_i u_i^0 \quad (3.47)$$

$$H = \int_V^V \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_i} \right] dV + PV + \sum_i n_i u_i^0 \quad (3.48)$$

$$S = \int_V^V \left[\frac{n_T R}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_i} \right] dV + R \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + \sum_i n_i s_i^0 \quad (3.49)$$

$$A = \int_V^V \left(P - \frac{n_T RT}{V} \right) dV - RT \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + \sum_i n_i (u_i^0 - Ts_i^0) \quad (3.50)$$

$$G = \int_V^V \left(P - \frac{n_T RT}{V} \right) dV - RT \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + PV + \sum_i n_i (u_i^0 - Ts_i^0) \quad (3.51)$$

$$\mu_i = \int_V^V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln \frac{V}{n_i RT} + RT + u_i^0 - Ts_i^0 \quad (3.52)$$

y finalmente,

$$RT \ln \varphi_i = RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_V^V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z \quad (3.53)$$

donde $z = Pv/RT$ es el factor de compresibilidad de la mezcla.

La Ecuación (3.53) nos da la fugacidad del componente i en función de las variables independientes V y T ; y es similar a la Ecuación (3.14) que da la fugacidad en función de las variables independientes P y T . Sin embargo, además de la diferencia de elección de las variables independientes, hay otra diferencia menos obvia: mientras en la Ecuación (3.14) el término clave es el volumen molar parcial de i , \bar{v}_i , en la Ecuación (3.53) el término clave es $(\partial P / \partial n_i)_{T, V, n_j}$, que *no* es una magnitud molar parcial⁵.

La Ecuación (3.53), para un componente puro, se transforma en

$$RT \ln \left(\frac{f}{P} \right)_{i \text{ puro}} = \int_V^V \left(\frac{P}{n_i} - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln z + RT(z - 1) \quad (3.54)$$

La Ecuación (3.54) no es especialmente útil: para un componente puro, la Ecuación (3.17) es mucho más conveniente. Sin embargo, para mezclas, la Ecuación (3.53) es más útil que la Ecuación (3.14).

⁵ La definición de una magnitud molar parcial es aplicable sólo a propiedades *extensivas*, diferenciadas a temperatura y presión constantes. El volumen total de una mezcla está relacionado con los volúmenes molares parciales por medio de la suma: $V = \sum_i n_i (\partial V / \partial n_i)_{T, P, n_j}$. La ecuación análoga para la presión total no es válida: $P \neq \sum_i n_i (\partial P / \partial n_i)_{T, V, n_j}$. La derivada $(\partial P / \partial n_i)_{T, V, n_j}$ no debe ser interpretada como una presión parcial: no tiene ningún significado análogo al del volumen molar parcial.

Las Ecuaciones (3.47) a (3.53) nos permiten calcular todas las propiedades termodinámicas relativas a las propiedades de un gas ideal a 1 bar y a la misma temperatura y composición, siempre que se disponga de la información volumétrica en la forma

$$P = F(T, V, n_1, n_2, \dots) \quad (3.55)$$

La mayor parte de las ecuaciones de estado son explícitas en la presión [Ecuación (3.55)], y unas pocas son explícitas en el volumen [Ecuación (3.15)]. Además, para los problemas de equilibrio de fases, la Ecuación (3.53) es más útil que la Ecuación (3.14).

Para usar la Ecuación (3.53) en el cálculo de la fugacidad de un componente de una mezcla, es preferible disponer de los datos volumétricos en la forma de una ecuación de estado, a la temperatura que se considere, y como una función de la composición y densidad: a partir de la densidad cero hasta la densidad que interese, correspondiente al límite inferior de V en la integral. La densidad molar de la mezcla, n_T/V , correspondiente al límite inferior de integración, se suele obtener a partir de la propia ecuación de estado; porque las condiciones especificadas suelen ser la temperatura, presión y composición, y la densidad normalmente no se especifica. Este cálculo es tedioso, porque frecuentemente es por tanteo o aproximaciones sucesivas. Sin embargo, sea cual sea el número de componentes de la mezcla, el cálculo sólo hay que hacerlo una vez, para una determinada composición, temperatura y presión; porque la magnitud V en la Ecuación (3.53) es el volumen de toda la mezcla, y puede utilizarse para calcular las fugacidades de todos los componentes. Solamente si cambia la composición, la temperatura o la presión, habrá que repetir el cálculo por tanteo del volumen. Probablemente, debido a este cálculo por tanteo, ha habido muchos autores de libros clásicos de termodinámica que no han prestado suficiente atención a la Ecuación (3.53). Aunque los cálculos por tanteo eran muy desaconsejables hasta aproximadamente 1960, en la era de los computadores no suponen ninguna dificultad.

En algunas aplicaciones, como las que requieren derivadas de propiedades (por ejemplo, las derivadas de los coeficientes de fugacidad con respecto a la composición), se pueden lograr simplificaciones computacionales considerables en el cálculo de propiedades termodinámicas (Topliss *et al.*, 1988; Mollerup y Michelsen, 1992), utilizando relaciones de las propiedades deseadas en función de (ρ, T, x_i) en lugar de (V, T, n_i) , como en las ecuaciones anteriores. Ahora ρ es la densidad molar correspondiente a la presión P , la temperatura T y la composición de la fase de interés, y $x_i = n_i/n_T$ es la fracción molar del componente i .

Para una ecuación de estado dada, la expresión del factor de compresibilidad es

$$z = \frac{P(\rho, T, x_i)}{\rho RT} \quad (3.56)$$

La energía Helmholtz molar residual reducida, $\tilde{A} \equiv A^r/n_T RT$, viene dada por

$$\tilde{A} = \int_0^{\rho} \frac{z(\rho, T, x_i) - 1}{\rho} d\rho \quad (3.57)$$

El adjetivo «residual» significa que la magnitud se define con relación a una mezcla de gases ideales, a la misma densidad, temperatura y composición de la mezcla que interesa.

La expresión del coeficiente de fugacidad del componente i se transforma en

$$\ln \varphi_i = \left[\frac{\partial (n_T \tilde{A})}{\partial n_i} \right]_{\rho, T, n_j \neq i} + (z - 1) - \ln z \quad (3.58)$$

Para una mezcla con m componentes, la derivada de \tilde{A} , con respecto a la cantidad de sustancia del componente i es

$$\left[\frac{\partial(n_T \tilde{A})}{\partial n_i} \right]_{\rho, T, n_j \neq i} = \tilde{A} + \left(\frac{D\tilde{A}}{Dx_i} \right)_{\rho, T, x_j} - \sum_{j=1}^m x_j \left(\frac{D\tilde{A}}{Dx_j} \right)_{\rho, T, x_i} \quad (3.59)$$

donde el operador diferencial $(D/Dx_i)_{x_j}$ indica la diferenciación con respecto a x_i , manteniendo constantes todas las demás x_j .

Análogamente, podemos deducir las ecuaciones de las derivadas parciales del $\ln \phi_i$ con respecto a la presión (a temperatura y composición constantes), con respecto a la temperatura (a presión y composición constantes) y con respecto a la composición (a temperatura y presión constantes). Así, estas ecuaciones relacionan las propiedades termodinámicas deseadas con \tilde{A} y las derivadas de \tilde{A} con respecto a sus variables independientes.

La principal ventaja de las Ecuaciones (3.58) y (3.59) es que las fugacidades se obtienen a partir de \tilde{A} por diferenciación [Ecuación (3.58)] mejor que por integración de los términos obtenidos a partir de la ecuación de estado [Ecuación (3.53)]. Es más fácil diferenciar que integrar, y además, no todas las expresiones son analíticamente integrables. Para usar las Ecuaciones (3.58) y (3.59) es necesario disponer de un modelo para \tilde{A} , en función de la temperatura, densidad y composición.

Topliss (1988) y Dimitrelis (1986) han desarrollado métodos computacionales para el equilibrio de fases, basados en este formalismo.

3.5 Fugacidad de un componente en una mezcla descrita por la ecuación de Van der Waals

Para mostrar la aplicabilidad de la Ecuación (3.53), consideraremos una mezcla cuyas propiedades volumétricas estén descritas por la ecuación de Van der Waals:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (3.60)$$

En la Ecuación (3.60), v es el volumen molar de la mezcla, y a y b son constantes que dependen de la composición.

Para utilizar la Ecuación (3.60) en la Ecuación (3.53), primero hay que transformarla, sustituyendo el volumen molar por $v = V/n_T$, donde n_T es la cantidad total de sustancia. La Ecuación (3.60) se transforma en

$$P = \frac{n_T RT}{V - n_T b} - \frac{n_T^2 a}{V^2} \quad (3.61)$$

Deseamos calcular la fugacidad del componente i en la mezcla, a una temperatura, presión y composición dadas. Diferenciando la Ecuación (3.61) con respecto a n_i , se obtiene

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \frac{RT}{V - n_T b} + \frac{n_T RT \left(\frac{\partial(n_T b)}{\partial n_i} \right)}{(V - n_T b)^2} - \frac{1}{V^2} \frac{\partial(n_T^2 a)}{\partial n_i} \quad (3.62)$$

Sustituyendo en la Ecuación (3.53) e integrando, se obtiene

$$RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = RT \ln \left[\frac{V - n_T b}{V} \right]_V^\infty - n_T RT \left[\left(\frac{\hat{c}(n_T b)}{\hat{c}n_i} \right) \frac{1}{(V - n_T b)} \right]_V^\infty + \left[\left(\frac{\hat{c}(n_T^2 a)}{\hat{c}n_i} \right) \frac{1}{V} \right]_V^\infty - RT \ln z \quad (3.63)$$

En el límite superior de integración, cuando $V \rightarrow \infty$,

$$\ln \frac{V - n_T b}{V} \rightarrow 0 \quad \frac{1}{V - n_T b} \rightarrow 0 \quad \frac{1}{V} \rightarrow 0 \quad (3.64)$$

∴ la Ecuación (3.63) se transforma en

$$RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = RT \ln \frac{V}{V - n_T b} + n_T RT \left[\frac{\hat{c}(n_T b)}{\hat{c}n_i} \right] \frac{1}{(V - n_T b)} - \left[\frac{\hat{c}(n_T^2 a)}{\hat{c}n_i} \right] \frac{1}{V} - RT \ln z \quad (3.65)$$

La Ecuación (3.65) nos da el resultado buscado, deducido a partir de relaciones termodinámicas rigurosas. Para continuar el cálculo, es necesario hacer suposiciones respecto a la dependencia de las constantes a y b con la composición. Estas suposiciones no pueden basarse en argumentos termodinámicos, sino que deben obtenerse a partir de consideraciones moleculares. Supóngase que tenemos m componentes en la mezcla; si interpretamos que b es un término proporcional al tamaño molecular, y si suponemos que las moléculas son esféricas, podemos promediar los diámetros moleculares, obteniendo

$$b^{1/3} = \sum_{i=1}^m y_i b_i^{1/3} \quad (3.66)$$

Por otra parte, si escogemos promediar los volúmenes moleculares directamente, las expresión es mucho más simple:

$$b = \sum_{i=1}^m y_i b_i \quad (3.67)$$

Ni la Ecuación (3.66) ni la (3.67) son la regla de mezcla «correcta»; ambas están basadas en suposiciones arbitrarias, y por ello se pueden proponer reglas de mezcla alternativas basadas en otras hipótesis. La Ecuación (3.67) se utiliza con mucha frecuencia debido a su sencillez matemática.

Para mezclas formadas por moléculas de tamaño no muy diferente, la regla de mezcla utilizada para b , a densidades moderadas, no afecta significativamente a los resultados. Sin embargo, la fugacidad de un componente en una mezcla es sensible a la regla de mezcla utilizada para la constante a . Si interpretamos que a es un término que refleja la fuerza de atracción entre dos moléculas, podremos expresar la constante a de la mezcla promediando todos los pares moleculares. Así

$$a = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j a_{ij} \quad (3.68)$$

donde a_{ij} es una medida de la fuerza de atracción entre una molécula i y una molécula j . Si i y j son moléculas de la misma especie química, a_{ij} es la constante a de Van der Waals de esa sustancia. Si i y j

son químicamente diferentes, y no se dispone de datos experimentales de la mezcla i - j , es necesario expresar a_{ij} en función de a_i y a_j . Esta relación constituye uno de los problemas clave de la termodinámica del equilibrio de fases. ¿Cómo pueden predecirse las fuerzas intermoleculares de una mezcla de dos fluidos, a partir de información sobre las fuerzas intermoleculares de cada uno de los dos fluidos puros? No hay una respuesta general a esta pregunta. En el Capítulo 4 se incluye una introducción al estudio de las fuerzas intermoleculares, y se demuestra que solamente en condiciones muy concretas se pueden relacionar, de forma sencilla, las fuerzas entre la molécula i y la molécula j , con las fuerzas entre dos moléculas i y dos moléculas j . Desafortunadamente, nuestros conocimientos de física molecular no son suficientes para proporcionar métodos fiables de predicción de las propiedades de las mezclas, a partir, únicamente, del conocimiento de las propiedades de los componentes puros.

Berthelot sugirió hace muchos años, basándose en consideraciones empíricas solamente, que cuando $i \neq j$,

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} \quad (3.69)$$

Esta relación, denominada *regla de la media geométrica*, fue muy usada por Van der Waals y sus seguidores en sus trabajos con mezclas. Desde los tiempos de Van der Waals, la media geométrica ha sido utilizada para otras magnitudes además de la constante a de Van der Waals; es frecuente utilizarla para los parámetros que son una medida de la atracción intermolecular. Mucho después de Van der Waals y Berthelot, London demostró (véase la Sección 4.4) que, en ciertas condiciones, la regla de la media geométrica tiene cierta justificación teórica.

Si utilizamos las reglas de mezcla dadas por las Ecuaciones (3.67), (3.68) y (3.69) en la Ecuación (3.65), la fugacidad del componente i viene dada por

$$\ln \frac{f_i}{y_i P} = \ln \frac{v}{v-b} + \frac{b_i}{v-b} - \frac{2 \sqrt{a_i} \sum_{j=1}^m y_j \sqrt{a_j}}{vRT} - \ln z \quad (3.70)$$

donde v es el volumen molar y z el factor de compresibilidad de la mezcla.

La Ecuación (3.70) indica que, para calcular la fugacidad de un componente en una mezcla, a temperatura, presión y composición dadas, debemos calcular primero las constantes a y b de la mezcla, por medio de algunas reglas de mezcla; por ejemplo, las dadas por las Ecuaciones (3.67), (3.68) y (3.69). Con estas constantes y la ecuación de estado, Ecuación (3.60), debemos encontrar el volumen molar de la mezcla, v , utilizando el método de Cardan, o por tanteo; esta etapa es la única parte tediosa del cálculo. Una vez conocido el volumen molar, el factor de compresibilidad, z , se obtiene fácilmente y la fugacidad se calcula por medio de la Ecuación (3.70).

Como ejemplo numérico, considérese la fugacidad del hidrógeno en una mezcla ternaria, a 50 °C y 303 bar, que contiene 20 por ciento, en moles, de hidrógeno, 50 por ciento, en moles, de metano, y 30 por ciento, en moles, de etano. Por medio de la Ecuación (3.70), se obtiene que la fugacidad del hidrógeno es 114.5 bar⁶. Con la ley de los gases ideales, la fugacidad es 60.8 bar, y con la regla de Lewis resulta ser 72.3 bar. Los tres resultados son significativamente distintos. No hay datos experimentales disponibles para esta mezcla, a 50 °C, pero en este caso concreto, es probable que 114.5 bar esté mucho más próximo

⁶ Las constantes a y b de cada componente se obtienen a partir de las propiedades críticas. El volumen molar de la mezcla, calculado con la ecuación de Van der Waals, es 62.43 cm³ mol⁻¹.

el valor correcto que los resultados de cualquiera de los otros dos cálculos más simples. Pero esta conclusión no puede generalizarse. La ecuación de Van der Waals nos da solamente una descripción aproximada de las propiedades de la fase gaseosa, y a veces, debido a la cancelación de errores, los cálculos basados en suposiciones más sencillas pueden dar mejores resultados.

Durante la deducción de la Ecuación (3.70), se ha visto cómo la Ecuación (3.53), expresión rigurosa, puede usarse para calcular la fugacidad de un componente de una mezcla, una vez conocida la ecuación de estado para la mezcla. En este caso particular, hemos utilizado la ecuación de Van der Waals, que es relativamente simple, pero puede aplicarse el mismo procedimiento con cualquier ecuación de estado explícita en la presión, por muy compleja que sea.

Se suele decir que cuanto más complicada sea una ecuación de estado, y más constantes contenga, mejor será la representación de las propiedades volumétricas. Esta afirmación es correcta para un componente puro, si se dispone de un amplio juego de datos para determinar las constantes de la ecuación de estado con fiabilidad, y si la ecuación se utiliza solamente dentro del intervalo de temperaturas y presiones usado para determinar las constantes. Sin embargo, para predecir las propiedades de las mezclas a partir solamente de datos de sus componentes puros, cuantas más constantes tenga la ecuación de estado más reglas de mezcla harán falta, y como estas reglas están sujetas a mucha incertidumbre, sucede muy a menudo que una ecuación de estado simple, con solamente dos o tres constantes, es mejor para predecir las propiedades de la mezcla que una ecuación de estado complicada, con un gran número de constantes (Ackerman y Redlich, 1963; Shah y Thodos, 1965).

En el Capítulo 5 se discute la utilización de ecuaciones de estado para calcular fugacidades en mezclas gaseosas, y en el Capítulo 12 se ve el cálculo de fugacidades en mezclas en fase líquida y en fase gaseosa.

3.6 Equilibrio de fases a partir de datos volumétricos

En el Capítulo 1 se decía que el propósito de la termodinámica del equilibrio de fases es predecir las condiciones (temperatura, presión y composición) que prevalecen cuando dos o más fases están en equilibrio.

En el Capítulo 2 se estudiaron las ecuaciones termodinámicas que determinan el estado de equilibrio entre las fases α y β . Estas ecuaciones son⁷:

$$\text{Igualdad de temperaturas: } T^\alpha = T^\beta$$

$$\text{Igualdad de presiones: } P^\alpha = P^\beta$$

Para cada componente i ,

$$\text{igualdad de fugacidades: } f_i^\alpha = f_i^\beta$$

Para encontrar las condiciones que satisfacen estas ecuaciones, es necesario disponer de un método para evaluar la fugacidad de cada componente en la fase α y en la fase β . Ese método lo proporcionan la Ecuación (3.14) o la (3.53); ambas son válidas para cualquier componente, en cualquier fase. Por tanto, en principio, la solución completa del equilibrio de fases la proporcionan cualquiera de estas dos ecuaciones junto con una ecuación de estado y las ecuaciones del equilibrio de fases.

Para ilustrar estas ideas, consideremos el equilibrio líquido-vapor⁸ en un sistema con m componentes; supongamos que conocemos la presión P y las fracciones molares x_1, x_2, \dots, x_m , en la fase líquida. Se desea encontrar la temperatura T y las fracciones molares y_1, y_2, \dots, y_m , en la fase vapor. Supongamos que

⁷ Obsérvense las restricciones indicadas en la nota al pie de página, al comienzo de la Sección 2.3.

⁸ Puesto que las ecuaciones que relacionan el potencial químico (o la fugacidad) con las propiedades volumétricas incluyen integrales desde el cero de densidad, la evaluación de dichas integrales requiere la continuidad de la función densidad desde la densidad cero hasta la densidad de interés. Aunque es posible ir, de forma continua, del vapor al líquido, no es posible ir, de forma continua, desde un fluido a un sólido cristalino. Por consiguiente, esta discusión no es aplicable al equilibrio fluido-sólido.

se dispone de una ecuación de estado explícita en la presión, aplicable a todos los componentes y a sus mezclas en todo el intervalo de densidad, desde la densidad cero hasta la densidad de la fase líquida.

Podremos calcular la fugacidad de cada componente, en cada fase, por medio de la Ecuación (3.53). El número de incógnitas es:

y_1, y_2, \dots, y_{m-1}	$(m - 1)$ fracciones molares ⁹ .
T	Temperatura.
v^V, v^L	Volúmenes molares de las fases líquida y vapor en equilibrio.
Total: $(m + 2)$ incógnitas.	

El número de ecuaciones independientes es:

$f_i^V = f_i^L$	m ecuaciones, donde f_i^V y f_i^L para cada componente i se calculan con la Ecuación (3.53).
$P = F(v^V, y_1, \dots, T)$	Ecuación de estado, que se aplica una vez a la fase de vapor y otra vez a
$P = F(v^L, x_1, \dots, T)$	la fase líquida.
Total: $(m + 2)$ ecuaciones independientes.	

Puesto que el número de incógnitas es igual al número de ecuaciones independientes, la resolución simultánea¹⁰ de todas las ecuaciones permite conocer el valor de las incógnitas. Sin embargo, es evidente que el esfuerzo computacional necesario para esta resolución es grande, especialmente si la ecuación de estado es complicada, o si el número de componentes es alto.

El cálculo del equilibrio líquido-vapor, con estas directrices, fue estudiado, años atrás, por Van der Waals, que utilizó la ecuación que lleva su nombre. En el período 1940-1952, Benedict *et al.* (1940, 1942, 1951) realizaron muchos cálculos para mezclas de hidrocarburos, utilizando una ecuación de estado con ocho constantes. Desde estos primeros trabajos, muchos otros autores han hecho cálculos similares usando diversas ecuaciones de estado, como veremos en el Capítulo 12.

El cálculo del equilibrio de fases a partir, solamente, de datos volumétricos requiere un gran trabajo de cálculo, pero, gracias a los modernos computadores, este trabajo no representa una dificultad significativa. La mayor desventaja de este tipo de cálculos no es computacional; la dificultad fundamental es que no se dispone de una ecuación de estado satisfactoria, que sea aplicable a las mezclas en el intervalo de densidades desde el cero de densidad hasta las densidades de los líquidos. Debido a esta importante deficiencia, los cálculos del equilibrio de fases a partir sólo de datos volumétricos son, frecuentemente, de resultado dudoso. Para determinar los datos volumétricos requeridos, con la necesaria precisión, se requiere una gran cantidad de trabajo experimental; en lugar de hacer todas esas medidas volumétricas, suele ser más rentable medir el equilibrio de fases directamente. Para las mezclas con componentes químicamente similares (por ejemplo, mezclas de hidrocarburos parafínicos y olefínicos), el cálculo del equilibrio líquido-vapor con una ecuación de estado es una posibilidad razonable, porque se pueden hacer muchas simplificaciones con respecto al efecto de la composición sobre el comportamiento volumétrico. Pero incluso en este caso, relativamente simple, existe mucha ambigüedad cuando se intenta predecir las propiedades de las mezclas con las constantes de la ecuación de estado, calculadas a partir de los componentes puros. Benedict *et al.* utilizaron ocho constantes empíricas para describir el comportamiento volu-

⁹ Puesto que $\sum_i y_i = 1$, la fracción molar del componente m queda fijada cuando se determinan las otras $(m - 1)$ fracciones molares.

¹⁰ Hemos considerado el caso en que P y x son conocidas y T e y desconocidas, pero se aplica el mismo razonamiento para las demás combinaciones de magnitudes conocidas y desconocidas; el número de variables intensivas que deben especificarse viene dado por la regla de las fases.

métrico de cada hidrocarburo puro; se necesita una gran cantidad de datos experimentales para determinar unívocamente ocho constantes. Incluso con la profusión de datos que Benedict tuvo a su disposición, sus constantes no están exentas de cierta ambigüedad. La raíz del problema surge cuando hay que decidir las reglas de mezcla, es decir, cómo se combinan esas constantes de los hidrocarburos puros, para obtener las de la mezcla. Los cálculos de equilibrio de fases suelen depender de las reglas de mezcla utilizadas, especialmente de los parámetros binarios que aparecen en esas reglas.

Resumiendo, el método de la ecuación de estado para establecer la determinación completa del equilibrio de fases tiene limitaciones porque normalmente no tenemos un conocimiento suficientemente exacto de las propiedades volumétricas de las mezclas a altas densidades. El cálculo de fugacidades con la Ecuación (3.53) es práctico para mezclas en estado de vapor, pero puede no serlo para mezclas condensadas, salvo casos excepcionales. Incluso en mezclas en estado de vapor, los cálculos no suelen ser suficientemente exactos debido a nuestro conocimiento incompleto de las propiedades volumétricas. La exactitud de la fugacidad calculada con la Ecuación (3.53) depende directamente de la validez de la ecuación de estado, y para determinar las constantes de una buena ecuación de estado, hay que tener o bien una gran cantidad de datos experimentales fiables, o bien una base teórica bien fundada para predecir las propiedades volumétricas. Para muchas mezclas disponemos de pocos datos o tenemos escasos conocimientos teóricos. Existen datos volumétricos fiables para muchas sustancias comunes, pero éstas constituyen sólo una pequeña parte de las sustancias químicas enumeradas en un manual de química. Los datos volumétricos fiables son escasos para las mezclas binarias y muy raros para mezclas de más de dos componentes. Considerando el ingente número de mezclas ternarias (o de orden superior) posibles, está claro que nunca habrá suficientes datos experimentales para proporcionar una descripción empírica adecuada de las propiedades volumétricas de fluidos mezclados. Una aproximación estrictamente empírica al problema del equilibrio de fases está, por consiguiente, sujeta a importantes limitaciones. Sólo se puede avanzar mediante generalizaciones basadas en unos pocos, pero fiables, resultados experimentales, utilizando, en la medida de lo posible, técnicas basadas en nuestro conocimiento teórico del comportamiento molecular. Desde la primera edición de este libro (1969) se han hecho importantes progresos: ahora hay prometedoras ecuaciones de estado, basadas en deducciones de mecánica estadística, por ejemplo, para fluidos polares y con enlaces de hidrógeno, para electrolitos y partículas coloidales en agua, y para sistemas poliméricos. Muchas de estas ecuaciones de estado avanzadas caen fuera del alcance de este libro.

Los progresos importantes en la termodinámica del equilibrio de fases se pueden conseguir solamente utilizando de forma creciente conceptos de la física molecular. Por ello, antes de continuar nuestro estudio de las fugacidades en el Capítulo 5, volveremos nuestra atención, en el Capítulo 4, a un breve estudio de las fuerzas intermoleculares.

Referencias

- Ackerman, F. J. y O. Redlich, 1963, *J. Chem. Phys.*, 38: 2740.
- Beattie, J. A. y W. H. Stockmayer, 1942, en *Treatise on Physical Chemistry* (H. S. Taylor y S. Glasstone, eds.), Cap. 2, Princeton: Van Nostrand.
- Beattie, J. A., 1949, *Chem. Rev.*, 44: 141.
- Beattie, J. A., 1955, en *Thermodynamics and Physics of Matter* (F. D. Rossini, ed.), Cap. 3, Part C. Princeton: Princeton University Press.
- Benedict, M., G. B. Webb y L. C. Rubin, 1940, *J. Chem. Phys.*, 8: 334.
- Benedict, M., G. B. Webb y L. C. Rubin, 1942, *J. Chem. Phys.*, 10: 747.
- Benedict, M., G. B. Webb y L. C. Rubin, 1951, *Chem. Eng. Prog.*, 47: 419.
- Dimitrelis, D. y J. M. Prausnitz, 1986, *Fluid Phase Equilibria*, 31: 1.
- Evans, R. B. y G. M. Watson, 1956, *Chem. Eng. Data Series*, 1: 67.

- Keenan, J. H., F. G. Keyes, P. G. Hill y J. G. Moore, 1978, *Steam Tables: Thermodynamic Properties of Water Including Vapor, Liquid and Solid Phases*, New York: Wiley-Interscience.
- Mollerup, J. M. y M. L. Michelsen, 1992, *Fluid Phase Equilibria*, 74: 1.
- Shah, K. K. y G. Thodos, 1965, *Ind. Eng. Chem.*, 57: 30.
- Topliss, R. J., D. Dimitrelis y J. M. Prausnitz, 1988. *Comput. Chem. Eng.*, 12: 483.

Problemas

1. Consideremos una mezcla de m gases y supongamos que la regla de la fugacidad de Lewis es válida para esta mezcla. Demuéstrese que la fugacidad de la mezcla f_{mez} viene dada por

$$f_{mez} = \prod_{i=1}^m f_{i,puro}^{y_i}$$

donde y_i es la fracción molar del componente i y $f_{i,puro}$ es la fugacidad del componente i puro, a la temperatura y presión total de la mezcla.

2. Una mezcla gaseosa binaria contiene 25 por ciento, en moles, de A y 75 por ciento, en moles, de B. A una presión total de 50 bar y 100°C, los coeficientes de fugacidad de A y B en la mezcla son, respectivamente, 0.65 y 0.90. ¿Cuál es la fugacidad de la mezcla gaseosa?
3. A 25°C y 1 bar de presión parcial, la solubilidad del etano en agua es muy pequeña. La fracción molar de equilibrio es $x_{C,H_2} = 0.33 \times 10^{-4}$. ¿Cuál es la solubilidad del etano a 25°C, cuando la presión parcial es 35 bar? El factor de compresibilidad del etano, a 25°C, viene dado por la ecuación empírica

$$z = 1 - 7.63 \times 10^{-3} P - 7.22 \times 10^{-5} P^2$$

donde P está en bar. La presión de saturación del etano, a 25°C, es 42.07 bar, y la del agua es 0.0316 bar.

4. Considérese una mezcla binaria de los componentes 1 y 2. La variación de energía Helmholtz molar, Δa , viene dada por

$$\frac{\Delta a}{RT} = \ln \frac{v}{v-b} - y_1 \ln \frac{v}{y_1 RT} - y_2 \ln \frac{v}{y_2 RT}$$

donde v es el volumen molar de la mezcla; b es una constante para la mezcla, que depende sólo de la composición; y Δa es la variación de energía Helmholtz molar del proceso isoterma, desde el estado estándar (gases ideales puros, no mezclados, a 1 bar) hasta el estado de volumen molar v . La dependencia de b con la composición viene dada por $b = y_1 b_1 + y_2 b_2$. Obténgase una expresión para la fugacidad del componente 1 en la mezcla.

5. Dedúzcase la Ecuación (3.54). [Sugerencia: comiencese con la Ecuación (3.51) o con la Ecuación (3.53).]
6. Los pozos de petróleo subterráneos suelen estar en contacto con agua subterránea. Durante la operación de perforación de un pozo, se pide calcular la solubilidad del agua en el petróleo pesado, en las condiciones del subsuelo. Se estima que estas condiciones son 140°C y 410 bar. Los experimentos a 140°C y 1 bar indican que la solubilidad del vapor de agua en el petróleo es $x_1 = 35 \times 10^{-4}$ (x_1 es la fracción molar del vapor). Utilícese la ley de Henry en la forma $f_1 = H(T)x_1$, donde $H(T)$ es una constante que depende sólo de la temperatura, y f_1 es la fugacidad del H₂O. Supóngase que la presión de vapor del petróleo es despreciable a 140°C. Los datos para el H₂O se encuentran en las tablas del vapor de agua.

7. Una mezcla gaseosa contiene 50 por ciento, en moles, de A y 50 por ciento, en moles, de B. Para separar la mezcla, se propone enfriarla suficiente hasta condensarla; la mezcla líquida condensada es, entonces, enviada a una columna de destilación que opera a 1 bar. Primero se hace un enfriamiento hasta 200 K (sin condensación) por efecto Joule-Thomson. Si la temperatura en la parte anterior de la válvula de expansión es 300 K, ¿qué presión se requiere en este lado de la válvula? Las propiedades volumétricas de esta mezcla gaseosa vienen dadas por

$$v = \frac{RT}{P} + 50 - \frac{10^5}{T}$$

donde v es el volumen molar de la mezcla en $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$. Los calores específicos de gas ideal son:

	c_p^0 ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
A	29,3
B	37,7

8. Datos experimentales obtenidos en el intervalo desde 0 a 50 bar, indican que la fugacidad de un gas puro viene dada por la relación empírica

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) = -cP - dP^2$$

donde P es la presión (bar) y c y d son constantes que dependen sólo de la temperatura. En el intervalo de 60 a 100 °C los datos indican que

$$c = -0,067 + \frac{30,7}{T}$$

$$d = 0,0012 - \frac{0,416}{T}$$

donde T está en kelvin. A 80 °C y 30 bar, ¿cuál es la entalpía molar del gas, relativa a la del gas ideal a la misma temperatura?

9. En un determinado proceso criogénico se utiliza una mezcla equimolar de argón (1) y etano (2), a 110 K. Para diseñar un proceso de separación se necesita tener una primera estimación de la entalpía de mezcla de esta mezcla líquida. Llevar a cabo esta estimación usando la ecuación de estado de Van der Waals con las reglas de mezcla habituales, $b_{\text{mez}} = \sum_i x_i b_i$ y $a_{\text{mez}} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$ con $a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij})$. Supóngase que $r_{\text{mez}} = \sum_i x_i r_i$, y, puesto que la presión es baja, que $\Delta_{\text{mix}} U = \Delta_{\text{mix}} H$, donde U es la energía interna y H es la entalpía. Los datos son:

	r a 110 K ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	a ($\text{bar cm}^6 \text{mol}^{-2}$)	b ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
Argón	32,2	$1,04 \times 10^6$	25,0
Etano	48,5	$4,17 \times 10^6$	49,3 ¹¹

Los datos del segundo coeficiente del virial para esta mezcla indican que k_{ij} ($i \neq j$) = 0,1.

¹¹ Esta b se obtiene a partir del volumen crítico. Es evidente que la ecuación de Van der Waals no es adecuada, porque, como se muestra aquí, $b > r$ a 110 K. Afortunadamente, este resultado poco realista no afecta a la resolución del Problema 9.

Fuerzas intermoleculares, estados correspondientes y sistemas osmóticos

Las propiedades termodinámicas de una sustancia pura dependen de las fuerzas intermoleculares que actúan entre las moléculas de esa sustancia. Análogamente, las propiedades termodinámicas de una mezcla dependen de las fuerzas intermoleculares que actúan entre las moléculas de la mezcla. Sin embargo, el caso de la mezcla es necesariamente más complicado porque debemos considerar no sólo las interacciones entre moléculas que corresponden al mismo componente, sino, además, las interacciones entre moléculas distintas. Por tanto, para interpretar y correlacionar las propiedades de las disoluciones es necesario tener algunos conocimientos sobre la naturaleza de las fuerzas intermoleculares. El objetivo de este capítulo es proporcionar una breve introducción sobre la naturaleza y la variedad de las fuerzas intermoleculares.

Desde un principio debemos tener en cuenta que nuestro conocimiento de las fuerzas intermoleculares dista mucho de ser completo y que se han obtenido resultados cuantitativos sólo para modelos simples e idealizados de la materia real. Además debe señalarse que las relaciones analíticas entre las fuerzas intermoleculares y las propiedades macroscópicas (es decir, las relaciones de la mecánica estadística) se limitan en estos momentos a casos relativamente sencillos e idealizados¹. Por consiguiente, resulta que, en la mayor parte de los casos, podemos utilizar nuestros conocimientos de las fuerzas intermoleculares sólo de forma aproximada para interpretar y generalizar datos de equilibrio de fases. La física molecular utiliza siempre modelos y debemos ser precavidos siempre que sintamos la tentación de sustituir la naturaleza por modelos. Frecuentemente la teoría de fuerzas intermoleculares nos proporciona sólo una base cualitativa o semicuantitativa para entender el comportamiento de las fases, pero incluso este fundamento limitado puede ser útil para comprender y correlacionar los resultados experimentales.

Aunque existe una gran separación entre la física molecular y los problemas prácticos del comportamiento de las fases, cada año los resultados nuevos tienden a disminuir esta separación. Sin duda, los desarrollos futuros en termodinámica aplicada utilizarán y se apoyarán de forma creciente en la mecánica estadística y la teoría de fuerzas intermoleculares.

Cuando una molécula se encuentra cerca de otra, su comportamiento está muy influido por las fuerzas de atracción y repulsión. Si no existiesen las fuerzas atractivas los gases no condensarían para formar líquidos y en ausencia de fuerzas repulsivas, la materia condensada no mostraría resistencia a comprimirse.

¹ Sin embargo, gracias a los avances en simulación molecular con potentes computadores, es posible ahora calcular propiedades físicas macroscópicas de algunas sustancias, si se conocen a nivel cuantitativo sus fuerzas intermoleculares. Hay motivos para pensar que la simulación molecular se hará cada vez más útil según vaya aumentando la potencia de los computadores.

Las propiedades configuracionales de la materia pueden considerarse como un compromiso entre las fuerzas que tienden a acercar las moléculas y las que tienden a apartarlas; denominamos *propiedades configuracionales* a las propiedades que dependen de las interacciones entre las moléculas más que de las características de las moléculas aisladas. Por ejemplo, la energía de vaporización de un líquido es una propiedad configuracional, pero el calor específico de un gas a baja presión no lo es.

Hay muchos tipos distintos de fuerzas intermoleculares, pero, para los limitados propósitos de este capítulo, sólo se estudiarán unas pocas fuerzas importantes. Estas fuerzas corresponden a los siguientes tipos, según una clasificación arbitraria pero conveniente:

- *Fuerzas electrostáticas* entre partículas cargadas (iones) y entre dipolos permanentes, cuádrupolos y multipolos de orden superior.
- *Fuerzas de inducción* entre un dipolo permanente (o cuádrupolo) y un dipolo inducido, es decir, un dipolo inducido en una molécula con electrones polarizables.
- Fuerzas de atracción (*fuerzas de dispersión*) y de repulsión entre moléculas no polares.
- *Fuerzas específicas (químicas)*, responsables de asociaciones y solvataciones, es decir, de la formación de enlaces químicos muy débiles. Los enlaces de hidrógeno y los complejos de transferencia de carga son quizá los mejores ejemplos de estas fuerzas.

La mayor parte de este capítulo presenta un estudio introductorio de estas fuerzas, dedicando una atención especial a las que se ejercen entre moléculas no polares y a la teoría molecular de los estados correspondientes. En este capítulo también se examinan brevemente la presión osmótica y las micelas.

4.1 Funciones de energía potencial

Las moléculas poseen energía cinética debido a sus velocidades relativas a una referencia fija; también tienen energía potencial como resultado de las posiciones que ocupan con respecto a otra referencia. Considérense dos moléculas simples, con simetría esférica, separadas por la distancia r . La *energía potencial*, Γ , compartida por estas dos moléculas es una función de r ; la fuerza, F , ejercida entre ambas moléculas puede expresarse en función de la energía potencial como

$$F = - \frac{d\Gamma}{dr} \quad (4.1)$$

La energía potencial cambiada de signo, es decir, $-\Gamma(r)$, es el trabajo que debe realizarse para separar dos moléculas desde la distancia intermolecular, r , hasta separación infinita. Las fuerzas intermoleculares suelen expresarse utilizando funciones de energía potencial. El convenio habitual es que una fuerza de atracción es negativa, y una de repulsión es positiva.

En el análisis simplificado que acabamos de hacer, hemos supuesto que la fuerza que actúa entre las dos moléculas depende de su posición relativa especificada por sólo una coordenada, r . Esta suposición es válida para moléculas con simetría esférica, como los átomos de argón, pero en moléculas más complicadas puede ser necesario incluir como variables independientes de la función de energía potencial otras coordenadas, como los ángulos de orientación. Una forma más general de la Ecuación (4.1) es

$$F(r, \theta, \phi, \dots) = -\nabla\Gamma(r, \theta, \phi, \dots) \quad (4.2)$$

donde ∇ es el gradiente y θ, ϕ, \dots son las coordenadas adicionales necesarias para especificar la energía potencial.

En las secciones siguientes supondremos, para simplificar, que los iones átomos o moléculas están en el espacio libre (vacío). La generalización de las fuerzas electrostáticas a otros medios distintos del vacío se lleva a cabo introduciendo la *permitividad relativa* (o *constante dieléctrica*) del medio. Aunque utilizaremos el sistema de unidades SI en todo el texto, en algunos casos también emplearemos unidades de otros sistemas que siguen siendo de uso frecuente.

4.2 Fuerzas electrostáticas

Las fuerzas debidas a cargas puntuales son las más fáciles de interpretar de todas las fuerzas electrostáticas y las más sencillas de describir de modo cuantitativo. Si consideramos dos cargas eléctricas puntuales de magnitudes q_i y q_j , respectivamente, separadas entre sí una distancia r en el vacío, la fuerza F que se ejerce entre ambas viene dada por la relación de Coulomb, también denominada a veces *ley de los cuadrados inversos*²:

$$F = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (4.3)$$

donde F se expresa en newtons, q en culombios, r en metros, y ϵ_0 , la permitividad dieléctrica del vacío, viene dada por $\epsilon_0 = 8,85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$.

Después de integrar, la energía potencial es

$$\Gamma_{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} + \text{constante de integración} \quad (4.4)$$

El convenio habitual consiste en considerar energía potencial nula a separación infinito. Sustituyendo, $\Gamma = 0$ cuando $r = \infty$, la constante de integración de la Ecuación (4.4) se anula.

Para moléculas cargadas, es decir, iones, q_i y q_j son múltiplos enteros de la unidad de carga e ; por tanto, la energía potencial entre dos iones es

$$\Gamma_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4.5)$$

donde z_i y z_j son las cargas iónicas y $e = 1,60218 \times 10^{-19} \text{ C}$ ³.

Para un medio que no sea el vacío, la Ecuación (4.5) se transforma en

$$\Gamma_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (4.5a)$$

² En el sistema cgs de unidades, frecuentemente utilizado todavía, la ley de Coulomb (en el vacío) se escribe como

$$F = \frac{q_i q_j}{r^2}$$

donde F se expresa en dinas, r en centímetros y q en esu [(erg cm)^{1/2}]. Obsérvese que el factor de proporcionalidad $1/4\pi\epsilon_0$ de la Ecuación (4.3) implica que se utiliza el sistema SI de unidades: este factor no aparece cuando se utilizan las unidades cgs u otras cualesquiera.

³ En el sistema cgs de unidades, la unidad de carga es esu de carga = 1 (erg cm)^{1/2} = $3,33569 \times 10^{-10} \text{ C}$.

donde ε , la permitividad absoluta ($\text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$), se define como $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$; ε_0 es la permitividad del vacío y ε_r es la magnitud adimensional denominada *constante dieléctrica* o permitividad relativa⁴ con respecto al vacío; ε_r tiene un valor igual a la unidad en el vacío y mayor que la unidad en otro medio (para el agua a 25 °C, $\varepsilon_r = 78,41$)⁵.

En relación con otras energías intermoleculares de origen físico, la energía de Coulomb calculada según la Ecuación (4.5) es de gran magnitud y largo alcance. Para ilustrar este punto consideremos dos iones aislados Cl^- y Na^+ en contacto. La distancia r viene dada por la suma de los dos radios iónicos ($r = 0,276 \text{ nm}$ o $2,76 \text{ \AA}$); la energía potencial entre estos dos iones en el vacío es

$$\Gamma_{ij} = \frac{(-1)(+1)(1,60218 \times 10^{-19})^2}{(4\pi)(8,8542 \times 10^{-12})(0,276 \times 10^{-9})} = -8,36 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Esta energía es aproximadamente $200kT$, donde k es la constante de Boltzmann y kT es la energía térmica [a temperatura ambiente, $kT = (1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (300 \text{ K}) = 0,0414 \times 10^{-19} \text{ J}$]; $200kT$ es una energía del mismo orden de magnitud que los enlaces covalentes. La interacción de Coulomb no se hace igual a kT hasta que los iones no se encuentran a una distancia de 560 \AA .

Las fuerzas electrostáticas entre iones son inversamente proporcionales al cuadrado de la distancia y, por consiguiente, tienen un alcance mucho mayor que otras fuerzas intermoleculares que dependen de potencias más elevadas de los inversos de la distancia. Estas fuerzas electrostáticas representan la contribución dominante a la energía configuracional de los cristales iónicos y son la causa de los altos puntos de fusión de las sales. Además, el largo alcance de las fuerzas iónicas es responsable, al menos en parte, de las dificultades planteadas al elaborar una teoría de disoluciones de electrolitos.

Las fuerzas electrostáticas pueden aparecer incluso para partículas que no tienen una carga eléctrica neta. Considérese una partícula que tiene dos cargas eléctricas de la misma magnitud, e , y signo opuesto, situadas a una distancia entre sí, d . Esta partícula tiene un par eléctrico o *momento dipolar* permanente, μ , definido por

$$\mu = ed \quad (4.6)$$

Las moléculas asimétricas poseen dipolos permanentes como consecuencia de la asimetría de la distribución espacial de las cargas electrónicas en torno a los núcleos cargados positivamente. Las simétricas, como el átomo de argón o la molécula de metano, tienen momento dipolar nulo. Las moléculas que son poco asimétricas tienen generalmente momentos dipolares pequeños. La Tabla 4.1 muestra una selección de moléculas y sus momentos dipolares. La unidad habitual para el momento dipolar es el debye (D). El momento dipolar de un par de cargas $+e$ y $-e$, separadas $0,1 \text{ nm}$ (o 1 \AA) es $\mu = (1,60218 \times 10^{-19} \text{ C}) \times (10^{-10} \text{ m}) = 1,60218 \times 10^{-29} \text{ C m}$, corresponde a $4,8 \text{ D}$ [$1 \text{ D} = 3,33569 \times 10^{-30} \text{ C m} = 10^{-18} \text{ esu cm} = 10^{-18} (\text{erg cm}^3)^{1/2}$].

La energía potencial de dos dipolos permanentes i y j se obtiene considerando las fuerzas de Coulomb entre las cuatro cargas. La energía de interacción depende de la distancia entre los centros de los dipolos y de su orientación relativa, como se ilustra en la Figura 4.1, donde los ángulos θ y ϕ indican la orientación de los ejes dipolares.

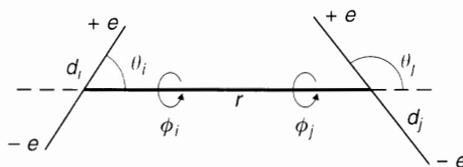
⁴ La permitividad relativa de una sustancia se mide fácilmente comparando la capacidad C de un condensador con la muestra y la del condensador sin la muestra (C_0) y utilizando $\varepsilon_r = C/C_0$. Obsérvese que la magnitud de ε_r tiene una gran influencia en la magnitud de la interacción entre iones en disolución. Por ejemplo, la energía de interacción culombiana entre iones se reduce aproximadamente dos órdenes de magnitud en agua a 25 °C, con respecto a su valor en el vacío. Cuando se utiliza la constante dieléctrica en ecuaciones como la (4.5a), el medio se considera como un continuo carente de estructura.

⁵ Según la actual formulación estándar internacional (D. P. Fernández, A. R. H. Goodwin, E. W. Lemmon, J. M. H. Levelt-Senger y R. C. Williams, 1997, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26: 1125).

Tabla 4.1 Momentos dipolares permanentes*.

Molécula	μ (Debye)	Molécula	μ (Debye)
CO	0.10	CH ₃ I	1.64
C ₃ H ₆	0.35	CH ₃ COOCH ₃	1.67
C ₆ H ₅ CH ₃	0.37	C ₂ H ₅ OH	1.70
PH ₃	0.55	H ₂ O	1.84
HBr	0.80	HF	1.91
CHCl ₃	1.05	C ₂ H ₃ F	1.92
(C ₂ H ₅) ₂ O	1.16	(CH ₃) ₂ CO	2.88
NH ₃	1.47	C ₆ H ₅ COCH ₃	3.00
C ₆ H ₅ NH ₂	1.48	C ₂ H ₅ NO ₂	3.70
C ₆ H ₅ Cl	1.55	CH ₃ CN	3.94
C ₂ H ₅ SH	1.56	CO(NH ₂) ₂	4.60
SO ₂	1.61	KBr	9.07

* Tomado de una tabla de momentos dipolares más extensa dada en Landolt-Börnstein. *Zahlenwerte und Funktionen*, 6.^a ed., vol. I, parte 3 (Berlin: Springer, 1951), y New Series, Group II, vols. II y VI (Berlin: Springer, 1967, 1973); y en A. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, vol. 1 (San Francisco: W. H. Freeman, 1963) y vol. 2 (El Cerrito: Rahara Enterprises, 1974).

**Figura 4.1** Orientación de dos dipolos.

Si la distancia r entre los dipolos es grande comparada con d_i y d_j , la energía potencial viene dada por

$$\Gamma_{ij} = -\frac{\mu_i \mu_j}{4\pi\epsilon_0 r^3} [2 \cos \theta_i \cos \theta_j - \sin \theta_i \sin \theta_j \cos(\phi_i - \phi_j)] \quad (4.7)$$

La orientación con energía potencial máxima es la correspondiente a los dipolos alineados con el extremo positivo de uno de ellos situado enfrente del extremo positivo del otro; la energía potencial es mínima cuando los dipolos están alineados con el extremo positivo de uno de ellos situado enfrente del extremo negativo del otro.

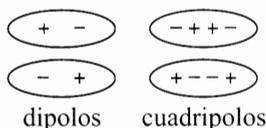
En un conjunto de moléculas polares las orientaciones relativas de las moléculas dependen de dos factores contrapuestos: la presencia del campo eléctrico originado por las moléculas polares tiende a alinear los dipolos, mientras que la energía cinética (térmica) de las moléculas tiende a disponerlas al azar. Es de esperar, por tanto, que al aumentar la temperatura las orientaciones sean más al azar hasta que, en el límite de temperatura muy alta, el promedio de energía potencial debida a la polaridad se haga prácticamente nulo. Esta expectativa se confirma experimentalmente: mientras que a temperaturas bajas y moderadas el comportamiento de los gases polares es muy distinto del de los gases no polares, a medida que aumenta la temperatura las diferencias entre ambos tienden a desaparecer. Keesom (1922) demostró que, estadísticamente, a temperaturas moderadas y altas, están favorecidas las orientaciones con energías potenciales negativas. La energía potencial media, Γ_{ij} , entre dos dipolos i y j en el vacío a una distancia, r , se obtiene promediando sobre todas las orientaciones según su factor de Boltzmann (Hirschfelder *et al.*

1964). Cuando los factores de Boltzmann se desarrollan en potencias de $1/kT$, la expresión de Γ_{ij} se transforma en

$$\bar{\Gamma}_{ij} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 kT r^6} + \dots \quad (4.8)^6$$

La Ecuación (4.8) indica que, para una sustancia polar pura ($i = j$), la energía potencial varía según la cuarta potencia del momento dipolar. Por tanto, un pequeño incremento del momento dipolar puede ocasionar un cambio importante en la energía potencial debido a las fuerzas dipolares permanentes. Aunque para moléculas con momentos dipolares del orden de 1 debye o inferiores la contribución de las fuerzas polares a la energía potencial total es pequeña, esta contribución adquiere importancia creciente para moléculas pequeñas con momentos dipolares más grandes. En la Sección 4.4 se examina de forma cuantitativa la importancia de las fuerzas polares en relación con otras fuerzas intermoleculares.

Además de los momentos dipolares, las moléculas pueden tener momentos cuadripolares debido a la concentración de carga eléctrica en cuatro puntos separados de la molécula. La diferencia entre una molécula que tiene un momento dipolar y otra que tiene un momento cuadripolar lineal se muestra en el siguiente esquema⁷:



Por ejemplo, el dióxido de carbono, una molécula lineal, no tiene momento dipolar pero su momento cuadripolar es lo bastante grande para hacer que sus propiedades termodinámicas sean distintas de las de otras moléculas no polares de tamaño y peso molecular similar. En el caso más simple de una molécula lineal, el *momento cuadripolar* Q se define como la suma de los segundos momentos de las cargas:

$$Q = \sum_i e_i d_i^2 \quad (4.9)$$

donde las cargas e_i están alineadas y situadas en puntos a distancia d_i de un origen arbitrario. Si la molécula no tiene ni carga neta ni momento dipolar, el momento cuadripolar Q es independiente de la posición del origen. Para moléculas no lineales o que tengan dipolos permanentes la definición del momento cuadripolar es más complicada (Buckingham, 1959; Buckingham y Disch, 1963).

⁶ Esta ecuación se basa en un promedio de Boltzmann

$$\bar{\Gamma} = \frac{\int \Gamma [\exp(-\Gamma/kT)] d\Omega}{\int [\exp(-\Gamma/kT)] d\Omega}$$

donde $d\Omega$ es el elemento diferencial de ángulo sólido: $d\Omega = \sin\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi$, donde $\phi = \phi_1 - \phi_2$. Sin embargo, se ha argumentado (J. S. Rowlinson, 1958, *Mol. Phys.*, 1: 414) que la media adecuada es

$$\bar{\Gamma} = -kT \ln \frac{\int [\exp(-\Gamma/kT)] d\Omega}{\int d\Omega}$$

Cuando se utiliza esta media, el coeficiente numérico de la Ecuación (4.8) pasa a ser $-1/3$ en vez de $-2/3$.

Las Ecuaciones (4.7) y (4.8) son para dipolos ideales, es decir, para $r \gg d$. Por tanto, estas ecuaciones fallan a distancias pequeñas cuando r y d son del mismo orden de magnitud. Para dipolos reales (no ideales), el cálculo de Γ y $\bar{\Gamma}$ es más complicado. Véase Cohen *et al.*, 1996, *J. Coll. Interface Sci.*, 177: 276.

⁷ Obsérvese que los dos dipolos mostrados son idénticos porque girando 180° la molécula superior se obtiene la molécula inferior. Sin embargo, los dos cuadripolos no son idénticos: no podemos obtener uno a partir del otro por rotación.

La determinación experimental de momentos cuadrupolares no es fácil y no se han hecho muchas medidas (Buckingham, 1959; Buckingham y Disch, 1963; Flygare y Benson, 1971; Sutter y Flygare, 1976). La Tabla 4.2 muestra momentos cuadrupolares⁸ de moléculas con suficiente simetría para poder especificar el momento con un solo escalar. [Para distinguir las dos estructuras cuadrupolares mostradas antes, es necesario asignar un signo más (+) o menos (-) a la dirección del momento cuadrupolar.] Flygare (1971) y Sutter y Flygare (1976) han tabulado momentos cuadrupolares para moléculas con poca simetría.

Tabla 4.2 Momentos cuadrupolares de algunas moléculas*.

Molécula	$Q \times 10^{40}$ (C m ²)
H ₂	+ 2.2
C ₂ H ₂	+ 10
C ₂ H ₄	+ 5.0
C ₂ H ₆	- 2.2
C ₆ H ₆	+ 12
N ₂	- 5.0
O ₂	- 1.3
N ₂ O	- 10

* Tomado de A. D. Buckingham, 1967. *Adv. Chem. Phys.*, 12; y de D. E. Stogryn y A. D. Stogryn, 1966. *Mol. Phys.*, 11: 371.

La energía potencial entre un dipolo y un cuadrupolo, o entre un cuadrupolo y otro cuadrupolo, es una función de la separación y los ángulos de orientación mutua. La energía potencial media se obtiene promediando sobre las orientaciones y asignando a cada una de ellas un peso correspondiente a su factor de Boltzmann (Hirschfelder *et al.*, 1964). Después de llevar a cabo el desarrollo en potencias de $1/kT$, se obtiene:

Para dipolo i -cuadrupolo j :

$$\bar{\Gamma}_{ij} = - \frac{\mu_i^2 Q_j^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 kT r^8} + \dots \quad (4.10)$$

Para cuadrupolo i -cuadrupolo j :

$$\bar{\Gamma}_{ij} = - \frac{7}{40} \frac{Q_i^2 Q_j^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 kT r^{10}} + \dots \quad (4.11)$$

Mientras que la bibliografía de momentos dipolares es muy extensa, la de momentos cuadrupolares es bastante menos extensa y la de multipolos de orden superior como los octopolos y hexadecapolos es muy limitada. Los momentos cuadrupolares tienen un efecto en las propiedades termodinámicas muy inferior al de los momentos dipolares y el efecto de los multipolos de orden superior suele ser despreciable (Parsonage y Scott, 1962). Este orden de importancia relativo se debe a que las fuerzas intermoleculares debidas a multipolos de orden superior a los dipolos son de alcance muy pequeño. La energía potencial media para los dipolos es proporcional al inverso de la sexta potencia de la distancia y para los cuadrupolos varía con el inverso de la décima potencia de la distancia. Para multipolos de orden superior el exponente es aún mayor.

⁸ La unidad SI para el momento cuadrupolar es C m²: 1 C m² = 0.29979 × 10¹⁴ esu cm² = 0.29979 × 10¹⁴ erg^{1/2} cm^{3/2}. También se utiliza frecuentemente la unidad buckingham (B): 1 B = (1 debye) × (1 Å) = 10⁻²⁶ esu cm².

4.3 Polarizabilidad y dipolos inducidos

Una molécula no polar, como el argón o el metano, no tiene momento dipolar permanente, pero si se la somete a un campo eléctrico, los electrones se desplazan de sus posiciones habituales y aparece un momento dipolar inducido. Para campos no muy intensos, el momento dipolar inducido, μ' , es proporcional a la intensidad del campo, E :

$$\mu' = \alpha E \quad (4.12)$$

donde el factor de proporcionalidad, α , es una propiedad fundamental de la sustancia, denominada *polarizabilidad*. La polarizabilidad indica la facilidad con que se desplazan los electrones de una molécula bajo un campo eléctrico y puede calcularse de varias maneras, fundamentalmente a partir de propiedades dieléctricas y de datos de índices de refracción. Para moléculas asimétricas la polarizabilidad no es una constante sino una función de la orientación de la molécula con relación a la dirección del campo. La Tabla 4.3 muestra las polarizabilidades medias de algunas moléculas. En el sistema de unidades SI, el campo eléctrico se expresa en V m^{-1} , μ en C m y la polarizabilidad en $\text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^2$. Sin embargo, es frecuente expresar las polarizabilidades en unidades de volumen⁹ (como cm^3), utilizando la relación

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$$

Las unidades de $4\pi\epsilon_0$ son $\text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$, y, por consiguiente, α' (también denominada *volumen de polarizabilidad*) tiene dimensiones de volumen.

Tabla 4.3 Polarizabilidades medias*.

Molécula	$\alpha' \times 10^{24} (\text{cm}^3)$	Molécula	$\alpha' \times 10^{24} (\text{cm}^3)$
H ₂	0.81	SO ₂	3.89
H ₂ O	1.48	Xe	4.02
Ar	1.64	C ₃ H ₆	4.50
N ₂	1.74	Cl ₂	4.61
CO	1.95	(CH ₃) ₂ O	5.22
NH ₃	2.22	HI	5.44
HCl	2.60	(CH ₃) ₂ CO	6.42
CH ₄	2.60	CHCl ₃	8.50
CO ₂	2.64	CCl ₄	10.5
CH ₃ OH	3.23	C ₆ H ₆	10.6
C ₂ H ₂	3.36	Naftaleno	24.0
HBr	3.61	Antraceno	35.2

* C. G. Gray y K. E. Gubbins, 1984. *Theory of Molecular Fluids*, vol. 1, Oxford: Clarendon Press

Cuando una molécula no polar i está situada en el campo eléctrico originado por la presencia de una molécula polar próxima j , la fuerza ejercida entre el dipolo permanente y el dipolo inducido es siempre atractiva. Debye calculó por primera vez esta energía potencial media, por lo que se asocia a su nombre, y viene dada por

$$\bar{\Gamma}_{ij} = - \frac{\alpha_i \mu_j^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (4.13)$$

⁹ $1 \text{ C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^2 = 0.8988 \times 10^{16} \text{ cm}^3$.

Tanto las moléculas polares como las no polares pueden tener dipolos inducidos bajo un campo eléctrico. Por consiguiente, la fórmula general de Debye para la energía potencial media debida a inducción por dipolos permanentes es

$$\bar{\Gamma}_{ij} = - \frac{(\alpha_i \mu_j^2 + \alpha_j \mu_i^2)}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (4.14)$$

Un momento cuadrupolar permanente también puede originar un campo eléctrico. En este caso, la energía potencial media de inducción entre un cuadrupolo j y una molécula no polar i es también atractiva; si ambas moléculas, i y j , tienen momentos cuadrupolares permanentes,

$$\bar{\Gamma}_{ij} = - \frac{3}{2} \frac{(\alpha_i Q_j^2 + \alpha_j Q_i^2)}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^8} \quad (4.15)$$

Para moléculas con un momento dipolar permanente, la energía potencial debida a la inducción suele ser pequeña comparada con la energía potencial debida a los dipolos permanentes. Análogamente, para moléculas con momento cuadrupolar permanente, la energía de inducción suele ser inferior a la debida a las interacciones cuadrupolo-cuadrupolo.

4.4 Fuerzas intermoleculares entre moléculas no polares

El concepto de polaridad se conoce desde hace mucho tiempo, pero hasta aproximadamente 1930 no se había encontrado una explicación adecuada para las fuerzas que actúan entre moléculas no polares. Resultaba muy desconcertante, por ejemplo, que una molécula no polar como el argón presentase grandes desviaciones de las leyes de los gases ideales, a presiones moderadas. London demostró, en 1930, que las moléculas denominadas no polares solamente eran, de hecho, no polares cuando se las examinaba durante un cierto período de tiempo; si se tomase una fotografía instantánea de una de estas moléculas, se encontraría que, en un instante dado, las oscilaciones de los electrones en torno al núcleo habían originado una distorsión de la distribución electrónica suficiente para causar un momento dipolar temporal. Este momento dipolar, con magnitud y dirección muy cambiantes, tiene un valor medio nulo en un período de tiempo pequeño; sin embargo, estos dipolos que varían rápidamente producen un campo eléctrico que induce dipolos en las moléculas vecinas. El resultado de esta inducción es una fuerza atractiva denominada *fuerza dipolo inducido-dipolo inducido*. London demostró, utilizando la mecánica cuántica e introduciendo algunas hipótesis simplificadoras, que la energía potencial entre dos moléculas simples con simetría esférica, i y j , a distancia grande puede expresarse como

$$\Gamma_{ij} = - \frac{3}{2} \frac{\alpha_i \alpha_j}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \left(\frac{h\nu_{0i} h\nu_{0j}}{h\nu_{0i} + h\nu_{0j}} \right) \quad (4.16)^{10}$$

¹⁰ Cuando las moléculas i y j están en un medio de constante dieléctrica ϵ , uno se siente tentado a sustituir ϵ_0 por ϵ en la Ecuación (4.16). Sin embargo, esto no es correcto. La constante dieléctrica ϵ puede utilizarse en potenciales debidos a fuerzas electrostáticas (como en la sección precedente), pero no para un potencial debido a dipolos inducidos fluctuantes. La Ecuación (4.16) es el primer término de un desarrollo en $(1/r)$. El término siguiente es proporcional a $(1/r)^7$. Por tanto, la Ecuación (4.16) no es válida para valores pequeños de r y es especialmente inadecuada cuando $r \leq \sigma$, donde σ es el diámetro molecular.

donde h es la constante de Planck y ν_0 es una frecuencia electrónica característica de una molécula en su estado fundamental. Esta frecuencia está relacionada con la variación del índice de refracción, n , con la frecuencia de la luz, ν , según

$$n - 1 = \frac{c}{\nu_0^2 - \nu^2} \quad (4.17)$$

donde c es una constante. A esta relación entre el índice de refracción y la frecuencia característica se debe la denominación de fuerzas de *dispersión* dada a las fuerzas atractivas entre moléculas no polares.

Para una molécula i , el producto $h\nu_0$ es aproximadamente igual al primer potencial de ionización I_i ¹¹. Por consiguiente, la Ecuación (4.16) se suele escribir como

$$\Gamma_{ij} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_i \alpha_j}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \left(\frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \right) \quad (4.18)$$

Si las moléculas i y j son de la misma especie, la Ecuación (4.18) se simplifica:

$$\Gamma_{ii} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_i^2 I_i}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (4.19)$$

Las Ecuaciones (4.18) y (4.19) proporcionan un resultado importante: la energía potencial entre moléculas no polares es independiente de la temperatura y varía según la inversa de la sexta potencia de la distancia entre ambas. Por tanto, la fuerza atractiva varía según la inversa de la séptima potencia. Esta disminución pronunciada de la fuerza atractiva al aumentar la distancia explica por qué es mucho más fácil fundir o vaporizar una sustancia no polar que una sustancia iónica, para la que la fuerza atractiva dominante varía con el inverso del cuadrado de la distancia de separación¹².

En la fórmula de London influyen más las polarizabilidades que los potenciales de ionización, porque, para una molécula típica, α es aproximadamente proporcional al tamaño molecular, mientras que I no cambia mucho de una molécula a otra. La Tabla 4.4 muestra una selección de potenciales de ionización representativos. Como las polarizabilidades influyen más, se puede demostrar que el potencial atractivo entre dos moléculas de distinta naturaleza viene dado aproximadamente por la media geométrica de los potenciales entre moléculas iguales a la misma distancia. Podemos escribir de nuevo las Ecuaciones (4.18) y (4.19) como:

$$\Gamma_{ij} = k' \frac{\alpha_i \alpha_j}{r^6} \quad \Gamma_{ii} = k' \frac{\alpha_i^2}{r^6} \quad \Gamma_{jj} = k' \frac{\alpha_j^2}{r^6} \quad (4.20)$$

donde k' es una constante que es aproximadamente igual para los tres tipos de interacciones: $i-i$, $j-j$ e $i-j$. Se deduce entonces que

$$\Gamma_{ij} = (\Gamma_{ii} \Gamma_{jj})^{1/2} \quad (4.21)$$

¹¹ El primer potencial de ionización es el trabajo que debe realizarse para arrancar un electrón de una molécula neutra M : $M \rightarrow e^- + M^+$. El segundo potencial de ionización es el trabajo necesario para arrancar un segundo electrón según: $M^+ \rightarrow e^- + M^{2+}$.

¹² Además de London, varios autores han deducido expresiones para la parte atractiva de la función potencial de dos moléculas no polares, con simetría esférica. Todas estas expresiones tienen la misma dependencia con la distancia de r^{-6} pero los coeficientes difieren mucho de unas a otras. Un buen análisis sobre este tema se presenta en *Advances in Chemical Physics*, J. O. Hirschfelder (ed.), 1967, vol. 12, New York: Wiley-Interscience. Véase también Stone (1996).

Tabla 4.4 Primeros potenciales de ionización*.

Molécula	$I(\text{eV})^{\dagger}$	Molécula	$I(\text{eV})^{\dagger}$
1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	8.4	CCl_4	11.0
<i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	8.5	C_3H_8	11.2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	8.7	C_2H_2	11.4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	8.9	CHCl_3	11.5
<i>c</i> - C_6H_{10}	9.0	NH_3	11.5
C_6H_6	9.2	H_2O	12.6
<i>n</i> - C_7H_{14}	9.5	HCl	12.8
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	9.8	CH_4	13.0
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	10.1	Cl_2	13.2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	10.2	CO_2	13.7
<i>n</i> - C_7H_{16}	10.4	CO	14.1
C_2H_4	10.5	H_2	15.4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	10.7	CF_4	17.8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	10.8	He	24.5

* Tomado de una tabla más extensa dada en Landolt-Börnstein, 1951, *Zahlenwerte und Funktionen*, 6.^a ed., vol. 1, parte 3. Berlin: Springer; y de W. A. Duncan, J. P. Sheridan, y F. L. Swinton, 1966, *Trans. Faraday Soc.*, 62: 1090.

[†] 1 eV = 1.60218×10^{-19} J.

La Ecuación (4.21) proporciona la base teórica para la *regla de la media geométrica*, regla que se utiliza frecuentemente en ecuaciones de estado para mezclas de gases y en teorías de disoluciones líquidas. En este texto ya se ha utilizado esta regla en la Sección 3.5 [véase la Ecuación (3.69)].

Para mostrar la magnitud relativa de las fuerzas de dispersión, inducción y dipolares en algunos casos representativos, London (1937) ha presentado cálculos de energías potenciales para unas pocas moléculas sencillas. Sus resultados se presentan en la forma

$$\Gamma_{ii} = -\frac{B}{r^6} \quad (4.22)$$

donde B se calcula separadamente para cada una de las contribuciones debidas a los efectos dipolo-dipolo, de inducción y de dispersión. En estos cálculos se utilizan las Ecuaciones (4.8), (4.14) y (4.19). La Tabla 4.5 muestra resultados similares a los obtenidos por London. Los valores calculados para B indican que la contribución de las fuerzas de inducción es pequeña y que, incluso para moléculas muy polares, como el amoníaco, el agua o la acetona, la contribución de las fuerzas de dispersión dista mucho de ser despreciable.

La Tabla 4.6 presenta algunos resultados obtenidos para fuerzas intermoleculares entre dos moléculas que no son de la misma especie. En estos cálculos se utilizan las Ecuaciones (4.8), (4.14) y (4.18). Se observa también que, cuando el momento dipolar es inferior a 1 debye, las fuerzas polares no son importantes y que las fuerzas de inducción siempre tienden a ser mucho menos importantes que las fuerzas de dispersión.

La expresión de London no es válida para distancias pequeñas cuando las nubes de carga electrónica solapan y las fuerzas entre las moléculas son repulsivas en vez de atractivas. Las fuerzas repulsivas entre moléculas no polares a distancias pequeñas no se conocen tan bien como las fuerzas atractivas a distancias grandes. Las consideraciones teóricas indican que el potencial repulsivo debe ser una función exponencial

Tabla 4.5 Magnitud relativa de las fuerzas intermoleculares entre dos moléculas idénticas a 0 °C.

Molécula	Momento dipolar (debye)	$B \times 10^{79} \text{ (J m}^6\text{)}$		
		Dipolo	Inducción	Dispersión
CH ₄	0	0	0	102
CCl ₄	0	0	0	1460
<i>c</i> -C ₆ H ₁₂	0	0	0	1560
CO	0,10	0,0018	0,0390	64,3
HI	0,42	0,550	1,92	380
HBr	0,80	7,24	4,62	188
HCl	1,08	24,1	6,14	107
NH ₃	1,47	82,6	9,77	70,5
H ₂ O	1,84	203	10,8	38,1
(CH ₃) ₂ CO	2,87	1200	104	486

Tabla 4.6 Magnitud relativa de las fuerzas intermoleculares entre dos moléculas diferentes a 0 °C.

Moléculas		Momento dipolar (debye)		$B \times 10^{79} \text{ (J m}^6\text{)}$		
(1)	(2)	(1)	(2)	Dipolo	Inducción	Dispersión
CCl ₄	<i>c</i> -C ₆ H ₁₂	0	0	0	0	1510
CCl ₄	NH ₃	0	1,47	0	22,7	320
(CH ₃) ₂ CO	<i>c</i> -C ₆ H ₁₂	2,87	0	0	89,5	870
CO	HCl	0,10	1,08	0,206	2,30	82,7
H ₂ O	HCl	1,84	1,08	69,8	10,8	63,7
(CH ₃) ₂ CO	NH ₃	2,87	1,47	315	32,3	185
(CH ₃) ₂ CO	H ₂ O	2,87	1,84	493	34,5	135

de la distancia intermolecular, pero es más conveniente (Amdur *et al.*, 1954) representar el potencial repulsivo como una potencia inversa del tipo

$$\Gamma = \frac{A}{r^n} \quad (4.23)$$

donde A es una constante positiva y n es un número que suele adoptar valores comprendidos entre 8 y 16.

Para tener en cuenta las fuerzas tanto repulsivas como atractivas entre moléculas no polares, se suele suponer que la energía potencial total es la suma de los dos potenciales por separado:

$$\Gamma_{\text{total}} = \Gamma_{\text{repulsiva}} + \Gamma_{\text{atractiva}} = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \quad (4.24)$$

donde A , B , n y m son constantes positivas y $n > m$. Esta ecuación fue propuesta en primer lugar por Mie (1903) y ha sido investigada extensamente por Lennard-Jones. La Ecuación (4.24) constituye la base de diversos cálculos fisicoquímicos; ha sido utilizada especialmente para calcular propiedades termodinámicas y de transporte en gases no polares diluidos (Hirschfelder *et al.*, 1964).

4.5 Función de energía potencial de Mie para moléculas no polares

En la Ecuación (4.24) se expresa la energía potencial de dos moléculas en función de su separación y es evidente que a cierta distancia r_{\min} , Γ alcanzará un mínimo: esta energía mínima se representa por Γ_{\min} . Reordenando la Ecuación (4.24) se obtiene una nueva expresión para el *potencial de Mie*

$$\Gamma = \frac{\varepsilon(n^n m^m)^{1/(n-m)}}{n-m} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right] \quad (4.25)^{13}$$

donde $\varepsilon = -\Gamma_{\min}$, y σ es la distancia intermolecular cuando $\Gamma = 0$.

London ha demostrado a partir de la teoría de las fuerzas de dispersión que $m = 6$, pero no disponemos de un valor teórico para n . En los cálculos suele ser conveniente hacer $n = 12$: en este caso la Ecuación (4.25) se puede escribir como

$$\Gamma = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4.26)$$

La Ecuación (4.26) es el *potencial de Lennard-Jones*¹⁴. En esta ecuación la energía potencial de las dos moléculas se expresa en función de la distancia entre ambas utilizando dos parámetros, uno energético, ε , que multiplicado por -1 proporciona la energía mínima correspondiente a la distancia de equilibrio, y un parámetro de distancia, σ , que es igual a separación intermolecular cuando la energía potencial es nula. La Figura 4.2 proporciona una ilustración de las Ecuaciones (4.26) y (4.26a).

Como el potencial repulsivo tiene gran pendiente, los valores numéricos de r_{\min} y σ no se diferencian mucho. Para un potencial de Mie ($n, 6$) se obtiene

$$\sigma = \left(\frac{6}{n} \right)^{1/(n-6)} r_{\min} \quad (4.27)$$

Las constantes ε , σ y n pueden estimarse a partir de varias propiedades físicas, así como a partir de datos espectroscópicos o de experimentos de haces moleculares¹⁵. Si se introducen algunas simplificaciones, pueden calcularse, por ejemplo, a partir de compresibilidades de sólidos a bajas temperaturas o a partir de datos de calores específicos de sólidos o líquidos. Frecuentemente se determinan estas constantes a partir de la variación de los coeficientes de viscosidad o de difusión con la temperatura a presiones bajas, y, más habitualmente, a partir de propiedades volumétricas en fase gaseosa, como los segundos coeficientes del virial (Moelwyn-Hughes, 1961).

El potencial de Mie es aplicable a dos moléculas no polares, con simetría esférica que están completamente aisladas. En sistemas no diluidos y especialmente en fases condensadas, dos moléculas no están

¹³ No debe confundirse el parámetro ε de la ecuación de Mie con la constante dieléctrica ε .

¹⁴ Suele alcanzarse una mejor concordancia con los datos experimentales si se deja n como parámetro ajustable. En este caso la Ecuación (4.25) puede escribirse como (Lichtenthaler y Schäfer, 1969):

$$\Gamma = \left(\frac{n}{6} \right)^{n-m} \frac{n}{n-6} \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4.26a)$$

¹⁵ Véase G. Maitland, M. Rigby y W. Wakeham, 1981, *Intermolecular Forces: Their Origin and Determination*, Oxford: Oxford University Press.

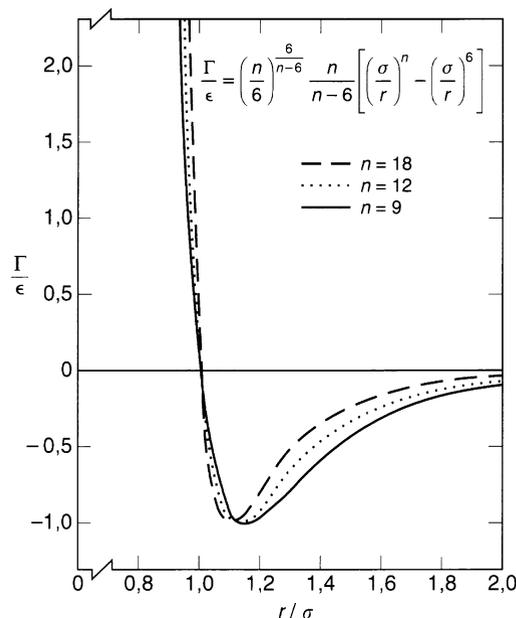


Figura 4.2 Tres formas del potencial de Mie para moléculas simples y no polares.

aisladas sino que tienen muchas otras en sus proximidades. Introduciendo las simplificaciones adecuadas, es posible construir una teoría simple de medios densos utilizando una forma del potencial de Mie entre dos cuerpos como la de Lennard-Jones (Moelwyn-Hughes, 1961).

Consideremos un sistema condensado en condiciones no muy alejadas de las del punto triple. Suponemos que la energía potencial total se debe principalmente a las interacciones entre los vecinos más próximos. Sea z el número de vecinos más próximos en una distribución molecular. En un sistema que contiene N moléculas, la energía potencial total, Γ_t , viene dada aproximadamente por

$$\Gamma_t = \frac{1}{2} Nz\Gamma \quad (4.28)$$

donde Γ es la energía potencial de un par aislado. El factor $1/2$ se introduce para no contar dos veces la misma pareja. Sustituyendo en la Ecuación (4.28) la Ecuación de Mie tenemos

$$\Gamma_t = \frac{1}{2} Nz \left(\frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \right) \quad (4.29)^{16}$$

donde r es la distancia entre dos moléculas adyacentes.

La Ecuación (4.29) sólo considera las interacciones entre las moléculas más próximas. Para tener en cuenta la energía potencial adicional que resulta de la interacción de una molécula con todas las que están más allá de la capa de vecinas más próximas, se escribe de nuevo la expresión de la energía potencial total introduciendo las constantes s_n y s_m (que son próximas a la unidad):

$$\Gamma_t = \frac{1}{2} Nz \left(\frac{s_n A}{r^n} - \frac{s_m B}{r^m} \right) \quad (4.30)$$

¹⁶ Incluso si se desprecia el efecto de los vecinos que no son más próximos, la Ecuación (4.28) no es exacta porque evalúa la energía potencial de un sistema con interacciones entre varios cuerpos suponiendo la aditividad de los potenciales entre dos cuerpos.

Cuando se considera que el sistema condensado es una red como la que existe en un cristal regularmente espaciado, las constantes s_n y s_m pueden determinarse con precisión a partir de la geometría de la red. Por ejemplo, una molécula de un cristal cúbico simple tiene 6 vecinos más próximos a una distancia r , 12 a una distancia $r\sqrt{2}$, 8 a distancia $r\sqrt{3}$, etc. La energía atractiva de una molécula con respecto a las restantes viene dada por

$$\Gamma_{\text{atractiva}} = B \left[\frac{6}{r^m} + \frac{12}{(\sqrt{2}r)^m} + \frac{8}{(\sqrt{3}r)^m} + \dots \right] = \frac{6B}{r^m} \left[1 + \frac{2}{(\sqrt{2})^m} + \frac{4}{(\sqrt{3})^{m+2}} + \dots \right] = \frac{zBs_m}{r^m} \quad (4.31)$$

y

$$s_m = 1 + \frac{2}{(\sqrt{2})^m} + \frac{4}{(\sqrt{3})^{m+2}} + \dots \quad (4.32)$$

Análogamente, puede calcularse s_n para el potencial repulsivo. La Tabla 4.7 muestra las constantes de esta suma para varias posibles geometrías.

Tabla 4.7. Constantes s_n y s_m para redes cúbicas (Moelwyn-Hughes, 1961).

n o m	Cúbica simple $z = 6$	Cúbica centrada cuerpo $z = 8$	Cúbica centrada caras $z = 12$
6	1.4003	1.5317	1.2045
9	1.1048	1.2368	1.0410
12	1.0337	1.1394	1.0110
15	1.0115	1.0854	1.0033

Después de calcular los valores numéricos de las constantes s_n y s_m , es posible obtener una relación entre la distancia de equilibrio, $r_{\text{mín}}$, de un par aislado de moléculas y la distancia de equilibrio, $r_{\text{mín}}$, entre una molécula y sus vecinas más próximas en un sistema condensado. En el equilibrio, la energía potencial del sistema condensado es mínima; por tanto,

$$\left(\frac{d\Gamma_t}{dr} \right)_{r=r_{\text{mín}}} = 0 \quad (4.33)$$

A partir de la Ecuación (4.30) se obtiene

$$(r_{\text{mín}})^{n-m} = \frac{s_n n A}{s_m m B} \quad (4.34)$$

y, comparando este resultado con el obtenido para un par de moléculas aislado, tenemos

$$\left(\frac{r_{\text{mín}}}{r_{\text{mín}}} \right)^{n-m} = \frac{s_m}{s_n} \quad (4.35)$$

Puesto que m es igual a 6 y suponiendo que n está como en la ecuación (4.35), la Tabla 4.7 indican que la distancia de equilibrio de un par aislado de moléculas es un 10 por ciento mayor que la de un sistema condensado. Esto nos lleva a un interés particular en el estudio de la energía potencial media para un par de moléculas adyacentes en un sistema condensado, que es típicamente un 50 por ciento inferior al correspondiente a la distancia de equilibrio entre un par de moléculas aisladas.

La Ecuación (4.35) puede utilizarse también para estimar la energía potencial de un par de moléculas aisladas a partir de datos de r_{\min_i} del sistema condensado. A temperatura $T = 0$ K, el sistema condensado es un cristal y la distancia media entre dos moléculas vecinas es aproximadamente r_{\min_i} . Esta aproximación es más adecuada cuando la temperatura disminuye y se hace exacta para $T = 0$ K. Consecuentemente, si se conoce la geometría de la red, r_{\min_i} puede obtenerse a partir de datos de volúmenes molares a temperaturas bajas. Otra posibilidad es determinar r_{\min_i} directamente a partir de datos de difracción de Rayos X a baja temperatura.

Transformando la Ecuación (4.30), es posible obtener una relación entre la energía potencial de equilibrio, ϵ , de un par aislado de moléculas y la energía potencial de equilibrio, $\Gamma_i(r = r_{\min_i})$, del sistema condensado:

$$\epsilon = -\frac{1}{N} \Gamma_i(r = r_{\min_i}) \frac{2}{z s_m} \left(\frac{s_n}{s_m} \right)^{m(n-1)} \quad (4.36)$$

donde $\Gamma_i(r = r_{\min_i})$, la energía de red a $T = 0$ K, viene dada por

$$\Gamma_i(r = r_{\min_i}) = \Delta_{\text{sub}} h_0 + \frac{9}{8} R \theta_D \quad (4.37)$$

En esta ecuación, $\Delta_{\text{sub}} h_0$, es la entalpía de sublimación a 0 K y el segundo sumando es la energía en el mínimo de la curva de energía potencial. La temperatura de Debye, θ_D , se obtiene a partir de la dependencia con la temperatura del calor específico, que, a temperaturas muy bajas, sigue la ley de Debye. Aunque se han tabulado bastantes valores de $\Delta_{\text{sub}} h_0$, (D'Ans-Lax, 1967), sólo se dispone de datos de entalpías de sublimación a temperaturas por encima de cero. Sin embargo, $\Delta_{\text{sub}} h_0$ puede calcularse a partir de estos datos, en conexión con la dependencia con la temperatura del calor específico. De esta forma puede estimarse $\Gamma_i(r = r_{\min_i})$, y después utilizar la Ecuación (4.36) para obtener un valor aproximado de ϵ (Mie, 1903). Puesto que m es igual a 6, n debe estimarse, al menos, a partir de otra propiedad física.

El potencial de Mie, al igual que otros potenciales similares para moléculas no polares y con simetría esférica, tiene una variable independiente, r , y otra dependiente, Γ . Como veremos en la Sección 4.12, cuando estas variables se reducen utilizando constantes moleculares características, la función potencial resultante conduce a una generalización muy útil denominada *teoría molecular de los estados correspondientes*.

4.6 Efectos estructurales

Las fuerzas intermoleculares entre moléculas no esféricas dependen no sólo de la distancia desde el centro, sino también de la orientación relativa de las moléculas. Este efecto es particularmente importante a temperaturas bajas y para distancias intermoleculares grandes. Como veremos en el estado condensado. Por ejemplo, existen diferencias significativas en las propiedades físicas de los isómeros de alcanos con el mismo número de átomos de carbono. Así, el punto de ebullición de un alcano ramificado es más bajo que un alcano lineal y, cuanto más ramificado es, más bajo es el punto de ebullición. Para ilustrar este ejemplo se muestran en la Tabla 4.8 los puntos de ebullición de los alcanos y hexanos.

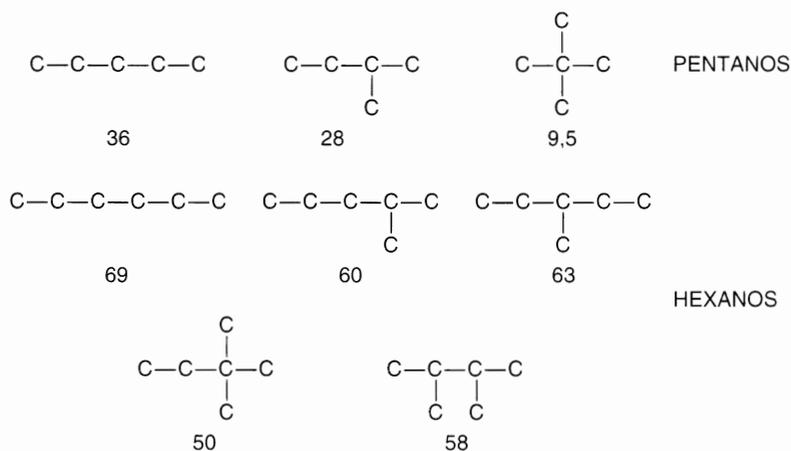


Figura 4.3 Puntos de ebullición (en °C) de varios isómeros de alcanos.

Un efecto similar de la ramificación sobre el punto de ebullición se observa para muchas familias de compuestos orgánicos. Es razonable que la ramificación rebaje el punto de ebullición: al ramificarse la cadena, la forma de la molécula se aproxima a la de una esfera y disminuye el área superficial. Se debilita, por tanto, la atracción intermolecular entre pares de moléculas y es suficiente una energía cinética, kT , más baja para vencer esta atracción.

Las diferencias entre los puntos de ebullición de los isómeros pueden deberse también a las diferentes interacciones entre los grupos metilo y metileno. Sin embargo, la explicación de las diferencias en los puntos de ebullición de los alcanos lineales y ramificados solamente en función de las diferentes interacciones metilo-metileno requeriría una diferencia inexplicablemente grande entre los campos de fuerza de los grupos metilo y metileno. Las diferencias en la forma molecular proporcionan una explicación más probable.

Existen otras propiedades termodinámicas similarmente afectadas por la ramificación. Por ejemplo, los datos espectroscópicos (Te Lam *et al.*, 1974; Delmas y Purves, 1977; Tancrède *et al.*, 1977; Heintz y Lichtenthaler, 1977, 1984), indican la presencia de un orden orientacional entre las cadenas largas de n -alcanos puros que no existe entre los alcanos ramificados de forma aproximadamente esférica. El orden orientacional de corto alcance en sistemas que contienen moléculas anisótropas puede detectarse estudiando las propiedades termodinámicas de una disolución formada por la sustancia con orden orientacional disuelta en un disolvente relativamente inerte, con poco orden orientacional o carente del mismo. La mezcla de líquidos con distintos grados de orden suele ocasionar un descenso de éste, y, por ello, contribuciones positivas a la entalpía $\Delta_{\text{mix}}h$ y la entropía $\Delta_{\text{mix}}s$ de mezcla. Este efecto se ilustra en la Figura 4.4, que muestra la dependencia con la composición de $\Delta_{\text{mix}}h$ para decano lineal y ramificado mezclado con ciclohexano a 25 y 40 °C. La diferencia entre los valores de $\Delta_{\text{mix}}h$ para los dos isómeros es sorprendentemente grande. A la fracción molar $x = 0.5$, el valor de $\Delta_{\text{mix}}h$ para el binario que contiene n -decano es casi el doble del valor para el binario que contiene isodecano. Además, la dependencia con la temperatura de $\Delta_{\text{mix}}h$ para el sistema con n -decano es mucho más acusada que para el sistema con isodecano. El orden orientacional de corto alcance se destruye en la mezcla con ciclohexano (una molécula globular) y debido a ello el proceso de mezcla con el alcano lineal requiere más energía que con el alcano ramificado. A temperaturas más altas, la energía térmica de las moléculas destruye parcialmente el orden orientacional de los n -alcanos puros: el proceso de mezcla isoterma a temperatura alta requiere menos energía que a una temperatura más baja. Los alcanos ramificados presentan poco orden orientacional y, por consiguiente, la dependencia con la temperatura de $\Delta_{\text{mix}}h$ para las mezclas alcano ramificado ciclohexano es poco acusada.

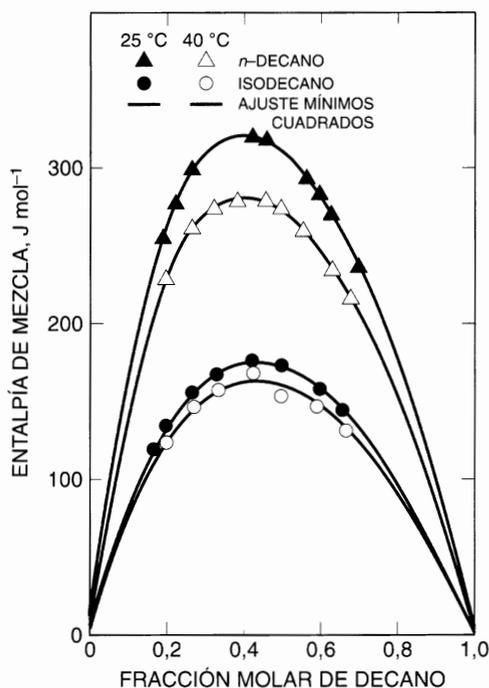


Figura 4.4 Efecto de la estructura molecular en la entalpía de mezcla de ciclohexano/*n*-decano y ciclohexano/isodecano (2,6-dimetil octano).

4.7 Fuerzas específicas (químicas)

Además de las fuerzas intermoleculares de origen físico descritas brevemente en las secciones previas, existen fuerzas específicas de atracción que conducen a la formación de nuevas especies moleculares: estas fuerzas se denominan *fuerzas químicas*. Un buen ejemplo de estas fuerzas es la existente entre el amoníaco y el cloruro de hidrógeno; en este caso se forma una especie nueva, el cloruro de amonio. Estas fuerzas, en efecto, constituyen la base de toda la ciencia química y es imposible tratarlas adecuadamente en unas pocas páginas. Sin embargo, es importante reconocer que las fuerzas químicas pueden tener, en muchos casos, una importancia decisiva a la hora de determinar las propiedades termodinámicas de las disoluciones. Mientras que en las secciones previas fuimos capaces de escribir algunas fórmulas sencillas para las energías potenciales de moléculas que interactúan físicamente, no es posible escribir relaciones cuantitativas sencillas para describir la interacción a nivel microscópico entre moléculas químicamente reactivas. En su lugar, examinaremos brevemente y de modo cualitativo algunas relaciones entre las fuerzas químicas y las propiedades de las disoluciones.

Hay muchos tipos de efectos químicos específicos que son importantes en termodinámica de disoluciones. Por ejemplo, la solubilidad del cloruro de plata en agua es muy pequeña; sin embargo, si se añade a la disolución un poco de amoníaco, la solubilidad aumenta varios órdenes de magnitud debido a la formación de un complejo plata/amoniaco. La acetona es un disolvente mucho mejor para el acetileno que para el etileno porque el acetileno, al contrario que el etileno, puede formar un enlace de hidrógeno con el oxígeno del grupo carbonilo del disolvente. Debido a una interacción dador de electrones-aceptor de electrones, el yodo es mucho más soluble en disolventes aromáticos como el tolueno y el xileno que en disolventes parafínicos como el heptano o el octano. Finalmente, un proceso industrial bien conocido para la absorción de dióxido de carbono en etanol amina proporciona otro ejemplo: el dióxido de carbono se

disuelve bien en este disolvente gracias a la interacción química específica entre el soluto (ácido) y el disolvente (básico).

La principal diferencia entre las fuerzas químicas y las fuerzas físicas se debe al criterio de saturación: las fuerzas químicas se saturan y las físicas no. La naturaleza saturada de las fuerzas químicas está íntimamente conectada con la teoría del enlace covalente y también con la ley de las proporciones múltiples que establece la relación de átomos en una molécula como un número pequeño y entero. Si dos átomos de hidrógeno se acercan, tienen una gran tendencia a formar una molécula de hidrógeno H_2 , pero una vez que esto sucede no existe tendencia apreciable a formar una molécula H_3 . Por tanto, la fuerza atractiva entre los átomos de hidrógeno se «satisface» (o satura) una vez formada la molécula estable H_2 . Por otro lado, la fuerza puramente física, como, por ejemplo, entre dos átomos de argón, no conoce «satisfacción». Dos átomos de argón que se atraen para formar un doblete, todavía tienen tendencia a atraer un tercer átomo de argón y el triplete aún tiene tendencia a atraer un cuarto átomo. Es cierto que en el estado gaseoso, los dobletes son mucho más frecuentes que los tripletes, pero esto se debe a que, en el estado diluido, las colisiones entre dos cuerpos son mucho más probables que las colisiones entre tres cuerpos. En el estado condensado o de concentración alta, existen agregados de muchos átomos de argón.

Los efectos químicos en disolución se clasifican convenientemente en *asociaciones* y *solvataciones*. Por las primeras, entendemos la tendencia de algunas moléculas a formar polímeros. Por ejemplo, el ácido acético está formado principalmente por dímeros debido al enlace de hidrógeno. Por solvatación entendemos la tendencia a formar complejos de moléculas de distintas especies. Por ejemplo, una disolución de trióxido de azufre en agua muestra gran tendencia a solvatación formándose ácido sulfúrico. Este ejemplo concreto ilustra un grado de solvatación muy alto, pero hay muchos casos en que la solvatación es mucho más débil. Por ejemplo, el cloroformo tiene tendencia a solvatación con acetona debido a enlaces de hidrógeno entre el hidrógeno primario del cloroformo y el oxígeno del grupo carbonilo de la acetona. Esta tendencia tiene un efecto importante en las propiedades de las disoluciones cloroformo-acetona. El cloroformo también forma enlaces de hidrógeno con la diisobutilcetona, pero la extensión de la solvatación es mucho menor en este caso por el impedimento estérico y, en consecuencia, las mezclas de cloroformo y diisobutilcetona tienen un comportamiento más ideal que las mezclas de cloroformo y acetona. Los efectos de solvatación en disolución son muy frecuentes. Cuando estos efectos son importantes, suelen aparecer desviaciones negativas de la ley de Raoult, puesto que la solvatación hace disminuir necesariamente las volatilidades de los compuestos originales.

Es fácil ver que la solvatación en una disolución tiene un marcado efecto sobre las propiedades termodinámicas de esa disolución. Quizás no sea tan obvio que los efectos de la asociación son también de gran importancia. El motivo es que el grado de asociación cambia mucho con la composición, especialmente en el intervalo de dilución del componente que se asocia. Por ejemplo, el metanol puro existe fundamentalmente como dímero, trímero y tetrámero, pero cuando el metanol se disuelve en hexano en exceso, el metanol existe fundamentalmente como monómero. Al aumentar la concentración de metanol se forman más polímeros; la fracción de metanol que existe en forma asociada depende mucho del número de moléculas de metanol presentes por unidad de volumen de la disolución; el resultado es que la fugacidad del metanol es una función de la fracción molar que se aparta mucho de la linealidad.

La capacidad de una molécula para solvatación o asociarse está íntimamente relacionada con su estructura electrónica. Por ejemplo, si queremos comparar las propiedades del tricloruro de aluminio y el tricloruro de antimonio, observamos inmediatamente una diferencia importante en sus estructuras electrónicas:



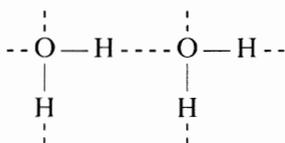
El antimonio en el tricloruro tiene un octeto de electrones y por ello sus fuerzas químicas están saturadas. Sin embargo, el aluminio sólo tiene seis electrones y muestra una gran tendencia a **adquirir** dos más. En consecuencia, el tricloruro de aluminio se solvata fácilmente con cualquier molécula que puede actuar como dadora de electrones, mientras que el cloruro de antimonio no se solvata. Esta diferencia explica, al menos en parte, por qué el tricloruro de aluminio, al contrario que el tricloruro de antimonio, es un buen catalizador par algunas reacciones orgánicas, como por ejemplo la **reacción** de Friedel-Crafts.

4.8 Enlaces de hidrógeno

El efecto químico más frecuente en la termodinámica de disoluciones es debido a *enlaces de hidrógeno*. Aunque la valencia «normal» del hidrógeno es la unidad, muchos compuestos de hidrógeno se comportan como si éste fuese divalente. Por ejemplo, los estudios de fluoruro de hidrógeno en estado de vapor indican que la fórmula correcta es $(HF)_n$, donde n depende de la temperatura y la presión y puede valer hasta 6. La única explicación razonable consiste en escribir la estructura del fluoruro de hidrógeno como sigue:



donde la línea continua indica un enlace «normal» y la línea discontinua un enlace «auxiliar». De manera análoga, los estudios de la estructura del hielo indican que cada hidrógeno está enlazado «normalmente» a un átomo de oxígeno y además está unido a otro átomo de oxígeno:



Resulta que dos átomos suficientemente negativos X e Y (que podrían ser idénticos) pueden, en circunstancias adecuadas, estar unidos al hidrógeno según $X—H---Y$. Consecuentemente, las moléculas que contienen hidrógenos unidos a átomos electronegativos (como los ácidos alcoholes y aminas) muestran una gran tendencia a asociarse entre sí y a solvarse con otras moléculas que poseen átomos electronegativos accesibles.

La diferencia principal entre un enlace de hidrógeno y un enlace covalente normal es la debilidad relativa del primero. La energía de enlace de la mayor parte de los enlaces de hidrógeno oscila entre 8 y 40 kJ mol^{-1} , mientras que la energía de los enlaces covalentes suele estar en el intervalo de 200 a 400 kJ mol^{-1} . Es bastante fácil, por tanto, romper un enlace de hidrógeno y, por este motivo, los efectos de los enlaces de hidrógeno suelen disminuir a temperaturas altas porque la energía cinética de las moléculas es, entonces, suficiente para romper estos débiles enlaces.

Antes de examinar el efecto de los enlaces de hidrógeno en las propiedades físicas, se enumeran a continuación algunas características de los enlaces de hidrógeno que han sido observadas experimentalmente (véase la Figura 4.5):

- I. Las distancias entre los átomos vecinos de los dos grupos funcionales ($X—H---Y$) en los enlaces de hidrógeno son muy inferiores a la suma de sus radios de Van der Waals.
- II. Los modos de tensión del enlace $X—H$ se desplazan hacia frecuencias inferiores (números de onda más bajos) al formarse un enlace de hidrógeno.

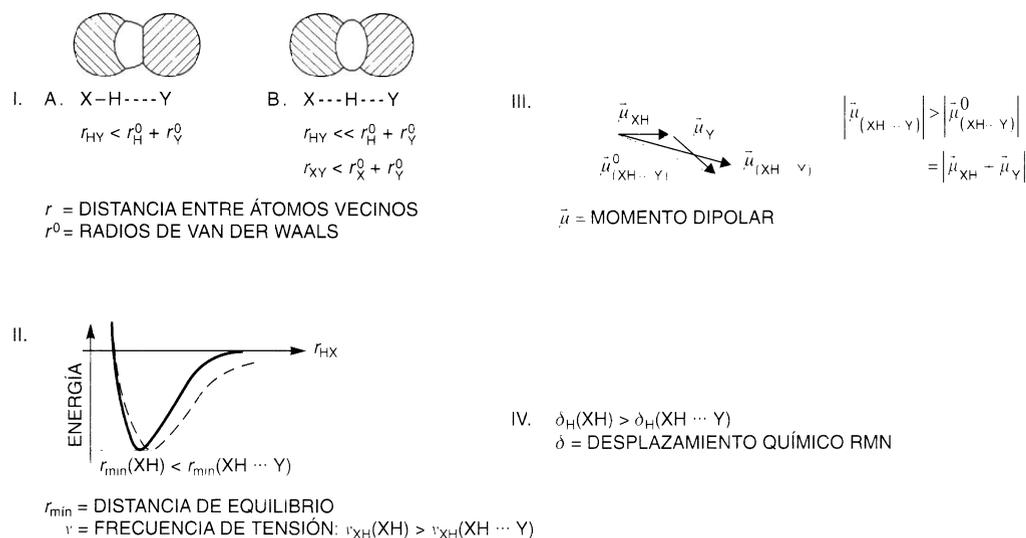


Figura 4.5 Propiedades características de los sistemas con enlaces de hidrógeno. (I) geometría intermolecular: (A) ordinaria. (B) enlaces de hidrógeno fuertes; (II) espectro de vibración, vibración de tensión de XH; (III) aumento de la polaridad por formación del complejo; (IV) efecto de desapantallamiento RMN observado para los protones que participan en los enlaces de hidrógeno. (P. Schuster, 1978. *The Fine Structure of the Hydrogen Bond in Intermolecular Interactions from Diatomics to Biopolymers*. B. Pullman, ed.. New York: Wiley & Sons.)

- III Las polaridades de los enlaces X—H aumentan al formarse un enlace de hidrógeno y suelen aparecer complejos con momentos dipolares mayores que los obtenidos por suma vectorial.
- IV. Los desplazamientos químicos obtenidos por resonancia magnética nuclear (RMN) de los protones de los enlaces de hidrógeno son mucho más pequeños que los observados para la misma molécula aislada. El desapantallamiento observado se debe a las menores densidades electrónicas de los protones que participan en el enlace de hidrógeno.

Todos los efectos, del I al IV, son menos importantes en los dímeros por enlaces de hidrógeno aislados que en los líquidos o cristales con enlaces de hidrógeno. Esto pone de manifiesto la importancia de las interacciones de largo alcance en cadenas o redes por enlaces de hidrógeno.

Las constantes termodinámicas de las reacciones en que intervienen enlaces de hidrógeno dependen generalmente del medio en que transcurren (para una recopilación de este tema véase Christian y Lane, 1975). Tucker y Christian (1976), por ejemplo, han publicado datos para el complejo 1:1 por enlaces de hidrógeno entre el trifluoretanol (TFE) y la acetona en la fase de vapor y en disolución de CCl_4 . Para relacionar los resultados de la fase de vapor y de la fase líquida, Tucker y Christian construyeron el ciclo termodinámico del complejo TFE acetona mostrado en la Figura 4.6, incluyendo valores de la energía y la energía Gibbs para las reacciones de transferencia (flechas verticales) y las reacciones de formación del complejo (flechas horizontales). La Figura 4.6 indica que las energías de transferencia y las energías Gibbs de los componentes individuales no son pequeñas comparadas con los valores para la reacción de asociación. La energía de transferencia del complejo a la disolución es el 83 por ciento de la de los monómeros separados; la correspondiente energía Gibbs de transferencia es el 79 por ciento de la de los monómeros. Estos resultados indican que la energía de transferencia y la energía Gibbs del complejo no se cancelan ni siquiera aproximadamente con las energías de transferencia y las energías Gibbs de las moléculas constituyentes. El complejo es menos estable en este disolvente relativamente inerte que en la fase de vapor:

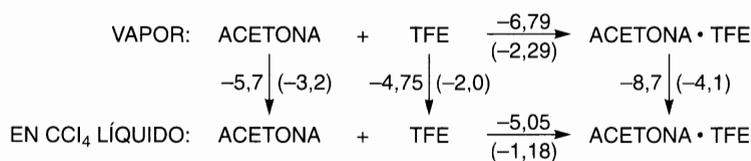


Figura 4.6 Datos termodinámicos de las reacciones de formación de complejos y de las reacciones de transferencia del sistema trifluoroetanol (TFE)/acetona a 25°C. Los números entre paréntesis son valores de Δg° (kJ mol^{-1}) referidos al estado estándar de molaridad unidad de una disolución diluida ideal. Las restantes magnitudes son energías estándar, Δu° (kJ mol^{-1}), para los distintos procesos.

poniéndose de manifiesto el importante efecto del disolvente en la formación del enlace de hidrógeno. Las estabilidades de la mayor parte de los complejos por enlaces de hidrógeno, disminuyen según va cambiando el disolvente desde un hidrocarburo alifático a un hidrocarburo clorado (o aromático) y de éste a un líquido muy polar.

Como mejor se ilustra la gran influencia de los enlaces de hidrógeno en las propiedades físicas es comparando algunas propiedades termodinámicas de dos isómeros: el éter dimetílico y el alcohol etílico. Estas moléculas tienen la misma fórmula $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, pero los enlaces de hidrógeno fuertes sólo aparecen en el alcohol. La Tabla 4.8 muestra algunas propiedades. Debido a las fuerzas de cohesión adicionales por enlaces de hidrógeno en el alcohol, los valores de su punto de ebullición, entalpía de vaporización y constante de Trouton son sensiblemente mayores que los del éter. Además, como el etanol puede solvatare fácilmente con agua, es completamente soluble en agua, mientras que el éter es sólo parcialmente soluble.

Tabla 4.8. Propiedades de los isómeros etanol y éter dimetílico.

	Etanol	Eter dimetílico
Punto de ebullición normal ($^\circ\text{C}$)	78	-25
Entalpía de vaporización en el punto de ebullición normal (kJ mol^{-1})	42,6	18,6
Constante de Trouton* ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	121	74,9
Solubilidad en agua a 18°C y 1 bar ($\text{g}/100 \text{ g}$)	∞	7,12

* La constante de Trouton es la entropía de vaporización en el punto de ebullición normal.

El enlace de hidrógeno entre moléculas del mismo componente suele detectarse estudiando las propiedades termodinámicas de las disoluciones formadas por la sustancia con enlaces de hidrógeno con disolventes no polares y relativamente inertes.

Cuando se disuelve una sustancia con enlaces de hidrógeno fuertes como el etanol en un exceso de disolvente no polar (como el hexano o ciclohexano), los enlaces de hidrógeno se van rompiendo hasta que, en el límite de dilución infinita, todas las moléculas de alcohol están presentes como monómeros en vez de como dímeros, trímeros o agregados de orden superior. Esto es consecuencia simplemente de la ley de acción de masas: en el equilibrio $nA \rightleftharpoons A_n$ (donde n es un entero mayor que la unidad) la fracción de moléculas A en forma de monómero aumenta al disminuir la concentración total de todas las moléculas de A, polimerizadas o no. Al tender a cero la concentración total de las moléculas de A en el disolvente, la fracción de moléculas de A que están en forma de monómero tiende a la unidad.

La gran dependencia del grado de polimerización con la concentración del soluto origina un comportamiento termodinámico característico, mostrado en las Figuras 4.7 y 4.8.

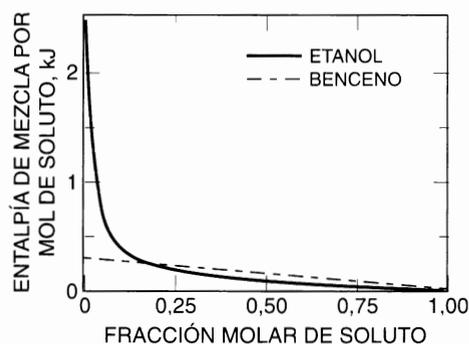


Figura 4.7 Enlaces de hidrógeno en disolución. Efectos entálpicos de dos solutos con distinta naturaleza química en el disolvente ciclohexano a 20°C.

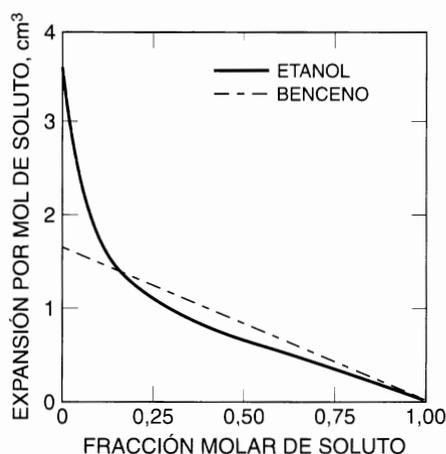


Figura 4.8 Enlaces de hidrógeno en disolución. Efectos volumétricos de dos solutos con distinta naturaleza química en el disolvente *n*-hexano a 6°C.

La Figura 4.7 muestra la variación con la concentración del soluto de la entalpía de mezcla por mol de soluto a temperatura y presión constantes. El comportamiento del etanol, con fuertes enlaces de hidrógeno, contrasta con el del benceno, que es no polar. Las diferencias cualitativas indican que el efecto del disolvente sobre las moléculas de etanol es muy distinto del efecto sobre las moléculas de benceno. Cuando se mezclan isotérmicamente benceno y un disolvente parafínico o nafténico, hay una absorción de calor y una expansión pequeñas, debidas a las fuerzas físicas (fundamentalmente de dispersión). Sin embargo, cuando se disuelve etanol en un disolvente «inerte», los enlaces de hidrógeno se rompen y, como esto requiere energía, se absorbe mucho calor; además, como una red de moléculas unidas por enlace de hidrógeno tiende a ocupar algo menos de espacio que la suma de las moléculas individuales no enlazadas, hay una expansión notable de la mezcla, como se muestra en la Figura 4.8.

Existen varias maneras de obtener evidencias de la formación de enlaces de hidrógeno entre moléculas distintas; Pimentel y McClellan (1960), Schuster *et al.* (1976) y Huyskens *et al.* (1991) han estudiado este tema. No examinaremos aquí estos estudios, sólo discutiremos brevemente dos tipos de evidencias termodinámicas ilustradas mediante un ejemplo, el enlace de hidrógeno entre la acetona y el cloroformo.

Dolezalek (1908) observó que las presiones parciales de las mezclas líquidas de acetona y cloroformo eran inferiores a las calculadas según la ley de Raoult e interpretó estas desviaciones negativas como una consecuencia de la formación de complejos entre dos especies distintas. Sin embargo, las desviaciones ne-

gativas de la idealidad pueden deberse a otras causas¹⁷. Además, una mezcla binaria líquida que forma complejos débiles entre los dos componentes puede, sin embargo, tener presiones parciales un poco mayores que las calculadas con la ley de Raoult (Booth *et al.*, 1959). Por tanto, el razonamiento de Dolezalek, aunque pertinente, no es del todo convincente.

Campbell y Kartzmark (1960) obtuvieron evidencia más directa de la formación de enlaces de hidrógeno, midiendo entalpías de mezclas y puntos de congelación de las mezclas de acetona con cloroformo y con tetracloruro de carbono. Resulta evidente, al comparar las propiedades de estos dos sistemas, que hay una gran diferencia entre la interacción de la acetona y el cloroformo y la interacción de la acetona y el tetracloruro de carbono, una molécula similar a la de cloroformo excepto en el átomo de hidrógeno aceptor de electrones que posee esta última y que es capaz de interaccionar con el átomo de oxígeno dador de electrones de la acetona.

La Figura 4.9 muestra los datos de puntos de congelación de ambos sistemas. El comportamiento de las mezclas que contienen tetracloruro de carbono es simple, con un eutéctico a -105°C y 87,5 por ciento, en moles, de acetona. Sin embargo, el comportamiento de las mezclas que contienen cloroformo es más complicado. Se forman dos eutécticos, uno a -106°C y 31 por ciento, en moles, de acetona y el otro a -115°C y 74 por ciento, en moles, de acetona, y aparece una sección central convexa con un máximo para una concentración del 50 por ciento, en moles. Este máximo indica que el compuesto $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdots \text{HCCl}_3$ existe en el estado sólido, aunque se disocia fácilmente en el estado líquido. La existencia de este compuesto es una evidencia excelente de la fuerte interacción entre dos moléculas de distinta especie. Como el máximo del diagrama aparece en el punto medio del eje de concentración, se concluye que, como era de esperar a partir de la estructura de las moléculas, el complejo tiene una razón estequiométrica 1:1.

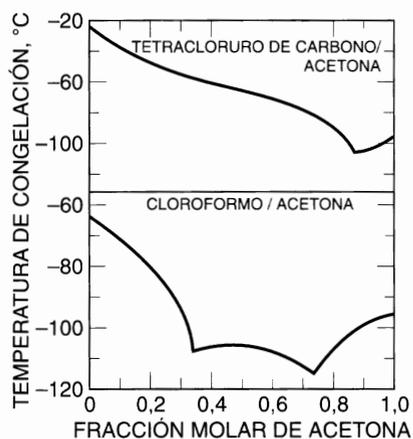


Figura 4.9 Evidencia de la formación de enlaces de hidrógeno. Datos de puntos de congelación.

La Figura 4.10 muestra las entalpías de mezcla de los dos sistemas binarios. Desafortunadamente, la referencia original no menciona la temperatura de estos datos, pero es probable que sea 25°C o una temperatura similar. La entalpía de mezcla de la acetona con el tetracloruro de carbono es positiva (se absorbe calor), mientras que la entalpía de mezcla de la acetona y el cloroformo es negativa (se desprende calor), y casi un orden de magnitud mayor. Estos datos suponen una clara evidencia de la formación de un enlace de hidrógeno entre la acetona y el cloroformo. Como muestran los datos de las mezclas con tetracloruro

¹⁷ Por ejemplo, las disoluciones de polímeros no polares en disolventes líquidos no polares presentan desviaciones de la ley de Raoult negativas y muy grandes, como se verá en la Sección 8.2.

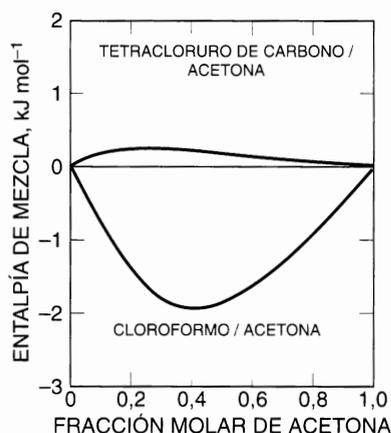


Figura 4.10 Evidencia de la formación de enlaces de hidrógeno. Datos de entalpías de mezcla.

de carbono, el efecto de las fuerzas intermoleculares de tipo físico (dipolares, de inducción y dispersión) es la absorción de una pequeña cantidad de calor. Sin embargo, en las mezclas con cloroformo hay un calor debido al efecto químico, que no solamente contrarresta la contribución física a la entalpía de mezcla observada, sino que, por su mucho mayor magnitud, hace que se desprenda calor. Como hace falta energía para romper los enlaces de hidrógeno, se concluye necesariamente que se libera calor cuando se forman enlaces de hidrógeno.

Los datos calorimétricos y de puntos de congelación indican que en la fase líquida existe el equilibrio:



A partir de la ley de acción de masas puede verse que cuando la acetona está muy diluida en cloroformo, toda la acetona de la disolución está acomplejada con cloroformo. Por este motivo Campbell y Kartzmark volvieron a representar los datos de entalpía mostrados en la Figura 4.10 utilizando como coordenadas la entalpía de mezcla por mol de acetona y la fracción molar de la acetona. Las ordenadas en el origen de estas representaciones (0 por ciento moles de acetona) son $\Delta h = -8.75 \text{ kJ mol}^{-1}$ para el sistema con cloroformo y $\Delta h = 2.62 \text{ kJ mol}^{-1}$ para el sistema con tetracloruro de carbono. A partir de estos resultados se puede calcular la entalpía de formación del complejo, es decir, la entalpía del enlace de hidrógeno, obteniéndose $(-8.75 - 2.62) = -11.37 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Teniendo en cuenta que con este tratamiento de los datos aumentan los errores experimentales, Campbell y Kartzmark dieron como valor de la entalpía de formación del enlace de hidrógeno $\Delta h = (11.3 \pm 0.4) \text{ kJ mol}^{-1}$. Este resultado concuerda bastante bien con los datos de entalpías para enlaces de hidrógeno similares determinadas a partir de diferentes medidas.

4.9 Complejos dador-aceptor de electrones

Aunque el efecto químico más frecuente en la termodinámica de disoluciones sea consecuencia de los enlaces de hidrógeno, los efectos químicos pueden deberse también a otros tipos de fuerzas de enlace que conducen a la formación de complejos entre dadores y aceptores de electrones (Andrews y Keefer, 1964; Foster 1973, 1974; Kuznetsov, 1995), denominados a veces *complejos de transferencia de carga*.

La existencia de complejos dador-aceptor puede establecerse mediante varios métodos experimentales (Foster, 1973, 1974). En la Tabla 4.9 se muestran varios tipos de datos de los complejos dador-

Tabla 4.9 Datos experimentales de los complejos dador-aceptor (Gutman, 1978).

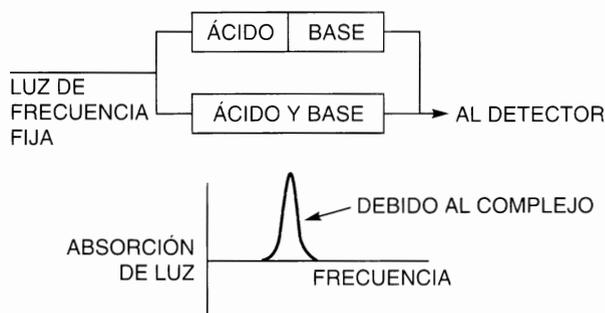
Datos	Tipo*
1. Frecuencias de absorción de los enlaces de transferencia de carga	Primario
2. Geometría de complejos sólidos	Primario
3. Estudios RMN del movimiento en complejos sólidos	Primario (?)
4. Constantes de asociación	Secundario
5. Absortividad molar u otras medidas de intensidad de absorción	Secundario
6. Cambios de entalpía debidos a la asociación	Secundario
7. Momentos dipolares	Secundario
8. Desplazamientos de frecuencias en infrarrojo	Secundario (?)
9. Cambios de intensidad en infrarrojo	Secundario
10. Desplazamientos químicos RMN de núcleos magnéticos en complejos	Secundario
11. Medidas de resonancia nuclear de cuadrupolo en complejos sólidos	Primario

* «Primario» significa que los datos pueden interpretarse utilizando principios teóricos bien establecidos. «Secundario» significa que en la correlación de los datos se utilizan simplificaciones que pueden no ser adecuadas.

aceptor y se designa a cada tipo como «primario» o «secundario». Datos primarios son los que se deducen de las medidas utilizando hipótesis teóricas que están bien establecidas en otros campos distintos de los estudios de complejos dador-aceptor. En los datos clasificados como secundarios la determinación de la concentración del complejo en la muestra se basa en métodos particulares.

La espectroscopía ultravioleta es el método más frecuentemente utilizado para estudiar los complejos dador-aceptor; en la bibliografía se encuentran tablas muy extensas de datos de frecuencias de transferencia de carga (Briegleb, 1961; Andrews y Keefer, 1964; Rose, 1967; Mulliken y Person, 1969). Estos datos proporcionan un valiosa fuente de información sobre complejos que muestran una banda de transferencia de carga o banda CT. Los datos espectroscópicos pueden utilizarse para indicar de modo cuantitativo la estabilidad del complejo (Rossotti y Rossotti, 1961).

El fundamento de estas medidas se esquematiza en la Figura 4.11 por medio de dos celdas ópticas. En la celda superior se disponen en serie y separadas dos disoluciones diluidas de los componentes A y B en algún disolvente «inerte». En la celda inferior hay una disolución única de A y B disueltos en el mismo disolvente «inerte». El número de moléculas de A en las celdas superior e inferior es coincidente y lo mismo sucede con el de las moléculas de B. Se pasa luz monocromática de igual intensidad a través de ambas celdas. Si se forma un complejo entre A y B, y si la frecuencia de la luz se encuentra en el intervalo de absorción del complejo, la absorción de luz será mayor en la celda inferior. Por otra parte, si no se forma complejo, la absorción de luz en ambas celdas será la misma. La diferencia cuantitativa en la absorción de luz proporciona una base para calcular la estabilidad del complejo y, si los experimentos

**Figura 4.11** Estudio espectroscópico de los complejos ácido-base.

espectroscópicos se realizan a diferentes temperaturas, es posible calcular también la entalpía y la entropía de la formación del complejo.

La Tabla 4.10 muestra resultados de la formación de complejos entre el *s*-trinitrobenceno (un aceptor de electrones) y los hidrocarburos aromáticos (dadores de electrones). Los resultados indican que la estabilidad del complejo aumenta con el número de grupos metilo del anillo bencénico y están de acuerdo con otras medidas que indican que los electrones π del anillo aromático se desplazan más fácilmente cuando hay grupos metilo en el anillo. Así, los potenciales de ionización de los bencenos sustituidos con metilos disminuyen al aumentar las sustituciones¹⁸. Los complejos *s*-trinitrobenceno-hidrocarburos aromáticos son muy estables. Los complejos de los aromáticos con otras moléculas orgánicas polares más comunes son mucho más débiles, pero no despreciables, como indican los resultados experimentales de Weimer (1966) mostrados en la Tabla 4.11. Weimer no encontró formación de complejos entre hidrocarburos saturados y los disolventes polares de la tabla, por lo que podemos esperar, como han observado Orye *et al.* (1965, 1965a), que las propiedades termodinámicas de las disoluciones de aromáticos en estos disolventes polares difieran de modo significativo de las disoluciones de parafinas y naftenos en estos mismos disolventes. La tendencia de los disolventes polares a formar complejos con los hidrocarburos no saturados, y no con los saturados, constituye la base de varios procesos comerciales de separación en la industria del petróleo, incluyendo los procesos Edeleanu y Udex.

Tabla 4.10. Constantes de equilibrio espectroscópicas y entalpías de formación de los complejos *s*-trinitrobenceno/hidrocarburo aromático en disoluciones de ciclohexano a 20 °C*.

Aromático	Constante de equilibrio (L mol ⁻¹)	- Δh (kJ mol ⁻¹)
Benceno	0.88	6.15
Mesitileno	3.51	9.63
Dureno	6.02	11.39
Pentametilbenceno	10.45	14.86
Hexametilbenceno	17.50	18.30

* C. C. Thompson, Jr. y P. A. D. de Maine, 1965. *J. Phys. Chem.*, 69: 2766.

Tabla 4.11 Constantes de equilibrio espectroscópicas para la formación de los complejos disolvente polar/*p*-xileno en disoluciones de *n*-hexano a 25 °C (Weimer, 1966).

Disolvente polar	Constante de equilibrio (L mol ⁻¹)
Acetona	0.25
Ciclohexanona	0.15
Trietil fosfato	0.14
Metoxiacetona	0.12
Ciclopentanona	0.12
γ -Butirolactona	0.09
<i>n</i> -Metilpirrolidona	0.09
Propionitrilo	0.07
Nitrometano	0.05
Nitroetano	0.05
2-Nitropropano	0.05
Anhídrido citracónico	0.04
2-Nitro-2-metilpropano	0.03

¹⁸ Un potencial de ionización más bajo significa que se puede arrancar más fácilmente un electrón.

La evidencia de la formación de un complejo se obtiene frecuentemente de medidas termodinámicas. Agarwal (1978), por ejemplo, midió volúmenes de mezcla del 1,2,4-triclorobenceno con benceno, tolueno, *p*-xileno y mesitileno a 30 °C en función de la composición. Los valores obtenidos, mostrados en la Figura 4.12, son negativos para los cuatro tipos de mezclas en todo el intervalo de composición y se observa que la interacción entre las moléculas de especies distintas aumenta con la capacidad para ceder electrones del hidrocarburo.

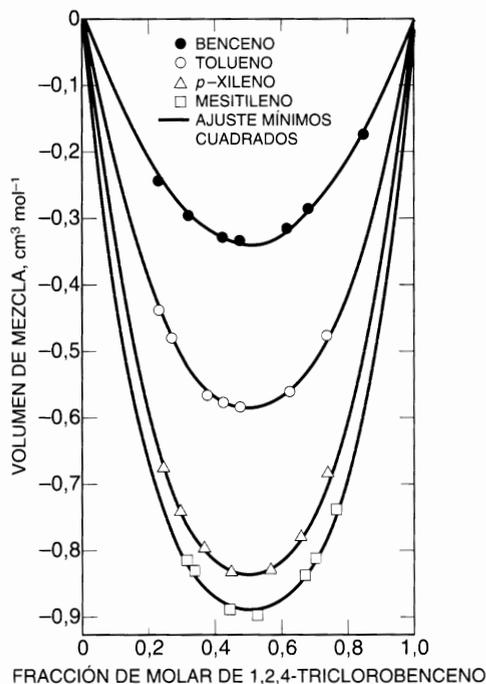


Figura 4.12 Efecto en el volumen de mezcla de la formación de complejos en sistemas binarios formados por 1,2,4-triclorobenceno a 30 °C.

Existe una correlación cuantitativa entre el volumen de mezcla y el potencial de ionización del hidrocarburo, como se muestra en la Figura 4.13, en la que el volumen de mezcla (para la composición equimolar) varía linealmente con el potencial de ionización. Los resultados mostrados en la Figura 4.13 proporcionan evidencia de la existencia de una interacción dador-aceptor entre el triclorobenceno y los hidrocarburos aromáticos.

Sin embargo, algunas veces la interpretación de los datos termodinámicos no proporciona conclusiones tan obvias. Mahl *et al.* (1978), por ejemplo, midieron la entalpía y volumen de mezcla del tetrahydrofurano (THF) con el benceno, el tolueno y los xilenos, a 25 °C, en función de la composición. Los valores obtenidos, mostrados en las Figuras 4.14 y 4.15, son negativos para las dos propiedades y para los cinco tipos de mezclas en todo el intervalo de composición, indicando la formación de un complejo entre moléculas distintas. Sin embargo, la magnitud de la entalpía de mezcla para la composición equimolar sigue la secuencia benceno > tolueno > xilenos. A primera vista, esta secuencia es sorprendente porque el potencial de ionización del benceno es mayor que el del tolueno y éste, a su vez, es mayor que el del xileno. Por tanto, se podría haber esperado la secuencia inversa. Sin embargo, la entalpía de mezcla observada depende no sólo de las fuerzas químicas, sino también de las físicas.

Para estas mezclas, las fuerzas químicas y físicas son del mismo orden de magnitud y, por consiguiente, la secuencia de los efectos de entalpía no tiene que ser necesariamente la misma secuencia de la estabilidad

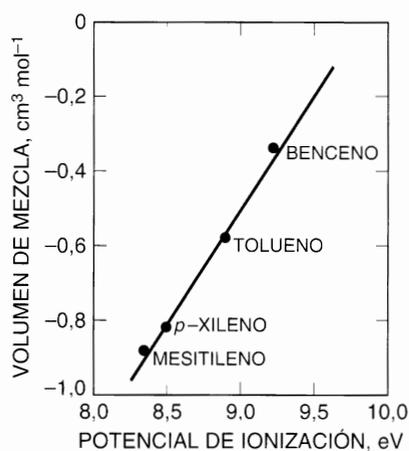


Figura 4.13 Correlación del volumen de mezcla y el potencial de ionización de hidrocarburos en mezcla equimolares 1,2,4-triclorobenceno/hidrocarburo a 30 °C.

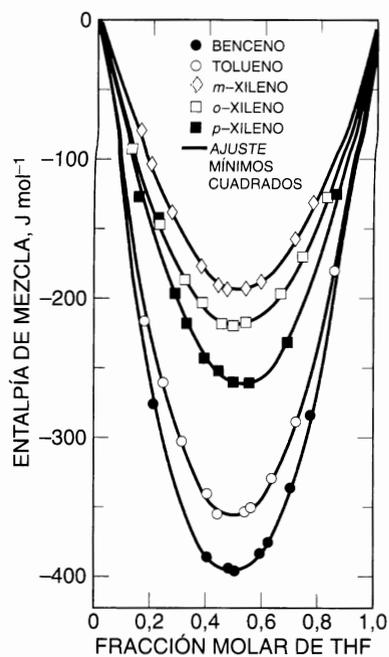


Figura 4.14 Efecto en la entalpía de mezcla de la formación de complejos en sistemas binarios formados por tetrahidrofurano (THF) a 25 °C.

de los complejos. La mezcla endotérmica, junto con la contracción de volumen, proporciona evidencia de interacciones moderadamente fuertes entre las moléculas distintas en el estado líquido. Parece que el par de electrones solitario del átomo de oxígeno del THF forma complejos de transferencia de carga con el benceno, el tolueno y los xilenos. Sin embargo, a partir de los datos entálpicos y volumétricos, no se puede obtener información cuantitativa precisa sobre la estabilidad de los complejos porque se desconocen los efectos del disolvente. Para esta información son más útiles los datos espectroscópicos.

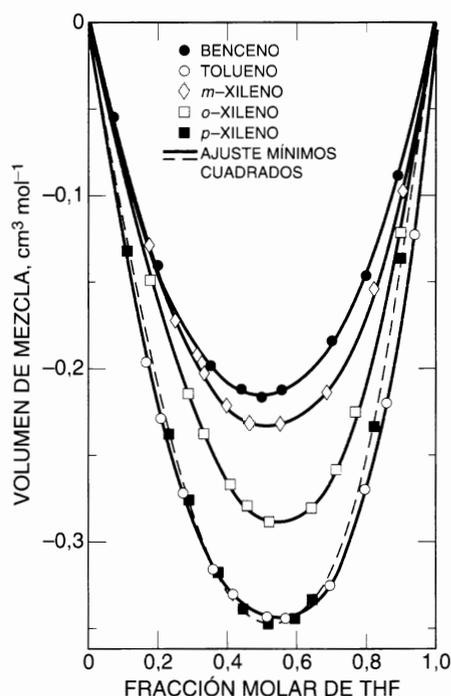


Figura 4.15 Efecto en el volumen de mezcla de la formación de complejos en sistemas binarios formados por tetrahidrofurano (THF) a 25 °C.

Como la mayor parte de los datos publicados sobre complejos moleculares se basan en medidas de la fase líquida, a la hora de interpretar los datos deben tenerse en cuenta los efectos del disolvente en las propiedades del complejo molecular. No hay ningún disolvente que pueda considerarse completamente inerte; por tanto, las propiedades del soluto en disolución no son las mismas que en la fase de vapor (Tamres, 1973). Se necesitan datos fiables de la formación del complejo en la fase de vapor para comprender el efecto de un disolvente líquido en los equilibrios en disolución, especialmente porque la teoría de los complejos de transferencia de carga (Mulliken, 1952) está basada en los conceptos de dador, receptor y complejo *aislados*, una situación que sólo se alcanza en la fase gaseosa y a presión baja. Davis (1975) ha llevado a cabo una revisión de los efectos del disolvente y Gutmann *et al.* (1997) la han particularizado para sistemas biológicos.

Los ejemplos mostrados ilustran que las fuerzas intermoleculares específicas o químicas pueden influir profundamente en las propiedades termodinámicas. En la actualidad, salvo raras excepciones, la teoría del enlace químico no está lo suficientemente desarrollada para establecer relaciones cuantitativas fundamentales entre las fuerzas intermoleculares específicas y las propiedades termodinámicas, pero es posible en muchos casos interpretar el comportamiento termodinámico en función de los fenómenos químicos pertinentes. Esta interpretación puede entonces facilitar las correlaciones de las propiedades termodinámicas con un significado basado en conceptos moleculares.

4.10 Interacción hidrófoba

Desde hace muchos años se sabe que algunas moléculas son solubles en alcohol, éter y muchos otros disolventes, pero no se disuelven en agua. Frecuentemente estas moléculas tienen una naturaleza dual: una

parte de la molécula es soluble en agua (la parte *hidrófila*, es decir, que ama al agua), mientras que la otra parte no es soluble (la parte *hidrófoba*, es decir, que odia al agua).

Las moléculas que son en parte hidrófilas y en parte hidrófobas¹⁹ se ven forzadas por su naturaleza dual a adoptar orientaciones únicas en medio acuoso, es decir, a formar estructuras organizadas de forma adecuada. Estas moléculas, denominadas *ambifílicas*, cumplen funciones importantes en los organismos vivos a nivel celular y tienen aplicaciones potencialmente útiles en la biotecnología y en la industria química (Tanford, 1980; Chen y Rajagoplan, 1990). Las estructuras organizadas se denominan *micelas* (Hoffmann y Ulbricht, 1986). Como la Figura 4.16(a) muestra esquemáticamente para una disolución acuosa de un surfactante, en las micelas (esféricas, elipsoidales o en forma de bicapa) la parte hidrófoba (generalmente una cadena hidrocarbonada larga) se aleja del agua, mientras que los grupos terminales hidrófilos (neutros, catiónicos o aniónicos) de la superficie de los agregados están solvatados con agua y mantienen a los agregados disueltos. Sin embargo, si se añade una pequeña cantidad de agua a una fase orgánica no polar conteniendo un surfactante, se puede inducir la formación de unos agregados termodinámicamente estables denominados *micelas inversas*, representados esquemáticamente en la Figura 4.16(b). En este caso, el surfactante se orienta de manera que sus grupos terminales hidrófilos se dirigen hacia dentro, rodeando el núcleo de agua, mientras que las cadenas de hidrocarburo largas e hidrófobas se dirigen hacia el seno de la fase orgánica. Un ejemplo de esta situación lo proporcionan las disoluciones en isooctano del surfactante AOT²⁰, constituido por una cadena doble aniónica [mostrada en la Figura 4.16(c)], en presencia de pequeñas cantidades de agua. No examinaremos más aspectos de este vasto tema, solamente lo mencionamos para indicar la gran importancia de los efectos estructurales²¹.

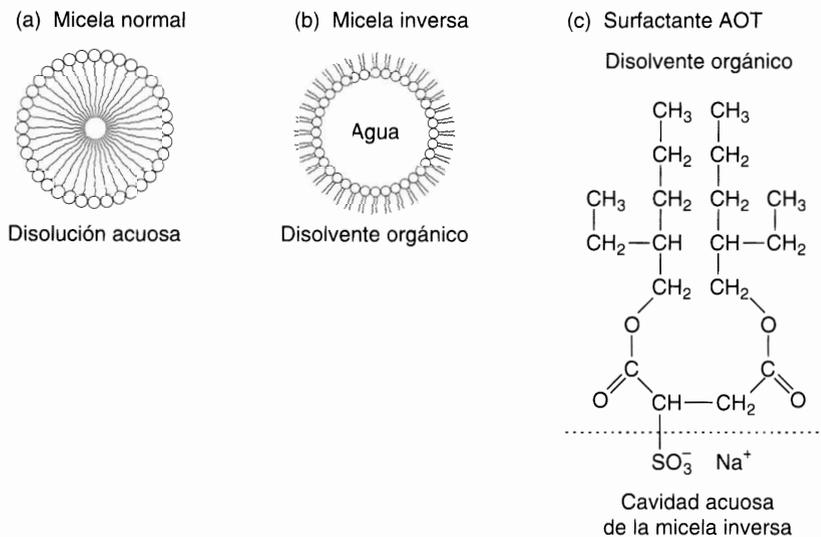


Figura 4.16 Representación esquemática de la sección de una micela (a) y una micela inversa (b). En las micelas inversas, el grupo polar terminal de las moléculas de surfactante está dirigido hacia el interior del agregado, formándose un núcleo estructural acuoso y las cadenas hidrófobas se dirigen hacia el disolvente orgánico, como se ilustra para el surfactante de cadena doble AOT (c).

¹⁹ Los ejemplos típicos son moléculas de surfactante (los componentes principales de los detergentes), como el *n*-dodecil-1-sulfato de sodio, $C_{12}H_{25}SO_4Na$, que contiene una cadena hidrocarbonada larga (hidrófoba) y un grupo terminal polar o iónico hidrófilo).

²⁰ El surfactante AOT es el di-2-etilhexilosulfosuccinato de sodio, con peso molecular de 444 g mol⁻¹.

²¹ Para una recopilación de aplicaciones de micelas inversas en biotecnología, véanse M. J. Pires, M. R. Aires-Barros y J. M. S. Cabral, 1996, *Biotechnology Progress*, 12: 290; T. Ono y T. M. Goto, 1997, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2: 397.

El origen del efecto hidrófobo es radicalmente distinto de los descritos en las secciones previas. Se trata principalmente de un efecto entrópico observado con frecuencia en la naturaleza. El efecto hidrófobo es consecuencia de grandes fuerzas atractivas (enlaces de hidrógeno) entre las moléculas de H_2O en agua líquida muy estructurada. Estas fuerzas atractivas desaparecen o se distorsionan al disolverse un soluto en agua. Frecuentemente, tras la solubilización del soluto, los enlaces de hidrógeno en el agua no se rompen sino que se mantienen en forma distorsionada. Las moléculas de agua se reorientan o reorganizan de manera que puedan participar en la formación de enlaces de hidrógeno, más o menos de forma similar al seno del agua líquida pura. Como resultado, se alcanza un grado de ordenación local mayor que en el agua líquida pura y se produce una disminución de entropía. Esta disminución de entropía (y no la entalpía) es la que origina una variación de energía Gibbs desfavorable para la solubilización de solutos no polares en agua (Tanford, 1980). Por ejemplo, los hidrocarburos solamente se disuelven un poco en agua, es decir, tienen una energía Gibbs de solubilización muy desfavorable cuya contribución más importante es entrópica.

Por ejemplo, a $25^\circ C$ la energía Gibbs estándar (Δg^0) para la transferencia de *n*-butano desde el líquido puro a agua es aproximadamente $+24,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, como se muestra en la Tabla 4.12. Este valor es la suma de una contribución entálpica (Δh^0) y una contribución entrópica ($T\Delta s^0$). Para el *n*-butano los valores de estas dos contribuciones son $-3,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $-28,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $25^\circ C$, respectivamente. La gran disminución de entropía representa el 85 por ciento de la energía Gibbs de solubilización. Para otros hidrocarburos (como el *n*-hexano) la contribución entrópica a Δg^0 es todavía mayor.

Como se muestra en la Tabla 4.12, la entropía estándar de transferencia es muy negativa, debido a la reorientación de las moléculas de agua en torno al hidrocarburo. La escasa solubilidad de los hidrocarburos en agua no se debe a una entalpía de disolución grande y positiva sino a una gran disminución de entropía causada por el denominado *efecto hidrófobo*. Este efecto es también parcialmente responsable de la inmiscibilidad de las sustancias no polares (hidrocarburos, fluorocarbonos, etc.) con el agua.

Tabla 4.12. Cambios de la energía Gibbs (Δg^0), entalpía (Δh^0) y entropía ($T\Delta s^0$), molares estándar, expresadas en kJ mol^{-1} , para la transferencia de hidrocarburos de la fase líquida pura a agua a $25^\circ C$ (Tanford, 1980).

Hidrocarburo	Δg^0 (kJ mol^{-1})	Δh^0 (kJ mol^{-1})	$T\Delta s^0$ (kJ mol^{-1})
Etano	16,3	- 10,5	- 26,8
Propano	20,5	- 7,1	- 27,6
<i>n</i> -Butano	24,7	- 3,3	- 28,0
<i>n</i> -Hexano	32,4	0	- 32,4
Benceno	19,2	+ 2,1	- 17,1
Tolueno	22,6	+ 1,7	- 20,9

La *interacción hidrófoba* (Israelachvili, 1992) está estrechamente relacionada con el efecto hidrófobo. Esta interacción es principalmente entrópica y se refiere a una fuerte atracción entre las moléculas hidrófobas (y sus superficies) en agua²². En muchos casos esta atracción es más fuerte que en el vacío. Por ejemplo, utilizando la Tabla 4.5 y la Ecuación (4.22), podemos calcular que la energía de interacción entre dos moléculas de metano, con un diámetro molecular de 4 \AA , en contacto y en vacío es $-2,5 \times 10^{-21} \text{ J}$. En el agua esta misma energía de interacción es $-14 \times 10^{-21} \text{ J}$.

²² N. A. M. Besseling y J. Lyklema. 1997. *J. Phys. Chem. B*, 101: 7604, han propuesto un modelo de termodinámica molecular para la hidratación hidrófoba de moléculas pequeñas, no polares y de superficies hidrófobas.

4.11 Interacciones moleculares en fluidos densos

En las secciones precedentes se han descrito las fuerzas intermoleculares que se ejercen entre las moléculas en fase gaseosa a baja presión. Sin embargo, hay una gran diferencia entre la interpretación física de las fuerzas intermoleculares de las moléculas en fase gaseosa y la de las fuerzas entre las moléculas de soluto en un disolvente líquido. Las moléculas en fase gaseosa a baja presión interactúan en un medio «libre» (es decir, en el vacío), pero los solutos disueltos interactúan teniendo como medio al disolvente. Las interacciones entre dos moléculas en el vacío se describen por una función potencial (como la de Lennard-Jones), pero las interacciones entre dos moléculas en el medio disolvente se describen por el denominado *potencial de campo medio* que desempeña un papel principal en la ciencia de coloides y en la química-física de las disoluciones de proteínas. La diferencia más importante es que la naturaleza molecular del disolvente influye en la interacción entre dos moléculas en un disolvente y no existe una influencia similar en la interacción entre dos moléculas en el espacio prácticamente libre.

Por ejemplo, el potencial intermolecular para dos moléculas de soluto en un disolvente, no solamente incluye la energía de interacción directa soluto-soluto, sino también las modificaciones en las energías de interacción soluto-disolvente y disolvente-disolvente producidas al acercarse las dos moléculas de soluto. Una molécula de soluto sólo puede acercarse a otra molécula de soluto si desplaza de su trayectoria a las moléculas de disolvente. Así, a cierta distancia, dos moléculas en el espacio libre pueden atraerse entre sí, pero en un disolvente pueden repelerse si el trabajo a realizar para desplazar las moléculas de disolvente excede a la ganancia obtenida al acercar las moléculas de soluto. Además las moléculas de soluto suelen perturbar el orden local de las moléculas de disolvente. Si la energía asociada con esta perturbación depende de la distancia entre las dos moléculas disueltas, se ejerce entre ellas una fuerza adicional de *solvatación*.

La naturaleza molecular del disolvente puede originar potenciales de campo medio que son muy distintos de los correspondientes potenciales entre dos cuerpos en el vacío²³. El potencial de campo medio es una medida de la interacción molecular entre las moléculas de soluto en disolución líquida. Las teorías de disoluciones, como la *teoría de McMillan-Mayer* (1945), proporcionan una relación directa cuantitativa entre el potencial de campo medio y las propiedades macroscópicas termodinámicas (los coeficientes del virial osmóticos) determinables experimentalmente. Los coeficientes del virial osmóticos se obtienen a partir de medidas de presión osmótica.

Presión osmótica

La *presión osmótica* es un fenómeno frecuente en la naturaleza, especialmente en sistemas biológicos. Los primeros estudios sistemáticos cuantitativos se realizaron a finales del siglo XIX. La química física de la presión osmótica fue desarrollada por Van't Hoff, uno de los fundadores de la química física (alrededor de 1890) y uno de los pioneros de la aplicación de la termodinámica en el estudio de las disoluciones líquidas. Resumiremos a continuación los principales conceptos relativos a la presión osmótica.

Considérese un sistema dividido en dos partes, α y β , por un tabique semipermeable, como se muestra en la Figura 4.17.

La membrana semipermeable es permeable al disolvente (1), pero impermeable al soluto (2). Las fases α y β están a la misma temperatura. La presión en la fase α es P , y la presión en la fase β es $P + \pi$. La ecuación del equilibrio químico es:

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \quad (4.38)$$

²³ Para una descripción de la influencia de los efectos del disolvente en los potenciales de interacción intermoleculares y entre partículas, véase Israelachvili (1992).

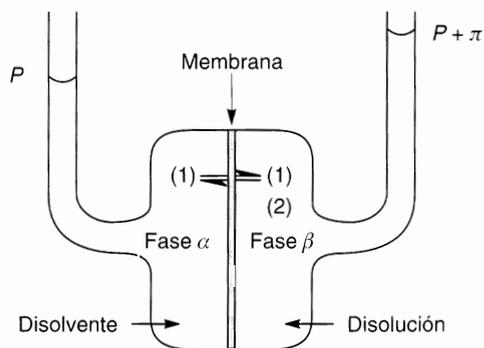


Figura 4.17 Esquema de un aparato para la medida de la presión osmótica. La membrana es permeable al disolvente (1), pero no al soluto (2).

donde μ es el potencial químico, dado por

$$\mu_1^\alpha = \mu_{1\text{puro}}^\alpha(T, P) \quad (4.38a)$$

$$\mu_1^\beta = \mu_{1\text{puro}}^\beta(T, P + \pi) + RT \ln a_1 \quad (4.39)$$

donde a es la actividad, que puede expresarse en función de la composición como $a_1 = \gamma_1 x_1$, donde γ es el coeficiente de actividad y x es la fracción molar.

Para un fluido puro, $(\partial\mu/\partial P)_T = v$. Suponiendo que el volumen molar no cambia con la presión (fluido incompresible), tenemos

$$\mu_{1\text{puro}}(P + \pi) = \mu_{1\text{puro}}(P) + \pi v_{1\text{puro}} \quad (4.40)$$

La Ecuación (4.38) puede escribirse como

$$-\ln a_1 = \frac{\pi v_{1\text{puro}}}{RT} \quad (4.41)$$

Como la fase β es una disolución diluida, x_1 es aproximadamente la unidad; en ese caso, γ_1 también es aproximadamente la unidad y la Ecuación (4.41) toma la forma

$$-\ln x_1 = \frac{\pi v_{1\text{puro}}}{RT} \quad (4.42)$$

Cuando $x_2 \ll 1$, $\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$ y la Ecuación (4.42) se transforma en

$$\pi v_{1\text{puro}} = x_2 RT \quad (4.43)$$

Como $x_2 \ll 1$, $n_2 \ll n_1$ y $x_2 \approx n_2/n_1$, la Ecuación (4.43) queda así:

$$\pi V = n_2 RT \quad (4.44)$$

donde $V = n_1 v_{1\text{puro}}$ es el volumen total disponible para los n_2 moles de soluto.

La Ecuación (4.44) es la *ecuación de Van't Hoff* para la presión osmótica π , análoga a la ecuación del gas ideal.

Esta ecuación se basa en dos únicas suposiciones importantes:

- La disolución es muy diluida.
- La disolución es incompresible.

Hace muchos años que se descubrió una aplicación importante de la Ecuación (4.44): si medimos π y T y conocemos la concentración en *masa* del soluto (g/litro), podemos calcular el peso molecular del soluto.

La osmometría proporciona un procedimiento estándar para medir pesos moleculares de moléculas grandes (polímeros o biomacromoléculas como las proteínas) cuyos pesos moleculares no pueden determinarse con precisión a partir de medidas de otras propiedades coligativas como el aumento del punto de ebullición o el descenso del punto de congelación.

La ecuación de Van't Hoff es una ley límite; la Ecuación (4.44) es una asíntota que se alcanza cuando la concentración del soluto tiende a cero.

Para concentraciones finitas, es útil escribir un desarrollo en serie en la concentración c_2 , generalmente expresada en (g/litro):

$$\frac{\pi}{c_2} = RT \left(\frac{1}{M_2} + B^* c_2 + C^* c_2^2 + \dots \right) \quad (4.45)^{24}$$

donde M_2 es la masa molar del soluto, B^* es el *segundo coeficiente del virial osmótico*, C^* es el tercero, y así sucesivamente.

Si hacemos $B^* = C^* = \dots = 0$ en la Ecuación (4.45), obtenemos de nuevo la ecuación de Van't Hoff.

En disoluciones diluidas, podemos despreciar en la Ecuación (4.44) las interacciones entre tres cuerpos o superiores. Por tanto, la representación de π/c_2 frente a c_2 es una línea recta (para valores pequeños de c_2), con ordenada en el origen RT/M_2 y pendiente igual a RTB_{22}^* . Como ejemplo, la Figura 4.18 muestra los datos de presiones osmóticas (McCarty y Adams, 1987; Haynes *et al.*, 1992), medidos por *osmometría de membrana*²⁵, de las disoluciones acuosas de las proteínas α -quimotripsina, en disolución reguladora 0.1 M de sulfato de potasio, a pH = 5 y 25 °C, y lisozima y ovoalbúmina, en disolución reguladora 0.06 M de cacodilato [disoluciones acuosas de la sal sódica del ácido dimetilarsínico ($(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), a pH = 5.8 y 37 °C. En la Tabla 4.13 se muestran los segundos coeficientes del virial osmóticos y los pesos moleculares promedio en número de las proteínas, obtenidos a partir de los datos de la Figura 4.18.

En la Figura 4.18 se observa que, al contrario de lo que sucede para la lisozima y la ovoalbúmina, los valores de π/c_2 de la α -quimotripsina disminuyen al aumentar c_2 , con el resultado de un valor negativo del segundo coeficiente del virial osmótico. Este valor negativo indica que, en las condiciones experimentales, las moléculas de α -quimotripsina se atraen ligeramente entre sí en disolución diluida.

²⁴ El desarrollo del virial osmótico es análogo al desarrollo del virial de gases (que veremos en el Capítulo 5).

$$\frac{P}{\rho} = RT(1 + B\rho + C\rho^2 + \dots) \quad (4.45a)$$

donde ρ es la densidad *molar* y B y C son el segundo y tercer coeficientes del virial. La concentración molar ρ puede expresarse en función de la concentración del soluto c_2 como $\rho = c_2/M_2$. Sustituyendo en la ecuación anterior se obtiene

$$\frac{P}{c_2} = RT \left[\frac{1}{M_2} + \left(\frac{B}{M_2^2} \right) c_2 + \left(\frac{C}{M_2^3} \right) c_2^2 + \dots \right] \quad (4.45b)$$

Las Ecuaciones (4.45a) y (4.45b) son básicamente idénticas pero las dimensiones de B y C no son las mismas que las de B^* y C^* .

²⁵ Los segundos coeficientes del virial osmóticos se determinan con más precisión mediante la técnica de *difusión de radiación láser a ángulo rasante* [low-angle laser-light scattering (LALLS)].

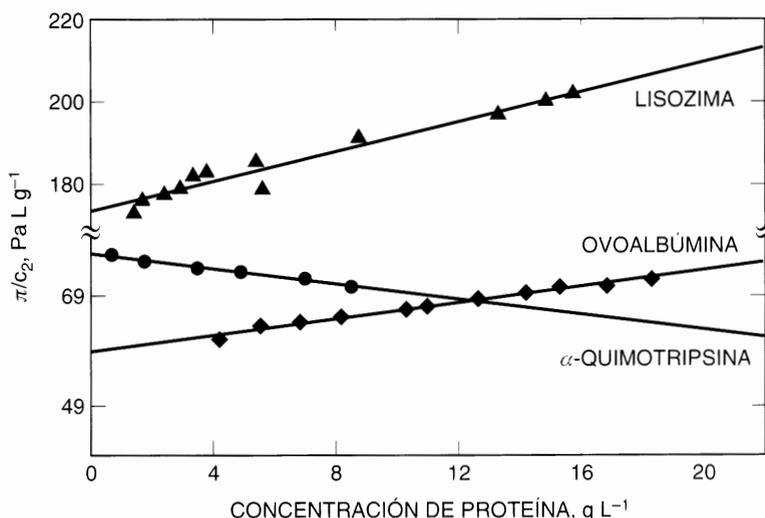


Figura 4.18 Datos de presión osmótica de la α -quimotripsina (●) (Haynes *et al.*, 1992), en disolución reguladora de sulfato de potasio 0,1 M, a pH = 5 y 25 °C, y de la lisozima (▲) y la ovoalbúmina (◆) (McCarty y Adams, 1987), en disolución reguladora de cacodilato 0,06 M, a pH = 5,8 y 37 °C.

Tabla 4.13. Segundos coeficientes del virial osmóticos y pesos moleculares promedio en número para las disoluciones acuosas tamponadas de α -quimotripsina, lisozima y ovoalbúmina, obtenidos por correlación de los datos mostrados en la Figura 4.18.

Proteína	$B_{22}^* \times 10^7$ (L mol g ⁻²)	M_2 (g mol ⁻¹)
α -Quimotripsina	-2,72	32200
Lisozima	7,47	15100
Ovoalbúmina	2,76	43400

Como puede verse en otras fuentes bibliográficas (Hill, 1959, 1986), el segundo coeficiente del virial osmótico (propiedad macroscópica) está relacionado con las fuerzas intermoleculares entre dos moléculas de soluto (propiedad microscópica). Los datos cuantitativos de B_{22}^* pueden proporcionar información útil sobre las interacciones entre, por ejemplo, moléculas de proteínas o de polímeros en disolución.

Equilibrios Donnan

La relación de la presión osmótica obtenida por Van't Hoff es válida para disoluciones de no electrolitos y para disoluciones de electrolitos cuando la permeabilidad de la membrana sea la misma para los cationes y los aniones. Consideremos ahora una cámara dividida en dos partes por una membrana que muestra selectividad iónica, es decir, algunos iones pueden fluir a través de la membrana y otros no pueden. En este caso, las condiciones de equilibrio se hacen más complejas porque, además de las ecuaciones de Gibbs habituales que establecen la igualdad de potenciales químicos, es necesario satisfacer un criterio adicional estableciendo la neutralidad eléctrica de cada una de las fases presentes en la cámara. Donnan fue el primero en estudiar, a comienzos del siglo XX, la termodinámica de equilibrio de los sistemas con membranas selectivas a iones.

Para describir los fundamentos de estos equilibrios²⁶, consideremos un sistema acuoso que contiene tres especies iónicas: Na^+ , Cl^- y R^- , tales que el anión R^- es mucho mayor que el Cl^- . El agua está en exceso y todas las concentraciones iónicas son pequeñas. La cámara está dividida en dos partes iguales, la fase α y la fase β , mediante una membrana selectiva a iones, como se indica en la Figura 4.19. Esta membrana es permeable al agua, Na^+ y Cl^- , pero es impermeable al R^- .

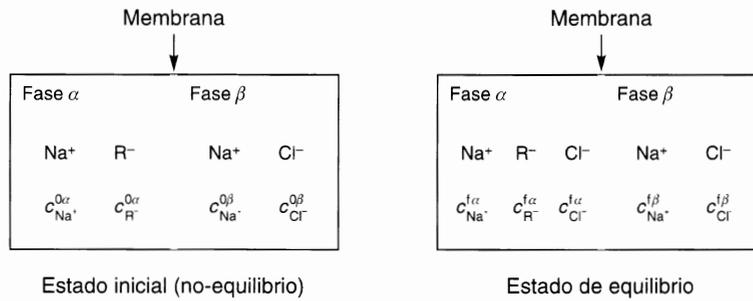


Figura 4.19 Representación esquemática de un equilibrio Donnan.

Inicialmente (antes de alcanzarse el equilibrio) el lado izquierdo contiene sólo agua, Na^+ y R^- , con concentraciones molares $c_{\text{Na}^+}^{0\alpha}$ y $c_{\text{R}^-}^{0\alpha}$. El lado derecho inicialmente contiene sólo agua, Na^+ y Cl^- , con concentraciones molares $c_{\text{Na}^+}^{0\beta}$ y $c_{\text{Cl}^-}^{0\beta}$. La condición de electroneutralidad requiere que

$$c_{\text{Na}^+}^{0\alpha} = c_{\text{R}^-}^{0\alpha} \quad \text{y} \quad c_{\text{Na}^+}^{0\beta} = c_{\text{Cl}^-}^{0\beta} \quad (4.46)$$

A continuación permitimos que el estado inicial alcance el equilibrio. Sea δ el cambio de la concentración de Na^+ en α . Como el catión R^- no puede pasar de un lado a otro, el cambio de la concentración de Cl^- en β es $-\delta$.

Las concentraciones finales (f) en el equilibrio son

$$\text{En } \alpha: \quad c_{\text{Na}^+}^{f\alpha} = c_{\text{Na}^+}^{0\alpha} + \delta \quad c_{\text{Cl}^-}^{f\alpha} = \delta \quad c_{\text{R}^-}^{f\alpha} = c_{\text{R}^-}^{0\alpha} \quad (4.47)$$

$$\text{En } \beta: \quad c_{\text{Na}^+}^{f\beta} = c_{\text{Na}^+}^{0\beta} - \delta \quad c_{\text{Cl}^-}^{f\beta} = c_{\text{Cl}^-}^{0\beta} - \delta \quad c_{\text{R}^-}^{f\beta} = 0 \quad (4.48)$$

Nuestro objetivo es calcular δ a partir de las concentraciones originales, que son conocidas.

Para el disolvente (s), podemos escribir

$$\mu_s^\alpha = \mu_s^\beta \quad (4.49)^{27}$$

El potencial químico puede escribirse en función de la presión y la actividad como

$$\mu_s^\alpha = \mu_s^* + P^\alpha v_s + RT \ln a_s^\alpha \quad (4.50)$$

²⁶ Para una discusión clara y simple, véase E. A. Moelwyn-Hughes, 1961 *Physical Chemistry*, 2.^a ed., New York: Pergamon Press. Para una discusión amplia, véase M. P. Tombs y A. R. Peacocke, 1974 *The Osmotic Pressure of Biological Macromolecules*, Oxford: Clarendon Press.

²⁷ Uno se siente tentado a escribir las ecuaciones de equilibrio $\mu_{\text{Cl}^-}^\alpha = \mu_{\text{Cl}^-}^\beta$ y $\mu_{\text{Na}^+}^\alpha = \mu_{\text{Na}^+}^\beta$. Estas ecuaciones no son correctas porque el potencial eléctrico de la fase α no es igual que el de la fase β . Véase el Capítulo 9.

Podemos utilizar una relación similar para μ_s^β . En estas relaciones, v es el volumen molar y a es la actividad. El estado estándar (*) es el disolvente líquido puro a la temperatura del sistema y a presión cero. Sustituyendo en la Ecuación (4.49) se obtiene

$$\frac{RT}{v_s} \ln \left(\frac{a_s^\beta}{a_s^\alpha} \right) = P^\alpha - P^\beta = \pi \quad (4.51)$$

donde π es la presión osmótica.

Por otra parte tenemos

$$\mu_{\text{NaCl}}^\alpha = \mu_{\text{NaCl}}^\beta \quad (4.52)$$

Como el cloruro de sodio está totalmente disociado en iones sodio e iones cloruro, la Ecuación (4.52) puede escribirse como

$$\mu_{\text{Na}^+}^\alpha + \mu_{\text{Cl}^-}^\alpha = \mu_{\text{Na}^+}^\beta + \mu_{\text{Cl}^-}^\beta \quad (4.53)$$

Sustituyendo ecuaciones análogas a la Ecuación (4.50) en la Ecuación (4.53), se obtiene

$$\pi = \frac{RT}{\bar{v}_{\text{Na}^+} + \bar{v}_{\text{Cl}^-}} \ln \left(\frac{a_{\text{Na}^+}^\beta a_{\text{Cl}^-}^\beta}{a_{\text{Na}^+}^\alpha a_{\text{Cl}^-}^\alpha} \right) \quad (4.54)$$

donde \bar{v}_i es el volumen molar parcial del componente i cuando las concentraciones de todos los solutos son muy pequeñas.

Igualando la expresión de π de la Ecuación (4.51) con la expresión de π de la Ecuación (4.54), tenemos

$$\frac{a_{\text{Na}^+}^\beta a_{\text{Cl}^-}^\beta}{a_{\text{Na}^+}^\alpha a_{\text{Cl}^-}^\alpha} = \left(\frac{a_s^\beta}{a_s^\alpha} \right)^{\frac{\bar{v}_{\text{Na}^+} + \bar{v}_{\text{Cl}^-}}{v_s}} \quad (4.55)$$

En una disolución muy diluida $a_s^\alpha = a_s^\beta = 1$ y la actividad del soluto i es igual a su concentración molar, $a_i = c_i$. La Ecuación (4.55) toma la forma

$$c_{\text{Na}^+}^\alpha \cdot c_{\text{Cl}^-}^\alpha = c_{\text{Na}^+}^\beta \cdot c_{\text{Cl}^-}^\beta \quad (4.56)$$

Utilizando la definición de δ en la Ecuación (4.56) se obtiene

$$(c_{\text{Na}^+}^{0\alpha} + \delta)\delta = (c_{\text{Na}^+}^{0\beta} - \delta)^2 \quad (4.57)$$

resultando

$$\delta = \frac{(c_{\text{Na}^+}^{0\beta})^2}{c_{\text{Na}^+}^{0\alpha} + 2c_{\text{Na}^+}^{0\beta}} \quad (4.58)$$

Si se utiliza la Ecuación (4.58) para obtener δ , pueden calcularse las concentraciones finales de equilibrio a partir de las concentraciones iniciales utilizando las Ecuaciones (4.47) y (4.48).

Reordenando la Ecuación (4.58) se obtiene qué fracción del cloruro de sodio originalmente en la fase β se ha trasladado a la fase α :

$$\frac{\delta}{c_{\text{Na}^+}^{0\beta}} = \left(2 + \frac{c_{\text{Na}^+}^{0\alpha}}{c_{\text{Na}^+}^{0\beta}} \right)^{-1} \quad (4.59)$$

Por otra parte, la presión osmótica viene dada por

$$\pi = 2RT(c_{\text{Na}^+}^{0\gamma} - c_{\text{Cl}^-}^{0\beta} + 2\delta) \quad (4.60)$$

Como las concentraciones de equilibrio de Na^+ no son iguales en las dos fases, tenemos una célula (o batería) de concentración con una diferencia de potencial entre ambos lados de la membrana. La diferencia de potencial eléctrico $\Delta\phi$ viene dada por la ecuación de Nernst:

$$\Delta\phi = \frac{RT}{N_1 e z_{\text{Na}^+}} \ln \frac{a_{\text{Na}^+}^{\beta}}{a_{\text{Na}^+}^{\alpha}} \quad (4.61)$$

Sustituyendo las actividades por concentraciones y utilizando la Ecuación (4.58), podemos escribir la ecuación de Nernst como

$$\Delta\phi = \frac{RT}{N_1 e z_{\text{Na}^+}} \ln \frac{c_{\text{Na}^+}^{0\beta}}{c_{\text{Na}^+}^{0\gamma} + c_{\text{Na}^+}^{0\beta}} \quad (4.61a)$$

donde z_{Na^+} es la valencia del ion sodio (+1), e es la carga del electrón y N_1 es la constante de Avogadro. Estos resultados (y otros basados en argumentos similares) tienen mucha importancia en biología y medicina porque los animales (y el hombre) poseen muchas membranas selectivas a iones. Además, estos resultados son importantes en procesos de separación industrial mediante membranas cargadas como, por ejemplo, la electrodiálisis y la ósmosis inversa, examinadas en la Sección 8.4.

4.12 Teoría molecular de los estados correspondientes

La teoría clásica o *teoría macroscópica de los estados correspondientes* fue establecida por Van der Waals a partir de su conocida ecuación de estado. Sin embargo, puede demostrarse que la deducción de Van der Waals no está asociada a una determinada ecuación sino que puede aplicarse a cualquier ecuación de estado con dos constantes arbitrarias además de la constante R de los gases.

A partir del principio de continuidad de las fases líquida y gaseosa, Van der Waals demostró que en el punto crítico

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \quad (4.62)$$

Estas relaciones condujeron a Van der Waals al resultado general de la existencia de una función universal de las variables v (volumen), T (temperatura) y P (presión) tal que²⁸

$$F\left(\frac{v}{v_c}, \frac{T}{T_c}, \frac{P}{P_c}\right) = 0 \quad (4.63)$$

Esta ecuación es válida para todas las sustancias; el subíndice c se refiere al punto crítico. Otra manera de enunciar este resultado es afirmando que, cuando la ecuación de estado de un fluido se escribe utilizando

²⁸ Por ejemplo, la ecuación de Van der Waals en variables reducidas viene dada por

$$F = P_R - \frac{8T_R}{3v_R - 1} + \frac{3}{v_R^2} = 0$$

donde $P_R = P/P_c$, $T_R = T/T_c$ y $v_R = v/v_c$.

coordenadas reducidas, es decir, v/v_c , T/T_c , P/P_c , esta ecuación también es válida para otro fluido cualquiera.

La teoría clásica de los estados correspondientes se basa en las propiedades matemáticas de las ecuaciones de estado macroscópicas. La *teoría molecular o microscópica de los estados correspondientes* se basa en las propiedades matemáticas de la función de energía potencial.

La función potencial con potencias inversas dada por la Ecuación (4.24) representa con buena aproximación las fuerzas intermoleculares de muchas sustancias. La variable independiente en esta función potencial es la distancia entre las moléculas. Si esta variable se hace adimensional, la función potencial puede expresarse de forma general y de manera que el potencial adimensional sea una *función universal* F de la distancia adimensional entre las moléculas:

$$\frac{\Gamma_{ii}}{\varepsilon_i} = F\left(\frac{r}{\sigma_i}\right) \quad (4.64)$$

donde ε_i es un parámetro energético y σ_i es un parámetro de distancia, característicos ambos de la interacción entre dos moléculas de la especie i . Por ejemplo, si la función F es el potencial de Lennard-Jones, ε_i es la energía (cambiada de signo) en el mínimo del potencial y σ_i es la distancia correspondiente a energía potencial nula. Sin embargo, la Ecuación (4.64) no está restringida al potencial de Lennard-Jones ni a la función potencial con potencias inversas dada por la Ecuación (4.24). La Ecuación (4.64) sólo establece que la energía potencial reducida ($\Gamma_{ii}/\varepsilon_i$) es una función universal de la distancia reducida (r/σ_i).

Una vez conocida la función de energía potencial de una sustancia, es posible, al menos en principio, calcular las propiedades configuracionales macroscópicas de esa sustancia mediante las técnicas de la mecánica estadística. Por consiguiente, una función de energía potencial universal, Ecuación (4.64), conduce a una ecuación de estado universal y a valores universales de todas las propiedades configuracionales reducidas.

Para obtener mediante la mecánica estadística las propiedades termodinámicas macroscópicas resulta útil calcular la *función de partición canónica* de un sistema que depende de la temperatura, volumen y número de moléculas. Para fluidos formados por moléculas pequeñas la función de partición Q se expresa como un producto de dos factores²⁹:

$$Q = Q_{\text{int}}(N, T) Q_{\text{tras}}(N, T, V) \quad (4.65)$$

En esta expresión se han separado la contribución traslacional a la energía del sistema del resto de contribuciones tales como las de rotación y vibración. Se supone que las contribuciones de rotación y vibración sólo dependen de la temperatura. Estas contribuciones se denominan contribuciones *internas* porque no dependen (supuestamente) de la presencia de otras moléculas en las proximidades de una dada.

En la aproximación clásica, la función de partición traslacional, Q_{tras} , se expresa como un producto de dos factores, uno procedente de la energía cinética y el otro de la energía potencial. Para un sistema de un solo componente con N moléculas, Q_{tras} viene dada por

$$Q_{\text{tras}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{(3N/2)} \frac{1}{N!} \int_V \dots \int_V \exp\left[-\frac{\Gamma_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{kT}\right] d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (4.66)$$

donde m es la masa molecular, k es la constante de Boltzmann, h es la constante de Planck y $\Gamma_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ es la energía potencial del conjunto de N moléculas con posiciones descritas por los vectores $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$. Conocida la masa molecular y para un número dado de moléculas, el primer factor sólo depende

²⁹ En el Apéndice B se ofrece un análisis más detallado.

de la temperatura y el volumen. El segundo factor, denominado *integral de configuración*, Z_N , depende de la temperatura y el volumen:

$$Z_N = \int \cdots \int_V \exp \left[- \frac{\Gamma_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{kT} \right] d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (4.67)$$

Por tanto, la integral configuracional proporciona la única contribución que depende de las fuerzas intermoleculares. Sin embargo, Z_N no es la unidad para un gas ideal ($\Gamma_i = 0$), sino que $Z_N^{\text{id}} = V^N$.

A partir de Q se obtiene la ecuación de estado (véase el Apéndice B):

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} = kT \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (4.68)$$

Cuando son válidas las Ecuaciones (4.65) y (4.66), la ecuación de estado depende sólo de Z_N . Por consiguiente, el problema principal de la aplicación de la mecánica estadística a los fluidos reales es la evaluación de la función de partición configuracional.

Pitzer (1939) y Guggenheim (1945) enunciaron claramente las cuatro hipótesis que conducen al *teorema molecular de los estados correspondientes*; éstas son:

1. La función de partición se factoriza según la Ecuación (4.65), donde Q_{int} es independiente del volumen por molécula.
2. Se utiliza para Q_{tras} la aproximación clásica dada por la Ecuación (4.66)³⁰.
3. La energía potencial Γ_i se expresa como suma de las interacciones $\Gamma_{ij}(r_{ij})$ de todos los pares posibles de moléculas. Para un determinado par ij , Γ_{ij} depende sólo de la distancia r_{ij} entre las moléculas:

$$\Gamma_i = \sum_{i < j} \Gamma_{ij}(r_{ij}) \quad (4.69)$$

4. La energía potencial de un par de moléculas, reducida mediante una energía característica, se representa mediante una función universal de la distancia intermolecular, reducida mediante una longitud característica, es decir, por la Ecuación (4.64).

Las hipótesis 3 y 4 se sustituyen en la función de partición configuracional. Además se utilizan coordenadas reducidas obtenidas dividiendo los vectores de posición tridimensionales $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ por el factor de escala σ^3 . Así se obtiene

$$Z_N = \sigma^{3N} \int \cdots \int_{V/\sigma^3} \exp \left[- \frac{\varepsilon}{kT} \sum_{i < j} F \left(\frac{r_{ij}}{\sigma} \right) \right] d \left(\frac{r_1}{\sigma^3} \right) \cdots d \left(\frac{r_N}{\sigma^3} \right) \quad (4.70)$$

Aparte del factor σ^{3N} , la integral configuracional depende sólo de N , de la temperatura reducida kT/ε y del volumen reducido V/σ^3 (a través de los límites de la integral):

$$Z_N = \sigma^{3N} Z_N^* \left(\frac{kT}{\varepsilon}, \frac{V}{\sigma^3}, N \right) \quad (4.71)$$

donde Z_N^* es una función universal.

³⁰ Esta suposición no es válida para fluidos de masa molecular pequeña como H_2 , He y Ne. Para estos fluidos, los efectos cuánticos desempeñan un papel importante a bajas temperaturas. Sin embargo, como se discute en el Capítulo 5, si se utilizan parámetros de reducción efectivos, se pueden incluir estos fluidos en las correlaciones basadas en los estados correspondientes.

Dado que la energía Helmholtz configuracional viene dada por

$$A^{\text{conf}} = -kT \ln Z_N \quad (4.72)$$

y dado que A^{conf} es una propiedad extensiva (proporcional a N), tenemos

$$A^{\text{conf}} = N \psi(T, v) \quad (4.73)$$

donde la función ψ depende sólo de las variables intensivas T y $v = V/N$.

Las Ecuaciones (4.72) y (4.73) implican que la integral configuracional debe tomar la forma

$$Z_N = \sigma^3 N \left[z^* \left(\frac{kT}{\varepsilon}, \frac{V}{N\sigma^3} \right) \right]^N \quad (4.74)$$

donde la función z^* depende sólo de variables intensivas. Sustituyendo la Ecuación (4.74) en la (4.68) se obtiene la ecuación de estado

$$\frac{P}{NkT} = \left(\frac{\partial \ln z^*}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (4.75)$$

Introduciendo las variables reducidas

$$\tilde{T} = \frac{kT}{\varepsilon} \quad \tilde{v} = \frac{V}{N\sigma^3} \quad \tilde{P} = \frac{P\sigma^3}{\varepsilon} \quad (4.76)$$

se encuentra que z^* es una función de \tilde{T} y \tilde{v} [Ecuación (4.74)]; la ecuación de estado se transforma en

$$\tilde{P} = F^*(\tilde{T}, \tilde{v}) \quad (4.77)$$

donde F^* es una función universal. La naturaleza de esta función depende sólo de la naturaleza de la función potencial Γ_{ij} en la Ecuación (4.69).

La Ecuación (4.77) expresa la *teoría molecular* (o *microscópica*) de los estados correspondientes. Esta teoría es análoga a la teoría macroscópica de los estados correspondientes expresada por la Ecuación (4.63); la diferencia radica en los parámetros reductores.

Las magnitudes reducidas [Ecuación (4.76)] se definen en función de las variables macroscópicas T , V , P , N y de los parámetros moleculares ε y σ . La utilización de parámetros moleculares es importante a la hora de generalizar el teorema de los estados correspondientes a mezclas.

Para relacionar las teorías *microscópicas* y *macroscópicas* de los estados correspondientes, es deseable establecer una conexión entre los parámetros de ambas teorías. En la teoría microscópica hay dos parámetros independientes, un parámetro energético y otro de distancia. En la teoría macroscópica parece que hay tres — v_c , T_c y P_c —, pero sólo dos de ellos son independientes porque, según la teoría, el factor de compresibilidad en el punto crítico ($z_c = P_c v_c / RT_c$) es el mismo para todos los fluidos.

La conexión entre las teorías microscópicas y macroscópicas de los estados correspondientes puede establecerse sustituyendo la Ecuación (4.77) en las relaciones proporcionadas por la Ecuación (4.62). Resulta entonces que las propiedades críticas macroscópicas v_c , T_c y P_c están relacionadas con los parámetros moleculares ε y σ según

$$\frac{\varepsilon}{k} = c_1 T_c \quad (4.78)$$

$$\frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3 = c_2 v_c \quad (4.79)$$

$$\frac{\varepsilon}{\sigma^3} = c_3 P_c \quad (4.80)$$

donde N_A es la constante de Avogadro (v_c es un volumen molar) y c_1 , c_2 y c_3 son constantes universales características. Para moléculas no polares simples, es decir, moléculas no polares que tengan un número de átomos por molécula pequeño, se han encontrado empíricamente estas relaciones sustituyendo la función generalizada F por el potencial de Lennard-Jones (12-6) (Hirschfelder *et al.*, 1964). En este caso particular, aproximadamente se obtiene

$$\begin{aligned} c_1 &= 0.77 & c_2 &= 0.75 \\ c_3 &= 7.42 & z_c &= \frac{2\pi}{3} \frac{c_1}{c_2 c_3} = 0.290 \end{aligned} \quad (4.81)$$

Puesto que la temperatura crítica es una medida de la energía cinética del fluido en un estado característico (cuando coinciden el estado gaseoso y el líquido), parece razonable la proporcionalidad simple entre el parámetro energético ε y la temperatura crítica T_c . Análogamente, el volumen crítico refleja el tamaño de las moléculas; por tanto, parece también razonable la proporcionalidad entre el parámetro de distancia σ^3 y el volumen crítico. La proporcionalidad entre la presión crítica y la razón ε/σ^3 se debe a que, según la teoría, el factor de compresibilidad z_c es el mismo para todos los fluidos.

Aunque los parámetros ε_i y σ_i estén directamente relacionados con las propiedades macroscópicas críticas de la sustancia i , las propiedades macroscópicas utilizadas para estimar ε_i y σ_i no necesitan ser propiedades críticas. Por ejemplo, ε_i puede evaluarse también a partir de la temperatura de Boyle y σ_i a partir del volumen molar en el punto de ebullición normal. Tampoco es necesario, en principio, que los parámetros moleculares se obtengan a partir de datos termodinámicos puesto que estos parámetros están también relacionados con las propiedades de transporte como la viscosidad y la difusividad (Hirschfelder *et al.*, 1964). Sin embargo, los parámetros moleculares obtenidos de diferentes propiedades de un mismo fluido tienden a ser distintos porque la función potencial asumida (como la de Lennard-Jones) no es la función potencial «verdadera» sino sólo una aproximación. Además, las cuatro hipótesis mencionadas anteriormente no se cumplen estrictamente para la mayor parte de las sustancias. Si una función de energía potencial determinada se utiliza para calcular propiedades de equilibrio, lo mejor es evaluar los parámetros a partir de una propiedad similar a la que se está investigando.

Una ventaja importante de la teoría molecular en relación con la teoría clásica de los estados correspondientes es que la primera permite calcular otras propiedades macroscópicas (como las propiedades de transporte) además de aquellas que pueden calcularse por termodinámica clásica a partir de una ecuación de estado. Sin embargo, para los fines de la termodinámica de equilibrio de fases la principal ventaja de la teoría molecular es que puede generalizarse a mezclas, sin perder significado, proporcionando así ayuda en los problemas habituales de equilibrio de fases.

La Ecuación (4.67) puede escribirse en el caso de mezclas como

$$Z_N = \int \cdots \int_V \exp\left(-\frac{\Gamma_i}{kT}\right) (dr_A)^{N_A} (dr_B)^{N_B} \cdots \quad (4.82)$$

donde $(dr_i)^{N_i}$ es una notación abreviada para las coordenadas de los centros de la N_i moléculas de tipo i . De nuevo, Γ_i viene dada por la Ecuación (4.69), pero además de las interacciones entre moléculas iguales, la Ecuación (4.69) incluye ahora las interacciones entre moléculas de distinta especie. Teniendo en

cuenta el significado físico de los parámetros ε_i y σ_i , es posible predecir razonadamente cómo serán los parámetros de la interacción entre moléculas distintas. Así, en una primera aproximación, la teoría de London sugiere que para la interacción entre dos moléculas de distinta especie i y j que tienen tamaños y potenciales de ionización parecidos puede escribirse

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2} \quad (4.83)$$

y, basándose en el modelo de esferas rígidas para la interacción molecular,

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (4.84)$$

Las Ecuaciones (4.83) y (4.84) proporcionan la base para obtener algunas propiedades de muchas mezclas. En los últimos capítulos de este texto se discuten varias aplicaciones de la teoría molecular de los estados correspondientes en el cálculo de equilibrios de fase.

4.13 Generalización de la teoría de los estados correspondientes a moléculas complejas

La teoría de los estados correspondientes formulada mediante la función potencial generalizada de la Ecuación (4.64) es una teoría con dos parámetros y está limitada, por tanto, a moléculas con energías de interacción entre pares que puedan describirse adecuadamente por una función con sólo dos parámetros. Estas moléculas se denominan moléculas *simples*. Estrictamente hablando, sólo los gases nobles de mayor masa (argón, kriptón, xenón) son «simples», pero la Ecuación (4.64) proporciona una buena aproximación de las propiedades de otros. Una molécula simple es aquella que presenta una gran simetría en su campo de fuerzas; esto equivale a afirmar que la energía potencial está determinada sólo por la distancia de separación y no por la orientación de las dos moléculas. Las moléculas no polares (o poco polares) como el metano, el oxígeno, el nitrógeno y el monóxido de carbono son, por tanto, moléculas prácticamente simples. Para moléculas más complejas, sin embargo, es necesario introducir al menos un parámetro adicional en la función potencial y formular entonces una teoría de los estados correspondientes con tres parámetros. Esto puede llevarse a cabo de varias maneras, pero, con fines prácticos, lo más conveniente es dividir a las moléculas en diferentes clases, correspondiendo cada una de ellas a un determinado grado de desviación del comportamiento de las moléculas simples (Pitzer *et al.*, 1955, 1957, 1958). Esta generalización de la teoría de los estados correspondientes desvirtúa la cuarta de las hipótesis formuladas en la sección anterior. Las hipótesis 1 y 2 no se modifican. La hipótesis 3 se modifica un poco, en el sentido de suponer ahora que es suficiente utilizar la función potencial media determinada al promediar los efectos de la asimetría de las fuerzas intermoleculares. La generalización de la teoría de los estados correspondientes afecta principalmente a la hipótesis 4.

En la teoría de los estados correspondientes con tres parámetros, se puede seguir aplicando la Ecuación (4.64) pero la función generalizada F es diferente para cada clase. La clase se designa por un tercer parámetro, y un parámetro conveniente, con fines prácticos, es aquel calculable fácilmente a partir de los datos disponibles. Se han propuesto distintos parámetros, pero quizá el más útil es el propuesto por Pitzer porque se calcula a partir de datos experimentales que suelen estar disponibles y ser precisos. Pitzer define un *factor acéntrico*, ω , que es una medida de la acentricidad, es decir, del carácter no central de las fuerzas intermoleculares.

La definición del factor acéntrico es arbitraria y se elige por conveniencia. Según los estados correspondientes con dos parámetros (fluidos simples), las presiones de saturación reducidas de todos los líquidos deben ser una función universal de sus temperaturas reducidas, aunque, de hecho, no lo son, y Pitzer utiliza

este resultado experimental como una medida de la desviación del comportamiento del fluido simple. Para fluidos simples se ha observado que, a una temperatura igual a 7/10 de la crítica, la presión de saturación, P^s , dividida por la presión crítica, P_c , viene dada con muy buena aproximación por

$$\frac{P^s}{P_c} = \frac{1}{10} \quad \text{para} \quad \frac{T}{T_c} = 0.7 \quad (4.85)$$

Por tanto, Pitzer define el factor acéntrico por

$$\omega \equiv -\log\left(\frac{P^s}{P_c}\right)_{T/T_c = 0.7} - 1.000 \quad (4.86)$$

Para fluidos simples, $\omega \approx 0$ y para fluidos más complejos, $\omega > 0$ ³¹. Los factores acéntricos de varios fluidos se dan en la Tabla 4.14 (en el Apéndice J se presenta una lista más extensa). El factor acéntrico se determina fácilmente a partir de un mínimo de información experimental: los datos necesarios son la temperatura crítica, la presión crítica y la presión de vapor a la temperatura reducida de 0,7. Esta temperatura reducida suele ser próxima al punto de ebullición normal, intervalo en que es muy probable disponer de datos de presiones de vapor³².

Tabla 4.14 Factores acéntricos.

Molécula	ω	Molécula	ω
CH ₄	0.008	C ₆ H ₆	0.212
O ₂	0.021	CO ₂	0.225
N ₂	0.040	NH ₃	0.250
CO	0.049	CFC1 ₃	0.188
C ₂ H ₄	0.085	n-C ₆ H ₁₄	0.296
C ₂ H ₆	0.098	iso-C ₈ H ₁₈	0.303
CF ₄	0.191	H ₂ O	0.344
n-C ₄ H ₁₀	0.193	n-C ₈ H ₁₈	0.394

La teoría de los estados correspondientes con tres parámetros establece que todos los fluidos que tienen el mismo valor del factor acéntrico tienen las mismas propiedades reducidas configuracionales cuando se encuentran a las mismas temperatura reducida, T_R , y presión reducida, P_R . Pitzer y Brewer han tabulado estas propiedades configuracionales reducidas para varios fluidos representativos, tal como se las determina a partir de datos experimentales, en función de T_R y P_R (Pitzer, 1995). Se supone que cualquier propiedad de un fluido, en forma reducida, viene dada por una función de tres variables: T_R , P_R y ω .

Por ejemplo, Pitzer utilizó para el factor de compresibilidad, z , una serie de Taylor en ω truncada:

$$z(P_R, T_R, \omega) = z^{(0)}(P_R, T_R, \omega = 0) + \omega z^{(1)}(P_R, T_R) \quad (4.87)$$

donde $z^{(0)}$ es el factor de compresibilidad de un fluido simple (por ejemplo, argón o metano para los que $\omega = 0$) y $z^{(1)}$ representa la desviación con respecto a $z^{(0)}$ del fluido real. Con este enfoque, Pitzer correla-

³¹ Para los gases cuánticos (He, H₂, Ne) ω adopta un valor negativo pequeño. Estos factores acéntricos negativos no son significativos, pues o que la teoría de Pitzer de los estados correspondientes no es aplicable a los gases cuánticos.

³² Pitzer (1995) también ha examinado métodos para determinar ω cuando no se dispone de datos de presiones de vapor.

cionó propiedades volumétricas y termodinámicas de fluidos normales³³ y sus mezclas, utilizando las funciones $z^{(0)}$ y $z^{(1)}$ en forma de tabla, para un intervalo de temperaturas reducidas de 0,8 a 4,0 y un intervalo de presiones reducidas de 0 a 9,0.

La correlación original de Pitzer con tres parámetros no es adecuada para cálculos en la región crítica o para líquidos a temperaturas bajas. Para superar estas limitaciones, se han publicado varias modificaciones y también extensiones del trabajo de Pitzer incluyendo intervalos más amplios de T_R y P_R (Lu *et al.*, 1973; Schreiber y Pitzer, 1989), que se mencionan brevemente en la Sección 5.7. Lee y Kesler (1975) han presentado una amplia recopilación.

En la correlación generalizada con tres parámetros de Lee y Kesler, las funciones termodinámicas y volumétricas de los fluidos (es decir, densidades, coeficientes de fugacidad, segundos coeficientes del virial, etc.) se representan analíticamente por una ecuación de estado modificada de Benedict-Webb-Rubin (BWR). Esta ecuación se escribe primero para un fluido simple como el argón o el metano (para el que se utiliza el superíndice 0) y a continuación para el fluido de referencia (superíndice r), que es el n -octano. El factor de compresibilidad, z , de un fluido normal a la temperatura reducida, T_R , volumen reducido, v_R , y factor acéntrico, ω , se escribe de la siguiente forma

$$z(T_R, v_R, \omega) = z^{(0)}(T_R, v_R, \omega = 0) + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} [z^{(r)}(T_R, v_R, \omega^{(r)}) - z^{(0)}(T_R, v_R, \omega = 0)] \quad (4.88)$$

En la Ecuación (4.88), los factores de compresibilidad del fluido simple $z^{(0)}$ y del fluido de referencia, $z^{(r)}$, se representan por una ecuación de estado BWR modificada de la siguiente forma

$$z = \frac{P_R v_R}{T_R} = 1 + \frac{b^*}{v_R} + \frac{c^*}{v_R^2} + \frac{d^*}{v_R^5} + \frac{c_4}{T_R^3 v_R^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{v_R^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{v_R^2} \right) \quad (4.89)$$

donde las constantes b^* , c^* y d^* son funciones de la temperatura reducida. Estas constantes, así como las constantes c_4 , β y γ se determinan para el fluido simple a partir de los datos del argón y del metano y para el fluido de referencia a partir de los datos del n -octano. Lee y Kesler han evaluado las constantes de la Ecuación (4.89) y también han obtenido las expresiones para varias funciones termodinámicas a partir de la misma ecuación. Lee y Kesler también proporcionan las reglas de mezcla necesarias para generalizar esta correlación a mezclas.

La inclusión de un tercer parámetro mejora mucho la precisión de las correlaciones basadas en los estados correspondientes. Para fluidos normales (que ni sean muy polares ni se asocien mucho por enlace de hidrógeno), la precisión de los factores de compresibilidad en la fase gaseosa dados en las tablas de Lee y Kesler es al menos 2 por ciento y para muchos fluidos es incluso mejor. Las tablas no son aplicables a fluidos muy polares, aunque suelen emplearse en estos casos, obteniéndose resultados de sorprendente precisión, excepto a temperaturas bajas cerca de la región del vapor saturado.

4.14 Resumen

Tanto las fuerzas físicas como las químicas desempeñan un papel importante en la determinación de las propiedades de las disoluciones. Las fuerzas químicas pueden despreciarse en algunos casos, resultando disoluciones puramente «físicas», pero en otros casos las fuerzas químicas predominan. Existe una gran versatilidad en el estado de las disoluciones, por un lado el disolvente puede ser un mero diluyente del soluto y, en el extremo opuesto, el disolvente puede reaccionar químicamente con el soluto.

³³ Los fluidos que tienen enlaces de hidrógeno fuertes, momentos dipolares grandes o efectos cuánticos no están incluidos en esta categoría normal

Nuestro objetivo al aplicar los métodos de la termodinámica a los problemas de equilibrios de fase es ordenar, interpretar, correlacionar y, finalmente, predecir las propiedades de las disoluciones. El grado de consecución de este objetivo depende, en gran medida, de nuestro grado de conocimiento de las fuerzas intermoleculares que determinan el comportamiento de las moléculas.

Las fuerzas intermoleculares pueden clasificarse aproximadamente en tres categorías. En primer lugar, las fuerzas *electrostáticas* puras debidas a las fuerzas de Coulomb entre cargas. Corresponden a esta categoría las interacciones entre cargas, dipolos permanentes y cuadrupolos introducidas en la Sección 4.2. En segundo lugar están las *fuerzas de polarización* (Sección 4.3) debidas a los momentos dipolares inducidos en átomos y moléculas por los campos eléctricos de las cargas de dipolos permanentes próximos. Finalmente, están las fuerzas de naturaleza *mecano-cuántica*. Estas fuerzas dan lugar al *enlace covalente* (incluyendo las interacciones de transferencias de carga) y a las *interacciones repulsivas* (debidas al principio de exclusión de Pauli) que contrarrestan las fuerzas atractivas a distancias muy pequeñas.

La clasificación en estas tres categorías no es rígida ni exhaustiva, puesto que algunas fuerzas (como las de Van der Waals) no pueden adscribirse a una determinada categoría sin cierta ambigüedad y otras (como las fuerzas magnéticas) no han sido consideradas, puesto que son siempre muy débiles en los sistemas de interés en este texto.

Nuestro conocimiento cuantitativo de las fuerzas intermoleculares entre dos cuerpos se limita a sistemas simples bajo condiciones ideales, es decir, cuando las dos moléculas consideradas están aisladas de las otras. En sistemas no simples, suele ser grande el efecto de la estructura y forma molecular, pero no disponemos de herramientas adecuadas para describir estos efectos de un modo verdaderamente fundamental; lo mejor que podemos hacer es estimar estos efectos por *simulación molecular* mediante cálculos con computador.

Cuando se determinan las propiedades termodinámicas, suelen ser dominantes las *fuerzas químicas* (formación de dímeros, trímeros, etc., débilmente enlazados). Hay muchos métodos experimentales (especialmente espectroscópicos) que pueden utilizarse para aumentar y apoyar la información de las medidas termodinámicas pero, por ahora, nuestro conocimiento de los fundamentos de las fuerzas químicas no es satisfactorio.

La osmometría y la difusión de luz proporcionan información de las fuerzas intermoleculares para moléculas grandes en disolución, a través del *potencial de campo medio*. Los efectos estructurales, como el efecto hidrófobo, pueden influir mucho.

En el caso de fluidos normales, el teorema de los estados correspondientes proporciona una herramienta potente para estimar las propiedades termodinámicas cuando los datos experimentales son escasos.

La termodinámica *clásica* y la *estadística* son capaces de definir funciones útiles y de deducir relaciones entre ellas, pero los valores numéricos de estas funciones no pueden determinarse solamente mediante la termodinámica. La determinación de valores numéricos, mediante teoría o experimentación, está fuera del alcance de la termodinámica, estrictamente hablando; estos valores dependen directamente de la química y la física a nivel microscópico de las moléculas de la mezcla. El progreso futuro de la termodinámica del equilibrio de fases depende, en parte, del progreso en mecánica estadística. Sin embargo, el progreso en las aplicaciones de la termodinámica del equilibrio de fases solamente es posible mejorando nuestro conocimiento de las fuerzas intermoleculares.

Referencias

- Agarwal, S., 1978, *J. Solution Chem.*, 7: 795.
- Amdur, I. y A. L. Harkness, 1954, *J. Chem. Phys.*, 22: 664; Amdur, I. y E. A. Mason, *ibid.*, 670; Amdur, I., E. A. Mason y A. L. Harkness, *ibid.*, 1071.
- Andrews, L. J. y R. M. Keefer, 1964, *Molecular Complexes in Organic Chemistry*, San Francisco: Holden-Day.
- Booth, D., F. S. Dainton y K. J. Ivin, 1959, *Trans. Faraday Soc.*, 55: 1293.

- Briegleb, G., 1961, *Elektronen-Donator-Acceptor Komplexe*, Berlin: Springer.
- Buckingham, A. D., 1959, *Q. Rev. (Lond.)*, 13: 183.
- Buckingham, A. D. y R. L. Disch, 1963, *Proc. R. Soc. (Lond.)*, A273: 275.
- Campbell, A. N. y E. M. Kartzmark, 1960, *Can. J. Chem.*, 38: 652.
- Chen, S. H. y R. Rajagoplan, 1990, *Micellar Solutions and Microemulsions*, Berlin: Springer.
- Christian, S. D. y E. H. Lane, 1975, en *Solutions and Solubilities* (M. R. J. Dack, ed.), Chap. 6. New York: John Wiley & Sons.
- D'Ans-Lax, 1967, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Vol. I. Berlin: Springer.
- Davis, K. M. C., 1975. En *Molecular Association* (R. Foster, ed.), New York: Academic Press.
- Delmas, G. y P. Purves, 1977, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 73: 1828, 1838.
- Dolezalek, F., 1908, *Z. Phys. Chem.*, 64: 727.
- Flygare, W. H. y R. C. Benson, 1971, *Mol. Phys.*, 20: 225.
- Foster, R. (ed.), 1973, *Molecular Complexes*, Vol I. New York: Crane & Russak.
- Foster, R. (ed.), 1974, *Molecular Complexes*, Vol II. New York: Crane & Russak.
- Guggenheim, E. A., 1945, *J. Chem. Phys.*, 13: 253.
- Gutmann, V., 1978, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, New York: Plenum Press.
- Gutmann, F., C. Johnson, H. Keyzer y L. Molnar, 1997, *Charge Transfer Complexes in Biological Systems*, New York: Marcel Dekker.
- Haynes, C. A., K. Tamura, H. R. Körfer, H. W. Blanch y J. M. Prausnitz, 1992, *J. Phys. Chem.*, 96: 505.
- Heintz, A. y R. N. Lichtenthaler, 1977, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 81: 921.
- Heintz, A. y R. N. Lichtenthaler, 1984, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21: 184.
- Hill, T. L., 1959, *J. Chem. Phys.*, 30: 93.
- Hill, T. L., 1986, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Reading: Addison-Wesley.
- Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss y R. B. Bird, 1964, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, New York: John Wiley & Sons.
- Hoffmann, H. y W. Ulbricht, 1986, *The Formation of Micelles*, en *Thermodynamic Data for Biochemistry and Biotechnology* (H.-J. Hinz, ed.), Berlin: Springer.
- Huyskens, P. L., W. A. P. Luck y T. Zeegers-Huyskens (eds.), 1991, *Intermolecular Forces — An Introduction to Modern Methods and Results*, Berlin: Springer.
- Israelachvili, J. N., 1992, *Intermolecular and Surface Forces*, 2.^a ed., San Diego: Academic Press.
- Keesom, W. H., 1922, *Comm. Leiden, Supl.* 24a, 24b; *Phys. Z.*, 22: 129.
- Kuznetsov, A. M., 1995, *Charge Transfer in Physics, Chemistry and Biology: Physical Mechanisms of Elementary Processes and an Introduction to the Theory*, London: Gordon & Breach.
- Lee, B. I. y M. G. Kesler, 1975, *AIChE J.*, 21: 510.
- Lichtenthaler, R. N. y K. Schäfer, 1969, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 73: 42.
- London, F., 1937, *Trans. Faraday Soc.*, 33: 8.
- Lu, B. C.-Y., J. A. Ruether, C. Hsi y C.-H. Chiu, 1973, *J. Chem. Eng. Data.*, 18: 247.
- Mahl, B. S., Z. S. Kooner y J. R. Khurma, 1978, *J. Chem. Eng. Data*, 23: 150.
- McCarty, B. W. y E. T. Adams, Jr., 1987, *Biophys. Chem.*, 28: 149.
- McMillan, W. G. y J. E. Mayer, 1945, *J. Phys. Chem.*, 13: 276.
- Mie, G., 1903, *Ann. Phys.*, 11: 657.
- Moelwyn-Hughes, E. A., 1961, *Physical Chemistry*, 2.^a ed., Oxford: Pergamon Press.
- Mulliken, R. S., 1952, *J. Am. Chem. Soc.*, 74: 811.
- Mulliken, R. S. y W. B. Person, 1969, *Molecular Complexes: A Lecture and Reprint Volume*, New York: Wiley-Interscience.

- Orye, R. V. y J. M. Prausnitz, 1965. *Trans. Faraday Soc.*, 61: 1338.
- Orye, R. V., R. F. Weimer y J. M. Prausnitz, 1965a. *Science*, 148: 74.
- Parsonage, N. G. y R. L. Scott, 1962. *J. Chem. Phys.*, 37: 304.
- Pimentel, G. C. y A. L. McClellan, 1960. *The Hydrogen Bond*. San Francisco: W. H. Freeman.
- Pitzer, K. S., 1939, *J. Chem. Phys.*, 7: 583.
- Pitzer, K. S., D. Z. Lippman, R. F. Curl, Jr., C. M. Huggins y D. E. Petersen, 1955. *J. Am. Chem. Soc.*, 77: 3427, 3433; *ibid.*, 1957, *J. Am. Chem. Soc.*, 79: 2369; *ibid.*, 1958, *Ind. Eng. Chem.*, 50: 265.
- Pitzer, K. S., 1995, *Thermodynamics*, 3.^a ed., New York: McGraw-Hill.
- Rose, J., 1967, *Molecular Complexes*. Oxford: Pergamon Press.
- Rossotti, F. J. C. y H. Rossotti, 1961, *The Determination of Stability Constants*, New York: McGraw-Hill.
- Schreiber, D. R. y K. S. Pitzer, 1989, *Fluid Phase Equilibria*, 46: 113.
- Schuster, P., G. Zundel y C. Sandorfy, (eds.), 1976. *The Hydrogen Bond — Recent Developments in Theory and Experiment*, Amsterdam: North-Holland.
- Stone, A. J., 1996, *The Theory of Intermolecular Forces*, Oxford: Clarendon Press.
- Sutter, D. H. y W. H. Flygare, 1976, *Top. Curr. Chem.*, 63: 89.
- Tamres, M., 1973, en Foster (1973), p. 49.
- Tancrède, P., P. Bothorel, P. de St. Romain y D. Patterson, 1977, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 73: 15, 29.
- Tanford, C., 1980, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, 2.^a ed., New York: John Wiley & Sons.
- Te Lam, V., P. Picker, D. Patterson y P. Tancrède, 1974, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 70: 1465.
- Tucker, E. E. y S. D. Christian, 1976. *J. Am. Chem. Soc.*, 98: 6109.
- Weimer, R. F. y J. M. Prausnitz, 1966. *Spectrochim. Acta*, 22: 77.

Problemas

1. Considérese una molécula de nitrógeno y una molécula de amoniaco a una distancia de 25 Å y a una temperatura muy superior a la ambiente. Calcúlese la fuerza que actúa entre estas moléculas. Supóngase que las diversas energías potenciales son aditivas y utilícenese para estos potenciales las fórmulas sencillas con simetría esférica.
2. Los estudios experimentales muestran que cuando dos moléculas de metano están a una distancia de 1 nm, la fuerza de atracción entre ambas es 2×10^{-8} dinas. Utilizando este dato, se desea estimar la fuerza de atracción entre dos moléculas de una sustancia B. No tenemos muchos datos de B, pero sabemos que sus moléculas son pequeñas y no polares. Además, tenemos las coordenadas críticas:

	T_c (K)	v_c (cm ³ mol ⁻¹)
Metano	191	99
Sustancia B	300	125

Utilizando la teoría de fuerzas intermoleculares y la teoría de los estados correspondientes, estímesese la fuerza de atracción entre dos moléculas de la sustancia B cuando se encuentran a una distancia de 2 nm.

3. Los estudios experimentales de un gas simple, no polar, A, indican que cuando dos moléculas de la especie A se encuentran a una distancia dos veces su diámetro molecular, la energía potencial es -8×10^{-16} erg. Considérense ahora dos moléculas simples, no polares, de la especie B. ¿Cuál es la energía potencial cuando dos de estas moléculas se encuentran a una distancia dos veces su diámetro molecular?

Coordenadas críticas de A y B:

	T_c (K)	P_c (bar)	v_c (cm ³ mol ⁻¹)
A	120	31,9	90
B	180	36,1	120

- El momento dipolar del HCl es 3×10^{-30} C m y su polarizabilidad (media) es $(\alpha 4\pi\epsilon_0) = 2.63 \times 10^{-30}$ m³. Calcúlense para una distancia entre los centros de masas de 0.5 nm las contribuciones a la energía intermolecular de las interacciones dipolo-dipolo y dipolo-dipolo inducido para las dos orientaciones relativas. $\rightarrow \rightarrow$ y $\rightarrow \uparrow$.
- Considérese una molécula esférica, no polarizable, de radio 3 Å, que tiene en su centro un momento dipolar de 2 debye. Esta molécula se disuelve en un líquido no polar que tiene una constante dieléctrica de 3.5. Calcúlese la energía que se necesita para extraer esta molécula de la disolución.
- Considérese una mezcla gaseosa de N₂ y CO y compárese con una mezcla gaseosa de N₂ y Ar. ¿Qué mezcla es más probable que siga (aproximadamente) la ley de Amagat? ¿Por qué?
 - Considérese una molécula diatómica como el monóxido de carbono. ¿Qué quiere decir constante de fuerza del enlace C—O? ¿Cómo se mide esta magnitud? ¿Por qué la capacidad calorífica del CO es mucho mayor que la del argón?
- ¿Qué significan los términos «afinidad electrónica» y «potencial de ionización»? ¿Qué relación existe entre estos conceptos y la definición de Lewis de ácidos y bases? En la separación por extracción de aromáticos y parafinas, ¿por qué el SO₂ líquido es mejor disolvente que el NH₃ líquido?
- Supóngase que se desea medir el momento dipolar del clorobenceno en un disolvente inerte como el *n*-heptano. ¿Qué medidas experimentales se llevarían a cabo y cómo se las utilizaría para calcular el momento dipolar?
- Considérese una disolución binaria con dos componentes 1 y 2. Se conocen los parámetros de Lennard-Jones ϵ_{11} , ϵ_{22} , σ_{11} y σ_{22} . Suponiendo que $\sigma_{12} = 1.2(\sigma_{11} + \sigma_{22})$, exprésese ϵ_{12} en función de los parámetros de los componentes puros. Averigüese también bajo qué condiciones $\epsilon_{12} = (\epsilon_{11}\epsilon_{22})^{1/2}$. (Considérese la parte atractiva solamente.)
- ¿Qué es un enlace de hidrógeno? Cítense todas las evidencias experimentales que apoyan la conclusión que el fenol es una sustancia con enlaces de hidrógeno.
- Compárese cualitativamente el valor del coeficiente de actividad de la acetona cuando se disuelve en tetracloruro de carbono con el valor cuando se disuelve en cloroformo.
- Se desea disolver el polímero del óxido de propileno, un poliéter, en un disolvente a temperatura ambiente. Considérense los disolventes clorobenceno, ciclohexano y cloroformo. ¿Cuál de ellos es probablemente el mejor disolvente? ¿Y el peor disolvente? Justifíquese la respuesta. ¿Sería el *n*-butanol un buen disolvente? ¿Sería mejor el *t*-butanol? Justifíquese la respuesta. (El punto de ebullición normal del *n*-butanol es 117.5°C y el del *t*-butanol 82.9°C.)
 - Considérese un polímero como el nitrato de celulosa. Explíquese por qué, para disolver este polímero, suele ser más efectiva una mezcla de dos disolventes polares que cada uno de los disolventes polares por separado.
 - Supóngase que desea evaporar cianuro de hidrógeno de sus disoluciones en tetracloruro de carbono u octano. ¿En qué caso se requerirá más calor?
- Hágase un esquema cualitativo de la representación del factor de compresibilidad frente a la fracción molar (desde el valor cero hasta la unidad) a temperatura y presión constantes, para las mezclas siguientes, todas ellas a 25 bar:
 - Dimetilamina/hidrógeno a 170°C.
 - Dimetilamina/cloruro de hidrógeno a 170°C.
 - Argón/cloruro de hidrógeno a 80°C.

Indíquese en el diagrama la situación de $z = 1$.

14. Explíquense las siguientes observaciones utilizando los conocimientos de fuerzas intermoleculares:
- A 30 °C, las solubilidades del etano y del acetileno en *n*-octano son aproximadamente iguales. Sin embargo, a esta misma temperatura, la solubilidad del acetileno en dimetilformamida es mucho mayor que la solubilidad en etano.
 - A 10 °C y 40 bar de presión total, el factor K del benceno es mucho mayor en el sistema metano benceno que en el sistema hidrógeno benceno ($K = \gamma \cdot x$). Sin embargo, a 10 °C y 3 bar, los factores K son aproximadamente iguales.
 - Un gas hidrógeno a 0 °C contiene 1 por ciento, en moles, de dióxido de carbono. Cuando este gas se comprime isotérmicamente hasta la presión P , el dióxido de carbono condensa. Sin embargo, el dióxido de carbono *no* condensa cuando se comprime isotérmicamente hasta la misma presión P el gas metano, también a 0 °C y conteniendo 1 por ciento, en moles, de dióxido de carbono.
 - A 100 °C y 50 bar, el factor de compresibilidad, z , del gas etano es inferior a la unidad. Sin embargo, a la misma temperatura y presión el factor de compresibilidad del gas helio es mucho mayor de la unidad.
 - Razónese cuál de los siguientes líquidos será el mejor disolvente de policloruro de vinilo, $-(\text{CH}_2\text{CHCl})_n-$: i) *n*-heptano; ii) etanol; iii) ciclohexanona; iv) clorobenceno.
 - Indíquese cuál es el primer momento multipolar no nulo (es decir, dipolo, cuadrupolo, octopolo, etc.) de cada una de las siguientes moléculas: i) diclorodifluorometano; ii) tetrafluoruro de carbono; iii) dióxido de carbono; iv) mesitileno (1,3,5-trimetilbenceno).
 - Una cámara de absorción que opera a 0 °C y 600 psia utiliza heptano para absorber etano y propano del gas natural. Dado que las pérdidas de heptano por evaporación constituyen un coste económico considerable, se decidió rebajar la temperatura de trabajo a -20 °C. Sin embargo, después de llevar a cabo esta modificación, se encontró que las pérdidas de heptano, en vez de disminuir, habían aumentado. Justifíquese.
15. (a) ¿En qué hipótesis se basa la teoría molecular de los estados correspondientes?
 (b) ¿Hay alguna de estas hipótesis que no sea válida para el potencial de Kihara (véase el Capítulo 5). Justifíquese la respuesta.
 (c) ¿Hay alguna de estas hipótesis que *no* sea válida para el hidrógeno?
 (d) ¿Existe alguna relación entre la teoría molecular de los estados correspondientes y c_p , calor específico a presión constante? En caso afirmativo explíquese cuál es la relación.
16. Una gotita de agua a 25 °C contiene nitrato de potasio 0,01 molal. La gota está completamente rodeada por una membrana semipermeable y se la coloca en una disolución acuosa que contiene nitrato de sodio 0,01 M y 2 g L⁻¹ de lisozima a 25 °C. La carga eléctrica de la lisozima es -2. La membrana semipermeable tiene un peso molecular 8000, como máximo. La masa molar de la lisozima es 14000 g mol⁻¹. ¿Cuál es la presión osmótica en la gota?
17. Un recipiente a 300 K está dividido en dos partes, α y β , separadas por una membrana semipermeable que es permeable al disolvente (agua) pero no al soluto, que es una proteína A en su punto isoeléctrico. La masa molar de la proteína es 5000 g mol⁻¹.
 La parte β contiene agua pura. La parte α contiene una disolución acuosa de la proteína A, con concentración 5 g/litro. La proteína A tiene tendencia a dimerizarse según el equilibrio



La constante del equilibrio de dimerización es 10^5 .

¿Cuál es la presión osmótica de la parte α ?

Supóngase que, para esta pequeña concentración de proteína, el líquido de la parte α se comporta como una disolución diluida ideal. En este caso, la disolución diluida ideal se define expresando el potencial químico del soluto i en función de su fracción molar x_i como

$$\mu_i = \text{constante} + RT \ln x_i$$

18. A continuación se dan los datos de presión osmótica a 25 °C de las disoluciones acuosas de la proteína seroalbúmina bovina (SAB) en NaCl 0,15 M a pH = 5,37 y 7,00. El punto isoeléctrico de la SAB en disoluciones acuosas de cloruro de sodio 0,15 M es 5,37.

- (a) Estímese el peso molecular y el volumen específico de la SAB en disolución a pH = 5.37.
- (b) El volumen específico de una proteína no solvatada (considerada de forma esférica) es aproximadamente $0,75 \text{ cm}^{-3} \text{ g}^{-1}$ y se estima que el volumen excluido de la molécula es $1,18 \times 10^{-24} \text{ m}^3 \text{ molécula}^{-1}$. ¿Estará solvatado el soluto a pH = 5.37?
- (c) Para una partícula cargada en presencia de una sal de peso molecular bajo, la contribución al segundo coeficiente del virial osmótico debida a la carga puede expresarse como

$$B^* = \frac{10^3 z^2}{4M_2^2 \rho_1 m_{MX}}$$

donde z es la carga de la partícula de peso molecular M_2 , ρ_1 es la densidad de la disolución en g cm^{-3} y m_{MX} es la concentración (molalidad de la sal). Estímese la carga de la SAB a partir de los datos de presiones osmóticas que se dan a continuación.

pH 5,37		pH 7,00	
Concentración de SAB (g/kg agua)	π (mmHg)	Concentración de SAB (g/kg agua)	π (mmHg)
8.95	2.51	16.76	5.19
17.69	5.07	29.46	9.90
27.28	8.35	50.15	19.27
56.20	19.33	55.92	21.61
58.50	20.12	56.10	24.04
61.30	22.30		

19. Las presiones osmóticas de las disoluciones acuosas del surfactante no iónico monoéter de *n*-dodecilhexaoxietileno $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OC}_2\text{H}_5$ se midieron a 25°C por osmometría de membrana. A concentraciones inferiores a $c_0 = 0,038 \text{ g L}^{-1}$ no hay presión osmótica, indicando que la membrana es permeable a la especie micelar. Por encima de esta concentración, aparece presión osmótica, indicando la presencia de la especie agregada para la que la membrana es impermeable. A continuación se proporciona una tabla con los datos de presión osmótica para varios valores de $c - c_0$:

π (cm de disolvente)	$c - c_0$ (g L ⁻¹)
4.90	29.72
6.53	38.12
7.62	43.90
10.58	58.46

- (a) Obténgase el segundo coeficiente del virial osmótico y el peso molecular de la especie responsable de la presión osmótica.
- (b) Determínese el número de moléculas en el agregado. Suponiendo que es esférico, estímese su volumen molar y su radio.

Fugacidades en mezclas gaseosas

En el Capítulo 2 se ha visto que la ecuación básica del equilibrio entre dos fases, α y β , a la misma temperatura, es la igualdad de las fugacidades de todos los componentes i en esas fases:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta$$

En muchos casos una de las dos fases es una mezcla gaseosa; en este capítulo se examinan los métodos para calcular la fugacidad de un componente en esa mezcla.

La termodinámica formal para calcular fugacidades a partir de datos volumétricos se ha analizado en el Capítulo 3; las dos ecuaciones clave son:

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i} - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (5.1)$$

y

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_V^V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_i} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln z \quad (5.2)$$

donde el *coeficiente de fugacidad*, φ_i , se define como

$$\varphi_i \equiv \frac{f_i}{y_i P} \quad (5.3)$$

y z es el factor de compresibilidad de la mezcla.

La Ecuación (5.1) se usa siempre que los datos volumétricos se den de forma explícita en el volumen; es decir, siempre que

$$V = F_V(T, P, n_1, \dots) \quad (5.4)$$

La Ecuación (5.2) se usa cuando los datos volumétricos se expresan de forma explícita en la presión, que es lo más frecuente; es decir, siempre que

$$P = F_P(T, V, n_1, \dots) \quad (5.5)$$

La relación matemática entre el volumen, la presión, la temperatura y la composición se denomina *ecuación de estado*, y la mayor parte de las ecuaciones de estado son explícitas en la presión. Por consiguiente, la Ecuación (5.2) es generalmente más útil que la Ecuación (5.1). A densidades bajas o moderadas, suele ser posible describir las propiedades volumétricas de una mezcla gaseosa con una forma explícita en el volumen; en este caso puede utilizarse la Ecuación (5.1). A densidades altas, sin embargo, las propiedades volumétricas se representan mucho mejor en una forma explícita en la presión, y es necesario emplear la Ecuación (5.2).

Las Ecuaciones (5.1) y (5.2) son exactas y si se dispone de la información necesaria para evaluar las integrales, el coeficiente de fugacidad se puede evaluar exactamente. El problema de calcular fugacidades en la fase gaseosa, por tanto, es equivalente al problema de estimar propiedades volumétricas. Las técnicas para estimar estas propiedades no deben venir de la termodinámica sino de la física molecular; por esta razón, el Capítulo 4, precediendo a éste, se ha ocupado de las fuerzas intermoleculares.

5.1 Regla de Lewis de la fugacidad

La *regla de Lewis* es una aproximación, especialmente simple y popular, para calcular fugacidades en mezclas gaseosas; el fundamento termodinámico de la regla de Lewis ha sido expuesto en la Sección 3.1. La suposición en la que se basa esta regla establece que a temperatura y presión constantes, el volumen molar de la mezcla es una función lineal de la fracción molar. Esta suposición (ley de Amagat) debe mantenerse no sólo a la presión de interés sino para todas las presiones hasta la presión de interés.

Como se demostró en la Sección 3.1, la fugacidad del componente i en una mezcla gaseosa puede relacionarse con la fugacidad del gas puro i a la misma temperatura y presión, por la relación exacta

$$RT \ln \frac{f_i}{y_i f_{i\text{puro}}} = \int_0^P (\bar{v}_i - v_i) dP \quad (5.6)$$

donde \bar{v}_i es el volumen molar parcial, definido a continuación de la Ecuación (3.14). Según la ley de Amagat, $\bar{v}_i = v_i$ y suponiendo esta igualdad válida en todo el intervalo de presiones, $0 \rightarrow P$, la regla de Lewis de la fugacidad se deduce directamente de la Ecuación (5.6):

$$f_i = y_i f_{i\text{puro}} \quad (5.7)$$

o en la forma equivalente,

$$\phi_i = \phi_{i\text{puro}} \quad (5.8)$$

donde $f_{i\text{puro}}$ y $\phi_{i\text{puro}}$ se evalúan para el gas puro, a la misma temperatura y presión de la mezcla.

En efecto, la regla de Lewis supone que, a temperatura y presión constantes, el coeficiente de fugacidad de i es independiente de la composición de la mezcla y, también, de la naturaleza de los otros componentes en la mezcla. Éstas son aproximaciones muy drásticas. Teniendo en cuenta nuestro conocimiento de las fuerzas intermoleculares, somos conscientes de que las desviaciones de comportamiento de gas ideal del componente i (medidas como ϕ_i), dependen no sólo de la temperatura y la presión, sino también de las cantidades relativas de componente i y de otros componentes j, k, \dots ; además, reconocemos que ϕ_i debe depender de la naturaleza química de los otros componentes que interaccionan con el componente i . La regla de Lewis, sin embargo, excluye esta dependencia; y según ella, ϕ_i es una función de la temperatura y la presión solamente, pero no de la composición.

Sin embargo, la regla de Lewis se usa frecuentemente por su simplicidad para el cálculo. Es de esperar que el volumen molar parcial de un componente i se aproxime al volumen molar de i puro, a la misma temperatura y presión, siempre y cuando las fuerzas intermoleculares experimentadas por una molécula i

en la mezcla sean similares a las que experimenta en el estado gaseoso, como sustancia pura. En términos más coloquiales, una molécula i que se siente «como en casa» cuando «tiene compañía», posee unas propiedades en la mezcla semejantes a las que tiene en el estado puro. De todo ello se deduce que, para el componente i , la regla de Lewis de la fugacidad es:

- Siempre una buena aproximación, a presiones suficientemente bajas cuando la fase gaseosa es casi ideal.
- Siempre una buena aproximación, a cualquier presión, cuando i está presente en gran exceso (digamos, $y_i > 0,9$). La regla de Lewis se hace exacta en el límite $y_i \rightarrow 1$.
- Frecuentemente es una aproximación bastante buena, en un amplio rango de composiciones y presiones, cuando las propiedades físicas de todos los componentes son parecidas entre sí (por ejemplo, nitrógeno-dióxido de carbono o benceno-tolueno).
- Casi siempre una mala aproximación, a presiones altas y moderadas, cuando las propiedades moleculares de los otros componentes son significativamente diferentes de las de i , y cuando i no está presente en exceso. Cuando y_i es pequeña y las propiedades moleculares de i difieren mucho de las del componente dominante en la mezcla, el error introducido por la regla de Lewis puede ser muy grande (véase la Sección 5.12).

Cuando se usa la regla de Lewis para el equilibrio líquido-vapor, una de las dificultades prácticas que aparecen frecuentemente es la necesidad de introducir un estado hipotético. Suele suceder que, a la temperatura de la mezcla, la presión total, P , excede a P_i^s , la presión de saturación del componente i puro. En este caso, el coeficiente de fugacidad del gas i puro, $\phi_{i,puro}$, a la temperatura y presión de la mezcla, es ficticio porque el gas i puro no puede existir físicamente en estas condiciones. El cálculo de $\phi_{i,puro}$, en estas condiciones, requiere hacer suposiciones sobre la naturaleza del gas hipotético puro y, por consiguiente, la utilización de la regla de Lewis puede aportar nuevas imprecisiones.

En resumen, la regla de Lewis de la fugacidad resulta atractiva por su conveniencia pero no tiene validez general. Sin embargo, cuando se aplica en ciertas condiciones límite, suele proporcionar una buena aproximación.

5.2 Ecuación de estado del virial

Como se ha indicado al comienzo del capítulo, el problema de calcular las fugacidades de los componentes de una mezcla gaseosa es equivalente al problema de establecer una buena ecuación de estado para la mezcla; una vez que se dispone de la ecuación de estado, las fugacidades pueden calcularse directamente. Este cálculo no presenta problemas, en principio, aunque puede ser tedioso porque requiere cálculos por tanteo.

Se han propuesto muchas ecuaciones de estado, y cada año aparecen algunas nuevas en la bibliografía, pero la mayor parte de ellas son total o parcialmente empíricas. Todas las ecuaciones de estado empíricas se basan en suposiciones más o menos arbitrarias, que no son de validez general. Como las constantes de una ecuación de estado empírica para un gas puro tienen, en el mejor de los casos, sólo un significado físico aproximado, es difícil (o imposible) sentar las bases de las reglas de mezcla para expresar las constantes de la mezcla en función de las constantes de los componentes puros que forman la mezcla. Como resultado de las suposiciones arbitrarias adicionales, introducidas por las reglas de mezcla, es frecuente que un conjunto de reglas de mezcla pueda funcionar bien para uno o varios sistemas, pero mal para otros, utilizando siempre la misma ecuación de estado (Cullen y Kobe, 1955).

Para calcular, con fiabilidad, las fugacidades de una mezcla gaseosa es conveniente usar una ecuación de estado cuyos parámetros tengan significado físico, es decir, con parámetros que puedan relacionarse directamente con las fuerzas intermoleculares. Una ecuación de estado que posee esta deseable cualidad es la *ecuación de estado del virial*.

La Figura 5.1 muestra una representación del factor de compresibilidad en función de la densidad, para el helio, el metano y tres mezclas que contienen 10, 25 y 50 por ciento, en moles, de agua en metano. La intensidad de las fuerzas intermoleculares, para estos sistemas, difiere apreciablemente y depende mucho de la densidad (o presión). El factor de compresibilidad de la mezcla que contiene un 10 por ciento de agua se desvía poco de la unidad, en un amplio intervalo de presiones, incluso en relación con los factores de compresibilidad de los componentes puros. Sin embargo, cuando la densidad aumenta, esta misma mezcla presenta un cambio de signo en la pendiente de la representación del factor de compresibilidad, de negativo a positivo. Es evidente que, para describir sistemas como los de la Figura 5.1, los parámetros que aparecen en la ecuación de estado de la fase gaseosa deben dar cuenta de una gran variedad de fuerzas intermoleculares, que son responsables de la no idealidad del gas.

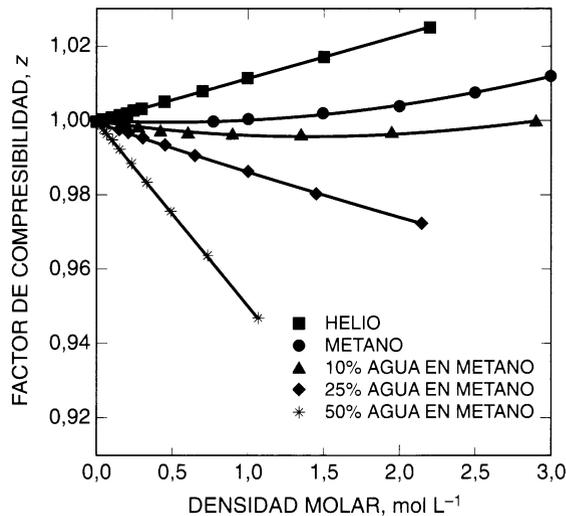


Figura 5.1 Factores de compresibilidad del helio, metano y tres mezclas agua/metano en función de la densidad, a 498,15 K (Joffrion y Eubank, 1988).

La ecuación de estado del virial para gases no electrolíticos tiene un firme fundamento teórico, libre de suposiciones arbitrarias (Mason y Spurling, 1969). En la ecuación del virial, el factor de compresibilidad se expresa como una serie de potencias del inverso del volumen molar, $1/v$ ¹:

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \quad (5.9)$$

En la Ecuación (5.9), B es el segundo coeficiente del virial, C es el tercero, D el cuarto, y así sucesivamente. Todos los coeficientes del virial son independientes de la presión o de la densidad; en el caso de

¹ La Ecuación (5.9) suele escribirse en la forma equivalente

$$z = 1 + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + \dots$$

donde ρ , la densidad molar, es igual a $1/v$. Para su deducción, es más conveniente utilizar la gran función de partición (véase Apéndice B) como, por ejemplo, se utiliza en el texto de Hill (1986). La deducción pone de manifiesto que la ecuación del virial es muy general, con tal que los potenciales intermoleculares obedezcan ciertas restricciones bien definidas.

componentes puros, son únicamente función de la temperatura. La ventaja singular de la ecuación del virial se debe, como se verá más adelante, a la existencia de una relación teórica entre los coeficientes del virial y el potencial intermolecular. Además, en el caso de mezclas gaseosas, los coeficientes del virial dependen de la composición de forma exacta y simple.

A veces, el factor de compresibilidad se escribe como una serie de potencias de la presión:

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (5.10)$$

donde los coeficientes B' , C' , D' , ... dependen de la temperatura, pero son independientes de la presión o de la densidad. En el caso de mezclas, la dependencia de estos coeficientes con la composición es más complicada que la de los coeficientes de la Ecuación (5.9). Las relaciones entre los coeficientes de la Ecuación (5.9) y los de la Ecuación (5.10) se deducen en el Apéndice C, obteniéndose

$$B' = \frac{B}{RT} \quad (5.11)$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad (5.12)$$

$$D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3} \quad (5.13)$$

La Ecuación (5.9) suele ser mejor que la Ecuación (5.10), en el sentido que, si se truncan las series después del tercer término, la Ecuación (5.9) reproduce los datos experimentales en un intervalo de densidades (o presiones) superior al de la Ecuación (5.10), con tal que los coeficientes del virial se evalúen como parámetros con significado físico. Así, el segundo coeficiente del virial, B , se evalúa de forma adecuada a partir de datos P - V - T a baja presión, por la definición

$$B = \lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\frac{\hat{c}z}{\hat{c}\rho} \right)_T \quad (5.14)$$

De la misma forma, el tercer coeficiente del virial debe ser evaluado a partir de datos P - V - T a baja presión; su definición es

$$C = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{1}{2!} \left(\frac{\hat{c}^2 z}{\hat{c}\rho^2} \right)_T \quad (5.15)$$

La reducción de los datos P - V - T para obtener el segundo y tercer coeficientes del virial se ilustra en la Figura 5.2, que está tomada del trabajo de Douslin (1962) sobre el metano. Además de los datos de Douslin, la Figura 5.2 contiene datos experimentales de otros investigadores. Las coordenadas de los puntos de la Figura 5.2 proceden de escribir la ecuación del virial en la forma

$$v \left(\frac{Pv}{RT} - 1 \right) = B + \frac{C}{v} + \dots \quad (5.16)$$

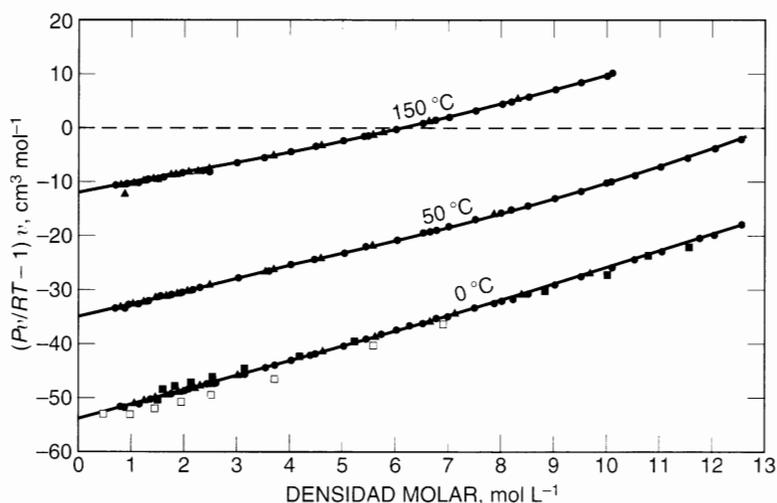


Figura 5.2 Correlación de datos P - V - T del metano para obtener el segundo y el tercer coeficientes del virial (datos de diversas fuentes).

Cuando se representan así los datos isotermos, la ordenada en el origen proporciona B , mientras que C se obtiene del límite de la pendiente cuando $1/v \rightarrow 0$. El mismo procedimiento se puede usar para mezclas, pero además de condiciones isotermas, cada gráfico ha de hacerse a composición constante. La Figura 5.3 muestra un ejemplo de cálculo para la mezcla metanol/acetato de metilo, a varias temperaturas (Olf *et al.*, 1989).

Las Figuras 5.4 y 5.5 ilustran la aplicabilidad de las Ecuaciones (5.9) y (5.10) a dos temperaturas diferentes, basándose en los datos volumétricos de gran precisión, obtenidos por Michels para el argón (Michels *et al.*, 1960; Guggenheim y McGlashan, 1960; Munn, 1964; Munn *et al.*, 1965, 1965a). Los coeficientes B y C fueron calculados, como indica la Ecuación (5.16), utilizando solamente datos a bajas presiones, a lo largo de una isoterma. Estos coeficientes fueron posteriormente utilizados para predecir los factores de compresibilidad a altas presiones (o densidades). Se comparan dos predicciones, una basada

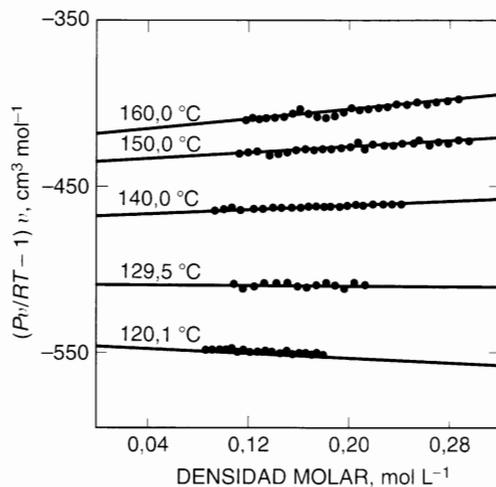


Figura 5.3 Correlación de datos P - V - T de mezclas metanol/acetato de metilo, aproximadamente equimolares, para obtener el segundo y el tercer coeficientes del virial (Olf *et al.*, 1989).

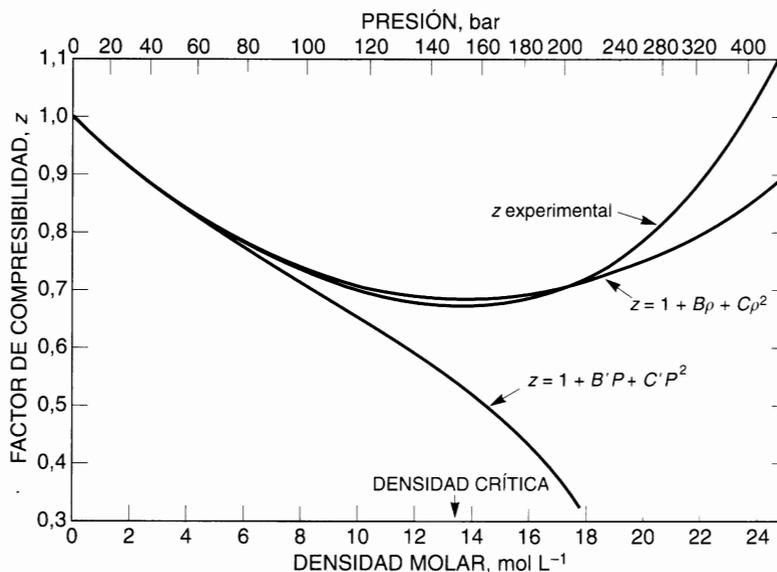


Figura 5.4 Factor de compresibilidad del argón a -70°C .

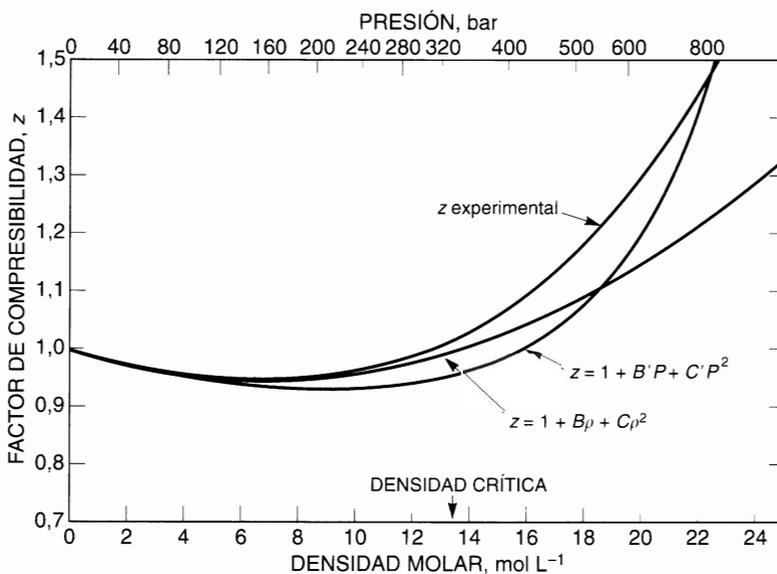


Figura 5.5 Factor de compresibilidad del argón a 25°C .

en la Ecuación (5.9) y otra en la Ecuación (5.10), junto con las Ecuaciones (5.11) y (5.12). También se representan las isotermas determinadas experimentalmente. En ambos casos, puede verse que la Ecuación (5.9) es más adecuada que la Ecuación (5.10)².

² Las comparaciones mostradas en las Figuras 5.4 y 5.5 corresponden a las Ecuaciones (5.9) y (5.10) truncadas después del término cuadrático. Cuando se hace una comparación similar, pero truncando las ecuaciones después del término lineal, lo que normalmente sucede es que, debido a una compensación de errores, la Ecuación (5.10) proporciona mejores resultados que la Ecuación (5.9), a altas densidades. Véase Chueh y Prausnitz (1967).

Se ha observado en muchos gases que la Ecuación (5.9), truncada después del tercer término (es decir, despreciando D y todos los coeficientes superiores), proporciona una representación del factor de compresibilidad buena, hasta una densidad aproximadamente la mitad de la densidad crítica, y bastante buena hasta casi la densidad crítica.

Para densidades más altas, la ecuación del virial es de poco interés práctico. Ni los métodos experimentales, ni los teóricos, están lo suficientemente desarrollados para obtener resultados cuantitativos útiles del cuarto y sucesivos coeficientes del virial. Sin embargo, la ecuación del virial es aplicable a densidades moderadas, como las que se encuentran en muchos casos de equilibrio líquido-vapor y sólido-vapor.

El significado físico de los coeficientes del virial se basa en su relación directa con las fuerzas intermoleculares. En un gas ideal, las moléculas no ejercen fuerzas entre sí, por lo que en el mundo real no existen gases ideales, aunque cuando la distancia media entre moléculas es muy grande (baja densidad), todos los gases tienden a comportarse como gases ideales. Esto no es sorprendente porque la intensidad de las fuerzas intermoleculares disminuye rápidamente cuando aumenta la distancia intermolecular y, por ello, las fuerzas entre moléculas a baja densidad son débiles. Sin embargo, cuando la densidad aumenta, las moléculas se acercan a mayor proximidad de sus vecinas y, por consiguiente, interactúan más frecuentemente. El propósito de los coeficientes del virial es tener en cuenta estas interacciones. El significado físico del segundo coeficiente del virial es que tiene en cuenta las desviaciones del comportamiento ideal resultantes de las interacciones entre dos moléculas. De la misma forma, el tercer coeficiente del virial tiene en cuenta las desviaciones del comportamiento ideal como resultado de las interacciones entre tres moléculas. Análogamente, el significado físico de cada coeficiente del virial superior considera las respectivas interacciones de orden superior.

A partir de la mecánica estadística se pueden deducir relaciones entre los coeficientes del virial y las funciones del potencial intermolecular (Hill, 1986). Por simplicidad, consideremos un gas compuesto por moléculas simples, con simetría esférica, como el metano o el argón. Sea $\Gamma(r)$ la energía potencial entre dos de estas moléculas, donde r es la distancia entre los centros moleculares. El segundo y tercer coeficientes del virial vienen dados como funciones de $\Gamma(r)$ y la temperatura por

$$B = 2\pi N_4 \int_0^\infty [1 - e^{-\Gamma(r)/kT}] r^2 dr \quad (5.17)^3$$

y

$$C = \frac{-8\pi^2 N_4^2}{3} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{r_{12}-r_{13}}^{r_{12}+r_{13}} f_{12} f_{13} f_{23} r_{12} r_{13} r_{23} dr_{12} dr_{13} dr_{23} \quad (5.18)$$

donde $f_{ij} \equiv \exp(-\Gamma_{ij}/kT) - 1$, k es la constante de Boltzmann y N_4 es la constante de Avogadro³.

Expresiones similares se pueden escribir para el cuarto coeficiente del virial y los superiores. Aunque las Ecuaciones (5.17) y (5.18) se refieren a moléculas simples, con simetría esférica, esto no implica que la

³ Análogamente, la teoría de disoluciones de McMillan-Mayer proporciona una conexión entre el segundo coeficiente del virial osmótico, (B_{22}^*), de un soluto diluido (véase Sección 4.11) en un disolvente, y la fuerza media del potencial, w_{22} :

$$B_{22}^*(T, \mu_s) = 2\pi N_4 \int_0^\infty [1 - e^{-w_{22}(r, \mu_s, T)/kT}] r^2 dr$$

donde μ_s es el potencial químico del disolvente. El tercer coeficiente del virial osmótico también puede calcularse a partir del potencial de campo medio. Mientras que en un gas, B depende sólo de la temperatura, en una disolución diluida, B_{22}^* depende de la temperatura y del potencial químico del disolvente.

⁴ La Ecuación (5.18) supone, por simplicidad, que la energía potencial de las moléculas 1, 2 y 3 viene dada por la suma de tres energías potenciales binarias (hipótesis aditiva): $\Gamma_{123}(r_{12}, r_{13}, r_{23}) = \Gamma_{12}(r_{12}) + \Gamma_{13}(r_{13}) + \Gamma_{23}(r_{23})$. Desafortunadamente, esta suposición no es estrictamente correcta, aunque en muchos casos es una buena aproximación.

ecuación del virial sea aplicable sólo a estas moléculas; al contrario, es aplicable a prácticamente todas las moléculas estables, sin carga (eléctricamente neutras), polares o no, incluyendo aquellas con estructura molecular compleja. Sin embargo, en una molécula compleja, el potencial intermolecular depende no sólo de la distancia entre los centros moleculares, sino también de la geometría espacial de las moléculas separadas y de su orientación relativa. En estos casos, es posible relacionar los coeficientes del virial con el potencial intermolecular, pero las expresiones matemáticas, que se corresponden con las Ecuaciones (5.17) y (5.18), son, necesariamente, más complicadas.

Hay que tener especial cuidado con las moléculas «reactivas», por ejemplo, moléculas como el ácido acético, que se dimeriza, y que se discutirá en la Sección 5.9.

5.3 Generalización a mezclas

Probablemente, la principal ventaja de la ecuación de estado del virial, en sus aplicaciones a problemas de equilibrio de fases, se debe a su directa generalización a mezclas. No se requieren suposiciones adicionales. La dependencia con la composición de todos los coeficientes del virial aparece en la generalización de la deducción mecano-estadística usada para deducir la ecuación del virial para gases puros.

En primer lugar, consideremos el segundo coeficiente del virial que tiene en cuenta las interacciones entre pares de moléculas. En un gas puro, la identidad química de cada molécula interaccionante es siempre la misma; en una mezcla hay varios tipos de interacciones binarias, dependiendo del número de componentes presentes. En una mezcla binaria que contiene las especies i y j , hay tres tipos de interacciones binarias, designadas por i - i , j - j e i - j . Para cada una de estas interacciones hay un segundo coeficiente del virial que depende del potencial intermolecular entre las moléculas en consideración. Así, B_{ii} es el segundo coeficiente del virial del componente i puro, que depende de Γ_{ii} ; B_{jj} es el segundo coeficiente del virial del componente j puro, que depende de Γ_{jj} ; y B_{ij} es el segundo coeficiente del virial correspondiente a la interacción i - j , determinada por la energía potencial, Γ_{ij} , entre la molécula i y la molécula j . Si las moléculas i y j son moléculas con simetría esférica, B_{ij} viene dado por la misma expresión que la Ecuación (5.17):

$$B_{ij} = 2\pi N_A \int_0^\infty [1 - e^{-\Gamma_{ij}(r)/kT}] r^2 dr \quad (5.19)$$

Los tres segundos coeficiente del virial, B_{ii} , B_{jj} y B_{ij} , son sólo función de la temperatura; son independientes de la densidad (o presión) y , lo que es más importante, son independientes de la composición. Como el segundo coeficiente del virial depende de las interacciones entre *dos* moléculas, se puede demostrar rigurosamente que el segundo coeficiente del virial de una mezcla es una función *cuadrática* de las fracciones molares y_i e y_j . Para una mezcla binaria de componentes i y j ,

$$B_{mez} = y_i^2 B_{ii} + 2y_i y_j B_{ij} + y_j^2 B_{jj} \quad (5.20)$$

Para una mezcla de m componentes, el segundo coeficiente del virial viene dado por una generalización rigurosa de la Ecuación (5.20):

$$B_{mez} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j B_{ij} \quad (5.21)$$

El tercer coeficiente del virial de una mezcla depende de los distintos coeficientes C_{ijk} que tienen en cuenta las interacciones de tres moléculas i, j y k en un gas puro, la identidad química de estas tres moléculas es siempre la misma, pero en una mezcla, las moléculas i, j y k pueden pertenecer a especies químicas diferentes. En una mezcla binaria, por ejemplo, hay cuatro coeficientes C_{ijk} diferentes. Dos de ellos corresponden al tercer coeficiente del virial de los componentes puros y los otros dos son los denominados coeficientes del virial de interacciones mixtas. Como el tercer coeficiente del virial depende de las interacciones entre tres moléculas, se puede demostrar rigurosamente que el tercer coeficiente del virial de una mezcla es una función cúbica de las fracciones molares. Para una mezcla binaria de componentes i y j ,

$$C_{mez} = y_i^3 C_{iii} + 3y_i^2 y_j C_{ijj} + 3y_i y_j^2 C_{jii} + y_j^3 C_{jjj} \quad (5.22)$$

La Ecuación (5.22) puede generalizarse de forma rigurosa para una mezcla de m componentes:

$$C_{mez} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m y_i y_j y_k C_{ijk} \quad (5.23)$$

Examinando la propagación de errores accidentales, Eubank y Hall (1990) encontraron que hay unas composiciones óptimas para calcular los coeficientes del virial de interacciones mixtas a partir de datos experimentales binarios de densidades de gases. Para la determinación del segundo coeficiente del virial de interacciones mixtas, B_{12} , a partir de B_{mez} , utilizando la Ecuación (5.20), la composición óptima es la de la mezcla equimolar. Sin embargo, para determinar C_{112} y C_{122} , a partir de dos medidas de densidad (al menos) del tercer coeficiente del virial de la mezcla, utilizando la Ecuación (5.22), las composiciones óptimas son las fracciones molares 0,25 y 0,75.

Los coeficientes C_{ijk} están relacionados con los potenciales intermoleculares Γ_{ij} , Γ_{ik} y Γ_{jk} por una ecuación de la misma forma que la Ecuación (5.18):

$$C_{ijk} = \frac{-8\pi^2 N_A^2}{3} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{r_{ij}-r_{ik}}^{r_{ij}+r_{ik}} f_{ij} f_{ik} f_{jk} r_{ij} r_{ik} r_{jk} dr_{ij} dr_{ik} dr_{jk} \quad (5.24)$$

donde $f_{ij} \equiv \exp(-\Gamma_{ij}/kT) - 1$, $f_{ik} \equiv \exp(-\Gamma_{ik}/kT) - 1$ y $f_{jk} \equiv \exp(-\Gamma_{jk}/kT) - 1$.

La dependencia de los coeficientes del virial cuarto, quinto y superiores de una mezcla gaseosa con la composición y con las distintas funciones de potencial, es similar: el coeficiente del virial n -simo de una mezcla es una función polinómica de grado n de la fracción molar. Para calcular el segundo coeficientes del virial de interacción mixta, B_{ij} , y el tercer coeficiente del virial de interacciones mixtas, C_{ijj} y C_{jii} , se pueden utilizar las Ecuaciones (5.20) y (5.22), respectivamente, llevando a cabo una regresión de los correspondientes coeficientes del virial de la mezcla.

Si se dispone de datos experimentales a diferentes composiciones, se pueden obtener los coeficientes de interacciones mixtas a partir de

$$\lim_{y_i \rightarrow 0} \left(\frac{\partial B_{mez}}{\partial y_i} \right)_T = 2(B_{ij} - B_{ii}) \quad (5.25)$$

y

$$\lim_{y_i \rightarrow 0} \left(\frac{\partial C_{mez}}{\partial y_i} \right)_T = 3(C_{ijj} - B_{iii}) \quad (5.26)$$

Las Figuras 5.6 y 5.7 muestran el segundo y tercero coeficientes del virial, respectivamente, del sistema dióxido de carbono/agua en función de la temperatura y de la fracción molar de agua. Como se indica en la Figura 5.7, los errores al estimar la curvatura en el límite dificultan la determinación del tercer coeficiente del virial de interacciones mixtas con precisión.

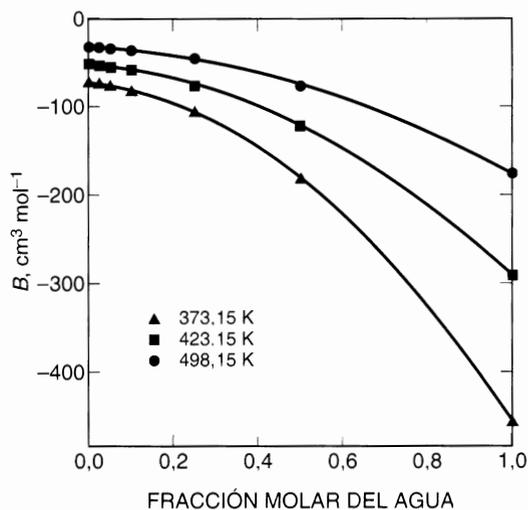


Figura 5.6 Segundo coeficiente del virial experimental del sistema $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ en función de la fracción molar de agua, a varias temperaturas (Patel *et al.*, 1987).

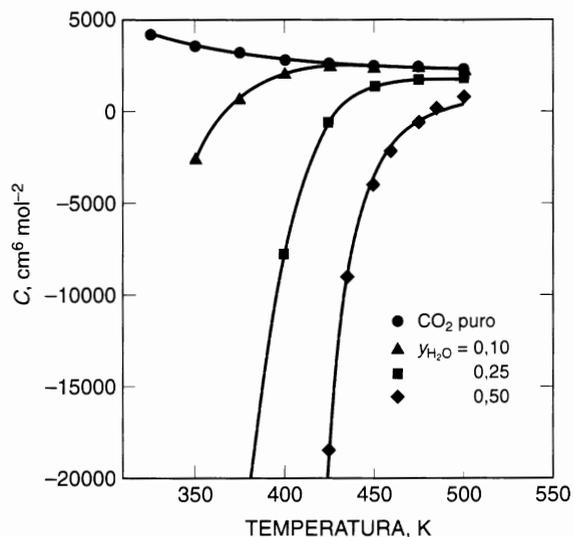


Figura 5.7 Tercer coeficiente del virial experimental del sistema $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ en función de la temperatura, para varias fracciones molares (Patel *et al.*, 1987).

Las Ecuaciones (5.21) y (5.23) son resultados rigurosos de la mecánica estadística, sin más suposiciones que las de la ecuación del virial misma. La demostración de estas ecuaciones no es elemental y no se intenta reproducir en esta obra. Esta comprobación puede encontrarse en textos avanzados⁵. Sin embargo,

⁵ Véase por ejemplo, Hirschfelder *et al.* (1954), Hill (1986) o Mayer y Mayer (1977). En estas referencias, así como en otras, se demuestra que el coeficiente del virial n -simo, es un polinomio de grado n en la fracción molar. Estas relaciones polinómicas no requieren la suposición de aditividad de los pares de funciones de potencial. Habitualmente, esta suposición se usa para evaluar los coeficientes del virial individuales a partir de las funciones potencial, pero no se requiere para establecer la dependencia con la composición del tercer coeficiente del virial (y superiores).

no es difícil entender el significado físico de las Ecuaciones (5.21) y (5.23) porque estas ecuaciones son la lógica consecuencia del significado físico de los coeficientes del virial individuales; cada uno de los coeficientes del virial individuales describe una interacción determinada y el coeficiente del virial de la mezcla es una suma de los coeficientes del virial individuales, ponderados apropiadamente con respecto a la composición.

La generalización de la ecuación del virial a mezclas se basa en desarrollos teóricos más que empíricos, y esta característica la hace útil en los problemas del equilibrio de fases. Las ecuaciones de estado empíricas que contienen constantes, cuyo significado es únicamente empírico, son útiles para componentes puros pero no pueden generalizarse a mezclas sin utilizar alguna regla de mezcla arbitraria para combinar las constantes. La extensión de la ecuación del virial a mezclas, sin embargo, sigue un camino simple y riguroso a partir de la naturaleza teórica de esta ecuación.

5.4 Fugacidades a partir de la ecuación del virial

Una vez decidida la relación entre las propiedades volumétricas de una mezcla y la temperatura, la presión y la composición, se pueden calcular las fugacidades fácilmente.

La ecuación del virial para una mezcla, truncada a partir del tercer término, viene dada por

$$z_{mez} = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B_{mez}}{v} + \frac{C_{mez}}{v^2} \quad (5.27)$$

donde z_{mez} es el factor de compresibilidad de la mezcla, v es el volumen molar de la mezcla, y B_{mez} y C_{mez} son los coeficientes del virial de la mezcla dados por las Ecuaciones (5.21) y (5.23). El coeficiente de fugacidad del componente i en una mezcla de m componentes se obtiene por sustitución en la Ecuación (3.53). Cuando se llevan a cabo las diferenciaciones e integraciones indicadas, se obtiene

$$\ln \phi_i = \frac{2}{v} \sum_{j=1}^m y_j B_{ij} + \frac{3}{2v^2} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m y_j y_k C_{ijk} - \ln z_{mez} \quad (5.28)$$

En la Ecuación (5.28) los sumatorios se extienden a todos los componentes, incluyendo el componente i . Por ejemplo, para el componente 1 en una mezcla binaria, la Ecuación (5.28) puede escribirse como

$$\ln \phi_1 = \frac{2}{v} (y_1 B_{11} + y_2 B_{12}) + \frac{3}{2} \frac{1}{v^2} (y_1^2 C_{111} + 2y_1 y_2 C_{112} + y_2^2 C_{122}) - \ln z_{mez} \quad (5.29)$$

De la misma forma, para el componente 2,

$$\ln \phi_2 = \frac{2}{v} (y_2 B_{22} + y_1 B_{12}) + \frac{3}{2} \frac{1}{v^2} (y_2^2 C_{222} + 2y_1 y_2 C_{122} + y_1^2 C_{112}) - \ln z_{mez} \quad (5.30)$$

La Ecuación (5.28) es una de las ecuaciones más útiles de la termodinámica del equilibrio de fases. Esta ecuación relaciona la fugacidad de un componente en la fase de vapor con su presión parcial a través de la ecuación de estado del virial. La limitación práctica más importante de la Ecuación (5.28) es su restricción para densidades moderadas. Se puede aplicar a cualquier componente de la mezcla, exista o

no, como vapor puro a la temperatura y presión de la mezcla, sin introducir estados hipotéticos. Además, la Ecuación (5.28) no está limitada a mezclas binarias, sino que puede aplicarse, sin suposiciones adicionales, a mezclas con cualquier número de componentes. Por último, la Ecuación (5.28) es válida para muchos tipos de moléculas (no ionizadas), polares y no polares, aunque desafortunadamente es cierto que, a efectos prácticos, los cálculos teóricos de los distintos coeficientes B y C , a partir de la mecánica estadística, están restringidos a sustancias relativamente simples. Sin embargo, esta limitación no se debe a ningún fallo de la ecuación del virial o de las ecuaciones termodinámicas de la Sección 3.4; más bien es el resultado de nuestra incapacidad, por el momento, para describir adecuadamente el potencial intermolecular entre moléculas de estructura compleja.

Puesto que hay muchos más datos del segundo coeficiente del virial⁶ que del tercero, la Ecuación (5.28) se suele truncar omitiendo el término cuadrático en la densidad:

$$\ln \phi_i = \frac{2}{v} \sum_{j=1}^m y_j B_{ij} - \ln z_{\text{mez}} \quad (5.31)$$

donde z_{mez} viene dado por

$$z_{\text{mez}} = 1 + \frac{B_{\text{mez}}}{v} \quad (5.32)$$

Si se utiliza la forma explícita en el volumen de la ecuación del virial [Ecuación (5.10)], en lugar de la forma explícita en la presión [Ecuación (5.9)], y se omiten los términos del tercer coeficiente del virial, C' (y superiores), se obtiene [usando la Ecuación (5.11)]

$$\ln \phi_i = \left(2 \sum_{j=1}^m y_j B_{ij} - B_{\text{mez}} \right) \frac{P}{RT} \quad (5.33)$$

La Ecuación (5.33) es más útil que la Ecuación (5.31) porque utiliza, como variable independiente, la presión en lugar del volumen. Además, la Ecuación (5.33) es preferible porque la suposición $C' = 0$ suele ser una aproximación mejor que la suposición $C = 0$ en la Ecuación (5.31). Sin embargo, ambas Ecuaciones (5.31) y (5.33) son solamente válidas a densidades bajas y moderadas, del orden de la mitad de la densidad crítica, pero que no superen este valor.

En el límite, cuando el componente i se hace infinitamente diluido en el componente j , la Ecuación (5.31) para una mezcla binaria se reduce a

$$\ln \phi_i' = \frac{2B_{ij}}{v_{j\text{puro}}} - \ln z_{j\text{puro}}$$

Además, para calcular los coeficientes de fugacidad de componentes diluidos, es esencial una buena estimación del coeficiente del virial de interacción B_{ij} .

⁶ Una extensiva recopilación de coeficientes del virial experimentales ha sido realizada por J. H. Dymond y E. B. Smith, 1980. *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*, Oxford: Clarendon Press.

5.5 Cálculo de los coeficientes del virial a partir de funciones de potencial

En las secciones anteriores se ha examinado la naturaleza de la ecuación de estado del virial, y en la Ecuación (5.28) hemos indicado la forma en que puede ser usada para calcular la fugacidad de un componente en una mezcla gaseosa. Debemos considerar ahora la forma de calcular los coeficientes del virial que aparecen en la Ecuación (5.28) y, para ello, utilizaremos nuestro estudio de las fuerzas intermoleculares del Capítulo 4.

Primero debemos darnos cuenta de que el primer término del segundo miembro de la Ecuación (5.28) es, por lo general, más importante que el segundo término; a densidades bajas o moderadas, el segundo término es lo suficientemente pequeño como para poder ser despreciado. Gracias a esto, podemos estimar valores de B con mucha más precisión que con la que podemos estimar los coeficientes C .

La Ecuación (5.19) da la relación entre el segundo coeficiente del virial, B_{ij} , y la función potencial intermolecular, $\Gamma_{ij}(r)$, para moléculas i y j , con simetría esférica, donde i y j pueden ser, o no, moléculas químicamente idénticas. Si se conoce la función potencial, $\Gamma_{ij}(r)$, puede calcularse B_{ij} , integrando la Ecuación (5.19), como se ha indicado, y de la misma manera, si se conocen los potenciales necesarios, se pueden calcular los C_{ijk} a partir de la Ecuación (5.24). Estas integraciones se han realizado para muchos tipos de funciones potencial correspondientes a los diferentes modelos moleculares. Unos pocos se muestran en las Figuras 5.8 y 5.9. A continuación se discuten brevemente, cada uno de ellos, con respecto al segundo coeficiente del virial, seguida de una breve sección dedicada a los terceros coeficientes del virial.

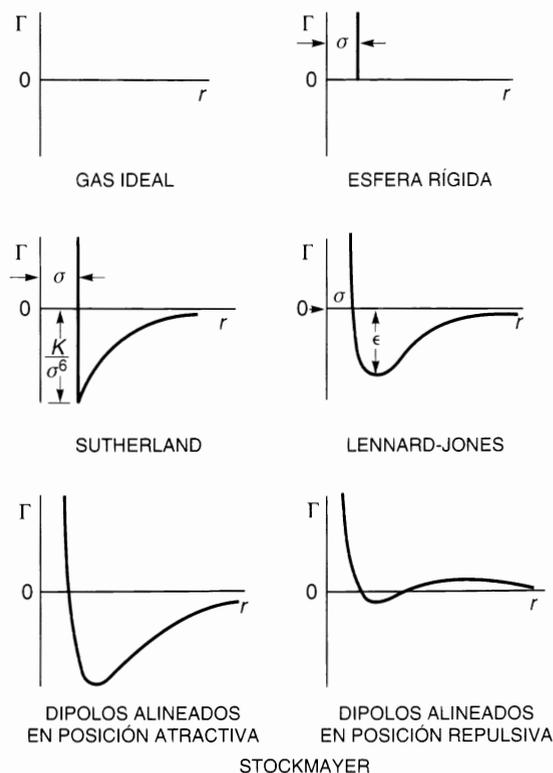


Figura 5.8 Funciones potencial con cero, uno o dos parámetros ajustables.

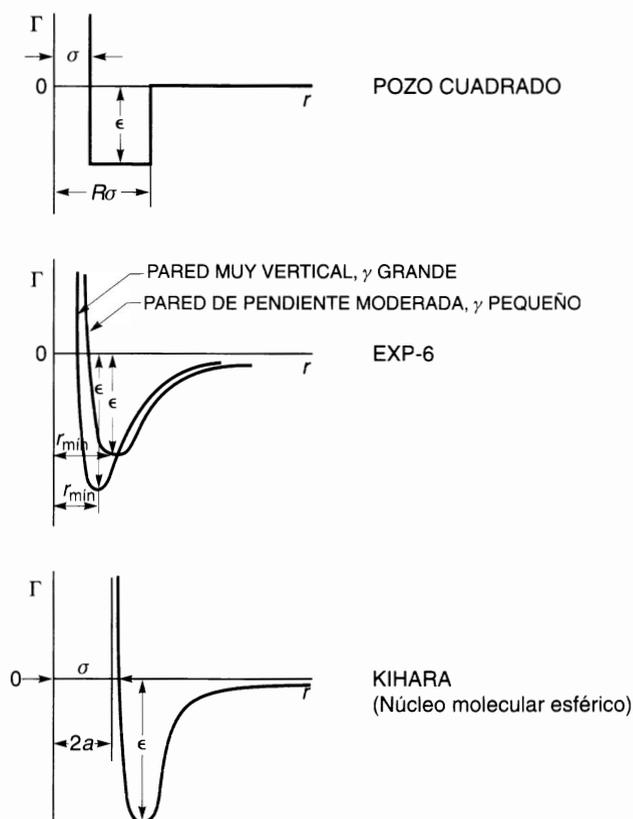


Figura 5.9 Funciones potencial con tres parámetros ajustables.

Potencial del gas ideal. Es el caso más simple (trivial) que consiste en suponer que $\Gamma = 0$ para todos los valores de la distancia intermolecular r . En este caso, el segundo, tercero y demás coeficientes del virial son cero a todas las temperaturas y la ecuación del virial se reduce a la ecuación del gas ideal.

Potencial de esferas rígidas. Este modelo considera que el tamaño de las moléculas no es cero, pero desprecia las fuerzas atractivas. Considera a las moléculas como bolas de billar; no existen fuerzas para las moléculas tratadas como esferas rígidas, cuando sus centros están separados por una distancia mayor que el diámetro de la esfera, σ , pero las fuerzas de repulsión se hacen infinitamente grandes cuando se tocan, a separación igual a σ . La función potencial, $\Gamma(r)$, viene dada por

$$\Gamma = \begin{cases} 0 & \text{para } r > \sigma \\ \infty & \text{para } r \leq \sigma \end{cases} \quad (5.34)$$

Sustituyendo en la Ecuación (5.19), se obtiene, para un componente puro

$$B = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3 \quad (5.35)$$

Para mezclas, el segundo coeficiente del virial, B_{ij} ($i \neq j$), es

$$B_{ij} = \frac{2}{3} \pi N_A \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \right)^3 \quad (5.36)$$

El modelo de esferas rígidas da una imagen excesivamente simplificada de las moléculas reales, porque predice un segundo coeficiente del virial, independiente de la temperatura, para cualquier gas. Estos resultados están en clara discrepancia con los resultados experimentales, pero dan una primera aproximación del comportamiento de las moléculas simples, a temperaturas muy por encima de la crítica. Por ejemplo, el helio y el hidrógeno tienen fuerzas de atracción muy débiles; a temperatura próxima al ambiente, cuando las energías cinéticas de estas moléculas son mucho mayores que sus energías potenciales, el tamaño de las moléculas es el factor más importante que contribuye a las desviaciones del comportamiento de gas ideal. Por consiguiente, a temperaturas reducidas altas, el modelo de esferas rígidas proporciona una razonable primera aproximación. Como la Ecuación (5.34) requiere una sola constante característica, el modelo de esferas rígidas es un modelo de un solo parámetro.

Potencial de Sutherland. Según la teoría de las fuerzas de dispersión de London, la energía potencial atractiva varía inversamente con la sexta potencia de la distancia de separación entre moléculas. Cuando este resultado se combina con el modelo de esferas rígidas, el potencial se transforma en

$$\Gamma = \begin{cases} \infty & \text{para } r \leq \sigma \\ -\frac{K}{r^6} & \text{para } r > \sigma \end{cases} \quad (5.37)$$

donde K es una constante que depende de la naturaleza de la molécula. La ecuación de London [Ecuación (4.19)] sugiere que K es proporcional al potencial de ionización y al cuadrado de la polarizabilidad. El modelo de Sutherland representa una importante mejora con respecto al de esferas rígidas, proporcionando un ajuste razonablemente bueno de los datos experimentales del segundo coeficiente del virial, con sólo dos parámetros ajustables. Al igual que el modelo de esferas rígidas, predice que el segundo coeficiente del virial se aproxima a un valor constante, a altas temperaturas, aunque los mejores datos disponibles muestran que pasa por un máximo no muy pronunciado, a una temperatura mucho más alta que la crítica. Ésta no es una seria limitación, en la mayoría de los problemas de equilibrio de fases, donde casi nunca se alcanzan temperaturas reducidas tan altas, excepto en el caso del helio.

Potencial de Lennard-Jones (Potencial de Mie). Como se discutió en el Capítulo 4, la forma de Lennard-Jones del potencial de Mie es

$$\Gamma = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (5.38)$$

donde ε es la altura del pozo de potencial (mínimo de energía potencial) y σ es el diámetro de colisión, es decir, la distancia cuando $\Gamma = 0$. La Ecuación (5.38) nos da el potencial, probablemente, más conocido para moléculas pequeñas y no polares, con sólo dos parámetros. En la fórmula de Lennard-Jones, la pared repulsiva no es vertical sino que tiene una pendiente finita; esto implica que si dos moléculas tienen energías cinéticas muy altas, pueden interpenetrarse hasta distancias menores que el diámetro de colisión, σ . Las funciones potencial con esta propiedad se denominan *potenciales de esferas blandas*. El potencial de Lennard-Jones predice correctamente que el segundo coeficiente del virial pasa por un máximo a temperaturas mayores que ε/k (k es la constante de Boltzmann). La temperatura a la que $B = 0$ se denomina *temperatura de Boyle*.

Cuando el potencial de Lennard-Jones se sustituye en la ecuación mecano-estadística del segundo coeficiente del virial, Ecuación (5.17), la integración que resulta no es simple. Sin embargo, se han obtenido resultados numéricos (Hirschfelder *et al.*, 1954) como los mostrados en la Figura 5.10, donde el coeficiente del virial reducido (adimensional) se representa frente a la temperatura reducida (adimensional). El parámetro reductor para el coeficiente del virial es proporcional al diámetro de colisión σ , elevado a la tercera potencia, y el de la temperatura es proporcional a la energía característica ε .

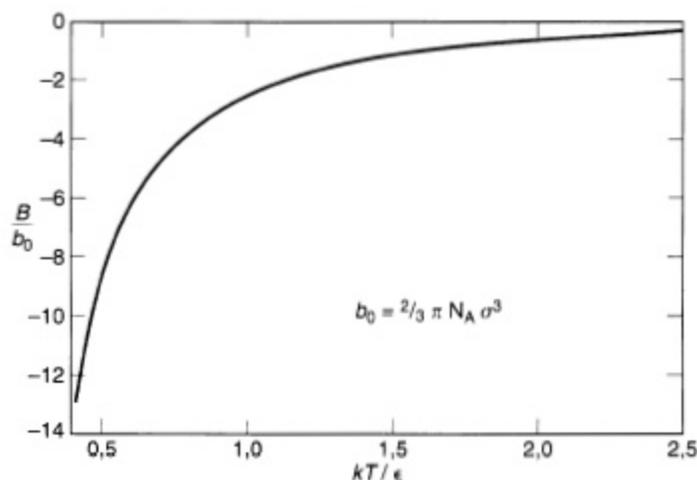


Figura 5.10 Segundos coeficientes del virial calculados a partir del potencial de Lennard-Jones 6-12.

Los segundos coeficientes del virial, así como otras propiedades termodinámicas y de transporte de muchos gases, se han podido interpretar y correlacionar con éxito, con el potencial de Lennard-Jones. Desafortunadamente, se ha observado frecuentemente que, para un gas determinado, puede obtenerse un juego de parámetros (ϵ y σ) a partir de datos de una propiedad (por ejemplo, el segundo coeficiente del virial), mientras que si se usa otra propiedad (por ejemplo, la viscosidad), se obtiene un juego de parámetros diferente. Si el potencial de Lennard-Jones fuese el potencial *verdadero*, los parámetros ϵ y σ deberían ser los mismos para todas las propiedades de una misma sustancia.

Pero, incluso limitando nuestra atención al segundo coeficiente del virial, hay buenas razones para pensar que el potencial de Lennard-Jones es solamente una aproximación, aunque muy buena en algunos casos. Michels *et al.* (1958) demostraron que sus datos del segundo coeficiente del virial para el argón, datos extremadamente precisos en el intervalo de temperaturas entre -140 y $+150$ °C, no podían ser correlacionados con el potencial de Lennard-Jones dentro del margen de error experimental, usando sólo un juego de parámetros. Esta conclusión puede justificarse a través de una serie de cálculos, muy reveladores, sugeridos por Michels *et al.* (1960). Tomamos un valor experimental de B correspondiente a una cierta temperatura, y arbitrariamente le asignamos un valor de ϵ . Ahora calculamos el correspondiente valor de $b_0 = (2/3)\pi N_A \sigma^3$ tal que haya acuerdo entre el valor experimental de B y el calculado a partir de la función de Lennard-Jones. A continuación, se repite el cálculo, a la misma temperatura, suponiendo otro valor de ϵ . De esta forma se obtiene una curva de b_0 frente a ϵ . Ahora se repite la serie de cálculos con otro valor experimental de B a una temperatura diferente y se obtiene otra curva; la intersección de las dos curvas sería el valor «verdadero» de ϵ y b_0 . Sin embargo, comprobamos que si se repiten estos cálculos para diferentes temperaturas, las curvas no se cortan todas en un punto, como correspondería si el potencial de Lennard-Jones fuese exactamente correcto.

La Figura 5.11 muestra un conjunto de estas curvas; en lugar de un punto de intersección, las curvas definen un área que corresponde a una región en vez de a un único juego de parámetros del potencial. Por tanto, concluimos que, incluso para una molécula apolar, con simetría esférica, como la de argón, el potencial de Lennard-Jones no es completamente satisfactorio (Guggenheim y McGlashan, 1960; Munn, 1964; Munn *et al.*, 1965, 1965a). Tal conclusión se alcanzó solamente porque los datos de Michels son de una precisión inusualmente alta y se midieron cubriendo un amplio intervalo de temperaturas. Para muchos cálculos prácticos, el potencial de Lennard-Jones es adecuado. Los parámetros de Lennard-Jones para algunos fluidos se dan en la Tabla 5.1.

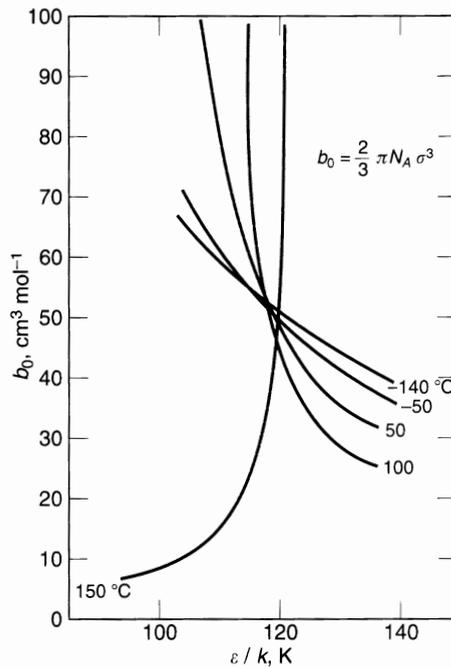


Figura 5.11 Parámetros del potencial de Lennard-Jones, calculados a partir de datos del segundo coeficiente del virial del argón. Si el potencial proporcionase una representación perfecta, todas las isotermas deberían cortarse en un punto.

Tabla 5.1 Parámetros del potencial de Lennard-Jones, obtenidos a partir de datos del segundo coeficiente del virial[§].

	σ (Å)	ϵ/k (K)
Ar	3,499	118.13
Kr	3,846	162.74
Xe	4,100	222.32
CH ₄	4,010	142.87
N ₂	3,694	96.26
C ₂ H ₄	4,433	202.52
C ₂ H ₆	5,220	194.14
C ₃ H ₈	5,711	233.28
C(CH ₃) ₄	7,420	233.66
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	7,152	223.74
C ₆ H ₆	8,443	247.50
CO ₂	4,416	192.25
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	8,540	217.69

[§] L. S. Tee, S. Gotoh y W. E. Stewart, 1966, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5: 356.

Potencial de pozo cuadrado. El potencial de Lennard-Jones no es una función matemática simple. Para simplificar los cálculos, se propuso un potencial sencillo con la forma general de la función de Lennard-Jones. Evidentemente, este potencial es una simplificación irreal porque tiene discontinuidades, pero su simplicidad matemática y su flexibilidad le hacen útil para cálculos prácticos. La flexibilidad se debe a

los tres parámetros ajustables del potencial de pozo cuadrado: el diámetro de colisión, σ ; la altura del pozo (mínimo de energía potencial), ε , y la anchura del pozo, R . La función del potencial de pozo cuadrado es

$$\Gamma = \begin{cases} \infty & \text{para } r \leq \sigma \\ -\varepsilon & \text{para } \sigma < r \leq R\sigma \\ 0 & \text{para } r > R\sigma \end{cases} \quad (5.39)$$

de donde se sigue

$$B = b_0 R^3 \left(1 - \frac{R^3 - 1}{R^3} \exp \frac{\varepsilon}{kT} \right)$$

El modelo del pozo cuadrado tiene una pared repulsiva de pendiente infinita, y como el modelo de Sutherland, no predice el máximo del segundo coeficiente del virial. Con sus tres parámetros ajustables, se suele conseguir una buena concordancia entre los valores experimentales y calculados del segundo coeficiente del virial (Sherwood y Prausnitz, 1964).

Potencial exp-6. Una función potencial para moléculas no polares debe tener un término atractivo del tipo de London y un término repulsivo; se sabe poco de este último, pero debe depender mucho de la distancia intermolecular. Para el término repulsivo, Mie y después Lennard-Jones utilizaron un término inversamente proporcional a la distancia intermolecular, r , elevada a una potencia alta. Sin embargo, los cálculos teóricos han indicado que el potencial repulsivo no es una función de la inversa de una potencia, sino una función exponencial de r . Una función potencial que usa una forma exponencial para la repulsión, y una inversa de la sexta potencia para la atracción, se denomina *potencial exponencial 6*, o de forma abreviada, *potencial exp-6* (a veces, también llamado *potencial de Buckingham modificado*). Esta función potencial contiene tres parámetros ajustables y se escribe como⁷

$$\Gamma = \frac{\varepsilon}{1 - (6/\gamma)} \left\{ \frac{6}{\gamma} \exp \left[\gamma \left(1 - \frac{r}{r_{\min}} \right) \right] - \left(\frac{r_{\min}}{r} \right)^6 \right\} \quad (5.40)$$

donde $-\varepsilon$ es el mínimo de energía potencial a la distancia internuclear r_{\min} . El tercer parámetro, γ , determina la pendiente de la pared repulsiva; en el límite, cuando $\gamma = \infty$, el potencial exp-6 se transforma en el potencial de Sutherland que tiene un término repulsivo como el de esferas rígidas.

El diámetro de colisión σ (es decir, la distancia intermolecular cuando $\Gamma = 0$) es sólo ligeramente menor que la distancia r_{\min} , pero la relación exacta depende del valor de γ , como se muestra en la Tabla 5.2. Los resultados numéricos para el segundo coeficiente del virial, basados en la Ecuación (5.40), están publicados (Sherwood y Prausnitz, 1964a). Generalmente, se puede encontrar una buena concordancia entre los valores experimentales y calculados del segundo coeficiente del virial.

Potencial de Kihara. Según el potencial de Lennard-Jones, dos moléculas pueden interpenetrarse completamente si tienen suficiente energía; según este modelo, las moléculas están formadas por centros puntuales rodeados de una nube electrónica «blanda» (es decir, penetrable). Una imagen alternativa sería pensar que las moléculas poseen un núcleo (core) impenetrable (rígido), rodeado de una nube electrónica penetrable (blanda). Ésta es la imagen del potencial propuesto por Kihara. En términos mecánicos, el modelo de Kihara (para moléculas con simetría esférica) considera una molécula como una bola de billar con un recubrimiento de goma elástica; una molécula de Lennard-Jones, por el contrario, sería una bola blanda hecha exclusivamente de goma elástica.

⁷ La Ecuación (5.40) sólo es válida para $r > s$, donde s (un valor muy pequeño de la distancia) es el valor r para el que Γ pasa por un (falso) máximo. Por tanto, para una definición completa, se debería añadir que $\Gamma = \infty$ para $r < s$. Pero la magnitud no es un parámetro independiente y no tiene significado físico.

Tabla 5.2. Relación σ/r_{\min} para el potencial exp-6, en función de la pendiente de la parte repulsiva, parámetro γ .

γ	σ/r_{\min}
15	0,894170
18	0,906096
20	0,912249
24	0,921911
30	0,932341
40	0,943914
100	0,970041
300	0,986692
∞	1,000000

Kihara (1953, 1958, 1963) propuso una función potencial idéntica a la de Lennard-Jones, salvo que la distancia intermolecular no se considera como la distancia entre centros moleculares, sino como la distancia entre las superficies de los núcleos moleculares⁸. El *potencial de Kihara*, para moléculas con núcleos esféricos, es

$$\Gamma = \begin{cases} \infty & \text{para } r < 2a \\ 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma - 2a}{r - 2a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma - 2a}{r - 2a} \right)^6 \right] & \text{para } r \geq 2a \end{cases} \quad (5.41)$$

donde a es el radio del núcleo molecular esférico, ε es la altura del pozo de energía y σ es el diámetro de colisión, es decir, la distancia r entre los centros moleculares cuando $\Gamma = 0$.

La Ecuación (5.41) es para el caso especial de una molécula con núcleo esférico, pero Kihara ha presentado una expresión más general, válida para todo tipo de núcleos con formas convexas, tales como cilindros, tetraedros, triángulos, prismas, etc. (Connolly y Kandakic, 1960; Prausnitz y Keeler, 1961; Prausnitz y Myers, 1963). Hay resultados numéricos basados en el potencial de Kihara para el segundo coeficiente del virial para distintas geometrías del núcleo y, en particular, para tamaños del núcleo reducido (esférico), a^* , definido como $a^* \equiv 2a/(\sigma - 2a)$. Cuando $a^* = 0$, los resultados son idénticos a los obtenidos con el potencial de Lennard-Jones. Como el potencial de Kihara es una función de tres parámetros, es capaz de ajustar los datos termodinámicos de un gran número de fluidos no polares, incluyendo algunas sustancias complejas cuyas propiedades se representan mal con el potencial de Lennard-Jones. La Figura 5.12 muestra los segundos coeficientes del virial reducidos, calculados con el potencial de Kihara.

En nuestro estudio del potencial de Lennard-Jones, indicamos que los datos de Michels del segundo coeficiente del virial del argón, datos muy precisos, no podían ser representados en un intervalo de temperaturas amplio, usando un solo juego de parámetros de Lennard-Jones. Sin embargo, estos mismos datos se pueden representar, dentro del intervalo del pequeño error experimental, por medio del potencial de Kihara, usando un solo juego de parámetros (Myers y Prausnitz, 1962; Rossi y Danon, 1966; O'Connell y Prausnitz, 1968). La capacidad del potencial de Kihara para hacer lo que el potencial de Lennard-Jones no puede, no es muy sorprendente porque el primero tiene tres parámetros ajustables, mientras que el segundo sólo tiene dos. Para ajustar los datos del argón, los tres parámetros de Kihara se determinaron mediante tanteo, hasta que la desviación entre los valores experimentales y teóricos del segundo coeficiente del virial alcanzaba un mínimo menor que el error experimental. El diámetro del núcleo obtenido por

⁸ Cuando los núcleos no son esféricos, la distancia intermolecular es la correspondiente a la orientación que dé lugar a la mínima distancia de separación.

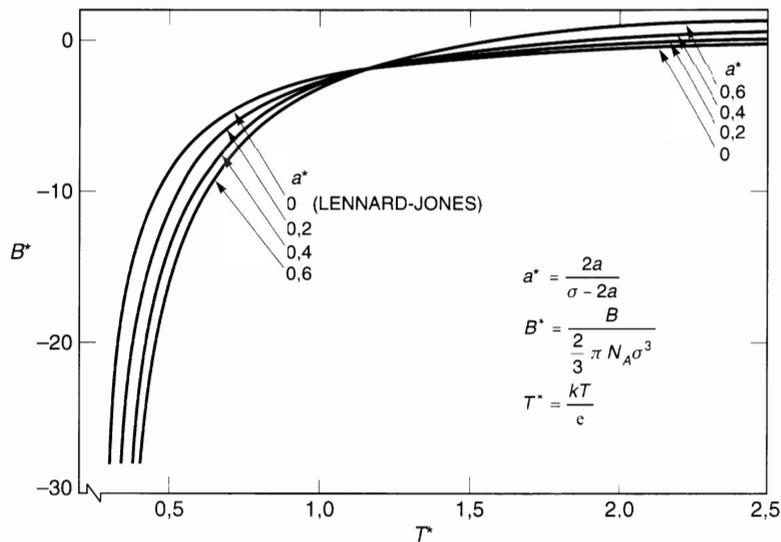


Figura 5.12 Segundos coeficientes del virial calculados a partir del potencial de Kihara, con un núcleo esférico de radio a .

este procedimiento es físicamente razonable cuando se compara con el «núcleo impenetrable» del argón calculado a partir de su estructura electrónica. La Figura 5.13 muestra los resultados de un cálculo teórico de la densidad electrónica en función de la distancia. Mientras que los resultados parecen justificar la confianza en el potencial de Kihara, la coincidencia indicada no debe considerarse una «prueba» de su validez. El «verdadero» potencial entre dos átomos de argón es, sin duda, bastante diferente del dado por la Ecuación (5.41), especialmente a distancias muy pequeñas. Sin embargo, parece que el potencial de Kihara es una de las funciones potenciales más útiles de las disponibles en la actualidad, para cálculos prácticos de las propiedades termodinámicas comunes (excepto a muy altas temperaturas).

Una aplicación práctica del potencial de Kihara es la predicción del segundo coeficiente del virial a temperaturas bajas, cuando los datos experimentales son escasos y difíciles de obtener. Para ilustrarlo, la Figura 5.14 muestra los valores experimentales y calculados del segundo coeficiente del virial del kriptón a bajas temperaturas; hay dos juegos de predicciones, uno con el potencial de Kihara y otro con el potencial

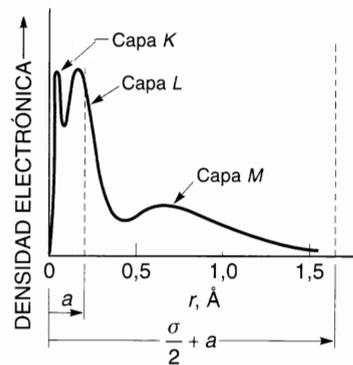


Figura 5.13 Distribución de carga en el argón (reproducido de C. A. Coulson, 1962, *Valence*, 2.^a ed. London: Oxford University Press).

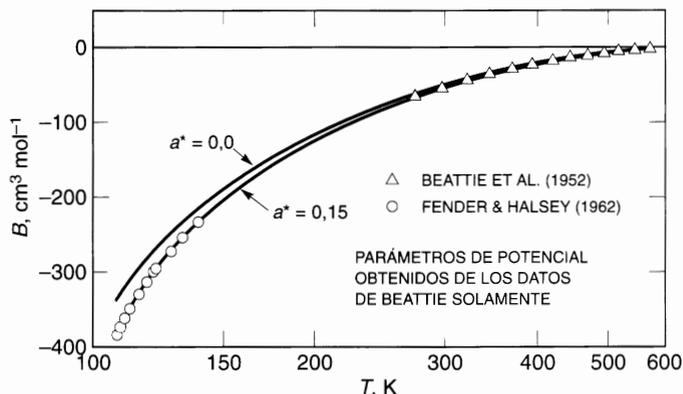


Figura 5.14 Segundos coeficientes del virial para el kriptón. Predicciones a bajas temperaturas basadas en el potencial de Lennard-Jones ($a^* = 0$) y en el potencial de Kihara.

de Lennard-Jones. En ambos casos, los parámetros del potencial fueron obtenidos a partir de medidas experimentales a la temperatura ambiente y superior. La Figura 5.14 pone de manifiesto que incluso para una sustancia tan «simple» como el kriptón, el potencial de Kihara es significativamente superior al potencial de Lennard-Jones. La Tabla 5.3 muestra los parámetros de Kihara para algunos fluidos.

Tabla 5.3 Parámetros del potencial de Kihara (núcleo esférico), obtenidos a partir de datos del segundo coeficiente del virial[§].

	a^*	σ (Å)	ϵ/k (K)
Ar	0,121	3,317	146,52
Kr	0,144	3,533	213,73
Xe	0,173	3,880	298,15
CH ₄	0,283	3,565	227,13
N ₂	0,250	3,526	139,2 [†]
O ₂	0,308	3,109	194,3 [‡]
C ₂ H ₆	0,359	3,504	496,69
C ₃ H ₈	0,470	4,611	501,89
CF ₄	0,500	4,319	289,7 [‡]
C(CH ₃) ₄	0,551	5,762	557,75
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0,661	4,717	701,15
C ₆ H ₆	0,750	5,335	832,0 [†]
CO ₂	0,615	3,760	424,16
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0,818	5,029	837,82

[§] L. S. Tee, S. Gotoh y W. E. Stewart, 1966. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5: 363.

[†] A. E. Sherwood y J. M. Prausnitz, 1964. *J. Chem. Phys.*, 41: 429.

[‡] C. E. Hunt, resultados no publicados.

Para mezclas, el potencial de Kihara da el B_{ij} ($i \neq j$) cuando se especifican los parámetros para el núcleo de los componentes puros y los parámetros del potencial de interacción mixto, ϵ_{ij} y σ_{ij} . Los dos últimos se suelen relacionar con los parámetros de los componentes puros por medio de reglas de combinación empíricas. Sin embargo, el parámetro del núcleo para la interacción i - j puede deducirse exactamente, incluso para núcleos no esféricos, a partir de los parámetros del núcleo correspondientes a las interacciones i - i y j - j (Kihara, 1953, 1958, 1963; Myers y Prausnitz, 1962).

La dificultad para determinar el «verdadero» potencial intermolecular a partir de datos del segundo coeficiente del virial, se ilustra en las Figuras 5.15 y 5.16, que muestran distintas funciones de potencial para el argón y el neopentano. Cada una de estas funciones da una buena predicción del segundo coeficiente del virial; los potenciales con tres parámetros dan predicciones algo mejores que los potenciales con dos parámetros, pero todos ellos concuerdan bien con los experimentos. Sin embargo, las funciones de potencial son muy diferentes entre sí, especialmente para el neopentano.

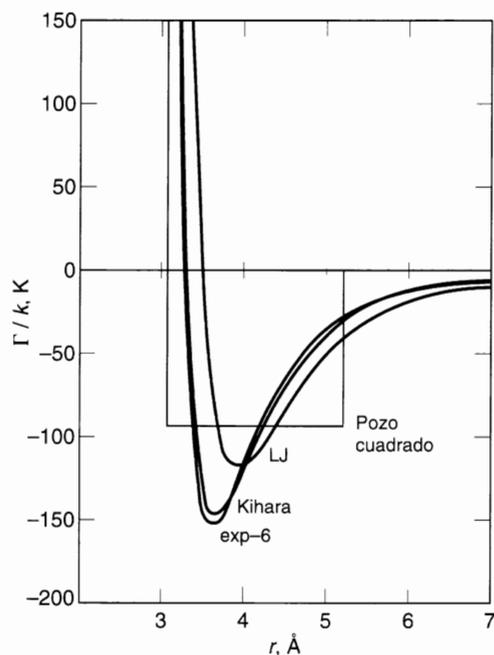


Figura 5.15 Funciones potencial para el argón, determinadas a partir de datos del segundo coeficiente del virial.

Las Figuras 5.15 y 5.16 ponen en evidencia que la concordancia entre un juego particular de resultados experimentales y los calculados a partir de un determinado modelo, no debe considerarse como una prueba de la validez del modelo⁹. Los modelos son muy útiles en termodinámica molecular, pero no debe confundirse lo útil con lo verdadero. Las Figuras 5.15 y 5.16 proporcionan una poderosa ilustración del consejo de A. N. Whitehead a los científicos: «Buscad la simplicidad, pero desconfiad de ella».

Potencial de Stockmayer. Todas las funciones potencial descritas previamente son aplicables solamente a moléculas apolares. Ahora consideraremos brevemente las moléculas que tienen un momento dipolar permanente; para estas moléculas Stockmayer propuso un potencial que suma a la expresión de Lennard-Jones para fuerzas no polares, un término adicional para la energía potencial debida a las interacciones dipolo-dipolo. Las interacciones dipolo-dipolo inducido no son consideradas de forma explícita aunque se puede argumentar que como estas fuerzas, al igual que las fuerzas de London, son proporcionales a la inversa de la sexta potencia de la distancia intermolecular, están, de hecho, incluidas en el término atractivo de la fórmula de Lennard-Jones. Para moléculas polares, la energía potencial no sólo es función

⁹ Un potencial más próximo al «verdadero» se puede obtener analizando simultáneamente datos experimentales de varias propiedades: segundo coeficiente del virial, viscosidad en la fase gaseosa, difusividad y conductividad térmica. Ese análisis ha conducido a la «mejor» función potencial para el argón. Véanse Dymond y Alder (1969) y Barker y Pompe (1968).

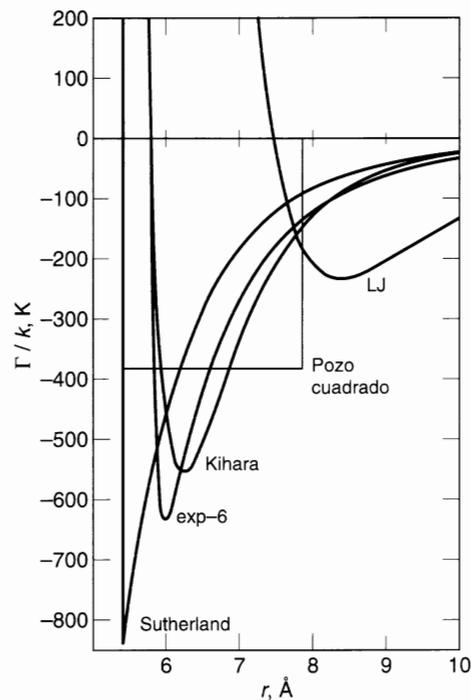


Figura 5.16 Funciones potencial para el neopentano, determinadas a partir de datos del segundo coeficiente del virial.

de la distancia intermolecular, sino también de su orientación relativa. El *potencial de Stockmayer* es

$$\Gamma = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \frac{\mu^2}{r^3} F_{\theta}(\theta_1, \theta_2, \theta_3) \quad (5.42)$$

donde F_{θ} es una función conocida de los ángulos θ_1 , θ_2 y θ_3 que definen la orientación relativa de los dos dipolos [véase la Ecuación (4.7)]. Esta función potencial tiene sólo dos parámetros ajustables, porque el momento dipolar μ es una constante física que se determina independientemente.

El diámetro de colisión σ en la Ecuación (5.42) es la distancia intermolecular donde se anula la energía potencial debida a las fuerzas que no son dipolo-dipolo.

Hay resultados numéricos basados en el potencial de Stockmayer, para el segundo coeficiente del virial (Rowlinson, 1949). La Figura 5.17 muestra el segundo coeficiente del virial reducido, calculado a partir del potencial de Stockmayer, en función de la temperatura reducida y del momento dipolar reducido. La curva superior (momento dipolar cero) es para moléculas apolares, o de Lennard-Jones, y resulta evidente que el efecto de la polaridad es disminuir (algebraicamente) el segundo coeficiente del virial debido al incremento de las fuerzas de atracción, especialmente a bajas temperaturas, como sugiere la fórmula de Keesom (véase la Sección 4.2). El potencial de Stockmayer se ha utilizado con éxito para ajustar datos experimentales del segundo coeficiente del virial para distintas sustancias polares; la Tabla 5.4 da los parámetros para algunos fluidos polares, y la Tabla 5.5 muestra como ejemplo resultados para el trifluorometano.

Los distintos modelos de potencial examinados anteriormente se pueden usar para calcular B_{ij} además de B_{ii} . Los cálculos de B_{ij} son exactamente los mismos que los de B_{ii} pero usando el potencial Γ_{ij} en lugar de Γ_{ii} . En el potencial de Stockmayer, cuando $i \neq j$, el momento dipolar reducido μ^* en la Figura 5.17 viene dado por $\mu^* = \mu_i \mu_j (\epsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 \sqrt{8})^{-1}$.

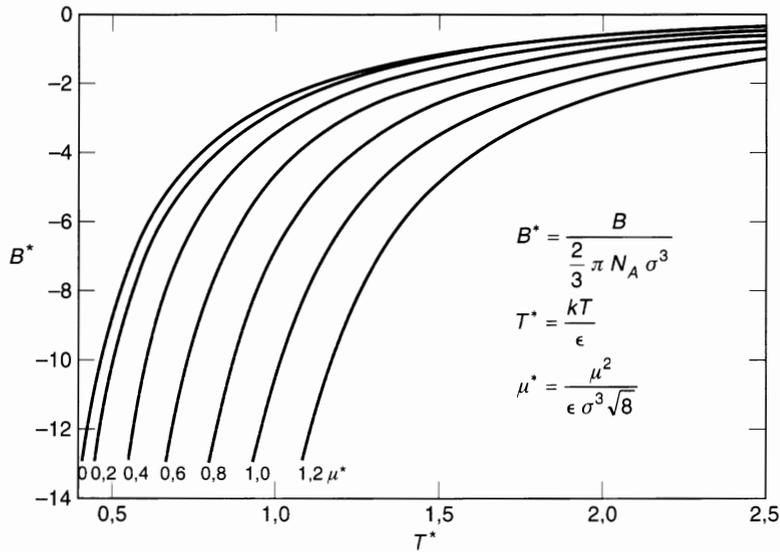


Figura 5.17 Segundos coeficientes del virial calculados con el potencial de Stockmayer para moléculas polares.

Tabla 5.4 Parámetros del potencial de Stockmayer para fluidos polares*.

	μ (debye)	σ (Å)	ϵ/k (K)
Acetonitrilo	3,94	4,38	219
Nitrometano	3,54	4,16	290
Acetaldehído	2,70	3,68	270
Acetona	2,88	3,67	479
Etanol	1,70	2,45	620
Cloroformo	1,05	2,98	1060
<i>n</i> -Butanol	1,66	2,47	1125
<i>n</i> -Butil amina	0,85	1,58	1020
Formiato de metilo	1,77	2,90	684
Formiato de <i>n</i> -propilo	1,92	3,06	877
Acetato de metilo	1,67	2,83	895
Acetato de etilo	1,76	2,99	956
Éter etílico	1,16	3,10	935
Dietil amina	1,01	2,99	1180

* R. F. Blanks y J. M. Prausnitz. 1962. *AIChE J.*, 8: 86.

Tabla 5.5 Segundos coeficientes del virial del trifluorometano. Valores calculados a partir del potencial de Stockmayer con $\epsilon/k = 188$ K, $\sigma = 4,83$ Å y $\mu = 1,65$ debye.

Temperatura (°C)	$-B$ (cm ³ mol ⁻¹)	
	Experimental*	Calculado
0	233	215
25	187	185
50	154	150
75	127	127
100	107	108
150	76	76
200	53	53

* J. L. Belzile, S. Kaliaguine y R. S. Ramalho. 1976. *Can. J. Chem. Eng.*, 54: 446.

5.6 Tercer coeficiente del virial

En las secciones anteriores se ha prestado atención al segundo coeficiente del virial. Ahora consideraremos brevemente nuestros limitados conocimientos sobre los terceros coeficientes del virial.

Las Ecuaciones (5.18) y (5.24) proporcionan expresiones para el tercer coeficiente del virial en función de los tres potenciales intermoleculares entre dos cuerpos. En la deducción de estas ecuaciones, se ha hecho una importante simplificación: suponer la *aditividad* de los potenciales entre pares. El tercer coeficiente del virial tiene en cuenta las desviaciones del comportamiento de gas ideal, debidas a las interacciones entre tres moléculas; en una colisión entre tres moléculas: i, j y k , necesitamos la energía potencial Γ_{ijk} del conjunto de las tres moléculas. Sin embargo, en la deducción de las Ecuaciones (5.18) y (5.24) se ha supuesto que

$$\Gamma_{ijk} = \Gamma_{ij} + \Gamma_{ik} + \Gamma_{jk} \quad (5.43)$$

La Ecuación (5.43) dice que la energía potencial de las tres moléculas i, j y k , es igual a la suma de las energías potenciales de los tres pares $i-j, i-k$ y $j-k$. Esta suposición de aditividad de los potenciales intermoleculares entre pares es habitual en la física molecular, porque se sabe muy poco de las fuerzas que actúan entre tres, cuatro o más cuerpos. Para un conjunto de m cuerpos, la hipótesis de aditividad toma la forma

$$\Gamma_{1,2,3,\dots,m} = \sum_{\substack{\text{todas las parejas} \\ ij \text{ posibles}}} \Gamma_{ij} \quad (5.44)$$

Esta misma suposición se utilizó en la Sección 4.5, cuando consideramos algunas propiedades del estado condensado. Aunque no hay una prueba rigurosa, parece que debido a la cancelación de efectos, la suposición de aditividad de pares resulta más adecuada cuando el número de partículas aumenta. Sin embargo, es muy probable que esta aproximación sea algo errónea para un conjunto de tres cuerpos (Rowlinson, 1965). Por consiguiente, los cálculos del tercer coeficiente del virial realizados con la Ecuación (5.18) deben ser considerados como aproximados.

Para cualquier potencial realista, el cálculo de los terceros coeficientes del virial es complicado, y para obtener resultados numéricos se precisa un ordenador. Se han realizado cálculos con varias funciones de potencial, disponiéndose de resultados para componentes puros no polares (Sherwood y Prausnitz, 1964a; Kihara, 1953, 1958, 1963; Graben y Present, 1962; Sherwood *et al.*, 1966). Por ejemplo, la Figura 5.18 reproduce el tercer coeficiente del virial reducido calculado con el potencial de Kihara. En estos cálculos, se ha usado un núcleo esférico y se ha supuesto la aditividad de los pares moleculares. El tercer coeficiente del virial reducido, la temperatura reducida y el núcleo reducido se definen como

$$C^* = \frac{C}{\left(\frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3\right)^2} \quad T^* = \frac{kT}{\epsilon} \quad a^* = \frac{2a}{\sigma - 2a}$$

donde $-\epsilon$ es el mínimo de energía en la función potencial, σ es la distancia intermolecular cuando el potencial es cero y a es el radio del núcleo molecular. Para $a^* = 0$ los resultados mostrados son los obtenidos a partir del potencial de Lennard-Jones.

Se han hecho algunos intentos para incluir correcciones de no aditividad en los cálculos del tercer coeficiente del virial (Sherwood y Prausnitz, 1964e; Kihara, 1953, 1958, 1963). Estas correcciones se basan en una relación mecano-cuántica deducida por Axilrod y Teller (1943) para el potencial de tres moléculas esféricas, apolares, a distancias en las que dominan las fuerzas de dispersión de London. La *corrección de no aditividad* es una función de la polarizabilidad, que es importante a bajas temperaturas; su efecto global duplica, aproximadamente, el tercer coeficiente del virial en su máximo, aumenta la pendiente cerca del máximo, y desplaza a éste hacia valores menores de la temperatura reducida.

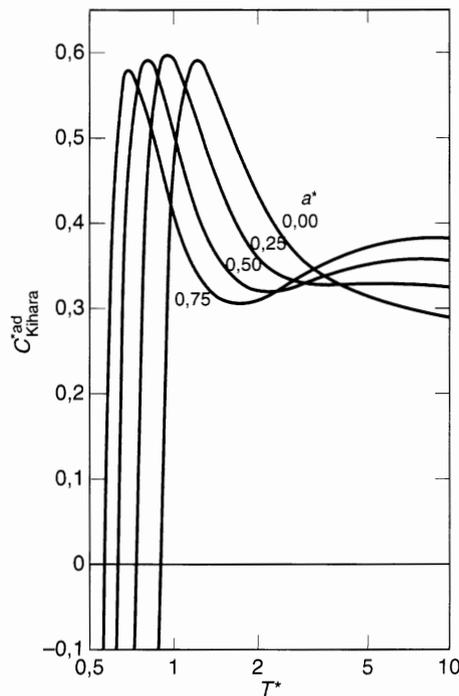


Figura 5.18 Terceros coeficientes del virial calculados con el potencial de Kihara suponiendo aditividad de las interacciones entre pares.

La Figura 5.19 muestra los valores calculados y observados para el argón. Los valores calculados se basan en cuatro funciones potenciales; para todas ellas, los parámetros se determinaron a partir de datos del segundo coeficiente del virial. Las líneas continuas incluyen la corrección de no aditividad, mientras que las líneas discontinuas no; es evidente que la corrección de no aditividad es apreciable.

Barker y Henderson (1976) han presentado un estudio definitivo sobre el tercer coeficiente del virial del argón; sus resultados se muestran en la Figura 5.20. La línea inferior muestra los cálculos basados en la suposición de aditividad de pares como en la Ecuación (5.43). Para el potencial de dos cuerpos del argón, Barker y Henderson utilizaron una expresión obtenida correlacionando la información experimental de dos cuerpos: segundos coeficientes del virial y propiedades de transporte del gas a densidades bajas. La línea del medio muestra los cálculos basados en el potencial de tres cuerpos (Γ_{ijk}) que incluye las correcciones de primer orden de la hipótesis de aditividad. (Esta corrección se denomina *corrección de Axilrod-Teller*.) La línea superior muestra los cálculos que incluyen las correcciones de segundo y tercer orden. Estos cálculos coinciden con los valores experimentales dentro del error experimental.

Sin entrar en detalles, podemos indicar la naturaleza de la corrección de tres cuerpos. Primero, recordaremos que en la teoría de las fuerzas de dispersión de London, el potencial se aproxima mediante una serie; para el potencial de dos cuerpos, tiene la forma

$$\Gamma(r) = -\frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \frac{C_{10}}{r^{10}} - \dots \quad (5.45)$$

donde r es la distancia de centro a centro entre dos moléculas. El coeficiente más importante es

$$C_6 = \frac{3}{4} \frac{x^2 I}{(4\pi\epsilon_0)^2} \quad (5.46)$$

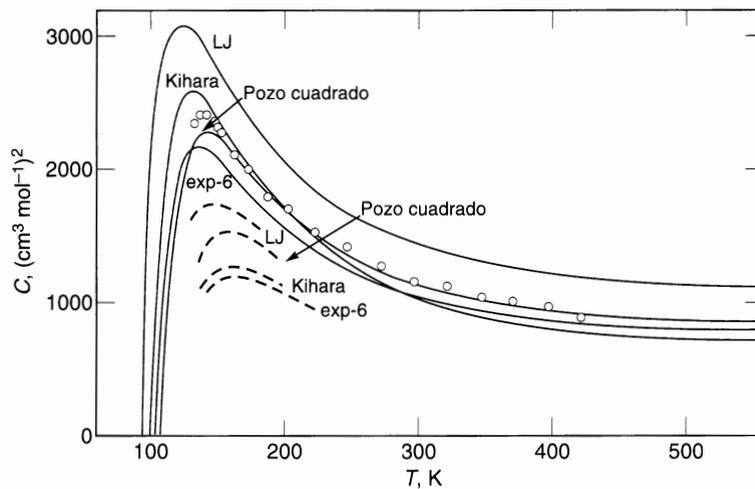


Figura 5.19 Valores experimentales y calculados del tercer coeficiente del virial del argón. Las líneas continuas incluyen la corrección de no aditividad de Axilrod-Teller. Las líneas discontinuas muestran parcialmente los valores calculados suponiendo aditividad. Los círculos representan los datos experimentales de Michels (1958).

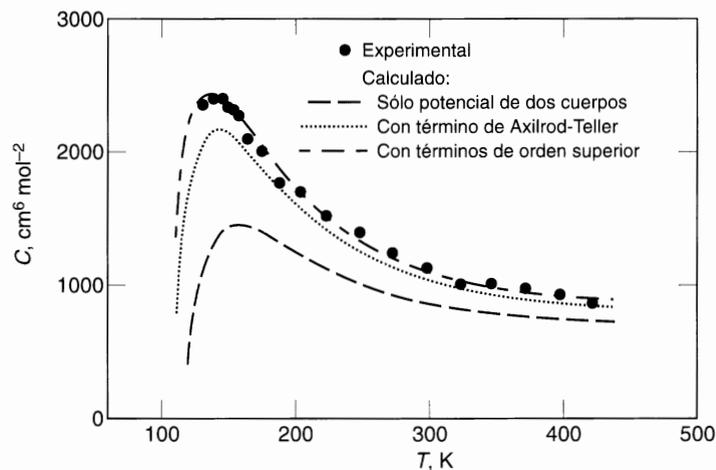


Figura 5.20 Terceros coeficientes del virial del argón (Barker y Henderson, 1976).

donde α es la polarizabilidad. I es el potencial de ionización y ϵ_0 es la permitividad en el vacío. Los coeficientes C_8 y C_{10} (no reproducidos aquí) dan los términos de orden superior en el potencial de London. (En la mayoría de cálculos prácticos no se tienen en cuenta estos términos.)

En un potencial de tres cuerpos, la corrección de primer orden en la hipótesis de aditividad se obtiene de la teoría de London, restringiendo nuestra atención al término ($C_6; r^6$). Esta corrección de primer orden (Axilrod-Teller) a Γ_{ijk} es

$$\Delta\Gamma_{ijk}(r_{ij}, r_{jk}, r_{ik}) = \frac{9}{16} \frac{I\alpha^3(1 + 3\cos\theta_i\cos\theta_j\cos\theta_k)}{(4\pi\epsilon_0)^2(r_{ij}r_{jk}r_{ik})^3} \quad (5.47)$$

donde θ_i , θ_j y θ_k son los tres ángulos del triángulo cuyos lados son r_{ij} , r_{jk} y r_{ik} .

Las correcciones de segundo orden se basan en la teoría de London, modificando los dos primeros términos de la serie; las correcciones de tercer orden para la no aditividad, se basan en la teoría de London, modificando los tres primeros términos de la serie. Las correcciones de orden superior parecen ser despreciables.

La diferencia importante entre los resultados de Barker y Henderson (Figura 5.20) y los de anteriores trabajos (Figura 5.19) radica en el potencial de dos cuerpos. Los trabajos anteriores se basan en un potencial de dos cuerpos que se obtiene sólo a partir de datos del segundo coeficiente del virial, y, como se sugiere en la Figura 5.15, estos datos solos no conducen a una única función potencial. Sin embargo, Barker y Henderson fueron capaces de usar un *único* potencial de dos cuerpos obtenido a partir de otros datos del gas diluido, además del segundo coeficiente del virial. El excelente acuerdo entre teoría y experimentos, mostrado en la Figura 5.20, se consiguió con un buen potencial de dos cuerpos.

Debido a las dificultades experimentales, hay pocos valores fiables del tercer coeficiente del virial. Por tanto, no es posible hacer una comparación verdaderamente significativa entre terceros coeficientes del virial calculados y observados; los datos además de ser escasos suelen ser de baja precisión. Incluso cuando se calcula a partir de muy buenos datos P - V - T , la precisión de los terceros coeficientes del virial es un orden de magnitud inferior a la precisión del segundo coeficiente del virial. Dentro del margen de comparación posible, Sherwood (1964) encontró que el potencial de Lennard-Jones (con la corrección de no aditividad) predice, generalmente, terceros coeficientes del virial que son demasiado altos, especialmente para las moléculas grandes (como pentano o benceno) en que se encontraron predicciones muy malas. Los potenciales de tres parámetros (pozo cuadrado, \exp -6 y Kihara) dieron predicciones mucho mejores; sin embargo, vistos los errores de los datos, y teniendo en cuenta que se habían despreciado las correcciones de no aditividad para las fuerzas repulsivas, no es posible dar una estimación cuantitativa de la coincidencia entre teoría y experimento.

Se han hecho pocos trabajos sobre el tercer coeficiente del virial de mezclas. Los coeficientes de interacción mixta, suponiendo aditividad, se pueden calcular con la Ecuación (5.24) y la corrección de no aditividad, basada en la fórmula de Axilrod y Teller, también puede evaluarse para estos coeficientes, como ha demostrado Kihara (1953, 1958, 1963). Sin embargo, el resultado de estos cálculos no puede presentarse de forma general; el coeficiente C_{ijk} (para $i \neq j \neq k$) es una función de cinco variables independientes, para un potencial de dos parámetros; para uno de tres, el número de variables independientes se eleva a ocho.

Orentlicher (1967) propuso un método aproximado para calcular C_{ijk} , demostrando que permitía obtener, tras varias simplificaciones, una estimación razonable de C_{ijk} basada en los resultados numéricos de Sherwood para el tercer coeficiente del virial de gases puros¹⁰. El componente i se escoge como componente de referencia; sea $C_{ii}(T)$ el tercer coeficiente del virial de i puro a la temperatura T de interés. La función potencial entre las moléculas i y j está caracterizada por el diámetro de colisión σ_{ij} y el parámetro energético ϵ_{ij} . De la misma forma, la función potencial para el par i - k se caracteriza por σ_{ik} y ϵ_{ik} y el del par j - k por σ_{jk} y ϵ_{jk} . La aproximación de Orentlicher viene dada por

$$\frac{C_{ijk}(T)}{C_{ii}(T)} = \left(\frac{\sigma_{ii}\sigma_{jk}\sigma_{ik}}{\sigma_{ii}^3} \right)^2 \frac{[C_{ij}^*(T_{ij}^*)C_{ik}^*(T_{ik}^*)C_{jk}^*(T_{jk}^*)]^{1/3}}{C_{ii}^*(T_{ii}^*)} \quad (5.48)$$

donde $T_{ij}^* = kT/\epsilon_{ij}$, etc., y donde los coeficientes individuales reducidos, C_{ij}^* , etc., se obtienen a partir de las tablas disponibles de los componentes puros usando cualquiera de las funciones potenciales conocidas¹¹. La fórmula de Orentlicher parece dar buenos resultados para mezclas cuando los componentes no difieren mucho en tamaño molecular y energía característica. La precisión de la aproximación es difícil de establecer, pero probablemente es útil para mezclas a temperaturas a las que el tercer coeficiente del virial

¹⁰ La aproximación de Orentlicher ha sido analizada críticamente por D. E. Stogryn, 1968, *J. Chem. Phys.*, 48: 4474.

¹¹ C_{ij}^* es una función de kT/ϵ_{ij} y, quizás, de algún parámetro adicional como a_{ij}^* para el potencial de Kihara. Esta función, sin embargo, es la misma que para C_{ii}^* , que también depende de kT/ϵ_{ii} y quizás de a_{ii}^* .

de cada componente ha sobrepasado su máximo. La Tabla 5.6 muestra valores experimentales y calculados de los terceros coeficientes del virial de interacción mixta para mezclas binarias. Puesto que la incertidumbre de los resultados experimentales es, probablemente, no menos de $\pm 100 \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1})^2$, la concordancia entre resultados experimentales y calculados es buena para estas mezclas en particular.

Los terceros coeficientes del virial para gases polares fueron calculados por Rowlinson (1951) usando el potencial de Stockmayer y suponiendo aditividad. Como hay pocos datos experimentales y son poco precisos, es difícil hacer una comparación significativa de los valores experimentales y los calculados.

Tabla 5.6 Valores experimentales y calculados del tercer coeficiente del virial de interacción para mezclas binarias (Orentlicher, 1967).

Componente		Temperatura (K)	$C_{112} \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1})^2$	
1	2		Experimental	Calculado
Ar	N ₂	273	1349	1510
		203	1706	1770
		163	2295	2420
N ₂	Ar	273	1399	1340
		203	1780	1750
		163	2397	2330
CF ₄	CH ₄	273	4900	5250
		373	3400	3360
		473	2600	2700
		573	2400	2400
N ₂	C ₂ H ₄	323	2.300	2.300

5.7 Coeficientes del virial a partir de correlaciones basadas en los estados correspondientes

Puesto que hay una relación directa entre los coeficientes del virial y el potencial intermolecular, a partir de la teoría molecular de los estados correspondientes (Sección 4.12) se deduce que los coeficientes del virial pueden ser correlacionados por medio de parámetros característicos como las constantes críticas. Algunas de estas correlaciones se presentan a continuación.

La mayor parte de esta sección está dedicada a los segundos coeficientes del virial de gases no polares. No se puede decir mucho del tercer coeficiente del virial debido a la escasez de buenos datos experimentales y debido al problema de la no aditividad mencionado en la sección precedente. Además, nuestro conocimiento de los gases polares no es tan bueno como el de los no polares, porque, de nuevo, no hay muchos datos experimentales de calidad para gases polares, y porque los modelos teóricos, basados en dipolos ideales, suelen proporcionar aproximaciones poco exactas acerca del comportamiento de las moléculas polares reales.

La Ecuación (5.17) relaciona el segundo coeficiente del virial, B , con el potencial intermolecular, Γ . Siguiendo el procedimiento seguido en la Sección 4.12, y suponiendo que el potencial Γ puede ser escrito en forma adimensional por

$$\frac{\Gamma}{\epsilon} = F\left(\frac{r}{\sigma}\right) \quad (5.49)$$

donde ε es el parámetro energético característico, σ es el parámetro característico del tamaño y F es una función universal de la distancia intermolecular reducida. Sustituyendo en la Ecuación (5.17), se puede escribir la ecuación en términos adimensionales:

$$\frac{B}{2\pi N_A \sigma^3} = \int_0^\infty \left[1 - \exp\left(\frac{-\varepsilon F(r/\sigma)}{kT}\right) \right] \left(\frac{r}{\sigma}\right)^2 d\left(\frac{r}{\sigma}\right) \quad (5.50)$$

Si hacemos que σ^3 sea proporcional al volumen crítico v_c y ε/k proporcional a la temperatura crítica T_c , se obtiene una ecuación de la forma

$$\frac{B}{v_c} = F_B\left(\frac{T}{T_c}\right) \quad (5.51)$$

donde F_B es una función universal de la temperatura reducida.

La Ecuación (5.51) indica que el segundo coeficiente del virial reducido es una función generalizada de la temperatura reducida; esta función se puede determinar especificando la función potencial universal, Γ/ε , e integrando, como indica la Ecuación (5.50), o por correlación directa de datos experimentales del segundo coeficiente del virial.

Por ejemplo, McGlashan y Potter (1962) representaron, utilizando coordenadas reducidas, los segundos coeficientes del virial experimentales del metano, argón, kriptón y xenón; los datos de estos cuatro gases estaban bien correlacionados por la ecuación empírica

$$\frac{B}{v_c} = 0,430 - 0,886\left(\frac{T}{T_c}\right)^{-1} - 0,694\left(\frac{T}{T_c}\right)^{-2} \quad (5.52)$$

La Ecuación (5.52) fue establecida para datos de componentes puros, pero utilizando los resultados de la mecánica estadística y la teoría molecular de los estados correspondientes, pronto se generalizó a mezclas. Para encontrar B de un componente puro, usamos las constantes críticas v_c y T_c de ese componente; para una mezcla de m componentes, debemos recordar que el segundo coeficiente del virial es una función cuadrática de la fracción molar [Ecuación (5.21)]:

$$B_{mez} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j B_{ij} \quad (5.53)$$

Para calcular el coeficiente de interacciones mixtas, B_{ij} ($i \neq j$), debemos usar otra vez la Ecuación (5.52), pero ahora hay que especificar los parámetros $v_{c_{ij}}$ y $T_{c_{ij}}$. Haciendo uso de las reglas de combinación semiempíricas más comunes, para los parámetros característicos de la función potencial, Γ_{ij} , es decir,

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (5.54)$$

y

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2} \quad (5.55)$$

se desprende de las suposiciones previas que

$$v_{c_{ij}} = \frac{1}{8} (v_{c_i}^{1/3} + v_{c_j}^{1/3})^3 \quad (5.56)$$

y

$$T_{c_{ij}} = (T_{c_i} T_{c_j})^{1/2} \quad (5.57)$$

La aproximación de la media geométrica para $T_{c_{12}}$, expresada por la ecuación anterior, parece ser una cota superior; para sistemas asimétricos (es decir, mezclas cuyos componentes difieren apreciablemente en el tamaño molecular), $T_{c_{12}}$ es normalmente menor que la media geométrica de T_{c_1} y T_{c_2} . A partir de la fórmula de dispersión de London, Sección 4.4, y tras varias simplificaciones, se puede llegar a la expresión

$$T_{c_{12}} = (T_{c_1} T_{c_2})^{1/2} \left[\frac{8(v_{c_1} v_{c_2})^{1/2}}{(v_{c_1}^{1/3} + v_{c_2}^{1/3})^3} \right]^q \left[\frac{2(I_1 I_2)^{1/2}}{I_1 + I_2} \right]$$

donde I es el potencial de ionización y q es un exponente positivo. Cada uno de los corchetes es igual a, o menor que la unidad, y por tanto, la media geométrica para $T_{c_{12}}$ [Ecuación (5.57)] representa una cota superior. Aunque la fórmula de London es adecuada para demostrar que la media geométrica para $T_{c_{12}}$ es un máximo, no suele ser recomendable como corrección cuantitativa de la media geométrica.

Para ilustrar la aplicabilidad de la Ecuación (5.52) a una mezcla, hagamos la hipótesis de suponer que esta ecuación es válida para el nitrógeno; así podremos calcular el segundo coeficiente del virial de una mezcla de argón y nitrógeno, usando solamente el volumen crítico y la temperatura crítica de cada uno de estos componentes puros. La Tabla 5.7 muestra los resultados obtenidos a tres temperaturas para la mezcla equimolar de argón/nitrógeno utilizando las Ecuaciones (5.52), (5.53), (5.56) y (5.57). Los resultados calculados coinciden muy bien con los datos experimentales de Crain y Sonntag (1965).

Tabla 5.7 Valores experimentales y calculados del segundo coeficiente del virial para una mezcla equimolar de argón/nitrógeno.

Temperatura (°C)	B_{mez} (cm ³ mol ⁻¹)	
	Calculado	Experimental
0	-16,5	-16,3
-70	-41,3	-40,4
-130	-89,4	-88,3

La Ecuación (5.52) da una buena representación de los segundos coeficientes del virial de moléculas pequeñas y apolares, pero para moléculas grandes, la Ecuación (5.52) no es satisfactoria. Por ejemplo, McClashan *et al.* (1962, 1964) midieron los segundos coeficientes del virial de los alcanos normales y olefinas α , hasta ocho átomos de carbono; a la hora de correlacionar sus propios datos, junto con los de otros autores, usaron una modificación de la Ecuación (5.52), es decir,

$$\frac{B}{v_c} = 0,430 - 0,886 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-1} - 0,694 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-2} - 0,0375(n-1) \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-4,5} \quad (5.58)$$

donde n es el número de átomos de carbono¹². La Ecuación (5.58) se reduce a la Ecuación (5.52), para el metano ($n = 1$). Como los volúmenes críticos experimentales de las olefinas α , no son muy precisos, y como no habían sido medidos para $n > 4$, McGlashan *et al.* sugirieron que para estos fluidos, los volúmenes críticos podían ser calculados a partir de la expresión

$$v_c(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}) = 25,07 + 50,38n + 0,479n^2 \quad (5.59)$$

¹² La correlación de McGlashan y Potter se aplica también a algunos compuestos con varios grupos metilo (por ejemplo, tetrametilsilano, 2-metilbutano) tomando el parámetro característico n como el número de grupos metilo (J. M. Barbarín-Castillo y I. A. McLure, 1993, *J. Chem. Thermodynamics*, 25: 1521).

Para ilustrar la importancia del tercer parámetro n , especialmente a temperaturas reducidas bajas, en la Figura 5.21 se representa la Ecuación (5.58). Los datos experimentales para hidrocarburos de diferente longitud de cadena muestran claramente la necesidad de un tercer parámetro en la correlación de estados correspondientes. Esta necesidad indica que una función potencial con sólo dos constantes características, no es suficiente para describir las propiedades termodinámicas de una serie de compuestos que, aunque sean químicamente similares, difieren apreciablemente en el tamaño y la forma moleculares.

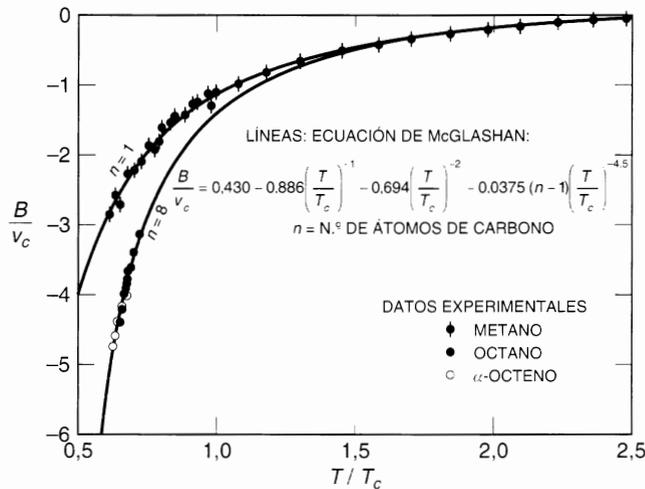


Figura 5.21 Correlación de estados correspondientes de McGlashan para los segundos coeficientes del virial de parafinas normales y α -olefinas.

Aunque la inclusión de un tercer parámetro mejora significativamente la precisión de la correlación de los segundos coeficientes del virial de fluidos puros, desafortunadamente, introduce la necesidad de una regla de combinación adicional cuando la correlación se aplica al segundo coeficiente del virial de mezclas. Supongamos, por ejemplo, que vamos a utilizar la Ecuación (5.58) para predecir el segundo coeficiente del virial de una mezcla de propeno y α -hepteno. Asignamos el subíndice 1 al propeno y el 2 al hepteno; ¿cómo calcularemos el coeficiente de interacción mixta, B_{12} ? Para el volumen y la temperatura característicos tenemos, como mejor respuesta, las reglas de combinación semiteóricas dadas por las Ecuaciones (5.56) y (5.57). Pero hay que decidir sobre el valor de n_{12} y, como B_{12} se refiere a la interacción de una molécula de propeno con una molécula de hepteno, podemos pensar en la regla

$$n_{12} = \frac{1}{2}(n_1 + n_2) \quad (5.60)$$

que, en este caso, da $n_{12} = 5$. Aunque este procedimiento parece razonable, debemos reconocer que la Ecuación (5.60) tiene escaso fundamento teórico: es una ecuación fenomenológica que, en último término, sólo se puede justificar empíricamente. McGlashan *et al.* midieron las propiedades volumétricas de una mezcla próxima a la equimolar, de propeno y α -hepteno. La Figura 5.22 muestra los segundos coeficientes del virial de la mezcla a varias temperaturas. Los resultados calculados se obtuvieron con la Ecuación (5.53); los coeficientes individuales B_{11} , B_{22} y B_{12} fueron obtenidos con la Ecuación (5.58) y con las reglas de combinación dadas por las Ecuaciones (5.56), (5.57) y (5.60). En este sistema, la coincidencia entre los resultados calculados y los experimentales es excelente; también se encontró buena coincidencia para mezclas de propano y heptano y para mezclas de propano y octano (McGlashan y Potter, 1962).

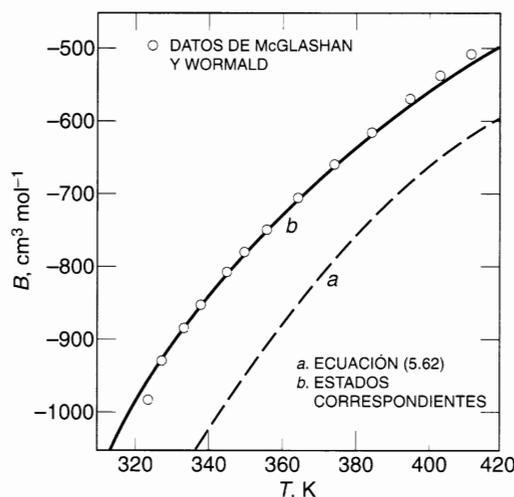


Figura 5.22 Segundos coeficientes del virial de una mezcla que contiene 50,05 por ciento, en moles de propeno y 49,95 por ciento, en moles de α -hepteno.

La Figura 5.22 muestra también los resultados calculados con la simple y atractiva suposición

$$B_{12} = \frac{1}{2} (B_{11} + B_{22}) \quad (5.61)$$

Guggenheim¹³ denominó, acertadamente, a la Ecuación (5.61) «suposición naïf». Se puede fácilmente demostrar que la Ecuación (5.61) se deduce de la ley de Amagat (o la regla de Lewis); cuando la Ecuación (5.61) se sustituye en la Ecuación (5.53), se obtiene el simple pero *erróneo* resultado

$$B_{mez} = y_1 B_{11} + y_2 B_{22} \quad (5.62)$$

La Figura 5.22 demuestra que la Ecuación (5.62) está en claro desacuerdo con los datos experimentales.

Correlación de Pitzer-Tsonopoulos. En las Secciones 4.12 y 4.13 se ha puesto de manifiesto que la aplicabilidad de las correlaciones de estados correspondientes podrían extenderse si se distingue entre diferentes clases de fluidos, caracterizándolas con el parámetro apropiado, que sea experimentalmente accesible. Con esta generalización, la teoría de los estados correspondientes se aplica por separado a una clase que comprende un limitado número de fluidos en vez de un gran número de ellos, pertenecientes a diferentes clases.

El parámetro clasificador sugerido por Pitzer, el *factor acéntrico*, ω , es una medida macroscópica de la desviación de la esfericidad en el campo de fuerzas alrededor de una molécula. El factor acéntrico es (básicamente) cero para las moléculas esféricas, apolares, como las de los gases nobles y las moléculas pequeñas y simétricas, como el metano. La definición de ω fue dada en la Ecuación (4.86), que repetimos aquí:

$$\omega \equiv -\log \left(\frac{P^s}{P_c} \right)_{T T_c = 0.7} - 1,000 \quad (5.63)$$

¹³ E. A. Guggenheim, 1952. *Mixtures*. Oxford: Clarendon Press.

donde P^s es la presión (de vapor) de saturación y P_c es la presión crítica. La Tabla 4.14 da los factores acéntricos para algunas moléculas. Se han propuesto otros parámetros clasificadores (Meissner y Seferian, 1951; Riedel, 1956; Rowlinson, 1955), pero el factor acéntrico es el más práctico porque es fácil de evaluar a partir de datos experimentales que son generalmente conocidos y de razonable precisión para las sustancias más habituales.

Cuando se aplica al segundo coeficiente del virial, la teoría de los estados correspondientes generalizada establece para todos los fluidos de una misma clase, que

$$\frac{B}{N_A \sigma^3} = F_{\omega} \left(\frac{kT}{\varepsilon} \right) \quad (5.64)$$

donde, como anteriormente, σ es un tamaño molecular característico y ε/k es una energía característica expresada en unidades de temperatura. La función F_{ω} depende del factor acéntrico, ω , y para un valor de ω dado, se aplica a todas las sustancias que tengan el mismo ω .

Reemplazando σ y ε/k por los parámetros macroscópicos, la Ecuación (5.64) se transforma en

$$\frac{BP_c}{RT_c} = F_{\omega} \left(\frac{T}{T_c} \right) \quad (5.65)^{14}$$

Schreiber y Pitzer (1989) han propuesto una correlación de la forma indicada por la Ecuación (5.65). Estos autores escribieron

$$\frac{BP_c}{RT_c z_c} = c_1 + c_2 T_R^{-1} + c_3 T_R^{-2} + c_4 T_R^{-6} \quad (5.66)$$

donde $T_R = T/T_c$ es la temperatura reducida y z_c es el factor de compresibilidad en el punto crítico, aproximado por $z_c = 0,291 - 0,08\omega$. Los coeficientes c_1 , c_2 , c_3 y c_4 dependen del factor acéntrico según

$$c_i = c_{i,0} + \omega c_{i,1} \quad (5.67)$$

La Tabla 5.8 da los coeficientes $c_{i,0}$ y $c_{i,1}$, obtenidos a partir de un amplio grupo de datos experimentales de fluidos no polares, o poco polares. Los fluidos muy polares como el agua, los nitrilos, el amoniaco y los alcoholes no están incluidos; tampoco los gases cuánticos como el helio, el hidrógeno y el neón.

Tabla 5.8 Coeficientes de la Ecuación (5.66).

i	$c_{i,0}$	$c_{i,1}$
1	0.442259	0.725650
2	-0.980970	0.218714
3	-0.611142	-1.249760
4	-0.00515624	-0.189187

Tsonopoulos (1974, 1975, 1978) ha propuesto otra correlación para los segundos coeficientes del virial, en la forma

$$\frac{BP_c}{RT_c} = F^{(0)} \left(\frac{T}{T_c} \right) + \omega F^{(1)} \left(\frac{T}{T_c} \right) \quad (5.68)$$

¹⁴ Los estados correspondientes suponen σ^3 proporcional a v_c , pero $v_c = z_c RT_c/P_c$. En la Ecuación (5.65), z_c ha sido incluido dentro de la función F_{ω} , ya que z_c es sólo función de ω . Por el contrario, z_c aparece explícitamente en la Ecuación (5.66).

donde

$$F^{(0)}\left(\frac{T}{T_c}\right) = 0,1445 - \frac{0,330}{T_R} - \frac{0,1385}{T_R^2} - \frac{0,0121}{T_R^3} - \frac{0,000607}{T_R^8} \quad (5.69)$$

$$F^{(1)}\left(\frac{T}{T_c}\right) = 0,0637 + \frac{0,331}{T_R^2} - \frac{0,423}{T_R^3} - \frac{0,008}{T_R^8} \quad (5.70)$$

La Figura 5.23 muestra el segundo coeficiente del virial reducido en función del inverso de la temperatura reducida para tres valores de ω . Es evidente que la introducción de un tercer parámetro tiene un efecto importante, especialmente a temperaturas reducidas bajas.

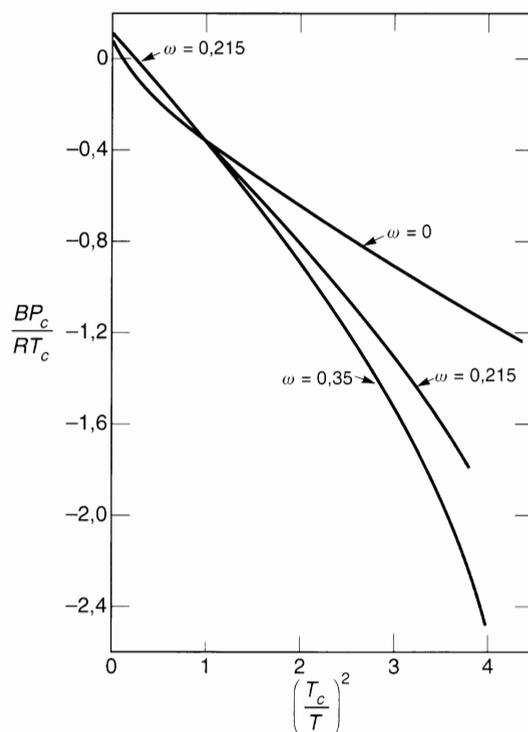


Figura 5.23 Segundos coeficientes del virial reducidos.

Las Ecuaciones (5.68), (5.69) y (5.70) [y otras similares, como las dadas por Mak y Lielmzs (1989)], proporcionan una buena correlación para el segundo coeficiente del virial de fluidos normales. Un *fluido normal* es aquel cuyas moléculas tienen un tamaño molecular moderado, es apolar o ligeramente polar, y no está fuertemente asociado (es decir, por enlaces de hidrógeno); además es un fluido cuyas propiedades configuracionales pueden ser evaluadas con suficiente buena aproximación por la mecánica estadística clásica, en lugar de la cuántica. Para los tres gases cuánticos, helio, hidrógeno y neón, se dispone de buenos resultados experimentales (véase Apéndice C) y, por tanto, no hay necesidad de usar una correlación generalizada para conocer el segundo coeficiente del virial de estos gases. Sin embargo, las constantes críticas efectivas de los gases cuánticos son útiles para calcular las propiedades de las mezclas que contienen fluidos cuánticos y fluidos normales, como se verá más adelante.

Para fluidos polares y con enlaces de hidrógeno, Tsonopoulos sugiere que la Ecuación (5.68) sea modificada¹⁵ como

$$\frac{BP_c}{RT_c} = F^{(0)}\left(\frac{T}{T_c}\right) + \omega F^{(1)}\left(\frac{T}{T_c}\right) + F^{(2)}\left(\frac{T}{T_c}\right) \quad (5.71)$$

donde

$$F^{(2)}\left(\frac{T}{T_c}\right) = \frac{a}{T_R^6} - \frac{b}{T_R^8} \quad (5.72)$$

Las constantes a y b no pueden generalizarse fácilmente, pero para fluidos polares sin enlaces de hidrógeno, Tsonopoulos encontró que $b = 0$.

La Figura 5.24 muestra la constante a como una función del momento dipolar reducido para muchos fluidos polares sin enlaces de hidrógeno. Las ecuaciones dadas con esta figura representan el mejor ajuste para los fluidos polares indicados.

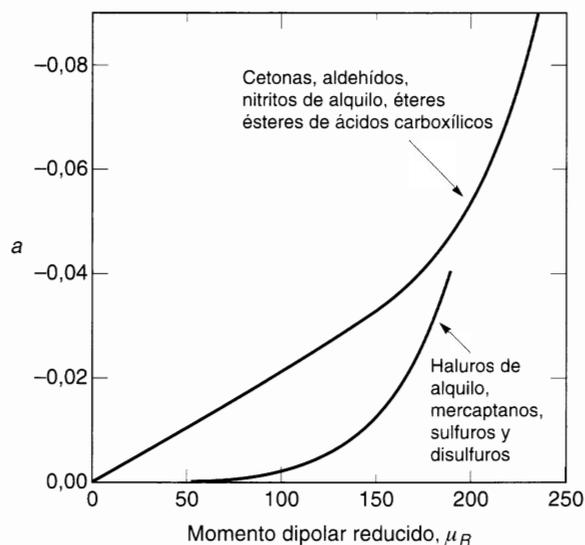


Figura 5.24 Constante de correlación a para fluidos polares. La curva superior es válida para cetonas, aldehídos, nitrilos de alquilo, éteres, y ésteres de ácidos carboxílicos; la curva inferior es válida para haluros de alquilo, mercaptanos, sulfuros y disulfuros.

Como muestra la Figura 5.24, Tsonopoulos (1990) propone ecuaciones separadas, una para cada grupo de especies químicas diferentes. La curva superior de la Figura 5.24 es recomendada para cetonas, aldehídos, nitrilos de alquilo, éteres y ésteres de ácidos carboxílicos.

$$a = -2,14 \times 10^{-4} \mu_R - 4,308 \times 10^{-21} (\mu_R)^8 \quad (5.73)$$

Mientras que los haluros de alquilo, los mercaptanos, sulfuros y disulfuros estarían representados por la curva inferior de la Figura 5.24, cuya ecuación es

$$a = -2,188 \times 10^{-11} (\mu_R)^4 - 7,831 \times 10^{-21} (\mu_R)^8 \quad (5.74)$$

¹⁵ Ecuaciones similares han sido propuestas por Hayden y O'Connell (1975) y por Tarakad y Danner (1977).

En las Ecuaciones (5.73) y (5.74), μ_R es el momento dipolar reducido, definido como

$$\mu_R = 0.9869 \times 10^5 \frac{\mu^2 P_c}{T_c^2} \quad (5.75)$$

donde las unidades son: debye para el momento dipolar μ , bar para P_c y kelvin para T_c .

Como muestra la Figura 5.24, las Ecuaciones (5.73) y (5.74) se aproximan entre sí a valores altos de μ_R indicando una única relación entre a y μ_R cuando los compuestos orgánicos son muy polares y no se dimerizan.

El valor de a recomendado para el agua es -0.0109 .

Es difícil correlacionar los segundos coeficientes del virial de los fluidos polares y con enlaces de hidrógeno, porque no conocemos suficientemente las fuerzas intermoleculares y porque los datos experimentales fiables son relativamente escasos. Para fluidos con fuertes enlaces de hidrógeno, la ecuación del virial no es adecuada para describir el comportamiento de la fase de vapor. Para estos fluidos, se requiere una teoría de tipo químico (dimerización), como la comentada en la Sección 5.8.

Tercer coeficiente del virial. Los datos experimentales para el tercer coeficiente del virial de gases puros son escasos y poco precisos, y los datos precisos para mezclas son muy raros. Además de la escasez de buenos resultados experimentales, es difícil establecer una correlación precisa basada en los estados correspondientes, porque el tercer coeficiente del virial no satisface exactamente la hipótesis de aditividad entre pares de potenciales intermoleculares, como se analizó en la Secciones 5.2 y 5.6. Afortunadamente, Sherwood (1966) demostró que las contribuciones de no aditividad al tercer coeficiente del virial, procedentes de la parte repulsiva del potencial, tienden a cancelarse, al menos en parte, con las contribuciones de no aditividad procedentes de la parte atractiva del potencial; además, estas contribuciones parecen ser básicamente una función de la polarizabilidad reducida, siendo importantes, solamente, en el intervalo de temperaturas reducidas, cerca o por debajo de la temperatura crítica.

Hay varias correlaciones del tipo de estados correspondientes, para el tercer coeficiente del virial de gases puros y de mezclas. Las correlaciones propuestas por Chueh y Prausnitz (1967), Pope *et al.* (1973), De Santis y Grande (1979), y Orbey y Vera (1983) son aplicables a gases no polares, mientras que la correlación de Beshler y Lielmezs (1992) es válida también para fluidos polares. Generalmente, estas correlaciones expresan el tercer coeficiente del virial reducido por medio de una correlación generalizada, del tipo

$$C_R = \frac{CP_c^2}{(RT_c)^2} = F^{(0)}(T_R) + \omega F^{(1)}(T_R) \quad (5.76)$$

donde $F^{(0)}$ y $F^{(1)}$ se obtienen por ajuste de los datos experimentales.

Para compuestos polares, Beshler y Lielmezs sugirieron que la ecuación precedente tome la forma

$$C_R = F^{(0)}(T_R) + \omega F^{(1)}(T_R) + \mu_R^x F^{(2)}(T_R) \quad (5.77)$$

donde μ_R es el momento dipolar reducido, definido en la Ecuación (5.75), y x es una constante empírica, característica de la sustancia.

En la correlación de Orbey y Vera, las funciones $F^{(0)}$ y $F^{(1)}$ de la Ecuación (5.76) se expresan como

$$F^{(0)}(T_R) = 0.01407 + \frac{0.02432}{T_R^{2.8}} - \frac{0.00313}{T_R^{10.5}} \quad (5.78)$$

$$F^{(1)}(T_R) = -0.02676 + \frac{0.01770}{T_R^{2.8}} + \frac{0.040}{T_R^{3.0}} - \frac{0.003}{T_R^{6.0}} - \frac{0.00228}{T_R^{10.5}} \quad (5.79)$$

La Figura 5.25 compara los terceros coeficientes del virial experimentales del hexafluoruro de azufre (apolar) con los calculados a partir de las correlaciones de De Santis y Grande, Orbey y Vera, Beshler y Lielmezs. Como se ve en la figura, los tres métodos proporcionan valores que concuerdan con los experimentales.

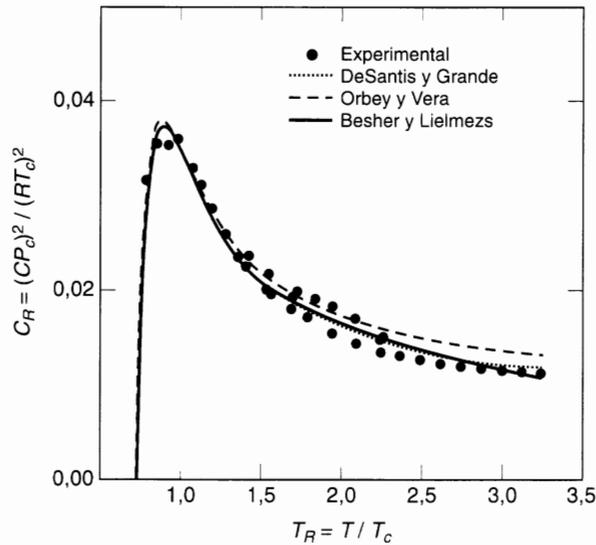


Figura 5.25 Tercer coeficiente del virial reducido del hexafluoruro de azufre en función de la temperatura reducida. Experimental: ● (procedentes de diversas fuentes). Calculados: De Santis y Grande (1979); ---- Orbey y Vera (1983); — Beshler y Lielmezs (1992).

Para mezclas, es difícil predecir los coeficientes de interacción mixta C_{ij} . Stogryn (1968, 1969, 1970) ha puesto de manifiesto que ninguno de los procedimientos simples de aproximación es enteramente satisfactorio; sin embargo, la aproximación sugerida por Orentlicher es útil [véase la Ecuación (5.48)]. En su forma más simple, la aproximación de Orentlicher sugiere que

$$C_{ijk} = (C_{ij}C_{jk}C_{ik})^{1/3} \quad (5.80)$$

El coeficiente C_{ij} es el tercer coeficiente del virial de un gas puro, hipotético, cuya función energía potencial se caracteriza por el parámetro de la distancia, σ_{ij} , y el parámetro energético, ε_{ij} , o, en la forma de los estados correspondientes, por

$$C_{ii} = v_{c_{ii}}^2 F_c \left(\frac{T}{T_{c_{ii}}}, \omega_{ij} \right) \quad (5.81)$$

donde F_c es la ecuación que correlaciona el tercer coeficiente del virial del fluido puro.

Para $v_{c_{ii}}$ se utiliza una regla de combinación simple [por ejemplo, la Ecuación (5.56)], mientras que $T_{c_{ii}}$ se estima a partir del segundo coeficiente del virial, B_{ij} , como se vio anteriormente en esta Sección. Para el tercer parámetro, ω_{ij} , se usa la media aritmética.

Los datos de los coeficientes del virial de interacción mixta son escasos y poco fiables. Su medida requiere mucho tiempo y meticuloso cuidado, especialmente en el caso del tercer coeficiente del virial. Para reducir el número de parámetros mixtos requeridos para describir los datos experimentales, McGregor *et al.* (1987) propusieron una relación entre los terceros coeficientes del virial mixtos, que precisa sólo datos

binarios para predecir el comportamiento de una mezcla multicomponente. La misma relación permite también estimar con precisión los terceros coeficientes del virial mixtos a partir de una sola isoterma experimental, a una sola composición, si se conocen los terceros coeficientes del virial de los componentes puros. McGregor utilizó la simplificación

$$3C_{ijj} - 2C_{iii} - C_{jjj} = 3C_{ijj} - C_{iii} - 2C_{jjj} \equiv \delta C_{ij} \quad (5.82)$$

A partir de la Ecuación (5.82), el tercer coeficiente del virial de la mezcla es

$$C_{mez} = \sum_{i=1}^n y_i C_{iii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n y_i y_j \delta C_{ij} \quad (5.83)$$

Para una mezcla binaria,

$$C_{mez} = y_1 C_{111} + y_1 y_2 \delta C_{12} + y_2 C_{222} \quad (5.84)$$

Resulta que la expresión para el C_{mez} dada en la Ecuación (5.84) es formalmente idéntica a la expresión cuadrática en la fracción molar para el segundo coeficiente del virial de la mezcla. La Ecuación (5.84) requiere el mismo número de datos que se necesitan para calcular los segundos coeficientes del virial de interacciones mixtas.

En la Ecuación (5.82), δC_{12} es un parámetro binario cuya estimación precisa sólo datos de una mezcla binaria. Una sola composición de una mezcla binaria es suficiente para calcular B_{12} , lo mismo que C_{112} y que C_{122} , siempre que se conozcan C_{111} y C_{222} .

En la generalización a mezclas multicomponentes, se usa la siguiente simplificación:

$$3C_{ijk} - C_{iii} - C_{jjj} = \frac{1}{2} (\delta C_{ij} + \delta C_{ik} + \delta C_{jk}) \quad (5.85)$$

La Ecuación (5.85) no supone la aditividad de pares. Más bien supone que existen ciertas relaciones entre las magnitudes de las interacciones de tres cuerpos. Además, las simplificaciones expresadas por las Ecuaciones (5.82) y (5.85) reducen el número de parámetros de interacción necesarios para obtener, por ejemplo, el factor de compresibilidad z a partir de la Ecuación (5.9). Así, para evaluar z de una mezcla ternaria, las Ecuaciones (5.21) y (5.23) requieren tres términos de interacción mixta para el segundo coeficiente del virial, y siete para el tercero. Sin embargo, el modelo simplificado de McGregor, anteriormente descrito, reduce a tres el número de parámetros necesarios para el tercer coeficiente del virial. Además, el método de McGregor se puede usar para predecir los terceros coeficientes del virial de interacción mixta cuando se ajustan a datos experimentales, para una mezcla binaria simple, permitiendo la descripción de mezclas multicomponentes usando sólo datos de mezclas binarias.

Brugge *et al.* (1989) han presentado una comparación entre terceros coeficientes del virial de mezclas, experimentales y calculados, obtenidos por diversos métodos. Calcularon C_{mez} con la Ecuación (5.22) utilizando el potencial intermolecular de Lennard-Jones 6-12 [$C^* = C_{ad}^* + \Delta C^*$, donde $C^* = C/(B^*)^2 = C/(2/3\pi N_A \sigma^3)$; C_{ad}^* es la contribución de pares y ΔC^* es la corrección de no aditividad], la correlación empírica de Orbey y Vera y el modelo de McGregor. La Figura 5.26 muestra una comparación para el sistema metano/dióxido de carbono a 300 K. Las desviaciones más altas (particularmente para altas concentraciones de CO_2) son las correspondientes al potencial de Lennard-Jones. En general, los otros dos métodos pueden representar los terceros coeficientes del virial de la mezcla dentro del margen de error experimental.

Gases cuánticos. Las correlaciones de los coeficientes del virial, basadas en los estados correspondientes, pueden aplicarse también a gases cuánticos (helio, hidrógeno y neón) utilizando las constantes

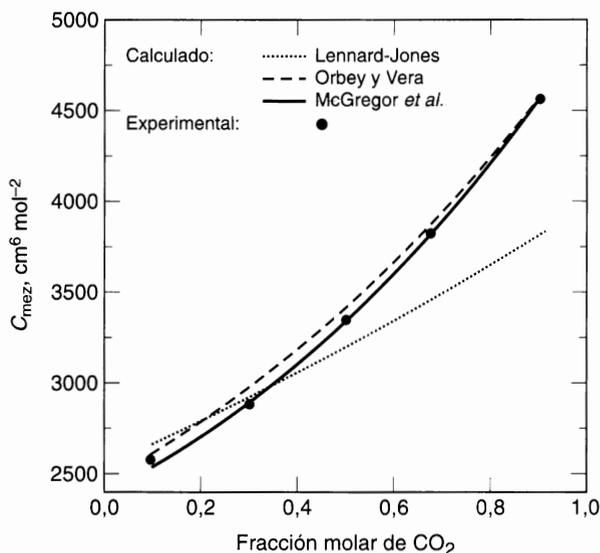


Figura 5.26 Tercer coeficiente del virial [Ecuación (5.22)] de la mezcla CH₄/CO₂ a 300 K. • Experimental; - · - · - Lennard-Jones; - - - - Orbey y Vera; — McGregor.

críticas efectivas y $\omega = 0$. Como las propiedades configuracionales de estas moléculas de bajo peso molecular se describen mejor con la mecánica cuántica que con la clásica, las constantes críticas efectivas dependen de la temperatura. Siguiendo el método propuesto por Gunn *et al.* (1966), estas correlaciones para gases cuánticos usan las constantes críticas efectivas, dependientes de la temperatura, dadas por

$$T_c = \frac{T_c^0}{1 + \frac{21,8}{MT}} \quad (5.86)$$

$$P_c = \frac{P_c^0}{1 + \frac{44,2}{MT}} \quad (5.87)$$

$$v_c = \frac{v_c^0}{1 - \frac{9,91}{MT}} \quad (5.88)$$

donde M es la masa molar en gramos por mol y T está en kelvin. El superíndice ⁰ indica las constantes críticas «clásicas», que son las constantes críticas efectivas a altas temperaturas; cuando MT se hace muy grande, $T_c \rightarrow T_c^0$, $P_c \rightarrow P_c^0$ y $v_c \rightarrow v_c^0$. Por consiguiente, aunque las Ecuaciones (5.86), (5.87) y (5.88) son eminentemente empíricas, son consistentes con el requisito teórico de correcciones cuánticas, solamente importantes a bajas temperaturas, para moléculas de bajo peso molecular. La Tabla 5.9 da las constantes críticas efectivas «clásicas» para el neón y para los isótopos del hidrógeno y del helio.

Tabla 5.9 Constantes críticas «clásicas» de los gases cuánticos.

	T_c^0 (K)	P_c^0 (bar)	v_c^0 (cm ³ mol ⁻¹)
Ne	45.5	27.3	40.3
He ⁴	10.47	6.76	37.5
He ³	10.55	6.01	42.6
H ₂	43.6	20.5	51.5
HD	42.9	19.9	52.3
HT	42.3	19.4	52.9
D ₂	43.6	20.4	51.8
DT	43.5	20.6	51.2
T ₂	43.8	20.8	51.0

Para mezclas que contengan uno o más gases cuánticos, las constantes características binarias $T_{c_{ij}}$ y $P_{c_{ij}}$ se obtienen a partir de las reglas de combinación

$$T_{c_{ij}} = \frac{(T_c^0 T_{c_i}^0)^{1/2} (1 - k_{ij})}{1 + \frac{21.8}{M_{ij} T}} \quad (5.89)$$

y

$$P_{c_{ij}} = \frac{P_{c_{ij}}^0}{1 + \frac{44.2}{M_{ij} T}} \quad (5.90)$$

donde

$$P_{c_{ij}}^0 = \frac{z_{c_{ij}}^0 R (T_c^0 T_{c_i}^0)^{1/2} (1 - k_{ij})}{v_{c_{ij}}^0} \quad (5.91)$$

$$(v_{c_{ij}}^0)^{1/3} = \frac{1}{2} \left[(v_{c_i}^0)^{1/3} + (v_{c_j}^0)^{1/3} \right] \quad (5.92)$$

$$z_{c_{ij}}^0 = 0.291 - 0.08 \left(\frac{\omega_i + \omega_j}{2} \right) \quad (5.93)$$

y

$$\frac{1}{M_{ij}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right) \quad (5.94)$$

Para un gas cuántico, el valor efectivo de $\omega = 0$. Para los gases no cuánticos, T_c^0 , P_c^0 y v_c^0 son los valores experimentales de la temperatura, presión y volumen críticos. Si no se dispone del volumen crítico experimental, se puede estimar por

$$v_c^0 = \frac{RT_c^0}{P_c^0} (0.291 - 0.08\omega)$$

Los volúmenes críticos «clásicos» dados en la Tabla 5.9 satisfacen esta relación para $\omega = 0$.

Las reglas de combinación anteriores son útiles para estimar los coeficientes de interacción mixta, B_{ij} ($i \neq j$) cuando i o j (o ambos) son gases cuánticos.

5.8 Interpretación «química» de las desviaciones de la idealidad en fase gaseosa

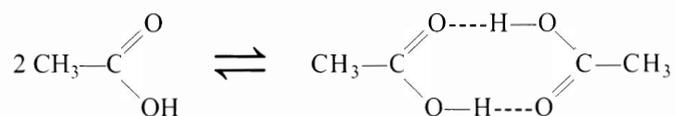
Hace muchos años se sugirió que el comportamiento no ideal de los gases podía deberse a la formación de especies químicas diferentes. A partir del principio de Le Chatelier, se puede demostrar fácilmente que, a bajas presiones, la formación de complejos por asociación o solvatación es despreciable (resultando un comportamiento ideal); pero cuando la presión aumenta, la conversión química puede ocurrir con cierta extensión, dando lugar a grandes desviaciones del comportamiento ideal. Por ejemplo, en el gas puro A se pueden postular varios equilibrios:



La constante de equilibrio de dimerización refleja la interacción de dos moléculas en un momento dado, y, por tanto, se puede establecer una relación entre la constante de equilibrio de dimerización y el segundo coeficiente del virial (Mason y Spurling, 1969). De la misma forma, la constante de equilibrio de trimerización se relaciona con el tercer coeficiente del virial, y así sucesivamente. Sin embargo, sea cual sea el grado de asociación, el punto de vista «químico» considera las fuerzas entre moléculas de naturaleza química, más que física, y por ello intenta explicar el comportamiento no ideal en base a la formación de nuevas especies químicas. Las reacciones de polimerización (dimerización, trimerización, etc.) justifican desviaciones negativas ($z < 1$) del comportamiento ideal, mientras que las reacciones de disociación (más importantes a altas temperaturas) justifican desviaciones positivas ($z > 1$).

5.9 Dimerizaciones fuertes. Ácidos carboxílicos

El punto de vista «químico» está particularmente justificado para sistemas con fuerzas de atracción muy fuertes entre moléculas; los ácidos orgánicos, los alcoholes y otras moléculas capaces de formar enlaces de hidrógeno, son buenos ejemplos. Para ilustrarlo, consideremos la dimerización del ácido acético:



Definimos una constante de equilibrio en función de las presiones parciales, en lugar de fugacidades, porque suponemos que la mezcla de las verdaderas especies (monómeros, dímeros, trímeros, etc.) se comporta como gas ideal:

$$K = \frac{P_{A_2}}{P_A^2} = \frac{y_{A_2} P^0}{y_A^2 P} \quad (5.95)$$

donde P es la presión total; y_A es la fracción molar del monómero; y_{A_2} es la fracción molar del dímero, y P^0 es la presión estándar de 1 bar. La constante de equilibrio se puede calcular a partir de datos P - V - T : primero se mide el volumen, V , de un mol de ácido acético a la presión total P y temperatura T . (Un mol significa un peso-fórmula de ácido acético monomérico.) Sea n_A el número de moles de monómero y n_{A_2} el número de moles de dímero; además, hagamos que x sea la fracción de moléculas que se dimerizan. Así, n_T , el número total de moles «verdaderos», viene dado por

$$n_T = n_A + n_{A_2} = (1 - x) + \frac{x}{2} = 1 - \frac{x}{2} \quad (5.96)$$

con la condición de $n_A + 2n_{A_2} = 1$, que requiere el balance de materia. Como se ha supuesto que $PV = n_T RT$, se puede calcular α por sustitución, obteniéndose

$$\alpha = 2 - \frac{2PV}{RT} \quad (5.97)$$

Como

$$y_A = \frac{n_A}{n_T} \quad (5.98)$$

y

$$y_{A_2} = \frac{n_{A_2}}{n_T} \quad (5.99)$$

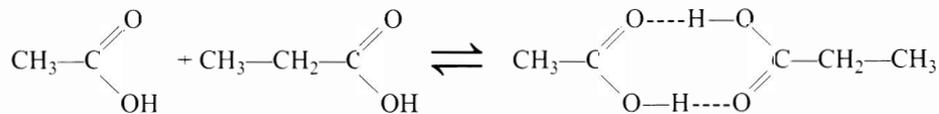
la constante de equilibrio, K , se relaciona con α por

$$K = \frac{\alpha(1 - \alpha/2)P^0}{2(1 - \alpha)^2 P} \quad (5.100)$$

La Ecuación (5.100) demuestra que α debe tender a cero cuando P se aproxima a cero, porque K es sólo función de la temperatura; en otras palabras, la dimerización desciende cuando la presión disminuye. Esta dependencia del grado de dimerización con la presión es una consecuencia directa del principio de Le Chatelier.

La Figura 5.27 muestra la variación con la temperatura de las constantes de dimerización del ácido acético y del ácido propiónico, basada en las medidas experimentales de P - V - T de McDougall (1936, 1941). En estos gases, la dimerización es muy intensa, incluso a bajas presiones. Por ejemplo, a 40 °C y $P = 0,016$ bar, α para el ácido acético es 0,8 y α para el ácido propiónico es un poco mayor, cerca de 0,84. Estos gases muestran grandes desviaciones del comportamiento ideal a presiones muy bajas, muy por debajo de 1 bar¹⁶. Tsonopoulos (1970) da las constantes de asociación para los ácidos fórmico, acético, propiónico, butanoico y trimetilacético.

Como los ácidos acético y propiónico son miembros de una misma serie de homólogos, es razonable usar los resultados mostrados en la Figura 5.27 para estimar las constantes de equilibrio para la solvatación (o dimerización cruzada) de estos ácidos:



Para esta estimación, se supone que la entalpía del enlace de hidrógeno es la misma en el dímero mezcla de monómeros que en los dímeros de los componentes puros. Si A representa el monómero ácido

¹⁶ Debido a la fuerte dimerización en la fase gaseosa, la fugacidad de un ácido carboxílico saturado, puro, es considerablemente menor que su presión (de vapor) de saturación, incluso cuando la presión es pequeña. Similarmente, el coeficiente de fugacidad de un ácido carboxílico en una mezcla gaseosa no está próximo a la unidad, incluso a bajas presiones. Estas desviaciones del comportamiento ideal son importantes en el equilibrio líquido-vapor y no tenerlas en cuenta puede conducir a errores grandes. A presiones bajas y moderadas, la fugacidad de un componente muy dimerizado, puro o en una mezcla, se hace igual a la presión parcial del monómero de ese componente: esta presión parcial se puede calcular a partir de la constante de equilibrio de dimerización. Diversos autores han presentado detalles de estos cálculos: entre ellos cabe destacar a Sebastiani y Lacquanti (1967), Tsonopoulos (1970) y Marek (1954, 1955).

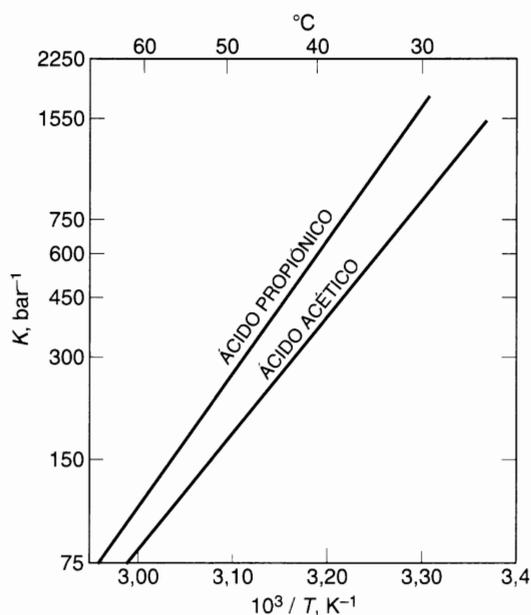
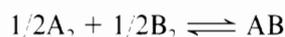


Figura 5.27 Constantes del equilibrio de dimerización de los ácidos acético y propiónico.

acético y B el monómero ácido propiónico, se supone que hay una variación cero de entalpía para la reacción



Sin embargo, la variación de entropía de esta reacción es positiva porque se pierde la discernibilidad; mientras que en el lado izquierdo hay dos especies moleculares diferentes, en el lado derecho sólo hay una, y por ello la reacción avanza hacia un estado más probable. Los detalles del cálculo de la entropía no son objeto de este libro¹⁷; la variación de entropía viene dada por $R \ln 2$. La energía Gibbs estándar de formación de dímeros AB a partir de monómeros A y B se puede calcular entonces según el siguiente esquema:

$$2A \rightleftharpoons A_2 \quad \Delta g_{A_2}^0 = -RT \ln K_{A_2} \quad (5.101)$$

$$2B \rightleftharpoons B_2 \quad \Delta g_{B_2}^0 = -RT \ln K_{B_2} \quad (5.102)$$

$$A + B \rightleftharpoons AB \quad \Delta g_{AB}^0 = -\frac{1}{2}(\Delta g_{A_2}^0 + \Delta g_{B_2}^0) - RT \ln 2 = -RT \ln K_{AB} \quad (5.103)$$

donde Δg^0 es la variación de energía Gibbs molar en el estado estándar. Sustituyendo se obtiene $K_{AB} = 2 \sqrt{K_{A_2} K_{B_2}}$.

A partir de los datos de McDougall a 20 °C, $K_{A_2} = 3,25 \times 10^{-3}$ y $K_{B_2} = 7,84 \times 10^{-3}$, se obtiene $K_{AB} = 10,11 \times 10^{-3}$. Las medidas experimentales a 20 °C de Christian (1957) indican una buena concordancia entre las propiedades observadas de mezclas de ácido acético/ácido propiónico, y las calculadas a

¹⁷ Véase R. Fowler y E. A. Guggenheim. 1952. *Statistical Thermodynamics*, p. 167, Cambridge: Cambridge University Press.

partir de las tres constantes de equilibrio. Este resultado favorable es una consecuencia afortunada de la similar naturaleza química de los componentes de la mezcla; en otras mezclas, donde los componentes que se solvatan son químicamente distintos, no suele ser posible predecir con precisión las propiedades de la mezcla a partir de los datos de los componentes puros.

Se ha prestado mucha atención al sistema ácido acético/agua. Por ejemplo, Tsonopoulos (1970) sugiere que si la presión total es próxima a 1 bar, la no idealidad de la fase de vapor se puede describir con los siguientes equilibrios químicos:



donde A representa al ácido acético y W al agua. Utilizando los datos P - V - T del ácido acético en estado de vapor, se calcularon las constantes de equilibrio I y II; utilizando datos P - V - T (segundo coeficiente del virial) del vapor de agua, se calculó la constante de equilibrio III. Para el dímero cruzado, Tsonopoulos supuso que la constante de equilibrio IV era igual a la III.

A partir del balance de materia y de los cuatro equilibrios químicos simultáneos, Tsonopoulos calculó la presión parcial del monómero ácido acético, p_A , y la del monómero agua, p_W . Los coeficientes de fugacidad del agua (1) (estequiométrica) y del ácido acético (2) (estequiométrico) vienen dados por

$$\varphi_1 = \frac{p_W}{p_1} \quad (5.104)$$

$$\varphi_2 = \frac{p_A}{p_2} \quad (5.105)$$

Las Ecuaciones (5.104) y (5.105) proceden de la relación general (véase el Apéndice G) estableciendo que, en una mezcla asociada y/o solvatada, el potencial químico de un componente (estequiométrico) es igual al del monómero del componente.

La Figura 5.28 muestra los coeficientes de fugacidad de la fase de vapor, calculados para el sistema agua/ácido acético a lo largo de la curva de saturación líquido-vapor a 1 bar. Los datos necesarios de punto de rocío (T , y) fueron tomados de Sebastiani y Lacquanti (1967). Aunque la presión total es baja, las desviaciones del comportamiento ideal ($\varphi_1 = \varphi_2 = 1$) son grandes. En este cálculo a 1 bar, el equilibrio químico I es, con mucho, el más importante. Si se despreciasen los equilibrios II, III y IV, los resultados de la Figura 5.28 no se verían muy afectados.

5.10 Dimerizaciones débiles y segundos coeficientes del virial

La teoría «química» de los coeficientes del virial fue propuesta, hace muchos años, y ha sido desarrollada considerablemente por Lambert (1953) y colaboradores, en conexión con sus estudios de gases polares orgánicos y sus mezclas. Según Lambert, si consideramos un gas polar puro, A, y suponemos que las fuerzas entre las moléculas de A se pueden dividir en dos tipos, el primero serían las fuerzas intermolecu-

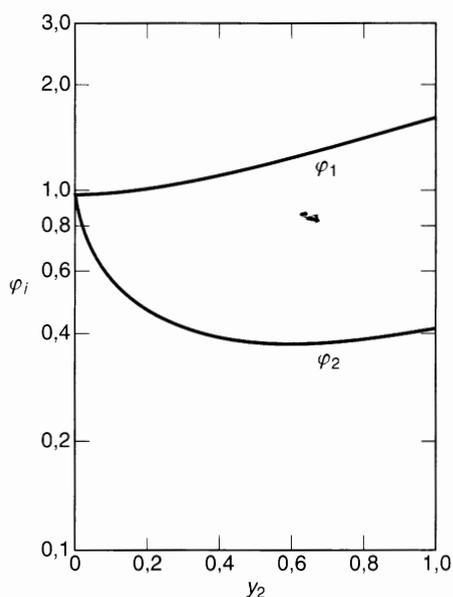


Figura 5.28 Coeficiente de fugacidad de la fase gaseosa de mezclas saturadas de agua (1)/ácido acético (2), a 1 bar.

lares «normales» (como las fuerzas de dispersión) que existen en todos los gases, polares o no, y el segundo serían las fuerzas de asociación química que dan lugar a la formación de nuevas especies. A densidades moderadas, las primeras son responsables del segundo coeficiente del virial «normal» o «físico», mientras que las segundas son responsables de la constante de equilibrio de dimerización. La ecuación de estado se escribe

$$PV = n_T(RT + BP) \quad (5.106)$$

donde

$$B = B_{\text{no polar}} + B_{\text{polar}}$$

Lambert demostró que B_{polar} es directamente proporcional a la constante de equilibrio de dimerización:

$$B_{\text{polar}} = -RTK/P^0 \quad (5.107)$$

donde P^0 es la presión estándar (1 bar).

Las técnicas para calcular $B_{\text{no polar}}$ son algo arbitrarias, pero esta arbitrariedad no es importante para nuestros propósitos, afortunadamente, porque en todos los casos en los que interesa el procedimiento de Lambert, B_{polar} es mucho mayor en magnitud que $B_{\text{no polar}}$. Un método razonable para estimar $B_{\text{no polar}}$ es usar la ecuación de Schreiber y Pitzer para el segundo coeficiente del virial reducido, Ecuación (5.66), con las constantes críticas verdaderas, pero con un factor acéntrico ficticio determinado para una molécula homomorfa¹⁸.

Pero la dimerización sólo puede justificar valores negativos del segundo coeficiente del virial. Aunque las reacciones de disociación pueden dar lugar a desviaciones positivas del comportamiento de gas ideal,

¹⁸ Una molécula homomorfa (*homo* = mismo; *morfo* = forma) de una molécula polar es una molécula no polar con el mismo tamaño y forma. Por ejemplo, el homomorfo del acetonitrilo puede ser el etano.

los gases estables comunes (por ejemplo, metano), a presiones moderadas y temperaturas lejos de la crítica, suelen presentar pequeñas desviaciones positivas; estas desviaciones no pueden, de modo realista, ser atribuidas a la disociación. Para moléculas estables a temperaturas reducidas altas, los valores positivos del segundo coeficiente del virial deben ser explicados con el concepto de volumen excluido, es decir, la inaccesibilidad de parte del espacio debido al tamaño finito de las moléculas.

En su forma más simple, el volumen excluido se puede estimar por una ecuación de estado

$$P(V - n_T b_m) = n_T RT \quad (5.108)^{19}$$

donde V es el volumen total, n_T es el número total de moles verdadero y $n_T b_m$ es el volumen excluido debido al tamaño finito de las moléculas.

Supongamos que, en ausencia de dimerizaciones, hay un mol de A. Como antes, sea z la fracción de moléculas asociadas. La constante de equilibrio para la asociación está dada por la Ecuación (5.100); para grados de disociación pequeños ($z \ll 1$), en buena aproximación, la Ecuación (5.100) puede escribirse

$$K = \frac{zP^0}{2P} \quad (5.109)$$

El gas es una mezcla de monómero, A, y de dímero, A_2 . Como suponemos que z es mucho menor que la unidad, n_{A_2} es necesariamente menor que n_A . Usando las Ecuaciones (5.96) y (5.109), el número total de moles presentes, n_T , es

$$n_T = 1 - \frac{z}{2} = 1 - \frac{PK}{P^0} \quad (5.110)$$

La Ecuación (5.108) puede ser escrita como

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{P}{RT} \left(n_T b_m - \frac{RTK}{P^0} \right) \quad (5.111)$$

A densidades moderadas, se puede suponer que el volumen excluido del dímero es el mismo que el del monómero. En ese caso,

$$n_T b_m = (n_A + 2n_{A_2})b \quad (5.112)$$

donde b es el volumen excluido del monómero. Como esta deducción está basada en un mol de A, en ausencia de dimerización (es decir, $n_A + 2n_{A_2} = 1$), tenemos que $n_T b_m = b$. Este resultado y una comparación de la Ecuación (5.111) con la (5.106) permiten escribir

$$B = b - \frac{RTK}{P^0} \quad (5.113)$$

La Ecuación (5.113) se ha obtenido para grados de dimerización pequeños ($z \ll 1$). Sin embargo, la teoría química conduce a la ecuación del virial en el límite cuando $z \rightarrow 0$. Es posible obtener las constantes de equilibrio de dimerización a partir de segundos coeficientes del virial experimentales, a partir de la Ecuación (5.113), siempre que estos coeficientes se hayan obtenido a densidades bajas, cuando z es mucho menor que la unidad. Para fluidos muy polares, y especialmente para fluidos con fuertes enlaces de

¹⁹ La Ecuación (5.108) equivale a suponer que $B_{no\ polar} = n_T b_m$.

hidrógeno, la condición $\alpha \ll 1$ se alcanza solamente a bajas presiones. Para ilustrarlo, consideremos el ácido acético, para el que $\alpha = 0,8$ a 1600 Pa (o 0,016 bar) y 40 °C; a la misma temperatura, para que α sea pequeña, digamos igual a 0,01, es necesario reducir la presión hasta 1,3 Pa. Aunque los ácidos carboxílicos tienen una fuerte tendencia a dimerizarse, incluso a presiones muy bajas, otros fluidos comunes (como los alcoholes, aldehídos, ésteres, etc.) empiezan a dimerizarse apreciablemente sólo a presiones normales (próximas a 1 bar).

La forma de Lambert de la ecuación de estado del virial no es útil para fluidos muy asociados porque el intervalo de presión para el que esta ecuación es válida, suele ser extremadamente pequeño. Esta limitación no se elimina introduciendo el tercer coeficiente del virial (y coeficientes superiores), porque estos coeficientes no dan cuenta de valores altos de α , sino que reflejan la formación de trímeros y agregados superiores.

En general, el cálculo de las imperfecciones del gas basado en la teoría química, no está limitado a valores pequeños de α ; la teoría es válida para el intervalo completo $0 \leq \alpha \leq 1$. En la práctica, la teoría química está limitada a presiones moderadas porque, a medida que la presión aumenta, se forman trímeros y agregados superiores y existen muy pocos datos cuantitativos sobre los equilibrios químicos, más allá de la dimerización. Para fluidos que interactúan débilmente (componentes poco polares o apolares), hay una pequeña diferencia entre los resultados calculados con la teoría química y los obtenidos con la ecuación del virial «física». Para algunas aplicaciones de ingeniería, la teoría química representa una ventaja sobre la ecuación del virial porque es aplicable tanto a fluidos con enlaces de hidrógeno o muy polares, como a fluidos normales, no polares.

Nothnagel *et al.* (1973) y Olf *et al.* (1989a) han utilizado la teoría química para correlacionar una gran variedad de datos experimentales de gases polares. Cuando hay datos en un intervalo de temperaturas, una representación semilogarítmica de K frente a $1/T$ nos da información sobre la entalpía y la entropía de la formación del dímero, según

$$-\ln K = \frac{\Delta h^0}{RT} - \frac{\Delta s^0}{R} \quad (5.114)$$

La entalpía Δh^0 y la entropía Δs^0 de formación del dímero en el estado estándar, se obtienen a partir de los coeficientes del virial experimentales, usando las Ecuaciones (5.113) y (5.114). El volumen excluido, b , de la Ecuación (5.113) es proporcional al volumen de las moléculas; para moléculas poliatómicas, b puede calcularse a partir de los radios atómicos y distancias de enlace (Bondi, 1968). La Tabla 5.10 muestra algunos resultados determinados experimentalmente para varios gases polares.

Tabla 5.10 Volúmenes excluidos (obtenidos por el método de Bondi), entalpías y entropías de dimerización estándar (obtenidas a partir del segundo coeficiente del virial) para gases polares.

	b (cm ³ mol ⁻¹)	$-\Delta h^0$ (kJ mol ⁻¹)	$-\Delta s^0$ (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
Acetato de metilo	170,2	10,04	0,0562
Acetonitrilo	113,5	18,07	0,0703
Dietil amina	223,4	12,00	0,0598
Éter dietílico	206,0	8,463	0,0526
Amoniaco	54,3	8,995	0,0662
Nitrometano	121,9	15,13	0,0648
Agua	45,9	13,91	0,0713

La teoría «química» es fácilmente extensible a mezclas. Una mezcla de dos componentes (sean 1 y 2) contiene cinco especies moleculares: A, A₂, B, B₂ y AB; sus fracciones molares están relacionadas por los balances de materia y a través de las tres constantes de equilibrio, K_{A_2} , K_{B_2} y K_{AB} ; la primera y la segunda

de estas constantes se pueden determinar a partir de datos volumétricos de los componentes puros, como se vio anteriormente. Sin embargo, K_{AB} requiere datos volumétricos de la mezcla.

Cuando las dimerizaciones son débiles, el término de interacción mixta B_{12} de la Ecuación (5.20) viene dado por

$$B_{12} = \frac{1}{2} (b_1^{1,3} + b_2^{1,3})^3 - \frac{1}{2} \frac{RTK_{AB}}{P^0} \quad (5.115)$$

En la ecuación anterior se supone que $b_{AB}^{1,3} = b_{12}^{1,3} = (1/2)(b_1^{1,3} + b_2^{1,3})$ [véase la Ecuación (5.56)]. En el último término de la Ecuación (5.115), el factor $1/2$ es un factor de simetría. Cuando hay datos disponibles de P - V - T a baja presión, para una mezcla binaria, es posible obtener B_{12} y, por consiguiente, K_{AB} . La Figura 5.29 compara la dependencia con la temperatura de los coeficientes del virial de interacción experimentales, para el metanol/acetato de metilo y para el acetonitrilo/acetato de metilo, con los resultados obtenidos con la teoría química.

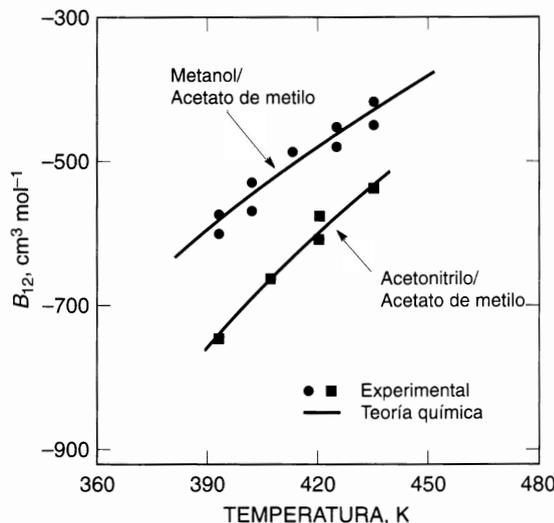


Figura 5.29 Segundo coeficiente del virial de interacción (Olf *et al.*, 1989a) del metanol/acetato de metilo y del acetonitrilo/acetato de metilo. ●, ■ Experimental; — Calculado con la teoría química.

Las ecuaciones anteriores suponen que los equilibrios químicos están limitados a la estequiometría dos (dímeros). En principio, esta suposición no es necesaria, pero, con pocas excepciones, en la práctica, la teoría química está limitada a presiones moderadas, donde la formación de trímeros (y agregados superiores) puede ser despreciada²⁰.

Unos pocos ejemplos ilustran la teoría «química» de la no idealidad del gas para mezclas binarias. Consideremos primero los datos de Carter (1963) para el sistema acetonitrilo/acetaldehído. Carter encontró que el segundo coeficiente del virial de interacción experimental, para la mezcla, era mucho más negativo que los de los componentes puros, como se muestra en la Figura 5.30: el valor del coeficiente de interacción es excepcionalmente grande, mucho mayor que el predicho por el potencial de Stockmayer usando los parámetros de los componentes puros con las reglas de combinación más comunes, sin correcciones para interacciones específicas. Si se utilizan los datos experimentales de Carter para calcular las

²⁰ Una notable excepción es el fluoruro de hidrógeno, que forma hexámeros. Véanse, por ejemplo, M. Lencka y A. Anderko, 1993, *AIChE J.*, 39: 533, y la Sección 12.10.

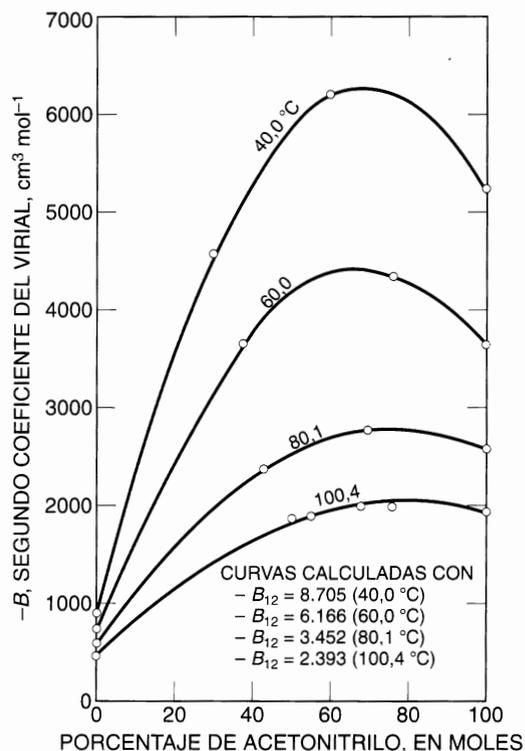


Figura 5.30 Segundo coeficiente del virial para el sistema acetoniitrilo/acetaldehído.

constantes de equilibrio químico como se ha descrito anteriormente, y si se investiga la dependencia con la temperatura de estas constantes usando la Ecuación (5.114), la entalpía de formación del complejo acetoniitrilo/acetaldehído es considerablemente mayor que la de los dímeros de cualquiera de los componentes. La Tabla 5.11 compara las entalpías observadas con las energías calculadas teóricamente²¹.

Tabla 5.11 Energías estándar de formación de complejos, en el sistema acetoniitrilo/acetaldehído (Carter, 1960).

Complejo	ΔU^0 (energía de formación, kJ mol^{-1})		Observada
	Calculada		
	Estructura paralela (a)	Estructura extremo-extremo (b)	
Acetaldehído/acetaldehído	22.11	44.21	21.39
Acetonitrilo/acetonitrilo	14.15	28.30	16.58
Acetonitrilo/acetaldehído	17.27	34.54	30,54

Estructura (a)

Estructura b

²¹ Para este fin, no es necesario hacer distinción entre energía y entalpía.

Los cálculos se basan en un modelo electrostático con dos estructuras, (a) y (b). En la estructura (a) el complejo (o dímero) consiste de dos dipolos esféricos ideales que se «tocan», de forma que los dipolos estén alineados en una dirección perpendicular al eje centro-centro, como se muestra en la parte inferior de la Tabla 5.11. La estructura (b) es similar, salvo que los dipolos están alineados en una dirección paralela al eje centro-centro. A partir de la teoría electrostática elemental, la energía de formación estándar de estas estructuras viene dada por

$$(a) \quad \Delta u^0 = -\frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (o \quad -\frac{\mu_i\mu_j}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad \text{si } i \neq j) \quad (5.116)$$

$$(b) \quad \Delta u^0 = -\frac{2\mu^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (o \quad -\frac{2\mu_i\mu_j}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad \text{si } i \neq j) \quad (5.117)$$

donde μ es el momento dipolar del monómero, ϵ_0 es la permitividad en el vacío y r es la distancia entre los centros de las dos moléculas que forman el dímero. Para el acetonitrilo y el acetaldehído, los momentos dipolares son 3,9 y 2,7 debyes, respectivamente. Las distancias r se estimaron a partir de los radios de Van der Waals publicados por Pauling (1945).

Los resultados de la Tabla 5.11 sugieren que la estructura del complejo [probablemente la estructura (b)] es cualitativamente diferente de la de los dímeros que parecen tener la estructura (a). A falta de otra información experimental, esta interpretación de los datos de Carter no debe ser tomada muy en serio pero proporciona una posible explicación de por qué los coeficientes de interacción de este sistema son tan diferentes de los coeficientes del virial de los componentes puros.

Como segundo ejemplo, consideremos el sistema amoniaco/acetileno, estudiado por Cheh *et al.* (1966). Este sistema es cualitativamente diferente del estudiado por Carter porque, mientras que el acetaldehído y el acetonitrilo son, los dos, muy polares, en el sistema amoniaco/acetileno sólo el amoniaco tiene momento dipolar. Sin embargo, en la interacción entre moléculas distintas hay fuertes fuerzas acomplejantes que no existen en las interacciones entre moléculas iguales; la Figura 5.31 muestra B_{11} , B_{22} y B_{12} y se ve que B_{12} es considerablemente más negativo que B_{11} o B_{22} . Cheh *et al.* redujeron los segundos coe-

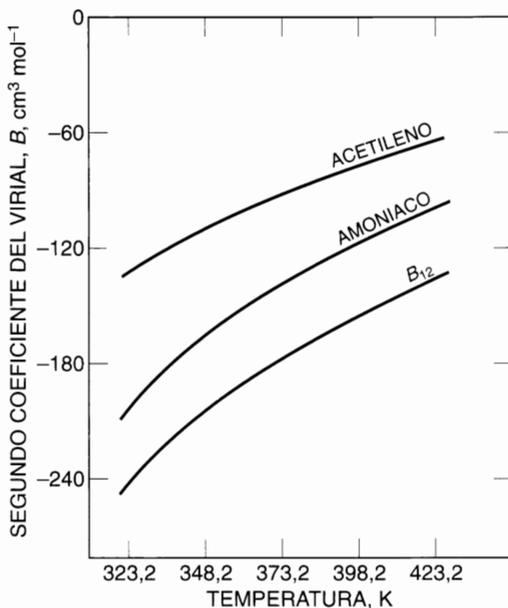


Figura 5.31 Segundo coeficiente del virial experimental para el acetileno (1) y para el amoniaco (2). B_{12} es el coeficiente de interacciones mixtas observado en mezclas binarias de (1) y (2).

ficientes del virial experimentales de los gases puros, usando las funciones potencial adecuadas, teniendo en cuenta las fuerzas de dispersión física, de inducción, dipolo y cuadrupolo. Con las reglas de combinación convencionales, calcularon los coeficientes (físicos) de interacción, B_{12} , y encontraron que su valor era mucho más pequeño, como se ve en la Figura 5.32.

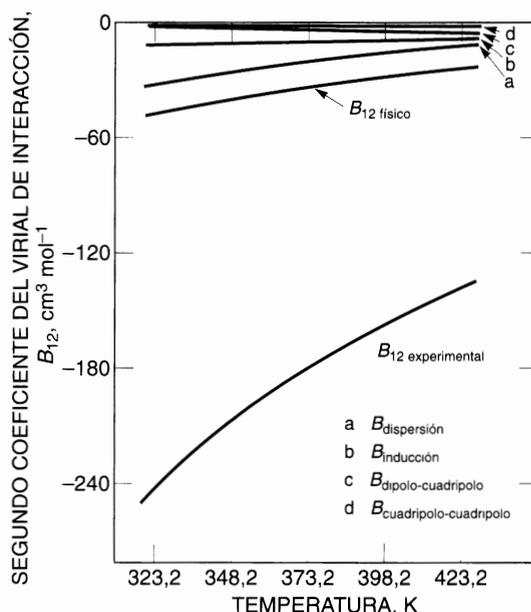


Figura 5.32 Segundo coeficiente del virial de interacción para mezclas acetileno/amoniaco. Las contribuciones calculadas para las fuerzas «físicas» son insuficientes para justificar los altos valores negativos. $B_{12 \text{ físico}}$ es la suma de las contribuciones a, b, c y d.

Los valores muy negativos de B_{12} se pueden «explicar» con la formación de enlaces de hidrógeno entre el acetileno (ácido) y el amoniaco (básico). Esta formación de enlaces de hidrógeno proporciona una explicación razonable porque hay muchas evidencias independientes sobre las propiedades básicas del amoniaco y también algunas sobre las propiedades ácidas del acetileno²².

La constante de equilibrio K , para la formación del enlace de hidrógeno se obtiene de

$$-\frac{1}{2} \frac{RTK}{P^0} = B_{12 \text{ exp}} - B_{12 \text{ físico}} \quad (5.118)$$

donde P^0 es la presión estándar (1 bar).

A partir de la variación de K con la temperatura, la entalpía y la entropía estándar de formación del complejo, son

$$\begin{aligned} \Delta h^0 &= (-9,250 \pm 1,250) \text{ J mol}^{-1} \\ \Delta s^0 &= (-75,3 \pm 3,8) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

Estos resultados concuerdan con los cálculos mecano-estadísticos para la formación de un complejo débil entre el amoniaco y el acetileno²³.

²² Por ejemplo, el acetileno es mucho más soluble en disolventes que contienen oxígeno (como la acetona) que el etano o el etileno.

²³ El factor 1/2 en la Ecuación (5.118) fue omitido, por error, en el trabajo de Cheh *et al.* (1966) y, por tanto, la entropía publicada tiene un error de $R \ln 2$.

En algunos casos, la interacción química específica entre moléculas distintas puede conducir a valores muy negativos del segundo coeficiente del virial de interacción B_{12} .

Para ilustrar esto, la Figura 5.33 muestra resultados experimentales del sistema binario trimetil amina/metanol. Los datos de Millen y Mines (1974) indican que hay una fuerte interacción entre el alcohol y la amina, como también lo sugiere el desplazamiento de la frecuencia infrarroja del metanol correspondiente al enlace de hidrógeno (310 cm^{-1} expresada en número de ondas). La entalpía y la entropía de formación del complejo son $-28,9\text{ kJ mol}^{-1}$ y $-98,3\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ a 25°C , respectivamente.

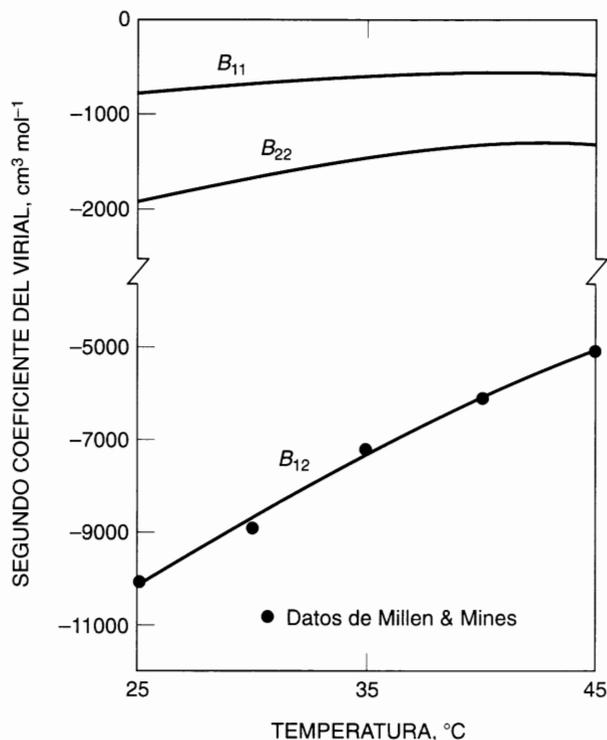


Figura 5.33 Segundos coeficientes del virial para el sistema trimetilamina (1)/metanol (2).

Los valores negativos de B_{12} dan lugar a coeficientes de fugacidad a dilución infinita muy bajos para el metanol en trimetilamina, como demostraron Stein y Miller (1980). La Figura 5.34 muestra este coeficiente de fugacidad a 45°C ; incluso a baja presión, cuando la no idealidad del gas es normalmente despreciable, el coeficiente de fugacidad se aparta significativamente de la unidad.

Para calcular los coeficientes de fugacidad a densidades moderadas, es deseable disponer de una correlación que incluya las dos contribuciones a la no idealidad de la fase de vapor, la «física» (segundos coeficientes del virial) y la «química» (constantes de equilibrio). Hayden y O'Connell (1975), siguiendo un trabajo anterior de Nothnagel *et al.* (1973), presentaron una correlación de esta forma. Los detalles, incluidos los programas de cálculo, se presentan en otra obra²⁴.

Las Figuras 5.35 y 5.36 presentan los coeficientes de fugacidad de dos sistemas binarios, calculados con la correlación de Hayden-O'Connell. En estos cálculos, se correlacionan datos isobáricos del equilibrio

²⁴ J. M. Prausnitz, T. F. Anderson, E. A. Grens, C. A. Eckert, R. Hsieh y J. P. O'Connell. 1980. *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria*. Englewood Cliffs: Prentice Hall.

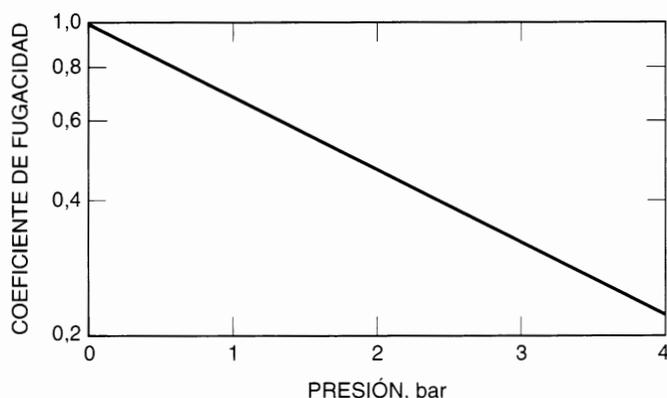


Figura 5.34 Coeficientes de fugacidad del metanol en trimetilamina, a dilución infinita, a 45 °C (Stein y Miller, 1980).

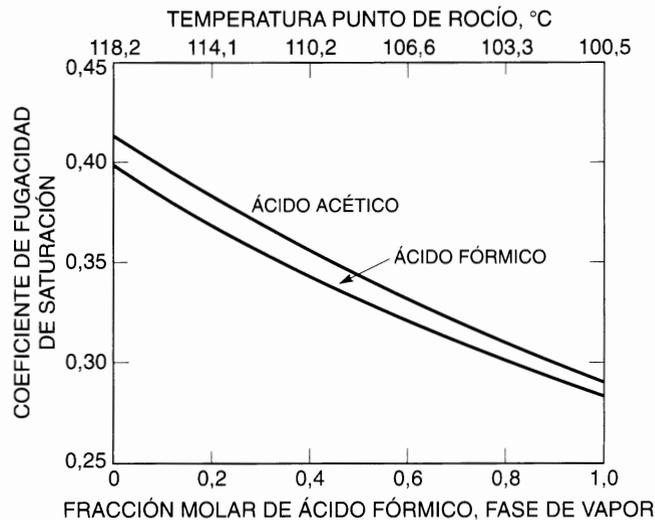


Figura 5.35 Coeficientes de fugacidad de disoluciones saturadas de dos ácidos carboxílicos a 1 bar: ácido fórmico (1)/ácido acético (2).

líquido-vapor; los coeficientes de fugacidad se calculan en la saturación, es decir, en el punto de rocío (Conti *et al.*, 1960; Wisniak y Tamir, 1976). Aunque la presión total es sólo 1 bar, las desviaciones del comportamiento ideal son considerables en ambos sistemas.

En el sistema ácido fórmico/ácido acético, los coeficientes de fugacidad adoptan valores muy por debajo de la unidad a todas las composiciones porque los dos componentes están asociados. En el sistema ácido propiónico/metil isobutil cetona, los valores de los coeficientes de fugacidad se aproximan a la unidad sólo cuando la fracción molar del ácido (asociado) es pequeña. Cuando esta fracción molar aumenta, las desviaciones del comportamiento ideal aumentan. El leve mínimo que presenta el coeficiente de fugacidad del ácido propiónico se debe a dos efectos: a medida que la concentración de ácido crece, la tendencia a asociarse aumenta, pero cuando la temperatura también aumenta, la constante de asociación disminuye. En la saturación isobárica, un cambio en la composición va acompañado de un cambio en la temperatura. Un incremento en la fracción molar del ácido propiónico hace aumentar las desviaciones de la idealidad, pero un aumento de temperatura hace disminuir estas desviaciones.

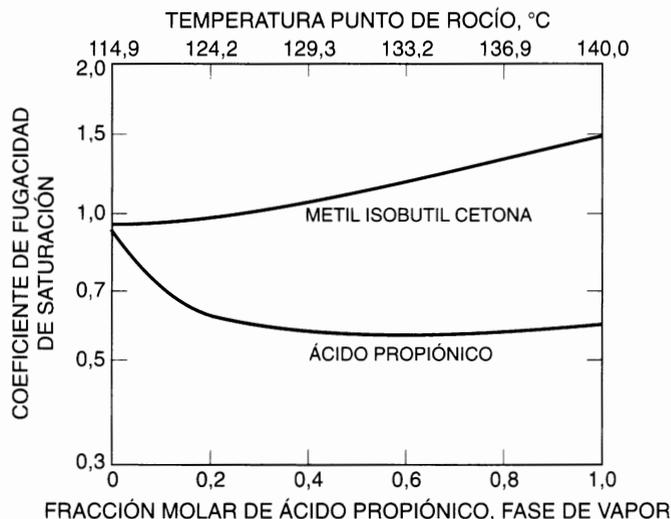


Figura 5.36 Coeficientes de fugacidad de mezclas saturadas de ácido propiónico (1)/metil isobutil cetona (2), a 1 bar.

Estos ejemplos demuestran que las fuerzas entre las moléculas son, con frecuencia, muy específicas y, desafortunadamente, cuando eso sucede no es posible predecir, ni siquiera aproximadamente, las propiedades de la mezcla a partir de las de los componentes puros. Esto no es sorprendente si consideramos una analogía lejana: supongamos que un sociólogo en Rusia ha estudiado cuidadosamente el comportamiento de los rusos y que, tras años de observación, los conoce muy bien. Entonces se traslada a China y hace un estudio similar de los chinos. Con este conocimiento acumulado, ¿podrá predecir el comportamiento de una sociedad donde rusos y chinos interactúen libremente? Probablemente no. Esta analogía es muy extrema, pero sirve para recordarnos que las moléculas no son partículas inertes flotando a ciegas en el espacio, sino que son complicados «individuos» cuyas «personalidades» son sensibles a su entorno.

5.11 Fugacidades a densidades altas

En las secciones anteriores se han señalado las ventajas de la ecuación de estado del virial pero, como también se indicó, esta ecuación tiene una desventaja importante: su inaplicabilidad a densidades altas. El rango de densidades donde se puede aplicar la ecuación del virial varía algo con la temperatura, pero frecuentemente se considera que la ecuación del virial no es útil a densidades superiores al 50 por ciento de la crítica (cuando se desprecian el tercero y los demás coeficientes superiores) o al 75 por ciento de la crítica (cuando se desprecian el cuarto y los demás coeficientes superiores). Esta desventaja es consecuencia de nuestro limitado conocimiento del tercer coeficiente del virial y coeficientes superiores.

Actualmente, las fugacidades de la fase gaseosa a altas densidades se pueden calcular mejor por métodos semiempíricos.

Por ejemplo, el teorema de los estados correspondientes se puede generalizar a mezclas utilizando el llamado *método pseudocrítico* de Kay (1936). Según este método, las propiedades configuracionales de la mezcla se pueden calcular a partir de las propiedades de los fluidos puros, reducidas y generalizadas, expresando los parámetros reductores característicos en función de la composición de la mezcla. Esta idea se ilustra fácilmente utilizando la teoría de los estados correspondientes con dos parámetros, que expresa el factor de compresibilidad, z , como una función universal de la temperatura y presión reducidas,

$$z = F_z\left(\frac{T}{T_c}, \frac{P}{P_c}\right) \quad (5.119)$$

El método pseudocrítico supone que se puede aplicar la misma función F_2 a la mezcla, cuando T_c y P_c se toman, no como las constantes críticas «verdaderas» de la mezcla, sino como pseudoconstantes críticas, es decir, como parámetros característicos que dependen de la composición de la mezcla.

Kay supuso que T_c y P_c son funciones lineales de las fracciones molares, aunque otras funciones que relacionen T_c y P_c con la composición también son consistentes con la idea pseudocrítica (se han propuesto varias, como las de Reid y Leland, 1965; Leland y Chapplear, 1968). El método pseudocrítico y otros métodos empíricos son aplicables en muchos casos, pero no en todos. Por ejemplo, pueden obtenerse, generalmente, buenos resultados para las mezclas de gases no polares, con moléculas pequeñas y lejos de las condiciones críticas, mientras que los resultados pueden ser inciertos para las mezclas de gases polares y probablemente se obtendrán fugacidades erróneas para todas las mezclas cerca o en las condiciones críticas, sea cual sea su complejidad molecular. Estas limitaciones son consecuencia directa de nuestro limitado conocimiento de las fuerzas intermoleculares entre moléculas complejas y de nuestra incapacidad para describir de modo sencillo el comportamiento de los fluidos en las proximidades del punto crítico.

Las ecuaciones generales y exactas para el cálculo de fugacidades a partir de propiedades volumétricas se han deducido y discutido en el Capítulo 3, y las dos ecuaciones clave se han dado de nuevo en las Ecuaciones (5.1) y (5.2).

Un método más conveniente para calcular fugacidades en mezclas gaseosas consiste en utilizar una ecuación de estado fenomenológica, es decir, una ecuación de estado basada en un modelo molecular, aunque los detalles de la ecuación no puedan ser deducidos rigurosamente. A veces, estas ecuaciones se denominan semiempíricas; las ecuaciones de estado fenomenológicas más frecuentemente utilizadas se basan en la descripción de los fluidos llevada a cabo por Van der Waals.

Aunque estas ecuaciones de estado se deducen para fluidos puros, pueden generalizarse a mezclas haciendo algunas simplificaciones. La hipótesis clave es la *teoría de mezclas de un fluido*. Esta teoría supone que las propiedades configuracionales de una mezcla son las mismas que las de un fluido puro hipotético cuyas características (expresadas por las constantes de la ecuación de estado) son algún promedio, dependiente de la composición, de las características de los componentes puros en la mezcla.

La dependencia con la composición de las constantes de la ecuación de estado viene dada por las *reglas de mezcla*, que en su mayor parte son empíricas.

Dada una ecuación de estado fenomenológica, y utilizando la teoría de un fluido, se obtiene una relación de la forma

$$P = F[v, T, a(y), b(y), \dots] \quad (5.120)$$

donde v es el volumen molar de la mezcla y $a(y)$ y $b(y)$ son las constantes a y b expresadas como funciones de la fracción molar y . El número de estas constantes es arbitrario, pero normalmente no contienen más de dos o tres constantes específicas de las sustancias, para que no requieran muchos datos experimentales. Estas constantes se pueden expresar en función de la temperatura crítica, la presión crítica y el factor acéntrico.

Como se demostró en el Capítulo 3, la Ecuación (5.120) es suficiente para calcular fugacidades de todos los componentes de una mezcla. El Capítulo 12 da detalles del cálculo de fugacidades basadas en la Ecuación (5.120).

5.12 Solubilidades de sólidos y líquidos en gases a alta presión

Los coeficientes de fugacidad en la fase gaseosa se requieren en todo cálculo de equilibrio de fases en el que una de las fases sea un gas a alta presión. Si el gas está a baja presión, el coeficiente de fugacidad suele ser próximo a la unidad, aunque hay algunas excepciones (por ejemplo, el ácido acético). Los coeficientes

de fugacidad de la fase gaseosa son particularmente importantes para calcular la solubilidad de un sólido, o de un líquido de punto de ebullición alto, en un gas denso porque en estos casos la omisión de las correcciones de no idealidad de la fase gaseosa pueden suponer errores muy serios. Para ilustrar la gran influencia que pueden tener las correcciones de no idealidad de la fase gaseosa en el comportamiento de la fase, presentaremos algunos ejemplos de la solubilidad de un componente condensado (sólido o líquido) en un gas denso.

Primero, consideremos el equilibrio entre un gas comprimido y un sólido. Este caso es muy simple, porque la solubilidad de un gas en el sólido es, casi siempre, despreciable. Por tanto, la fase condensada puede ser considerada como una sustancia pura y la no idealidad del sistema se puede atribuir enteramente a la fase de vapor. El equilibrio gas-líquido considerado a continuación es un poco más complicado porque la solubilidad del gas en el líquido, aunque pequeña, no suele ser despreciable.

Asignemos el subíndice 1 al componente más ligero (gas) y el 2 al más pesado (sólido). Queremos calcular la solubilidad del componente sólido en la fase gaseosa a la temperatura T y presión P . Escribiremos la ecuación general del equilibrio para el componente 2:

$$f_2^\Delta = f_2^V \quad (5.121)$$

donde el superíndice Δ se refiere a la fase sólida.

Como la fase sólida es pura, la fugacidad del componente 2 viene dada por

$$f_2^\Delta = P_2^\Delta \phi_2^\Delta \exp\left(\int_{P_2^\Delta}^P \frac{v_2^\Delta}{RT} dP\right) \quad (5.122)$$

que se vio en la Sección 3.3. En la Ecuación (5.122), P_2^Δ es la presión (de vapor) de saturación del sólido puro, ϕ_2^Δ es el coeficiente de fugacidad a la presión de saturación P_2^Δ , y v_2^Δ es el volumen molar del sólido puro, todos ellos a la temperatura T .

Para la fugacidad de la fase de vapor, introduciremos el coeficiente de fugacidad, ϕ_2 , recordando su definición:

$$\phi_2 \equiv \frac{f_2^V}{y_2 P} \quad (5.123)$$

Sustituyendo y resolviendo para y_2 se obtiene la expresión deseada de la solubilidad del componente pesado en la fase gaseosa:

$$y_2 = \frac{P_2^\Delta}{P} E \quad (5.124)$$

donde

$$E \equiv \frac{\phi_2^\Delta}{\phi_2} \exp\left(\int_{P_2^\Delta}^P \frac{v_2^\Delta}{RT} dP\right) \quad (5.125)$$

La magnitud E , casi siempre mayor que la unidad, se denomina *factor de aumento*: es decir, E es el factor de corrección que debe ser aplicado a la expresión simple (gas ideal) válida sólo a baja presión. El factor de aumento proporciona una medida del aumento de la solubilidad del sólido en el gas debido a la presión; puesto que $P \rightarrow P_2^\Delta$, $E \rightarrow 1$. Es una medida adimensional del poder del disolvente porque es la relación entre la solubilidad observada y la del caso ideal.

El factor de aumento contiene tres términos correctores: φ_2^s tiene en cuenta la no idealidad del vapor saturado puro, la corrección de Poynting tiene en cuenta el efecto de la presión sobre la fugacidad del sólido puro y φ_2 , es el coeficiente de fugacidad de la fase gaseosa a la presión de la mezcla gaseosa. De estas tres correcciones, la última suele ser, con mucho, la más importante. En la mayor parte de los casos, la presión de saturación, P_2^s , del sólido es pequeña y, por ello, φ_2^s está próxima a la unidad. La corrección de Poynting no es despreciable, pero raramente equivale a un factor de aumento de más de 2 o 3, y casi siempre es inferior. Sin embargo el coeficiente de fugacidad, φ_2 , puede estar tan lejos de la unidad como para producir factores de aumento muy grandes, que algunas veces pueden llegar a 10^3 o incluso más.

Aunque son comunes los factores de aumento en el rango 10^1 - 10^6 , se han encontrado valores de 10^{12} para la solubilidad del oxígeno sólido en hidrógeno gaseoso denso (McKinley *et al.*, 1961).

La Figura 5.37 muestra el logaritmo del factor de aumento para el tetracloruro de carbono sólido en función de la densidad del tetrafluoruro de carbono supercrítico, a 249 K. La dependencia casi lineal indica que a densidades (o presiones) altas del disolvente gaseoso, se observan desviaciones muy altas de la idealidad. Los datos experimentales se ajustaron bien utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson (véase la Sección 12.7).

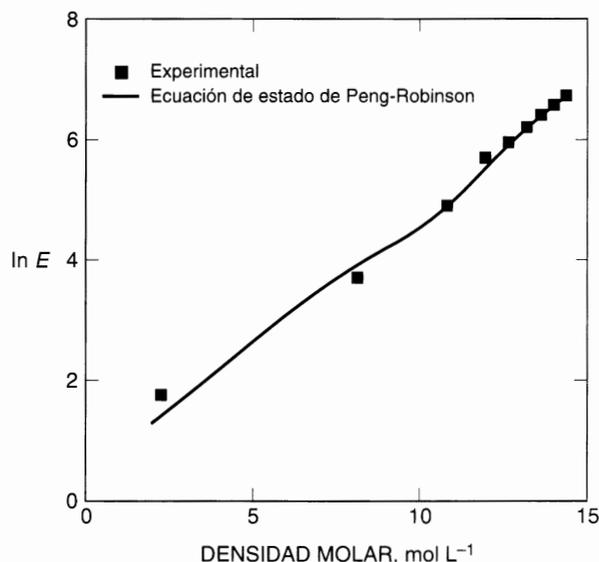


Figura 5.37 Factores de aumento para la disolución de CCl_4 sólido en CF_4 supercrítico, a 249 K.

La Figura 5.38 muestra otro ejemplo del aumento de la solubilidad de un sólido en un gas denso: la solubilidad del dióxido de carbono sólido en aire comprimido a 143 K; la línea de puntos reproduce la solubilidad calculada con $\varphi_2 = 1$. En este cálculo, la solubilidad fue calculada con la corrección de Poynting pero suponiendo idealidad de la fase gaseosa. Las dos líneas de la parte superior del diagrama fueron calculadas con la Ecuación (5.28) basada en la ecuación del virial: en un caso, incluyendo sólo segundos coeficientes del virial y, en otro, con segundos y terceros coeficientes del virial. En estos cálculos, el aire fue considerado como una mezcla de oxígeno y nitrógeno, y, por consiguiente, los resultados que se muestran en la figura son los de un sistema ternario. Los coeficientes del virial utilizados fueron calculados usando el potencial de Kihara con los parámetros de los componentes puros y las reglas de combinación habituales. Los resultados del cálculo se comparan con los experimentos (Webster, 1952); cuando se desprecia el tercer coeficiente del virial, los cálculos predicen correctamente el mínimo de la curva de $\log y_2$ frente a P , pero a presiones superiores a la que corresponde el mínimo de fracción molar, se requieren los

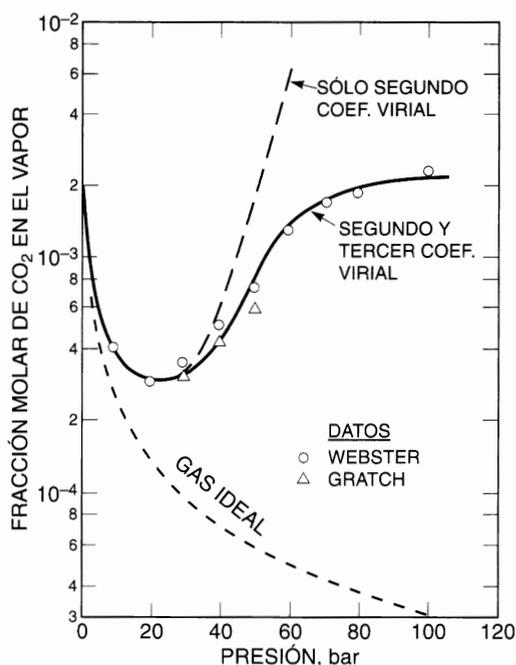


Figura 5.38 Solubilidad del dióxido de carbono sólido en aire a 143 K.

terceros coeficientes del virial. En este sistema particular, la concordancia entre los valores experimentales y los calculados, a alta presión, es muy buena; desafortunadamente, esta buena concordancia no siempre se obtiene, debido a la dificultad de calcular los terceros coeficientes del virial de las mezclas. Sin embargo, en la región de presiones moderadas, donde se pueden despreciar los terceros coeficientes del virial (y superiores), casi siempre es posible hacer buenas predicciones de la solubilidad de un sólido en la fase de vapor, en sistemas no polares (Ewald *et al.*, 1953). Tales estimaciones son frecuentemente válidas para aplicaciones de ingeniería; por ejemplo, en un proceso de congelación, es deseable minimizar la fracción molar de una impureza pesada en una corriente de gas, o en un proceso de refrigeración con un gas es necesario conocer la solubilidad del componente pesado para prevenir atascos en las conducciones por precipitación del sólido.

A muy altas densidades, la ecuación del virial no es útil porque casi nunca se dispone de los cuartos coeficientes del virial (y superiores); el segundo coeficiente del virial puede estimarse bien, pero el tercero sólo puede ser estimado aproximadamente. Por tanto, si la densidad del gas es alta (próxima a la densidad crítica o superior), debe utilizarse una ecuación de estado, fundamentalmente empírica, para relacionar el coeficiente de fugacidad con la presión, temperatura y composición de la fase gaseosa. Para ilustrar esto, la Figura 5.39 compara las solubilidades experimentales y calculadas (Kurnik y Reid, 1981) del naftaleno (punto de fusión 80.2 °C) en etileno comprimido, en función de la temperatura y la presión. Los cálculos del equilibrio de fases mostrados en la Figura 5.39 fueron realizados por Kurnik y Reid usando la ecuación de estado de Peng-Robinson (véase la Sección 12.3).

Los resultados forman curvas con forma de S, cada una con un mínimo bien definido, a presiones moderadas, y un máximo bien definido, a presiones muy altas. El máximo tiene lugar a altas densidades, cuando las fuerzas repulsivas entre el etileno y el naftaleno se hacen importantes; a medida que la densidad (o la presión) aumenta, se «expulsa» más naftaleno de la disolución gaseosa.

Kurnik y Reid han calculado los máximos de solubilidad, mostrados por la línea de trazos en la Figura 5.40; las líneas continuas representan los datos experimentales. El máximo de solubilidad aumenta

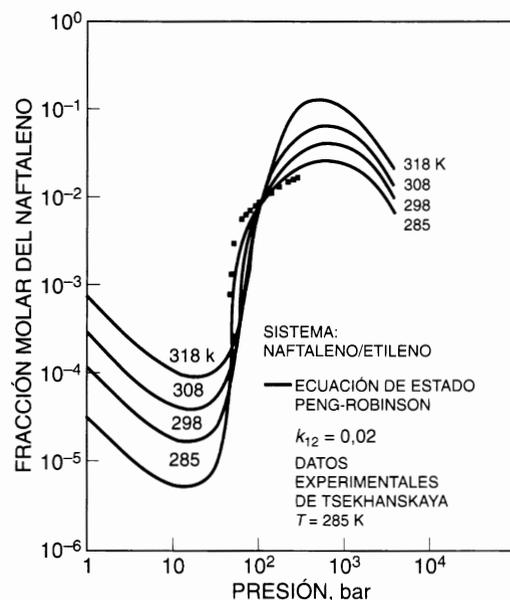


Figura 5.39 Solubilidad mínima y máxima del naftaleno en etileno comprimido.

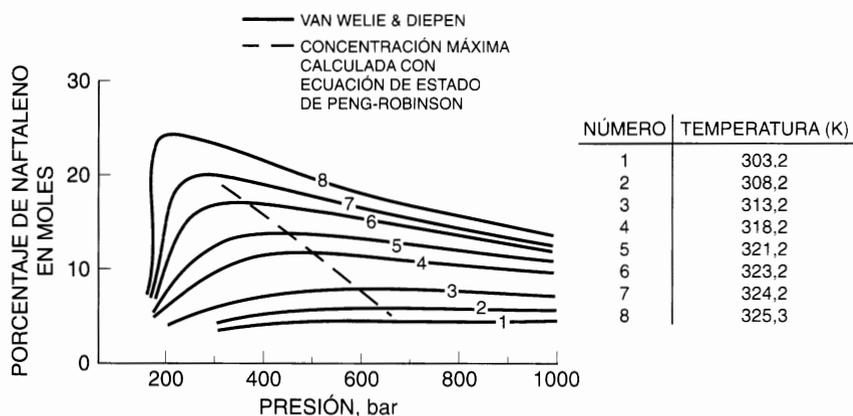


Figura 5.40 Solubilidad máxima del naftaleno en etileno comprimido.

cuando aumenta la temperatura porque la presión de vapor del naftaleno sólido aumenta con la temperatura. La presión del máximo de solubilidad disminuye cuando aumenta la temperatura, a medida que nos alejamos de la temperatura crítica del etileno (282,4 K).

Finalmente, consideremos la solubilidad de un líquido en un gas comprimido. Esta situación es algo más difícil que la anterior porque el gas es apreciablemente soluble en el líquido, mientras que la solubilidad del gas en el sólido suele ser despreciable. El análisis general del equilibrio líquido-vapor a alta presión se hace en el Capítulo 12; aquí se considera solamente el equilibrio entre un líquido, de alto punto de ebullición, y un gas poco soluble, en condiciones lejos de la crítica. Estamos interesados en la solubilidad del componente pesado (líquido) en la fase de vapor, que contiene el componente ligero (gas) en exceso; como

antes, el 1 representa el disolvente gaseoso (ligero), y el 2 al soluto (pesado) en la fase gaseosa. La ecuación del equilibrio para el componente pesado es

$$f_2^L = f_2^V = \varphi_2 y_2 P \quad (5.126)$$

donde los superíndices V y L representan al vapor y al líquido, respectivamente, y donde φ_2 es el coeficiente de fugacidad del componente 2 en la mezcla gaseosa.

El coeficiente de fugacidad φ_2 debe ser calculado a partir de una ecuación de estado, pero antes de comenzar ese cálculo, debemos decir algo de la fugacidad del componente 2 en la fase líquida. Si el gas es poco soluble, la fugacidad del componente 2 en la fase líquida puede calcularse suponiendo que la fugacidad del componente 1 en el líquido se describe por una forma corregida de la ley de Henry (véase la Sección 10.3). Para el componente 1 suponemos que la fugacidad f_1^L , en la fase líquida, está relacionada con la fracción molar x_1 por

$$f_1^L = H_{1,2} x_1 \exp\left(\int_{P_2^s}^P \frac{\bar{v}_1^x}{RT} dP\right) \quad (5.127)$$

donde $H_{1,2}$ es la constante de la ley de Henry, \bar{v}_1^x es el volumen molar parcial del componente 1 en la fase líquida a dilución infinita y P_2^s es la presión de saturación del componente 2, como líquido puro, todos a la temperatura del sistema, T . Entonces, a partir de la ecuación de Gibbs-Duhem, se puede demostrar que

$$f_2^L = (1 - x_1) P_2^s \varphi_2^s \exp\left(\int_{P_2^s}^P \frac{v_2^L}{RT} dP\right) \quad (5.128)$$

donde P_2^s es la presión de saturación, φ_2^s es el coeficiente de fugacidad en la saturación y v_2^L es el volumen molar, todos del líquido puro 2, y a la temperatura T .

Sustituyendo la Ecuación (5.128) en la (5.126), y despejando la deseada solubilidad, y_2 , se obtiene

$$y_2 = \frac{(1 - x_1) P_2^s \varphi_2^s \exp\left(\int_{P_2^s}^P \frac{v_2^L}{RT} dP\right)}{\varphi_2 P} \quad (5.129)$$

donde la solubilidad del gas 1 en el líquido 2, x_1 , se calcula a partir de

$$x_1 = \frac{y_1 \varphi_1 P}{H_{1,2} \exp\left(\int_{P_2^s}^P \frac{\bar{v}_1^x}{RT} dP\right)} \quad (5.130)$$

La resolución de la Ecuación (5.129) requiere un cálculo por tanteo, porque x_1 , así como φ_1 y φ_2 , dependen de la composición del vapor. Para las condiciones consideradas, $y_1 \approx 1$ y, por tanto, la regla de la fugacidad de Lewis, como se demostró en la Sección 5.1, es una buena aproximación para la fugacidad del componente 1 (aunque es muy mala aproximación para la fugacidad del componente 2). Se puede simplificar el cálculo reemplazando, en la primera iteración, φ_1 de la Ecuación (5.130) por $\varphi_{1, \text{puro}}$ (evaluado a la temperatura y presión del sistema) y haciendo $y_2 = 0$ en la Ecuación (5.28) para φ_2 .

La fugacidad del líquido 2 puro, a la temperatura T y presión P , se puede calcular directamente a partir de las propiedades volumétricas del componente 2 puro, como se vio en la Sección 3.3. Hay que determinar experimentalmente la constante H de Henry o estimarla a partir de una correlación adecuada (véase la Sección 10.5); es suficiente conocerla aproximadamente porque, en las condiciones consideradas,

$x_1 \ll 1$ y, por tanto, incluso una estimación inexacta de x_1 no afecta mucho al valor de y_2 . Una estimación grosera de \bar{v}_2^x suele ser suficiente, porque la corrección exponencial a H puede ser pequeña y a menudo resulta despreciable.

En la Ecuación (5.129), la variable que tiene en cuenta el comportamiento no ideal de la solubilidad del líquido en gases comprimidos es el coeficiente de fugacidad ϕ_2 . Para ilustrarlo, la Figura (5.41) muestra la solubilidad del decano (punto de ebullición normal = 174 °C) en nitrógeno comprimido a 50 °C. La curva (a) muestra los resultados calculados suponiendo comportamiento ideal y la curva (c) los obtenidos cuando se utiliza la regla de la fugacidad de Lewis para calcular el coeficiente de fugacidad del decano (componente 2). La curva (b) se basa en la ecuación del virial con $B_{12} = -141 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, que da excelente concordancia con los datos experimentales (Prausnitz y Benson, 1959). La buena concordancia no es sorprendente porque el coeficiente del virial B_{12} utilizado fue calculado a partir de datos experimentales de solubilidad. Sin embargo, probablemente podría haberse obtenido una estimación razonable de B_{12} para este sistema binario sin utilizar ningún dato, mediante una de las ecuaciones generalizadas estudiadas en la Sección 5.7.

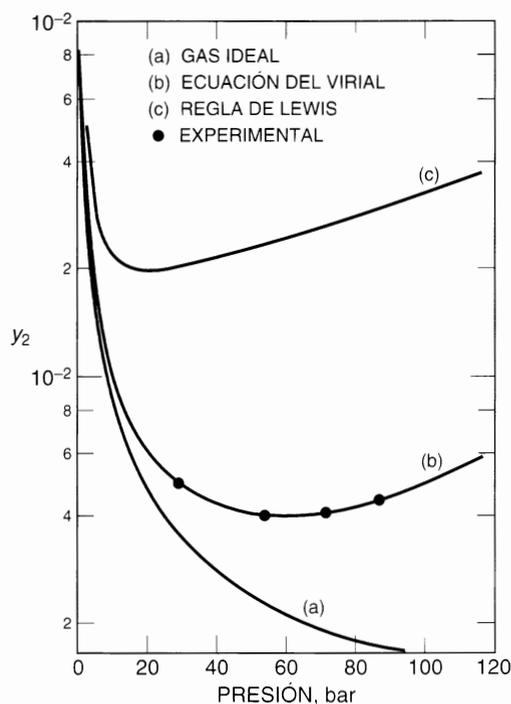


Figura 5.41 Solubilidad del decano en nitrógeno, en la fase de vapor, a 50 °C.

La desviación del comportamiento ideal del sistema decano-nitrógeno a 50 °C no es grande porque, en este caso, el coeficiente de fugacidad del decano es del orden de magnitud de la unidad (o, en otras palabras, el valor absoluto de B_{12} no es grande). Este resultado se debe a que el nitrógeno es un gas ligero, con una energía potencial, a 50 °C, menor que su energía cinética. Por consiguiente, cuando una molécula de decano sale del líquido hacia el espacio gaseoso lleno de moléculas de nitrógeno, se siente casi como en un espacio vacío, o, más precisamente, como si estuviese disuelta en un gas ideal. Por tanto, el cálculo basado en el comportamiento ideal no es muy erróneo en este caso: la solubilidad del decano en nitrógeno es sólo un poco mayor que en un disolvente «gas ideal» porque las fuerzas atractivas entre el soluto y el disolvente gaseoso son débiles en este sistema particular, a 50 °C.

Sin embargo, la hipótesis de gas ideal para calcular la solubilidad de un líquido en un gas comprimido se va haciendo cada vez menos adecuada, a medida que la energía potencial del gas no resulta pequeña comparada con su energía cinética. Para ilustrar esto, la Figura 5.42 muestra el coeficiente de fugacidad del decano saturado en tres gases distintos. Es evidente que el coeficiente de fugacidad del decano en la fase gaseosa (y, por consiguiente, su solubilidad en la fase gaseosa) depende mucho de la naturaleza del componente gaseoso. Así el decano a 75 °C y 100 bar es aproximadamente diez veces más soluble en dióxido de carbono que en nitrógeno, y aproximadamente cuarenta veces más soluble que en hidrógeno. La solubilidad relativamente alta en dióxido de carbono se explica por las fuerzas atractivas relativamente intensas entre el decano y el dióxido de carbono. La temperatura crítica da una idea aproximada de la energía potencial del disolvente gaseoso; y no es sorprendente que el dióxido de carbono ($T_c = 304,2$ K) sea mejor disolvente para el decano que el nitrógeno ($T_c = 126,2$ K) y éste, a su vez, mejor que el hidrógeno ($T_c = 33,3$ K).

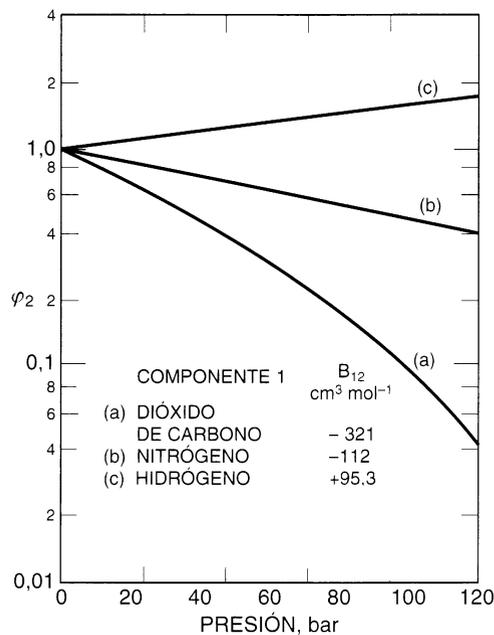


Figura 5.42 Coeficientes de fugacidad del decano en hidrógeno, nitrógeno y dióxido de carbono, a 70 °C.

Como ejemplo final, la Figura 5.43 muestra los segundos coeficientes del virial de interacción de mezclas binarias con metanol, obtenidos a partir de medidas de solubilidad en la fase gaseosa (Lazalde-Crabtree *et al.*, 1980). Cuando la temperatura desciende, el coeficiente del virial de interacción, B_{12} , se hace más negativo como consecuencia de la mayor importancia de las fuerzas atractivas entre moléculas distintas. Las fuerzas atractivas entre el metanol y el nitrógeno son débiles comparadas con las existentes entre el metanol y el dióxido de carbono.

El metanol es un disolvente industrial utilizado para eliminar, por absorción selectiva a alta presión, el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno del gas natural. Debido a la solubilidad del metanol en el gas denso que abandona la cámara de absorción, el proceso de absorción a alta presión va necesariamente acompañado de alguna pérdida de disolvente, que a altas velocidades de flujo pueden significar un costo económico apreciable. La Figura 5.44 muestra la solubilidad calculada del metanol en una mezcla gaseosa efluyente de composición habitual, en función de la temperatura y la presión. Estos cálculos se basan en ecuaciones del equilibrio similares a las Ecuaciones (5.129) y (5.130), salvo que las ecuaciones

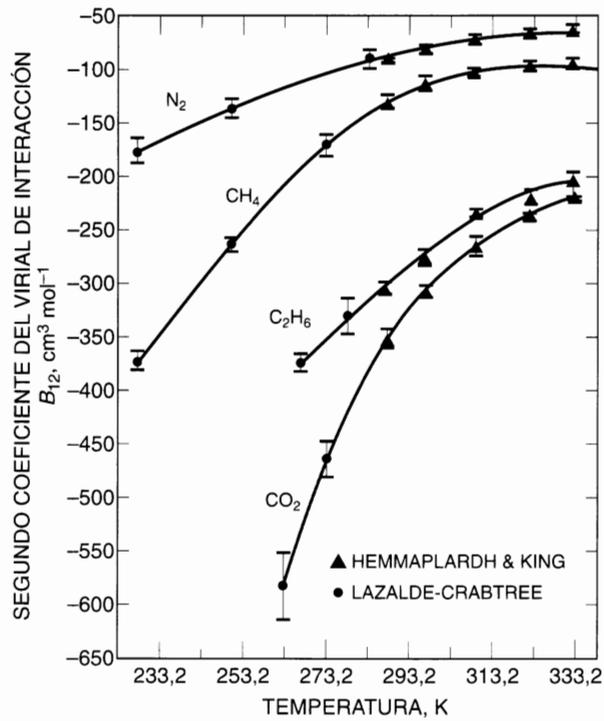


Figura 5.43 Segundos coeficientes del virial de interacción para mezclas binarias formadas por metanol.

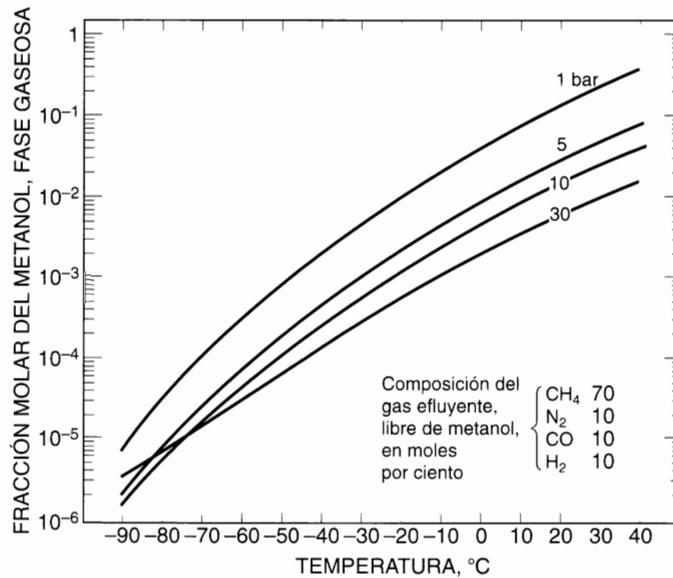


Figura 5.44 Pérdidas del disolvente en el proceso por absorción. Solubilidad del metanol en gas natural efuyente.

utilizadas son para sistemas multicomponentes, no para una mezcla binaria. En una planta de gas natural, a escala industrial, el costo de las pérdidas de disolvente puede ser grande, posiblemente de algunos millones de dólares por año.

5.13 Resumen

Los esfuerzos para describir cuantitativamente las propiedades volumétricas de los gases reales y sus mezclas se han desarrollado a lo largo de más de 200 años, y la literatura científica abunda en artículos sobre este tema. En este capítulo se dan algunas de las ideas principales, con especial referencia a las contribuciones que parecen ser más útiles en aplicaciones técnicas. Al final de este largo capítulo es conveniente hacer una recapitulación y un breve repaso del estado actual de los esfuerzos encaminados al cálculo de las fugacidades en la fase gaseosa.

La *fugacidad* de un componente en una mezcla gaseosa, a cualquier temperatura y densidad, se puede calcular exactamente si se dispone de datos volumétricos de la mezcla a la temperatura del sistema y en un rango de densidades desde cero hasta la densidad de interés. Pero estos datos rara vez están disponibles, por lo que es necesario usar aproximaciones, para los casos prácticos. Una aproximación, especialmente simple, la proporciona la *regla de Lewis de la fugacidad*; esta regla no es siempre fiable, pero da buenos resultados para el componente presente en exceso (Sección 5.1).

Hay muchas *ecuaciones de estado* empíricas y siguen apareciendo otras nuevas. Estas ecuaciones contienen constantes, determinadas empíricamente, cuyos valores son conocidos para muchos gases. Para predecir las propiedades volumétricas de una mezcla, es necesario establecer *reglas de mezcla* que expresen la dependencia de estas constantes con la composición. Para las ecuaciones de estado empíricas, no suele ser posible establecer con rigor las reglas de mezcla, a menos que se disponga de datos para la mezcla de interés. Los coeficientes de fugacidad suelen ser sensibles a los parámetros binarios introducidos en las reglas de mezcla.

Una ecuación de estado con base teórica es la *ecuación de estado del virial* cuyas constantes (coeficientes del virial) están relacionadas con los potenciales intermoleculares (Secciones 5.2, 5.3 y 5.4). La ecuación de estado del virial es fácilmente extensible a *mezclas*; para cada componente puro, los coeficientes del virial dependen sólo de la temperatura y del potencial intermolecular de ese componente, y para una mezcla, dependen también de los potenciales entre las moléculas de distinta naturaleza que constituyen la mezcla. La ventaja fundamental de la ecuación del virial es que relaciona directamente las fugacidades en las mezclas con las fuerzas intermoleculares. La desventaja práctica de la ecuación del virial procede de nuestro conocimiento insuficiente de las fuerzas intermoleculares. Por ello, sólo podemos, por ahora, aplicar la ecuación del virial a ciertos casos: mezclas a densidades moderadas, y generalmente podemos predecir los coeficientes del virial sólo para mezclas cuyos componentes sean apolares o débilmente polares.

Se han propuesto muchos modelos para las *funciones del potencial intermolecular*, y con ellos se pueden calcular los coeficientes del virial, suponiendo que podemos calcular los parámetros intermoleculares del potencial (Secciones 5.5 y 5.6). Para muchos usos prácticos, sin embargo, es más sencillo calcular los coeficientes del virial a partir de correlaciones basadas en el teorema de los estados correspondientes (Sección 5.7).

Para sistemas muy polares o con enlaces de hidrógeno, los coeficientes del virial pueden ser interpretados «químicamente» relacionándolos con la entalpía y la entropía de formación de complejos estables químicamente (Secciones 5.8, 5.9 y 5.10). La descripción «química» de la no idealidad de la fase gaseosa es particularmente útil en el caso de mezclas que contienen componentes con enlaces de hidrógeno muy fuertes, como el ácido acético.

A pesar del limitado interés práctico de la ecuación del virial, en este capítulo se ha dedicado mucha atención a las funciones de potencial porque es casi seguro que, en el futuro, los avances fundamentales en la descripción de las propiedades volumétricas se basen en desarrollos de mecánica estadística. Las teorías modernas de fluidos y la simulación molecular requieren buenas funciones del potencial.

A densidades altas, hay que calcular el coeficiente de fugacidad a partir de ecuaciones de estado, en su mayor parte empíricas, o a partir de *correlaciones generalizadas* como las basadas en el teorema de los estados correspondientes (Sección 5.11). La investigación en la mecánica estadística de los gases densos está progresando muy rápidamente, y se pueden esperar resultados prácticos en un futuro próximo; pero, por el momento, los métodos empíricos son los más útiles en la mayor parte de las aplicaciones.

Cuando aplicamos una ecuación de estado o una correlación de los estados correspondientes a una mezcla gaseosa, la flexibilidad en las *reglas de mezcla* es esencial para obtener buenos resultados. Una regla de mezcla que es buena para un determinado sistema, puede no serlo para otro; las reglas de mezcla y de combinación deben contener uno o dos parámetros ajustables que, si es posible, han de ser determinados a partir de unos pocos datos experimentales de la mezcla que se considere. Si no hay datos de esa mezcla, los parámetros deben estimarse mediante un cuidadoso análisis de sistemas que sean análogos químicamente, y de los que sí haya datos disponibles. Se pueden hacer buenas estimaciones de coeficientes de fugacidad para los constituyentes de mezclas de gases densos que contengan componentes no polares (o poco polares). Sin embargo, para mezclas de gases polares, o para mezclas cerca de las condiciones críticas, es probable que los coeficientes de fugacidad calculados no sean muy precisos. Los coeficientes de fugacidad calculados a partir de una ecuación de estado, normalmente dependen más de los coeficientes binarios en las reglas de mezcla o combinación, que de cualquier otro detalle de la ecuación de estado, especialmente para los componentes de la mezcla de concentración baja.

El efecto de la no idealidad de la fase gaseosa, en el equilibrio de fases, es particularmente importante en aquellos casos en que el componente condensado es poco soluble en el gas comprimido. Esta solubilidad depende mucho de la densidad y de las fuerzas intermoleculares entre el soluto y el disolvente gaseoso. En muchos casos, las solubilidades calculadas a alta presión, con la hipótesis de gas ideal, están afectadas por errores de varios órdenes de magnitud (Sección 5.12).

Finalizaremos este capítulo repitiendo brevemente la idea en que insistimos en su comienzo: el cálculo de las fugacidades en mezclas gaseosas no es un problema termodinámico. Las relaciones que expresan la fugacidad en función de las propiedades macroscópicas fundamentales son exactas y bien conocidas; y se pueden resolver fácilmente con ordenadores. La dificultad está en la incapacidad de caracterizar y predecir con suficiente precisión las propiedades configuracionales (principalmente volumétricas) de los fluidos puros y, aún más, de las mezclas de fluidos; esta incapacidad es, a su vez, una consecuencia del insuficiente conocimiento de las fuerzas intermoleculares. Para mejorar este conocimiento se requieren, por un lado, nuevos resultados de la física teórica molecular y, por otro, datos experimentales más precisos de las propiedades de equilibrio de mezclas densas, especialmente, las que contienen uno o más componentes polares.

Referencias

- Axilrod, B. M. y E. Teller, 1943, *J. Chem. Phys.*, 11: 299.
Barker, J. A. y A. Pompe, 1968, *Aust. J. Chem.*, 21: 1683.
Barker, J. A. y D. Henderson, 1976, *Rev. Mod. Phys.*, 48: 587.
Beshler, E. M. y J. Lielmezs, 1992, *Thermochim. Acta*, 200: 1.
Bondi, A., 1968, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses*. New York: John Wiley & Sons.
Brugge, H. B., L. Yurttas, J. C. Holste y K. R. Hall, 1989, *Fluid Phase Equilibria*, 51: 187.
Cheh, H. Y., J. P. O'Connell y J. M. Prausnitz, 1966, *Can. J. Chem.*, 44: 429.
Christian, S. D., 1957, *J. Phys. Chem.*, 61: 1441.
Chueh, P. L. y J. M. Prausnitz, 1967, *AIChE J.*, 13: 896.
Connolly, J. F. y G. A. Kandalic, 1960, *Phys. Fluids*, 3: 463.
Conti, J. J., D. F. Othmer y R. Gilmont, 1960, *J. Chem. Eng. Data*, 5: 301.
Crain, R. W. y R. E. Sonntag, 1965, *Adv. Cryog. Eng.*, 11: 379.
Cullen, E. J. y K. A. Kobe, 1955, *AIChE J.*, 1: 452.
De Santis, R. y B. Grande, 1979, *AIChE J.*, 25: 937.
Douslin, D. R., 1962, en *Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties* (J. F. Masi y D. H. Tsai, eds.), New York: ASME/Academic Press.
Dymond, J. H. y B. J. Alder, 1969, *J. Chem. Phys.*, 51: 309.

- Eubank, P. T. y K. R. Hall, 1990, *AIChE J.*, 36: 1661.
- Ewald, A. H., W. B. Jepson y J. S. Rowlinson, 1953, *Discuss. Faraday Soc.*, 15: 238.
- Graben, H. W. y R. D. Present, 1962, *Phys. Rev. Lett.*, 9: 247.
- Guggenheim, E. A. y M. L. McGlashan, 1960, *Proc. R. Soc. (Lond.)*, A255: 456.
- Gunn, R. D., P. L. Chueh y J. M. Prausnitz, 1966, *AIChE J.*, 12: 937.
- Hayden, J. G. y J. P. O'Connell, 1975, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 14: 204.
- Hill, T. L., 1986, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. Reading: Addison-Wesley.
- Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss y R. B. Bird, 1954, *Molecular Theory of Gases and Liquids*. New York: John Wiley & Sons.
- Joffrion, L. y P. T. Eubank, 1988, *Fluid Phase Equilibria*, 43: 263.
- Kay, W. B., 1936, *Ind. Eng. Chem.*, 28: 1014.
- Kihara, T., 1953, *Rev. Mod. Phys.*, 25: 831.
- Kihara, T., 1958, *Adv. Chem. Phys.*, 1: 276.
- Kihara, T., 1963, *Adv. Chem. Phys.*, 5: 147.
- Kurnik, R. T. y R. C. Reid, 1981, *AIChE J.*, 27: 861.
- Lambert, J. D., 1953, *Discuss. Faraday Soc.*, 15: 226.
- Lazalde-Crabtree, H., G. J. F. Breedveld y J. M. Prausnitz, 1980, *AIChE J.*, 26: 462.
- Leland, T. W. y P. S. Chapplear, 1968, *Ind. Eng. Chem.*, 60: 15.
- Mak, P. C. N. y J. Lielmezs, 1989, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28: 127.
- Marek, J., 1954, *Collect. Czech. Chem. Comm.*, 19: 1074.
- Marek, J., 1955, *Collect. Czech. Chem. Comm.*, 20: 1490.
- Mason, E. A. y T. H. Spurling, 1969, *The Virial Equation of State*, en *The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics*, Elmsford: Pergamon Press.
- Mayer, J. E. y M. G. Mayer, 1977, *Statistical Mechanics*, 2.^a ed., New York: Wiley Interscience.
- McDougall, F. H., 1936, *J. Am. Chem. Soc.*, 58: 2585.
- McDougall, F. H., 1941, *J. Am. Chem. Soc.*, 63: 3420.
- McGlashan, M. L. y D. J. B. Potter, 1962, *Proc. R. Soc. (Lond.)*, A267: 478.
- McGlashan, M. L. y C. J. Wormald, 1964, *Trans. Faraday Soc.*, 60: 646.
- McGregor, D. R., J. C. Holste, P. T. Eubank y K. R. Hall, 1987, *Fluid Phase Equilibria*, 35: 153.
- McKinley, C., J. Brewer y E. S. J. Wang, 1961, *Adv. Cryog. Eng.*, 7: 114.
- Meissner, H. P. y R. Seferian, 1951, *Chem. Eng. Prog.*, 47: 579.
- Michels, A., J. M. Levelt y W. DeGraff, 1958, *Physica*, 24: 659.
- Michels, A., W. DeGraaff y C. A. Ten Seldam, 1960, *Physica*, 26: 393.
- Millen, D. J. y G. M. Mines, 1974, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 70: 693.
- Munn, R. J., 1964, *J. Chem. Phys.*, 40: 1439.
- Munn, R. J. y F. J. Smith, 1965, *J. Chem. Phys.*, 43: 3998.
- Munn, R. J. y F. J. Smith, 1965a, *Discuss. Faraday Soc.*, 40.
- Myers, A. L. y J. M. Prausnitz, 1962, *Physica*, 28: 303.
- Nothnagel, K. H., D. S. Abrams y J. M. Prausnitz, 1972, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 12: 25.
- O'Connell, J. P. y J. M. Prausnitz, 1968, *J. Phys. Chem.*, 72: 632.
- Olf, G., A. Schnitzler y J. Gaube, 1989, *Fluid Phase Equilibria*, 49: 49.
- Olf, G., J. Spiske y J. Gaube, 1989a, *Fluid Phase Equilibria*, 51: 209.
- Orbey, H. y J. H. Vera, 1983, *AIChE J.*, 29: 107.
- Orentlicher, M. y J. M. Prausnitz, 1967, *Can. J. Chem.*, 45: 373.
- Patel, M. R., J. C. Holste, K. R. Hall y P. T. Eubank, 1987, *Fluid Phase Equilibria*, 36: 279.
- Pauling, L., 1945, *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell University Press.

- Pope, G. A., P. S. Chappellear y R. Kobayashi, 1973, *J. Chem. Phys.*, 59: 423.
- Prausnitz, J. M. y P. R. Benson, 1959, *AIChE J.*, 5: 161.
- Prausnitz, J. M. y W. B. Carter, 1960, *AIChE J.*, 6: 611²⁵. Véase también Renner, T. A. y M. Blander, 1977, *J. Phys. Chem.*, 81: 857.
- Prausnitz, J. M. y R. N. Keeler, 1961, *AIChE J.*, 7: 399.
- Prausnitz, J. M. y A. L. Myers, 1963, *AIChE J.*, 9: 5.
- Reid, R. C. y T. W. Leland, 1965, *AIChE J.*, 11: 229.
- Riedel, L., 1956, *Chem.-Ing.-Tech.*, 28: 557 (y trabajos anteriores).
- Rossi, J. C. y F. Danon, 1966, *J. Phys. Chem.*, 70: 942.
- Rowlinson, J. S., 1949, *Trans. Faraday Soc.*, 45: 974.
- Rowlinson, J. S., 1951, *J. Chem. Phys.*, 19: 827.
- Rowlinson, J. S., 1955, *Trans. Faraday Soc.*, 51: 1317.
- Rowlinson, J. S., 1965, *Discuss. Faraday Soc.*, 40: 19.
- Schreiber, D. R. y K. S. Pitzer, 1989, *Fluid Phase Equilibria*, 46: 113.
- Sebastiani, E. y L. Lacquanti, 1967, *Chem. Eng. Sci.*, 22: 1155.
- Sherwood, A. E. y J. M. Prausnitz, 1964, *J. Chem. Phys.*, 41: 429.
- Sherwood, A. E. y J. M. Prausnitz, 1964a, *J. Chem. Phys.*, 41: 413.
- Sherwood, A. E., A. G. DeRocco y E. A. Mason, 1966, *J. Chem. Phys.*, 44: 2984.
- Stein, F. P. y E. J. Miller, 1980, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 19: 123.
- Stogryn, D. E., 1968, *J. Chem. Phys.*, 48: 4474.
- Stogryn, D. E., 1969, *J. Chem. Phys.*, 50: 4667.
- Stogryn, D. E., 1970, *J. Chem. Phys.*, 52: 3671.
- Tarakad, R. R. y R. P. Danner, 1977, *AIChE J.*, 23: 685.
- Tsekanskaya, Y. V., M. B. Iomtev y E. V. Mushkina, 1964, *Zh. Fiz. Chim.*, 38: 2166.
- Tsonopoulos, C. y J. M. Prausnitz, 1970, *Chem. Eng. J.*, 1: 273.
- Tsonopoulos, C., 1974, *AIChE J.*, 20: 263.
- Tsonopoulos, C., 1975, *AIChE J.*, 21: 827.
- Tsonopoulos, C., 1978, *AIChE J.*, 24: 1112.
- Tsonopoulos, C. y J. L. Heidman, 1990, *Fluid Phase Equilibria*, 57: 261.
- Van Welie, G. S. A. y G. A. M. Diepen, 1961, *J. Rec. Trav. Chim.*, 80: 673.
- Webster, T. J., 1952, *Proc. R. Soc. (Lond.)*, A214: 61.
- Wisniak, J. y A. Tamir, 1976, *J. Chem. Eng. Data*, 21: 88.

Problemas

1. Considérese el siguiente experimento: tenemos un recipiente de volumen constante V que se mantiene a una temperatura T y contiene n_1 moles del gas 1. A continuación añadimos isotérmicamente a este recipiente n_2 moles del gas 2 y observamos que el aumento de presión es ΔP . Suponiendo que en estas condiciones las propiedades volumétricas de los gases y sus mezclas se describen adecuadamente con la ecuación del virial, despreciando el tercer coeficiente y los superiores, y suponiendo que se conocen los segundos coeficientes del virial de los gases puros, dedúzcase la expresión que permita calcular el coeficiente B_{12} .

²⁵ Las constantes de equilibrio de esta cita tienen un factor de error por exceso de 1.317. Sin embargo, las entalpías de formación de complejos no están afectadas por dicho error.

2. Un mol de mezcla gaseosa contiene 1 por ciento, en moles, de CO_2 y 99 por ciento, en moles, de H_2 , a -100°C . La mezcla se comprime isotérmicamente hasta 60 bar. ¿Precipita algo de CO_2 ? En caso afirmativo, ¿cuánto? [A -100°C , la presión (de vapor) de saturación del CO_2 sólido es 0,1392 bar y el volumen molar del CO_2 sólido es $27,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.]
3. Una mezcla gaseosa que contiene 30 por ciento, en moles, de CO_2 y 70 por ciento, en moles, de CH_4 , se pasa a través de una válvula de expansión de Joule-Thomson. La mezcla gaseosa entra en la válvula a 70 bar y 40°C y sale a 1 bar. ¿Condensa algo de CO_2 ? Supóngase que las capacidades caloríficas son independientes de la temperatura. Datos (1 = CH_4 ; 2 = CO_2):

$$B_{11} = 42,5 - 16,75 \times 10^3 T^{-1} - 25,05 \times 10^5 T^{-2}$$

$$B_{22} = 40,4 - 25,39 \times 10^3 T^{-1} - 68,7 \times 10^5 T^{-2}$$

$$B_{12} = 41,4 - 19,50 \times 10^3 T^{-1} - 37,3 \times 10^5 T^{-2}$$

donde B está en $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ y T está en K. Los valores de c_p^0 para un gas ideal son $c_{p,1}^0 = 35,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y $c_{p,2}^0 = 37,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. La ecuación para la presión de vapor del CO_2 puro es

$$\ln P^s (\text{bar}) = 10,807 - \frac{1980,24}{T} \quad (243 \text{ K} < T < 303 \text{ K})$$

4. Basándose en el potencial de Stockmayer, dedúzcase el teorema de los estados correspondientes para sustancias polares. ¿Cuántos y cuáles son los parámetros reductores?
5. Utilizando las correlaciones generalizadas de Pitzer (o de Lee y Kesler), calcúlese:
- La energía de vaporización del acetileno a 0°C .
 - El segundo coeficiente del virial de una mezcla que contiene 80 por ciento, en moles, de butano y 20 por ciento, en moles, de nitrógeno, a 461 K. (El valor experimental es $-172 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.)
 - La entalpía de mezcla (a 200 K y 100 bar) de un mol de metano, un mol de nitrógeno y un mol de hidrógeno.
6. Un flujo de gas a 25°C consta de 40 por ciento, en moles, de nitrógeno, 50 por ciento, en moles, de hidrógeno y 10 por ciento, en moles, de propano. El propano ha de ser extraído del gas por absorción, a alta presión, sobre aceite mineral de baja volatilidad. En la parte inferior de la columna (por donde entra el gas), ¿de qué fuerza depende de la velocidad de absorción? La presión total es 40 bar. Esta fuerza para un componente i viene dada por

$$\text{fuerza} = p_i - p_i^*$$

donde p_i es la presión parcial de i en el seno del gas y p_i^* es la presión parcial de i en la fase gaseosa en equilibrio con la fase líquido. En esta columna la relación líquido, gas (L/G) es cinco moles de líquido por cada mol de gas. La columna debe absorber el 95 por ciento del propano. La solubilidad de los gases inertes en el aceite mineral es despreciable. Los datos son los siguientes: el factor de compresibilidad de la mezcla gaseosa es 0,95. La solubilidad del propano en el aceite mineral viene dada por $f_{i,c}^s = Hx_{i,c}$, donde $H = 53,3 \text{ bar}$ a 25°C .

7. Una mezcla gaseosa contiene 2 por ciento, en moles, de etano (1) y 98 por ciento, en moles, de nitrógeno (2). El etano ha de ser recuperado por absorción sobre aceite pesado a 40°C y 50 bar. Cuando esta mezcla gaseosa está en equilibrio con el aceite, ¿cuál es la volatilidad relativa, $\alpha_{2,1}$, del nitrógeno en etano?

$$\alpha_{2,1} = \frac{y_2 x_1}{x_2 y_1}$$

Datos a 40°C :

Constante de Henry para el nitrógeno en el aceite: 1000 bar.

Constante de Henry para el etano en el aceite: 100 bar.

Segundos coeficientes del virial ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$): $B_{11} = -172$; $B_{22} = 1,5$; $B_{12} = -44$.

Volúmenes molares parciales en el aceite ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$): nitrógeno, 25; etano, 60.

8. La solubilidad del metano (1) en metanol (2), a 0°C y presiones hasta 20 bar, sigue la ley de Henry; la constante de Henry es 1.022 bar. La presión de vapor del metanol a 0°C es 0.0401 bar. Los segundos coeficientes del virial ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) a 0°C son $B_{11} = -53.9$; $B_{12} = -166$, y $B_{22} = -4068$. A 0°C y 20 bar, ¿cuál es la solubilidad (expresada como fracción molar) del metanol en metano? ¿Por qué interesa esta solubilidad en ingeniería química?
9. El vapor de ácido acético tiene tendencia a dimerizarse. Demuéstrese que en una mezcla en equilibrio de monómero y dímero, la fugacidad del dímero es proporcional al cuadrado de la fugacidad del monómero.
10. Compárense los sistemas:

cloruro de hidrógeno/diisopropil éter
cloruro de hidrógeno/etil butil éter

Los segundos coeficientes del virial de interacción, B_{12} , son conocidos para ambos sistemas, a 70°C. Comparar ambos coeficientes. ¿Serán positivos o negativos? ¿Cuál es más positivo? ¿Por qué?

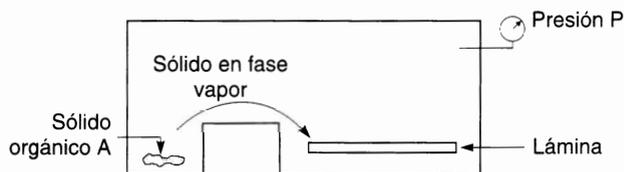
11. La presión (de vapor) de saturación del ácido acético, a 143,5°C, es 2,026 bar. La constante de dimerización del ácido acético a esta temperatura es 1.028 bar^{-1} . El volumen molar del ácido acético líquido a 143,5°C es $57,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Calcular la fugacidad del ácido acético a 143,5°C y 50 bar (véase Apéndice B).
12. La ecuación del virial expresa el factor de compresibilidad como un desarrollo en serie de la densidad

$$z = 1 + B\rho + C\rho^2 + \dots \quad (1)$$

Puesto que puede ser más conveniente usar la presión como variable independiente, otra forma de la ecuación del virial es

$$z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad (2)$$

- (a) Relaciónense los coeficientes del virial B' y C' con las constantes a y b que aparecen en la ecuación de Redlich-Kwong.
- (b) Considérese una mezcla gaseosa binaria de etileno y nitrógeno con una fracción molar $y_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.2$. Empezando con la Ecuación (2), calcúlese la fugacidad del etileno a 50°C y 50 bar. Despreciar los coeficientes del virial después del segundo. Para el segundo coeficiente del virial, utilícese la relación encontrada en (a) para la ecuación de Redlich-Kwong con las reglas de mezcla habituales. (A partir de datos experimentales volumétricos, la fugacidad del etileno, en las condiciones especificadas, es 8.87 bar).
13. Un mol de una mezcla binaria de etileno y argón a 40°C se encuentra en un recipiente de volumen constante. Calcúlese la composición de la mezcla que presente el máximo de presión. Supóngase que los coeficientes del virial superiores al segundo pueden despreciarse.
14. Se mezclan, adiabática e isobáricamente, 100 mol de H_2 , inicialmente a 302,6 K y 20,7 bar con 2.000 mol de etileno, inicialmente a 259,5 K y 20,7 bar. ¿Cuál es la temperatura final de la mezcla?
15. Una lámina metálica se recubre con una fina capa de un sólido orgánico, A. Para ello se propone vaporizar el sólido y permitir que el vapor condense sobre la lámina en una cámara aislada, como se indica a continuación:



La velocidad de condensación depende de la presión parcial de A. Puesto que A es térmicamente inestable, no se puede calentar más de 350 K. A esta temperatura su presión de vapor es 1 Torr. Para aumentar la velocidad

de condensación se propone llenar la cámara con dióxido de carbono a alta presión. ¿Cuál debe ser la presión total de la cámara para que la presión parcial de A sea de 10 Torr? Supóngase que la cámara está termostatzada a 350 K y que las propiedades volumétricas de las mezclas CO₂-A vienen dadas por

$$v = \frac{RT}{P} + B$$

donde B es el segundo coeficiente del virial y v es el volumen molar de la mezcla. A 350 K, para el componente A puro, $B = -500$; para el CO₂ puro, $B = -85$; y el coeficiente de interacción $B_{A,CO_2} = -430$, todos ellos en unidades de cm³ mol⁻¹. El volumen molar del sólido A a 350 K es 200 cm³ mol⁻¹.

16. La presión de vapor del naftaleno sólido, a 35 °C, es 2.80×10^{-4} y su densidad es 1.145 g cm⁻³. Calcúlese la solubilidad del naftaleno en etileno comprimido a 35 °C y presión total 30 bar:
- Utilizando la ley del gas ideal.
 - Utilizando la ecuación de estado del virial truncada después del segundo término. Para el segundo coeficiente del virial, B , utilícese la expresión de Van der Waals.

$$B = b - \frac{a}{RT}$$

Las constantes de Van der Waals a y b están relacionadas con las constantes críticas. Para la mezcla gaseosa, supóngase que a y b son funciones lineal y cuadrática, respectivamente, de la fracción molar.

17. Se enfría isobáricamente un aire húmedo a 30 bar hasta -10 °C. ¿Cuál es el máximo de humedad permisible (fracción molar de agua en el gas) para poder asegurar que la humedad no condensa? Supóngase que las propiedades volumétricas del aire húmedo a 30 bar vienen dadas por la ecuación de estado del virial truncada después del segundo término. Para este cálculo, supóngase que el aire seco contiene 80 por ciento, en moles, de nitrógeno y 20 por ciento, en moles, de oxígeno.

Los segundos coeficientes del virial a -10 °C son (cm³ mol⁻¹): $B_{33} = -1500$; $B_{12} = -15$; $B_{11} = -25$; $B_{13} = -63$, donde el 1 se refiere al nitrógeno, el 2 al oxígeno y el 3 al agua. A -10 °C, la presión de vapor del hielo es 1.95 Torr y la densidad del hielo es 0.92 g cm⁻³.

18. A 300 K y presiones moderadas, el coeficiente de Joule-Thomson del hidrógeno es negativo (es decir, en una expansión isoentálpica, el hidrógeno se calienta). ¿Cuánto etano hay que añadir (por mol de hidrógeno) para conseguir un coeficiente de Joule-Thomson igual a cero, a 300 K y presiones moderadas? Utilícese la ecuación de estado del virial truncada con la correlación de McGlashan y Potter. Empléense los siguientes parámetros reductores (el 1 se refiere al hidrógeno y el 2 al etano):

Par de especies	v_c (cm ³ mol ⁻¹)	T_c (K)
11	51.5 [*]	43.6 [*]
22	148.0	305.4
12	91.4	111.9

^{*} Parámetros críticos efectivos (no verdaderos).

19. Un yacimiento subterráneo de gas natural se encuentra a 60 °C y 20 bar. El gas (metano, fundamentalmente) está en contacto con agua líquida. Se bombea el gas desde el pozo al gasoducto a 40 bar y 25 °C. Suponiendo que no hay aumento de la solubilidad del agua en la corriente gaseosa procedente del yacimiento, estímesse la cantidad de agua líquida [en moles de agua líquida (2) arrastrada por mol de metano (1) producido] que hay que eliminar del gas en el gasoducto. Datos:

	Presión de vapor del agua (mmHg)	B_{11} ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)	B_{22} ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)	B_{12} ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)
25 °C	24	-43	-1162	-62
60 °C	149	-31	-790	-48

20. Una mezcla equimolar de CO_2 y CH_4 a 50 bar y 298 K debe ser separada en CO_2 puro a 50 bar y 298 K y CH_4 puro a 50 bar y 298 K, en un proceso continuo que incluye intercambio de calor con el medio a 298 K. Calcúlese la mínima cantidad posible de trabajo requerido, por mol de mezcla, para la separación. Supóngase que tanto los gases puros como la mezcla siguen la ecuación del virial, explícita en el volumen, y truncada después del segundo coeficiente del virial. Los datos del segundo coeficiente del virial son ($1 = \text{CH}_4$; $2 = \text{CO}_2$; B en $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ y T en kelvin):

$$B_{11} = 42.5 - 16.75 \times 10^3 T^{-1} - 25.05 \times 10^5 T^{-2}$$

$$B_{12} = 40.4 - 25.39 \times 10^3 T^{-1} - 68.7 \times 10^5 T^{-2}$$

$$B_{22} = 41.4 - 19.50 \times 10^3 T^{-1} - 37.3 \times 10^5 T^{-2}$$

21. Calcúlese la fugacidad del cloruro de metilo a 150 °C y 30 atm, utilizando el potencial de pozo cuadrado. Los parámetros del potencial son: $\varepsilon/k = 469 \text{ K}$; $\sigma = 0.429 \text{ nm}$; R (anchura de pozo) = 0.337σ .

Calcúlese también la entalpía y la entropía de dimerización del cloruro de metilo diluido en la fase gaseosa. Utilícese el estado estándar de gas ideal, 1 mol L^{-1} , para la entropía de dimerización.

22. Considérese un gas cuyo potencial intermolecular $\Gamma(r)$ viene dado por

$$\Gamma = \begin{cases} \infty & \text{para } r \leq \sigma \\ -\frac{A}{r^n} & \text{para } r > \sigma \end{cases}$$

donde A y n son constantes.

- (a) Obtener una expresión para el segundo coeficiente del virial del gas, a alta temperatura.
 (b) Determinar los posibles valores de n en esta expresión y la relación de dB/dT con la parte atractiva del potencial.
23. Suponiendo que el argón a 273.15 K se puede representar por un potencial de pozo cuadrado, con $\varepsilon/k = 141.06 \text{ K}$, $\sigma = 0.2989 \text{ nm}$ y $R = 1.55$, estílese el segundo coeficiente del virial del argón, a 273.15 K, y compáreselo con el valor experimental $B = -22.08 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
24. El potencial de Sutherland describe la interacción introducida por Van der Waals en su ecuación. Con los datos que se dan a continuación, obténgase $B(T)$ para el metano y para el n -pentano, según el potencial de Sutherland. Compárense los resultados obtenidos con los valores experimentales del segundo coeficiente del virial a 373 K.
 Para el metano: $\varepsilon/k = 434.8 \text{ K}$; $\sigma = 0.3294 \text{ nm}$; $B(373 \text{ K}) = -20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
 Para el n -pentano: $\varepsilon/k = 1096.8 \text{ K}$; $\sigma = 0.4755 \text{ nm}$; $B(373 \text{ K}) = -621 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

25. Una cámara cerrada, a 40 °C, consta de dos compartimentos iguales, separados por una membrana, que es permeable sólo al helio. Cada compartimento tiene un volumen de 300 cm^3 . La presión en el compartimento de la izquierda es 37,5 bar y en el de la derecha es 84,5 bar.

La parte izquierda se llena con 0,99 moles de etano y 0,01 moles de helio; y la derecha, con 0,99 moles de nitrógeno y 0,01 moles de helio. ¿Cuáles son las fracciones molares de helio en cada compartimento cuando se alcanza el equilibrio?

de condensación se propone llenar la cámara con dióxido de carbono a alta presión. ¿Cuál debe ser la presión total de la cámara para que la presión parcial de A sea de 10 Torr? Supóngase que la cámara está termostatizada a 350 K y que las propiedades volumétricas de las mezclas CO₂-A vienen dadas por

$$v = \frac{RT}{P} + B$$

donde B es el segundo coeficiente del virial y v es el volumen molar de la mezcla. A 350 K, para el componente A puro, $B = -500$; para el CO₂ puro, $B = -85$; y el coeficiente de interacción $B_{A-CO_2} = -430$, todos ellos en unidades de cm³ mol⁻¹. El volumen molar del sólido A a 350 K es 200 cm³ mol⁻¹.

16. La presión de vapor del naftaleno sólido, a 35 °C, es 2.80×10^{-4} y su densidad es 1.145 g cm⁻³. Calcúlese la solubilidad del naftaleno en etileno comprimido a 35 °C y presión total 30 bar:
- Utilizando la ley del gas ideal.
 - Utilizando la ecuación de estado del virial truncada después del segundo término. Para el segundo coeficiente del virial, B , utilícese la expresión de Van der Waals,

$$B = b - \frac{a}{RT}$$

Las constantes de Van der Waals a y b están relacionadas con las constantes críticas. Para la mezcla gaseosa, supóngase que a y b son funciones lineal y cuadrática, respectivamente, de la fracción molar.

17. Se enfría isobáricamente un aire húmedo a 30 bar hasta -10 °C. ¿Cuál es el máximo de humedad permisible (fracción molar de agua en el gas) para poder asegurar que la humedad no condensa? Supóngase que las propiedades volumétricas del aire húmedo a 30 bar vienen dadas por la ecuación de estado del virial truncada después del segundo término. Para este cálculo, supóngase que el aire seco contiene 80 por ciento, en moles, de nitrógeno y 20 por ciento, en moles, de oxígeno.

Los segundos coeficientes del virial a -10 °C son (cm³ mol⁻¹): $B_{N_2} = -1500$; $B_{O_2} = -15$; $B_{H_2O} = -25$; $B_{13} = -63$, donde el 1 se refiere al nitrógeno, el 2 al oxígeno y el 3 al agua. A -10 °C, la presión de vapor del hielo es 1,95 Torr y la densidad del hielo es 0,92 g cm⁻³.

18. A 300 K y presiones moderadas, el coeficiente de Joule-Thomson del hidrógeno es negativo (es decir, en una expansión isoentálpica, el hidrógeno se calienta). ¿Cuánto etano hay que añadir (por mol de hidrógeno) para conseguir un coeficiente de Joule-Thomson igual a cero, a 300 K y presiones moderadas? Utilícese la ecuación de estado del virial truncada con la correlación de McGlashan y Potter. Empléense los siguientes parámetros reductores (el 1 se refiere al hidrógeno y el 2 al etano):

Par de especies	v_c (cm ³ mol ⁻¹)	T_c (K)
11	51,5 [§]	43,6 [§]
22	148,0	305,4
12	91,4	111,9

[§] Parámetros críticos efectivos (no verdaderos).

19. Un yacimiento subterráneo de gas natural se encuentra a 60 °C y 20 bar. El gas (metano, fundamentalmente) está en contacto con agua líquida. Se bombea el gas desde el pozo al gasoducto a 40 bar y 25 °C. Suponiendo que no hay aumento de la solubilidad del agua en la corriente gaseosa procedente del yacimiento, estímesese la cantidad de agua líquida [en moles de agua líquida (2) arrastrada por mol de metano (1) producido] que hay que eliminar del gas en el gasoducto. Datos:

	Presión de vapor del agua (mmHg)	B_{11} (cm ³ mol ⁻¹)	B_{22} (cm ³ mol ⁻¹)	B_{12} (cm ³ mol ⁻¹)
25 °C	24	-43	-1162	-62
60 °C	149	-31	-790	-48

20. Una mezcla equimolar de CO₂ y CH₄ a 50 bar y 298 K debe ser separada en CO₂ puro a 50 bar y 298 K y CH₄ puro a 50 bar y 298 K, en un proceso continuo que incluye intercambio de calor con el medio a 298 K. Calcúlese la mínima cantidad posible de trabajo requerido, por mol de mezcla, para la separación. Supóngase que tanto los gases puros como la mezcla siguen la ecuación del virial, explícita en el volumen, y truncada después del segundo coeficiente del virial. Los datos del segundo coeficiente del virial son (1 = CH₄; 2 = CO₂; B en cm³ mol⁻¹ y T en kelvin):

$$B_{11} = 42,5 - 16,75 \times 10^3 T^{-1} - 25,05 \times 10^5 T^{-2}$$

$$B_{12} = 40,4 - 25,39 \times 10^3 T^{-1} - 68,7 \times 10^5 T^{-2}$$

$$B_{22} = 41,4 - 19,50 \times 10^3 T^{-1} - 37,3 \times 10^5 T^{-2}$$

21. Calcúlese la fugacidad del cloruro de metilo a 150 °C y 30 atm, utilizando el potencial de pozo cuadrado. Los parámetros del potencial son: $\epsilon/k = 469$ K; $\sigma = 0,429$ nm; R (anchura de pozo) = $0,337\sigma$.

Calcúlese también la entalpía y la entropía de dimerización del cloruro de metilo diluido en la fase gaseosa. Utilícese el estado estándar de gas ideal, 1 mol L⁻¹, para la entropía de dimerización.

22. Considérese un gas cuyo potencial intermolecular $\Gamma(r)$ viene dado por

$$\Gamma = \begin{cases} \infty & \text{para } r \leq \sigma \\ -\frac{A}{r^n} & \text{para } r > \sigma \end{cases}$$

donde A y n son constantes.

- (a) Obtener una expresión para el segundo coeficiente del virial del gas, a alta temperatura.
 (b) Determinar los posibles valores de n en esta expresión y la relación de dB/dT con la parte atractiva del potencial.
23. Suponiendo que el argón a 273,15 K se puede representar por un potencial de pozo cuadrado, con $\epsilon/k = 141,06$ K, $\sigma = 0,2989$ nm y $R = 1,55$, estímese el segundo coeficiente del virial del argón, a 273,15 K, y compáreselo con el valor experimental $B = -22,08$ cm³ mol⁻¹.
24. El potencial de Sutherland describe la interacción introducida por Van der Waals en su ecuación. Con los datos que se dan a continuación, obténgase $B(T)$ para el metano y para el n -pentano, según el potencial de Sutherland. Compárense los resultados obtenidos con los valores experimentales del segundo coeficiente del virial a 373 K.
 Para el metano: $\epsilon/k = 434,8$ K; $\sigma = 0,3294$ nm; $B(373 \text{ K}) = -20$ cm³ mol⁻¹.
 Para el n -pentano: $\epsilon/k = 1096,8$ K; $\sigma = 0,4755$ nm; $B(373 \text{ K}) = -621$ cm³ mol⁻¹.

25. Una cámara cerrada, a 40 °C, consta de dos compartimentos iguales, separados por una membrana, que es permeable sólo al helio. Cada compartimento tiene un volumen de 300 cm³. La presión en el compartimento de la izquierda es 37,5 bar y en el de la derecha es 84,5 bar.

La parte izquierda se llena con 0,99 moles de etano y 0,01 moles de helio; y la derecha, con 0,99 moles de nitrógeno y 0,01 moles de helio. ¿Cuáles son las fracciones molares de helio en cada compartimento cuando se alcanza el equilibrio?

Supóngase que puede aplicarse la ecuación del virial truncada después del segundo coeficiente del virial. Los datos disponibles del segundo coeficiente del virial ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) son:

$$\begin{aligned} B_{11} &= 17.17; & B_{12} &= 24.51 \\ B_{22} &= -169.23; & B_{13} &= 21.97 \\ B_{33} &= -1.55; & B_{23} &= -44.39 \end{aligned}$$

donde el subíndice 1 se refiere al helio, el 2 al etano y el 3 al nitrógeno.

26. El fluoruro de hidrógeno se asocia en la fase gaseosa; se pueden considerar dos posibilidades:



Para comprobar estas opciones, se han medido las siguientes densidades del HF en la fase de vapor, a dos presiones distintas y 50°C :

Presión (bar)	1.42	2.84
Densidad (g L^{-1})	1.40	5.45

Con estos datos, ¿qué posibilidad es más probable, (a) o (b)? La masa molar del HF es 20 g mol^{-1} .

Fugacidades en mezclas líquidas. Funciones de exceso

El cálculo de fugacidades a partir de propiedades volumétricas se ha examinado en el Capítulo 3; muchas de las relaciones deducidas allí [en particular las Ecuaciones (3.14) y (3.53)] son de carácter general, y pueden aplicarse a fases condensadas, lo mismo que a la fase gaseosa. Pero no suele ser práctico proceder de este modo porque las integraciones que deben realizarse requieren disponer de datos volumétricos, a temperatura y composición constantes, en todo el intervalo de densidad, desde el estado de gas ideal (densidad cero) hasta la densidad de la fase condensada, incluyendo la región de dos fases. La determinación de estos datos es una tarea laboriosa, y hay muy pocos datos disponibles de este tipo. Por tanto, se necesita un método alternativo más práctico para calcular las fugacidades en disoluciones líquidas. Este método se obtiene definiendo una disolución líquida ideal y expresando las desviaciones del comportamiento ideal por medio de las funciones de exceso; estas funciones suministran los coeficientes de actividad que dan una medida cuantitativa del alejamiento con respecto al comportamiento ideal.

La forma más conveniente de expresar la fugacidad del componente i en una disolución líquida en función de la fracción molar x_i es

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (6.1)$$

donde γ_i es el coeficiente de actividad y f_i^0 es la fugacidad de i en unas condiciones arbitrarias, conocidas como estado estándar. A una composición dada, el coeficiente de actividad depende del estado estándar elegido, y el valor numérico de γ_i no tiene significado si no se especifica el valor numérico de f_i^0 .

Como la elección del estado estándar es arbitraria, conviene escoger f_i^0 de tal manera que γ_i adopte valores próximos a la unidad, y cuando γ_i sea exactamente igual a la unidad en un intervalo de condiciones, decimos que la disolución es ideal¹. Sin embargo, debido a la íntima relación entre el coeficiente de actividad y la fugacidad en el estado estándar, la definición de la idealidad ($\gamma_i = 1$) no está completa hasta que la elección del estado estándar queda claramente indicada. Se utilizan las dos opciones. Una de ellas conduce a la disolución ideal en el sentido de la ley de Raoult y la otra conduce a la disolución ideal en el sentido de la ley de Henry.

¹ Las dos expresiones «disolución ideal» y «mezcla ideal» se usan indistintamente. Son equivalentes.

6.1 Disolución ideal

La historia de la ciencia moderna ha demostrado repetidamente que, con frecuencia, se puede conseguir más fácilmente una descripción cuantitativa de la naturaleza idealizando previamente los fenómenos naturales, es decir, estableciendo un modelo simplificado, sea físico o matemático, que describa a grandes rasgos el comportamiento esencial aunque se desprecien detalles. (Una de las características más sobresalientes de los científicos con las grandes contribuciones a la ciencia moderna ha sido su habilidad para distinguir entre lo esencial y lo accidental). El comportamiento de la naturaleza se relaciona con el modelo idealizado con varios términos correctores que pueden ser interpretados físicamente y que, a veces, pueden ser relacionados cuantitativamente con esos detalles de la naturaleza que fueron despreciados en el proceso de idealización.

Una disolución líquida ideal es aquella en que la fugacidad de cualquier componente, a temperatura y presión constantes, es proporcional a alguna forma medible de su concentración, normalmente la fracción molar. Esto es, a una temperatura y presión constantes, para cualquier componente i de una disolución ideal,

$$f_i^L = \mathfrak{H}_i x_i \quad (6-1a)$$

donde \mathfrak{H}_i es una constante de proporcionalidad que depende de la temperatura y la presión, pero es independiente de x_i .

De inmediato se observa en la Ecuación (6.1) que, si se hace $f_i^0 = \mathfrak{H}_i$, entonces $\gamma_i = 1$. Si la Ecuación (6.1a) se cumple en todo el intervalo de composición (desde $x_i = 0$ hasta $x_i = 1$), la disolución es ideal en el sentido de la ley de Raoult. Para una disolución de este tipo se deduce a partir de las condiciones de contorno, a $x_i = 1$, que la constante de proporcionalidad \mathfrak{H}_i es igual a la fugacidad del líquido puro i a la temperatura de la disolución². En este caso, si las fugacidades se hacen iguales a las presiones parciales, se obtiene la relación conocida como ley de Raoult.

En muchos casos, la simple proporcionalidad entre f_i^L y x_i se mantiene solamente en un pequeño intervalo de composición. Si x_i está próximo a cero, todavía es posible tener una disolución ideal, de acuerdo con la Ecuación (6.1a), sin identificar \mathfrak{H}_i con la fugacidad del líquido puro i . Una disolución de este tipo, denominada disolución diluida ideal, conduce a la relación conocida como ley de Henry.

La definición estricta de disolución ideal requiere que la Ecuación (6.1a) se cumpla no sólo a una temperatura y presión de interés, sino también a las temperaturas y presiones en su inmediata proximidad. Este hecho conduce a una conclusión importante con respecto a los efectos caloríficos y cambios de volumen de mezcla en una disolución ideal en el sentido de la ley de Raoult. Para una disolución así, tenemos que, para cualquier T , P y x ,

$$f_i(T, P, x) = f_{i\text{puro}}(T, P) x_i \quad (6.2)$$

donde, por conveniencia, hemos eliminado el superíndice L . Ahora utilizaremos dos relaciones termodinámicas exactas³:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{P, x} = - \frac{\bar{h}_i - h_i^+}{RT^2} \quad \left(\frac{\partial \ln f_{i\text{puro}}}{\partial T} \right)_P = - \frac{h_i - h_i^+}{RT^2} \quad (6.3)$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T, x} = - \frac{\bar{v}_i}{RT} \quad \left(\frac{\partial \ln f_{i\text{puro}}}{\partial P} \right)_T = - \frac{v_i}{RT} \quad (6.4)$$

² La fugacidad en el estado estándar de líquido puro a la temperatura del sistema se suele tomar o bien como la presión de saturación, P_i^* , de i puro, o bien como la presión total, P , de la mezcla. La segunda opción es más frecuente, especialmente a presiones bajas o moderadas. A presiones altas, debe tenerse especial cuidado al especificar la presión del estado estándar.

³ La Ecuación (6.3) es una forma de la ecuación de Gibbs-Helmholtz.

donde \bar{h}_i es la entalpía molar parcial del componente i en la fase líquida, h_i es la entalpía del líquido puro i , h_i^+ es la entalpía de i puro en el estado de gas ideal, \bar{v}_i es el volumen molar parcial de i y v_i es el volumen molar de i puro, ambos en la fase líquida, y todos a la temperatura T y presión P del sistema. Sustituyendo la Ecuación (6.2) se encuentra que

$$\bar{h}_i = h_i \quad (6.5)$$

y

$$\bar{v}_i = v_i \quad (6.6)$$

Como la entalpía molar parcial y el volumen molar parcial del componente i en una disolución ideal son iguales a la entalpía molar y al volumen molar de i puro, respectivamente, a la misma temperatura y presión, la formación de una disolución ideal ocurre sin liberación ni absorción de calor y sin cambio de volumen.

Las mezclas de fluidos reales no forman disoluciones ideales, aunque las mezclas de líquidos similares presentan, a menudo, un comportamiento próximo al ideal. Sin embargo, todas las disoluciones de no electrolitos químicamente estables se comportan en el límite de altas diluciones, como disoluciones diluidas ideales. Los términos correctores que relacionan las propiedades de las disoluciones reales con las de la disolución ideal, se denominan funciones de exceso.

6.2 Relaciones fundamentales de las funciones de exceso

Las funciones de exceso son la diferencia entre el valor de una propiedad termodinámica para una disolución y el valor de esa misma propiedad para una disolución ideal (o diluida ideal), en las mismas condiciones de temperatura, presión y composición⁴. En una disolución ideal, todas las funciones de exceso son cero. Por ejemplo, la *energía Gibbs de exceso*, G^E , se define como

$$G^E \equiv G_{(\text{disolución real a } T, P, y)} - G_{(\text{disolución ideal a la misma } T, P, y)} \quad (6.7)$$

Las definiciones del volumen de exceso, V^E , entropía de exceso, S^E , entalpía de exceso, H^E , energía interna de exceso, U^E , y energía Helmholtz de exceso, A^E , son similares. Las relaciones entre las funciones de exceso son idénticas a las existentes entre funciones totales:

$$H^E = U^E + PV^E \quad (6.8)$$

$$G^E = H^E - TS^E \quad (6.9)$$

$$A^E = U^E - TS^E \quad (6.10)$$

Así mismo, las derivadas parciales de las funciones de exceso extensivas son análogas a las de las funciones totales. Por ejemplo,

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P, x} = -S^E \quad (6.11)$$

⁴ La mayor parte de las funciones de exceso, pero no todas, son extensivas. Sin embargo, de la definición se deduce que no se puede tener una presión, temperatura o composición de exceso. Véase R. Missen, 1969, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 8: 81.

$$\left(\frac{\hat{c}G^E/T}{\hat{c}T}\right)_{P,x} = -\frac{H^E}{T^2} \quad (6.12)$$

$$\left(\frac{\hat{c}G^E}{\hat{c}P}\right)_{T,x} = V^E \quad (6.13)$$

Las funciones de exceso pueden ser positivas o negativas; cuando la energía Gibbs de exceso de una disolución es mayor que cero, se dice que la disolución presenta desviaciones positivas respecto a la idealidad, mientras que si es menor que cero, se dice que las desviaciones de la idealidad son negativas.

Las funciones de exceso molares parciales se definen de manera análoga a las propiedades termodinámicas molares parciales. Si M es una propiedad termodinámica extensiva, la propiedad molar parcial de M respecto del componente i , \bar{m}_i , se define como

$$\bar{m}_i \equiv \left(\frac{\hat{c}M}{\hat{c}n_i}\right)_{T,P,n_j} \quad (6.14)$$

donde n_i es la cantidad de sustancia de i y donde el subíndice n_j indica que se mantienen constantes las cantidades de todas las sustancias excepto i . De la misma forma,

$$\bar{m}_i^E \equiv \left(\frac{\hat{c}M^E}{\hat{c}n_i}\right)_{T,P,n_j} \quad (6.15)$$

Además, por el teorema de Euler, se tiene

$$M = \sum_i n_i \bar{m}_i \quad (6.16)$$

y se deduce que

$$M^E = \sum_i n_i \bar{m}_i^E \quad (6.17)$$

Para nuestro objetivo, una propiedad extensiva de exceso es una función homogénea de primer grado en la cantidad de sustancia⁵.

En la termodinámica del equilibrio de fases, la propiedad de exceso parcial más útil es la energía Gibbs de exceso molar parcial, que está directamente relacionada con el coeficiente de actividad. La entalpía de exceso molar parcial y el volumen de exceso molar parcial están relacionados con la derivada del coeficiente de actividad respecto a la temperatura y la presión, respectivamente. Estas relaciones se resumen en la sección siguiente.

⁵ Muchas de las propiedades extensivas de exceso se pueden definir de esta manera. Véanse Redlich, 1968. «Fundamental Thermodynamics since Caratheodory», *Rev. Mod. Phys.*, 40: 556; y O. Redlich, 1976. *Thermodynamics: Fundamentals. Applications* (Amsterdam: Elsevier).

6.3 Actividad y coeficientes de actividad

La actividad del componente i , a una temperatura, presión y composición dadas, se define como la relación de la fugacidad de i en esas condiciones con respecto a la fugacidad de i en el estado estándar, que es un estado a la misma temperatura que la mezcla y en unas condiciones especificadas de presión y composición:

$$a_i(T, P, x) \equiv \frac{f_i(T, P, x)}{f_i(T, P^0, x^0)} \quad (6.18)$$

donde P^0 y x^0 son la presión y la composición arbitrariamente especificadas, respectivamente.

El coeficiente de actividad γ_i es la relación de la actividad de i con respecto a alguna expresión conveniente de la concentración de i , generalmente la fracción molar⁶

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{x_i} \quad (6.19)$$

La relación entre la energía Gibbs de exceso molar parcial y los coeficientes de actividad se obtiene recurriendo a la definición de fugacidad. A temperatura y presión constantes, se puede escribir, para el componente i de la disolución,

$$\bar{g}_{i(\text{real})} - \bar{g}_{i(\text{ideal})} = RT[\ln f_{i(\text{real})} - \ln f_{i(\text{ideal})}] \quad (6.20)$$

A continuación, introducimos la función de exceso molar parcial, \bar{g}_i^E , diferenciando la Ecuación (6.7) a T , P y n_i constantes:

$$\bar{g}_i^E = \bar{g}_{i(\text{real})} - \bar{g}_{i(\text{ideal})} \quad (6.21)$$

Sustituyendo se obtiene

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \frac{f_{i(\text{real})}}{f_{i(\text{ideal})}} \quad (6.22)$$

y sustituyendo la Ecuación (6.1a), resulta

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \frac{f_i}{\mathfrak{H}_i} \quad (6.23)$$

De la Ecuación (6.1a) se deduce que una disolución ideal es aquella cuya actividad es igual a la fracción molar; si establecemos que la fugacidad en el estado estándar f_i^0 es igual a \mathfrak{H}_i se tiene

$$a_i = \gamma_i x_i = \frac{f_i}{\mathfrak{H}_i} \quad (6.24)$$

⁶ Para disoluciones de electrolitos, suele ser más conveniente usar la molalidad, en lugar de la fracción molar (véase la Sección 9.1). En disoluciones de polímeros, no se utilizan las fracciones molares; las fracciones en volumen, o en peso, son más apropiadas.

Para una disolución ideal [Ecuación (6.1a)], f_i es igual a $\mathfrak{M}_i x_i$ y, por tanto, $\gamma_i = 1$ y $a_i = x_i$. Sustituyendo la Ecuación (6.24) en la Ecuación (6.23) se obtiene el siguiente e importante resultado⁷:

$$\boxed{\bar{g}_i^E = RT \ln \gamma_i} \quad (6.25)$$

Sustituyendo en la Ecuación (6.17) se obtiene otra relación igualmente importante⁸:

$$\boxed{g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i} \quad (6.26)$$

donde g^E es la energía Gibbs molar de exceso. Las Ecuaciones (6.25) y (6.26) se usan repetidamente en este capítulo y en los siguientes.

Consideremos ahora las derivadas del coeficiente de actividad con respecto a la temperatura y la presión. Primero veamos el caso en que la energía Gibbs de exceso se define con respecto a una disolución ideal que es ideal en todo el intervalo de composición, en el sentido de la ley de Raoult. En este caso,

$$\mathfrak{M}_i = f_i (\text{líquido puro } i \text{ a } T \text{ y } P \text{ de la disolución}) \quad (6.27)$$

y

$$\ln \gamma_i = \ln f_i - \ln x_i - \ln f_{i \text{ puro}} \quad (6.28)$$

Diferenciando con respecto a la temperatura, a P y x constantes, y utilizando la Ecuación (6.3), se obtiene

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x} = \frac{h_{i \text{ puro}} - \bar{h}_i}{RT^2} = - \frac{\bar{h}_i^E}{RT^2} \quad (6.29)$$

donde \bar{h}_i^E es la entalpía molar parcial de i , menos la entalpía molar del líquido i puro, a la misma temperatura y presión. Diferenciando con respecto a la presión, a T y x constantes, se obtiene⁹

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, x} = \frac{\bar{v}_i - v_{i \text{ puro}}}{RT} = \frac{\bar{v}_i^E}{RT} \quad (6.30)$$

⁷ Una deducción más corta y equivalente de la Ecuación (6.25) se obtiene escribiendo

$$\bar{g}_i^E \equiv \bar{g}_i - \bar{g}_{i \text{ ideal}} \quad \text{y} \quad \bar{g}_i^E = RT \ln [f_i / f_{i \text{ ideal}}]$$

y como $f_i = \gamma_i x_i f_i^0$ y $f_{i \text{ ideal}} = x_i f_i^0$, se obtiene $\bar{g}_i^E = RT \ln \gamma_i$.

⁸ Las Ecuaciones (6.25) y (6.26) están relacionadas. La Ecuación (6.26) se puede escribir como $n_i g^E = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i$, donde n_i es la cantidad de sustancia del componente i y n_j es la cantidad total de sustancia. Diferenciando con respecto a n_i , a T , P y n_j ($j \neq i$) constantes,

$$\left(\frac{\partial n_i g^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \bar{g}_i^E = RT \left[\ln \gamma_i + \sum_k n_k \left(\frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \right]$$

donde el sumatorio se extiende a todos los componentes, incluido el i . La ecuación de Gibbs-Duhem establece que esta suma es cero, conduciendo a la Ecuación (6.25).

⁹ En algunos casos, \mathfrak{M}_i se hace igual a la fugacidad del líquido i puro a la temperatura T y a una presión igual a su presión de saturación P_i^0 (en lugar de la presión total, P , que puede variar con la composición de la mezcla isoterma). En este caso, la Ecuación (6.29) no se modifica significativamente porque, normalmente, la entalpía de un líquido puro depende poco de la presión. Sin embargo, la Ecuación (6.30) se transforma en

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, x} = \frac{\bar{v}_i}{RT} \quad (6.30a)$$

donde \bar{v}_i^E es el volumen molar parcial de i , menos el volumen molar del líquido i puro, a la misma temperatura y presión.

Consideremos ahora el caso en que la energía Gibbs de exceso se define con respecto a una disolución diluida ideal. Es conveniente definir las funciones de exceso con respecto a una disolución diluida ideal siempre que la mezcla líquida no pueda existir en todo el intervalo de composiciones, como sucede, por ejemplo, en una mezcla líquida que contiene un soluto gaseoso. Si la temperatura crítica del soluto 2 es menor que la temperatura de la mezcla, la fase líquida no puede existir cuando $x_2 \rightarrow 1$, y las relaciones que se basan en la mezcla ideal, en el sentido de la ley de Raoult, solamente pueden usarse introduciendo un estado estándar hipotético para el soluto 2. Las relaciones basadas en la disolución diluida ideal evitan esta dificultad. La constante de proporcionalidad \mathfrak{H}_2 no se determina a partir de la condición de contorno del componente puro $x_2 = 1$, sino de la condición de contorno de la disolución infinitamente diluida, es decir, $x_2 \rightarrow 0$. Para el soluto 2 de una disolución diluida ideal, se cumple¹⁰

$$\mathfrak{H}_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{f_2}{x_2} = H_{2,1} \quad (6.31)$$

donde $H_{2,1}$ es la constante de Henry del soluto 2 en el disolvente 1.

Sin embargo, para el disolvente (componente 1, presente en exceso) se obtiene la misma relación que antes:

$$\mathfrak{H}_1 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{f_1}{x_1} = f_{\text{líquido puro 1}} \quad (6.32)$$

Para el soluto, el coeficiente de actividad viene dado por

$$\gamma_2 = \frac{f_2}{x_2 H_{2,1}} \quad (6.33)$$

Sustituyendo en la Ecuación (6.25) y diferenciando con respecto a la temperatura, se obtiene, como antes,

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right)_{P, x} = - \frac{\bar{h}_2^E}{RT^2} \quad (6.34)$$

Sin embargo, \bar{h}_2^E tiene ahora diferente significado, pudiendo expresarse como

$$\bar{h}_2^E = \bar{h}_2 - \bar{h}_2^z \quad (6.35)$$

donde \bar{h}_2^z es la entalpía molar parcial del soluto 2 en una disolución infinitamente diluida.

El efecto de la presión sobre el coeficiente de actividad del soluto viene dado por

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial P} \right)_{T, x} = \frac{\bar{v}_2}{RT} \quad (6.36)$$

¹⁰ Para un sistema binario, la constante de Henry, $H_{2,1}$, depende de la temperatura y de la presión. A temperaturas lejos de la temperatura crítica del disolvente, el efecto de la presión sobre $H_{2,1}$ es despreciable, a no ser que la presión sea muy alta (véase la Sección 10.3).

donde \bar{v}_2 es el volumen molar parcial del soluto 2¹¹. Las derivadas del coeficiente de actividad del componente 1 (disolvente) con respecto a la temperatura y la presión, son las mismas que las expresadas en la Ecuaciones (6.29) y (6.30).

Para todos los componentes de una mezcla, las energías Gibbs molares parciales de exceso (y los coeficientes de actividad) se relacionan entre sí, por medio de la conocida *ecuación de Gibbs-Duhem*, ecuación fundamental que se estudia en la Sección 6.6.

6.4 Normalización de los coeficientes de actividad

Es conveniente definir la actividad de forma que su valor sea igual a la fracción molar cuando la disolución es ideal, o, lo que es equivalente, que el coeficiente de actividad sea igual a la unidad. Puesto que se han establecido dos tipos de idealidad (uno conducente a la ley de Raoult y otro a la de Henry), los coeficientes de actividad deben normalizarse (esto es, hacerse la unidad) de dos formas diferentes.

Si los coeficientes de actividad se definen con referencia a una disolución ideal en el sentido de la ley de Raoult [Ecuación (6.27)], la normalización para cada componente i es

$$\gamma_i \rightarrow 1 \quad \text{cuando} \quad x_i \rightarrow 1 \quad (6.37)$$

Puesto que esta normalización se cumple para ambos, soluto y disolvente, la Ecuación (6.37) se denomina *criterio simétrico* de normalización.

Sin embargo, si los coeficientes de actividad se definen con referencia a una disolución diluida ideal [Ecuación (6.31)], entonces

$$\begin{aligned} \gamma_1 &\rightarrow 1 \quad \text{cuando} \quad x_1 \rightarrow 1 \quad (\text{disolvente}) \\ \gamma_2 &\rightarrow 1 \quad \text{cuando} \quad x_2 \rightarrow 0 \quad (\text{soluto}) \end{aligned} \quad (6.38)$$

Como el soluto y el disolvente no están normalizados de la misma manera, la Ecuación (6.38) es un *criterio asimétrico* de normalización. Para distinguir entre coeficientes de actividad normalizados simétrica o asimétricamente, es conveniente marcar con un asterisco (*) el coeficiente de actividad de un componente que se acerca a la unidad cuando la fracción molar tiende a cero. Con esta notación, la Ecuación (6.38) se escribe como

$$\begin{aligned} \gamma_1 &\rightarrow 1 \quad \text{cuando} \quad x_1 \rightarrow 1 \quad (\text{disolvente}) \\ \gamma_2^* &\rightarrow 1 \quad \text{cuando} \quad x_2 \rightarrow 0 \quad (\text{soluto}) \end{aligned} \quad (6.38a)$$

Los dos métodos de normalización se ilustran en la Figura 6.1. En la región diluida ($x_2 \ll 1$), $\gamma_2^* = 1$ y la disolución es ideal¹²; pero $\gamma_2 \neq 1$ y, por consiguiente, aunque la disolución diluida es ideal en el sentido de la ley de Henry, no es ideal en el sentido de la ley de Raoult.

¹¹ La deducción de la Ecuación (6.36) requiere que la constante de Henry en la Ecuación (6.31) se determine a la temperatura de la disolución y a la misma presión, que generalmente es la presión de saturación del componente 1 puro. La relación entre la constante de Henry a la presión del sistema P y la constante de Henry a la presión P^* es

$$H_{2,1}(P) = H_{2,1}(P^*) \exp\left(\int_{P^*}^P \frac{\bar{v}_2^*}{RT} dP\right)$$

Si en la Ecuación (6.31) se utiliza $H_{2,1}(P)$ en lugar de $H_{2,1}(P^*)$, entonces la Ecuación (6.36) debe ser sustituida por

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_2^*}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{\bar{v}_2 - \bar{v}_2^*}{RT} \quad (6.36a)$$

donde \bar{v}_2^* es el volumen molar parcial del soluto 2 a dilución infinita.

¹² Se puede demostrar fácilmente a partir de la ecuación de Gibbs-Duhem que cuando $\gamma_2^* = 1$, $\gamma_1 = 1$.

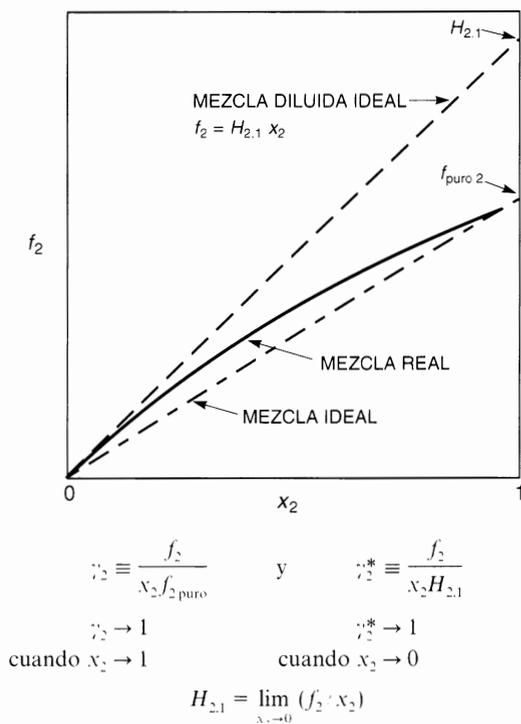


Figura 6.1 Normalización de los coeficientes de actividad.

La Figura 6.2 muestra coeficientes de actividad experimentales para algunas disoluciones acuosas que siguen el criterio simétrico ($\gamma_{\text{metanol}} \rightarrow 1$ cuando $x_{\text{metanol}} \rightarrow 1$) y el criterio asimétrico ($\gamma_{\text{NaCl}}^* \rightarrow 1$ cuando $x_{\text{NaCl}} \rightarrow 0$) de normalización de coeficientes de actividad. Los coeficientes de actividad del metanol son prácticamente constantes para concentraciones bajas de soluto. (El coeficiente de actividad del metanol a dilución infinita en agua, a 25 °C, es $\gamma^\infty = 1,74$.) Por el contrario, las disoluciones acuosas de NaCl se aproximan al comportamiento ideal cuando la disolución se hace infinitamente diluida.

El criterio simétrico de normalización de coeficientes de actividad es fácilmente generalizable a disoluciones que contienen más de dos componentes: el coeficiente de actividad de cualquiera de los componentes se aproxima a la unidad cuando la fracción molar tiende a la unidad. Sin embargo, la generalización a sistemas multicomponentes de los coeficientes de actividad definidos con el criterio asimétrico, requiere un poco de cuidado¹³.

En mezclas binarias, los coeficientes de actividad definidos con el criterio simétrico se relacionan fácilmente con los coeficientes de actividad normalizados asimétricamente. Las definiciones de γ_2 y γ_2^* son

$$\gamma_2 = \frac{f_2}{x_2 f_{2,puro}} \quad (6.39)$$

$$\gamma_2^* = \frac{f_2}{x_2 H_{2,1}} \quad (6.40)$$

¹³ H. C. Van Ness y M. M. Abbott, 1979. *AIChE J.*, 25: 645.

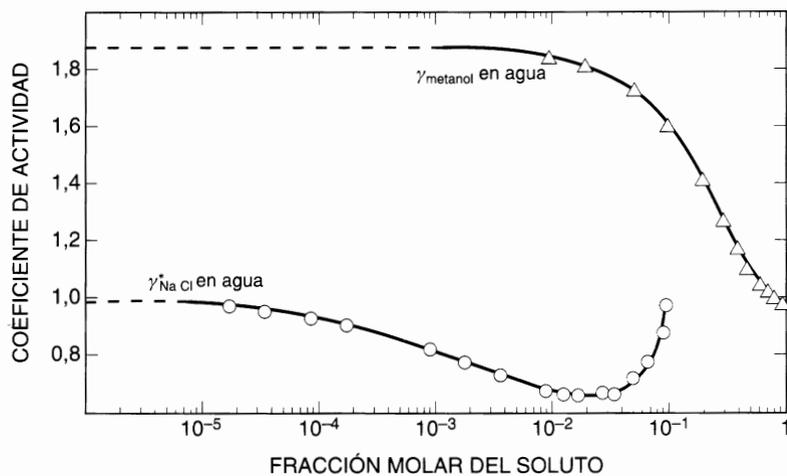


Figura 6.2 Criterios simétrico y asimétrico para el coeficiente de actividad. Coeficientes de actividad experimentales, a 25 °C, para el metanol en agua, y para el cloruro de sodio en agua, (Ragal *et al.*, 1994). Las líneas continuas representan los datos ajustados, y las líneas discontinuas son extrapolaciones.

Por tanto,

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_2^*} = \frac{H_{2,1}}{f_{2 \text{ puro}}} \quad (6.41)$$

Puesto que

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2^* = 1 \quad (6.42)$$

se obtiene

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2 = \frac{H_{2,1}}{f_{2 \text{ puro}}} \quad (6.43)$$

y sustituyendo en la Ecuación (6.41), resulta:

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_2^*} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2 \quad (6.44)$$

De forma similar, se puede demostrar que

$$\frac{\gamma_2^*}{\gamma_2} = \lim_{x_2 \rightarrow 1} \gamma_2^* \quad (6.45)$$

Las Ecuaciones (6.44) y (6.45) relacionan entre sí los dos coeficientes de actividad del soluto, uno normalizado con el criterio simétrico y el otro con el asimétrico. Pero la Ecuación (6.44) es más útil que la (6.45) porque el límite del segundo miembro de la Ecuación (6.44) corresponde a una situación físicamente posible, mientras que, en el segundo caso, el límite corresponde a una situación hipotética (físicamente irreal) siempre que el componente 2 no pueda existir como líquido puro a la temperatura de la disolución.

6.5 Coeficientes de actividad en mezclas binarias a partir de funciones de exceso

La energía Gibbs molar de exceso de una mezcla, g^E , a temperatura constante, depende de la composición de la mezcla y, en menor grado, de la presión. A presiones bajas o moderadas, lejos de las condiciones críticas, el efecto de la presión es despreciable; por ello, no lo tendremos en cuenta en esta sección¹⁴.

Consideremos una mezcla binaria cuyas propiedades de exceso se toman con referencia a una disolución ideal donde los estados estándar de los componentes son el líquido puro a la temperatura y presión de la mezcla. En este caso, cualquier expresión para la energía Gibbs molar de exceso debe obedecer las siguientes condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} g^E &= 0 & \text{cuando } x_1 &= 0 \\ g^E &= 0 & \text{cuando } x_2 &= 0 \end{aligned}$$

Ecuación de Margules con dos subíndices. La expresión más simple que obedece estas condiciones de contorno es

$$g^E = Ax_1x_2 \quad (6.46)$$

donde A es una constante empírica con unidades de energía, que es característica de los componentes 1 y 2 y que depende de la temperatura, pero no de la composición.

La Ecuación (6.46) nos proporciona, inmediatamente, expresiones para los coeficientes de actividad γ_1 y γ_2 , sustituyéndola en la relación entre el coeficiente de actividad y la energía Gibbs de exceso, Ecuación (6.25):

$$RT \ln \gamma_i = \bar{g}_i^E = \left(\frac{\hat{c}n_T g^E}{\hat{c}n_i} \right)_{T,P,n_i} \quad (6.47)$$

donde n_i es la cantidad de sustancia de i y n_T es la cantidad total de sustancia. Recordando que $x_1 = n_1/n_T$ y $x_2 = n_2/n_T$, se obtiene

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{RT} x_2^2 \quad (6.48)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} x_1^2 \quad (6.49)$$

Las Ecuaciones (6.48) y (6.49) se denominan *ecuaciones de Margules con dos subíndices*, y proporcionan una buena representación de muchas mezclas líquidas simples; por ejemplo, mezclas de moléculas con tamaño, forma y naturaleza química similares. Las dos ecuaciones son simétricas; cuando se repre-

¹⁴ Como se estudia en la Sección 12.4, el efecto de la presión sobre g^E es importante sólo cuando la presión es alta.

sentan $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ frente a x_2 (o x_1), las dos curvas son la imagen especular, una de la otra. A dilución infinita, los coeficientes de actividad de los dos componentes son iguales:

$$\gamma_1^\infty \equiv \lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1 = \exp\left(\frac{A}{RT}\right) \quad (6.50)$$

$$\gamma_2^\infty \equiv \lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2 = \exp\left(\frac{A}{RT}\right) \quad (6.51)$$

El coeficiente A puede ser positivo o negativo, y aunque en general es función de la temperatura, suele suceder que para sistemas simples, A sea prácticamente constante en un pequeño intervalo de temperaturas. Como ejemplo, la Figura 6.3 muestra los datos de equilibrio líquido-vapor de Pool *et al.* (1962), para el sistema argón/oxígeno, que se representan bien con las ecuaciones de Margules con dos subíndices. El valor de A , a 83,8 K, es 148,1 J mol⁻¹, y el valor a 89,6 K, es 141,0 J mol⁻¹. Para este sistema simple, la variación de A con la temperatura es pequeña.

Otro sistema binario cuya energía Gibbs de exceso se representa bien con la ecuación de Margules con dos subíndices es el benceno/ciclohexano estudiado por Scatchard *et al.* (1939). Estos resultados se muestran también en la Figura 6.3. De nuevo, la variación de A con la temperatura no es grande: a 30, 40 y 50 °C, los valores de A son 1268, 1185 y 1114 J mol⁻¹, respectivamente. En disoluciones no polares, A suele disminuir cuando la temperatura aumenta.

La Ecuación (6.46) es una relación muy simple; en el caso más general, se necesita una ecuación más compleja para representar adecuadamente la energía Gibbs de exceso de una disolución binaria. Como las condiciones de contorno expresadas justo antes de la Ecuación (6.46) deben obedecerse sea cual sea la complejidad de la disolución, una generalización conveniente de la Ecuación (6.46) consiste en escribir un desarrollo en serie:

$$g^E = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3 + \dots] \quad (6.52)^{15}$$

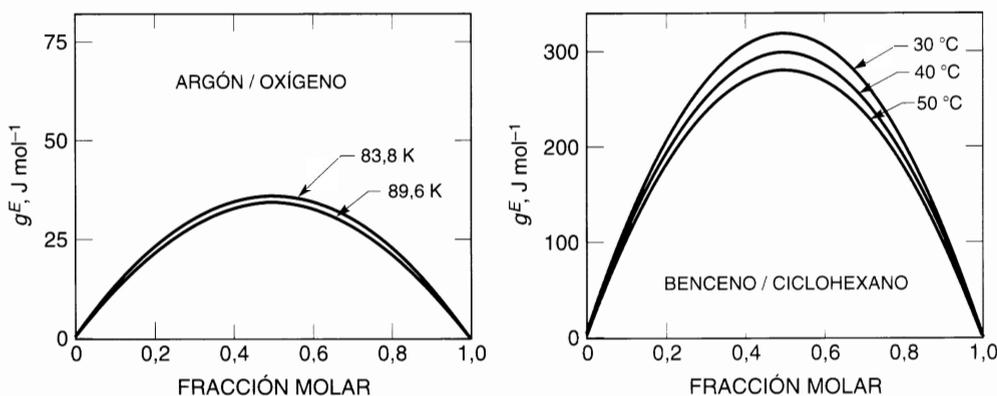


Figura 6.3 Aplicabilidad de la ecuación de Margules con dos subíndices a mezclas binarias sencillas.

¹⁵ Para mezclas binarias con un componente muy asociado, suele ser mejor representar la dependencia de g^E con la composición (o de cualquier otra función de exceso), por el producto de un desarrollo de Redlich-Kister y un factor de oblicuidad:

$$g^E = x_1 x_2 \sum_j A_j (x_1 - x_2)^j \left[\frac{1}{1 + K(x_1 - x_2)} \right]$$

donde K es una constante que se determina a partir de los datos experimentales. Si $K = 0$, se recupera la Ecuación (6.52).

donde B, C, D, \dots son parámetros adicionales que dependen de la temperatura y que deben determinarse a partir de datos experimentales. La Ecuación (6.55) es el desarrollo de Redlich-Kister y, utilizando la Ecuación (6.47), se obtienen las siguientes expresiones para los coeficientes de actividad

$$RT \ln \gamma_1 = a^{(1)} x_2^2 + b^{(1)} x_2^3 + c^{(1)} x_2^4 + d^{(1)} x_2^5 + \dots \quad (6.53)$$

$$RT \ln \gamma_2 = a^{(2)} x_1^2 + b^{(2)} x_1^3 + c^{(2)} x_1^4 + d^{(2)} x_1^5 + \dots \quad (6.54)$$

donde

$$a^{(1)} = A + 3B + 5C + 7D \quad a^{(2)} = A - 3B - 5C - 7D$$

$$b^{(1)} = -4(B + 4C + 9D) \quad b^{(2)} = 4(B - 4C + 9D)$$

$$c^{(1)} = 12(C + 5D) \quad c^{(2)} = 12(C - 5D)$$

$$d^{(1)} = -32D \quad d^{(2)} = 32D$$

El número de parámetros (A, B, C, \dots) que deben usarse para representar los datos experimentales depende de la complejidad molecular de la disolución, de la calidad de los datos y del número de puntos experimentales disponibles. Habitualmente, con los datos de equilibrio líquido-vapor que se encuentran en la bibliografía no está justificado utilizar más de dos o tres constantes; se necesitan muchos y buenos datos para poder utilizar cuatro o más parámetros empíricos.

El desarrollo de Redlich-Kister proporciona una expresión algebraica flexible para representar la energía Gibbs de exceso de una mezcla líquida. El primer término de la serie es simétrico respecto a x y genera una parábola al representar g^E frente a x . Los términos de corrección de grado impar [primero (B), tercero (D), ...] son asimétricos respecto a x y tienden a inclinar la parábola hacia la izquierda o derecha. Los términos de grado par [segundo (C), cuarto (E), ...] son simétricos respecto a x y tienden a achatar o estrechar la parábola. Para ilustrarlo, la Figura 6.4 muestra la representación de los tres primeros términos del desarrollo de Redlich-Kister para valores unidad de los coeficientes A, B y C .

Las ecuaciones de Redlich-Kister proporcionan no sólo un método conveniente de representación de los coeficientes de actividad de la fase líquida, sino también una clasificación de los diferentes tipos de disoluciones líquidas. Las Figuras 6.5, 6.6 y 6.7 representan los valores de $\log(\gamma_1/\gamma_2)$ frente a x_1 , calculados a partir de los datos experimentales de Redlich *et al.* (1952). Estrictamente, las Ecuaciones (6.52), (6.53) y (6.54) se aplican a datos isotérmicos, pero a menudo se aplican a datos isobáricos; siempre que la temperatura no varíe mucho con la composición, esta práctica no introduce muchos errores. A partir de las Ecuaciones (6.53) y (6.54) se obtiene, tras algún reordenamiento,

$$RT \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = A(x_2 - x_1) + B(6x_1x_2 - 1) + C(x_1 - x_2)(8x_1x_2 - 1) + D(x_1 - x_2)^2(10x_1x_2 - 1) + \dots \quad (6.55)$$

Para disoluciones simples, $B = C = D = \dots = 0$, y la representación de $\log(\gamma_1/\gamma_2)$ frente a x_1 da una línea recta, como muestra la Figura 6.5, para el sistema *n*-hexano-tolueno. En este caso, se obtiene una buena representación de los datos con $A/RT = 0,352$.

La Figura 6.6 muestra datos de una disolución un poco más compleja. En este caso, la representación muestra alguna curvatura, por lo que se requieren dos parámetros para representar los datos adecuadamente; sus valores son $A/RT = 0,433$ y $B/RT = 0,104$. Aunque los sistemas de las Figuras 6.5 y 6.6 son similares (ambas son mezclas de un hidrocarburo parafínico con otro aromático), puede parecer sorprendente la necesidad de dos parámetros para el segundo sistema, y solamente uno para el primero. Es probable que el segundo sistema precise dos parámetros porque la diferencia de tamaños moleculares de los

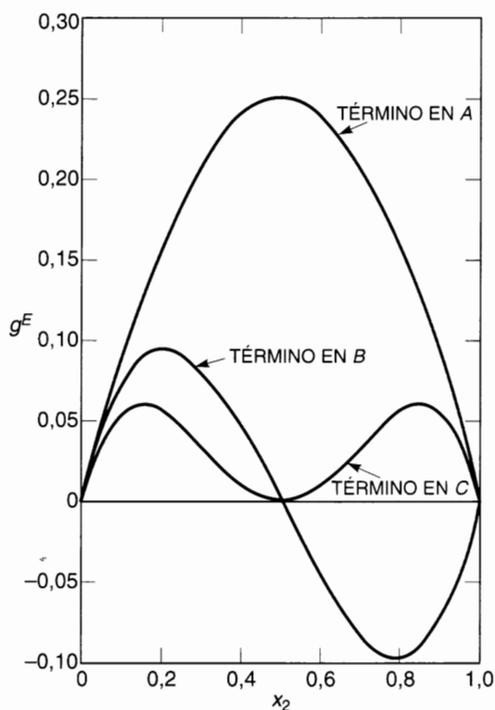


Figura 6.4 Contribuciones a g^E en la ecuación de Redlich-Kister (para $A = B = C = 1$).

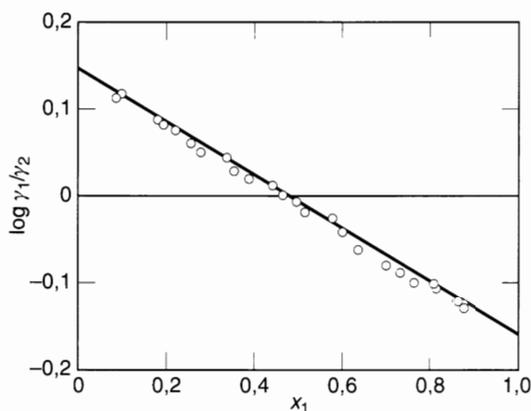


Figura 6.5 Relación de coeficientes de actividad en una mezcla sencilla. Datos experimentales para el sistema *n*-hexano (1)/tolueno (2) a 1,013 bar. La línea dibujada satisface la prueba de consistencia del área dada por la Ecuación (6.92).

dos componentes es mayor en el sistema isooctano/benceno que en el sistema *n*-hexano/tolueno. A 25 °C, la relación de volúmenes molares (parafina/aromático) en el sistema con benceno es 1,86, mientras que en el sistema con tolueno es solamente 1,23. El efecto del tamaño molecular en la representación de los coeficientes de actividad se manifiesta más claramente en el desarrollo de Wohl, que se presenta en la Sección 6.10.

Finalmente, la Figura 6.7 muestra datos de una disolución mucho más compleja. La representación no sólo es una curva sino que muestra un punto de inflexión, y se requieren cuatro parámetros para re-

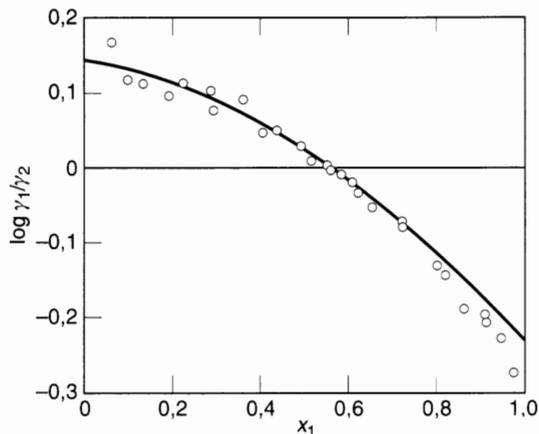


Figura 6.6 Relación de coeficientes de actividad en una mezcla de complejidad media. Datos experimentales para el sistema benceno (1)/isooctano (2) a presiones entre 0,981 y 1,013 bar.

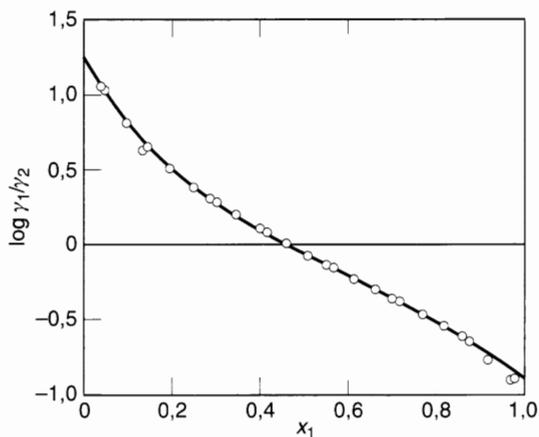


Figura 6.7 Relación de coeficientes de actividad en una mezcla de complejidad alta. Datos experimentales para el sistema etanol (1)/metilciclohexano (2) en el intervalo 30-35 °C.

producir adecuadamente los datos. Esta mezcla de un alcohol y un hidrocarburo saturado es compleja porque el grado de enlaces de hidrógeno en el alcohol depende mucho de la composición, especialmente en la región diluida con respecto al alcohol.

El número de parámetros requeridos en la Ecuación (6.55) para representar los coeficientes de actividad de una mezcla binaria es una indicación de la complejidad aparente de la mezcla, proporcionando una forma de clasificación. Si el número de parámetros necesarios es elevado (cuatro o más), la mezcla se clasifica como compleja, y si es reducido (un parámetro), la mezcla se clasifica como simple. La mayor parte de las disoluciones de no electrolitos que aparecen en ingeniería química son de complejidad intermedia, requiriendo dos o tres parámetros del desarrollo de Redlich-Kister.

La clasificación de las disoluciones según el número de parámetros necesarios es evidentemente arbitraria. Cuando se obtiene un buen ajuste de los datos experimentales con uno o dos parámetros, no se puede concluir que la mezcla sea verdaderamente simple en el sentido molecular; en muchos casos, uno o dos parámetros pueden dar fortuitamente una buena representación. Por ejemplo, las mezclas binarias de dos alcoholes (como metanol/etanol), que, con certeza, son muy complejas por la existencia en ellas de

varios tipos de enlaces de hidrógeno, presentan, sin embargo, energías Gibbs de exceso que pueden describirse con una ecuación de uno o dos parámetros.

De la misma forma, el sistema ácido acético/agua es ciertamente complejo. Sin embargo, como muestra la Figura 6.8, la energía Gibbs de exceso de este sistema es casi una función parabólica de la composición. Esta aparente simplicidad es debida a una cancelación de términos; si se observan las entalpías y entropías de exceso, la complejidad de la mezcla se hace patente.

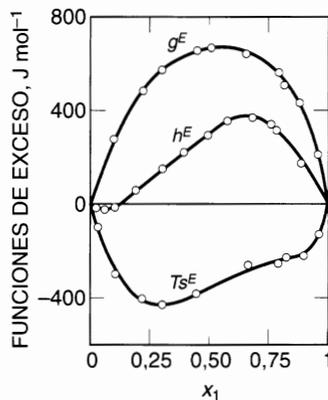


Figura 6.8 Funciones de exceso para el sistema ácido acético (1)/agua (2) a 25°C (R. Haase *et al.*, 1973, *Z. Naturforschung*, 28a: 1740).

Se han propuesto numerosas ecuaciones analíticas para expresar la dependencia de la energía Gibbs de exceso con la composición, en mezclas binarias. La mayor parte de ellas son empíricas, y algunas de las más conocidas se mencionan en la Sección 6.10, pero algunas tienen, al menos, una pequeña base teórica; éstas son estudiadas en el Capítulo 7. Antes de continuar con la presentación de ecuaciones para representar la energía Gibbs de exceso de mezclas líquidas no ideales, deseamos estudiar cómo se puede utilizar la ecuación de Gibbs-Duhem para reducir el esfuerzo experimental y para comprobar la consistencia termodinámica de los datos experimentales.

6.6 Coeficientes de actividad de un componente a partir de los de otros componentes

En una mezcla, las propiedades molares parciales de los componentes se relacionan entre sí mediante una de las ecuaciones más útiles de la termodinámica, la *ecuación de Gibbs-Duhem*. Esta ecuación establece que a temperatura y presión constante,

$$\sum_i x_i d\bar{m}_i = 0 \quad (6.56)$$

donde \bar{m}_i puede ser cualquier propiedad molar parcial. La Ecuación (6.56) es válida tanto para disoluciones ideales como reales y puede ser aplicada a las propiedades parciales de exceso:

$$\sum_i x_i d\bar{m}_i^E = 0 \quad (6.57)$$

La deducción y discusión más detallada de esta ecuación se encuentra en el Apéndice D.

La Ecuación (6.57) tiene dos importantes aplicaciones. En primer lugar, a falta de un juego completo de datos experimentales de las propiedades de la mezcla, la Ecuación (6.57) puede ser usada para calcular propiedades adicionales; por ejemplo, si las medidas experimentales de una mezcla binaria, en un intervalo de concentración, proporcionan los coeficientes de actividad de sólo un componente, se pueden calcular los coeficientes de actividad del otro componente en el mismo intervalo de concentración. En segundo lugar, si se dispone de datos experimentales de una propiedad molar parcial medible directamente para todos los componentes en un intervalo de concentraciones, se puede comprobar la consistencia termodinámica de los datos; si satisfacen la ecuación de Gibbs-Duhem, son termodinámicamente consistentes y probablemente son fiables, pero si no la satisfacen se puede asegurar que son incorrectos.

Aunque la ecuación de Gibbs-Duhem es aplicable a todas las propiedades parciales de exceso, es más útil para la energía Gibbs molar parcial de exceso que se relaciona directamente con los coeficientes de actividad por medio de la Ecuación (6.25). La Ecuación (6.57), expresada en función de los coeficientes de actividad, es

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (T \text{ y } P \text{ constantes}) \quad (6.58)$$

La Ecuación (6.58) es una relación diferencial entre los coeficientes de actividad de todos los componentes de la disolución. Así, en una disolución de m componentes, se pueden usar datos de los coeficientes de actividad de $m - 1$ componentes para calcular el coeficiente de actividad del componente m . Para ilustrarlo, consideremos el caso más simple, es decir, una disolución binaria para la que se conocen datos isotermos de un componente a una presión suficientemente baja como para permitir despreciar los efectos de la presión sobre los coeficientes de actividad de la fase líquida. Para este caso, la ecuación de Gibbs-Duhem se puede escribir como

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} = x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_2} \quad (6.59)$$

Supongamos ahora que se han obtenidos los valores de γ_1 para algunos valores de x_1 . Los valores de γ_2 se pueden obtener integrando gráficamente la Ecuación (6.59). Un procedimiento simple, menos preciso en principio, pero más fácil de usar, consiste en ajustar los datos de γ_1 a una curva con una expresión algebraica de x_1 (o x_2) como variable independiente. Una vez que se ha obtenido esta expresión, se puede integrar algebraicamente la Ecuación (6.59). Para seguir este procedimiento, es recomendable escribir la Ecuación (6.59) en la forma:

$$\frac{d \ln(\gamma_1/\gamma_2)}{dx_2} = \frac{1}{x_2} \frac{d \ln \gamma_1}{dx_2} \quad (6.60)$$

Supongamos ahora, como hizo por primera vez Margules en 1895, que los datos para γ_1 se pueden representar por una ecuación empírica de la forma¹⁶

$$\ln \gamma_1 = \sum_k \alpha_k x_2^{\beta_k} \quad (\beta_k > 1) \quad (6.61)$$

donde α_k y β_k son constantes empíricas a determinar a partir de los datos. Sustituyendo (6.61) en (6.60), se obtiene

$$\frac{d \ln(\gamma_1/\gamma_2)}{dx_2} = \sum_k \alpha_k \beta_k x_2^{\beta_k - 2} \quad (6.62)$$

¹⁶ Es preciso que $\beta_k > 1$ para evitar singularidades en $\ln \gamma_2$ cuando $x_2 = 1$.

Integrando la Ecuación (6.62), se obtiene

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_1 - \sum_k \frac{\alpha_k \beta_k}{\beta_k - 1} x_2^{\beta_k - 1} - I \quad (6.63)$$

donde I es una constante de integración. Para eliminar $\ln \gamma_1$ en la Ecuación (6.63), sustituimos la Ecuación (6.61):

$$\ln \gamma_2 = \sum_k \alpha_k x_2^{\beta_k} - \sum_k \frac{\alpha_k \beta_k}{\beta_k - 1} x_2^{\beta_k - 1} - I \quad (6.64)$$

Para evaluar I es necesario imponer una condición de contorno adecuada. Si el componente 2 puede existir como líquido puro a la temperatura de la disolución, es frecuente utilizar el componente 2, líquido puro, a esa temperatura, como estado estándar para γ_2 ; en cuyo caso,

$$\gamma_2 = 1 \quad \text{cuando} \quad x_2 = 1$$

La constante de integración es

$$I = \sum_k \alpha_k - \sum_k \frac{\alpha_k \beta_k}{\beta_k - 1} \quad (6.65)$$

y la expresión para $\ln \gamma_2$ es

$$\ln \gamma_2 = \sum_k \alpha_k x_2^{\beta_k} - \sum_k \frac{\alpha_k}{\beta_k - 1} (\beta_k x_2^{\beta_k - 1} - 1) \quad (6.66)$$

La Ecuación (6.66) es una relación general pero, sólo por conveniencia, se suele utilizar una ecuación con solamente valores enteros positivos de β_k . Para ilustrar el uso de la Ecuación (6.66), supongamos que los datos de γ_1 se pueden representar bien por la Ecuación (6.61) truncada después del cuarto término ($k = 2, 3, 4$) con $\beta_k = k$. La Ecuación (6.61) se transforma en

$$\ln \gamma_1 = \alpha_2 x_2^2 + \alpha_3 x_2^3 + \alpha_4 x_2^4 \quad (6.67)$$

ecuación conocida como la *ecuación de Margules con cuatro subíndices*¹⁷. Los coeficientes α_2 , α_3 y α_4 deben determinarse a partir de datos experimentales de γ_1 en función de la fracción molar. Cuando esta ecuación para $\ln \gamma_1$, con cuatro subíndices, se sustituye en la Ecuación (6.66), se obtiene para γ_2

$$\ln \gamma_2 = \left(\alpha_2 + \frac{3}{2} \alpha_3 + 2\alpha_4 \right) x_1^2 - \left(\alpha_3 + \frac{8}{3} \alpha_4 \right) x_1^3 + \alpha_4 x_1^4 \quad (6.68)$$

La característica importante de la Ecuación (6.68) es que γ_2 está dada en función de constantes calculadas exclusivamente a partir de datos de γ_1 .

Calcular el coeficiente de actividad de un componente a partir de datos del otro, en un sistema binario, es una práctica frecuente, siempre que los dos componentes de la disolución difieran notablemente en volatilidad. En este caso, las medidas suelen dar el coeficiente de actividad del componente más volátil, solamente, obteniéndose el coeficiente de actividad del menos volátil a través de la ecuación de Gibbs-

¹⁷ La ecuación de Margules con n subíndices expresa $\ln \gamma_1$ como un polinomio en x_2 de grado n .

Duhem. Por ejemplo, supongamos que se desea tener información de las propiedades termodinámicas de algún líquido de alto punto de ebullición (como un polímero) disuelto en benceno, cerca de la temperatura ambiente; el procedimiento más fácil sería medir la actividad (presión parcial) del benceno en la disolución y calcular la actividad del otro componente a partir de la ecuación de Gibbs-Duhem, como se ha apuntado anteriormente; en este caso, no sería práctico medir la extremadamente pequeña presión parcial sobre la disolución, del componente de alto punto de ebullición.

Aunque el caso binario es el más simple, el método que acabamos de ver es aplicable a sistemas con cualquier número de componentes. En los casos más complicados el trabajo computacional es mayor, pero los principios teóricos son los mismos.

Al realizar los cálculos, es importante determinar los coeficientes de actividad con el mayor rigor posible, a partir de los datos de equilibrio. Recordando la definición del coeficiente de actividad:

$$\gamma_i \equiv \frac{f_i}{x_i f_i^0} \quad (6.69)$$

Las magnitudes f_i y f_i^0 deben calcularse con cuidado; en el equilibrio líquido-vapor, las correcciones de la fase gaseosa para ambas magnitudes suelen ser importantes. Para disoluciones líquidas, es útil adoptar el componente puro como estado estándar, y para simplificar los cálculos, es frecuente evaluar γ_i a partir de los datos, a través de la expresión simplificada

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^*} \quad (6.70)$$

donde P_i^* es la presión (de vapor) de saturación del componente i puro. La Ecuación (6.70), sin embargo, es sólo una forma aproximada de la Ecuación (6.69) porque no incluye ni la corrección de la fase gaseosa, ni el factor de Poynting. La aproximación está justificada en algunos casos, pero antes de utilizar la Ecuación (6.70) es importante preguntarse si estas simplificaciones son aplicables al caso en estudio. Para mezclas de componentes muy polares, o con enlaces de hidrógeno, o para mezclas a temperaturas criogénicas, la corrección de la fase gaseosa puede ser significativa, incluso a presiones próximas, o por debajo de 1 bar.

La ecuación de Gibbs-Duhem relaciona entre sí los coeficientes de actividad de todos los componentes en una mezcla. En una mezcla binaria, $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ no son independientes, como indican la Ecuación (6.59) y las relaciones subsiguientes, Ecuaciones (6.67) y (6.68). La relación entre los coeficientes de actividad se puede utilizar para reducir el trabajo experimental, como se verá en las dos secciones siguientes, o para comprobar la consistencia termodinámica de los datos experimentales, como se indica en la Sección 6.9.

6.7 Presiones parciales a partir de datos isotermos de la presión total

La descripción completa del equilibrio líquido-vapor de un sistema incluye las composiciones de equilibrio de ambas fases, así como la temperatura y la presión total. En un trabajo típico de investigación experimental se mantienen constantes la temperatura o la presión; en un sistema de m componentes, la determinación completa requiere la obtención de datos, o bien de la temperatura o bien de la presión, para cada estado de equilibrio y de $2(m - 1)$ fracciones molares. Esto representa un considerable trabajo, incluso para un sistema binario; y es ventajoso poder reducir el trabajo utilizando la ecuación de Gibbs-Duhem para calcular, al menos, parte de la información deseada.

Vamos a considerar un procedimiento para calcular las presiones parciales a partir de datos isoterms de presión total, en un sistema binario. Según este procedimiento, las presiones totales son medidas en función de la composición de una de las fases (generalmente la fase líquida) y no se mide la composición de la otra fase. En su lugar, la composición de la otra fase se calcula a partir de los datos de presión total, con ayuda de la ecuación de Gibbs-Duhem. De esta forma, se reduce el trabajo experimental.

Se han propuesto numerosas técnicas para llevar a cabo este tipo de cálculos, no siendo necesario revisarlas todas en este texto. Sin embargo, para indicar el fundamento de estas técnicas, se da a continuación uno de los procedimientos más representativos y útiles.

Método numérico de Barker¹⁸. La presión total de un sistema binario se escribe como

$$P = \gamma_1 x_1 P_1^s + \gamma_2 x_2 P_2^s \quad (6.71)$$

donde P_i^s es la presión de vapor «corregida» del componente i :

$$P_1^s \equiv P_1^s \exp \left[\frac{(v_1^L - B_{11})(P - P_1^s) - P \delta_{12} v_2^2}{RT} \right] \quad (6.72)$$

$$P_2^s \equiv P_2^s \exp \left[\frac{(v_2^L - B_{22})(P - P_2^s) - P \delta_{12} v_1^2}{RT} \right] \quad (6.73)$$

donde, δ_{12} , está relacionada con los segundos coeficientes del virial por

$$\delta_{12} \equiv 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \quad (6.74)$$

A temperatura constante, los coeficientes de actividad γ_1 y γ_2 son función únicamente de la composición.

La Ecuación (6.71) es rigurosa si suponemos que la fase de vapor de la mezcla, así como los vapores en equilibrio con los componentes puros, están descritos adecuadamente por la ecuación de estado del virial, explícita en el volumen y truncada después del segundo coeficiente del virial; que los volúmenes de los componentes puros líquidos son incompresibles en el intervalo de presiones considerado; y que el volumen molar parcial en la fase líquida de cada componente es invariante con la composición. Los estados estándar para los coeficientes de actividad en la Ecuación (6.71) son los componentes puros a la misma temperatura y presión de la mezcla¹⁹.

El método de Barker se usa para correlacionar los datos experimentales de la variación de la presión total con la composición del líquido a temperatura constante. Además de las Ecuaciones (6.71) a (6.74) se necesita una relación más, y ésta debe ser una ecuación que relacione los coeficientes de actividad con las fracciones molares. Esta relación puede contener cualquier número de coeficientes numéricos indeterminados que se obtienen a partir de los datos de presión total, como se muestra a continuación. Por ejemplo, supongamos que la relación adoptada es

$$\ln \gamma_1 = \alpha x_2^2 + \beta x_2^3 \quad (6.77)$$

¹⁸ Barker (1953); Abbott y Van Ness (1977).

¹⁹ Con estas hipótesis se deduce que

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{y_1 P}{x_1 P_1^s} + \frac{(B_{11} - v_1^L)(P - P_1^s)}{RT} + \frac{P y_1^2 \delta_{12}}{RT} \quad (6.75)$$

y

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{y_2 P}{x_2 P_2^s} + \frac{(B_{22} - v_2^L)(P - P_2^s)}{RT} + \frac{P y_2^2 \delta_{12}}{RT} \quad (6.76)$$

donde α y β son constantes desconocidas. A partir de la ecuación de Gibbs-Duhem [Ecuación (6.68)] se obtiene

$$\ln \gamma_2 = \left(\alpha + \frac{3}{2} \beta \right) x_1^2 - \beta x_1^3 \quad (6.78)$$

Las Ecuaciones (6.71) a (6.78) contienen sólo dos incógnitas, α y β . (Se supone que las magnitudes v^L , B , P^s y δ_{12} son conocidas. Es cierto que también se desconoce γ pero una vez conocidas α y β , γ queda determinada.)

En principio, las Ecuaciones (6.71) a (6.78) pudieran conducir a α y β con sólo dos puntos de la curva experimental P - x . En la práctica se necesitan más de dos puntos; es preferible utilizar todos los puntos experimentales fiables y así optimizar los valores de α y β para conseguir el mejor ajuste posible entre la curva de presión total observada y la curva calculada con los parámetros α y β .

El cálculo es iterativo porque y_1 e y_2 sólo pueden ser calculadas después de conocer α y β ; y se requiere un método de aproximaciones sucesivas. En la primera aproximación, y_1 e y_2 se hacen iguales a cero en las Ecuaciones (6.72) y (6.73). Entonces se calculan α y β e inmediatamente se calculan y_1 e y_2 con las Ecuaciones (6.75) a (6.78) (a partir de la primera aproximación de los parámetros α y β). Entonces se repite todo el cálculo con los nuevos valores de y_1 e y_2 en las Ecuaciones (6.72) y (6.73). Se procede de esta forma hasta que los valores supuestos y calculados de y_1 e y_2 coincidan; generalmente, tres o cuatro aproximaciones sucesivas son suficientes. La forma de las Ecuaciones (6.77) y (6.78) es arbitraria; se puede usar cualquier juego de ecuaciones con cualquier número de constantes, siempre que las dos ecuaciones satisfagan la ecuación de Gibbs-Duhem.

Aunque el método numérico de Barker es demasiado complicado para cálculos manuales, se puede programar fácilmente en un ordenador capaz de transformar rápidamente datos P - x isotermos en datos y - x . Una ilustración del método de Barker la proporciona el trabajo de Hermsen (1963) que midió las presiones de vapor totales del sistema benceno-ciclopentano a 25, 35 y 45 °C. Hermsen supuso que la energía Gibbs de exceso de este sistema se describe por un desarrollo de Redlich-Kister con dos parámetros²⁰:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 [A' + B'(x_1 - x_2)] \quad (6.79)$$

donde el subíndice 1 se refiere al benceno y el 2 al ciclopentano. Las expresiones de los coeficientes de actividad obtenidos a partir de la Ecuación (6.79) por diferenciación según la Ecuación (6.25), son:

$$\ln \gamma_1 = (A' + 3B')x_2^2 - 4B'x_2^3 \quad (6.80)$$

y

$$\ln \gamma_2 = (A' - 3B')x_1^2 + 4B'x_1^3 \quad (6.81)$$

Como indican las Ecuaciones (6.72) y (6.73), el método de Barker requiere los volúmenes molares de los líquidos puros y los tres segundos coeficientes del virial B_{11} , B_{22} y B_{12} . La Tabla 6.1 proporciona estos datos para el sistema benceno/ciclopentano.

Los resultados experimentales y calculados de Hermsen se muestran en la Tabla 6.2a. Se determinaron presiones totales y composiciones del líquido a una temperatura dada. Las composiciones de la fase de vapor no se midieron. Con las medidas experimentales, se determinaron los valores óptimos de A' y B' tales que reproduzcan, lo mejor posible, las presiones totales experimentales [Ecuación (6.71)]. La Tabla 6.2b muestra estos valores óptimos.

²⁰ Los coeficientes A' y B' son adimensionales.

Tabla 6.1 Segundos coeficientes del virial y volúmenes molares de la fase líquida* para el sistema benceno (1)/ciclopentano (2) ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$).

Temp. (°C)	v_1^L	v_2^L	B_{11}	B_{22}	B_{12}	δ_{12}
25	89.39	94.71	-1314	-1054	-1176	16
35	90.49	95.98	-1224	-983	-1096	15
45	91.65	97.29	-1143	-919	-1024	14

* Hermesen (1963).

Tabla 6.2a Resultados experimentales y calculados para el sistema benceno (1)/ciclopentano (2)*.

x_1	y_1 (calc.)	Presión (bar)		γ_1	γ_2	g^E (J mol^{-1})
		Exp.	Calc.			
25 °C						
0.1417	0.0655	0.3921	0.3921	1.408	1.010	142
0.2945	0.1324	0.3578	0.3580	1.253	1.043	239
0.4362	0.1984	0.3244	0.3246	1.151	1.095	280
0.5166	0.2410	0.3044	0.3055	1.108	1.135	282
0.5625	0.2682	0.2920	0.2918	1.087	1.160	277
0.8465	0.5510	0.1974	0.1976	1.010	1.380	143
35 °C						
0.1417	0.0684	0.5740	0.5739	1.375	1.009	136
0.2945	0.1391	0.5253	0.5250	1.234	1.040	230
0.4362	0.2091	0.4767	0.4769	1.140	1.088	270
0.5166	0.2543	0.4473	0.4475	1.100	1.125	272
0.5625	0.2829	0.4299	0.4298	1.080	1.148	267
0.8465	0.5732	0.2961	0.2962	1.009	1.350	138
45 °C						
0.1417	0.0697	0.8161	0.8164	1.353	1.009	134
0.2945	0.1421	0.7464	0.7471	1.219	1.039	226
0.4362	0.2142	0.6783	0.6788	1.130	1.085	263
0.5166	0.2607	0.6374	0.6371	1.092	1.119	265
0.5625	0.2903	0.6131	0.6120	1.074	1.141	260
0.8465	0.5862	0.4239	0.4244	1.008	1.325	133

* Hermesen (1963).

Tabla 6.2b Constantes de la Ecuación (6.79) para el sistema benceno (1)/ciclopentano (2)*.

	25 °C	35 °C	45 °C
A'	0.45598	0.42463	0.40085
B'	-0.01815	-0.01627	0.02186

* Hermesen (1963).

En el sistema benceno/ciclopentano, las desviaciones de la idealidad no son grandes y sólo son un poco asimétricas; por tanto, una expresión para la energía Gibbs de exceso con dos parámetros es suficiente. Para otros sistemas, cuando la energía Gibbs de exceso es grande o muy asimétrica, es conveniente utilizar una expresión más flexible para la energía Gibbs de exceso o incluir más términos del desarrollo de Redlich-Kister. Para ilustrar este punto, Orye (1965) midió las presiones totales de cinco sistemas binarios conteniendo un hidrocarburo y un disolvente polar, y redujo sus datos con el método de Barker, usando un desarrollo de Redlich-Kister con tres parámetros para la energía Gibbs de exceso. La Tabla 6.3 muestra estos resultados a 45 °C, y la Figura 6.9 muestra un clásico gráfico de las presiones parciales y la presión total, para uno de estos sistemas. El número de datos experimentales de presión total para determinar tres parámetros es necesariamente mayor que el número necesario para determinar sólo dos

Tabla 6.3 Energías Gibbs de exceso de cinco sistemas binarios obtenidas a partir de medidas de presión total a 45 °C*.

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 [A' + B'(x_1 - x_2) + C'(x_1 - x_2)^2]$$

Sistema (1)/(2)	A'	B'	C'
Tolueno/acetonitrilo	1.17975	-0.05992	0.12786
Tolueno/2,3-butanediona	0.79810	0.01763	-0.01023
Tolueno/acetona	0.66365	-0.00477	0.00227
Tolueno/nitroetano	0.76366	0.07025	0.06190
Metilciclohexano/acetona	1.69070	-0.00010	0.18324

* Orye. 1965.

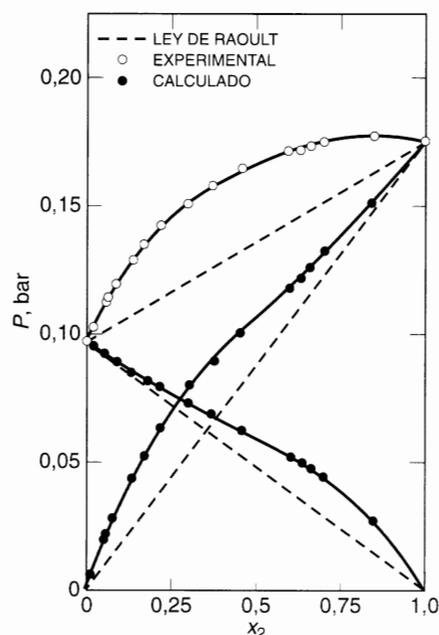


Figura 6.9 Presiones parciales y total del sistema tolueno (1)/2,3-butanodiona (2) a 45 °C.

parámetros. Mientras que para el sistema benceno/ciclopentano, que no se desvía mucho de la idealidad, fueron suficientes medidas a seis composiciones para determinar los dos parámetros de Hermsen, a cualquier temperatura, las medidas de Orye utilizan unos 15 puntos para determinar tres parámetros del sistema hidrocarburo/disolvente polar, que se desvía mucho de la idealidad.

Las medidas de presión total a temperatura constante son particularmente indicadas para obtener las energías Gibbs de exceso de las mezclas binarias líquidas cuyos componentes tienen similares volatilidades. Tales medidas pueden hacerse rápidamente, y con cuidado y experiencia, pueden ser muy precisas.

Van Ness y colaboradores (Byer *et al.*, 1973; Abbott y Van Ness, 1975) hacen un estudio detallado del tratamiento de los datos y resaltan que las medidas isotermas P - x proporcionan la mejor fuente de datos experimentales. Para muchas mezclas, no es necesario medir y .

Van Ness y colaboradores utilizan, en el tratamiento de los datos, la ecuación de Margules con cuatro subíndices escrita en la forma

$$\frac{g^E}{RTx_1x_2} = A'x_2 + B'x_1 - D'x_1x_2 \quad (6.82)$$

La Tabla 6.4 muestra los valores de los parámetros A' , B' y D' obtenidos a partir de medidas P - x para 14 sistemas binarios a 30 °C. Los 14 sistemas representan una gran variedad de comportamientos; algunos presentan grandes desviaciones positivas de la ley de Raoult ($g^E > 0$) y otros presentan grandes desviaciones negativas ($g^E < 0$). Uno de los sistemas (el n.º 6) presenta comportamiento ideal.

Tabla 6.4 Energía Gibbs de exceso a partir de medidas P - x a 30 °C*.
[Constantes de la Ecuación (6.82).]

Sistema (1)/(2)	A'	B'	D'
1. Tetracloruro de carbono/THF†	-0.25704	-0.18188	0.04760
2. Cloroformo/THF	-1.39352	-1.58092	0.58606
3. Diclorometano/THF	-0.93341	0.87287	0.22232
4. Tetracloruro de carbono/furano	0.28639	0.27034	0.01189
5. Cloroformo/furano	-0.08350	-0.11890	0.02847
6. Diclorometano/furano	0	0	0
7. THF/furano	-0.39970	-0.37125	-0.06410
8. Diclorometano/acetato de metilo	-0.42260	-0.63028	0.27851
9. Diclorometano/acetona	0.58905	-0.76638	-0.11940
10. Diclorometano/1,4-dioxano	-0.63128	-0.95516	-0.06863
11. Cloroformo/1,4-dioxano	-0.75571	-1.58181	0.12739
12. Piridina/acetona	0.19441	0.20447	0.02998
13. Piridina/cloroformo	-1.16104	-0.70714	0.37199
14. Piridina/diclorometano	-0.57919	-0.44873	0.03523

* Byer *et al.* (1973); † THF = tetrahidrofurano.

La Figura 6.10 muestra un procedimiento muy adecuado para ilustrar las desviaciones de la idealidad de los 14 sistemas; las coordenadas del gráfico corresponden al desarrollo de Redlich-Kister [Ecuación (6.52)]; para mezclas simples, el gráfico es una línea recta horizontal; para mezclas algo más complejas, la línea sigue siendo recta, pero no horizontal; y para mezclas muy complejas, la línea es curva. A cada uno de estos tres tipos pertenecen los ejemplos mostrados en las Figuras 6.5, 6.6 y 6.7.

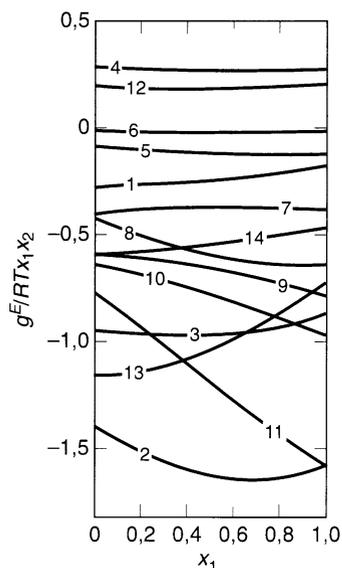


Figura 6.10 Energías Gibbs de exceso de los 14 sistemas binarios de la Tabla 6.4.

6.8 Presiones parciales a partir de datos isobáricos de puntos de ebullición

Como se ha indicado en la Sección precedente, la ecuación de Gibbs-Duhem se puede utilizar para convertir datos P - x isotérmicos de una mezcla binaria en datos γ - x ; de la misma forma, puede utilizarse para convertir datos T - x isobáricos en datos γ - x . Sin embargo, esta última transformación es menos útil, porque la ecuación de Gibbs-Duhem para un sistema no isotérmico, sino isobárico, contiene un término corrector (véase Apéndice D) que es proporcional a la entalpía de mezcla, y esta corrección no es siempre despreciable. La ecuación de Gibbs-Duhem para un sistema isotermo, no isobárico, también contiene un término corrector (que es proporcional al volumen de mezcla), pero en mezclas de dos líquidos a presiones bajas, este término puede ser despreciado con seguridad.

Por consiguiente, el tratamiento riguroso de los datos T - x isobáricos requiere los datos de la entalpía de mezcla a la temperatura de ebullición de la disolución. Estos datos casi nunca están disponibles, por lo que si el objetivo de un trabajo de este tipo es la obtención de datos γ - x isobáricos precisos, suele ser más fácil medir directamente los datos γ - x en un destilador que obtener los datos de entalpía de mezcla junto con los datos T - x . Sin embargo, la determinación de puntos de ebullición, que es experimentalmente sencilla, puede ser útil para obtener resultados aproximados, suficientes para muchas aplicaciones prácticas. Introducir una mezcla líquida en un recipiente manostatado y medir la temperatura de ebullición es un experimento fácil de realizar. A continuación vamos a presentar, brevemente, el tratamiento de datos T - x isobáricos para obtener el diagrama isobárico γ - x .

Supongamos que podemos despreciar el término de corrección no isotérmico en la ecuación de Gibbs-Duhem. Supongamos también, por simplicidad, que la fase gaseosa es ideal y que la ecuación de Margules con dos subíndices expresa adecuadamente la relación entre el coeficiente de actividad y la fracción molar:

$$RT \ln \gamma_1 = Ax_2^2 \quad (6.83)$$

Suponemos que A es una constante independiente de la temperatura, presión y composición. La ecuación de Gibbs-Duhem nos da:

$$RT \ln \gamma_2 = Ax_1^2 \quad (6.84)$$

El problema ahora es encontrar el parámetro A a partir de los datos T - x . Una vez conocido A , calcular el diagrama y - x es muy sencillo. Para ser consistentes con la naturaleza aproximada del cálculo, utilizaremos la definición simplificada de los coeficientes de actividad proporcionada por la Ecuación (6.70).

Para determinar A , escribimos

$$P = \text{constante} = x_1 P_1^s \exp\left(\frac{A}{RT} x_2^2\right) + x_2 P_2^s \exp\left(\frac{A}{RT} x_1^2\right) \quad (6.85)$$

A partir de los datos T - x y de las curvas de presión de vapor de los componentes puros, se conocen todas las magnitudes que intervienen en la Ecuación (6.85), excepto A . Desgraciadamente, la Ecuación (6.85) no es explícita en A , pero se puede determinar, por tanteo, el valor de A para cualquier punto del diagrama T - x . Por tanto, en principio, el punto de ebullición de una mezcla de composición conocida es suficiente para determinar A . Sin embargo, para obtener un valor más representativo, es preferible medir los puntos de ebullición de varias composiciones de la mezcla, determinar un valor de A de cada uno de ellos, y promediar estos valores para obtener el valor óptimo en los cálculos siguientes o, si los datos lo permiten, desechar las Ecuaciones (6.83) y (6.84) y usar otra ecuación con dos (o tres) parámetros para relacionar los coeficientes de actividad con la composición.

Para ilustrar este cálculo, consideremos los datos de puntos de ebullición del sistema éter diisopropílico/2-propanol, obtenidos a la presión atmosférica. La Tabla 6.5 muestra los puntos de ebullición experimentales. Con la Ecuación (6.85) se encuentra el valor medio de $A = (3,18 \pm 0,13) \text{ kJ mol}^{-1}$. Cuando se usa este valor, se obtiene el diagrama y - x de la Figura 6.11. Los puntos representan los datos y - x experimentales correspondientes a la curva de Miller y Bliss (1940). En este caso, la coincidencia entre los valores del diagrama y - x observados y calculados es buena, pero no hay que pensar que siempre vaya a serlo.

Tabla 6.5 Puntos de ebullición de las mezclas de diisopropil éter/2-propanol a 1,013 bar*.

% mol éter en fase líquida	Temperatura (°C)	% mol éter en fase líquida	Temperatura (°C)
0	82.30	58.4	66.77
8.4	76.02	73.2	66.20
18.0	72.48	75.4	66.18
28.2	69.93	84.6	66.31
38.5	68.18	89.1	66.33
43.6	67.79	91.8	66.77
47.7	67.56	98.9	67.73
52.0	67.19	100.0	68.50

* Miller y Bliss (1940).

El método anterior todavía es aproximado y puede refinarse de diversas formas; por ejemplo, se pueden utilizar coeficientes adicionales en las expresiones de los coeficientes de actividad, o se puede corregir la no idealidad del vapor (Adler y Adler, 1973). Pero no suele merecer la pena introducir estos refinamientos si se desprecia la corrección de temperatura en la ecuación de Gibbs-Duhem. Parece inevitable que sin estimar la entalpía de mezcla con una cierta precisión, el método de obtención del diagrama y - x a partir de puntos de ebullición sea siempre aproximado.

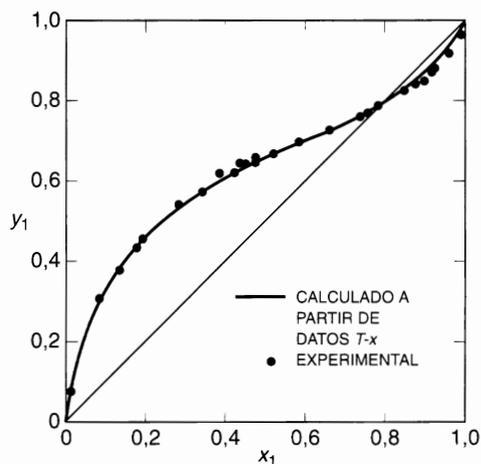


Figura 6.11 Equilibrio líquido-vapor para el sistema diisopropil éter (1)/2-propanol (2) a 1,013 bar.

Las técnicas para estimar los diagramas y - x , isotérmicos o isobáricos, con ayuda de la ecuación de Gibbs-Duhem han sido objeto de muchos trabajos científicos, habiéndose propuesto muchas variaciones sobre este tema. Una de ellas, muy popular, hace referencia al uso de datos azeotrópicos; si un sistema binario tiene un azeótropo, y conocemos su composición, temperatura y presión, se pueden calcular las dos constantes de cualquier ecuación de este tipo para los coeficientes de actividad, y con ellas calcular el diagrama y - x completo (Miller y Bliss, 1940). Este método supone que la ecuación de Gibbs-Duhem es válida isotérmica e isobáricamente. Se pueden obtener buenos resultados cuando la fracción molar del azeótropo se encuentra en el intervalo entre 0.3 y 0.7.

Aunque Van Ness (Byer *et al.*, 1973; Abbott y Van Ness, 1975) ha insistido en la relación entre los datos experimentales P - x y la ecuación de Gibbs-Duhem, Christian *et al.* (1960) han propuesto una variación interesante, describiendo un aparato y unos cálculos, midiendo P - y en lugar de P - x para obtener el diagrama y - x . Bellemans (1959) propuso un método para calcular las composiciones de las fases en equilibrio a partir de puntos de rocío (datos T - y) y McDermott y Ellis (1965) describieron el cálculo de sistemas ternarios utilizando datos (P - x). Todas estas técnicas tienen un objetivo común: reducir el trabajo experimental necesario para caracterizar las propiedades de las mezclas líquidas. Estas técnicas son útiles, pero tienen una importante limitación: los resultados obtenidos con el tratamiento de datos basado en la ecuación de Gibbs-Duhem no pueden ser sometidos al test de consistencia termodinámica, porque el propio método de cálculo fuerza al resultado a cumplir esta condición. Por consiguiente, la ecuación de Gibbs-Duhem puede utilizarse tanto para ampliar datos incompletos como para comprobar la consistencia de datos completos, pero no para ambas cosas simultáneamente. En la sección siguiente se estudian brevemente los principios básicos de los tests de consistencia.

6.9 Comprobación de la consistencia termodinámica de los datos de equilibrio

La ecuación de Gibbs-Duhem relaciona entre sí los coeficientes de actividad de todos los componentes en una mezcla. Por tanto, si hay datos disponibles para todos los coeficientes de actividad, estos datos deben cumplir la ecuación de Gibbs-Duhem; si no la cumplen, los datos no son correctos. Si la cumplen, los datos son probablemente correctos, pero no necesariamente; es concebible que un juego de datos

incorrectos, fortuitamente, satisfaga la ecuación de Gibbs-Duhem, pero es poco probable. Desafortunadamente, hay muchos datos de equilibrio de fases en la bibliografía que no satisfacen la ecuación de Gibbs-Duhem y, por tanto, deben ser incorrectos.

Consideremos un caso sencillo: una mezcla binaria de dos líquidos a baja presión para la que se han obtenido datos isotermos de coeficientes de actividad. En este caso, la ecuación de Gibbs-Duhem es la Ecuación (6.59).

Una técnica teóricamente simple es comprobar directamente los datos con la Ecuación (6.59); es decir, representar gráficamente $\ln \gamma_1$ frente a x_1 y $\ln \gamma_2$ frente a x_2 y calcular las pendientes, para sustituirlas en la Ecuación (6.59) a distintas composiciones y comprobar si satisfacen la ecuación de Gibbs-Duhem. Aunque esta prueba parece simple y exacta, tiene poco valor desde el punto de vista práctico, porque los datos experimentales presentan, inevitablemente, alguna dispersión, que hace difícil calcular la pendiente con suficiente precisión. Por tanto, el «método de la pendiente» proporciona, en el mejor de los casos, una primera valoración de la consistencia termodinámica, por lo que sólo puede ser aplicado de forma semi-cuantitativa. Por ejemplo, si $d \ln \gamma_1/dx_1$ es positiva, para una determinada composición, $d \ln \gamma_2/dx_2$ debe ser también positiva, y si $d \ln \gamma_1/dx_1$ es nula, $d \ln \gamma_2/dx_2$ también debe anularse. Por tanto, el método de la pendiente puede emplearse para detectar errores graves en los datos del equilibrio.

Con fines cuantitativos, es más fácil utilizar una prueba integral que una diferencial, como la de la pendiente. Aunque la prueba integral es popular y se utiliza con frecuencia, desafortunadamente no proporciona un criterio definitivo sobre la consistencia termodinámica de los datos. La prueba integral más utilizada es la propuesta por Redlich y Kister (1948) y también por Herington (1947), que se explica a continuación.

La energía Gibbs de exceso se relaciona con los coeficientes de actividad por

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad (6.86)$$

Diferenciando con respecto a x_1 , a temperatura y presión constantes, se obtiene

$$\frac{d(g^E/RT)}{dx_1} = x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} + \ln \gamma_1 + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} + \ln \gamma_2 \frac{dx_2}{dx_1} \quad (6.87)$$

Teniendo en cuenta que $dx_1 = -dx_2$ y sustituyendo la ecuación de Gibbs-Duhem [Ecuación (6.59)], se obtiene

$$\frac{d(g^E/RT)}{dx_1} = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (6.88)$$

Integrando con respecto a x_1 resulta

$$\int_0^1 \frac{d(g^E/RT)}{dx_1} dx_1 = \int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = \frac{g^E}{RT} (\text{para } x_1 = 1) - \frac{g^E}{RT} (\text{para } x_1 = 0) \quad (6.89)$$

Si los estados estándar utilizados son los líquidos puros a la temperatura de la mezcla,

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &\rightarrow 0 && \text{cuando } x_1 \rightarrow 1 \\ \ln \gamma_2 &\rightarrow 0 && \text{cuando } x_1 \rightarrow 0 \end{aligned} \quad (6.90)$$

y

$$\begin{aligned} \frac{g^E}{RT} (\text{para } x_1 = 1) &= 0 \\ \frac{g^E}{RT} (\text{para } x_1 = 0) &= 0 \end{aligned} \quad (6.91)$$

La Ecuación (6.89) se transforma en

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0 \quad (6.92)$$

La Ecuación (6.92) proporciona el denominado *test del área* para datos de equilibrio de fases. Se hace una representación de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ frente a x_1 ; la Figura 6.7 muestra un gráfico de este tipo. Como la integral del primer miembro de la Ecuación (6.92) representa el área bajo la curva mostrada en la figura, la condición de consistencia termodinámica es que dicha área sea cero, es decir, que el área por encima del eje x sea igual al área por debajo de dicho eje. Estas áreas pueden medirse precisa y fácilmente con un planímetro y así el test del área es particularmente simple de realizar.

Desafortunadamente, el test del área tiene poco valor para decidir si un juego de datos de coeficientes de actividad es termodinámicamente consistente o no. Como indica la Ecuación (6.92), el test del área utiliza la *relación* de γ_1 a γ_2 ; cuando se calcula esta relación, se cancela la presión:

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\varphi_1 y_1 / x_1 f_1^0}{\varphi_2 y_2 / x_2 f_2^0} \quad (6.93)$$

Por consiguiente, el test del área no utiliza la que es, probablemente, la medida más valiosa (y normalmente más precisa), la presión total P^{21} . Como señaló Van Ness (1995), el test del área está muy limitado (excepto para correcciones menores, véase la nota 21) porque los únicos datos necesarios para construir el gráfico son datos x e y , y la relación de las presiones de vapor de los dos componentes puros, P_1^s/P_2^s . Por consiguiente, para datos isoterms, el test del área sirve para poco más que determinar si la relación de presiones de vapor, P_1^s/P_2^s es, o no, apropiada al juego de valores x - y medidos. Un gráfico de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ frente a x_1 puede ser sensible a la dispersión de los datos x - y , pero no aporta nada sobre la consistencia interna de los datos.

La única forma significativa de comprobar la consistencia termodinámica de los datos experimentales consta de tres etapas: primero, medir las tres magnitudes P , x e y , a T constante; después, seleccionar dos cualesquiera de esas magnitudes y predecir la tercera usando la ecuación de Gibbs-Duhem; finalmente, comparar los valores calculados de la tercera magnitud con las experimentales.

Van Ness y colaboradores (Byer *et al.*, 1973; Abbott y Van Ness, 1975) han ilustrado este procedimiento examinando los datos experimentales P - x - y (Fried *et al.*, 1967) para el sistema piridina (1)/tetracloroetileno (2) a 60 °C; la Figura 6.12 muestra una representación de estos datos. En este caso, las presiones totales son tan bajas que todos los coeficientes de fugacidad pueden igualarse a la unidad y la fugacidad en el estado estándar, f_i^0 es igual a la presión de vapor, P_i^s .

Van Ness y colaboradores ajustaron los datos a la Ecuación (6.82) de tres formas, utilizando

1. Datos P - x - y .
2. Datos x - y solamente.
3. Datos P - x solamente.

Los resultados del tratamiento de datos se muestran en las Tablas 6.6 y 6.7. La Tabla 6.6 indica que los coeficientes en la expresión para g^E dependen significativamente de la elección de los datos²², y, lo que es más importante para la comprobación de los datos, también difieren notablemente las desviaciones entre las magnitudes medidas y calculadas, como indica la Tabla 6.7.

²¹ Es necesaria una matización porque P sí interviene en el cálculo de los coeficientes de fugacidad φ , y, a veces, de la fugacidad del estado estándar f_i^0 . Pero estos son efectos secundarios que son despreciables a baja presión. El efecto principal de la presión no está incluido en la Ecuación (6.92).

²² Nicolaidis y Eckert (1978).

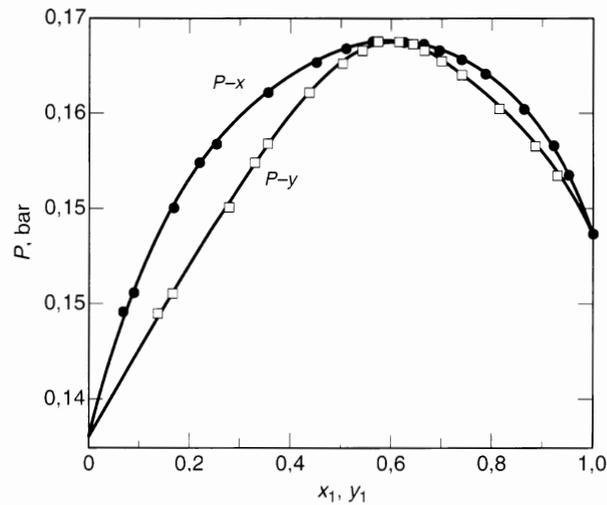


Figura 6.12 Datos experimentales del equilibrio líquido-vapor para el sistema piridina (1)/tetracloroetileno (2) a 60 °C.

Tabla 6.6 Constantes de la Ecuación (6.82) para el sistema piridina/tetracloroetileno, a 60 °C (Byer *et al.*, 1973).

	A partir de datos P - x - y	A partir de datos x - y	A partir de datos P - x
A'	0.93432	0.77882	0.82030
B'	0.84874	0.68925	0.77826
D'	0.48897	0.03721	0.09045

Tabla 6.7 Desviaciones entre las magnitudes medidas y las calculadas para el sistema piridina/tetracloroetileno, a 60 °C (Byer *et al.*, 1973).

Datos usados	$\Delta = \text{magnitud calculada} - \text{magnitud medida}$			
	Δy		$\Delta P \times 10^3 \text{ bar}$	
	DCM*	Máx.	DCM*	Máx.
P - x - y	0.0058	0.0119	0.57	1.32
x - y	0.0018	0.0036	1.80	2.49
P - x	0.0054	0.0092	0.33	0.67

* DCM = Desviación cuadrática media.

La primera fila de la Tabla 6.7 no dice nada sobre la consistencia termodinámica de los datos, porque las tres magnitudes medidas fueron utilizadas para obtener los coeficientes en la Ecuación (6.82). Las desviaciones indican, simplemente, hasta qué punto esa ecuación puede representar la totalidad de los datos experimentales. En la segunda fila, debemos fijarnos en las desviaciones en la presión, porque esta magnitud *no* fue usada en la determinación de los coeficientes en la Ecuación (6.82); de la misma forma, en la tercera fila, debemos fijarnos en las desviaciones en y .

Experimentalmente, es mucho más fácil medir presiones con gran precisión; medir con precisión los valores de y es generalmente más difícil. Cuando se utilizan datos P - x , la desviación cuadrática media

(DCM) en y está comprendida, probablemente, dentro del error de y ; pero cuando se usan datos x - y , la DCM en P es probablemente mayor que el error experimental. La consistencia termodinámica de estos datos, sin embargo, es razonablemente buena, aunque no tan buena como podría serlo, probablemente debido a la imprecisión en y .

Aunque los valores de la DCM son útiles para comprobar la consistencia termodinámica, es más útil representar ΔP (o Δy) frente a x para determinar si las desviaciones son mayoritariamente de un signo o si se distribuyen al azar alrededor de cero. Si las desviaciones muestran unas tendencias claras, los datos podrían ser sospechosos. Sin embargo, si las desviaciones se reparten al azar, alrededor de cero, sin tendencias claras, y si las desviaciones son pequeñas, los datos son, probablemente, de buena calidad.

No es fácil diseñar un test realmente significativo para comprobar la consistencia termodinámica porque no parece posible definir un criterio de consistencia cuantitativo que no incluya alguna ambigüedad; todos los datos experimentales tienen alguna incertidumbre y la calificación de «bueno» o «malo» depende del sistema, del método experimental, el juego de estándares utilizado, y lo que es más importante, el destino final de los datos; para aplicaciones simples, una aproximación puede ser suficiente, mientras que para otras es esencial una precisión muy alta. El problema se complica todavía más por la cuestión de qué peso atribuir a las diferentes medidas experimentales: algunas medidas son más importantes que otras porque las condiciones experimentales varían; por ejemplo, en los experimentos habituales del equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios, los datos en los dos extremos de concentración son probablemente los de menos precisión (salvo que se tomen precauciones especiales), pero son precisamente estas medidas las que aportan la información más valiosa para determinar la energía Gibbs de exceso.

La bibliografía es rica en artículos sobre tests de consistencia termodinámica, porque es más fácil comprobar los datos de los demás que obtener los suyos propios en el laboratorio. La mayor parte de esta bibliografía (aunque no toda) no es lo bastante clara por el uso excesivo de estadísticas. Se ha dicho que «el patriotismo es el último refugio de un villano». De la misma forma, se puede decir que «la estadística es el último refugio del mal experimentador» o, en sentido más positivo, que un gramo de buenos datos es más valioso que una tonelada de tests de consistencia.

6.10 Desarrollo de Wohl para la energía Gibbs de exceso

En la Sección 6.5 examinamos brevemente algunas expresiones de la energía Gibbs de exceso de disoluciones binarias. Ahora continuaremos este análisis con un método general para expresar la energía Gibbs de exceso propuesto por Wohl (1946). Una de las principales ventajas de este método es que puede asignarse un cierto significado físico a los parámetros que aparecen en las ecuaciones; como resultado, y como se verá más adelante en la Sección 6.14, el *desarrollo de Wohl* puede generalizarse de forma sistemática a disoluciones multicomponentes.

Wohl expresa la energía Gibbs de exceso de una disolución binaria como una serie de potencias de las fracciones en volumen efectivas, z_1 y z_2 , de los dos componentes:

$$\frac{g^E}{RT(x_1q_1 + x_2q_2)} = 2a_{12}z_1z_2 + 3a_{112}z_1^2z_2 + 3a_{122}z_1z_2^2 + 4a_{1112}z_1^3z_2 + 4a_{1222}z_1z_2^3 + 6a_{1122}z_1^2z_2^2 + \dots \quad (6.94)$$

donde

$$z_1 \equiv \frac{x_1q_1}{x_1q_1 + x_2q_2} \quad \text{y} \quad z_2 \equiv \frac{x_2q_2}{x_1q_1 + x_2q_2}$$

La ecuación de Wohl contiene dos tipos de parámetros, q y a . Los parámetros q son volúmenes efectivos, o secciones eficaces, de las moléculas; q_i es una medida del tamaño molecular de la molécula i , o de su «esfera de influencia» en la disolución. Una molécula grande tiene valores de q más altos que una molécula pequeña, y en disoluciones de moléculas no polares de tamaño similar, puede frecuentemente suponerse que la relación de q es igual a la misma relación de los volúmenes molares de los dos componentes líquidos. Los parámetros a son parámetros de interacción cuyo significado físico, aunque no muy preciso, es aproximadamente similar al de los segundos coeficientes del virial. El parámetro a_{12} es una constante característica de la interacción entre una molécula 1 y una molécula 2; el parámetro a_{112} es una constante característica de la interacción entre tres moléculas, dos del componente 1 y una del componente 2, y así sucesivamente. La probabilidad de encontrar una pareja de moléculas vecinas formada por una molécula de componente 1 y una de componente 2 se supone que es $2z_1z_2$; de la misma forma, la probabilidad de encontrar un trío de moléculas vecinas formado por las moléculas 1, 1 y 2 es $3z_1^2z_2$, y así sucesivamente. Por tanto, hay una cierta analogía entre la ecuación de Wohl y la ecuación de estado del virial, pero es sólo una analogía porque, mientras la ecuación del virial tiene un fundamento teórico exacto, la ecuación de Wohl no se puede deducir de ninguna teoría rigurosa sin adoptar simplificaciones drásticas.

Cuando la energía Gibbs de exceso se toma con referencia a una disolución ideal en el sentido de la ley de Raoult, como en la Ecuación (6.94), solamente habrá interacciones que afecten, al menos, a dos moléculas distintas; es decir, en la Ecuación (6.94) no aparecen los términos del tipo z_1^2, z_1^3, \dots y z_2^2, z_2^3, \dots en el desarrollo. Ésta es una consecuencia necesaria de la condición de contorno de g^E que debe tender a cero cuando x_1 y x_2 se hacen cero.

Sin embargo, si g^E se toma con referencia a una disolución diluida ideal, que es diluida, por ejemplo, en el componente 2, el desarrollo de Wohl toma la forma

$$\frac{g^{E*}}{RT(x_1q_1 + x_2q_2)} = -a_{22}z_2^2 - a_{222}z_2^3 - a_{2222}z_2^4 - \dots \quad (6.95)^{23}$$

En este caso, a_{22} es el coeficiente de autointeracción característico de la interacción entre dos moléculas del componente 2, a_{222} es el coeficiente de autointeracción característico de la interacción entre tres moléculas del componente 2, y así sucesivamente. Como g^{E*} en la Ecuación (6.95) se refiere a una disolución muy diluida en el componente 2, la causa de las desviaciones de la idealidad y de los valores no nulos de g^{E*} , no son las interacciones entre moléculas 2 y moléculas 1, sino más bien las interacciones entre moléculas del componente 2.

La Ecuación (6.94) es una expresión conocida y utilizada para mezclas cuyos componentes pueden existir como líquidos puros a la temperatura de la disolución. La Ecuación (6.95) no es muy conocida pero, en ocasiones, resulta útil para disoluciones de gases o sólidos en líquidos (véanse los Capítulos 10 y 11).

Ecuación de Van Laar. Para ilustrar la generalidad de la Ecuación (6.94), consideremos el caso de una disolución de dos componentes que no son químicamente muy diferentes entre sí, pero que tienen tamaños moleculares distintos. Un ejemplo es una disolución de benceno (volumen molar $89 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ a 25°C) e isoocetano (volumen molar $166 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ a 25°C). Introducimos la simplificación de despreciar los coeficientes de interacción a_{112}, a_{122}, \dots y superiores; es decir, la expresión de Wohl truncada después del primer término. En este caso, la Ecuación (6.94) se transforma en

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{2a_{12}x_1x_2q_1q_2}{x_1q_1 + x_2q_2} \quad (6.96)$$

²³ El signo menos antes de los coeficientes se introduce arbitrariamente. Para la mayor parte de las mezclas a_{22} en la Ecuación (6.95) es un número positivo. El asterisco sobre g^{E*} indica que g^{E*} se ha tomado con relación a la disolución *diluida ideal*.

que es la *ecuación de Van Laar*. A partir de la Ecuación (6.25) se pueden deducir las expresiones de los coeficientes de actividad²⁴,

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left(1 + \frac{A'}{B'} \frac{x_1}{x_2}\right)^2} \quad (6.97)$$

y

$$\ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left(1 + \frac{B'}{A'} \frac{x_2}{x_1}\right)^2} \quad (6.98)$$

donde $A' = 2q_1a_{12}$ y $B' = 2q_2a_{12}$.

Las Ecuaciones (6.97) y (6.98) son las conocidas ecuaciones de Van Laar, utilizadas muy frecuentemente para representar datos de coeficientes de actividad. Estas ecuaciones contienen dos constantes empíricas, A' y B' ; la relación entre A' y B' es la misma que la relación entre volúmenes efectivos q_1 y q_2 y es también igual a la relación de $\ln \gamma_1^x$ y $\ln \gamma_2^x$. Mientras que las Ecuaciones (6.97) y (6.98) contienen sólo dos parámetros, la Ecuación (6.96) parece ser una ecuación de tres parámetros. Sin embargo, a partir de los valores de los parámetros A' y B' determinados empíricamente no es posible obtener el valor del coeficiente de interacción a_{12} salvo que se haga alguna hipótesis independiente con respecto a los valores de q_1 o q_2 . En la práctica, no es necesario conocer q_1 y q_2 por separado, porque sólo es importante la relación entre ambos.

La Figura 6.13 muestra los coeficientes de actividad del sistema benceno/isooctano a 45 °C. La ecuación de Van Laar con $A' = 0,419$ y $B' = 0,745$ representa bien los datos de Weissman y Wood (1960).

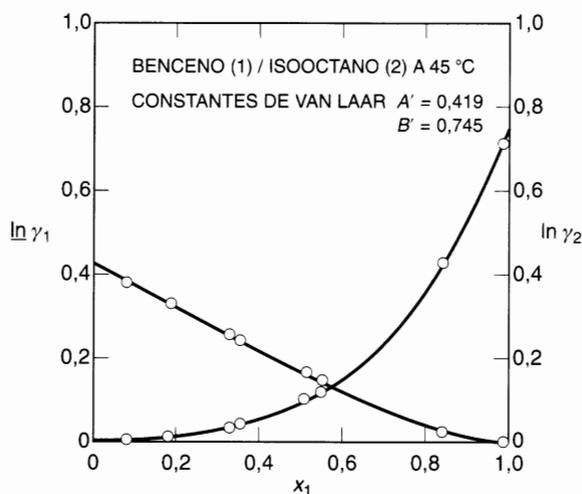


Figura 6.13 Aplicación de las ecuaciones de Van Laar a una mezcla cuyos componentes difieren apreciablemente en tamaño molecular.

²⁴ A' y B' son adimensionales.

La deducción de la ecuación de Van Laar indica que esta ecuación debería ser utilizada para disoluciones de líquidos relativamente simples, preferiblemente no polares, pero se ha demostrado empíricamente que esta ecuación suele ser capaz de representar los coeficientes de actividad de mezclas más complejas. En estas mezclas, el significado físico de las constantes de Van Laar es menos claro; las constantes deben ser consideradas como poco más que parámetros empíricos en una ecuación termodinámicamente consistente. La ecuación de Van Laar se usa ampliamente; se ha hecho muy popular en trabajos aplicados por su flexibilidad y por su simplicidad matemática respecto a las otras ecuaciones disponibles²⁵. En el caso especial en que las constantes de Van Laar, A' y B' , son iguales, las ecuaciones de Van Laar son idénticas a la de Margules con dos subíndices [Ecuaciones (6.48) y (6.49)].

Siempre que se utiliza el desarrollo de Wohl como base de una expresión de los coeficientes de actividad en función de la composición, la ecuación resultante es válida para una temperatura y presión determinadas; es decir, las constantes de la ecuación no dependen de la composición pero sí son función de la temperatura y la presión. Puesto que el efecto de la presión sobre las propiedades de la fase líquida es normalmente pequeño (excepto a altas presiones o en condiciones próximas a la crítica), la dependencia de las constantes con la presión es normalmente despreciable; sin embargo, la dependencia con la temperatura no suele ser despreciable. Aunque muchas operaciones industriales (por ejemplo, la destilación) se realizan más frecuentemente a presión constante que a temperatura constante, existe sin embargo una fuerte tendencia a suponer que las constantes en ecuaciones como esta de Van Laar son independientes de la temperatura. Esta suposición no tiene sentido físico; como indica la Ecuación (6.29), el coeficiente de actividad de un componente en una disolución es independiente de la temperatura sólo en una disolución atérmica, es decir, una disolución en la que sus componentes se mezclan isotérmica e isobáricamente sin generar ni absorber calor. Para aplicaciones prácticas, sin embargo, esta suposición puede ser tolerable siempre que el intervalo de temperaturas no sea grande. Por ejemplo, la Figura 6.14 muestra los coeficientes de actividad calculados a partir de los datos de Gadwa (1936) para el sistema propanol/agua a la presión constante de 1,013 bar. Estos coeficientes de actividad se representan bien con la ecuación de Van Laar

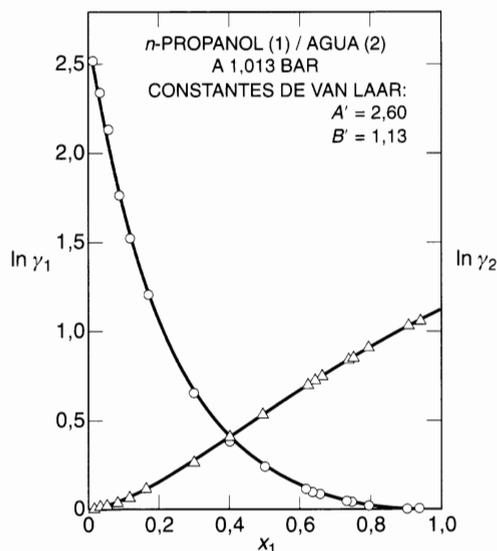


Figura 6.14 Aplicación de las ecuaciones de Van Laar a un sistema isobárico. En este sistema, la temperatura varía solamente entre 87,8 y 100 °C.

²⁵ Como observaron Abbott y Van Ness (1982), la ecuación de Van Laar implica que al representar los datos experimentales en la forma $x_1 x_2 / y^E$ frente a x_1 , debe obtenerse una línea recta.

con $A' = 2,60$ y $B' = 1,13$. En este caso particular, la suposición de invariancia de las constantes con la temperatura parece ser aceptable porque, a la presión constante de 1.013 bar, las temperaturas de ebullición varían sólo de 87,8 a 100 °C.

Cuando los datos experimentales son insuficientes para identificar la dependencia con la temperatura del coeficiente de actividad, como sucede a menudo, se suele hacer una de estas dos simplificaciones. La primera, mencionada en el párrafo precedente, es suponer que, a composición constante, el coeficiente de actividad es invariante con la temperatura; la segunda es suponer que, a composición constante, $\ln \gamma_i$ es proporcional al inverso de la temperatura absoluta. La primera es equivalente a suponer que la disolución es atérmica ($h^E = 0$), y la segunda es equivalente a suponer que la disolución es regular ($s^E = 0$). Las disoluciones reales no son ni atérmicas ni regulares, pero bastante frecuentemente, la suposición de regularidad proporciona una mejor aproximación del efecto de la temperatura sobre el coeficiente de actividad que la suposición de comportamiento atérmico.

Un procedimiento empírico muy general es suponer que a x constante

$$\ln \gamma_i = c + dT^{-1} \quad (6.99)$$

donde c y d son constantes empíricas que dependen de la composición. Cuando $c = 0$, se reproduce el comportamiento de disolución regular y cuando $d = 0$, se reproduce el comportamiento de disolución atérmica. Desafortunadamente, en muchos casos, el orden de magnitud de c es similar al de dT^{-1} .

En el equilibrio líquido-vapor, el efecto de la temperatura sobre γ_i no suele ser muy importante, porque el efecto de la temperatura sobre la fugacidad en el estado estándar (fundamentalmente, la presión de vapor) es generalmente mucho mayor que el efecto sobre los coeficientes de actividad. Por consiguiente, el equilibrio líquido-vapor es, frecuentemente, insensible a los cambios en γ_i con T . Sin embargo, en el equilibrio líquido-líquido, la fugacidad en el estado estándar no juega ningún papel, y para este equilibrio, pequeños efectos de temperatura sobre los coeficientes de actividad pueden tener una gran influencia en el diagrama de fases líquido-líquido.

Ecuaciones de Margules. A continuación consideremos una disolución binaria de dos componentes cuyos tamaños moleculares no sean muy diferentes. En ese caso, supongamos que $q_1 = q_2$, en el desarrollo de Wohl. Despreciando los términos superiores a la cuarta potencia de la fracción molar, y usando de nuevo la Ecuación (6.25), se obtienen las siguientes expresiones para los coeficientes de actividad:

$$\ln \gamma_1 = A'x_2^2 + B'x_2^3 + C'x_2^4 \quad (6.100)$$

$$\ln \gamma_2 = \left(A' + \frac{3}{2} B' + 2C' \right) x_1^2 - \left(B' + \frac{8}{3} C' \right) x_1^3 + C'x_1^4 \quad (6.101)$$

donde

$$\begin{aligned} A' &= q(2a_{12} + 6a_{112} - 3a_{122} + 12a_{1112} - 6a_{1122}) \\ B' &= q(6a_{122} - 6a_{112} - 24a_{1112} - 8a_{1222} + 24a_{1122}) \\ C' &= q(12a_{1112} + 12a_{1222} - 18a_{1122}) \end{aligned}$$

Por simplicidad, y porque los datos experimentales son, normalmente, limitados, es frecuente truncar los desarrollos después de los términos cúbicos, es decir, se hace $C' = 0$: en este caso, la ecuación se llama *ecuación de Margules con tres subíndices*, y tiene dos parámetros. Solamente en los casos en los que los datos son suficientemente precisos y abundantes, se trunca la ecuación después de los términos de cuarto grado, y así se tiene la *ecuación de Margules con cuatro subíndices*, que es una ecuación de tres parámetros, como se ve en las Ecuaciones (6.100) y (6.101). Por otra parte, si la mezcla es simple, formada por componentes similares, puede ser suficiente conservar solamente el término cuadrático (*ecuación de Margules con dos subíndices*).

Aunque la suposición $q_1 = q_2$ indica que las ecuaciones de Margules deberían utilizarse sólo para mezclas cuyos componentes tengan volúmenes molares similares, se utilizan, frecuentemente, para todo

tipo de mezclas líquidas, sea cual sea el tamaño relativo de las diferentes moléculas. El valor fundamental de las ecuaciones de Margules y Van Laar radica en su capacidad para servir como simples ecuaciones empíricas para representar los coeficientes de actividad determinados experimentalmente con sólo unas pocas constantes. Cuando los datos experimentales son escasos o dispersos, como ocurre con frecuencia, se pueden utilizar estas ecuaciones para suavizar los datos y, lo que es más importante, para interpolarlos y extrapolarlos con respecto a la composición²⁶.

Las ecuaciones de Margules con tres subíndices se han utilizado para representar datos experimentales del equilibrio líquido-vapor de muchos sistemas; como ejemplo, la Figura 6.15 muestra los resultados de tres binarios a 50°C: acetona/metanol, acetona/cloroformo y cloroformo/metanol (Severns *et al.*, 1955). Cada uno de ellos tiene un azeótropo a 50°C.

La Figura 6.15 muestra que las propiedades termodinámicas de estos tres sistemas difieren sustancialmente de uno a otro; en el sistema acetona/metanol hay grandes desviaciones positivas de la idealidad, mientras que en el sistema acetona/cloroformo hay grandes desviaciones negativas; en el sistema cloroformo/metanol hay desviaciones positivas muy grandes para las composiciones ricas en cloroformo, y para composiciones ricas en metanol el coeficiente de actividad del cloroformo tiene un comportamiento extraño porque pasa a través de un máximo²⁷. A pesar de estas diferencias, las ecuaciones de Margules con tres subíndices dan una buena representación de los tres sistemas. Las constantes de Margules²⁸, obtenidas a partir de los datos experimentales, son

	A'	B'
Acetona (1)/cloroformo (2)	-0,553	-0,276
Acetona (1)/metanol (2)	0,334	0,368
Cloroformo (1)/metanol (2)	2,89	-2,17

Ecuación de Scatchard-Hamer. Como un ejemplo más de la flexibilidad del desarrollo de Wohl, vamos a considerar ahora la serie truncada después de los términos de tercer orden, pero en vez de considerar $q_1 = q_2$, suponemos que

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{v_1}{v_2}$$

donde v_1 y v_2 son los volúmenes molares de los líquidos puros a la temperatura de la disolución. Truncando el desarrollo de Wohl después de los términos cúbicos, se obtienen las siguientes expresiones para los coeficientes de actividad, propuestas por Scatchard y Hamer (1935):

$$\ln \gamma_1 = A' z_2^2 + B' z_2^3 \quad (6.102)$$

$$\ln \gamma_2 = \left(A' + \frac{3}{2} B' \right) \left(\frac{v_2}{v_1} \right) z_1^2 - B' \left(\frac{v_2}{v_1} \right) z_1^3 \quad (6.103)$$

donde $A' = v_1(2a_{12} + 6a_{112} - 3a_{122})$ y $B' = v_1(6a_{122} - 6a_{112})$.

Las ecuaciones de Scatchard y Hamer utilizan sólo dos parámetros ajustables, pero no han sido muy empleadas en la bibliografía del equilibrio líquido-vapor. Son, tan sólo, un poco más complejas que las

²⁶ Como observaron Abbott y Van Ness (1982), la ecuación de Margules con dos subíndices implica que al representar los datos experimentales en la forma g^E/x_1x_2 frente a x_1 , debe obtenerse una línea recta.

²⁷ Una de las ventajas de las ecuaciones Margules con tres subíndices es que son capaces de representar máximos y mínimos; lo que no pueden hacer ni la ecuación de Margules con dos subíndices, ni la ecuación de Van Laar. Sin embargo, los máximos y mínimos sólo aparecen raramente en los gráficos isotermos de coeficiente de actividad frente a la fracción molar.

²⁸ Estas constantes corresponden a las Ecuaciones (6.100) y (6.101), con $C' = 0$.

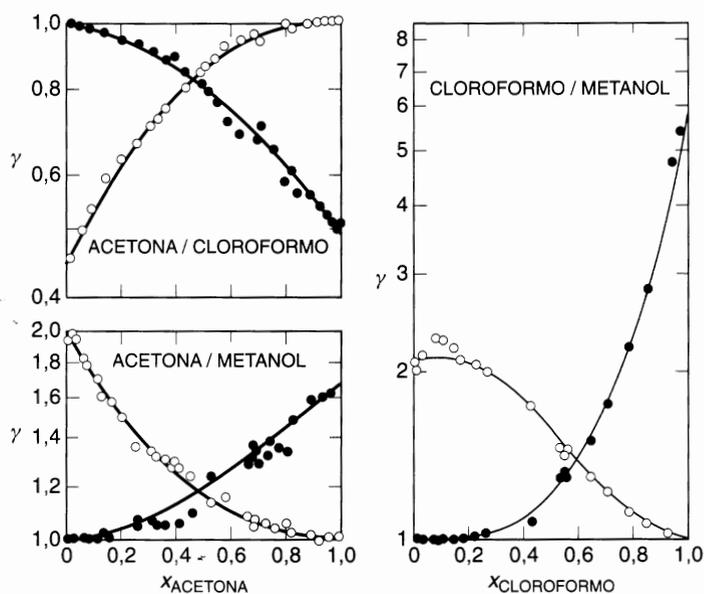


Figura 6.15 Coeficientes de actividad de tres sistemas binarios a 50°C. Las líneas están calculadas con las ecuaciones de Margules con tres subíndices.

ecuaciones de Van Laar o de Margules con tres subíndices, que son las más utilizadas. Esto es una lástima, porque en el caso general, las suposiciones de Scatchard y Hamer parecen más razonables que las de la ecuación de Van Laar o las de Margules.

El comportamiento de las ecuaciones de Scatchard-Hamer puede ser considerado como intermedio entre las ecuaciones de Van Laar y las de Margules con tres subíndices. Las tres contienen dos parámetros ajustables, y si determinamos los valores de los parámetros para cada una de ellas, a partir de los datos de γ_1^x y γ_2^x , podemos comparar las tres ecuaciones, como se muestra en la Figura 6.16.

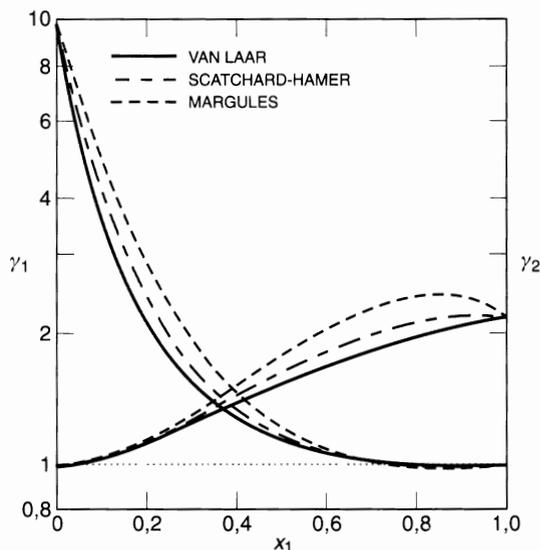


Figura 6.16 Coeficientes de actividad según tres ecuaciones de dos parámetros con $\gamma_1^f = 10$ y $\gamma_2^f = 2,15$. Para la ecuación de Scatchard-Hamer, $v_2/v_1 = 2/3$.

6.11 Ecuaciones de Wilson, NRTL y UNIQUAC

Se han propuesto muchas ecuaciones para expresar la relación entre los coeficientes de actividad y la fracción molar, y cada año aparece alguna nueva²⁹. Algunas de ellas, pero no todas, se pueden deducir a partir del desarrollo de Wohl, como método general. En particular, hay tres ecuaciones que tienen interés para muchos cálculos aplicados, y que no pueden ser obtenidas con la formulación de Wohl.

Ecuación de Wilson. Wilson (1964) presentó la siguiente expresión para la energía Gibbs de exceso de una mezcla binaria, basada en consideraciones moleculares:

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \quad (6.104)$$

Los coeficientes de actividad deducidos a partir de esta ecuación son

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (6.105)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (6.106)$$

En la Ecuación (6.104) se define la energía Gibbs de exceso con referencia a una disolución ideal en el sentido de la ley de Raoult; la Ecuación (6.104) obedece la condición de contorno que obliga a g^E a anularse cuando se anulan x_1 o x_2 .

La ecuación de Wilson tiene dos parámetros ajustables, Λ_{12} y Λ_{21} , que en la deducción de Wilson se relacionan con los volúmenes molares de los componentes puros y con unas diferencias de energías características por

$$\Lambda_{12} \equiv \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) \quad (6.107)$$

$$\Lambda_{21} \equiv \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT}\right) \quad (6.108)$$

donde v_i es el volumen molar del líquido puro i , y las λ son energías de interacción entre las moléculas designadas por los subíndices. En una primera aproximación, las diferencias de energías características son independientes de la temperatura, al menos en intervalos moderados. Por consiguiente, la ecuación de Wilson no sólo es una expresión de los coeficientes de actividad en función de la composición, sino que estima, también, la variación de los coeficientes de actividad con la temperatura. Esto puede suponer una ventaja práctica para los cálculos isobáricos donde la temperatura cambia en cada composición. Para una estimación precisa, $(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ y $(\lambda_{21} - \lambda_{22})$ deben ser considerados dependientes de la temperatura, pero en muchos casos, esta dependencia se desprecia sin introducir errores importantes.

²⁹ Véanse, por ejemplo, E. Hala, J. Pick, V. Fried y O. Vilim, 1967, *Vapor-Liquid Equilibrium*, 2.ª ed., trad. G. Standart, Part I (Oxford: Pergamon Press); C. Black, 1959, *AIChE J.*, 5: 249; M. Hiranuma y K. Honma, 1975, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 14: 221. Una ecuación especialmente simple, pero poco frecuente, fue propuesta por H. Mauser, 1958, *Z. Elektrochem.*, 62: 895. Hay muchas otras, demasiadas para mencionarlas en este texto.

La ecuación de Wilson parece proporcionar una buena representación de energía Gibbs de exceso para muchas mezclas miscibles. Es particularmente útil para disoluciones de componentes polares o asociados (por ejemplo, alcoholes) disueltos en disolventes no polares, donde las ecuaciones de Margules con tres subíndices o de Van Laar no suelen ser adecuadas. Para un buen ajuste de los datos, se puede utilizar una ecuación del tipo de la de Margules o una modificación de la de Van Laar (Black, 1959), pero tales ecuaciones requieren, al menos, tres parámetros y, lo que es más importante, estas ecuaciones no se pueden generalizar a mezclas multicomponentes sin hacer suposiciones adicionales o introducir parámetros ternarios.

Un estudio de la ecuación de Wilson realizado por Orye (1965a) demostró que para cerca de 100 mezclas binarias miscibles, de naturaleza química diversa, los coeficientes de actividad se representaban bien por la ecuación de Wilson; en prácticamente todos los casos, esta representación es tan buena, y en muchos casos, mejor que la representación con la ecuación de Margules con tres subíndices (dos constantes) y con la ecuación de Van Laar. Similares conclusiones obtuvo Gmehling *et al.*³⁰, que ha publicado los parámetros de Wilson para muchos sistemas binarios.

Como ejemplo, la Tabla 6.8 da las composiciones del vapor, experimentales y calculadas, para el sistema nitrometano/tetracloruro de carbono. Los cálculos se hicieron dos veces, la primera utilizando la ecuación de Van Laar, y la segunda con la ecuación de Wilson; en ambos casos, se obtuvieron los parámetros a partir de datos P - x a 45 °C de Brown y Smith (1957), con una correlación por mínimos cuadrados. En ambos cálculos, el error medio en las composiciones del vapor calculadas no es alto, pero en el cálculo basado en la ecuación de Van Laar es casi tres veces mayor que en el cálculo basado en la ecuación de Wilson.

Un resultado similar se muestra en la Figura 6.17 para el sistema etanol/isooctano. Los parámetros de Wilson y Van Laar se calcularon a partir de los datos isotermos de presión de vapor de Kretschmer (1948). En este caso, la ecuación de Wilson es muy superior a la de Van Laar que predice erróneamente una región de inmiscibilidad para este sistema a 50 °C.

Tabla 6.8 Composiciones del vapor calculadas a partir del ajuste de datos P - x a 45 °C [nitrometano (1)/tetracloruro de carbono (2)].

x_1	Experimental*		y_1 calculado	
	$P(\text{bar})$	y_1	Wilson	Van Laar
0	0,3348	0	0	0
0,0459	0,3832	0,130	0,147	0,117
0,0918	0,3962	0,178	0,191	0,183
0,1954	0,4039	0,222	0,225	0,247
0,2829	0,4034	0,237	0,236	0,262
0,3656	0,4019	0,246	0,243	0,264
0,4659	0,3984	0,253	0,251	0,261
0,5366	0,3958	0,260	0,258	0,259
0,6065	0,3910	0,266	0,266	0,259
0,6835	0,3828	0,277	0,279	0,266
0,8043	0,3528	0,314	0,318	0,304
0,9039	0,2861	0,408	0,410	0,411
0,9488	0,2279	0,528	0,524	0,540
1	0,1256	1	1	1
		Error:	$\pm 0,004$	$\pm 0,011$
			$\Lambda_{12} = 0,1156$	$A' = 2,230$
			$\Lambda_{21} = 0,2879$	$B' = 1,959$

* Brown y Smith (1957).

³⁰ J. Gmehling, U. Onken y W. Arlt. DECHEMA Chemistry Data Series, serie publicada a partir de 1977.

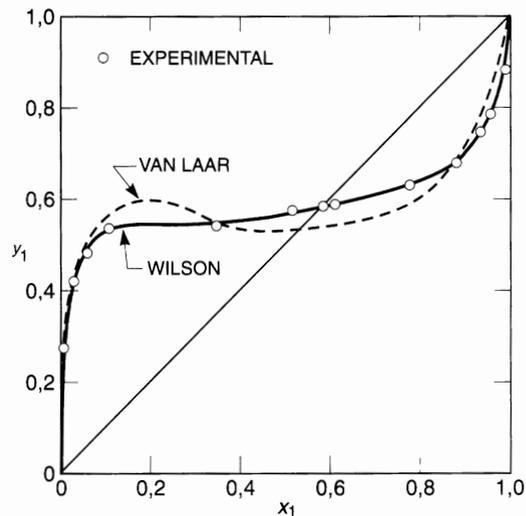


Figura 6.17 Equilibrio líquido-vapor para el sistema etanol (1)/isooctano (2) a 50°C. Las líneas están calculadas a partir de datos P - x . Las ecuaciones de Van Laar predicen erróneamente inmiscibilidad parcial.

Para disoluciones isoterms que no presentan grandes desviaciones de la idealidad o comportamientos muy asimétricos, la ecuación de Wilson no ofrece particulares ventajas con respecto a las de Van Laar o Margules con tres subíndices, aunque parece ser tan buena como ellas. Por ejemplo, los datos isoterms del equilibrio líquido-vapor de sistemas criogénicos como el argón/nitrógeno y nitrógeno/oxígeno se representan igualmente bien con las tres ecuaciones.

La ecuación de Wilson tiene dos desventajas que no son importantes en gran número de aplicaciones. Primero, las Ecuaciones (6.105) y (6.106) no son útiles para sistemas donde los logaritmos de los coeficientes de actividad tengan un máximo o mínimo, en función de x . (Tampoco las ecuaciones de Van Laar valen en este caso.) Afortunadamente, estos sistemas no son frecuentes. La segunda y más importante desventaja de la ecuación de Wilson es su incapacidad para predecir la miscibilidad limitada. Cuando se sustituye la ecuación de Wilson en las ecuaciones de estabilidad termodinámica de un sistema binario (véase la sección siguiente), no se pueden encontrar los parámetros Λ_{12} y Λ_{21} que indican la existencia de dos fases líquidas estables³¹. Por tanto, la ecuación de Wilson debe utilizarse sólo para sistemas líquidos que sean completamente miscibles, o para los intervalos de composición de sistemas parcialmente miscibles, en los que sólo esté presente una fase líquida.

Ecuación NRTL. La idea básica de la deducción de la ecuación de Wilson, Ecuación (6.104), radica en el concepto de composición local que se tratará en la Sección 7.7. Renon (1968) utilizó este mismo concepto para deducir la ecuación NRTL conocida por las iniciales en inglés de: dos líquidos, no al azar (*nonrandom two liquid*); sin embargo, la ecuación de Renon, al contrario de la de Wilson, es aplicable tanto a sistemas completamente miscibles como a los parcialmente miscibles. La ecuación NRTL para la energía Gibbs de exceso es

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad (6.109)$$

³¹ Para sistemas parcialmente miscibles, Wilson (1964) sugirió multiplicar el segundo miembro de la Ecuación (6.104) por un factor constante, mayor que la unidad. Esta sugerencia no sólo introduce un tercer parámetro, sino que, lo que es más importante, crea dificultades cuando la ecuación se aplica a sistemas ternarios (o superiores) (véase Sección 6.15).

donde

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (6.110)$$

$$G_{12} = \exp(-x_{12}\tau_{12}) \quad G_{21} = \exp(-x_{12}\tau_{21}) \quad (6.111)$$

El significado de g_{ij} es similar al de λ_{ij} en la ecuación de Wilson; g_{ij} es un parámetro energético característico de la interacción i - j . El parámetro x_{12} está relacionado con la distribución no al azar de la mezcla; cuando x_{12} es cero, la mezcla es completamente al azar, y la Ecuación (6.109) se reduce a la ecuación de Margules con dos subíndices. La ecuación NRTL contiene tres parámetros, pero el tratamiento de los datos experimentales para un gran número de sistemas binarios indica que x_{12} varía entre 0,20 y 0,47; cuando los datos son escasos, el valor de x_{12} se fija arbitrariamente; una elección frecuentes es $x_{12} = 0,3$. A partir de la Ecuación (6.109), se obtienen las siguientes expresiones para los coeficientes de actividad:

$$\ln \gamma_1 = -x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (6.112)$$

$$\ln \gamma_2 = -x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (6.113)$$

Para sistemas moderadamente no ideales, la ecuación NRTL no presenta especiales ventajas sobre la de Van Laar o la de Margules con tres subíndices. Sin embargo, para sistemas que se apartan mucho de la idealidad, y especialmente para sistemas parcialmente miscibles³², la ecuación NRTL proporciona una buena representación de los datos experimentales si se obtienen cuidadosamente los parámetros ajustables. Como ejemplo, consideremos el sistema nitroetano/isooctano, estudiado por Renon; por debajo de 30°C este sistema presenta una zona de miscibilidad parcial. El tratamiento de datos de equilibrio líquido-líquido por debajo de 30°C y de datos de equilibrio líquido-vapor entre 25 y 45°C, proporciona los resultados mostrados en la Figura 6.18. Los parámetros ($g_{12} - g_{22}$) y ($g_{21} - g_{11}$) parecen ser funciones lineales de la temperatura, sin mostrar discontinuidades en las inmediaciones de la temperatura crítica de la disolución.

Las ecuaciones de Renon y Wilson se generalizan fácilmente para sistemas multicomponentes, como se estudia en la Sección 6.15.

Ecuación UNIQUAC. Un examen crítico de la deducción de la ecuación NRTL muestra que es más aplicable a h^E que a g^E (Renon y Prausnitz, 1969), como otras obtenidas a partir del desarrollo de Wohl. Además, como los datos experimentales de las mezclas binarias no son, habitualmente, suficientes o lo bastante precisos para obtener tres parámetros binarios, se han hecho muchos intentos (Abrams, 1975; Maurer, 1978; Anderson, 1978; Kemeny y Rasmussen, 1981) para deducir una ecuación de dos parámetros para g^E que mantenga algunas de las ventajas de la ecuación de Wilson, sin estar restringida a mezclas completamente miscibles. Abrams dedujo una ecuación que, en cierto sentido, generaliza la teoría cuasi-química de Guggenheim (véase Sección 7.6) para mezclas no al azar, a disoluciones que contienen moléculas de diferente tamaño. Esta generalización fue, por ello, denominada teoría cuasi-química universal y se conoce por UNIQUAC, término obtenido a partir de su denominación en inglés (*universal quasi-chemical*).

³² Véase Apéndice E.

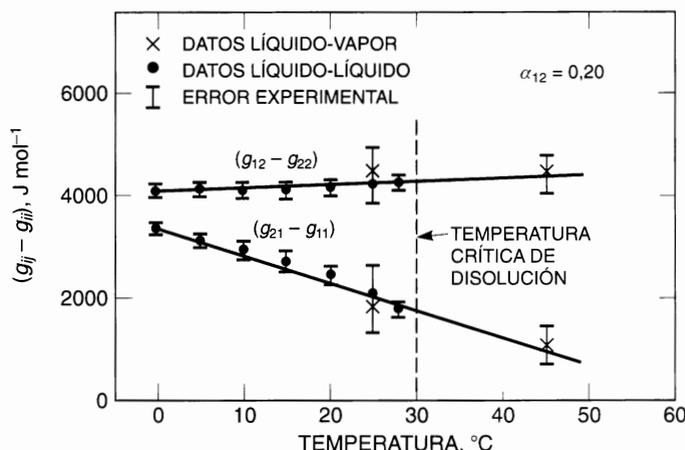


Figura 6.18 Parámetros de la ecuación NRTL para el sistema nitroetano (1)/isooctano (2) calculados a partir de datos de equilibrio líquido-vapor y equilibrio líquido-líquido.

Como se verá en la Sección 7.7, la ecuación UNIQUAC para g^E consta de dos partes, una *parte combinatorial* que intenta describir la contribución entrópica dominante, y una *parte residual* debida principalmente a las fuerzas intermoleculares, que son responsables de la entalpía de mezcla. La parte combinatorial se determina sólo por la composición y por la forma y tamaño de las moléculas, y precisa solamente información de los componentes puros. La parte residual, sin embargo, depende también de las fuerzas intermoleculares; los dos parámetros binarios ajustables aparecen solamente en la parte residual. La ecuación UNIQUAC es

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{combinatorial}} + \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{residual}} \quad (6.114)$$

Para una mezcla binaria,

$$\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{combinatorial}} = x_1 \ln \frac{\Phi_1^*}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} \left(x_1 q_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1^*} + x_2 q_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2^*} \right) \quad (6.115)$$

$$\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{residual}} = -x_1 q'_1 \ln(\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}) - x_2 q'_2 \ln(\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}) \quad (6.116)$$

donde el índice de coordinación, z , se toma como 10. La fracción de segmentos, Φ^* , y las fracciones de área, θ y θ' , vienen dadas por

$$\Phi_1^* = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad \Phi_2^* = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (6.117)$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad \theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (6.118)$$

$$\theta'_1 = \frac{x_1 q'_1}{x_1 q'_1 + x_2 q'_2} \quad \theta'_2 = \frac{x_2 q'_2}{x_1 q'_1 + x_2 q'_2} \quad (6.119)$$

Los parámetros r , q y q' son constantes relativas a la estructura molecular de los componentes puros y dependen del tamaño molecular y del área superficial externa. En la formulación original, $q = q'$. Con

objeto de obtener mejores resultados para los sistemas que contienen agua o alcoholes de bajo peso molecular, Anderson (1978) ajustó empíricamente los valores de q' para el agua y los alcoholes, con el fin de optimizar el ajuste de una gran variedad de sistemas que contienen estos compuestos. Para los alcoholes, la superficie de interacción, q' , es menor que la superficie geométrica externa, q , indicando que la interacción molecular está dominada por el grupo OH (enlace de hidrógeno). La Tabla 6.9 presenta algunos valores de estos parámetros estructurales. Para los fluidos que no sean agua o alcoholes de bajo peso molecular, $q = q'$.

Tabla 6.9 Parámetros estructurales para la ecuación UNIQUAC*.

Componente	r	q
Tetracloruro de carbono	3,33	2,82
Cloroformo	2,70	2,34
Ácido fórmico	1,54	1,48
Metanol	1,43	1,43
Acetonitrilo	1,87	1,72
Ácido acético	1,90	1,80
Nitroetano	2,68	2,41
Etanol	2,11	1,97
Acetona	2,57	2,34
Acetato de etilo	3,48	3,12
Metil etil cetona	3,25	2,88
Dietilamina	3,68	3,17
Benceno	3,19	2,40
Metilciclopentano	3,97	3,01
Metil isobutil cetona	4,60	4,03
<i>n</i> -Hexano	4,50	3,86
Tolueno	3,92	2,97
<i>n</i> -Heptano	5,17	4,40
<i>n</i> -Octano	5,85	4,94
Agua	0,92	1,40

Componente	q'	Componente	q'
Agua	1,00	Alcoholes-C ₄	0,88
CH ₃ OH	0,96	Alcoholes-C ₅	1,15
C ₂ H ₅ OH	0,92	Alcoholes-C ₆	1,78
Alcoholes-C ₃	0,89	Alcoholes-C ₇	2,71

* Estos parámetros son adimensionales porque se toman (arbitrariamente) con relación al tamaño y al área superficial de una unidad $-\text{CH}_2-$ en una parafina de alto peso molecular.

Para cada mezcla binaria hay dos parámetros ajustables, τ_{12} y τ_{21} . Éstos, a su vez, se expresan en función de las energías características Δu_{12} y Δu_{21} , como

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{12}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{12}}{T}\right) \quad (6.120)$$

$$\tau_{21} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{21}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{21}}{T}\right) \quad (6.121)$$

En muchos casos, las Ecuaciones (6.120) y (6.121) dan un primer efecto de la dependencia de τ_{12} y τ_{21} con la temperatura. Las energías características, Δu_{12} y Δu_{21} , suelen ser poco dependientes de la temperatura. La Tabla 6.10 reproduce algunos parámetros binarios a_{12} y a_{21} .

Tabla 6.10 Parámetros binarios para la ecuación UNIQUAC*.

Sistema (1)/(2)	T(K)	Parámetros energéticos (K)	
		a_{12}	a_{21}
Acetonitrilo/benceno	318	-40.70	299.79
<i>n</i> -Hexano/nitrometano	318	230.64	-5.86
Acetona/cloroformo	323	-171.71	93.93
Etanol/ <i>n</i> -octano	348	-123.57	1354.92
Ácido fórmico/ácido acético	374-387	-144.58	241.64
Ácido propiónico/metil isobutil cetona	390-411	-78.49	136.46
Acetona/agua	331-368	530.99	-100.71
Acetonitrilo/agua	350-364	294.10	61.92
Ácido acético/agua	373-389	530.94	-299.90
Ácido fórmico/agua	374-380	924.01	-525.85
Metilciclopentano/etanol	333-349	1383.93	-118.27
Metilciclopentano/benceno	344-352	56.47	-6.47
Etanol/tetracloruro de carbono	340-351	-138.90	947.20
Etanol/benceno	350-369	-75.13	242.53
Metil etil cetona/ <i>n</i> -heptano	328	-29.64	1127.95
Metanol/benceno	528	-56.35	972.09
Cloroformo/etanol	323	934.23	-208.50
Cloroformo/ <i>n</i> -heptano	323	-19.26	88.40
Etanol/ <i>n</i> -heptano	323	-105.23	1380.30
Acetona/metanol	323	379.31	-108.42
Metanol/acetato de etilo	335-347	-107.54	579.61

* Las referencias bibliográficas de los datos han sido dadas por Anderson (1978).

Los coeficientes de actividad γ_1 y γ_2 vienen dados por

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\Phi_1^*}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1^*} + \Phi_2^* \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q_1' \ln (\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}) + \theta_2' q_1' \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}} \right) \quad (6.122)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\Phi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2^*} + \Phi_1^* \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q_2' \ln (\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}) + \theta_1' q_2' \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}} \right) \quad (6.123)$$

donde

$$l_1 = \frac{z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad (6.124)$$

$$l_2 = \frac{z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad (6.125)$$

La Ecuación UNIQUAC es aplicable a una gran variedad de mezclas líquidas de no electrolitos formadas por fluidos polares o no polares, tales como hidrocarburos, alcoholes, nitrilos, cetonas, aldehídos, ácidos orgánicos, etc., y agua, incluyendo mezclas parcialmente miscibles. Con sólo dos parámetros binarios ajustables, no siempre puede reproducir con gran precisión los datos de alta calidad, pero para muchas mezclas de las que aparecen en los problemas prácticos, UNIQUAC proporciona una descripción satisfactoria³³.

Las principales ventajas de UNIQUAC son: primero, su relativa simplicidad, porque usa sólo dos parámetros ajustables, y segundo, su amplio margen de aplicabilidad. Las Figuras 6.19 a 6.24 muestran algunos resultados que ilustran estas afirmaciones.

La Figura 6.19 muestra el equilibrio de fases, experimental y calculado, del sistema acetonitrilo/benceno a 45 °C. Este sistema presenta desviaciones moderadas y positivas respecto a la ley de Raoult. Los datos de Brown y Smith (1955), de gran calidad, están representados muy bien por la ecuación UNIQUAC.

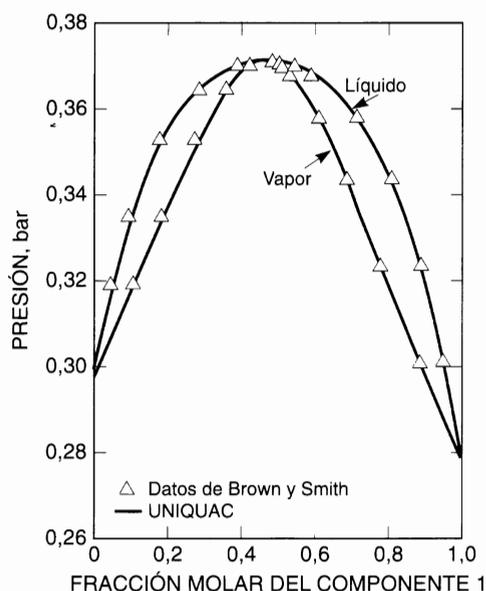


Figura 6.19 Desviaciones positivas moderadas de la idealidad. Equilibrio líquido-vapor para el sistema acetonitrilo (1)/benceno (2) a 45 °C.

La Figura 6.20 muestra los datos isotermos de Edwards (1962) para el *n*-hexano y el nitroetano. Este sistema también presenta desviaciones positivas de la ley de Raoult, pero estas desviaciones son mucho mayores que las mostradas en la Figura 6.19. La mezcla mostrada en la Figura 6.20, a 45 °C, está sólo 15 °C por encima de su temperatura crítica de disolución (véase la Sección 6.13).

El sistema acetona/cloroformo, mostrado en la Figura 6.21, presenta grandes desviaciones negativas de la ley de Raoult, debidas al enlace de hidrógeno entre el único átomo de hidrógeno del cloroformo y el oxígeno del grupo carbonilo de la acetona.

La Figura 6.22 muestra el ajuste de la ecuación UNIQUAC a los datos isobáricos de Nakanishi *et al.* (1967) para el sistema metanol/dietilamina, que también exhibe grandes desviaciones negativas de la ley de Raoult. La ecuación UNIQUAC reproduce perfectamente el pequeño mínimo en el coeficiente de

³³ J. Gmehling, U. Onken y W. Arlt. DECHEMA Chemistry Data Series, serie publicada a partir de 1977, proporciona los parámetros UNIQUAC para un gran número de sistemas binarios. Véase también Prausnitz *et al.*, 1980.

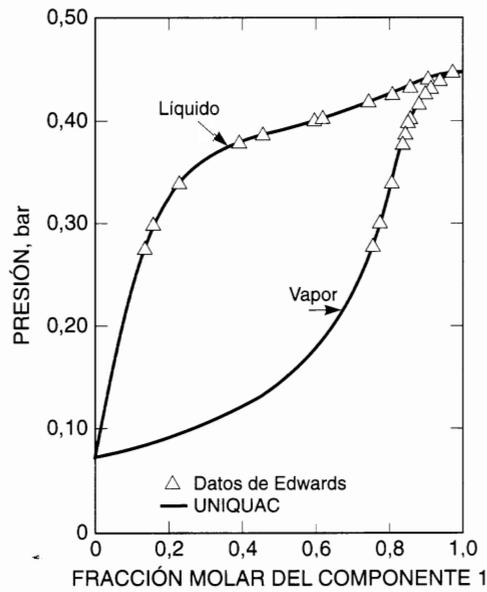


Figura 6.20 Desviaciones de la idealidad grandes y positivas. Equilibrio líquido-vapor para el sistema *n*-hexano (1)/nitroetano (2) a 45 °C.

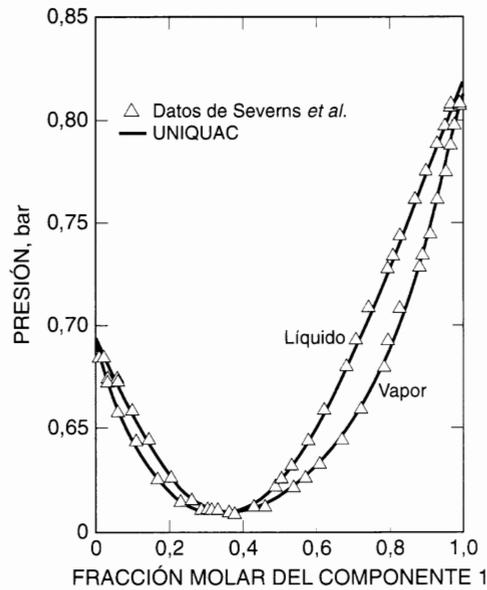


Figura 6.21 Desviaciones negativas de la idealidad. Equilibrio líquido-vapor para el sistema acetona (1)/cloroformo (2) a 50 °C.

actividad del metanol. La concordancia con los datos experimentales no es tan buena como en los ejemplos anteriores porque los datos tienen alguna dispersión, en particular, en las proximidades del azeótropo.

A presiones moderadas, la no idealidad de la fase de vapor es normalmente pequeña en comparación con la no idealidad de la fase líquida. Sin embargo, cuando están presentes ácidos carboxílicos asociados,

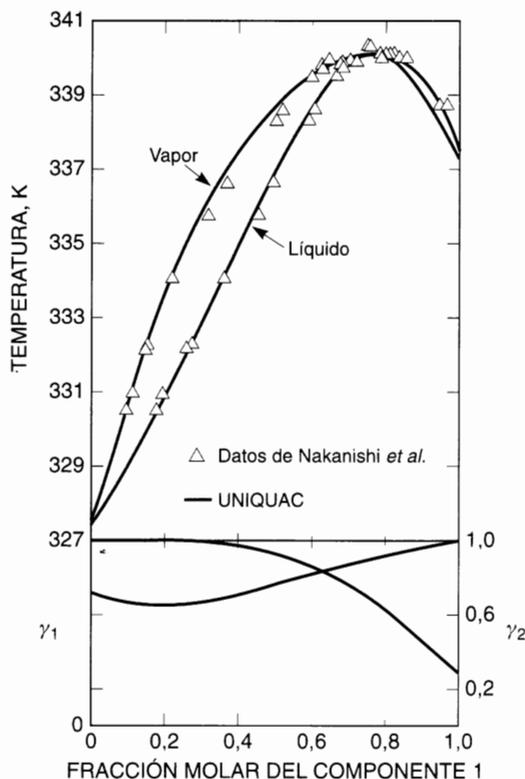


Figura 6.22 Equilibrio líquido-vapor para una mezcla con dos componentes que forman enlaces de hidrógeno. Diagrama temperatura-composición del sistema metanol (1)/dietilamina (2) a 0,973 bar.

la no idealidad de la fase de vapor puede dominar. Estos ácidos se dimerizan apreciablemente en la fase de vapor, incluso a presiones bajas; los coeficientes de fugacidad son muy diferentes de la unidad. La Figura 6.23 muestra el equilibrio líquido-vapor, observado y calculado, para dos sistemas que contienen un componente asociado. En la Figura 6.23(a) ambos componentes se asocian consigo mismos y entre sí. En la Figura 6.23(b) sólo uno de los componentes se asocia intensamente. Para ambos sistemas, la representación de los datos es muy buena. Pero lo interesante de estos sistemas es que mientras los coeficientes de fugacidad son muy diferentes de la unidad, los coeficientes de actividad muestran sólo pequeñas desviaciones del comportamiento de la disolución ideal. Las Figuras 5.35 y 5.36 indican que los coeficientes de actividad muestran marcadas diferencias con la idealidad. En estos sistemas, la mayor contribución a la no idealidad tiene lugar en la fase de vapor. Un error al considerar estas grandes desviaciones de la idealidad de la fase gaseosa repercute en unos valores erróneos de los parámetros a_{12} y a_{21} , de los coeficientes de actividad, y trae consigo una predicción poco precisa del equilibrio multicomponente.

6.12 Funciones de exceso y miscibilidad parcial

En las secciones precedentes, se han estudiado mezclas de líquidos completamente miscibles. Ahora consideraremos brevemente la termodinámica de sistemas líquidos binarios cuyos componentes son sólo parcialmente miscibles³⁴.

³⁴ Véase el Apéndice E.

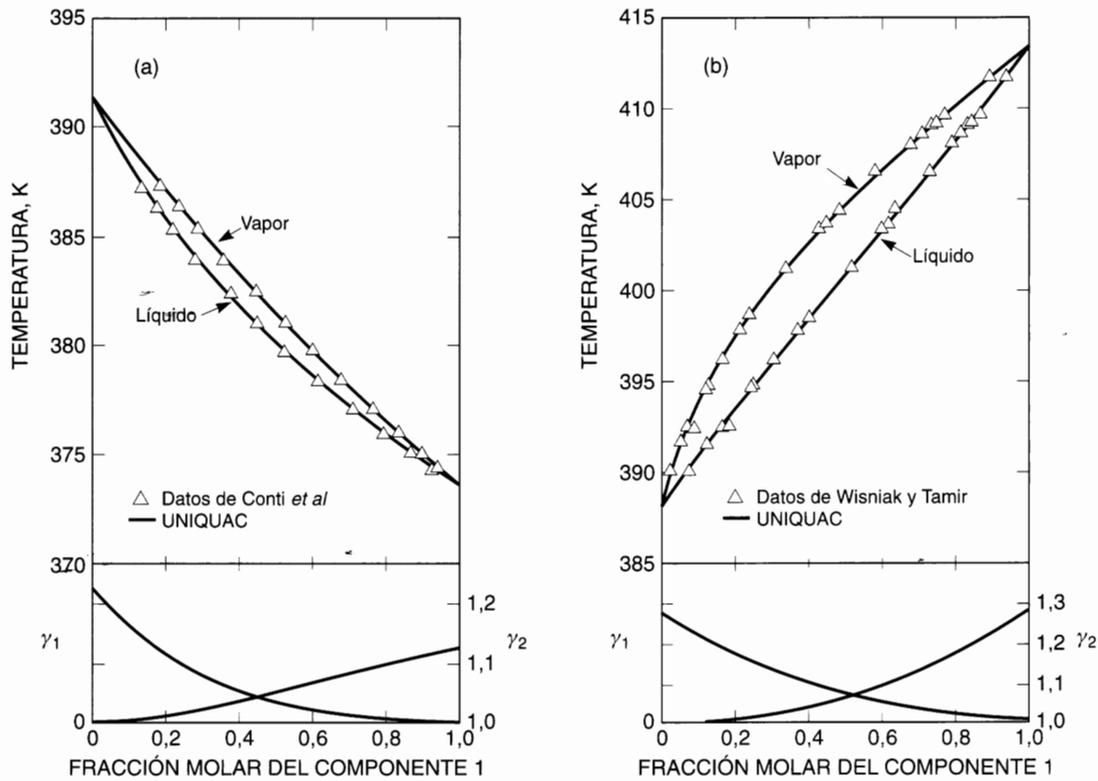


Figura 6.23 Equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios que contienen dos ácidos carboxílicos o un ácido carboxílico y una cetona. Diagramas temperatura-composición y coeficientes de actividad a 1,013 bar, para los sistemas: (a) ácido fórmico (1)/ácido acético (2); (b) ácido propiónico (1)/metil isobutil cetona (2).

A una temperatura y presión dadas, un estado estable es aquel que se encuentra en un mínimo de energía Gibbs. El análisis de estabilidad termodinámica indica que una mezcla líquida se separa en dos fases líquidas, si al hacerlo, puede disminuir su energía Gibbs. Para fijar ideas, consideremos una mezcla de dos líquidos, 1 y 2, cuya energía Gibbs de mezcla, calculada a temperatura y presión constantes, viene dada por la línea gruesa T_1 de la Figura 6.24. Si la composición de la mezcla es la que corresponde al punto a , la energía Gibbs molar de esa mezcla es

$$g_{mez}(\text{en } a) = x_1 g_{1 \text{ puro}} + x_2 g_{2 \text{ puro}} + \Delta g_a \tag{6.126}$$

Sin embargo, si la mezcla se separa en dos fases líquidas, una con la fracción molar x'_1 , y la otra con la fracción molar x'_2 , la variación de la energía Gibbs debida al proceso de mezcla viene dada por el punto b , y la energía Gibbs molar de la mezcla de las dos fases es

$$g_{mez}(\text{en } b) = x_1 g_{1 \text{ puro}} + x_2 g_{2 \text{ puro}} + \Delta g_b \tag{6.127}$$

Las fracciones molares x_1 y x_2 en la Ecuación (6.127) representan composiciones globales y son las mismas que las de la Ecuación (6.126).

A partir de la Figura 6.24, es evidente que el punto b representa una energía Gibbs de la mezcla, más baja que la del punto a . Por tanto, a la temperatura T_1 , la mezcla líquida con una composición global x_1

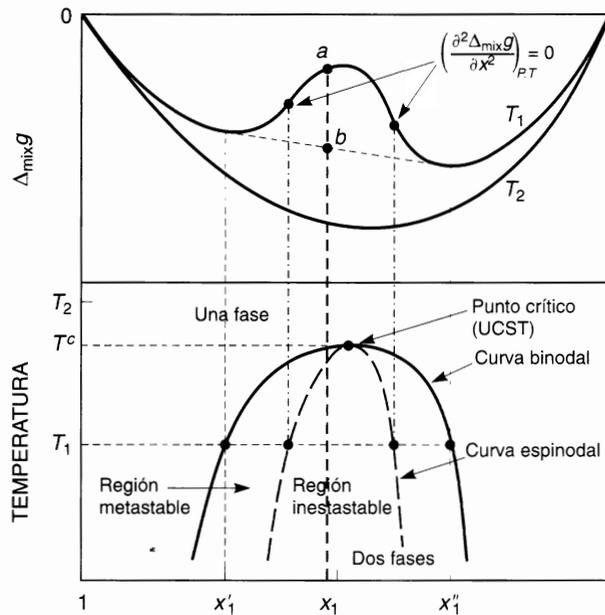


Figura 6.24 Energía Gibbs molar de mezcla y diagrama T - x de una mezcla a presión constante: T_1 , parcialmente miscible; T_2 , totalmente miscible.

se separa en dos fases con fracciones molares x'_1 y x''_1 . El punto b representa la energía Gibbs más baja posible que la mezcla puede alcanzar, sujeta a las restricciones de temperatura, presión y composición global x_1 , fijas.

Un descenso en la energía Gibbs de la mezcla líquida binaria debida a la formación de otra fase líquida sólo puede ocurrir si la curva de la energía Gibbs de mezcla frente a la fracción molar tiene una concavidad hacia abajo. La condición de inestabilidad de la mezcla líquida binaria es

$$\left(\frac{\hat{c}^2 g_{mez}}{\hat{c} x^2} \right)_{T,P} < 0 \quad (6.128)^{35}$$

o

$$\left(\frac{\hat{c}^2 \Delta_{mix} g}{\hat{c} x^2} \right)_{T,P} < 0 \quad (6.129)$$

En el diagrama T - x mostrado en la parte inferior de la Figura 6.24, T^c es la *temperatura crítica de la disolución* (véase la Sección 6.13). A temperaturas $T > T^c$, la mezcla es completamente miscible porque para todas las fracciones molares $(\hat{c}^2 \Delta_{mix} g / \hat{c} x^2)_{T,P} > 0$. A $T < T^c$, la mezcla es parcialmente miscible porque en parte del intervalo de fracciones molares $(\hat{c}^2 \Delta_{mix} g / \hat{c} x^2)_{T,P} < 0$. La *curva binodal* es la zona límite entre la región de una fase y la región de dos fases. Dentro de la región de dos fases, la *curva espinodal* $[(\hat{c}^2 \Delta_{mix} g / \hat{c} x^2)_{T,P} = 0]$ separa la región inestable $[(\hat{c}^2 \Delta_{mix} g / \hat{c} x^2)_{T,P} < 0]$ de la región metaestable $[(\hat{c}^2 \Delta_{mix} g / \hat{c} x^2)_{T,P} > 0]$. Si la fracción molar global de la mezcla cae dentro de la región inestable, se producirá la separación espontánea de la mezcla en dos fases.

³⁵ En las Ecuaciones (6.128) y (6.129) x , representa tanto a x_1 como a x_2 .

Introduzcamos ahora una función de exceso en la Ecuación (6.128). Como anteriormente, definimos la energía Gibbs de exceso de una mezcla con respecto a la energía Gibbs de una mezcla ideal en el sentido de la ley de Raoult:

$$g^E \equiv g_{mez} - RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) - x_1 g_{1\text{ puro}} - x_2 g_{2\text{ puro}} \quad (6.130)$$

Sustituyendo en la Ecuación (6.128), se obtiene para la inestabilidad

$$\left(\frac{\partial^2 g^E}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} + RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) < 0 \quad (6.131)$$

Para una disolución ideal, $g^E = 0$ para todos los valores de x , y en ese caso la desigualdad no puede darse nunca para los valores de x_1 y x_2 en el intervalo entre cero y uno. Por consiguiente, concluimos que una disolución ideal es siempre estable y no puede exhibir separación de fase.

Supongamos ahora que la energía Gibbs de exceso no es cero sino que viene dada por la simple expresión-

$$g^E = Ax_1x_2 \quad (6.132)$$

donde A es una constante que depende sólo de la temperatura. Entonces podemos escribir

$$\left(\frac{\partial^2 g^E}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} = -2A \quad (6.133)$$

y sustituyendo en la Ecuación (6.131) se obtiene

$$-2A < -RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) \quad (6.134)$$

Multiplicando ambos miembros por -1 , se invierte la desigualdad, y la condición de inestabilidad se puede escribir

$$2A > RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) = \frac{RT}{x_1x_2} \quad (6.135)$$

El valor más pequeño de A que satisface la desigualdad (6.135) es

$$A = 2RT \quad (6.136)$$

y, por tanto, la inestabilidad ocurre cuando

$$\frac{A}{RT} > 2 \quad (6.137)$$

La línea divisoria entre inestabilidad y estabilidad de una mezcla líquida se denomina *inestabilidad incipiente*. Esta condición corresponde a un estado crítico y tiene lugar cuando los dos puntos de inflexión

mostrados en la Figura 6.24 coinciden en un solo punto. La inestabilidad incipiente se caracteriza, por tanto, por las dos ecuaciones siguientes:

$$\left(\frac{\hat{c}^2 g_{mez}}{\hat{c} X^2} \right)_{T,P} = 0 \quad (6.138)$$

y

$$\left(\frac{\hat{c}^3 g_{mez}}{\hat{c} X^3} \right)_{T,P} = 0 \quad (6.139)$$

Otra forma de caracterizar la inestabilidad incipiente, equivalente a la anterior, pero más útil, se obtiene introduciendo la función actividad en las Ecuaciones (6.138) y (6.139). La función actividad viene dada por

$$g_{mez} = RT(x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2) + x_1 g_{1\text{puro}} + x_2 g_{2\text{puro}} \quad (6.140)$$

Para la inestabilidad incipiente se obtiene

$$\left(\frac{\hat{c} \ln a_1}{\hat{c} X_1} \right)_{T,P} = 0 \quad (6.141)$$

y

$$\left(\frac{\hat{c}^2 \ln a_1}{\hat{c} X_1^2} \right)_{T,P} = 0 \quad (6.142)$$

A continuación nos planteamos ilustrar gráficamente la inestabilidad, la inestabilidad incipiente y la estabilidad en una mezcla binaria. La Figura 6.25 muestra un gráfico de la actividad frente a la fracción molar calculada a partir de la expresión simple de la energía Gibbs de exceso dada por la Ecuación (6.132); la actividad viene dada por

$$\ln a_1 = \ln \gamma_1 + \ln x_1 = \frac{A}{RT} x_2^2 + \ln x_1 \quad (6.143)$$

Cuando $A/RT > 2$, la curva tiene un máximo y un mínimo; en este caso, hay dos fases líquidas estables cuyas composiciones vienen dadas por x_1' y x_1'' , como se muestra esquemáticamente en la Figura 6.25³⁶. Cuando $A/RT = 2$, los puntos del máximo y del mínimo coinciden, presentándose la inestabilidad incipiente. Para $A/RT < 2$, sólo hay una fase líquida estable.

La Figura 6.26 muestra un gráfico análogo a la Figura 6.25, que presenta los resultados experimentales de Butler (1937) para cuatro sistemas binarios acuosos que contienen los alcoholes metílico, etílico, *n*-propílico y *n*-butílico, a 25 °C. Los alcoholes metílico y etílico son completamente miscibles en agua y cuando sus actividades se representan frente a sus fracciones molares, no hay punto de inflexión. El alcohol propílico también es completamente miscible en agua a esta temperatura, pero justo en el límite; la curva de la actividad frente a su fracción molar casi muestra un punto de inflexión. El alcohol butílico, sin embargo, es miscible con agua sólo en pequeños intervalos de concentración. Si se trazara una línea continua para unir los puntos experimentales en la Figura 6.26, sería necesario dibujar un máximo y un mínimo, de forma análoga a las isotermas de la ecuación de estado en un diagrama *P-V*, en la región de dos fases.

³⁶ Las composiciones x_1' y x_1'' se encuentran resolviendo simultáneamente las dos relaciones de equilibrio: $(\gamma_1 x_1)' = (\gamma_1 x_1)''$ y $(\gamma_2 x_2)' = (\gamma_2 x_2)''$ más los balances de materia $x_1' + x_2' = 1$ y $x_1'' + x_2'' = 1$. Véase el Apéndice E.

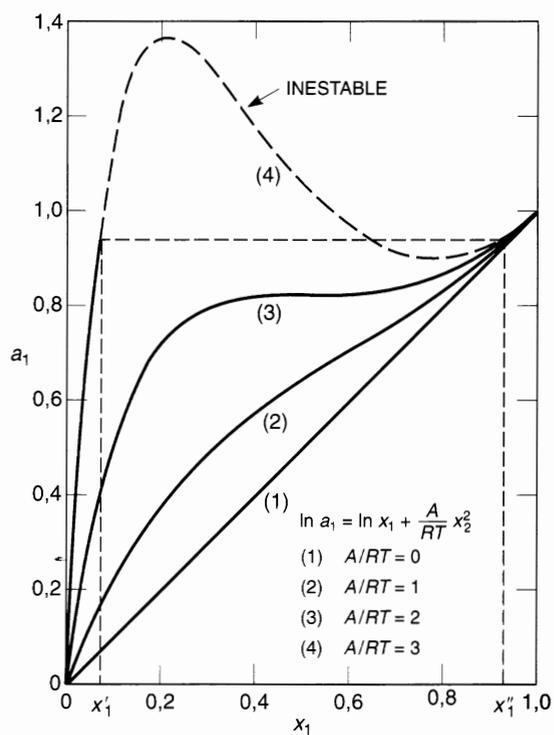


Figura 6.25 Actividad del componente 1 en una disolución líquida binaria para diferentes valores de A/RT . La curva (3) muestra inestabilidad incipiente.

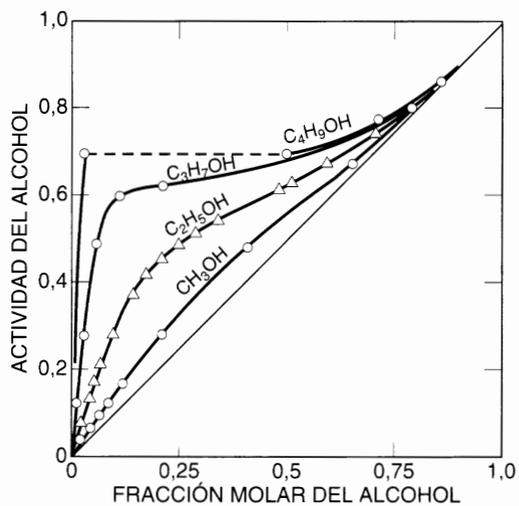


Figura 6.26 Actividades de cuatro alcoholes en disoluciones acuosas binarias a 25 °C. Datos de Butler (1937).

6.13 Temperaturas consolutas superior e inferior

Como se indicaba en la sección precedente, la condición de inestabilidad de una mezcla líquida binaria depende de la no idealidad de la disolución y de la temperatura. En el caso más simple, cuando la energía Gibbs de exceso se puede representar por una ecuación de un solo parámetro como la Ecuación (6.132), la temperatura T^c para la inestabilidad incipiente viene dada por

$$T^c = \frac{A}{2R} \quad (6.144)$$

La temperatura T^c es la *temperatura consoluta*³⁷; cuando la energía Gibbs de exceso se representa por una ecuación de Margules de un solo parámetro, independiente de la temperatura, T^c es siempre un máximo, pero, en general, puede ser una temperatura máxima (superior) o mínima (inferior) en un diagrama T - x , como muestra la Figura 6.27.

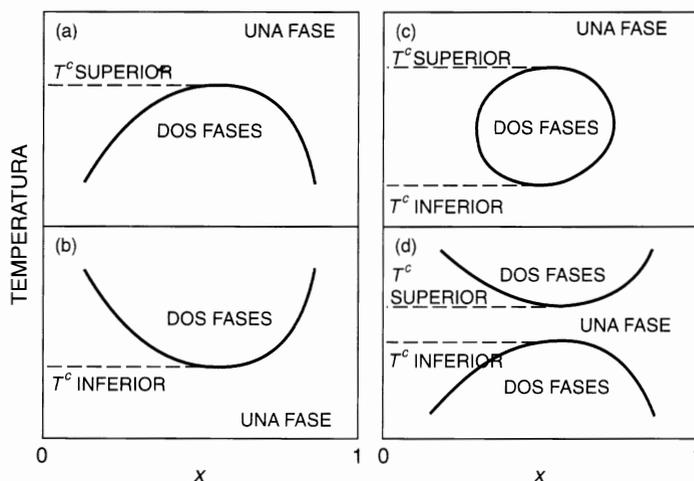


Figura 6.27 Estabilidad de las fases en cuatro mezclas líquidas binarias.

Algunos sistemas binarios tienen ambas, una temperatura consoluta superior y otra inferior. Las temperaturas críticas de disolución superiores son más frecuentes que las inferiores, aunque estas últimas se observan, a veces, en mezclas de componentes que forman enlaces de hidrógeno entre sí (por ejemplo, disoluciones acuosas de aminas). Este comportamiento se encuentra, a menudo, en disoluciones de polímeros, como se estudia en la Sección 8.2. En muchas mezclas líquidas simples, el parámetro A es una función débil de la temperatura y, por ello, las medidas del equilibrio líquido-vapor a una temperatura no lejana de T^c pueden utilizarse para estimar la temperatura consoluta. Pero puede suceder que A dependa de la temperatura de forma complicada y, salvo que los datos se tomen muy cerca de T^c , la Ecuación (6.144) proporciona sólo un valor aproximado, incluso cuando la energía Gibbs de exceso se representa adecuadamente por una ecuación de un solo parámetro. La Figura 6.27 muestra cuatro posibles casos de estabilidad de fase correspondientes a los cuatro tipos de dependencia con la temperatura del parámetro A , mostrados en la Figura 6.28. En el caso (a) de la Figura 6.27, T^c es un máximo, y en el caso (b) es un mínimo; en el caso (c), a medida que aumenta la temperatura, hay primero un mínimo y luego un máximo, y en el caso (d), a medida que aumenta la temperatura, hay primero un máximo y luego un mínimo.

³⁷ Alternativamente, *temperatura crítica de disolución*.

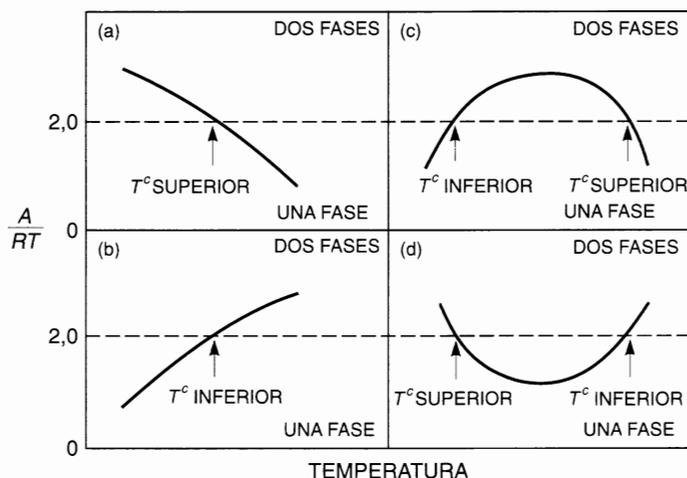


Figura 6.28 Estabilidad de las fases en cuatro mezclas líquidas binarias. La energía Gibbs de exceso, en cada caso, se ha calculado con la ecuación de Margules con dos subíndices.

La Figura 6.28 muestra que cuando A/RT disminuye al aumentar la temperatura, podemos obtener una T^c superior; si A/RT aumenta al aumentar la temperatura, podemos obtener una T^c inferior. Si A/RT pasa por un máximo, podemos obtener, primero una T^c inferior y después una superior, y podemos tener la situación inversa si A/RT pasa por un mínimo.

Cuando la energía Gibbs de exceso viene dada por la Ecuación (6.132), se encuentra siempre que la composición correspondiente a la temperatura consoluta es $x_1 = x_2 = 1/2$. Sin embargo, si la energía Gibbs de exceso viene dada por una función que no es simétrica con respecto a x_1 y x_2 , las coordenadas del punto consoluta no son las del punto medio en el eje de concentración.

Por ejemplo, si la energía Gibbs de exceso viene dada por la ecuación de Van Laar en la forma³⁸

$$g^E = \frac{Ax_1x_2}{\frac{A}{B}x_1 + x_2} \quad (6.145)$$

tras sustituir en las Ecuaciones (6.141) y (6.142), encontramos que las coordenadas del punto consoluta son

$$T^c = \frac{2x_1x_2 \frac{A^2}{B}}{R \left(\frac{A}{B}x_1 + x_2 \right)^3} \quad (6.146)$$

$$x_1^c = \frac{\left[\left(\frac{A}{B} \right)^2 + 1 - \frac{A}{B} \right]^{1/2} - \frac{A}{B}}{1 - \frac{A}{B}}$$

³⁸ Para una discusión sobre la influencia de los diferentes modelos de g^E sobre la mezcla crítica, véase J. Wisniak, 1983, *Chem. Eng. Sci.*, 38: 969. El mismo autor analiza también la influencia de un tercer componente en las solubidades mutuas de dos líquidos (1984, *Chem. Eng. Sci.*, 39: 111).

En la Sección 6.12 se indicaba que cuando se expresa la energía Gibbs de exceso por una expresión de Margules con dos subíndices, como la dada en la Ecuación (6.132), la inestabilidad incipiente tiene lugar cuando $A = 2RT$. Pero una ecuación de Margules con dos subíndices es una mala aproximación para muchas mezclas reales, y se obtiene una descripción más precisa incluyendo más términos. Si escribimos la energía Gibbs de exceso como un desarrollo de Redlich-Kister con tres parámetros,

$$g^E = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2] \quad (6.147)$$

y si sustituimos esta serie en las ecuaciones de inestabilidad incipiente, se obtienen los resultados mostrados en las Figuras 6.29 y 6.30, que están tomados de Shain (1963). La Figura 6.29 muestra el efecto del coeficiente B (cuando $C = 0$) sobre el valor máximo de A/RT para la miscibilidad completa. El coeficiente B refleja la asimetría de la función energía Gibbs de exceso (véase la Sección 6.5), y vemos que el máximo valor permitido de A/RT disminuye por debajo de 2,0 cuando aumenta la asimetría. La Figura 6.30 muestra el efecto de los coeficientes B y C sobre el valor máximo de A/RT para la miscibilidad completa. Como se ha visto en la Sección 6.5, el tercer término del desarrollo de Redlich-Kister es simétrico respecto a la fracción molar; afecta a la pendiente de la curva energía Gibbs de exceso. Valores positivos de C hacen que la curva energía Gibbs de exceso se achate, y en la Figura 6.30 vemos que para valores pequeños de B , los valores positivos de C aumentan el valor del máximo permitido de A/RT por encima de 2,0 hasta 2,4.

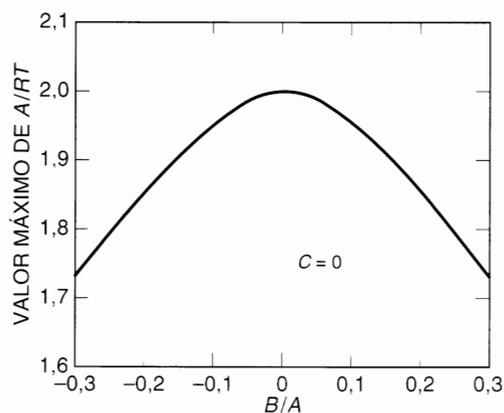


Figura 6.29 Efecto del coeficiente B de Redlich-Kister sobre el valor del máximo de A/RT , para la miscibilidad completa.

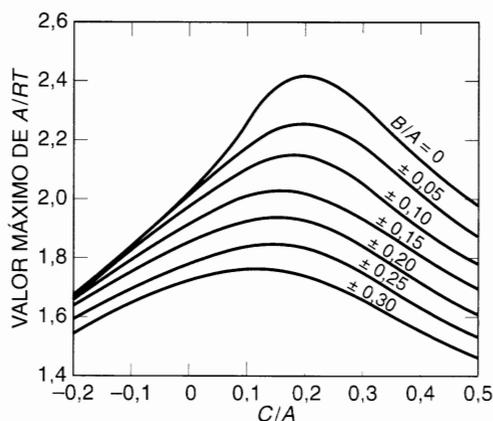


Figura 6.30 Efecto del coeficiente C de Redlich-Kister sobre el valor del máximo de A/RT , para la miscibilidad completa.

Los cálculos de Shain muestran que mientras los valores altos y positivos de A favorecen la miscibilidad limitada, los valores de la constante B , de ambos signos, aumentan la tendencia a la miscibilidad limitada, para un valor dado de A ; sin embargo, los valores pequeños y positivos de C tienden a disminuir la tendencia a la separación de fases. Estos cálculos ofrecen una guía útil pero no deben ser tomados muy en serio porque se basan en la segunda derivada de la función energía Gibbs de exceso. Se requieren datos extremadamente precisos para atribuir un significado cuantitativo preciso a una función basada en la segunda derivada de dichos datos.

Para concluir esta sección, observemos que la termodinámica de la estabilidad de una fase en sistemas líquidos binarios no requiere que la inestabilidad ocurra solamente cuando la energía Gibbs de exceso es positiva. En principio, una mezcla líquida binaria puede ser sólo parcialmente miscible aunque tenga una energía Gibbs de exceso negativa. Pero este comportamiento es poco probable porque la dependencia de la composición en una energía Gibbs de exceso negativa sería difícil que satisficiera la condición de inestabilidad. Ecuación (6.131). Sørensen *et al.* (1979, 1979a, 1979b, 1980) han realizado un buen estudio sobre este tema. Sørensen y Arlt (1979) realizaron una recopilación de datos de equilibrio líquido-líquido.

En el Apéndice E se añade un análisis sobre el equilibrio líquido-líquido.

6.14 Funciones de exceso para mezclas multicomponentes

Hasta ahora, en este capítulo se han considerado prioritariamente mezclas binarias. A continuación se considerarán las mezclas con más de dos componentes, prestando atención especial a su energía Gibbs de exceso.

Una de las principales aplicaciones de las funciones de exceso para describir las propiedades termodinámicas de las mezclas líquidas consiste en establecer relaciones termodinámicamente consistentes para las mezclas que contienen cualquier número de componentes; a partir de estas relaciones se pueden calcular los coeficientes de actividad necesarios para encontrar las fugacidades de la fase líquida. Las expresiones para las funciones de exceso requieren un determinado número de constantes y muchas de ellas pueden ser evaluadas a partir de datos binarios solamente; en algunos casos, es posible obtener todas las constantes necesarias, a partir de datos binarios. Por consiguiente, la aplicación de las funciones de exceso a mezclas de más de dos componentes es un procedimiento de ahorro que minimiza el trabajo experimental necesario para describir una mezcla de muchos componentes.

Ecuación de Wohl. Para ilustrar la utilidad de las funciones de exceso, consideraremos primero una mezcla ternaria descrita con el método de Wohl (véase la Sección 6.10). La generalización a sistemas con más de tres componentes será evidente.

Como en una mezcla binaria, la energía Gibbs es, otra vez, una suma de las interacciones de dos cuerpos, tres cuerpos, etc. Cuando la energía Gibbs de exceso está referida a una disolución ideal en el sentido de la ley de Raoult, tenemos

$$\begin{aligned} \frac{g^E}{RT(x_1q_1 + x_2q_2 + x_3q_3)} &= 2a_{12}\bar{z}_1\bar{z}_2 + 2a_{13}\bar{z}_1\bar{z}_3 + 2a_{23}\bar{z}_2\bar{z}_3 \\ &+ 3a_{112}\bar{z}_1^2\bar{z}_2 + 3a_{122}\bar{z}_1\bar{z}_2^2 + 3a_{113}\bar{z}_1^2\bar{z}_3 \\ &+ 3a_{133}\bar{z}_1\bar{z}_3^2 + 3a_{223}\bar{z}_2^2\bar{z}_3 + 3a_{233}\bar{z}_2\bar{z}_3^2 \\ &+ 6a_{123}\bar{z}_1\bar{z}_2\bar{z}_3 + \dots \end{aligned} \quad (6.148)$$

Ecuación de Margules con dos subíndices. Primero consideraremos un caso simple: supongamos que los componentes 1, 2 y 3 son químicamente similares y aproximadamente del mismo tamaño. Supongamos

que $q_1 = q_2 = q_3$ y que pueden desprejarse todos los términos de tres cuerpos (y superiores). La Ecuación (6.148) se simplifica a

$$\frac{g^E}{RT} = 2qa_{12}x_1x_2 + 2qa_{13}x_1x_3 + 2qa_{23}x_2x_3 \quad (6.149)$$

Los coeficientes de actividad se obtienen por diferenciación como indica la Ecuación (6.25), y tienen como expresiones

$$\ln \gamma_1 = A'_{12}x_2^2 + A'_{13}x_3^2 + (A'_{12} + A'_{13} - A'_{23})x_2x_3 \quad (6.150)$$

$$\ln \gamma_2 = A'_{12}x_1^2 + A'_{23}x_3^2 + (A'_{12} + A'_{23} - A'_{13})x_1x_3 \quad (6.151)$$

$$\ln \gamma_3 = A'_{13}x_1^2 + A'_{23}x_2^2 + (A'_{13} + A'_{23} - A'_{12})x_1x_2 \quad (6.152)$$

donde $A'_{12} = 2qa_{12}$, $A'_{13} = 2qa_{13}$ y $A'_{23} = 2qa_{23}$.

Las Ecuaciones (6.150), (6.151) y (6.152) tienen una gran ventaja: todas sus constantes se pueden obtener a partir de datos binarios sin suposiciones adicionales. La constante $2qa_{12}$ se obtiene a partir de datos de la mezcla binaria 1-2; las constantes $2qa_{13}$ y $2qa_{23}$ se obtienen a partir de datos de las mezclas binarias 1-3 y 2-3, respectivamente. Por tanto, por hipótesis, no se precisan datos ternarios para calcular los coeficientes de actividad de la mezcla ternaria.

Ecuación de Van Laar. Un modelo algo más realista, pero todavía simplificado, para una disolución ternaria se obtiene suponiendo que se pueden desprejarse todos los términos de tres cuerpos (y superiores) en la Ecuación (6.148), pero esta vez no se supone la igualdad de todos los términos q . Estas hipótesis conducen a la ecuación de Van Laar para una mezcla ternaria. La energía Gibbs molar de exceso viene dada por

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{2q_2a_{12}x_1x_2 + 2q_3a_{13}x_1x_3 + \frac{2q_2q_3}{q_1}a_{23}x_2x_3}{x_1 + \frac{q_2}{q_1}x_2 + \frac{q_3}{q_1}x_3} \quad (6.153)$$

Para simplificar la notación, hagamos

$$\begin{aligned} A'_{12} &= 2q_1a_{12} & A'_{21} &= 2q_2a_{12} \\ A'_{13} &= 2q_1a_{13} & A'_{31} &= 2q_3a_{13} \\ A'_{23} &= 2q_2a_{23} & A'_{32} &= 2q_3a_{23} \end{aligned}$$

Diferenciando según la Ecuación (6.25), se obtiene la expresión del coeficiente de actividad del componente 1:

$$\ln \gamma_1 = \frac{x_2^2 A'_{12} \left(\frac{A'_{21}}{A'_{12}} \right)^2 + x_3^2 A'_{13} \left(\frac{A'_{31}}{A'_{13}} \right)^2 + x_2 x_3 \frac{A'_{21}}{A'_{12}} \frac{A'_{31}}{A'_{13}} (A'_{12} + A'_{13} - A'_{32}) \left(\frac{A'_{13}}{A'_{31}} \right)}{\left(x_1 + x_2 \frac{A'_{21}}{A'_{12}} + x_3 \frac{A'_{31}}{A'_{13}} \right)^2} \quad (6.154)$$

Las expresiones para γ_2 y γ_3 tienen exactamente la misma forma que la de γ_1 . Para obtener la expresión de γ_2 , deben cambiarse todos los subíndices del segundo miembro de la Ecuación (6.154) de la siguiente

forma: sustituir 1 por 2, 2 por 3 y 3 por 1. Para obtener γ_3 , sustituir 1 por 3, 2 por 1 y 3 por 2. Obsérvese que si $q_1 = q_2 = q_3$, la Ecuación (6.154) se reduce a la Ecuación (6.150).

Todos los parámetros de la Ecuación (6.154) se pueden obtener a partir de datos binarios, como indican las Ecuaciones (6.97) y (6.98)³⁹.

Ecuación de Margules con tres subíndices. La ecuación de Margules con tres subíndices también puede generalizarse a mezclas ternarias por el método de Wohl, pero no se pueden determinar todas las constantes a partir de datos binarios solamente, a no ser que se introduzca una hipótesis adicional. Suponemos que las q son todas iguales entre sí pero retenemos los términos de tres cuerpos en la expansión de la energía Gibbs de exceso; los términos superiores se desprecian. La Ecuación (6.148) se transforma en

$$\begin{aligned} \frac{g^E}{RT} = & 2qa_{12}x_1x_2 + 2qa_{13}x_1x_3 + 2qa_{23}x_2x_3 + 3qa_{112}x_1^2x_2 \\ & + 3qa_{122}x_1x_2^2 + 3qa_{113}x_1^2x_3 + 3qa_{133}x_1x_3^2 + 3qa_{223}x_2^2x_3 \\ & + 3qa_{233}x_2x_3^2 + 6qa_{123}x_1x_2x_3 \end{aligned} \quad (6.155)$$

Todas las constantes que aparecen en la Ecuación (6.155) se pueden obtener a partir de datos binarios excepto la del último término, qa_{123} . Esta última constante es característica de la interacción entre tres moléculas diferentes: una de componente 1, una de componente 2 y una de componente 3. Es una constante ternaria y, en principio, sólo puede obtenerse a partir de datos ternarios.

Para simplificar la notación, adoptamos

$$\begin{aligned} A'_{12} &= q(2a_{12} + 3a_{122}) & A'_{21} &= q(2a_{12} + 3a_{112}) \\ A'_{13} &= q(2a_{13} + 3a_{133}) & A'_{31} &= q(2a_{13} + 3a_{113}) \\ A'_{23} &= q(2a_{23} + 3a_{233}) & A'_{32} &= q(2a_{23} + 3a_{223}) \end{aligned}$$

y

$$Q' = \frac{3q}{2} (a_{122} + a_{112} + a_{133} + a_{113} + a_{233} + a_{223} - 4a_{123})$$

Todas las constantes del tipo A'_{ij} se pueden determinar a partir de datos binarios solamente⁴⁰. Sin embargo, la constante Q' requiere información de la mezcla ternaria porque es una función de a_{123} .

³⁹ El desarrollo de Wohl requiere que el parámetro q_i dependa sólo de las propiedades del componente i puro: sin embargo, los tres juegos de parámetros binarios (A'_{12} , A'_{21} ; A'_{13} , A'_{31} ; A'_{23} , A'_{32}) no son independientes porque, según las definiciones dadas inmediatamente después de la Ecuación (6.153),

$$\frac{A'_{13}A'_{31}}{A'_{12}A'_{21}} = \frac{q_2}{q_3} = \frac{A'_{23}}{A'_{12}}$$

Consideremos ahora las ecuaciones de Van Laar [Ecuaciones (6.97) y (6.98)] a dilución infinita. Una sustitución algebraica da

$$\frac{(\ln \gamma_1' - \ln \gamma_3')_{\text{binario 1-3}}}{(\ln \gamma_1' - \ln \gamma_2')_{\text{binario 1-2}}} = \left(\frac{\ln \gamma_2'}{\ln \gamma_3'} \right)_{\text{binario 2-3}}$$

Esta interdependencia de los parámetros indica que los datos experimentales para el binario 1-3 y para el binario 1-2 pueden usarse para *predecir* (en parte) el comportamiento del binario 2-3. Desafortunadamente, esta predicción es pocas veces posible.

⁴⁰ Obsérvese que las constantes A'_{12} y A'_{21} se relacionan, de manera simple, con las constantes A' y B' como se definió a continuación de las Ecuaciones (6.100) y (6.101) para el caso en que se desprecian las interacciones entre cuatro cuerpos (y superiores). Las relaciones son: $A'_{12} = A' + B'$ y $A'_{21} = A' + B' - 2$. Relaciones similares pueden escribirse para las mezclas 1-3 y 2-3.

El coeficiente de actividad del componente 1 viene dado por

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = & A'_{12}x_2^2(1 - 2x_1) + 2A'_{21}x_1x_2(1 - x_1) + A'_{13}x_3^2(1 - 2x_1) \\ & + 2A'_{31}x_1x_3(1 - x_1) - 2A'_{23}x_2x_3^2 - 2A'_{32}x_2^2x_3 \\ & + \left[\frac{1}{2} (A'_{12} + A'_{21} + A'_{13} + A'_{23} + A'_{32}) - Q' \right] (x_2x_3 - 2x_1x_2x_3) \end{aligned} \quad (6.156)$$

Las expresiones para γ_2 y γ_3 pueden obtenerse a partir de la Ecuación (6.156) cambiando los subíndices en el segundo miembro. Para γ_2 , sustituir 1 por 2, 2 por 3 y 3 por 1. Para γ_3 , sustituir 1 por 3, 2 por 1 y 3 por 2.

Si no hay datos ternarios disponibles, es posible estimar a_{123} con una hipótesis razonable. Una suposición razonable, aunque arbitraria, puede ser $Q' = 0$. Adler *et al.* (1966) han llevado a cabo un estudio intensivo de la Ecuación (6.156).

En principio, sólo hace falta un punto ternario experimental para determinar qa_{123} . En la práctica, no es aconsejable determinar un parámetro en base a un único punto. Para una mayor precisión, lo mejor es medir el equilibrio líquido-vapor de varias composiciones ternarias, además de las binarias, para poder evaluar una constante ternaria realmente representativa.

En los párrafos anteriores, se ha mostrado cómo puede usarse el método de Wohl para deducir las expresiones de los coeficientes de actividad en una mezcla ternaria; y exactamente los mismos principios se aplican para obtener expresiones de los coeficientes de actividad de mezclas con cuatro, cinco o más componentes. La generalización de las Ecuaciones (6.149) y (6.153) para mezclas con cualquier número de componentes demuestra que todas las constantes pueden calcularse a partir de datos binarios, solamente. Sin embargo, la generalización de la Ecuación (6.155) para mezclas con cualquier número de componentes demuestra que las constantes que aparecen en las expresiones de los coeficientes de actividad, deben ser evaluadas a partir de todos los datos ternarios posibles, así como de los binarios. Para la generalización de la Ecuación (6.155) no se necesitan datos de mezclas cuaternarias, quinquenarias, etc.

Para ilustrar la aplicabilidad de la ecuación de Margules con tres subíndices a sistemas ternarios, consideremos los siguientes sistemas, estudiados por Severns *et al.* (1955), que presentan grandes desviaciones de la idealidad:

- I. Acetona/acetato de metilo/metanol.
- II. Acetona/cloroformo/metanol.
- III. Acetona/tetracloruro de carbono/metanol.

La Tabla 6.11 da las constantes de Margules para los tres sistemas ternarios. Para el sistema I, se obtiene una buena representación de los datos ternarios usando sólo datos binarios y haciendo $Q' = 0$ en la Ecuación (6.156). En el sistema II los datos ternarios requieren una constante ternaria pequeña pero significativa $Q' = -0,368$ que, de ser despreciada, se habría introducido un error, aunque no muy grande. Sin embargo, en el sistema III, los datos ternarios necesitan una constante ternaria apreciable $Q' = 1,15$, que no puede ser despreciada porque es del mismo orden de magnitud que las constantes A'_{ij} del sistema.

Ecuación de Kohler. El modelo de Kohler permite la predicción de propiedades termodinámicas de disoluciones líquidas multicomponentes a partir, solamente, de datos binarios. Al contrario de las ecuaciones de Wilson, NRTL y UNIQUAC, el modelo de Kohler no impone restricciones sobre la forma funcional de las expresiones de la energía Gibbs de exceso, ni limita el número de parámetros binarios ajustables. Una expansión polinómica general permite optimizar simultáneamente todos los tipos de datos binarios (tales como equilibrio líquido-vapor y equilibrio líquido-líquido, entalpías de exceso, etc.), para obtener una expresión autoconsistente para la energía Gibbs de exceso a todas las composiciones y temperaturas.

Tabla 6.11 Constantes de Margules con tres subíndices, para tres sistemas ternarios a 50 °C*.

Sistema	Constantes de Margules	
Acetona (1)/acetato de metilo (2)/metanol (3)	$A'_{12} = 0,149$ $A'_{13} = 0,701$ $A'_{23} = 1,07$	$A'_{21} = 0,115$ $A'_{31} = 0,519$ $A'_{32} = 1,02$
	$Q' = 0$	
Acetona (1)/cloroformo (2)/metanol (3)	$A'_{12} = 0,83$ $A'_{13} = 0,701$ $A'_{23} = 0,715$	$A'_{21} = -0,69$ $A'_{31} = 0,519$ $A'_{32} = 1,80$
	$Q' = -0,368$	
Acetona (1)/tetracloruro de carbono (2)/metanol (3)	$A'_{12} = 0,715$ $A'_{13} = 0,701$ $A'_{23} = 1,76$	$A'_{21} = 0,945$ $A'_{31} = 0,519$ $A'_{32} = 2,52$
	$Q' = 1,15$	

* Severns *et al.* (1955).

Para un sistema ternario de componentes 1, 2 y 3, Kohler relaciona g^E de la mezcla ternaria con las g^E de las tres mezclas binarias por:

$$g_{123}^E = (x_1 + x_2)^2 g_{12}^E + (x_1 + x_3)^2 g_{13}^E + (x_2 + x_3)^2 g_{23}^E \quad (6.157)$$

donde x_i es la fracción molar en la fase líquida del componente i . Se puede usar cualquier ecuación (no necesariamente la misma para todos los binarios) para representar g_{ij}^E del sistema binario ij .

Supongamos que g^E de las mezclas binarias líquidas se representa por el siguiente desarrollo polinómico de Legendre:

$$g_{12}^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^N (a_i + b_i T + c_i T \ln T) F_i(x_2 - x_1) \quad (6.158)$$

donde a_i , b_i y c_i son parámetros ajustables; el límite superior N , se escoge para que sea posible ajustar todos los datos experimentales disponibles de la mezcla binaria; y $F_i(x_2 - x_1)$ es el polinomio de Legendre de orden i ⁴¹. Utilizando la termodinámica clásica se obtienen las expresiones de las distintas propiedades de exceso, a partir de la Ecuación (6.157):

$$h^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^N (a_i - c_i T) F_i(x_2 - x_1) \quad (6.159)$$

$$c_p^E = -x_1 x_2 \sum_{i=0}^N c_i F_i(x_2 - x_1) \quad (6.160)$$

$$\bar{g}_1^E = RT \ln \gamma_1 = x_2^2 \sum_{i=0}^N (a_i + b_i T + c_i T \ln T) [F_i(x_2 - x_1) - 2x_1 F_i'(x_2 - x_1)] \quad (6.161)$$

En la Ecuación (6.161), $F_i'(x_2 - x_1)$ es la primera derivada de $F_i(x_2 - x_1)$ con respecto a $(x_2 - x_1)$. Así, utilizando una regresión simultánea por mínimos cuadrados de todos los datos disponibles para cada binario (datos VLE y LLE, h^E , c_p^E , γ_1^E , etc.) se obtiene un juego de parámetros a_i , b_i y c_i autoconsistente. Como el número de parámetros de la Ecuación (6.157) no está limitado, los datos se pueden ajustar con tanta precisión como lo permita la calidad y el número de los mismos.

⁴¹ También puede usarse un desarrollo polinómico en $(x_2 - x_1)^i$ como la de Redlich-Kister [Ecuación (6.52)]. Sin embargo, los polinomios de Legendre ofrecen ciertas ventajas (por ejemplo, sus términos son independientes, por lo que la serie se puede truncar para conseguir aproximaciones razonables), como han señalado A. D. Pelton y C. W. Bale, 1986. *Metall. Trans.*, 17A: 1057.

Mier *et al.* (1994, 1994a) y Talley *et al.* (1993) han aplicado el modelo de Kohler a sistemas ternarios y cuaternarios. La Figura 6.31 compara las predicciones del método de Kohler [con los coeficientes de la Ecuación (6.157) dados en la Tabla 6.12] con el equilibrio líquido-líquido experimental del sistema ternario benceno/acetonitrilo/*n*-heptano a 318,15 K. En los cálculos mostrados en la Figura 6.31 no se utilizaron datos ternarios durante el proceso de optimización. La curva calculada es buena para las composiciones ternarias cerca de la región de miscibilidad parcial del binario, pero se va haciendo peor a medida que nos acercamos al punto de pliegue o punto crítico. Lo mismo que con otros modelos (Wilson, NRTL, UNIQUAC), el punto de pliegue calculado es erróneo porque el modelo de Kohler desprecia la contribución de las fluctuaciones de concentración, que son importantes al acercarse a las condiciones críticas. Un intento razonable (aunque no riguroso) de tener en cuenta dichas fluctuaciones ha sido realizado por De Pablo (1988, 1989, 1990).

Tabla 6.12 Coeficientes de la Ecuación (6.157) para los binarios que constituyen el sistema ternario benceno/acetonitrilo/*n*-heptano*.

Binario	<i>i</i>	a_i (J mol ⁻¹)	b_i (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	c_i (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
<i>n</i> -Heptano/benceno	0	8126,8	-106,21	14,694
	1	2121,4	-29,426	4,1280
	2	836,13	-15,927	2,3391
<i>n</i> -Heptano/acetonitrilo	0	-63237	1585,9	-236,48
	1	46486	-1010,1	150,13
	2	31281	-649,74	96,114
	3	16283	-327,87	48,126
Benceno/acetonitrilo	0	232,58	40,371	-5,5903
	1	2577,0	-46,445	0,58260
	2	200,52	-0,54606	0,10603

* Talley *et al.* (1993).

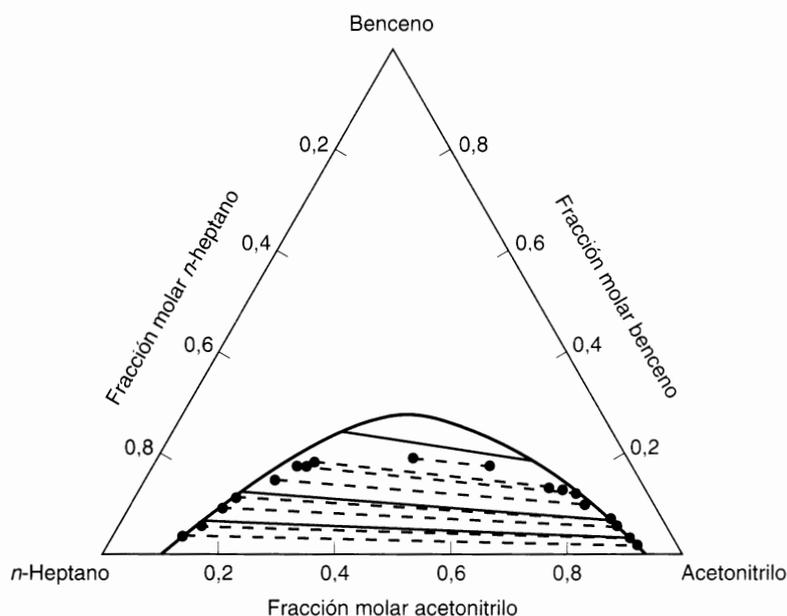


Figura 6.31 Equilibrio líquido-líquido a 318,15 K para el ternario benceno/acetonitrilo/*n*-heptano. ●---● Línea de equilibrio experimental. — Calculado con el modelo de Kohler con los parámetros binarios de la Tabla 6.12.

6.15 Ecuaciones de Wilson, NRTL y UNIQUAC para mezclas multicomponentes

Las ecuaciones estudiadas en la Sección 6.11 son fácilmente extensibles a tantos componentes como se desee, sin suposiciones adicionales y sin introducir otras constantes que no sean las procedentes de datos binarios.

Ecuación de Wilson. Para una disolución de m componentes, la ecuación de Wilson es

$$\frac{g^E}{RT} = - \sum_{i=1}^m x_i \ln \left(\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij} \right) \quad (6.162)$$

donde

$$\Lambda_{ij} \equiv \frac{v_j}{v_i} \exp \left(- \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \quad (6.163)$$

$$\Lambda_{ji} \equiv \frac{v_i}{v_j} \exp \left(- \frac{\lambda_{ji} - \lambda_{jj}}{RT} \right) \quad (6.164)$$

El coeficiente de actividad de un componente k viene dado por

$$\ln \gamma_k = - \ln \left(\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{kj} \right) + 1 - \sum_{i=1}^m \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij}} \quad (6.165)$$

La Ecuación (6.165) requiere solamente parámetros que pueden obtenerse a partir de datos binarios; se necesitan dos parámetros para cada posible pareja binaria en la disolución multicomponente.

Orye (1965a) ha utilizado la Ecuación (6.165) para diversos sistemas ternarios, usando solamente datos binarios, encontrando buenos resultados en la mayor parte de los casos. Por ejemplo, la Figura 6.32 compara las composiciones del vapor observadas y calculadas para el sistema acetona/acetato de metilo/metanol a 50 °C. También se muestra la misma comparación basada en la ecuación de Van Laar. En ninguno de los dos cálculos se utilizaron datos ternarios y las constantes binarias empleadas son las de la Tabla 6.13. Para este sistema ternario, la ecuación de Wilson proporciona una predicción mucho mejor que la ecuación de Van Laar pero, como se muestra en la Tabla 6.11, las ecuaciones de Margules con tres subíndices (usando sólo datos binarios) pueden dar también una buena predicción porque no se precisa ninguna constante ternaria.

En la Figura 6.33 se muestran cálculos similares para el sistema ternario acetona/metanol/cloroformo y, de nuevo, las ecuaciones de Wilson, basadas sólo en datos binarios, dan mejores predicciones que las ecuaciones de Van Laar. Sin embargo, las ecuaciones de Margules con tres subíndices no pueden dar una predicción tan buena utilizando sólo datos binarios, porque en este sistema se requiere una constante ternaria de valor considerable (véase la Tabla 6.11).

Un ejemplo final de la aplicabilidad de las ecuaciones de Wilson lo proporcionan los cálculos de Orye para el sistema etanol/metilciclopentano/benceno a 1.013 bar. Los parámetros de Wilson fueron calculados a partir de datos experimentales de los tres sistemas binarios (Myers, 1956; Sinor y Weber, 1960; Wehe y Coates, 1955); la Tabla 6.14 muestra las composiciones del vapor en el sistema ternario, calculadas en seis casos, y los valores experimentales. La ecuación de Wilson proporciona una buena descripción para este ternario que presenta grandes desviaciones del comportamiento ideal.

Tabla 6.13 Parámetros para las ecuaciones de Wilson y Van Laar para el sistema acetona (1)/acetato de metilo (2)/metanol (3) a 50 °C (Orye, 1965a).

Ecuación de Wilson	Ecuación de Van Laar*
$\Lambda_{12} = 0,5781$	$A'_{12} = 0.1839$
$\Lambda_{13} = 0,6917$	$A'_{13} = 0.5965$
$\Lambda_{21} = 1,3654$	$A'_{21} = 0.1106$
$\Lambda_{23} = 0,6370$	$A'_{23} = 0.9446$
$\Lambda_{31} = 0,7681$	$A'_{31} = 0.5677$
$\Lambda_{32} = 0,4871$	$A'_{32} = 1.0560$

* Ecuación (6.154).

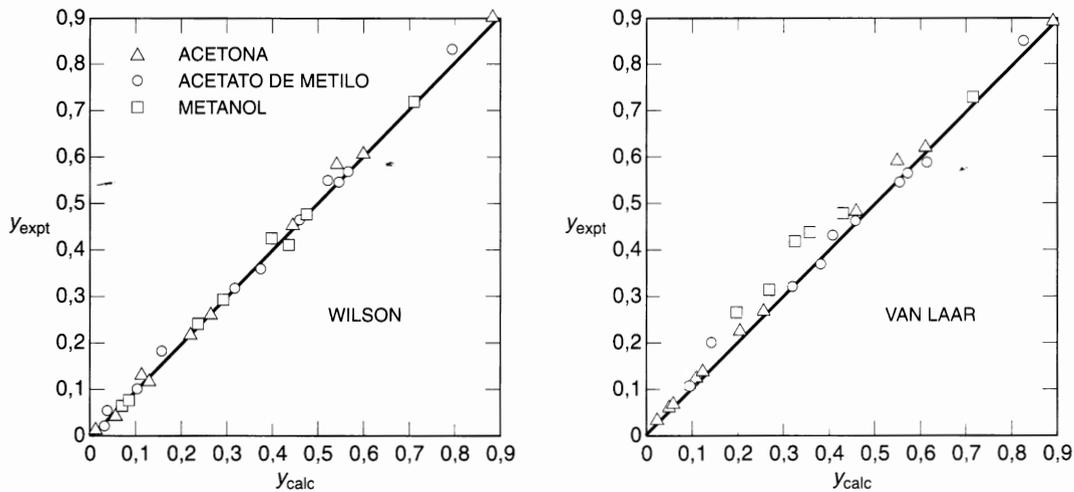
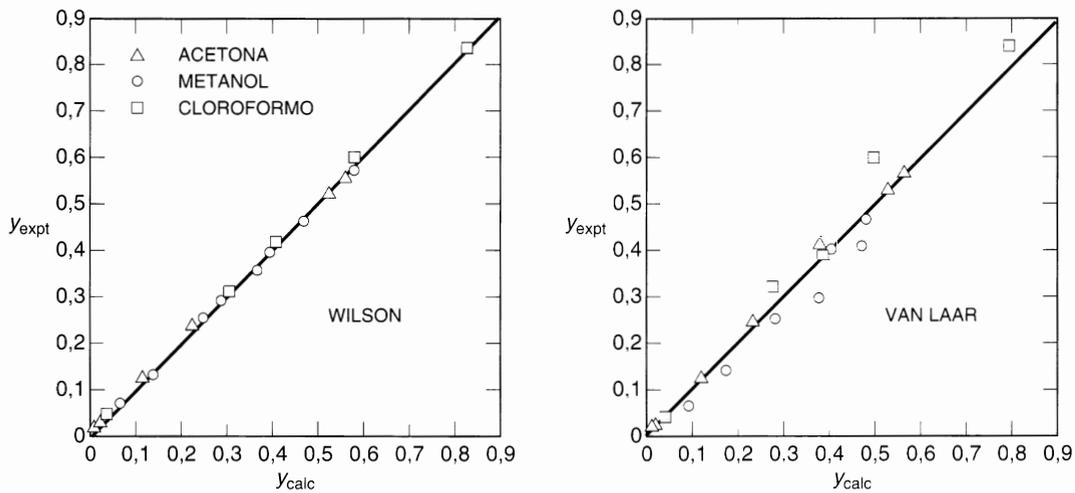
**Figura 6.32** Composiciones del vapor, experimentales y calculadas, para el sistema ternario acetona/acetato de metilo/metanol a 50°C. En los cálculos se han utilizado solamente datos binarios.**Figura 6.33** Composiciones del vapor, experimentales y calculadas, para el sistema ternario acetona/metanol/cloroformo a 50°C. En los cálculos se han utilizado solamente datos binarios.

Tabla 6.14 Composiciones del vapor calculadas para el sistema ternario etanol (1)/metilciclopentano (2)/benceno (3) a 1,013 bar, usando los parámetros de Wilson obtenidos a partir de datos binarios.

T(K)	Componente	Experimental*		Calculado
		x	y	y
336,15	1	0,047	0,258	0,258
	2	0,845	0,657	0,660
	3	0,107	0,084	0,081
338,85	1	0,746	0,497	0,502
	2	0,075	0,232	0,223
	3	0,178	0,271	0,275
335,85	1	0,690	0,432	0,434
	2	0,182	0,403	0,401
	3	0,128	0,165	0,165
340,85	1	0,878	0,594	0,603
	2	0,068	0,296	0,283
	3	0,053	0,110	0,114
337,15	1	0,124	0,290	0,300
	2	0,370	0,365	0,365
	3	0,505	0,345	0,335
334,05	1	0,569	0,386	0,383
	2	0,359	0,538	0,542
	3	0,071	0,076	0,075

Parámetros de Wilson (kJ mol ⁻¹):	$\lambda_{12} - \lambda_{11} = 9,2315$	$\lambda_{31} - \lambda_{33} = 0,5246$
	$\lambda_{21} - \lambda_{22} = 1,0266$	$\lambda_{23} - \lambda_{22} = 0,0557$
	$\lambda_{13} - \lambda_{11} = 5,8163$	$\lambda_{32} - \lambda_{33} = 1,0413$

* J. E. Sinor y J. H. Weber (1960).

Ecuación NRTL. Para una disolución de m componentes, la ecuación NRTL viene dada por

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^m x_i \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} \quad (6.166)$$

donde

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (6.167)$$

$$G_{ji} = \exp(-x_i \tau_{ji}) \quad (x_{ji} = x_{ij}) \quad (6.168)$$

El coeficiente de actividad de un componente i viene dado por

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{r=1}^m \frac{x_r G_{ri}}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} \right) \quad (6.169)$$

Las Ecuaciones (6.166) y (6.169) contienen solamente parámetros obtenidos a partir de datos binarios.

En la Tabla 6.15 se muestran predicciones del equilibrio líquido-vapor de nueve sistemas ternarios, realizadas por Renon (1968), utilizando la Ecuación (6.166), con datos binarios solamente. También se calculó el equilibrio ternario con la ecuación de Wohl [Ecuación (6.156)] con, y sin, constante ternaria. La Tabla 6.15 indica que la Ecuación (6.166) proporciona una buena predicción del equilibrio multicomponente a partir de los equilibrios binarios, solamente.

Tabla 6.15 Comparación de las ecuaciones de Wohl y NRTL en la predicción del equilibrio líquido-vapor de un sistema ternario.

Sistema	Media aritmética de las desviaciones en la fracción molar del vapor para componente $\times 10^3$		Límites del 95 % de confianza para la fracción molar del vapor $\times 10^3$	
	NRTL (sin constantes ternarias)	Wohl* (con la mejor constante ternaria)	NRTL (sin constantes ternarias)	Wohl* (con la mejor constante ternaria)
<i>n</i> -Heptano	3	3	2	8
Tolueno	2	-4	1	5
Metil etil cetona	-5	1	2	8
<i>n</i> -Heptano	4	0	3	4
Benceno	2	8	4	7
Etanol (1,013 bar)	-6	-8	6	8
<i>n</i> -Heptano	5	0	7	4
Benceno	3	-5	4	7
Etanol (0,533 bar)	-7	5	9	8
<i>n</i> -Heptano	-5	8	4	14
Tolueno	-3	-2	5	8
Metanol	8	-6	8	19
Benceno	-1	13	5	22
Tetracloruro de carbono	-3	3	4	20
Metanol (35°C)	4	10	7	39
Benceno	-3	-15	3	21
Tetracloruro de carbono	-2	7	4	13
Metanol (55°C)	5	8	7	29
Acetona	-5	-11	4	18
Cloroformo	-3	11	4	8
Metanol	8	0	3	12
Acetona	-4	-9	3	12
Metanol	1	8	7	15
Acetato de metilo	3	1	5	8
Etanol	-4	-6	7	22
Acetato de etilo	5	1	22	57
Agua	1	5	17	49

* Ecuación (6.156).

Ecuación UNIQUAC. Para un sistema multicomponente, la ecuación UNIQUAC para la energía Gibbs de exceso viene dada por la suma de

$$\frac{g^E_{(\text{combinatorial})}}{RT} = \sum_{i=1}^m x_i \ln \frac{\Phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^m q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i^*} \quad (6.170)$$

y

$$\frac{g_{(\text{residual})}^E}{RT} = - \sum_{i=1}^m q'_i x_i \ln \left(\sum_{j=1}^m \theta'_j \tau_{ji} \right) \quad (6.171)$$

Tabla 6.15 Comparación de las ecuaciones de Wohl y NRTL en la predicción del equilibrio líquido-vapor de un sistema ternario.

Sistema	Media aritmética de las desviaciones en la fracción molar del vapor para componente $\times 10^3$		Límites del 95 % de confianza para la fracción molar del vapor $\times 10^3$	
	NRTL (sin constantes ternarias)	Wohl* (con la mejor constante ternaria)	NRTL (sin constantes ternarias)	Wohl* (con la mejor constante ternaria)
<i>n</i> -Heptano	3	3	2	8
Tolueno	2	-4	1	5
Metil etil cetona	-5	1	2	8
<i>n</i> -Heptano	4	0	3	4
Benceno	2	8	4	7
Etanol (1,013 bar)	-6	-8	6	8
<i>n</i> -Heptano	5	0	7	4
Benceno	3	-5	4	7
Etanol (0,533 bar)	-7	5	9	8
<i>n</i> -Heptano	-5	8	4	14
Tolueno	-3	-2	5	8
Metanol	8	-6	8	19
Benceno	-1	13	5	22
Tetracloruro de carbono	-3	3	4	20
Metanol (35 °C)	4	10	7	39
Benceno	-3	-15	3	21
Tetracloruro de carbono	-2	7	4	13
Metanol (55 °C)	5	8	7	29
Acetona	-5	-11	4	18
Cloroformo	-3	11	4	8
Metanol	8	0	3	12
Acetona	-4	-9	3	12
Metanol	1	8	7	15
Acetato de metilo	3	1	5	8
Etanol	-4	-6	7	22
Acetato de etilo	5	1	22	57
Agua	1	5	17	49

* Ecuación (6.156).

donde la fracción de segmentos, Φ^* , y las fracciones de área, θ y θ' , vienen dadas por

$$\Phi_i^* = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^m r_j x_j} \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^m q_j x_j} \quad \theta'_i = \frac{q'_i x_i}{\sum_{j=1}^m q'_j x_j}$$

y

$$\tau_{ij} = \exp\left(\frac{a_{ij}}{T}\right) \quad \text{y} \quad \tau_{ji} = \exp\left(-\frac{a_{ji}}{T}\right)$$

El número de coordinación, z , se hace igual a 10. Para cualquier componente i , el coeficiente de actividad viene dado por

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = & \ln \frac{\Phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i^*} + l_i - \frac{\Phi_i^*}{x_i} \sum_{j=1}^m x_j l_j \\ & - q'_i \ln \left(\sum_{j=1}^m \theta'_j \tau_{ji} \right) + q'_i - q'_i \sum_{j=1}^m \frac{\theta'_j \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^m \theta'_k \tau_{kj}} \end{aligned} \quad (6.172)$$

donde

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (6.173)$$

La Ecuación (6.172) requiere únicamente parámetros binarios y de los componentes puros.

La Tabla 6.16 resume las predicciones del equilibrio líquido-vapor para varios sistemas ternarios representativos y un sistema cuaternario, utilizando UNIQUAC. Los resultados calculados concuerdan bien con las presiones (o las temperaturas) y las composiciones de la fase de vapor experimentales.

Los errores más altos en la predicción de las composiciones tienen lugar para los sistemas ácido acético/ácido fórmico/agua y acetona/acetonitrilo/agua, donde las incertidumbres experimentales son mayores que en los otros sistemas.

Hay errores moderados en las presiones totales calculadas para los sistemas cloroformo/etanol/*n*-heptano y cloroformo/acetona/metanol. En este caso, los fuertes enlaces de hidrógeno entre la acetona y el cloroformo son la causa de grandes desviaciones de la idealidad; para los dos sistemas alcohol/cloroformo, los coeficientes de actividad muestran valores extremos. Como UNIQUAC no siempre reproduce bien estos valores extremos, estos binarios no se describen tan bien como los otros. El conjunto de las desviaciones ternarias son similares a las más desfavorables de los binarios, metanol/cloroformo y etanol/cloroformo. A pesar de las desviaciones relativamente grandes en las presiones calculadas, las composiciones del vapor calculadas están de acuerdo con los datos experimentales de Severns *et al.* (1955). Afortunadamente, los valores extremos de los coeficientes de actividad no son frecuentes en los sistemas binarios.

Las predicciones para los otros sistemas isobáricos son buenas. Se obtiene una excelente predicción para el sistema tetracloruro de carbono/metanol/benceno, cuyos datos binarios son de gran calidad.

Los resultados de la Tabla 6.16 sugieren que se puede utilizar UNIQUAC con confianza para los clásicos sistemas de no electrolitos, siempre que haya disponibles buenos datos binarios experimentales para determinar parámetros binarios fidedignos.

Aunque la ecuación de Wilson no es aplicable a mezclas con regiones de miscibilidad parcial, la ecuación NRTL y la ecuación UNIQUAC se pueden utilizar para describir estas mezclas. Sin embargo, cuando estas ecuaciones se aplican a sistemas ternarios (o superiores), no es siempre posible predecir el equilibrio líquido-líquido en sistemas multicomponentes usando solamente datos binarios.

El tratamiento de los datos experimentales de equilibrio líquido-vapor o líquido-líquido no conduce a un único juego de parámetros binarios; hay varios juegos de parámetros que pueden reproducir los datos, igualmente bien, dentro del error experimental. Los cálculos de equilibrio líquido-vapor de multicomponentes no son muy sensibles a la elección de los parámetros binarios, pero el equilibrio líquido-líquido depende mucho de esta elección. Como se discute en el Apéndice E, se necesitan sólo unos pocos datos ternarios para guiar la selección del «mejor» juego de parámetros binarios. Una vez hecha esta selección, la ecuación NRTL o la ecuación UNIQUAC pueden representar el equilibrio líquido-líquido de un ternario (o superior), con buena precisión.

Tabla 6.16 Predicción del equilibrio líquido-vapor multicomponente con la ecuación UNIQUAC utilizando sólo datos binarios*.

Sistema [†]	Número de datos experimentales	Presión (bar); Temperatura (°C)	Desviación en la temperatura o desviación porcentual en la presión. Media (máx)	Desviación en la composición del vapor (% en moles). Media (máx)
MCP	48	1,013	0,25 (0,31) °C	0,51 (- 3,03)
Etanol		60-71		0,55 (2,99)
Benceno				0,35 (- 1,25)
Ácido acético	40	1,013	0,55 (- 1,80) °C	1,00 (- 2,08)
Ácido fórmico		102-110		1,60 (3,77)
Agua				2,18 (- 5,36)
Acetona	30	1,016	1,13 (- 3,67) °C	1,22 (3,24)
Acetonitrilo		63-92		1,27 (- 3,45)
Agua				1,53 (- 4,68)
Metanol-	8	0,8866-0,9559	0,11 (- 0,27) %	0,44 (0,99)
TCC		55		0,39 (- 0,89)
Benceno				0,09 (0,17)
MEC	39	1,013	0,17 (- 0,63) °C	0,79 (2,00)
<i>n</i> -Heptano		77-103		0,52 (- 1,31)
Tolueno				0,38 (- 1,18)
Cloroformo	92	0,3493-0,6679	1,57 (- 3,30) %	‡
Etanol		50		
<i>n</i> -Heptano				
Cloroformo	29	0,6173-0,8599	1,10 (- 3,12) %	0,86 (1,03)
Acetona		50		0,77 (2,68)
Metanol				0,81 (1,03)
Cloroformo	72	1,013	0,36 (1,77) °C	0,74 (2,06)
Metanol		56-72		1,11 (2,40)
Acetato de etilo				0,80 (2,47)
<i>n</i> -Hexano	10		0,38 (- 0,45) °C	0,31 (0,60)
MCP		1,013		0,44 (0,95)
Etanol		60-65		0,55 (- 1,13)
Benceno			0,44 (0,96)	

* Las referencias de estos datos se encuentran en Anderson (1978).

† MCP = metilciclopentano; TCC = tetracloruro de carbono; MEC = metil etil cetona.

‡ Datos *P-T-x* solamente.

Nagata (1989) ha introducido unos parámetros ajustables ternarios en la contribución residual de la ecuación UNIQUAC, con objeto de obtener una mejor correlación del equilibrio líquido-líquido ternario:

$$\frac{g_{(\text{residual})}^E}{RT} = - \sum_{i=1}^m q'_i x_i \ln \left(\sum_{j=1}^m \theta'_j \tau_{ji} + \sum_{j < k}^m \sum_{l < k}^m \theta'_l \theta'_k \tau_{lki} \right)$$

con $\tau_{jki} \neq 0$ sólo cuando $i \neq j \neq k$, es decir, tres parámetros ternarios ajustables por cada sistema ternario.

La Figura 6.34 muestra un ejemplo de la ecuación UNIQUAC, modificada por Nagata, aplicada al equilibrio líquido-líquido de los tres ternarios que forman el sistema cuaternario acetonitrilo/anilina/

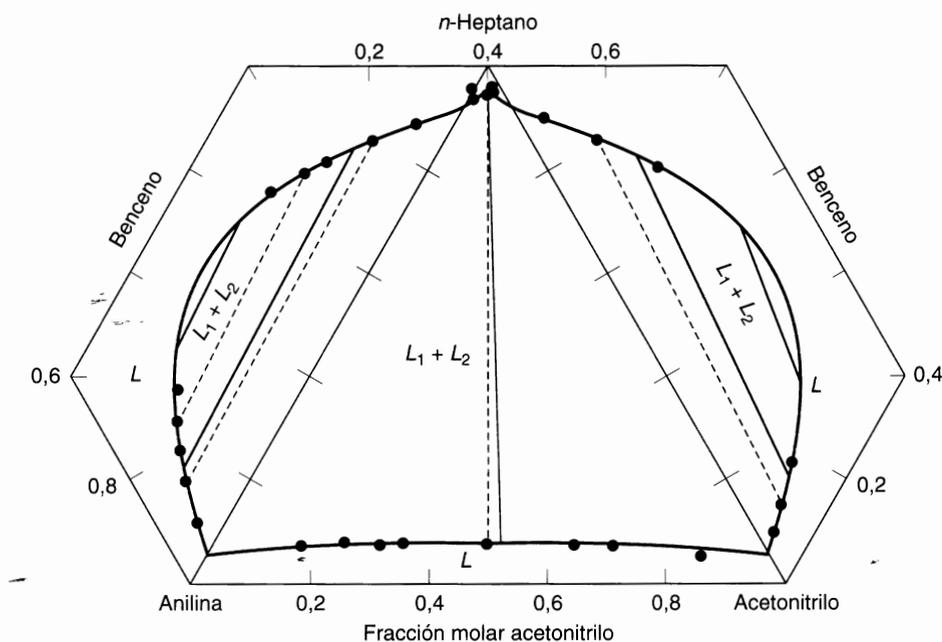


Figura 6.34 Equilibrio líquido-líquido, experimental (●) y calculado (UNIQUAC) a 298 K para los sistemas ternarios anilina/acetoneitrilo/*n*-heptano, anilina/*n*-heptano/benceno y *n*-heptano/acetoneitrilo/benceno. ●-----● Línea de equilibrio experimental. — Calculada con la Ecuación UNIQUAC con parámetros binarios y ternarios obtenidos a partir de datos binarios de VLE y ternarios de LLE de la Tabla 6.17.

n-heptano/benceno (Nagata y Tamura, 1998). Los resultados calculados con los parámetros binarios y ternarios de la Tabla 6.17 concuerdan muy bien con los experimentos. Sin embargo, si los cálculos se llevan a cabo usando solamente los parámetros energéticos binarios a_{12} y a_{21} , se obtienen grandes desviaciones, particularmente en la región crítica. La buena concordancia con los experimentos se obtiene solamente si se utilizan parámetros ternarios, determinados a partir de la optimización de datos de equilibrio líquido-líquido ternarios; pero, en este caso, UNIQUAC deja de ser un método predictivo.

Tabla 6.17 Parámetros de interacción binarios y ternarios de la ecuación UNIQUAC, modificada por Nagata (1989), obtenidos ajustando datos binarios del equilibrio líquido-vapor y datos ternarios del equilibrio líquido-líquido (Nagata y Tamura, 1998).

Sistema	T (K)	a_{12} (K)	a_{21} (K)	τ_{123}	τ_{132}	τ_{231}
Acetonitrilo/anilina	293.15	189.51	-95.66			
Acetonitrilo/benceno	293.15	37.28	251.01			
Acetonitrilo/ <i>n</i> -heptano	298.15	439.86	990.57			
Anilina/benceno	298.15	-26.62	260.03			
Anilina/ <i>n</i> -heptano	298.15	383.90	632.43			
Benceno/ <i>n</i> -heptano	318.15	61.74	69.44			
Acetonitrilo/anilina/ <i>n</i> -heptano	298.15			1.9672	-0.2053	-0.9188
Acetonitrilo/ <i>n</i> -heptano/benceno	298.15			0.1037	0.0591	-0.1512
Anilina/ <i>n</i> -heptano/benceno	298.15			-0.6050	0.4504	0.7545

6.16 Resumen

Este capítulo se ocupa de los coeficientes de actividad necesarios para calcular la fugacidad de los componentes de una mezcla líquida. En mezclas no ideales, estos *coeficientes de actividad* dependen mucho de la composición. En condiciones lejos de la crítica, suelen depender débilmente de la temperatura, y muy débilmente de la presión. Salvo a presiones altas, el efecto de la presión sobre los coeficientes de actividad puede ser despreciado.

El valor numérico de un coeficiente de actividad es significativo sólo cuando se especifica claramente el estado estándar al cual está referida la fugacidad. La *energía Gibbs de exceso*, g^E , de una mezcla se define en función de todos los coeficientes de actividad de esa mezcla [Ecuación (6.26)]; utilizando la *ecuación de Gibbs-Duhem*, los coeficientes de actividad individuales se relacionan con g^E a través de la Ecuación (6.25).

Es conveniente diseñar una ecuación analítica para g^E , porque esa función proporciona un método útil de interpolación y extrapolación de los datos de coeficientes de actividad. Para una mezcla binaria, se utilizan algunos modelos físicos o matemáticos para expresar g^E como una función de la composición, utilizando unos pocos parámetros binarios ajustables (generalmente dos), que pueden depender de la temperatura. Cuando estos parámetros binarios se evalúan a partir de un *número reducido* de datos de coeficientes de actividad binarios, el modelo físico o matemático *predice* los coeficientes de actividad de la fase líquida a otras composiciones (y, en menor grado, a otras temperaturas) para las que no hay datos experimentales.

Se han propuesto numerosos modelos para g^E . Sólo algunos de ellos se examinan en este capítulo.

Para las mezclas binarias cuyos componentes puros no difieren mucho en volatilidad, el mejor método para obtener datos de coeficientes de actividad es medir la presión total en función de la composición de la fase líquida, a temperatura constante. No es necesario medir la composición de la fase de vapor; esta composición puede calcularse a partir de la presión total con la ecuación de Gibbs-Duhem.

Cuando se establece una función para g^E de una mezcla binaria y se conocen los parámetros, puede utilizarse esa función para determinar si el sistema tiene una zona de *miscibilidad parcial*; si es así, la función puede utilizarse para calcular las solubilidades mutuas. A la inversa, se pueden utilizar datos experimentales de solubilidades mutuas para determinar los parámetros binarios (véase Apéndice E).

En aplicaciones prácticas, el uso más importante de la función para g^E se encuentra en su generalización a sistemas *multicomponentes* (ternarios o superiores). Esta generalización requiere principalmente parámetros binarios, y en algunos casos pueden ser deseables unos pocos parámetros ternarios, aunque en muchos casos los parámetros binarios son suficientes para predecir el equilibrio líquido-vapor. Por consiguiente, la función g^E es una herramienta que proporciona un «factor de escala», en el sentido de permitir calcular las fugacidades de sistemas ternarios (y superiores) utilizando sólo información experimental de sistemas binarios. Este «factor de escala» proporciona una importante reducción del esfuerzo experimental necesario para caracterizar una mezcla líquida multicomponente.

Los métodos analizados en los Capítulos 5 y 6 se pueden usar para establecer una técnica computarizada para calcular el *equilibrio líquido-vapor* multicomponente, como se requiere, por ejemplo, en el diseño de un equipo de separación, tal como una columna de destilación. Los detalles, incluyendo los programas de computador, se dan en otra obra (Prausnitz *et al.*, 1980); pero los pasos principales se establecen fácilmente.

Para fijar ideas, supongamos que se tiene una mezcla líquida de m componentes a la presión P . Se conocen las fracciones molares x_1, x_2, \dots, x_m . Se desea determinar las fracciones molares en el vapor y_1, y_2, \dots, y_m y la temperatura de equilibrio, T . Para encontrar estas $m + 1$ incógnitas se necesitan $m + 1$ ecuaciones independientes:

Un balance de materia:

$$\sum_i^m y_i = 1$$

y m ecuaciones de equilibrio:

$$\varphi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^0 \quad \text{para cada componente } i.$$

Para la fugacidad en el estado estándar, f_i^0 , se escoge habitualmente la fugacidad del líquido puro i a la temperatura y presión del sistema (véase Capítulo 3). Para el coeficiente de fugacidad en la fase de vapor, φ_i , se escoge una ecuación de estado de la fase de vapor (estudiadas en el Capítulo 5), y se utiliza la Ecuación (3.53). Para el coeficiente de actividad de la fase líquida se utiliza alguna de las ecuaciones para la energía Gibbs de exceso (estudiadas en este Capítulo), y se utiliza la Ecuación (6.25).

La resolución simultánea de las $m + 1$ ecuaciones es, en principio, posible con un computador, utilizando técnicas iterativas. Como no se conocen las fracciones molares, y_i , o la temperatura, T , hay que *iterar* con respecto a varias magnitudes. Sin embargo, la iteración con respecto a T es el principal problema; los resultados calculados son muy sensibles a T porque, aunque φ_i y γ_i dependen sólo débilmente de la temperatura, f_i^0 suele depender mucho de la temperatura. Por otra parte, la única magnitud que depende de y_i es φ_i , y esta dependencia suele ser poco acusada.

Las mismas consideraciones se utilizan para calcular el *equilibrio líquido-líquido*. A diferencia del equilibrio líquido-vapor, el equilibrio líquido-líquido es muy sensible a pequeños cambios en las constantes que aparecen en la ecuación de la energía Gibbs de exceso, g^E . En muchos casos no es posible predecir g^E para un sistema ternario (utilizando sólo datos binarios) con precisión suficiente para los cálculos del equilibrio líquido-líquido; generalmente se requieren algunos datos ternarios.

Los métodos numéricos se dan con detalle en Prausnitz *et al.* (1980) y no son objeto de esta obra. Pero es importante darse cuenta que los métodos analizados en los Capítulos 5 y 6 son básicamente suficientes para resolver muchos problemas prácticos en equilibrios de fase multicomponentes.

Referencias

- Abbott, M. M. y H. C. Van Ness, 1975, *AIChE J.*, 21: 62.
 Abbott, M. M. y H. C. Van Ness, 1977, *Fluid Phase Equilibria*, 1: 3.
 Abrams, D. y J. M. Prausnitz, 1975, *AIChE J.*, 21: 116.
 Adler, H. E. y S. B. Adler, 1973, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 12: 71.
 Adler, S. B., L. Friend y R. L. Pigford, 1966, *AIChE J.*, 12: 629.
 Anderson, T. F. y J. M. Prausnitz, 1978, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17: 552, 561.
 Barker, J. A., 1953, *Aust. J. Chem.*, 6: 207.
 Bellemans, A., 1959, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 68: 355.
 Black, C., 1959, *AIChE J.*, 5: 249.
 Brown, I. y F. Smith, 1955, *Aust. J. Chem.*, 8: 62.
 Brown, I. y F. Smith, 1957, *Aust. J. Chem.*, 10: 423.
 Butler, J. A. V., 1937, *Trans. Faraday Soc.*, 33: 229.
 Byer, S. M., R. E. Gibbs y H. C. Van Ness, 1973, *AIChE J.*, 19: 238.
 Christian, S. D., E. Neparko y H. E. Affsprung, 1960, *J. Phys. Chem.*, 64: 442.
 De Pablo, J. J. y J. M. Prausnitz, 1988, *AIChE J.*, 34: 1595.
 De Pablo, J. J. y J. M. Prausnitz, 1989, *Fluid Phase Equilibria*, 50: 101.
 De Pablo, J. J. y J. M. Prausnitz, 1990, *Fluid Phase Equilibria*, 59: 1.
 Edwards, J. B., 1962, Tesis doctoral, Georgia Institute of Technology.
 Fried, V., P. Gallant y G. B. Schneier, 1967, *J. Chem. Eng. Data*, 12: 504.
 Gadwa, T. A., 1936, Tesis, Massachusetts Institute of Technology. Citado por Carlson, H. C. y A. P. Colburn, 1942, *Ind. Eng. Chem.*, 34: 581.

- Herington, E. F. G., 1947, *Nature*, 160: 610.
- Hermesen, R. W. y J. M. Prausnitz, 1963, *Chem. Eng. Sci.*, 18: 485.
- Kemeny, S. y P. Rasmussen, 1981, *Fluid Phase Equilibria*, 7: 197.
- Kretschmer, C. B., 1948, *J. Am. Chem. Soc.*, 70: 1785.
- Maurer, G. y J. M. Prausnitz, 1978, *Fluid Phase Equilibria*, 2: 91.
- McDermott, C. y S. R. M. Ellis, 1965, *Chem. Eng. Sci.*, 20: 545.
- Mier, W., R. N. Lichtenthaler, A. H. Roux y J.-P. E. Grolier, 1994, *J. Chem. Thermodynamics*, 26: 1323.
- Mier, W., R. N. Lichtenthaler, A. H. Roux y J.-P. E. Grolier, 1994a, *J. Chem. Thermodynamics*, 26: 1335.
- Miller, H. C. y H. Bliss, 1940, *Ind. Eng. Chem.*, 32: 123.
- Myers, H. S., 1956, *Ind. Eng. Chem.*, 48: 1104.
- Nagata, I., 1989, *Fluid Phase Equilibria*, 51: 53.
- Nagata, I. y K. Tamura, 1998, *J. Chem. Thermodynamics*, 30: 179.
- Nakanishi, K., H. Shirai y T. Minamiyama, 1967, *J. Chem. Eng. Data*, 12: 591.
- Nicolaidis, G. L. y C. A. Eckert, 1978, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 17: 331.
- Orye, R. V. y J. M. Prausnitz, 1965, *Trans. Faraday Soc.*, 61: 1338.
- Orye, R. V. y J. M. Prausnitz, 1965a, *Ind. Eng. Chem.*, 57: 19.
- Pool, R. A. H., G. Saville, T. M. Herrington, B. D. C. Shields y L. A. K. Staveley, 1962, *Trans. Faraday Soc.*, 58: 1692.
- Prausnitz, J. M., E. A. Grens, T. F. Anderson, C. A. Eckert, R. Hsieh y J. P. O'Connell, 1980, *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria*, Englewood Cliffs: Prentice-Hall.
- Rafal, M., J. W. Berthold, N. C. Scrivner y S. L. Grise, 1994, *Models for Electrolyte Solutions*, en *Models for Thermodynamic and Phase-Equilibrium Calculations* (S. I. Sandler, ed.), New York: Marcel Dekker.
- Redlich, O. y A. T. Kister, 1948, *Ind. Eng. Chem.*, 40: 345.
- Redlich, O., A. T. Kister y C. E. Turnquist, 1952, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 48: 49.
- Renon, H. y J. M. Prausnitz, 1968, *AIChE J.*, 14: 135.
- Renon, H. y J. M. Prausnitz, 1969, *AIChE J.*, 15: 785.
- Scatchard, G. y W. J. Hamer, 1935, *J. Am. Chem. Soc.*, 57: 1805.
- Scatchard, G., S. E. Wood y J. M. Mochel, 1939, *J. Phys. Chem.*, 43: 119.
- Severns, W. H., A. Sesonke, R. H. Perry y R. L. Pigford, 1955, *AIChE J.*, 1: 401.
- Shain, S. A. y J. M. Prausnitz, 1963, *Chem. Eng. Sci.*, 18: 244.
- Sinor, J. E. y J. H. Weber, 1960, *J. Chem. Eng. Data*, 5: 243.
- Sørensen, J. M. y W. Arlt, 1979, *Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection*, DECHEMA Chemistry Data Series, Vol. V/1-3, Frankfurt: DECHEMA.
- Sørensen, J. M., T. Magnussen y Aa. Fredenslund, 1979a, *Fluid Phase Equilibria*, 2: 297.
- Sørensen, J. M., T. Magnussen y Aa. Fredenslund, 1979b, *Fluid Phase Equilibria*, 3: 47.
- Sørensen, J. M., T. Magnussen y Aa. Fredenslund, 1980, *Fluid Phase Equilibria*, 4: 151.
- Talley, P. K., J. Sangster, C. W. Bale y A. D. Pelton, 1993, *Fluid Phase Equilibria*, 85: 101.
- Van Ness, H. C. y M. M. Abbott, 1982, *Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions*, p. 225, New York: McGraw-Hill.
- Van Ness, H. C., 1995, *Pure & Appl. Chem.*, 67: 859.
- Wehe, A. H. y J. Coates, 1955, *AIChE J.*, 1: 241.
- Weissman, S. y S. E. Wood, 1960, *J. Chem. Phys.*, 32: 1153.
- Wilson, G. M., 1964, *J. Am. Chem. Soc.*, 86: 127.
- Wohl, K., 1946, *Trans. AIChE*, 42: 215.

Problemas

1. Se ha estudiado experimentalmente el equilibrio líquido-vapor de una mezcla ternaria en condiciones isotérmicas. Las magnitudes medidas son las fracciones molares del líquido, x_1, x_2, x_3 ; las fracciones molares en el vapor, y_1, y_2, y_3 ; la presión total, P , y la temperatura absoluta, T . A partir de estas medidas, indíquese cómo calcular el coeficiente de actividad del componente 1. Todos los componentes son líquidos a la temperatura T ; la presión de saturación del componente 1 se designa como P_1^L . El volumen molar del componente 1 líquido es v_1^L .

Para la fase de vapor, supóngase válida la ecuación de estado del virial truncada y explícita en el volumen:

$$z = 1 + \frac{B_{mez} P}{RT}$$

Se dispone de todos los segundos coeficientes del virial necesarios B_{ij} ($i = 1, 2, 3; j = 1, 2, 3$).

2. Considérese una disolución de dos líquidos similares, que son miscibles en todas las proporciones, en un amplio intervalo de temperaturas. La energía Gibbs de exceso de esta disolución se representa adecuadamente por la ecuación

$$g^E = Ax_1x_2$$

donde A es una constante que depende sólo de la temperatura.

La relación de presiones de vapor de los componentes puros es constante e igual a 1,649 en un amplio intervalo de temperatura. En el mismo intervalo de temperaturas, la fase de vapor puede ser considerada ideal.

Se desea conocer si la disolución tiene, o no, un azeótropo. Calcúlese el intervalo de valores de A , en el que pueda existir el azeótropo.

3. El sistema hexafluorobenceno (1)/benceno (2) presenta un comportamiento peculiar. Los siguientes datos se obtuvieron a 343 K (x e y se refieren a las fracciones molares de la fase líquida y de la fase de vapor, respectivamente). Dibújen los diagramas isoterms x - y y P - x - y . ¿Qué hay de extraño en este sistema binario? He aquí los datos:

x_1	y_1	P (kPa)	x_1	y_1	P (kPa)
0,0000	0,0000	73,408	0,5267	0,5035	72,451
0,0938	0,0991	74,168	0,6014	0,5826	71,966
0,1847	0,1831	74,318	0,7852	0,7834	71,294
0,2740	0,2624	74,110	0,8959	0,8995	71,374
0,3648	0,3447	73,627	1,0000	1,0000	71,851
0,4539	0,4299	73,002			

4. Se dispone de datos de presión total, en todo el intervalo de concentración, de una disolución binaria, a temperatura constante. La presión total tiene un máximo a la composición $x_1 = a$. Demuéstrese que esta disolución tiene un azeótropo a la composición $x_1 = a$; es decir, que la volatilidad relativa a esta composición es la unidad. Supóngase que la fase de vapor es ideal.
5. Considérese una mezcla líquida de los componentes 1, 2, 3 y 4. Las energías Gibbs de exceso de todas las mezclas binarias formadas con estos componentes obedecen relaciones de la forma

$$g_{ij}^E = A_{ij}x_i x_j$$

donde A_{ij} es una constante característica del binario i - j .

Dedúzcase una expresión para el coeficiente de actividad del componente 1 en la disolución cuaternaria.

6. Constrúyanse los diagramas T - x_1 e y_1 - x_1 para el sistema ciclohexanona (1)/fenol (2) a 30 kPa. Los datos disponibles son:

$$\frac{g^E}{RT} = -2,1x_1x_2$$

$$\ln P_1^s \text{ (kPa)} = 15,0886 - \frac{4093,3}{t(^{\circ}\text{C}) + 236,12}$$

$$\ln P_2^s \text{ (kPa)} = 14,4130 - \frac{3490,885}{t(^{\circ}\text{C}) + 174,569}$$

Pueden despreciarse las no idealidades de la fase de vapor.

7. Se han obtenido algunos datos del equilibrio líquido-vapor para la disolución de dos líquidos ligeramente diferentes, A y B, en el intervalo de temperaturas entre 20 y 100 °C. A partir de estos datos se encuentra que la variación de los coeficientes de actividad límite (criterio simétrico) con la temperatura se puede representar por la ecuación empírica

$$\ln \gamma_A^\infty = \ln \gamma_B^\infty = 0,15 + \frac{10,0}{t(^{\circ}\text{C})}$$

donde γ^∞ es el coeficientes de actividad a dilución infinita. Estímese la entalpía de una mezcla equimolar de A y B a 60 °C.

8. La entalpía molar parcial del agua en disoluciones de ácido sulfúrico concentrado que contienen menos de 20 moles H_2O por mol H_2SO_4 , a 293 K y 1 bar, viene dada por

$$\bar{H}_w \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} = - \frac{134x_4^2}{(1 + 0,7983x_4)^2}$$

donde los subíndices w y A se refieren al agua y al ácido, respectivamente, x_4 es la fracción molar de ácido, y el estado de referencia para \bar{H}_w es el agua líquida pura a la temperatura y presión de la mezcla. En un experimento, se mezclan isotérmicamente en un recipiente abierto 2 mol H_2O y 1 mol H_2SO_4 ; el recipiente está equipado con dos circuitos refrigerantes. Se controla el flujo del fluido refrigerante para que todo el proceso de mezcla ocurra isotérmicamente a 293 K.

- (a) Calcúlese la entalpía molar parcial a dilución infinita del H_2O en H_2SO_4 a 293 K.
 (b) Calcúlese cuánto calor debe ser extraído durante el proceso de mezcla.
9. (a) Los datos espectroscópicos de la fase de vapor muestran claramente que el dióxido de azufre y el 2-butenos forman un complejo. Sin embargo, los datos termodinámicos a 0 °C muestran que las mezclas líquidas de estos dos componentes presentan pequeñas desviaciones positivas de la ley de Raoult. ¿Es esto posible? ¿O hay que sospechar que se ha cometido un error experimental?
 (b) Compárense cualitativamente las energías Gibbs de exceso de mezclas que contienen dióxido de azufre y 2-butenos con las que contienen dióxido de azufre e isobutenos. Razónese.
10. A partir de los datos de presión total que se dan a continuación, calcúlese el diagrama y - x del sistema alcohol etílico (1)/cloroformo (2) a 45 °C. Supóngase un comportamiento de gas ideal. Los datos son los siguientes:

x_2	P (kPa)	x_1	P (kPa)
0	23,038	0	57,795
0,05	26,664	0,01	58,462
0,10	31,064	0,02	58,928
0,15	35,463	0,03	59,315

x_2	$P(\text{kPa})$	x_1	$P(\text{kPa})$
0,20	39,730	0,04	59,648
0,25	43,463	0,05	59,902
0,30	46,796	0,06	60,115
0,35	49,596	0,07	60,302
0,40	52,129	0,08	60,462
0,45	53,796	0,09	60,595
0,50	55,462	0,10	60,688
0,55	56,862		

Compárense los resultados con los datos experimentales de Scatchard y Raymond (1938. *J. Am. Chem. Soc.*, 60: 1275).

11. Para el sistema 2-propanol (1)/agua (2) a 45°C, los datos experimentales indican que los coeficientes de actividad a dilución infinita son $\gamma_1^\infty = 12.0$ y $\gamma_2^\infty = 3.89$. Usando la ecuación de Wilson, y suponiendo un comportamiento de gas ideal, constrúyase el diagrama presión-composición P - x - y de este sistema a 45°C (véase el Apéndice F). Compárense los resultados con los datos experimentales de Sada y Morisue (1975. *J. Chem. Eng. Jap.*, 8: 191).

Los datos son los siguientes:

x_1	y_1	$P(\text{kPa})$
0,0462	0,3936	15,252
0,0957	0,4818	17,412
0,1751	0,5211	18,505
0,2815	0,5455	19,132
0,4778	0,5981	19,838
0,6046	0,6411	20,078
0,7694	0,7242	19,985
0,8589	0,8026	19,585

12. Se desea estimar el diagrama y - x de la mezcla líquida tetrabromuro de carbono (1)/nitroetano (2) a la presión total de 0,5 bar. Se dispone de datos de puntos de ebullición, T - x , para este sistema a 0,5 bar y de los datos de presión de vapor de los componentes puros en función de la temperatura. Explíquese cómo utilizar la información disponible para construir el diagrama deseado. Supóngase que se dispone también de un computador. Establézcanse las ecuaciones necesarias y defínanse los símbolos utilizados. Enúnciense todas las hipótesis formuladas. ¿Qué ventajas se obtienen si se utiliza la ecuación de Wilson para resolver el problema? Justifíquese la respuesta.

13. Para la mezcla binaria 2-butanona/ciclohexano:

- Identifíquense los grupos UNIFAC de cada componente.
- Utilizando UNIFAC calcúlese la actividad de los componentes de una mezcla equimolar de 2-butanona/ciclohexano, a 75°C.
- Representétese el diagrama y - x de este binario a 75°C.

A 75°C y 1 bar, los coeficientes de actividad de la 2-butanona (1) y del ciclohexano (2) son:

x_1	γ_1	γ_2
0	4,377	1,00
0,2	2,268	1,071
0,8	1,040	2,186
1,0	1,00	3,105

Las constantes de Antoine para la correlación de presiones de vapor se encuentran en Reid *et al.*, 1979, *Properties of Gases and Liquids*, New York: McGraw-Hill.

14. Por el riesgo de incendio, las cantidades grandes de líquidos inflamables se almacenan en tanques en el exterior de los edificios. Considérese una mezcla de *n*-hexano y nitroetano, que está almacenada en un tanque en el exterior de una planta química, en un clima nórdico. Se trata de evitar que haya separación de fases en el interior del tanque, porque cuando se bombea el contenido al interior de la planta para participar en un proceso químico, sería necesario volver a mezclar las dos fases líquidas para recuperar la composición original.

La temperatura más baja en el exterior puede ser -40°C . ¿Puede haber separación de fases a esa temperatura en una mezcla equimolar? Para responder a esta pregunta, utilícese la ecuación UNIQUAC y considérense las posibles ventajas de una solución gráfica.

Los parámetros UNIQUAC son los siguientes:

	r	q
<i>n</i> -Hexano (1)	4,5	3,86
Nitroetano (2)	2,68	2,41
	$a_{12} = 231 \text{ K}$	$a_{21} = -5,86 \text{ K}$

15. Si se encuentran en la bibliografía datos de entalpía de mezcla $\Delta_{\text{mix}}h$ y de la variación de entropía de mezcla $\Delta_{\text{mix}}s$ (no entropía de exceso), a una T y P determinadas, para un par de líquidos miscibles en todas las proporciones, y tras representar $\Delta_{\text{mix}}h/RT$ y $\Delta_{\text{mix}}s/R$ frente a x_1 en el mismo gráfico, se encuentra que las dos curvas se cruzan. ¿habría motivos para cuestionarse la validez de los datos? Justifíquese la respuesta.
16. Se dispone de algunos datos experimentales, a 300 K, de mezclas líquidas diluidas de los componentes 1 y 2. Cuando 1 está diluido en un exceso de 2, la constante de Henry $H_{1,2} = 2$ bar. Cuando 2 está diluido en un exceso de 1, la constante de Henry $H_{2,1} = 1,60$ bar. Estímese la composición del vapor que está en equilibrio con una mezcla líquida equimolar de 1 y de 2, a 300 K. Supóngase que el vapor se comporta idealmente. La presión de vapor de los componentes puros a 300 K es:

	Presión de vapor (bar)
Líquido puro 1	1,07
Líquido puro 2	1,33

17. Una mezcla líquida ternaria, a 300 K, contiene los componentes 1, 2 y 3; todas las fracciones molares de la fase líquida son iguales a $1/3$. Las presiones de vapor de los componentes puros (en kPa) a 300 K son $P_1^* = 53,3$, $P_2^* = 40$ y $P_3^* = 53,3$. Estímese la composición del vapor en equilibrio con esta mezcla.

Se dispone de los siguientes datos binarios:

Binario 1-2: γ_1^x (dilución infinita) = 1,3 a 320 K.

Binario 1-3: este binario forma un azeótropo a 300 K cuando $x_1 = x_3 = 1/2$ y $P = 60$ kPa.

Binario 2-3: este binario tiene una temperatura consoluta superior a 270 K cuando $x_3 = x_2 = 1/2$.

Enúnciense claramente todas las suposiciones introducidas.

18. Una mezcla líquida binaria, a 25°C , contiene los componentes 1 y 2. Los datos de las regiones diluidas de esta mezcla indican que $\gamma_1^x = 9,3$ y $\gamma_2^x = 4,7$. ¿Son los líquidos 1 y 2 miscibles en todas las proporciones, a 25°C , o tienen una región de inmiscibilidad?

19. Se ha publicado en la bibliografía que la función Gibbs de exceso del sistema binario formado por A y B viene dada por las siguientes relaciones, obtenidas a partir del equilibrio líquido-vapor:

$$\text{A } 30^\circ\text{C: } g^E/RT = 0,500x_A x_B.$$

$$\text{A } 50^\circ\text{C: } g^E/RT = 0,415x_A x_B.$$

$$\text{A } 70^\circ\text{C: } g^E/RT = 0,330x_A x_B.$$

Las presiones de vapor de A puro y de B puro vienen dadas por

$$\ln P_A^s = 11,92 - \frac{4050}{T} \quad \text{y} \quad \ln P_B^s = 12,12 - \frac{4050}{T}$$

donde P^s está en bar y T en K. Haciendo las simplificaciones que sean razonables, determínese:

- Si este sistema forma un azeótropo a alguna de las temperaturas mencionadas, y si es así, cuál es su composición.
- Si este sistema forma un azeótropo a 760 mmHg. Razónese claramente.
- Otro autor aporta la entalpía de mezcla de este sistema, a 50°C :

$$\frac{\Delta_{\text{mix}} h}{RT} = (1,020 + 0,112x_A)x_A x_B$$

¿Es esta ecuación consistente con los datos anteriores para g^E/RT ? Si no es así, proporciónese una estimación del grado de inconsistencia.

Fugacidades en mezclas líquidas. Modelos y teorías de disoluciones

Cuando dos o más líquidos se mezclan para formar una disolución líquida, la teoría de disoluciones trata de expresar las propiedades de la mezcla líquida en función de las fuerzas intermoleculares y de la estructura fundamental del líquido. Para minimizar la cantidad de información requerida para describir la disolución, es deseable expresar las propiedades de la misma en función de magnitudes que puedan ser calculadas completamente a partir de las propiedades de los componentes puros. Los conocimientos teóricos actuales no han alcanzado todavía el desarrollo necesario para hacer esto con carácter general, aunque se han obtenido algunos resultados de utilidad limitada. La mayor parte de los trabajos actuales en teoría de disoluciones utilizan los potentes métodos de la mecánica estadística que relacionan las propiedades macroscópicas con los fenómenos microscópicos (moleculares)¹.

En este capítulo se introducen algunos de los conceptos teóricos que han sido utilizados para describir e interpretar las propiedades de las disoluciones. No podemos hacer un tratamiento completo, pero intentaremos presentar un breve estudio de las ideas más prometedoras para las aplicaciones prácticas.

La teoría más simple de disoluciones líquidas se debe a Raoult, y establece que las presiones parciales de cada componente equivalen al producto de su presión de vapor y su fracción molar en la fase líquida; a presiones moderadas, esta simple relación proporciona, a menudo, una aproximación razonable para las disoluciones líquidas cuyos componentes son químicamente similares. Pero la relación de Raoult sólo es exacta cuando los componentes de la mezcla se hacen idénticos, y su incapacidad para representar el comportamiento de las disoluciones reales es debida a las diferencias de tamaño molecular, forma y fuerzas intermoleculares de los componentes puros. Por consiguiente, parece lógico utilizar la relación de Raoult como referencia y expresar el comportamiento observado para las disoluciones reales como desviaciones del comportamiento calculado por la ley de Raoult. Este tratamiento de las propiedades de la disolución fue establecido por Lewis al principio del siglo XX y desde entonces se ha hecho habitual expresar el comportamiento de las disoluciones reales en función de los coeficientes de actividad. Otra forma de establecer el objetivo de la teoría de disoluciones es decir que trata de predecir los valores numéricos de los coefi-

¹ Para una introducción, véanse T. M. Reed y K. E. Gubbins, 1973, *Applied Statistical Mechanics* (New York: McGraw-Hill); D. A. McQuarrie, 1985, *Statistical Thermodynamics* (Mill Valley: University Science Books); T. L. Hill, 1986, *An Introduction to Statistical Thermodynamics* (Reading: Addison-Wesley); y K. Lucas, 1991, *Applied Statistical Thermodynamics* (Berlin: Springer). Para estudios más especializados, véanse T. Boublik, I. Nezbeda y H. Hlavaty, 1980, *Statistical Thermodynamics of Simple Liquids and Their Mixtures* (New York: Elsevier); K. Singer (ed.), 1973, *Statistical Mechanics* (London: The Royal Society of Chemistry); D. Chandler, 1987, *Introduction to Modern Statistical Mechanics* (New York: Oxford University Press).

cientes de actividad en función de propiedades (o constantes) con significado molecular y que esperamos poder calcular básicamente, a partir de las propiedades de los componentes puros.

Uno de los primeros intentos sistemáticos para describir cuantitativamente las propiedades de las mezclas de fluidos fue llevado a cabo por Van der Waals y colaboradores, al principio del siglo XX, poco después del trabajo de Lewis. Por ello, la mayor parte del trabajo de Van der Waals sobre mezclas de fluidos aparece en una forma que hoy nos resulta extraña. Sin embargo, nadie niega que Van der Waals y sus colegas en Amsterdam fueron los grandes pioneros en un campo que, desde 1890, había atraído la atención de muchos de los científicos² más importantes de la física. Uno de los alumnos de Van der Waals, y colaborador después, fue Van Laar, y es a través del trabajo de éste como se dieron a conocer las ideas básicas de la escuela de Amsterdam. Es conveniente, por tanto, empezar examinando la teoría de disoluciones de Van Laar y, a continuación, demostrar que esta teoría, simple pero inadecuada, conduce a la teoría de disoluciones regulares, mucho más útil, enunciada por Scatchard y Hildebrand.

7.1 Teoría de Van Laar

Uno de los requisitos esenciales para desarrollar una teoría que tenga éxito en las ciencias físicas es la simplificación razonable. Si se desea hacer justicia con todas las partes del problema, nos encontraremos muy pronto con una situación desesperadamente complicada. Para hacer algún progreso, es necesario desestimar algunos aspectos de una situación física y conservar otros; la realización juiciosa de esta elección marca, a menudo, la diferencia entre un resultado realista y otro meramente académico. La principal contribución de Van Laar fue la elección de unas buenas simplificaciones que hacen el problema abordable sin violar en gran medida la realidad física.

Van Laar consideró una mezcla de dos líquidos: x_1 moles de líquido 1 y x_2 moles de líquido 2. Supuso que los dos líquidos se mezclan a temperatura y presión constantes, de manera que:

1. No hay cambio de volumen, es decir, $v^E = 0$.
2. La entropía de mezcla viene dada por la correspondiente a una disolución ideal, es decir, $s^E = 0$,

donde el superíndice E significa de exceso. Puesto que, a presión constante,

$$g^E = u^E + Pv^E - Ts^E \quad (7.1)$$

de las simplificaciones de Van Laar se deduce que

$$g^E = u^E \quad (7.2)$$

Para calcular el cambio de energía de mezcla, Van Laar construyó un ciclo termodinámico isoterma en tres etapas, en que primero se vaporizan los líquidos puros a una presión baja, luego se mezclan a esta baja presión y, por último, se comprimen hasta la presión original, como se muestra en la Figura 7.1. Se calcula el cambio de energía en cada etapa, y como la energía es una función de estado, independiente del camino recorrido, el cambio de energía de mezcla, Δu , viene dado por la suma de los tres cambios de energía; es decir,

$$\Delta u = u^E = \Delta u_I + \Delta u_{II} + \Delta u_{III} \quad (7.3)$$

² La tesis de Van der Waals fue traducida por J. S. Rowlinson, 1988, *Van der Waals: On the Continuity of the Gaseous and Liquid States* (Amsterdam: North-Holland). Este libro contiene también comentarios aclaratorios de la teoría de fluidos de Van der Waals, desde un punto de vista moderno.

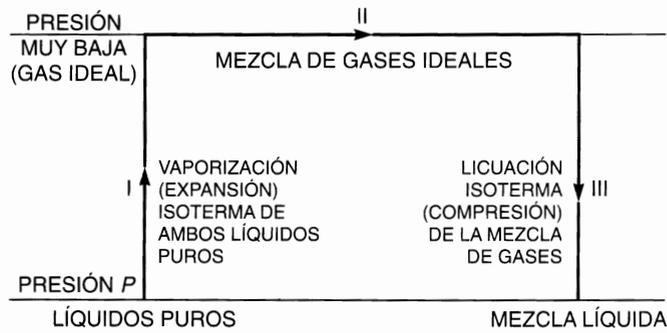


Figura 7.1 Ciclo termodinámico para formar isotérmicamente una mezcla líquida a partir de los líquidos puros.

Etapla I. Los dos líquidos puros se vaporizan isotérmicamente hasta el estado de gas ideal. El cambio de energía de este proceso se calcula mediante la relación termodinámica

$$\left(\frac{\hat{c}u}{\hat{c}v}\right)_T = T\left(\frac{\hat{c}P}{\hat{c}T}\right)_T - P \quad (7.4)$$

Van Laar supuso a continuación (desafortunadamente) que las propiedades volumétricas de los fluidos puros vienen dadas por la ecuación de Van der Waals. En este caso,

$$\left(\frac{\hat{c}u}{\hat{c}v}\right)_T = \frac{a}{v^2} \quad (7.5)$$

donde a es la constante de la ecuación de Van der Waals. Con x_1 moles de líquido 1 y x_2 moles de líquido 2, se obtiene, exactamente, para un mol de mezcla:

$$x_1(u_{\text{ideal}} - u)_1 = \int_{v_1^L}^{\infty} \frac{a_1 x_1}{v^2} dv - \frac{a_1 x_1}{v_1^L} \quad (7.6)$$

y

$$x_2(u_{\text{ideal}} - u)_2 = \int_{v_2^L}^{\infty} \frac{a_2 x_2}{v^2} dv - \frac{a_2 x_2}{v_2^L} \quad (7.7)$$

donde u_{ideal} es la energía del gas ideal y v^L es el volumen molar del líquido puro. Según la teoría de Van der Waals, el volumen molar de un líquido lejos de su temperatura crítica, puede ser sustituido aproximadamente por la constante b . Por tanto,

$$\Delta u_1 = \frac{a_1 x_1}{b_1} + \frac{a_2 x_2}{b_2} \quad (7.8)$$

Etapla II. La mezcla isoterma de los gases a presión muy baja (es decir, gas ideal) se produce sin cambio de energía. Entonces

$$\Delta u_{\text{II}} = 0 \quad (7.9)$$

Etapa III. La mezcla de gases ideales se comprime isotérmicamente y se condensa hasta la presión original. La ecuación termodinámica (7.4) también es aplicable a una mezcla, y Van Laar supuso que las propiedades volumétricas de la mezcla están dadas, también, por la ecuación de Van der Waals. Así,

$$\Delta u_{\text{III}} = -\frac{a_{\text{mez}}}{b_{\text{mez}}} \quad (7.10)$$

Ahora es necesario expresar las constantes a y b de la mezcla en función de las constantes de los componentes puros. Van Laar utilizó las expresiones

$$a_{\text{mez}} = x_1^2 a_1 + x_2^2 a_2 + 2x_1 x_2 \sqrt{a_1 a_2} \quad (7.11)$$

$$b_{\text{mez}} = x_1 b_1 + x_2 b_2 \quad (7.12)$$

La Ecuación (7.11) implica que sólo son importantes las interacciones entre dos moléculas y que a_{12} , la constante característica de la interacción de dos moléculas de distinta naturaleza, viene dada por la media geométrica. La Ecuación (7.12) se obtiene al suponer que no hay cambio de volumen al mezclar los dos líquidos.

Las Ecuaciones (7.8) y (7.12) se sustituyen en la Ecuación (7.3). Reordenando algebraicamente, se obtiene

$$g^E = \frac{x_1 x_2 b_1 b_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (7.13)$$

Las expresiones de los coeficientes de actividad se obtienen por diferenciación, como se vio en la Sección 6.3, concretándose en

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left(1 + \frac{A' x_1}{B' x_2}\right)^2} \quad (7.14)$$

y

$$\ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left(1 + \frac{B' x_2}{A' x_1}\right)^2} \quad (7.15)$$

donde

$$A' = \frac{b_1}{RT} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (7.16)$$

y

$$B' = \frac{b_2}{RT} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (7.17)$$

Las Ecuaciones (7.14) y (7.15) son las *ecuaciones de Van Laar* que relacionan los coeficientes de actividad con la temperatura, la composición y las propiedades de los componentes puros, es decir, (a_1, b_1) y (a_2, b_2) .

Hay que resaltar dos aspectos de las ecuaciones de Van Laar. Uno es que el logaritmo de los coeficientes de actividad es inversamente proporcional a la temperatura absoluta. Este resultado es independiente del ciclo termodinámico de Van Laar, siendo consecuencia directa de la suposición $s^E = 0$ ³. El otro aspecto importante es que, según la teoría de Van Laar, los coeficientes de actividad de ambos componentes nunca son menores que la unidad; por tanto, la teoría de Van Laar predice siempre desviaciones positivas de la ley de Raoult. Este resultado se desprende de la Ecuación (7.11), que implica que

$$a_{\text{mez}} < x_1 a_1 + x_2 a_2 \quad (7.18)$$

siempre que $a_1 \neq a_2$.

Como la constante a es proporcional a las fuerzas de atracción entre moléculas, la Ecuación (7.11) [o la (7.18)] implica que las fuerzas de atracción entre las moléculas de la mezcla *son inferiores* a lo que deberían ser, si fuesen aditivas en una base molar. Si Van Laar hubiese supuesto que

$$a_{\text{mez}} > x_1 a_1 + x_2 a_2 \quad (7.19)$$

hubiese obtenido

$$\gamma_i < 1 \quad \text{para todo } x < 1. \quad (7.20)$$

Por otra parte, si hubiera supuesto

$$a_{\text{mez}} = x_1 a_1 + x_2 a_2 \quad (7.21)$$

habría obtenido

$$\gamma_1 = \gamma_2 = 1 \quad \text{para todo } x \quad (7.22)$$

Podemos comprobar, por tanto, que las reglas utilizadas para expresar las constantes de la mezcla en función de las constantes de los componentes puros tienen una gran influencia sobre el resultado de la predicción.

Como podría esperarse, la concordancia cuantitativa entre los resultados de la ecuación de Van Laar y los experimentales no es buena. Pero esta poca coincidencia se debe, más que a las simplificaciones de Van Laar, a la utilización de la ecuación de Van der Waals y a las reglas de mezcla usadas por Van der Waals para extender su ecuación a mezclas.

Una de las implicaciones de la teoría de Van Laar es la relación entre la no idealidad de la disolución y las presiones críticas de los componentes puros. Según la ecuación de estado de Van der Waals, la raíz cuadrada de la presión crítica de un fluido puro es proporcional a $\sqrt{a/b}$. Sin embargo, la teoría de Van Laar predice que la no idealidad de una disolución aumenta cuando crece la diferencia de presiones críticas de los dos componentes; para una disolución cuyos componentes tengan presiones críticas idénticas, la teoría de Van Laar predice comportamiento ideal. Desafortunadamente, esta predicción es contraria a la realidad.

Si consideramos los parámetros A' y B' como parámetros ajustables, las ecuaciones de Van Laar se transforman en relaciones empíricas útiles que han sido utilizadas, con éxito, para correlacionar coeficientes de actividad experimentales de muchos sistemas binarios, incluyendo algunos que muestran grandes desviaciones del comportamiento ideal (véase la Sección 6.10).

³ A presión y composición constantes, la derivada de g^L con respecto a la temperatura es $-s^L$. Cuando $s^L = 0$, $\ln \gamma_i$ es proporcional a T^{-1} , a presión y composición constantes.

7.2 Teoría de Scatchard-Hildebrand

Van Laar se había dado cuenta de que era factible construir una teoría simple de disoluciones limitándose solamente a los casos en que podían despreciarse la entropía de exceso y el volumen de exceso. Años después, Hildebrand encontró que las propiedades termodinámicas experimentales de las disoluciones de yodo en distintos disolventes no polares parecían estar básicamente de acuerdo con estas simplificaciones. Hildebrand (1929) denominó a estas disoluciones, *disoluciones regulares*, y posteriormente las definió como aquellas en que los componentes se mezclan sin entropía de exceso puesto que no hay cambio de volumen durante la mezcla. Otra forma de decir esto es definir la disolución regular como aquella cuya entropía de exceso se hace cero cuando la mezcla se produce a temperatura y volumen constantes.

Hildebrand y Scatchard trabajaron independientemente, en distintos continentes, pero ambos se dieron cuenta de que la teoría de Van Laar podía mejorarse mucho si se la liberaba de las limitaciones de la ecuación de estado de Van der Waals. Esto puede hacerse definiendo un parámetro c según

$$c \equiv \frac{\Delta_{\text{vap}} u}{v^L} \quad (7.23)$$

donde $\Delta_{\text{vap}} u$ es la energía de vaporización total, es decir, el cambio de energía de la vaporización isoterma de un líquido saturado hasta el estado de gas ideal (volumen infinito). El parámetro c es la *densidad de energía de cohesión*.

Habiendo definido c , el paso importante dado por Hildebrand y Scatchard es la generalización de la Ecuación (7.23) a una mezcla líquida binaria, escribiendo, para un mol de mezcla,

$$-(u_{\text{líquido}} - u_{\text{gas ideal}})_{\text{mez}} = \frac{c_{11}v_1^2x_1^2 + 2c_{12}v_1v_2x_1x_2 + c_{22}v_2^2x_2^2}{x_1v_1 + x_2v_2} \quad (7.24)$$

donde el superíndice L ha sido eliminado de las v . La Ecuación (7.24) supone que la energía de una mezcla líquida binaria (relativa al gas ideal, a la misma temperatura y composición) se puede expresar como una función cuadrática de la fracción en volumen, lo que también implica que el volumen de la mezcla líquida binaria viene dado por la media de los volúmenes de los componentes puros, ponderada con las fracciones molares (es decir, $v^E = 0$). La constante c_{11} se refiere a la interacción entre moléculas de la especie 1; c_{22} se refiere a la interacción entre moléculas de la especie 2, y c_{12} se refiere a la interacción entre moléculas distintas. Para líquidos saturados, c_{11} y c_{22} son sólo función de la temperatura.

Para simplificar la notación, introducimos los símbolos Φ_1 y Φ_2 que representan las *fracciones en volumen* de los componentes 1 y 2, definidas como

$$\Phi_1 \equiv \frac{x_1v_1}{x_1v_1 + x_2v_2} \quad (7.25)$$

$$\Phi_2 \equiv \frac{x_2v_2}{x_1v_1 + x_2v_2} \quad (7.26)$$

La Ecuación (7.24) se escribe ahora,

$$-(u_{\text{líquido}} - u_{\text{gas ideal}})_{\text{mez}} = (x_1v_1 + x_2v_2)[c_{11}\Phi_1^2 + 2c_{12}\Phi_1\Phi_2 + c_{22}\Phi_2^2] \quad (7.27)$$

El cambio de energía molar debida a la mezcla (que también es la energía de exceso) se define como

$$\Delta_{\text{mix}} u = u^E \equiv u_{\text{mez}} - x_1u_1 - x_2u_2 \quad (7.28)$$

La Ecuación (7.23) (para cada componente) y la Ecuación (7.27) se sustituyen en la Ecuación (7.28); además, utilizamos la relación para gases ideales,

$$\Delta_{\text{mix}} u = u_{\text{ideal}}^E = 0 \quad (7.29)$$

Reordenando términos, se obtiene

$$u^E = (c_{11} + c_{22} - 2c_{12})\Phi_1\Phi_2(x_1v_1 + x_2v_2) \quad (7.30)$$

Scatchard y Hildebrand formularon a continuación la hipótesis que es, probablemente, lo más importante de su teoría. Supusieron que para las moléculas cuyas fuerzas de atracción se deben fundamentalmente a fuerzas de dispersión, hay una relación simple entre c_{11} , c_{22} y c_{12} , como sugiere la fórmula de London (véase la Sección 4.4), es decir,

$$c_{12} = (c_{11}c_{22})^{1/2} \quad (7.31)$$

Sustituyendo la Ecuación (7.31) en la Ecuación (7.30), se obtiene

$$u^E = (x_1v_1 + x_2v_2)\Phi_1\Phi_2(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (7.32)$$

donde

$$\delta_1 \equiv c_{11}^{1/2} = \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} u}{v} \right)_1 \quad (7.33)$$

y

$$\delta_2 \equiv c_{22}^{1/2} = \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} u}{v} \right)_2 \quad (7.34)$$

A la raíz positiva de c se le asigna el símbolo δ y se la denomina *parámetro de solubilidad*.

Para completar su teoría de disoluciones, Scatchard y Hildebrand hicieron una hipótesis adicional, es decir, que a temperatura y presión constantes, la entropía de exceso es cero. Esta suposición es consistente con la definición de Hildebrand de disoluciones regulares porque en el tratamiento que acabamos de ver ya se había supuesto que no hay volumen de exceso. Tras eliminar la entropía de exceso y el volumen de exceso, a presión constante, se tiene

$$g^E = u^E \quad (7.35)$$

Los coeficientes de actividad se obtienen a través de la Ecuación (6.25):

$$RT \ln \gamma_1 = v_1\Phi_2^2(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (7.36)$$

y

$$RT \ln \gamma_2 = v_2\Phi_1^2(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (7.37)$$

Las Ecuaciones (7.36) y (7.37) son las *ecuaciones de las disoluciones regulares*, que tienen mucho en común con las ecuaciones de Van Laar [Ecuaciones (7.14) y (7.15)]. Las ecuaciones de las disoluciones regulares pueden escribirse en la forma de Van Laar, despejando los parámetros A' y B' ,

$$A' = \frac{v_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (7.38)$$

y

$$B' = \frac{v_2}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (7.39)$$

Las ecuaciones de las disoluciones regulares predicen siempre que $\gamma_i \geq 1$; es decir, una disolución regular sólo puede exhibir desviaciones positivas de la ley de Raoult. Este resultado es, otra vez, consecuencia directa de la suposición de la media geométrica; procede de la Ecuación (7.31), en donde la densidad de energía de cohesión correspondiente a la interacción entre moléculas distintas, viene dada por la media geométrica de las densidades de energía de cohesión entre moléculas iguales.

Los parámetros de solubilidad δ_1 y δ_2 son funciones de la temperatura, pero la diferencia entre los parámetros de solubilidad, $\delta_1 - \delta_2$, suele ser casi independiente de la temperatura. Puesto que el modelo de disoluciones regulares supone que la entropía de exceso es cero, se desprende que el logaritmo de los coeficientes de actividad, a composición constante, debe ser inversamente proporcional a la temperatura absoluta. Por tanto, el modelo supone que, cuando varía la temperatura a composición constante,

$$v_1 \Phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 = \text{constante} \quad (7.40)$$

y

$$v_2 \Phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 = \text{constante} \quad (7.41)$$

Para muchas disoluciones de líquidos no polares, las Ecuaciones (7.40) y (7.41) proporcionan aproximaciones razonables si el intervalo de temperatura no es grande y si la disolución está lejos de sus condiciones críticas.

La Tabla 7.1 da los volúmenes molares del líquido y los parámetros de solubilidad de algunos líquidos no polares a 25°C y de unos pocos gases licuados a 90 K. Observando los parámetros de solubilidad de los diferentes líquidos, es fácil hacer afirmaciones cualitativas acerca de las desviaciones de la idealidad de ciertas mezclas. Recordando que el logaritmo del coeficiente de actividad varía directamente con el cuadrado de la diferencia de los parámetros de solubilidad, podemos ver, por ejemplo, que una mezcla de disulfuro de carbono con *n*-hexano presenta grandes desviaciones de la ley de Raoult, mientras que una mezcla de tetracloruro de carbono con ciclohexano es casi ideal. La diferencia de los parámetros de solubilidad de los componentes de la mezcla proporciona una medida de la no idealidad de la disolución. Por ejemplo, los parámetros de solubilidad mostrados en la Tabla 7.1 ratifican la conocida observación que mientras las mezclas de hidrocarburos alifáticos son casi ideales, las mezclas de hidrocarburos alifáticos con aromáticos muestran una apreciable no idealidad.

Las ecuaciones de las disoluciones regulares dan una buena representación semicuantitativa de los coeficientes de actividad para muchas disoluciones con componentes no polares. Debido a las distintas simplificaciones introducidas en la deducción, no se puede esperar una completa concordancia cuantitativa entre los valores experimentales y los calculados, pero en trabajos aproximados las ecuaciones de disoluciones regulares proporcionan resultados muy valiosos, por ejemplo, para estimar razonablemente el equilibrio (sistemas no polares) cuando no hay datos experimentales.

Las Figuras 7.2 a 7.4 muestran los diagramas y - x de tres sistemas no polares muy representativos. El equilibrio líquido-vapor está calculado, primero, con la ley de Raoult y, después, con las ecuaciones de las

Tabla 7.1 Volúmenes molares y parámetros de solubilidad de algunos líquidos no polares*.

	v (cm ³ mol ⁻¹)	δ (J cm ⁻³) ^{1/2}
<i>Gases licuados a 90 K</i>		
Nitrógeno	38,1	10,8
Monóxido de carbono	37,1	11,7
Argón	29,0	13,0
Oxígeno	28,0	14,7
Metano	35,3	15,1
Tetrafluoruro de carbono	46,0	17,0
Etano	45,7	19,4
<i>Disolventes líquidos a 25 °C</i>		
Perfluor- <i>n</i> -heptano	226	12,3
Neopentano	122	12,7
Isopentano	117	13,9
<i>n</i> -Pentano	116	14,5
<i>n</i> -Hexano	132	14,9
1-Hexeno	126	14,9
<i>n</i> -Octano	164	15,3
<i>n</i> -Hexadecano	294	16,3
Ciclohexano	109	16,8
Tetracloruro de carbono	97	17,6
Etil benceno	123	18,0
Tolueno	107	18,2
Benceno	89	18,8
Estireno	116	19,0
Tetracloroetileno	103	19,0
Disulfuro de carbono	61	20,5
Bromo	51	23,5

* Barton (1991) muestra tablas más completas.

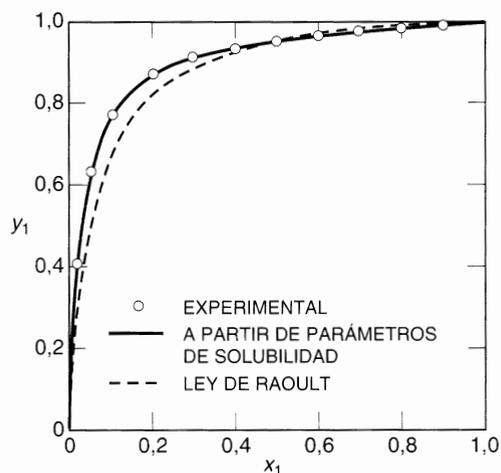


Figura 7.2 Equilibrio líquido-vapor de mezclas CO (1)/CH₄ (2) a 90,7 K.

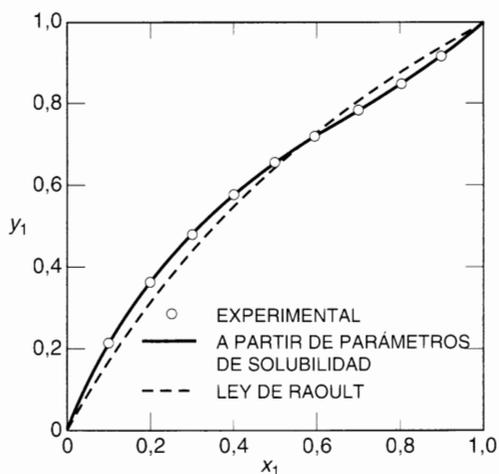


Figura 7.3 Equilibrio líquido-vapor de $C_6H_6(1)/n-C_7H_{16}(2)$ a $70^\circ C$.

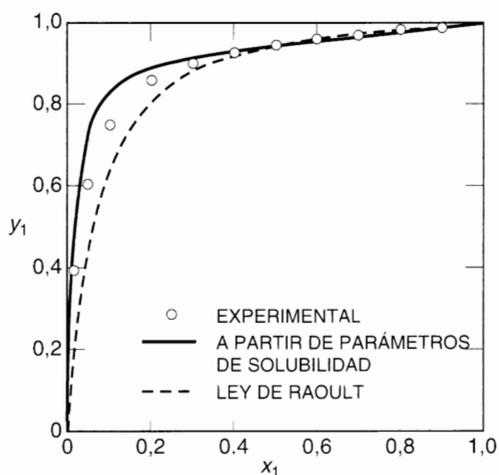


Figura 7.4 Equilibrio líquido-vapor de $neo-C_5H_{12}(1)/CCl_4(2)$ a $0^\circ C$.

disoluciones regulares; también se incluyen los datos experimentales, siendo evidente para dos de los sistemas que la teoría de disoluciones regulares da resultados considerablemente mejores que la ley de Raoult; para el tercer sistema, neopentano/tetracloruro de carbono, la teoría de disoluciones regulares da valores más altos que los experimentales. Para mezclas de líquidos no polares, se puede decir que mientras la ley de Raoult da la aproximación de orden cero, las ecuaciones de las disoluciones regulares normalmente proporcionan la primera aproximación al equilibrio líquido-vapor. Aunque los resultados de la teoría de las disoluciones regulares no siempre son buenos, para sistemas no polares suelen ser razonables, y siempre que se precise una estimación del equilibrio de fases, esta teoría proporciona una valiosa información. [Hay que resaltar otra vez que las Ecuaciones (7.36) y (7.37) no son válidas para disoluciones con componentes polares.] El único fallo de la teoría de disoluciones regulares para fluidos no polares aparece cuando se aplica a algunas disoluciones de compuestos fluorocarbonados (Scott, 1958); las razones se conocen sólo parcialmente.

Para mezclas casi ideales, las ecuaciones de la disolución regular no suelen ser adecuadas en el sentido que las energías Gibbs de exceso calculadas y observadas difieren apreciablemente; sin embargo, en las mezclas casi ideales, estos errores tienen un efecto pequeño sobre el equilibrio líquido-vapor calculado. En aplicaciones prácticas, las ecuaciones de la disolución regular son más útiles en las mezclas de componentes no polares que se desvían apreciablemente de la idealidad. La teoría del parámetro de solubilidad proporciona una estimación bastante buena de las energías Gibbs de exceso de la mayor parte de las mezclas formadas por los componentes no polares más comunes, especialmente cuando la energía Gibbs de exceso es grande.

Para pequeñas desviaciones de la idealidad, las Ecuaciones (7.36) y (7.37) son menos fiables porque los pequeños errores debidos a la hipótesis de la media geométrica o que afecten a los parámetros de solubilidad aumentan su valor relativo cuando δ_1 y δ_2 tienen valores parecidos.

Scott (1956) ha demostrado que la teoría del parámetro de solubilidad reproduce las energías Gibbs de exceso de la mayor parte de sistemas formados por líquidos no polares, dentro de un 10-20 por ciento de la energía térmica RT . (A la temperatura ambiente, RT es 2500 J mol^{-1} , aproximadamente.) McGlashan (1962) tuvo esto en cuenta como se indica en la Figura 7.5, donde se hace una comparación entre las energías Gibbs de exceso calculadas y observadas para 21 sistemas en el punto medio de composición, $x_1 = x_2 = 1/2$, a temperaturas próximas al ambiente. Las líneas discontinuas están dibujadas 370 J mol^{-1} ($\approx 0,15RT$) por encima y por debajo de la línea continua que corresponde a la coincidencia perfecta entre teoría y experimento.

La Figura 7.5 indica que los parámetros de solubilidad son básicamente útiles para estimaciones semicuantitativas de los coeficientes de actividad en mezclas líquidas. Los parámetros de solubilidad pueden

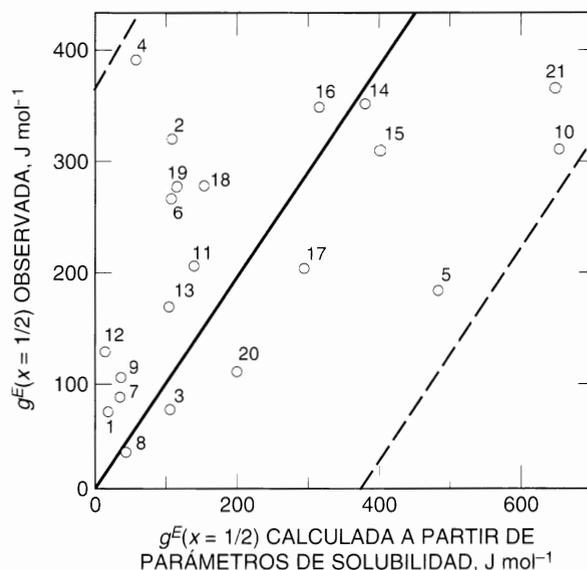


Figura 7.5 Energías Gibbs de exceso a partir de la ecuación de disoluciones regulares. Los sistemas binarios son: 1. $c\text{-C}_6\text{H}_{12}/\text{CCl}_4$; 2. $c\text{-C}_6\text{H}_{12}/\text{C}_6\text{H}_6$; 3. $c\text{-C}_6\text{H}_{12}/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$; 4. $c\text{-C}_6\text{H}_{12}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$; 5. $c\text{-C}_6\text{H}_{12}/\text{C}(\text{CH}_3)_4$; 6. $c\text{-C}_6\text{H}_6/c\text{-C}_5\text{H}_{10}$; 7. $c\text{-C}_6\text{H}_6/\text{CCl}_4$; 8. $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$; 9. $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$; 10. $\text{CCl}_4/\text{C}(\text{CH}_3)_4$; 11. $\text{CCl}_4/\text{CH}_3\text{I}$; 12. $\text{TiCl}_4/\text{CCl}_4$; 13. $\text{SiCl}_4/\text{CCl}_4$; 14. $\text{C}_6\text{H}_6/n\text{-C}_7\text{H}_{16}$; 15. $\text{C}_6\text{H}_6/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$; 16. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$; 17. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3/n\text{-C}_7\text{H}_{16}$; 18. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3/c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3$; 19. $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$; 20. $n\text{-C}_6\text{H}_{14}/\text{CCl}_4$; 21. $\text{C}_6\text{H}_6/i\text{-C}_8\text{H}_{18}$. Los sistemas 8, 9, 11 y 19 contienen un componente de polaridad no despreciable y, en rigor, no deberían incluirse en esta lista. Sin embargo, como estos sistemas no presentan efectos específicos (por ejemplo, enlaces de hidrógeno), la teoría de disoluciones regulares todavía puede dar el orden de magnitud de g^E de estas mezclas. La mayor parte de los datos son a 25°C . La temperatura más baja (0°C) corresponde al sistema 10 y la más alta al sistema 18 (65°C). Según la teoría de disoluciones regulares, la energía Gibbs de exceso es independiente de la temperatura en una primera aproximación. Las líneas discontinuas indican el valor $\pm 0,15RT$, que se ha tomado $\pm 370 \text{ J mol}^{-1}$.

darnos idea de la magnitud de las desviaciones de la idealidad que pueden esperarse en una mezcla de dos líquidos no polares. Además, los parámetros de solubilidad, modificados empíricamente, pueden formar la base de una aplicación más cuantitativa. Un ejemplo de este tipo de aplicación lo proporciona el trabajo de Chao y Seader (1961), que usaron los parámetros de solubilidad para correlacionar el equilibrio de fases de mezclas de hidrocarburos en una gran variedad de condiciones. En los capítulos siguientes se estudian otras dos aplicaciones más, una relacionada con la solubilidad de gases y otra con la solubilidad del dióxido de carbono a bajas temperaturas.

La teoría de Scatchard y Hildebrand es esencialmente la misma que la de Van Laar, pero está liberada de los estrechos confines de la ecuación de Van der Waals, o de cualquier otra ecuación de estado. Sabemos que las suposiciones de regularidad ($s^E = 0$) y mezcla isométrica ($v^E = 0$), a temperatura y presión constantes, no son correctas ni siquiera para mezclas simples, pero debido a la cancelación de errores, estas suposiciones no suelen afectar mucho a los cálculos de la energía Gibbs de exceso. (Cuando la teoría de disoluciones regulares se usa para calcular entalpías de exceso, los resultados suelen ser mucho peores.) Sin embargo, el defecto más importante de la teoría es la hipótesis de la media geométrica. Esta hipótesis puede ser mejorada sustituyendo la Ecuación (7.31) por esta otra de carácter más general⁴:

$$c_{12} = (1 - l_{12})(c_{11}c_{22})^{1/2} \quad (7.42)$$

donde l_{12} es una constante pequeña, comparada con la unidad, que es característica de la interacción 1-2. A partir de la teoría de las fuerzas de dispersión de London, se puede obtener una expresión para l_{12} en función de los parámetros moleculares, pero esta expresión tiene poco valor cuantitativo.

En mezclas de componentes químicamente similares (por ejemplo, ciclohexano/*n*-hexano) las desviaciones de la media geométrica son, fundamentalmente, el resultado de diferencias en la forma molecular y como consecuencia de diferencias en el empaquetamiento molecular. Nuestras limitaciones para describir correctamente la disposición geométrica de las moléculas poliatómicas en la fase líquida es una de las principales razones de los fallos de las teorías de disoluciones existentes.

Cuando la Ecuación (7.42) reemplaza a la Ecuación (7.31), los coeficientes de actividad vienen dados por

$$\ln \gamma_1 = \frac{v_1 \Phi_2^2}{RT} [(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2l_{12}\delta_1\delta_2] \quad (7.43)$$

y

$$\ln \gamma_2 = \frac{v_2 \Phi_1^2}{RT} [(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2l_{12}\delta_1\delta_2] \quad (7.44)$$

Las Ecuaciones (7.43) y (7.44) demuestran que si los valores de δ_1 y de δ_2 son próximos, incluso un pequeño valor de l_{12} puede afectar significativamente a los coeficientes de actividad. Por ejemplo, suponemos $T = 300$ K, $v_1 = 100$ cm³ mol⁻¹, y δ_1 y δ_2 son 14,3 y 15,3 (J cm⁻³)^{1/2}, respectivamente. Entonces, encontramos que, a dilución infinita, $l_{12} = 0$, $\gamma_1^{\infty} = 1,04$. Sin embargo, si $l_{12} = 0,03$, se obtiene $\gamma_1^{\infty} = 1,77$. Incluso para un valor de l_{12} tan pequeño como 0,01 se obtiene $\gamma_1^{\infty} = 1,24$. Estos resultados ilustran muy bien por qué la teoría del parámetro de solubilidad no es cuantitativa para componentes cuyos parámetros de solubilidad sean muy parecidos. A medida que la diferencia entre δ_1 y δ_2 se hace más grande, el efecto de la media geométrica es menos importante. Sin embargo, parece que incluso pequeñas desviaciones de la media geométrica, del 1 o 2 por ciento, pueden tener un efecto apreciable sobre los coeficientes de actividad calculados, pudiendo obtenerse una gran mejora de los valores calculados si se dispone de un solo dato binario (fiable) para evaluar l_{12} .

Se han hecho intentos de correlacionar l_{12} , pero con muy poco éxito. Bazúa (1971) no encontró una variación satisfactoria de l_{12} con las propiedades de los componentes puros, en mezclas criogénicas binarias.

⁴ El parámetro l_{12} usado aquí está relacionado con el parámetro k_{12} utilizado en la Sección 5.7, pero es diferente de éste.

aunque Cheung y Zander (1968), por un lado, y Preston (1970), por otro, dijeron encontrar alguna. En muchos casos, l_{12} es positivo y se hace más grande al amentar las diferencias de tamaño molecular y de naturaleza química de los componentes. Por ejemplo, para las mezclas de dióxido de carbono/parafina a bajas temperaturas, Preston encontró los siguientes valores: $l_{12} = -0,02$ (metano), $+0,08$ (etano), $+0,08$ (propano) y $+0,09$ (butano).

Como l_{12} es esencialmente un parámetro empírico, depende de la temperatura. Sin embargo, para mezclas de sustancias no polares, en intervalos de temperaturas moderados, esta dependencia es pequeña.

Funk (1970) encontró una variación sistemática de l_{12} con la estructura del hidrocarburo saturado, para mezclas de hidrocarburos aromáticos y saturados, como se muestra en la Figura 7.6. En este caso, se puede establecer una buena correlación porque los datos experimentales son suficientemente completos y porque la correlación está limitada a una sola clase de mezclas. La Figura 7.7 muestra el efecto de l_{12} al calcular la volatilidad relativa de un sistema binario.

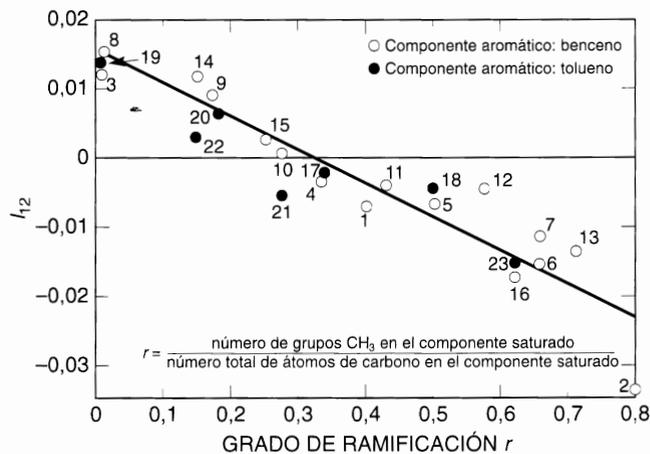


Figura 7.6 Parámetro binario l_{12} para mezclas de hidrocarburo aromático-hidrocarburo saturado a 50°C. Los sistemas binarios son: 1. Benceno (2)/Pentano (1); 2. Benceno (2)/Neopentano (1); 3. Benceno (2)/Ciclopentano (1); 4. Benceno (2)/Hexano (1); 5. Benceno (2)/2-Metilpentano (1); 6. Benceno (2)/2,2-Dimetilbutano (1); 7. Benceno (2)/2,3-Dimetilbutano (1); 8. Benceno (2)/Ciclohexano (1); 9. Benceno (2)/Metilciclopentano (1); 10. Benceno (2)/Heptano (1); 11. Benceno (2)/3-Metilhexano (1); 12. Benceno (2)/2,4-Dimetilpentano (1); 13. Benceno (2)/2,2,3-Trimetilbutano (1); 14. Benceno (2)/Metilciclohexano (1); 15. Benceno (2)/Octano (1); 16. Tolueno (2)/2,4-Trimetilpentano (1); 17. Tolueno (2)/Hexano (1); 18. Tolueno (2)/3-Metilpentano (1); 19. Tolueno (2)/Ciclohexano (1); 20. Tolueno (2)/Metilciclopentano (1); 21. Tolueno (2)/Heptano (1); 22. Tolueno (2)/Metilciclohexano (1); 23. Tolueno (2)/2,2,4-Trimetilpentano (1).

Nuestra incapacidad para correlacionar l_{12} en muchas clases de mezclas se debe al desconocimiento de las fuerzas intermoleculares, especialmente, para moléculas a distancias pequeñas.

Uno de los primeros refinamientos de la teoría de disoluciones regulares ha sido sustituir la entropía de mezcla ideal por las ecuaciones de Flory-Huggins para mezclas de componentes con distinto tamaño (Sección 8.2). Otra mejora propuesta por Gonsalves y Leland (1978) introduce información teórica de la estructura (empaquetamiento molecular) de la mezcla fluida. Los resultados de esta teoría de disoluciones regulares modificada muestran una mejora en el cálculo de la energía Gibbs y la entalpía de exceso cuando las moléculas difieren apreciablemente en forma y tamaño. Para moléculas de tamaño parecido, la teoría modificada da prácticamente los mismos resultados que la teoría de disoluciones regulares original.

La hipótesis más importante en el cálculo de las funciones de exceso es la relativa a la interacción de dos moléculas distintas. Un pequeño error al predecir esta interacción puede anular completamente cualquier mejora introducida por una mejor descripción de la estructura del líquido.

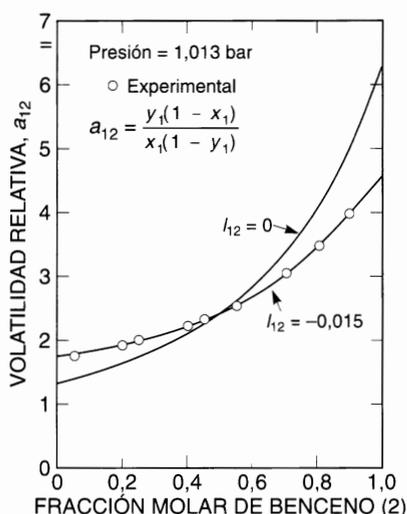


Figura 7.7 Comparación de las volatilidades experimentales y calculadas mediante la teoría de Scatchard-Hildebrand para el 2,2-dimetilbutano (1)/benceno (2).

Varios autores han intentado generalizar la teoría de disoluciones regulares a mezclas de componentes polares, pero dicha generalización tiene solamente un valor semicuantitativo, a no ser que se limiten las clases de componentes considerados. Al hacer estas generalizaciones, la densidad de energía de cohesión se divide en contribuciones separadas para las fuerzas no polares (dispersión) y para las fuerzas polares:

$$\left(\frac{\Delta_{\text{vap}} u}{t}\right)_{\text{total}} = \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} u}{t}\right)_{\text{no polar}} + \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} u}{t}\right)_{\text{polar}} \quad (7.45)$$

Las Ecuaciones (7.43) y (7.44) se utilizan con las sustituciones

$$\delta_1^2 = \tau_1^2 + \lambda_1^2 \quad (7.46)$$

$$\delta_2^2 = \tau_2^2 + \lambda_2^2 \quad (7.47)$$

$$l_{12} \delta_1 \delta_2 = (\tau_1^2 + \lambda_1^2)^{1/2} (\tau_2^2 + \lambda_2^2)^{1/2} - (\lambda_1 \lambda_2 + \tau_1 \tau_2 + \psi_{12}) \quad (7.48)$$

donde λ_i es el *parámetro de solubilidad no polar* [$\lambda_i^2 = (\Delta_{\text{vap}} u / t)_{\text{no polar}}$] y τ_i es el *parámetro de solubilidad polar* [$\tau_i^2 = (\Delta_{\text{vap}} u / t)_{\text{polar}}$]. El parámetro binario ψ_{12} no es despreciable, como se pone de manifiesto en la correlación de coeficientes de actividad a dilución infinita para hidrocarburos en disolventes polares sin enlaces de hidrógeno, realizada por Weimer (1965).

Una nueva generalización de la ecuación de Scatchard-Hildebrand incluyendo componentes con enlaces de hidrógeno tiene poco sentido desde el punto de vista teórico, porque las hipótesis de la teoría de disoluciones regulares son manifiestamente erróneas para dichos componentes. Sin embargo, Hansen *et al.* (1967, 1967a, 1971) y otros (Burrell, 1968; Gardon, 1966; Nelson *et al.*, 1970; Mark *et al.*, 1969; Barton, 1991) han tenido algunos éxitos semicuantitativos, intentando establecer criterios para diseñar disolventes para pinturas y otros recubrimientos superficiales. También Null y Palmer (1969) y Null (1970) utilizaron parámetros de solubilidad generalizados para establecer una correlación empírica de coeficientes de actividad. Barton (1991) ha llevado a cabo una amplia revisión de los parámetros de solubilidad generalizados y sus aplicaciones. Panayiotou (1997) ha desarrollado un modelo de ecuación de estado que proporciona expresiones analíticas para estimar los parámetros de solubilidad en función de la temperatura, presión y

composición de la mezcla. Este modelo es general, siendo también aplicable a sistemas complejos con moléculas que forman enlaces de hidrógeno.

Una de las principales ventajas de las ecuaciones de disoluciones regulares es su simplicidad, y esta simplicidad se mantiene cuando el modelo de disoluciones regulares se aplica a disoluciones con más de dos componentes. La deducción para el caso multicomponente es análoga a la dada para el caso binario. La energía molar de una mezcla líquida de m componentes viene dada por

$$-(u_{\text{líquido}} - u_{\text{gas ideal}})_{\text{mez}} = \frac{\sum_i^m \sum_j^m v_i v_j x_i x_j c_{ij}}{\sum_i^m x_i v_i} \quad (7.49)$$

La fracción en volumen del componente j se define como

$$\Phi_j \equiv \frac{x_j v_j}{\sum_i^m x_i v_i} \quad (7.50)$$

y la energía de exceso de la mezcla se define como

$$u^E \equiv u_{\text{mez}} - \sum_i^m x_i u_i \quad (7.51)$$

Por hipótesis, la densidad de energía de cohesión, c_{ij} , viene dada por la media geométrica,

$$c_{ij} = (c_{ii} c_{jj})^{1/2} \quad (7.52)$$

Suponiendo, de nuevo, que

$$s^E = t^E = 0 \quad (7.53)$$

se obtiene

$$g^E = u^E \quad (7.54)$$

Tras sustitución y reordenamiento, utilizando la Ecuación (6.25), se obtiene una expresión notoriamente simple para el coeficiente de actividad del componente j en una disolución multicomponente:

$$RT \ln \gamma_j = v_j (\delta_j - \bar{\delta})^2 \quad (7.55)$$

donde

$$\bar{\delta} = \sum_i^m \Phi_i \delta_i \quad (7.56)$$

El parámetro $\bar{\delta}$ es un promedio de los parámetros de solubilidad ponderados con las fracciones en volumen, de todos los componentes de la disolución; el sumatorio en la Ecuación (7.56) se extiende a todos los componentes incluyendo el componente j .

La Ecuación (7.55) tiene las mismas ventajas y desventajas que las Ecuaciones (7.36) y (7.37). Es útil para obtener estimaciones del equilibrio en disoluciones no polares y, con modificaciones empíricas, puede servir de base para correlaciones cuantitativas.

Las Ecuaciones (7.43) y (7.44) también pueden generalizarse para mezclas de más de dos componentes; las expresiones generales para los coeficientes de actividad, ya no son tan simples como la Ecuación (7.55). Para una mezcla de m componentes, se obtiene

$$RT \ln \gamma_k = v_k \sum_i^m \sum_j^m \Phi_i \Phi_j \left(D_{ik} - \frac{1}{2} D_{ij} \right) \quad (7.57)$$

donde

$$D_{ij} \equiv (\delta_i - \delta_j)^2 + 2l_{ij}\delta_i\delta_j \quad (7.58)$$

Para cualquier componente i , $l_{ii} = D_{ii} = 0$. La Ecuación (7.57) se reduce a la Ecuación (7.55) cuando $l_{ij} = 0$ para todas las parejas ij .

La teoría de disoluciones regulares es atractiva por su simplicidad. Para muchas mezclas líquidas que contienen moléculas no polares, esta teoría puede predecir los equilibrios con precisión aceptable, y para muchas otras, puede correlacionar los coeficientes de actividad de la fase líquida con sólo un parámetro ajustable para corregir las desviaciones debidas a la hipótesis de la media geométrica.

Para mezclas con moléculas grandes (polímeros), o para las que contienen moléculas muy polares o con enlaces de hidrógeno, la teoría de disoluciones regulares es poco adecuada; para estas mezclas hay otras teorías mejores, que se estudiarán más adelante en este capítulo y en el Capítulo 8. Sin embargo, antes de estudiar estas mezclas, es conveniente discutir brevemente un procedimiento alternativo, que es válido para todo tipo de mezclas, en principio, aunque en la práctica se suele aplicar solamente a mezclas relativamente simples. Este procedimiento se basa en la aplicación de una ecuación de estado a ambas fases, la fase de vapor y la fase líquida, siguiendo las ecuaciones dadas en la Sección 3.4. Este procedimiento será también examinado en el Capítulo 12.

7.3 Funciones de exceso a partir de una ecuación de estado

Para una mezcla líquida, podemos calcular la energía Gibbs molar de exceso g^E si disponemos de una ecuación de estado que sea válida en todo el intervalo de densidades, desde la densidad cero hasta la densidad del líquido.

Como una ecuación de estado realista es inevitablemente explícita en la presión, resulta más conveniente calcular la energía Helmholtz molar de exceso a^E . Se ha demostrado⁵ que a bajas presiones se puede utilizar, con excelentes resultados, la aproximación

$$a_i^E = g_i^E \quad (7.59)$$

donde el subíndice v indica volumen constante, y el P , presión constante. La relación entre la energía Helmholtz molar, a , y la ecuación de estado se vio en el Capítulo 3; la ecuación fundamental es

$$P = - \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_{T,x} \quad (7.60)^6$$

donde el subíndice x se refiere a composición constante y v es el volumen molar.

⁵ J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz y R. L. Scott, 1970. *Regular and Related Solutions*. New York: Van Nostrand Reinhold.

⁶ Para evitar confusiones con el parámetro a de la ecuación de estado, en esta sección utilizaremos a para la energía Helmholtz molar.

Como ejemplo, utilizaremos la ecuación de estado de Frisch-Van der Waals,

$$\frac{Pv}{RT} = \frac{1 + \zeta + \zeta^2}{(1 - \zeta)^2} - \frac{a}{RTv} \quad (7.61)$$

donde $\zeta = b/4v$ es la densidad reducida y donde las constantes a y b de la mezcla binaria vienen dadas por las reglas de mezcla cuadráticas en la fracción molar x , que son las más frecuentemente utilizadas:

$$\begin{aligned} a &= x_1^2 a_1 + 2x_1 x_2 a_{12} + x_2^2 a_2 \\ b &= x_1^2 b_1 + 2x_1 x_2 b_{12} + x_2^2 b_2 \end{aligned} \quad (7.62)$$

Para el parámetro binario b_{12} escribimos

$$b_{12}^3 = \frac{1}{2} (b_1^3 + b_2^3) \quad (7.63)$$

y para el otro parámetro binario,

$$a_{12} = b_{12} \left(\frac{a_1 a_2}{b_1 b_2} \right)^{1/2} (1 - k_{12}) \quad (7.64)$$

donde, para mezclas simples, se puede adoptar $|k_{12}| \ll 1$.

Para calcular la energía Helmholtz, A , de una mezcla, y de los componentes líquidos puros 1 y 2, se puede utilizar la Ecuación (3.50). De esta forma, la energía Helmholtz molar de exceso, a^E , viene dada por

$$\begin{aligned} a^E(T, x) &= a_{\text{mez}}(T, x, v_{\text{mez}}^*) - x_1 a(T, x_1 = 1, v_1) - x_2 a(T, x_2 = 1, v_2) \\ &\quad - RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \end{aligned} \quad (7.65)$$

donde $a = A/n_T$, n_T es el número total de moles, y $v_{\text{mez}}^* = x_1 v_1 + x_2 v_2$. Aquí v_1 es el volumen molar del líquido 1 puro y v_2 es el volumen molar del líquido 2 puro, entendiendo que la temperatura del sistema, T , está por debajo de T_{c1} y T_{c2} , siendo T_c la temperatura crítica. Sustituyendo la Ecuación (3.50) en la Ecuación (7.65), las constantes u_i^0 y s_i^0 se cancelan.

Haciendo uso de la relación $a_i^E = g_i^E$, se puede obtener la entalpía molar de exceso h^E diferenciando

$$h^E = \left[\frac{\hat{c}(g^E/T)}{\hat{c}(1/T)} \right]_{P, x} \quad (7.66)$$

donde se sobreentiende que tanto g^E como h^E se refieren al proceso de mezcla a temperatura y presión constantes.

El volumen molar de exceso, v^E , se obtiene resolviendo tres veces la ecuación de estado, una para la mezcla, otra para el líquido 1 puro y la tercera para el líquido 2 puro:

$$v^E = v_{\text{mez}}(T, P, x) - x_1 v(T, P, x_1 = 1) - x_2 v(T, P, x_2 = 1) \quad (7.67)$$

Los cálculos para obtener las funciones de exceso han sido realizados por Marsh (1980) para nueve sistemas binarios. Para cada líquido puro, se determinaron las constantes a y b a partir de sus constantes críticas. El parámetro binario k_{12} se obtuvo a partir del valor experimental de g^E a $x_1 = x_2 = 0,5$.

La Tabla 7.2 muestra los valores experimentales y calculados de h^E y v^E , para mezclas equimolares. La concordancia es buena para las mezclas de moléculas casi esféricas (los seis primeros sistemas), pero no es buena para C_6F_6/C_6H_6 , sistema que presenta un aumento de la interacción entre moléculas distintas (k_{12} negativo), y para los dos últimos sistemas formados por moléculas que están lejos de la forma esférica.

Tabla 7.2 Valores experimentales y calculados de las entalpías y volúmenes de exceso molares de nueve mezclas líquidas equimolares (Marsh, 1980).

Sistema	$k_{12} \times 10^3$	Temp. (°C)	h^E (J mol ⁻¹)		v^E (cm ³ mol ⁻¹)	
			Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
C_6H_6/CCl_4	8	25	116	130	0	0,16
$C_6H_6/c-C_6H_{12}$	30	25	799	514	0,65	0,64
$c-C_6H_{12}/CCl_4$	7	25	166	115	0,17	0,13
$C_6F_6/c-C_6H_{12}$	81	40	1534	1325	2,57	2,83
$CCl_4/c-C_8H_{10}$	3	25	79	42	-0,04	-0,03
$C_2H_4Cl_2/C_6H_6$	4	20	60	65	0,25	0
C_6F_6/C_6H_6	-11	40	-435	-76	0,80	-0,93
$n-C_6H_{14}/c-C_6H_{12}$	2	20	216	110	0,10	-0,37
$n-C_6H_{14}/n-C_{16}H_{34}$	58	25	112	-81	-0,54	-3,10

Se han realizado investigaciones con resultados prometedores encaminadas a construir ecuaciones de estado para moléculas no esféricas. Es probable que estas ecuaciones sean cada vez más útiles para mezclas líquidas que contienen este tipo de moléculas, como se estudiará más adelante y en el Capítulo 8. Sin embargo, para cálculos prácticos, suele ser más conveniente abandonar la idea de la ecuación de estado y, en su lugar, utilizar teorías aproximadas de disoluciones basadas en la idea de una ordenación de las moléculas, en el estado condensado, similar a una estructura reticular, donde cada molécula (o segmento molecular) ocupa un punto de la red. Estas ideas se estudian en las próximas secciones.

7.4 Modelos de red

Como el estado líquido es, en cierto modo, intermedio entre el estado cristalino y el gaseoso, hay dos tipos de aproximación a una teoría de líquidos. La primera considera los líquidos parecidos a un gas; el líquido se describe como un gas denso y muy alejado de la idealidad, cuyas propiedades pueden ser descritas por una ecuación de estado; la de Van der Waals es el ejemplo mejor conocido. La descripción de líquidos puros con una ecuación de estado puede extenderse fácilmente a mezclas líquidas, como lo hicieron el propio Van der Waals, algunos de sus discípulos como Van Laar, y otros muchos.

La segunda aproximación considera los líquidos parecidos a un sólido, en un estado cuasicristalino, donde las moléculas no se mueven completamente al azar, como en un gas, sino que cada molécula tiende a estar en una pequeña región, en una posición más o menos definida en el espacio, alrededor de la cual puede estar oscilando. La descripción cuasicristalina del líquido supone a las moléculas dispuestas en una matriz regular en el espacio, llamada *red*, y por ello, los modelos de líquidos y de mezclas líquidas basadas en esta descripción simplificada se denominan *modelos de red*⁷. Backer (1963) y Guggenheim (1966) han

⁷ Eyring y colaboradores intentaron exhaustivamente describir los líquidos como formaciones de moléculas similares a las de un gas y similares a las de un sólido (H. Eyring y M. S. John, 1969, *Significant Liquid Structures*, New York: John Wiley & Sons). Aunque este intento tuvo algún éxito desde el punto de vista empírico, sus ideas e hipótesis principales están en franco desacuerdo con muchos datos fisicoquímicos de la estructura líquida.

descrito detalladamente estas teorías; su estudio requiere conocer los métodos de la mecánica estadística. Aquí sólo daremos una breve introducción a la teoría de red de las disoluciones.

Como la teoría de red de líquidos supone que las moléculas se encuentran confinadas en las posiciones de la red (a veces denominadas celdas), las entropías calculadas (desorden) tienen un error por defecto denominado «entropía comunal». Aunque ésta es una limitación importante, sus efectos tienden a cancelarse cuando la teoría de red se utiliza para calcular las propiedades de exceso de mezclas líquidas.

Las consideraciones moleculares sugieren que las desviaciones de la idealidad de las disoluciones líquidas son debidas a los siguientes efectos: primero, las diferencias cuantitativas de las fuerzas de atracción entre moléculas diferentes y entre moléculas iguales dan lugar a una entalpía de mezcla distinta de cero; segundo, si las moléculas difieren en tamaño o forma, su ordenación molecular en la mezcla puede ser bastante diferente de la de los líquidos puros, dando lugar a una entropía de mezcla no ideal; y, finalmente, si las fuerzas de atracción para una de las tres posibles interacciones entre pares existentes en una mezcla binaria son más grandes (o más pequeñas) que las otras dos, hay unas ciertas orientaciones preferentes de las moléculas en la mezcla que, en casos extremos, pueden dar lugar a inestabilidad termodinámica y separación (miscibilidad parcial).

Consideremos una mezcla de dos líquidos simples, 1 y 2. Las moléculas de tipo 1 y 2 son pequeñas, de simetría esférica y su relación de tamaños es próxima a la unidad. Suponemos que la ordenación de las moléculas en cada uno de los líquidos puros corresponde a una matriz regular como se indica en la Figura 7.8; todas las moléculas están situadas en los puntos de la red, que equidistan entre sí. El movimiento molecular está limitado a vibraciones alrededor de la posición de equilibrio y no se ve afectado por el proceso de mezcla. Supondremos, además, que a una temperatura dada, los espaciados de la red para los dos líquidos puros y para la mezcla son iguales, e independientes de la composición (es decir, $v^E = 0$).



Figura 7.8 Significado físico de la energía de intercambio. La energía absorbida en el proceso es $2w$. [Véase la Ecuación (7.71)].

Para deducir una expresión de la energía potencial de un líquido, puro o mezcla, supondremos aditividad de los pares de la energía potencial, para todos los pares de moléculas, y que sólo es necesario tener en cuenta en dicha suma la interacción entre las moléculas vecinas más próximas. Esto significa que la energía potencial de un gran número de moléculas dispuestas en una red viene dada por la suma de las energías potenciales de todos los pares de moléculas situadas justo una al lado de la otra. Para moléculas no polares y sin carga, las fuerzas intermoleculares son de corto alcance y por ello suponemos que en este análisis simplificado se pueden despreciar las interacciones de pares de moléculas que no son las vecinas más próximas.

Consideremos que cada una de las N_1 moléculas de tipo 1, y las N_2 moléculas de tipo 2, tienen z vecinos más próximos (en contacto). (z es el *índice de coordinación* que puede tener un valor entre 6 y 12, según el tipo de empaquetamiento, es decir, de la manera como las moléculas se disponen en el espacio tridimensional; empíricamente, z es próximo a 10, para los líquidos en condiciones normales.) El número total de vecinos más próximos es $(z/2)(N_1 + N_2)$ y hay tres tipos de parejas: 1-1, 2-2 y 1-2. Sean N_{11} el número de parejas de vecinos más próximos, de tipo 1-1, N_{22} el de parejas de tipo 2-2 y N_{12} el de parejas de tipo 1-2. Estos tres números no son independientes, porque están sujetos a las siguientes condiciones de conservación:

$$\begin{aligned} zN_1 &= 2N_{11} + N_{12} \\ zN_2 &= 2N_{22} + N_{12} \end{aligned} \quad (7.68)$$

La energía potencial total de la red, U_r , viene dada por

$$U_r = N_{11}\Gamma_{11} + N_{22}\Gamma_{22} + N_{12}\Gamma_{12} \quad (7.69)$$

donde Γ_{11} es, como en el Capítulo 4, la energía potencial de la pareja 1-1, Γ_{22} , la de la pareja 2-2 y Γ_{12} , la de la pareja 1-2. Sustituyendo N_{11} y N_{22} por su expresión, obtenida a partir de la Ecuación (7.68), resulta

$$U_r = \frac{z}{2} N_1 \Gamma_{11} + \frac{z}{2} N_2 \Gamma_{22} + \frac{w}{z} N_{12} \quad (7.70)$$

donde w es la *energía de intercambio*, definida como

$$w \equiv z \left[\Gamma_{12} - \frac{1}{2} (\Gamma_{11} + \Gamma_{22}) \right] \quad (7.71)$$

La Ecuación (7.70) proporciona la energía potencial de la mezcla binaria, y también la del líquido puro; en el último caso, se anulan N_{12} y una de las dos variables, N_1 o N_2 . El último término de la Ecuación (7.70) es la energía de mezcla.

El significado físico de w se muestra en la Figura 7.8; z parejas de tipo 1 y z parejas de tipo 2 separadas entre sí, se mezclan para formar $2z$ parejas distintas (1-2). Por tanto, el cambio en la energía que acompaña al proceso de intercambio mostrado en la Figura 7.8 es igual a $2w$.

Para obtener las propiedades termodinámicas es conveniente calcular primero la función de partición canónica (véase Apéndice B) de la red, dada por

$$Q_{\text{red}} = \sum_{N_{12}} g(N_1, N_2, N_{12}) \exp\left(-\frac{U_r}{kT}\right) \quad (7.72)$$

donde g es el factor combinatorial (degeneración)⁸, que es igual al número de formas posibles de ordenar las N_1 moléculas de tipo 1 y las N_2 moléculas de tipo 2 en una red con un número total de posiciones ($N_1 + N_2$). Para un componente puro, cuyas moléculas sean del tipo mencionado aquí, $g = 1$. La suma sobre todas las N_{12} que dan el mismo valor de U_r puede ser reemplazada por el término máximo (véase Apéndice B).

La energía Helmholtz de mezcla viene dada por

$$\Delta_{\text{mix}} A = A_{\text{mez}} - (A_{1\text{puro}} + A_{2\text{puro}}) \quad (7.73)$$

⁸ No debe confundirse el factor combinatorial g con la energía Gibbs molar.

Utilizando la relación entre la energía Helmholtz y la función de partición canónica, dada en el Apéndice B (Tabla B.1), se obtiene

$$\Delta_{\text{mix}} A = -kT \ln \left[g(N_1, N_2, N_{12}) \exp \left(-\frac{wN_{12}}{kTz} \right) \right] \quad (7.74)$$

Nuestro objetivo a continuación es hacer un comentario acerca de N_{12} . A la vista de la similitud entre los dos tipos de moléculas, suponemos que la mezcla de 1 y 2 se produce *completamente al azar*, es decir, una mezcla en la que todas las posibles distribuciones de moléculas en la red son igualmente probables. En este caso supongamos que $N_{12} = N_{12}^*$. Se puede demostrar, con argumentos estadísticos sencillos, que para una distribución completamente al azar (Guggenheim, 1952),

$$N_{12}^* = \frac{zN_1N_2}{N_1 + N_2} \quad (7.75)$$

$$g(N_1, N_2, N_{12}^*) = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1!N_2!} \quad (7.76)$$

Sustituyendo las Ecuaciones (7.75) y (7.76) en la Ecuación (7.74) y aplicando la aproximación de Stirling⁹, se obtiene

$$\frac{\Delta_{\text{mix}} A}{kT} = N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} + \frac{w}{kT} \frac{N_1N_2}{N_1 + N_2} \quad (7.77)$$

o, en unidades molares,

$$\frac{\Delta_{\text{mix}} a}{RT} = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \frac{w}{kT} x_1 x_2 \quad (7.78)$$

Obsérvese que la Ecuación (7.78) es simétrica con respecto a la fracción molar x . Para $w = 0$, se tiene una disolución ideal; por tanto, la energía Helmholtz molar de exceso viene dada por

$$\frac{a^E}{RT} = \frac{w}{kT} x_1 x_2 \quad (7.79)$$

Como w es independiente de la temperatura (por hipótesis), la entropía de la mezcla puede expresarse como

$$\frac{\Delta_{\text{mix}} S}{R} = -\frac{1}{R} \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} a}{\partial T} \right)_r = -x_1 \ln x_1 - x_2 \ln x_2 \quad (7.80)$$

Ésta es la entropía de mezcla de la disolución ideal ($w = 0$); para este tipo de mezcla, la entropía de exceso es cero ($s^E = 0$).

⁹ $\ln N! = N \ln N - N$, cuando N es grande (véase Apéndice B).

A la vista de las hipótesis introducidas sobre el espaciado de la red en los líquidos puros y en la mezcla, suponemos que el proceso de mezcla, a presión y temperatura constantes, se produce sin cambio de volumen ($v^E = 0$).

Como se ha indicado en las Secciones 7.1 y 7.2 (teorías de Van Laar y de Scatchard y Hildebrand), una disolución para la que $s^E = v^E = 0$ se denomina *disolución regular*.

Para una disolución regular, la energía Gibbs de exceso, la energía Helmholtz de exceso, la entalpía de exceso (o entalpía de mezcla) y la energía de exceso (o energía de mezcla) son todas iguales entre sí:

$$g^E = a^E = h^E = u^E = N_A w x_1 x_2 \quad (7.81)$$

donde N_A es la constante de Avogadro. Según la Ecuación (6.25), los coeficientes de actividad vienen dados por

$$\ln \gamma_1 = \frac{w}{kT} x_2^2 \quad (7.82)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{w}{kT} x_1^2 \quad (7.83)$$

Estos resultados tienen la misma forma que las ecuaciones de Margules con dos subíndices. Sin embargo, el parámetro w en las Ecuaciones (7.82) y (7.83) tienen un significado físico muy claro.

De la Ecuación (7.71) se sigue que si la energía potencial para una pareja 1-2 es igual a la media aritmética de los potenciales de las parejas 1-1 y 2-2, entonces $w = 0$ y $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$ para todos los valores de x ; y tenemos una disolución ideal. Sin embargo, para moléculas no polares simples, como se vio en el Capítulo 4, Γ_{12} está más próxima a la media geométrica de Γ_{11} y Γ_{22} que a la media aritmética. Como la media geométrica es siempre algo menor que la media aritmética, y como Γ_{12} , Γ_{11} y Γ_{22} son negativas, se deduce que para las mezclas de moléculas simples no polares, las Ecuaciones (7.82) y (7.83) predicen desviaciones positivas de la disolución ideal, de acuerdo con los experimentos.

7.5 Cálculo de la energía de intercambio a partir de las propiedades moleculares

Como la energía de intercambio w está relacionada con las energías potenciales, debe ser posible obtener el valor numérico de w a partir de la información sobre funciones de potencial. Entre las distintas propuestas para establecer esta relación destaca, por su sencillez, la de Kohler (1957).

La función potencial Γ depende de r , la distancia entre moléculas. Kohler supuso que para líquidos puros¹⁰,

$$r_{11} = \left(\frac{v_1}{N_A} \right)^{1/3} \quad (7.84)$$

¹⁰ Estas hipótesis no son completamente consistentes con el planteamiento de la teoría de red, donde $r_{11} = r_{22} = r_{12}$. En rigor, la teoría de red requiere que $r_1 = r_2$ y esto limita mucho su aplicabilidad. Es frecuente que aparezca un cierto grado de inconsistencia cuando se aplica una teoría idealizada a situaciones reales.

y

$$r_{22} = \left(\frac{v_2}{N_A} \right)^{1/3} \quad (7.85)$$

donde v es el volumen molar del líquido y N_A es la constante de Avogadro.

Para la mezcla, Kohler supone que

$$r_{12} = \frac{r_{11} + r_{22}}{2} \quad (7.86)$$

Basándose en los cálculos de la teoría de London para fuerzas de dispersión (véase Capítulo 4), Kohler escribió¹¹

$$\Gamma_{11} = - \frac{\alpha_1^2}{r_{11}^6} \zeta_1 \quad (7.87)$$

$$\Gamma_{22} = - \frac{\alpha_2^2}{r_{22}^6} \zeta_2 \quad (7.88)$$

$$\Gamma_{12} = - \frac{2^6 \alpha_1 \alpha_2}{(r_{11} + r_{22})^6} \frac{2 \zeta_1 \zeta_2}{\zeta_1 + \zeta_2} \quad (7.89)$$

donde α es la polarizabilidad y ζ_i se calcula a partir de la entalpía molar de vaporización, $\Delta_{\text{vap}} h_i$, mediante

$$\zeta_i = \frac{2r_{ii}^6}{z\alpha_i^2} \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} h_i - RT}{N_A} \right) \quad (7.90)$$

Cuando se sustituyen estas expresiones en la Ecuación (7.71), es posible obtener la energía de intercambio w , necesaria para el cálculo de los coeficientes de actividad. Ecuaciones (7.82) y (7.83). Una de las ventajas del método de Kohler es que no es preciso estimar por separado el índice de coordinación, z , porque se cancela; además, las tres energías potenciales, Γ_{11} , Γ_{22} y Γ_{12} , se calculan por separado y no es necesario suponer que Γ_{12} es la media geométrica de las otras dos.

Utilizando el método de Kohler, se han calculado las energías Gibbs de exceso de cuatro sistemas binarios simples, todos ellos de composición equimolar $x_1 = x_2 = 0.5$. En la Tabla 7.3 se comparan los valores calculados con los experimentales, y la concordancia es bastante buena. Sin embargo, debemos recordar que la aplicabilidad de este tipo de cálculos se limita a mezclas cuyas moléculas sean no sólo apolares sino que, además, deben ser casi esféricas y de tamaño similar. Como resultado, las ecuaciones que hemos descrito son útiles solamente para esta clase de mezclas poco numerosas; cuando los cálculos basados en el método de Kohler se aplican a sistemas fuera de esta clase, la concordancia es normalmente peor.

Se han hecho numerosos intentos para aplicar los cálculos de Kohler a sistemas más complejos. En general, no han tenido éxito debido a nuestro conocimiento inadecuado de las fuerzas intermoleculares. Salvo raras excepciones, no se puede predecir las fuerzas entre especies distintas, usando sólo los datos experimentales de las especies puras. Por el momento, un procedimiento razonable para comprobar una teoría es aplicar la teoría a una propiedad binaria experimental y después ver si esta teoría puede predecir otras propiedades binarias. Éste fue el procedimiento seguido por Marsh, mostrado en la Tabla 7.2.

¹¹ ζ está relacionado con el potencial de ionización (véase la Sección 4.4).

Tabla 7.3 Energías Gibbs de exceso para mezclas binarias equimolares. Los cálculos están basados en la teoría de red y en el método de Kohler para estimar la energía de intercambio.

Sistema	T (K)	$g^E (x_1 = x_2) \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$	
		Teoría de red	Experimental
Argón/metano	90,7	67,0	71,2
Nitrógeno/metano	90,7	247	134
Benceno/ciclohexano	298	176	322
Tetracloruro de carbono/ciclohexano	298	54,4	71,2

7.6 Mezclas no al azar de moléculas simples

Una de las hipótesis importantes introducidas en las secciones previas fue la de una ordenación completamente al azar de las moléculas en la mezcla; es decir, las moléculas no tienen tendencia especial a separarse de las moléculas de su misma especie, ni de las de la otra especie. En una mezcla completamente al azar, una molécula no muestra preferencia a la hora de escoger sus vecinos.

Puesto que las fuerzas intermoleculares operan entre moléculas, una mezcla completamente al azar en un sistema de dos componentes de moléculas del mismo tamaño, sólo puede tener lugar si estas fuerzas son las mismas en las tres posibles parejas moleculares, 1-1, 2-2 y 1-2¹². En ese caso, tampoco habría cambio de energía durante la mezcla. En rigor, sólo una mezcla ideal puede ser completamente al azar.

En una mezcla en la que las parejas de energía Γ_{11} , Γ_{22} y Γ_{12} no son iguales, debe haber algún orden (disposición no al azar). Por ejemplo, supongamos que la magnitud de la energía atractiva entre un par 1-2 es mucho mayor que entre los pares 1-1 y 2-2; en este caso hay una fuerte tendencia a formar todos las parejas 1-2 que sean posibles. Un ejemplo de esta situación lo proporciona el sistema cloroformo/acetona, donde se pueden formar enlaces de hidrógeno entre moléculas diferentes pero no entre moléculas iguales. O supongamos que las fuerzas atractivas entre un par 1-1 son mucho mayores que las de los pares 1-2 o 2-2; en este caso una molécula de tipo 1 prefiere rodearse de otras moléculas de su misma especie y formar más parejas 1-1 que las que puedan existir en una mezcla al azar con la misma composición. Un ejemplo de esta situación lo proporciona el sistema dietil éter/pentano: como el dietil éter tiene un momento dipolar grande mientras el pentano es apolar, las moléculas del éter interaccionan entre sí con fuerzas dipolo-dipolo, que en promedio resultan atractivas; pero entre las moléculas de éter y pentano o entre dos moléculas de pentano no hay fuerzas dipolo-dipolo.

En la teoría de red (con w independiente de T), la entropía es una medida de la aleatoriedad; la entropía de mezcla de una mezcla completamente al azar [Ecuación (7.80)] es siempre mayor que en una mezcla que no es completamente al azar, independientemente de si la no aleatoriedad es debida a la formación preferente de parejas 1-2 o 1-1 (o 2-2). La entropía de exceso debida a una cierta ordenación (no aleatoriedad) es siempre negativa.

Guggenheim (1952) formuló una teoría de red para moléculas del mismo tamaño, que forman mezclas que no son necesariamente al azar. Esta teoría no es completamente rigurosa, porque utiliza una simplificación conocida como *aproximación cuasiquímica*. Las ideas esenciales de esta teoría se resumen a continuación.

Para una mezcla completamente al azar, establecemos que $N_{12} = N_{12}^*$, expresado por la Ecuación (7.75), donde * se refiere a la situación de completo azar. Si $w < 0$, podemos esperar que $N_{12} > N_{12}^*$

¹² El modelo basado en la teoría de red no es tan restrictivo. Para moléculas del mismo tamaño, no hay energía de mezcla y no hay desviación de la aleatoriedad cuando la energía de intercambio es cero, es decir, $\Gamma_{12} = 1/2(\Gamma_{11} + \Gamma_{22})$.

(por ejemplo, cloroformo/acetona), y si $w > 0$, podemos esperar que $N_{12} < N_{12}^*$ (por ejemplo, dietil éter/pentano). Consideremos la «reacción»



Para esta «reacción», la constante de equilibrio, K , se define

$$K = \frac{(N_{12})^2}{N_{11}N_{22}} \quad (7.92)$$

Según la Ecuación (7.71), el cambio de energía de esta «reacción» es $2w/z$. Utilizando la termodinámica podemos expresar la derivada de $\ln K$ con la temperatura como

$$\left[\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} \right]_i = - \frac{\Delta_r u}{R} \quad (7.93)$$

donde $\Delta_r u$ es el cambio de energía molar de la «reacción». Suponemos que $\Delta_r u$ es independiente de la temperatura y que

$$\frac{\Delta_r u}{R} = \frac{2w}{kz} \quad (7.94)$$

e integrando se obtiene

$$K = C \exp\left(-\frac{2w}{zkT}\right) \quad (7.95)$$

donde C es una constante, independiente de w y T . Se puede encontrar C a partir del caso extremo correspondiente a $w = 0$, es decir, cuando la mezcla es completamente al azar:

$$K^* = C = \frac{(N_{12}^*)^2}{N_{11}^* N_{22}^*} \quad (7.96)$$

donde * se refiere a la mezcla aleatoria. Utilizando N_{12}^* , dada por la Ecuación (7.75) y las dos ecuaciones de conservación, Ecuaciones (7.68), a partir de la Ecuación (7.96) se obtiene $C = 4$.

Combinando las Ecuaciones (7.92) y (7.95), se obtiene una relación clave entre N_{12} , N_{11} y N_{22} :

$$\frac{(N_{12})^2}{N_{11}N_{22}} = 4 \exp\left(-\frac{2w}{zkT}\right) = \frac{4}{\eta^2} \quad (7.97)$$

donde $\eta \equiv \exp(w/zkT)$.

Ahora relacionaremos N_{12} con N_{12}^* introduciendo el parámetro β según la ecuación

$$N_{12} = N_{12}^* \left(\frac{2}{\beta + 1} \right) = \frac{zN_1N_2}{N_1 + N_2} \left(\frac{2}{\beta + 1} \right) \quad (7.98)$$

En el caso de puro azar, $\beta = 1$. Sustituyendo la Ecuación (7.97) y las ecuaciones de conservación, Ecuación (7.68), se encuentra la siguiente expresión para β :

$$\beta = [1 + 4x_1x_2(\eta^2 - 1)]^{1/2} \quad (7.99)$$

donde x es la fracción molar. Cuando $w = 0$ ($\eta^2 = 1$), $\beta = 1$, como era de esperar. Tal como se ha definido, β depende no sólo de w , sino también de la composición (x_1, x_2). Para $w > 0$, se obtiene $\eta^2 > 1$ y $\beta > 1$ y, por tanto, $N_{12} < N_{12}^*$; para $w < 0$, se obtiene $\eta^2 < 1$ y $\beta < 1$; por consiguiente, $N_{12} > N_{12}^*$. Cuando $w/kT \rightarrow \infty$, $\eta^2 \rightarrow \infty$ y $\beta \rightarrow \infty$; por tanto, $N_{12} \rightarrow 0$ (no hay mezcla). Cuando $w/kT \rightarrow -\infty$, $\eta^2 \rightarrow 0$ y $\beta \rightarrow 0$ (a $x_1 = x_2 = 0,5$) y, por tanto, $N_{12} \rightarrow 2N_{12}^*$. Este caso corresponde a la formación de un complejo estable 1-2.

A partir de las Ecuaciones (7.98) y (7.70), se obtiene la expresión de la energía de exceso de la mezcla:

$$u^E = u^{E*} \left(\frac{2}{\beta + 1} \right) \quad (7.100)$$

donde u^{E*} es la energía de exceso de una mezcla completamente al azar, dada por la Ecuación (7.81). La energía Helmholtz de exceso se obtiene integrando la ecuación termodinámica

$$\left[\frac{\partial(a^E/T)}{\partial(1/T)} \right]_{T, x} = u^E \quad (7.101)$$

La condición de contorno es $\beta \rightarrow 1$ cuando $T \rightarrow \infty$ (mezcla totalmente al azar). En la integración, se supone otra vez que w es independiente de la temperatura, pero β depende de la temperatura, como indica la Ecuación (7.99). El resultado para la energía Helmholtz de exceso es

$$\frac{a^E}{RT} = \frac{z}{2} \left[x_1 \ln \frac{\beta - 1 + 2x_1}{x_1(\beta + 1)} + x_2 \ln \frac{\beta - 1 + 2x_2}{x_2(\beta + 1)} \right] \quad (7.102)$$

Si $\beta = 1$, $a^E = 0$, como era de esperar. Sin embargo, $\beta = 1$ sólo cuando $w/kT = 0$, que corresponde a una disolución ideal. La Ecuación (7.102) muestra que a^E depende de z , mientras que en la aproximación más simple, Ecuación (7.79), a^E era independiente de z .

La Ecuación (7.102) puede simplificarse si se limita su aplicación a valores moderados de (w/zkT). En la mayor parte de los casos, w/zkT es menor que la unidad y se puede desarrollar en serie la exponencial $\exp(2w/zkT)$ que aparece en las Ecuaciones (7.99) y (7.102). Despreciando los términos superiores se obtienen las siguientes expresiones de las funciones molares de exceso:

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{w}{kT} \right)_{x_1, x_2} \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{2w}{zkT} \right)_{x_1, x_2} + \dots \right] \quad (7.103)$$

$$\frac{h^E}{RT} = \left(\frac{w}{kT} \right)_{x_1, x_2} \left[1 - \left(\frac{2w}{zkT} \right)_{x_1, x_2} + \dots \right] \quad (7.104)$$

$$\frac{s^E}{R} = - \left(\frac{w}{kT} \right)_{x_1, x_2} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{2w}{zkT} \right)_{x_1, x_2} + \dots \right] \quad (7.105)$$

Todas las funciones de exceso son simétricas respecto a x . Pero la energía Gibbs de exceso ya no es igual a la entalpía de exceso y la entropía de exceso ya no es cero. Solamente en el límite, cuando $(2w/zkT) \rightarrow 0$, se obtiene

$$g^E \rightarrow h^E \quad \text{y} \quad s^E \rightarrow 0$$

como era de esperar. En otras palabras, los resultados anteriores basados en una distribución completamente al azar, proporcionan una aproximación satisfactoria cuando la energía de intercambio por par de

moléculas es una cantidad relativamente pequeña con respecto a la energía térmica kT . Para una mezcla dada, la aleatoriedad aumenta al aumentar la temperatura, o el azar aumenta cuando disminuye la energía de intercambio, a temperatura constante.

La entropía de exceso dada por la Ecuación (7.105) nunca es positiva; para cualquier valor de w distinto de cero, positivo o negativo, s^E es siempre negativa. Por consiguiente, para este modelo en particular, la entropía de mezcla tiene un máximo cuando la mezcla es completamente al azar¹³. Sin embargo, la contribución de no aleatoriedad a la energía Gibbs de exceso y a la entalpía de exceso puede ser positiva o negativa, según sea el signo de la energía de intercambio.

La energía Gibbs de exceso, dada por la Ecuación (7.103) basada en la aproximación cuasiquímica, no es muy diferente de la dada por la Ecuación (7.81) basada en la hipótesis de mezcla al azar. La Figura 7.9 compara las energías Gibbs de exceso calculadas mediante las dos ecuaciones y es evidente que, para las mezclas totalmente miscibles, la corrección de mezcla no al azar es pequeña.

Sin embargo, las desviaciones de la mezcla al azar se hacen importantes cuando w/kT es lo suficientemente grande para producir miscibilidad parcial de los dos componentes. Los criterios para la separación incipiente (inestabilidad) son¹⁴

$$\frac{\partial^2 \Delta_{\text{mix}} g}{\partial x^2} = \frac{\partial^3 \Delta_{\text{mix}} g}{\partial x^3} = 0 \quad (7.106)$$

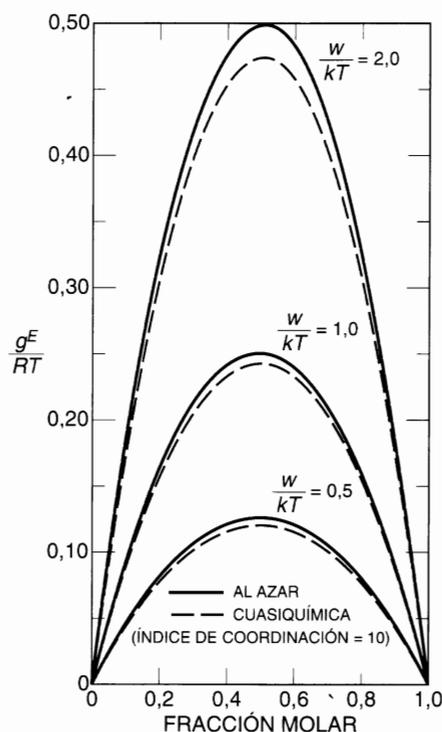


Figura 7.9 Efecto de la no aleatoriedad del proceso de mezcla sobre la energía Gibbs de exceso de las mezclas binarias.

¹³ Para muchas mezclas no polares de moléculas de tamaño parecido, se han observado experimentalmente entropías de exceso positivas. Estos valores son el resultado de otros efectos (no considerados en la teoría de red) tales como cambios de volumen y cambios en la excitación de los grados de libertad internos (rotación, vibración) que pueden acompañar al proceso de mezcla.

¹⁴ Véase la Sección 6.12.

donde $\Delta_{\text{mix}}g$ es el cambio de energía Gibbs molar total (no de exceso) durante la mezcla:

$$\Delta_{\text{mix}}g = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + g^E \quad (7.107)$$

Sustituyendo la Ecuación (7.81) en la Ecuación (7.106), se encuentra que la *temperatura consoluta superior*, T^c , viene dada por

$$T^c = \frac{w}{2k} \quad (7.108)$$

La temperatura consoluta superior es la temperatura máxima para la miscibilidad parcial: para $T > T^c$ hay sólo una fase líquida estable (miscibilidad completa), mientras que para $T < T^c$ hay dos fases líquidas estables.

Por otro lado, cuando se sustituyen en la Ecuación (7.106) los resultados basados en la aproximación cuasiquímica, se obtiene

$$T^c = \frac{w}{kz[\ln z - \ln(z - 2)]} \quad (7.109)$$

Cuando $z = 10$, encontramos

$$T^c = \frac{w}{2,23k} \quad (7.110)$$

La Ecuación (7.110) demuestra que la temperatura consoluta, según la aproximación cuasiquímica, es un 10 por ciento menor que la calculada con la hipótesis de mezcla al azar. Éste es un cambio significativo, aunque cuando se compara con los experimentos no es suficientemente grande. Sin embargo, se aprecia un gran efecto cuando calculamos la curva de coexistencia, el lugar geométrico de las solubilidades mutuas de los dos componentes, a temperaturas por debajo de la temperatura consoluta superior.

La Figura 7.10 muestra los valores calculados para el cambio de energía Gibbs debida a la mezcla para cuatro valores de w/kT ; primero se hicieron los cálculos suponiendo mezcla al azar y, después, utilizando la aproximación cuasiquímica. Cuando $w/kT = 1.8$ ambas teorías predicen miscibilidad total. Cuando $w/kT = 2.0$ la teoría de mezcla al azar predice inestabilidad incipiente, mientras que la teoría cuasiquímica predice miscibilidad completa. Cuando $w/kT = 2.23$ la teoría de mezcla al azar indica la existencia de dos fases líquidas cuyas composiciones vienen dadas por los dos mínimos de las curvas; la teoría más refinada predice apenas la separación incipiente. Cuando $w/kT = 2.5$ ambas teorías indican la existencia de dos fases líquidas, pero las composiciones calculadas para las fases son diferentes en las dos teorías. Estas composiciones vienen dadas por los mínimos en las curvas, y vemos que los valores de las solubilidades mutuas calculados con la aproximación cuasiquímica son casi el doble de los valores predichos por la teoría de mezcla completamente al azar. Estos cálculos muestran que el efecto del orden (es decir, de la no aleatoriedad) no es importante, excepto cuando los componentes están cerca o por debajo de su temperatura consoluta.

Como ejemplo adicional, las Figuras 7.11 y 7.12 muestran resultados obtenidos por Eckert (1964) para el sistema metano/tetrafluoruro de carbono. A partir de datos del segundo coeficiente del virial de mezclas de dos gases cerca de la temperatura ambiente, Eckert estimó la energía de intercambio [Ecuación (7.71)] y después calculó la energía Gibbs de exceso a 105,5 K para la mezcla líquida. Los resultados se muestran en la Figura 7.11 junto con los datos experimentales de Thorp y Scott (1956); la concordancia con los experimentos es buena y no hay mucha diferencia entre los cálculos basados en la mezcla al azar y los basados en la aproximación cuasiquímica.

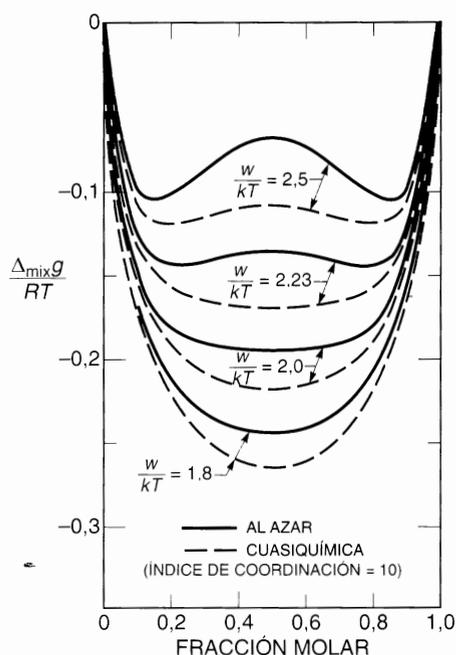


Figura 7.10 Efecto de la no aleatoriedad sobre la energía Gibbs de mezcla.

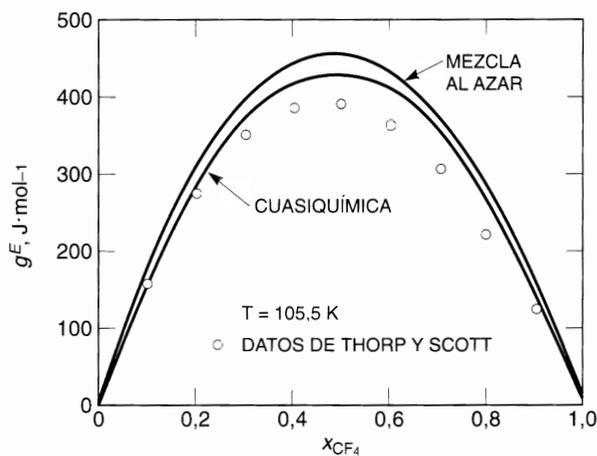


Figura 7.11 Energía Gibbs de exceso del sistema metano/tetrafluoruro de carbono.

Croll y Scott (1958) han observado que el metano y el tetracloruro de carbono no son completamente miscibles por debajo de 94 K; la curva de coexistencia calculada por Eckert se muestra en la Figura 7.12. La teoría de la mezcla al azar predice una temperatura consoluta que es más de 15 K superior; la temperatura consoluta calculada con la teoría cuasiquímica es también demasiado alta, pero no tanto. A partir de la Figura 7.12 es evidente que la teoría cuasiquímica supone una mejora significativa respecto a la teoría de mezcla al azar, para el cálculo de las solubilidades mutuas de una pareja de líquidos parcialmente miscibles. Sin embargo, incluso en la teoría mejorada hay todavía muchos detalles que se sabe son incorrectos. Aunque la teoría cuasiquímica es un paso en la dirección correcta, sólo es una aproximación que está aún lejos de ser una teoría satisfactoria de mezclas líquidas.

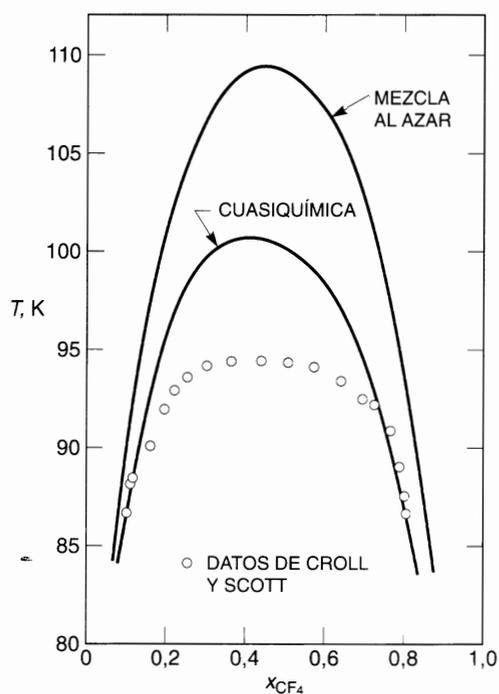


Figura 7.12 Curva de coexistencia líquido-líquido del sistema metano/tetrafluoruro de carbono.

7.7 Teoría de dos líquidos

La extensión de la teoría de los estados correspondientes a mezclas se basa en la idea fundamental de considerar la mezcla como un fluido hipotético puro cuyo tamaño molecular y energía potencial característicos son promedios ponderados con la composición, del tamaño y la energía potencial de los componentes puros (*teoría de un fluido*). En términos macroscópicos, las propiedades críticas efectivas (*pseudocríticas*) son promedios ponderados con la composición, de las propiedades críticas de los componentes. Pero esta idea fundamental no está limitada a un fluido puro hipotético; puede aplicarse a más de un fluido hipotético, dando lugar a teorías de m fluidos. Estas teorías utilizan como referencia un promedio razonable (generalmente con la fracción molar) de las propiedades de m fluidos puros hipotéticos (Hicks, 1976). Por ejemplo, las *teorías de dos fluidos*, estudiadas por Scott (1956) y Leland *et al.* (1969), utilizan dos fluidos puros de referencia. Para mezclas simples, las teorías de un fluido o de dos fluidos dan similares resultados cuando se las compara con los experimentales (Henderson y Leonard, 1971). Watson y Rowlinson (1969) han obtenido buena coincidencia entre los puntos de burbuja calculados y experimentales para el sistema ternario argón/nitrógeno/oxígeno y sus tres sistemas binarios¹⁵. La Tabla 7.4 muestra los resultados para el sistema nitrógeno/oxígeno. En todo el intervalo de presiones, las diferencias entre los modelos de un fluido y de dos fluidos son pequeñas.

Como la teoría de un fluido es más fácil de utilizar, suele ser la preferida. Sin embargo, la teoría de dos fluidos proporciona un buen punto de partida para deducir ecuaciones semiempíricas que representen las funciones termodinámicas de exceso de mezclas no ideales. Para estudiarla, haremos en primer lugar

¹⁵ Vera y Prausnitz (1971, *Chem. Eng. Sci.*, 26: 1772) han presentado cálculos similares para estos sistemas utilizando una ecuación de estado reducida.

Tabla 7.4 Cálculo de la temperatura de burbuja para el sistema nitrógeno/oxígeno.

Experimental			Modelo de un fluido		Modelo de dos fluidos	
x_{N_2}	T (K)	y_{N_2}	T (K)	y_{N_2}	T (K)	y_{N_2}
			$P = 1.013$ bar			
0,075	88,3	0,252	87,6	0,269	87,8	0,263
0,496	81,6	0,805	81,0	0,802	81,1	0,802
0,986	77,8	0,996	77,3	0,995	77,3	0,996
			$P = 6.079$ bar			
0,121	108,8	0,259	108,2	0,270	108,4	0,268
0,507	102,1	0,720	101,6	0,719	101,8	0,722
0,951	97,1	0,979	96,9	0,977	96,9	0,978
			$P = 18.238$ bar			
0,087	128,8	0,147	127,9	0,154	128,1	0,150
0,532	120,4	0,665	119,6	0,666	119,9	0,667
0,928	114,9	0,957	114,4	0,953	114,4	0,956

una breve presentación de la teoría de dos fluidos para mezcla simples, y después mostraremos la deducción de Maurer (1978) de la ecuación UNIQUAC para mezclas complejas.

Para fijar ideas, consideremos una mezcla binaria como la representada en la Figura 7.13. Cada molécula está rodeada por otras; a la región inmediata a una molécula la denominaremos celda de esa molécula. En una mezcla binaria de componentes 1 y 2, hay dos tipos de celdas: un tipo que contiene una molécula 1 en su centro y el otro que contiene una molécula 2 en su centro. La naturaleza química de las moléculas (1 o 2) que rodean a una molécula central depende de las fracciones molares x_1 y x_2 . Sea $M^{(1)}$ la propiedad extensiva configuracional M correspondiente al fluido hipotético que consta únicamente de celdas de tipo 1; y, de la misma forma, sea $M^{(2)}$ la misma propiedad configuracional correspondiente al fluido hipotético cuyas celdas son todas de tipo 2. La teoría de dos fluidos supone que la propiedad extensiva configuracional M de la mezcla viene dada por

$$M_{mez} = x_1 M^{(1)} + x_2 M^{(2)} \quad (7.111)$$

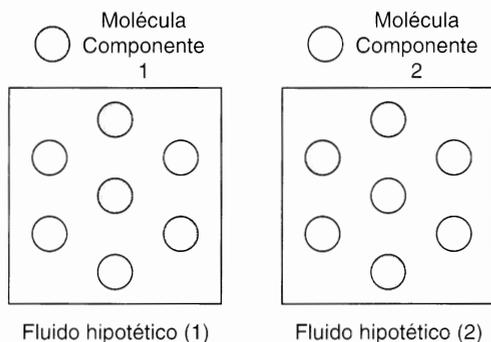


Figura 7.13 Idea esencial de la teoría de dos fluidos para mezclas binarias. El fluido hipotético (1) tiene una molécula 1 en el centro. El fluido hipotético (2) tiene una molécula 2 en el centro.

Para mezclas de componentes no polares, $M^{(1)}$ y $M^{(2)}$ pueden ser calculados, quizás, a partir de las correlaciones basadas en los estados correspondientes de fluidos puros promediando convenientemente las propiedades moleculares (o críticas) características. Por ejemplo, supongamos que M representa la entalpía molar configuracional, h^{conf} . Supongamos que

$$\frac{h^{\text{conf}}}{RT} = F\left(\frac{kT}{\varepsilon}, \frac{P\sigma^3}{\varepsilon}\right) \quad (7.112)$$

donde σ y ε son parámetros característicos de tamaño y energía, y F es una función determinada a partir de las propiedades experimentales de los componentes puros. Para encontrar $h^{\text{conf}(1)}$ suponemos que

$$\frac{h^{\text{conf}(1)}}{RT} = F\left(\frac{kT}{\varepsilon^{(1)}}, \frac{P\sigma^{(1)3}}{\varepsilon^{(1)}}\right) \quad (7.113)$$

donde F es la misma función que en la Ecuación (7.112) y $\varepsilon^{(1)}$ y $\sigma^{(1)}$ son promedios con la composición para celdas de tipo 1. Por ejemplo, podemos suponer que

$$\varepsilon^{(1)} = x_1\varepsilon_{11} + x_2\varepsilon_{12} \quad (7.114)$$

$$\sigma^{(1)} = x_1\sigma_{11} + x_2\sigma_{12} \quad (7.115)$$

donde ε_{ij} y σ_{ij} son constantes características de la interacción i - j . De la misma forma,

$$\frac{h^{\text{conf}(2)}}{RT} = F\left(\frac{kT}{\varepsilon^{(2)}}, \frac{P\sigma^{(2)3}}{\varepsilon^{(2)}}\right) \quad (7.116)$$

y utilizando la misma suposición,

$$\varepsilon^{(2)} = x_2\varepsilon_{22} + x_1\varepsilon_{12} \quad (7.117)$$

$$\sigma^{(2)} = x_2\sigma_{22} + x_1\sigma_{12} \quad (7.118)$$

La entalpía molar configuracional de la mezcla viene dada por la Ecuación (7.111), es decir,

$$h_{\text{mez}}^{\text{conf}} = x_1h^{\text{conf}(1)} + x_2h^{\text{conf}(2)} \quad (7.119)$$

La teoría de dos fluidos para una mezcla binaria se puede generalizar a mezclas de cualquier número de componentes. Si hay m componentes, habrá m tipos de celdas y la teoría binaria de dos fluidos se transforma en una teoría de m fluidos para una mezcla de m componentes.

La ecuación UNIQUAC, propuesta por Abrams (1975), fue deducida por Maurer (1978) utilizando argumentos fenomenológicos basados en la teoría de dos fluidos. Este método es similar al utilizado por Renon (1969) para deducir la ecuación de Wilson con tres parámetros. La deducción de Maurer evita las inconsistencias que surgen cuando se deduce la ecuación UNIQUAC, o una ecuación similar de composición local, utilizando una teoría de red de un fluido. El paso fundamental en la deducción de Maurer es la adopción de la hipótesis de Wilson que las composiciones locales pueden relacionarse con las composiciones totales a través de factores de Boltzmann.

Consideremos una mezcla binaria de moléculas de los componentes 1 y 2, de tamaños y formas arbitrarios. Como se estudia en la Sección 6.11, las moléculas del componente 1 están formadas por r_1 segmentos y cada molécula tiene una superficie externa proporcional a q_1 . Se definen parámetros análogos para las moléculas del componente 2. Para moléculas con un solo segmento (pequeñas, esféricas), $r = q = 1$; para moléculas en cadena, $q/r < 1$, pero cuando el número de segmentos de la cadena se hace grande, q/r tiende a un valor constante de aproximadamente $2/3$.

Para una molécula polisegmentada i , el número de segmentos vecinos (pertenecientes a otras moléculas) es zq_i , donde z es el índice de coordinación.

Para fijar ideas, consideremos primero una molécula unisegmentada ($r = q = 1$). Supongamos que una molécula de componente 1 se vaporiza isotérmicamente desde su estado de líquido puro, representado por el superíndice (0), y luego se condensa en el centro de una celda como la representada en el lado izquierdo de la Figura 7.13 [fluido hipotético (1)]. En este caso, $r = q = 1$ también para las moléculas de componente 2. Una molécula 1 en el líquido puro tiene $z^{(0)}$ vecinos próximos. Puesto que las fuerzas intermoleculares son de corto alcance, suponemos aditividad de los pares de interacciones y despreciamos todos los pares excepto los formados por los vecinos más próximos; la energía de vaporización por molécula es $(1/2)z^{(0)}U_{11}^{(0)}$, donde $U_{11}^{(0)}$ caracteriza la energía potencial de dos vecinos próximos en el líquido puro 1.

La molécula central en el fluido hipotético (1) está rodeada de $z^{(1)}\theta_{11}$ moléculas de la especie 1 y $z^{(1)}\theta_{21}$ moléculas de la especie 2, donde θ_{11} es la fracción local de superficie del componente 1, alrededor de una molécula central de tipo 1, y θ_{21} es la fracción local de superficie del componente 2, alrededor de una molécula central de tipo 1 (observemos que $\theta_{11} + \theta_{21} = 1$). Supongamos ahora que $z^{(1)}$ es igual que $z^{(0)}$. La energía liberada en el proceso de condensación es $(1/2)z(\theta_{11}U_{11}^{(1)} + \theta_{21}U_{21}^{(1)})$, donde se ha suprimido el superíndice de z . Hacemos una transferencia similar de una molécula 2 desde su estado de líquido puro, representado por el superíndice (0), hasta el fluido hipotético, representado por el superíndice (2).

Si consideramos una mezcla formada por x_1 moles de fluido hipotético (1) y x_2 moles de fluido hipotético (2), la parte configuracional de la propiedad extensiva M de esta mezcla viene dada por la Ecuación (7.111). En particular, el cambio total de energía al transferir x_1 moles de la especie 1 desde el líquido puro 1, y x_2 moles de la especie 2 desde el líquido puro 2, hasta la mezcla de «dos líquidos», es decir, la energía molar de exceso, u^E , viene dada por

$$u^E = \frac{1}{2} z x_1 N_A [q_1(\theta_{11}U_{11}^{(1)} + \theta_{21}U_{21}^{(1)} - U_{11}^{(0)})] + \frac{1}{2} z x_2 N_A [q_2(\theta_{22}U_{22}^{(2)} + \theta_{12}U_{12}^{(2)} - U_{22}^{(0)})] \quad (7.120)$$

donde N_A es la constante de Avogadro. Como las fracciones locales de superficie deben obedecer las ecuaciones de conservación de contactos

$$\begin{aligned} \theta_{21} + \theta_{11} &= 1 \\ \theta_{12} + \theta_{22} &= 1 \end{aligned} \quad (7.121)$$

y suponiendo que $U_{11}^{(1)} = U_{11}^{(0)}$ y $U_{22}^{(2)} = U_{22}^{(0)}$, la Ecuación (7.120) se simplifica a

$$u^E = \frac{1}{2} z N_A [x_1 \theta_{21} q_1 (U_{21} - U_{11}) + x_2 \theta_{12} q_2 (U_{12} - U_{22})] \quad (7.122)$$

donde se han omitido los superíndices. Siguiendo a Wilson (1964), suponemos

$$\frac{\theta_{21}}{\theta_{11}} = \frac{\theta_2}{\theta_1} \exp \left[\frac{-\frac{1}{2} z (U_{21} - U_{11})}{kT} \right] \quad (7.123)$$

y

$$\frac{\theta_{12}}{\theta_{22}} = \frac{\theta_1}{\theta_2} \exp \left[\frac{-\frac{1}{2} z (U_{12} - U_{22})}{kT} \right] \quad (7.124)$$

donde θ es la fracción de superficie:

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad \theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (7.125)$$

Cuando estas suposiciones se combinan con la Ecuación (7.121), se obtiene

$$u^E = x_1 q_1 \theta_{21} \Delta u_{21} + x_2 q_2 \theta_{12} \Delta u_{12} \quad (7.126)$$

y

$$\theta_{21} = \frac{\theta_2 \exp(-\Delta u_{21}/RT)}{\theta_1 + \theta_2 \exp(-\Delta u_{21}/RT)} \quad (7.127)$$

$$\theta_{12} = \frac{\theta_1 \exp(-\Delta u_{12}/RT)}{\theta_2 + \theta_1 \exp(-\Delta u_{12}/RT)} \quad (7.128)$$

donde

$$\Delta u_{21} = \frac{1}{2} z(U_{21} - U_{11})N_A \quad \Delta u_{12} = \frac{1}{2} z(U_{12} - U_{22})N_A \quad (7.129)$$

La Ecuación (7.126) es la relación fundamental de la teoría de dos fluidos, utilizando la notación de composición local.

Para obtener una expresión para la energía Helmholtz molar de exceso, usaremos (a volumen y composición constante)

$$\frac{d(a^E/T)}{d(1/T)} = u^E \quad (7.130)$$

donde a^E es la energía Helmholtz de exceso por mol de mezcla.

Integrando desde $1/T_0$ a $1/T$, tenemos

$$\frac{a^E}{T} = \int_{1/T_0}^{1/T} u^E d(1/T) + \text{constante de integración} \quad (7.131)$$

La constante de integración se estima haciendo $1/T_0 \rightarrow 0$. Se supone que, a muy alta temperatura, los componentes 1 y 2 forman una mezcla atérmica (compárese con la Sección 8.2). Como condición de contorno, se utiliza la ecuación de Guggenheim (1952) para mezclas atérmicas de moléculas de tamaño y forma arbitrarios,

$$\begin{aligned} \left(\frac{a^E}{RT}\right)_{\text{atérmico}} &= -\left(\frac{s^E}{R}\right)_{\text{combinatorial}} \\ &= x_1 \ln \frac{\Phi_1^*}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2^*}{x_2} + \frac{1}{2} z \left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1^*} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2^*} \right) \end{aligned} \quad (7.132)$$

donde

$$\Phi_1^* = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad \text{y} \quad \Phi_2^* = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (7.133)$$

Suponiendo que Δu_{21} y Δu_{12} son independientes de la temperatura y que, como demostraron Hildebrand y Scott (1950), a bajas presiones $(a^E)_{T,V} \approx (g^E)_{T,P}$, la Ecuación (7.131) conduce a

$$\left(\frac{a^E}{RT}\right)_{T,V} \approx \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{T,P} = \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{combinatorial}} + \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{residual}} \quad (7.134)$$

donde

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{combinatorial}} = x_1 \ln \frac{\Phi_1^*}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2^*}{x_2} + \frac{1}{2} z \left(x_1 q_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1^*} + x_2 q_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2^*} \right) \quad (7.135)$$

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{residual}} = -x_1 q_1 \ln \left[\theta_1 + \theta_2 \exp\left(\frac{-\Delta u_{21}}{RT}\right) \right] - x_2 q_2 \ln \left[\theta_2 + \theta_1 \exp\left(\frac{-\Delta u_{12}}{RT}\right) \right] \quad (7.136)$$

que es la ecuación UNIQUAC.

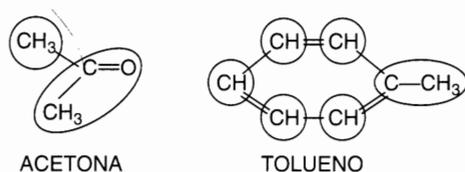
Como se discutió en la Sección 6.11, la Ecuación (7.134) proporciona una buena representación de las funciones de exceso para un gran número de mezclas líquidas. Para mezclas de más de dos componentes, la Ecuación (7.134) puede generalizarse fácilmente (Abrams y Prausnitz, 1975) sin suposiciones adicionales; el resultado contiene sólo parámetros binarios y de los componentes puros.

Aunque UNIQUAC tiene un éxito empírico considerable, los cálculos de dinámica molecular sugieren que la hipótesis de no al azar [Ecuaciones (7.123) y (7.124)] es demasiado estricta: los argumentos de los factores de Boltzmann son demasiado grandes. En otras palabras, UNIQUAC corrige excesivamente las desviaciones de la situación de mezcla al azar. Aunque las ideas básicas de UNIQUAC son útiles, es evidente que hacen falta modificaciones significativas en los detalles, para dotar a UNIQUAC con una sólida base molecular¹⁶.

7.8 Coeficientes de actividad a partir de métodos de contribución de grupos

En ingeniería, suele ser necesario hacer estimaciones de coeficientes de actividad para mezclas, para las que sólo hay algunos datos disponibles, o incluso en defecto de datos experimentales. Para el equilibrio líquido-vapor, estas estimaciones pueden hacerse usando un método de *contribución de grupos*, como se muestra en la Figura 7.14. Una molécula se divide en grupos funcionales (de forma algo arbitraria). Las interacciones molécula-molécula se consideran como sumas ponderadas adecuadamente de las interacciones grupo-grupo. Por consiguiente, para un componente multifuncional en un sistema multicomponente, los métodos de contribución de grupos suponen que cada grupo funcional se comporta independientemente de la molécula a la que pertenece. Una vez obtenida la información cuantitativa de las necesarias interacciones grupo-grupo, a partir de la correlación de datos experimentales de sistemas binarios, es posible calcular las interacciones molécula-molécula (y, por tanto, el equilibrio de fases) de otros pares moleculares aunque no haya datos experimentales disponibles. La ventaja fundamental de este procedimiento es que el número de posibles grupos funcionales distintos en las mezclas típicas de no electrolitos, es menor que el número de posibles moléculas diferentes, o más directamente, el número de las posibles interacciones distintas grupo-grupo es mucho menor que el número de posibles interacciones distintas molécula-molécula.

¹⁶ J. Fischer y F. Kohler, 1983, *Fluid Phase Equilibria*, 14: 177; Y. Hu, E. G. Azevedo y J. M. Prausnitz, 1983, *ibid.*, 13: 351; K. Nakanishi y H. Tanaka, 1983, *ibid.*, 13: 371; y D. J. Phillips y J. F. Brennecke, 1993, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32: 943.



$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

$$\ln \gamma_i^C \text{ (COMO EN UNQUAC)} = F^C(x, \Phi, \theta)$$

$$\ln \gamma_i^R = F^R(X, Q, T, a_{mn})$$

X = FRACCIÓN MOLAR DEL GRUPO, Q = ÁREA SUPERFICIAL EXTERNA DEL GRUPO

a_{mn} = ENERGÍA DE INTERACCIÓN ENTRE LOS GRUPOS m Y n

Figura 7.14 Coeficientes de actividad a partir de contribuciones de grupos, ilustrado para una mezcla de acetona y tolueno. Como se indica, la acetona tiene dos grupos y el tolueno seis. Para un componente i , el coeficiente de actividad γ_i consta de dos contribuciones, γ_i^C y γ_i^R donde el superíndice C denota la contribución configuracional y el superíndice R la residual. Aquí F^C es una función específica de la composición molecular y la estructura: fracción molar, x , fracción en volumen, Φ , y fracción de superficie, θ ; F^R es una función específica de la composición de grupos, la estructura y las energías de interacción: X , Q y a_{mn} . Ambas funciones, F^C y F^R , se obtienen a partir del modelo UNQUAC. Los parámetros clave son los parámetros de interacción grupo-grupo de todas las parejas de grupos (n, m) en la disolución. En UNIFAC, para cada pareja, se usan dos parámetros: a_{mn} y a_{nm} .

El cálculo de coeficientes de actividad a partir de contribuciones de grupo fue sugerido por primera vez en 1925 por Langmuir, pero la sugerencia no fue operativa hasta que se pudo disponer de una base de datos suficientemente grande y hasta que se tuvo fácil acceso a computadores. Un desarrollo sistemático denominado ASOG¹⁷ (analytical solution of groups), solución analítica de grupos, fue establecido por Derr y Deal (1969, 1973).

Un método similar pero más conveniente¹⁸, basado en la ecuación UNQUAC, fue desarrollado por Fredenslund, Jones y Prausnitz (1975) y discutido por Fredenslund *et al.* (1977); Fredenslund *et al.* (1977a) describen este método, denominado UNIFAC (universal functional activity coefficient; coeficiente de actividad funcional universal), en una monografía, pero desde su publicación han aparecido numerosas modificaciones y generalizaciones (Fredenslund y Rasmussen, 1985; Gmehling, 1986; Larsen *et al.*, 1987). Se dispone de un gran número de parámetros de interacción grupo-grupo (Skold-Jørgensen *et al.*, 1979; Macedo *et al.*, 1983; Hansen *et al.*, 1991; Gmehling *et al.*, 1993; Fredenslund y Sørensen, 1994); y este número va en aumento a medida que aparecen nuevos datos experimentales. UNIFAC se ha utilizado con éxito en el diseño de columnas de destilación (incluyendo azeótropos y destilación extractiva), estimándose los coeficientes de actividad multicomponentes necesarios debido a la falta de información experimental.

Se han propuesto correlaciones separadas para el equilibrio líquido-líquido (Magnussen *et al.*, 1981; Gupte y Danner, 1987; Hooper *et al.*, 1988), pero estas correlaciones tienden a ser menos precisas que la del equilibrio líquido-vapor, por lo que no se han utilizado tanto. El Apéndice F describe algunos detalles sobre los métodos de contribuciones de grupo (incluyendo correlaciones para sistemas polímero-disolvente) y sobre algunos otros métodos para estimar coeficientes de actividad.

Para diseños de ingeniería, las correlaciones (como los métodos de contribución de grupos) son atractivas porque es, casi siempre, más fácil y más rápido hacer un cálculo que llevar a cabo un experimento. Sin embargo, como UNIFAC (y los métodos similares) suele proporcionar solamente estimaciones apro-

¹⁷ Los parámetros del método ASOG se encuentran en K. Tochigi, D. Tiegs, J. Gmehling y K. Kojima, 1990, *J. Chem. Eng. Japan*, 23: 453.

¹⁸ Un estudio comparativo de las capacidades predictivas de los métodos ASOG y UNIFAC, ha sido presentado por J. Gmehling, D. Tiegs y U. Knipp, 1990, *Fluid Phase Equilibria*, 54: 147.

simadas, es necesario obtener, al menos, unos pocos datos experimentales *fiabes*, bien sea en el laboratorio o procedentes de la bibliografía. Por otra parte, muchos resultados experimentales publicados en la bibliografía son de poca calidad y, en ese caso, un coeficiente de actividad calculado *puede* ser más exacto. No hay nada que sustituya al buen criterio. Utilizar correlaciones es un privilegio que debe ejercerse con cautela.

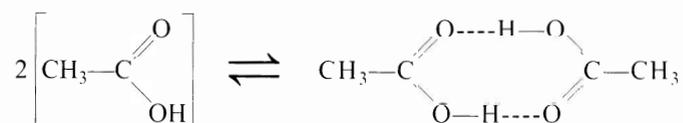
7.9 Teoría química

Los modelos descritos en las secciones previas intentan explicar la no idealidad de las disoluciones en función de las fuerzas intermoleculares físicas. Estos modelos relacionan los coeficientes de actividad con las magnitudes físicas que reflejan el tamaño de las moléculas y las fuerzas físicas que operan entre ellas (fundamentalmente, las fuerzas de dispersión de London). Hay otra alternativa para el estudio de las propiedades de las disoluciones que se basa en una premisa diferente, es decir, que las moléculas en una disolución líquida interaccionan unas con otras para formar una nueva especie química y que la no idealidad de la disolución es una consecuencia de reacciones químicas.

Se pueden distinguir dos tipos de reacciones, asociación y solvatación. La asociación se refiere a la formación de agregados químicos¹⁹ o dímeros, trímeros, etc., a partir de monómeros idénticos. Una asociación se puede representar por reacciones del tipo

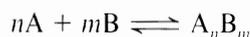


donde B es el monómero y n es el grado de asociación (o polimerización). Un caso frecuente de asociación es la dimerización ($n = 2$); un ejemplo conocido es la dimerización del ácido acético:

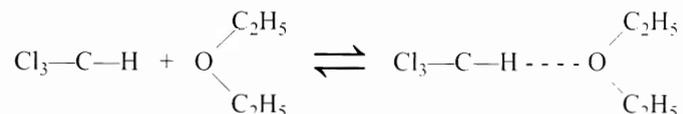


En este caso, la dimerización es debida a un enlace de hidrógeno que es el responsable de la forma más frecuente de asociación en las disoluciones líquidas.

La solvatación se refiere a la formación de agregados químicos de dos o más moléculas que no son todas idénticas, y está representada por la ecuación general



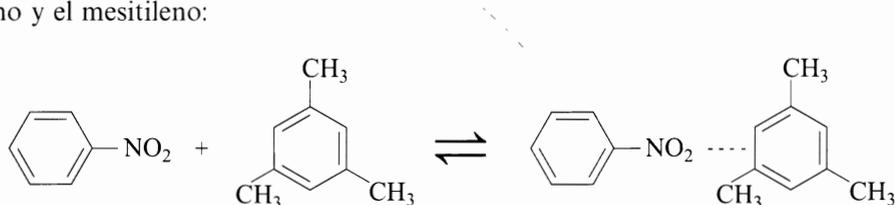
Un ejemplo conocido ($n = m = 1$) es la solvatación del cloroformo y el dietil éter:



En este caso, la formación de la nueva especie es debida, de nuevo, a los enlaces de hidrógeno.

¹⁹ Aunque los agregados son compuestos químicos con enlaces débiles esto no significa que puedan ser aislados y que existan por sí mismos. Tales separaciones son posibles sólo en los compuestos estables. Los agregados mencionados aquí no suelen ser lo suficiente estables para tener existencia propia.

Otro ejemplo de solvatación se encuentra en la formación del complejo de transferencia de carga entre el nitrobenzono y el mesitileno:



En este caso, se forma un enlace químico débil porque el mesitileno es un buen dador de electrones (base de Lewis) y el nitrobenzono es un buen aceptor de electrones (ácido de Lewis).

La teoría química de disoluciones postula la existencia de especies químicas diferenciadas en disolución que se supone están en equilibrio químico. En su forma original, la teoría supone que estas sustancias químicas distintas forman una disolución ideal. Según estas hipótesis, la no idealidad observada de una disolución es solamente aparente, porque se basa en una composición de la disolución que es aparente, más que real.

La teoría química de disoluciones fue desarrollada por Dolezalek (1908) casi al mismo tiempo que Van Laar (1910) publicaba su trabajo sobre disoluciones. Los diferentes puntos de vista sostenidos por ambos investigadores sobre la teoría de disoluciones causaron una profunda enemistad entre ellos, y algunas de sus publicaciones reflejan una amarga polémica.

La teoría de Dolezalek tiene la ventaja de poder reflejar fácilmente desviaciones tanto positivas como negativas de la idealidad para moléculas de similar tamaño; también es aplicable a mezclas formadas por líquidos polares y con enlaces de hidrógeno, al contrario que la teoría de disoluciones regulares de Van Laar-Scatchard-Hildebrand. Sus principales desventajas son su arbitrariedad a la hora de establecer qué especies químicas «verdaderas» están presentes en la disolución, y nuestra incapacidad para asignar constantes de equilibrio a los equilibrios postulados sin datos experimentales de la disolución. La teoría química de disoluciones tiene poco valor predictivo; casi nunca puede dar predicciones cuantitativas del comportamiento de la disolución partiendo solamente de datos de los componentes puros. Sin embargo, para las disoluciones donde las fuerzas químicas son dominantes, la teoría química es más cualitativa y tiene un mayor valor interpretativo; si se dispone de algún dato de la disolución, éstos pueden ser interpretados según argumentos químicos razonables y, por tanto, la teoría química puede servir como herramienta de interpolación y prudente extrapolación de los datos existentes. Frecuentemente, la visión química puede ser más útil que la visión física para correlacionar las no idealidades de la disolución en algunos tipos de mezclas de componentes químicamente similares (por ejemplo, alcoholes en disolventes parafínicos). En las dos secciones siguientes se estudian las propiedades de las disoluciones asociadas. Las disoluciones solvatadas se analizan en las Secciones 7.12 y 7.13.

7.10 Coeficientes de actividad en disoluciones asociadas

Supongamos una mezcla líquida de dos componentes, 1 y 2. El componente 1 es una sustancia no polar que designaremos A, mientras que el componente 2 es una sustancia polar que designaremos B, y suponemos que pueden dimerizarse según



La constante de equilibrio de esta dimerización viene dada por

$$K = \frac{a_{B_2}}{a_B^2} \quad (7.137)$$

donde a_B es la actividad del monómero B y a_{B_2} es la actividad del dímero B_2 .

Suponemos que las especies B y B₂ están en equilibrio entre sí y suponemos también que las especies A, B y B₂ forman una disolución líquida ideal. En una disolución ideal las actividades pueden reemplazarse por fracciones molares, y la Ecuación (7.137) se transforma en

$$K = \frac{\check{\gamma}_{B_2}}{\check{\gamma}_B^2} \quad (7.138)$$

donde $\check{\gamma}$ representa la fracción molar «verdadera».

Si hay n_1 moles de componente 1 y n_2 moles de componente 2, podemos escribir

$$n_1 = n_A \quad (7.139)$$

y

$$n_2 = n_B + 2n_{B_2} \quad (7.140)$$

donde n_B es el número de moles de monómero B y n_{B_2} es el número de moles de dímero B₂. El número de moles «verdadero» es $n_A + n_B + n_{B_2}$, igual a $n_1 + n_2 - n_{B_2}$. Las tres fracciones molares «verdaderas» son

$$\check{\gamma}_A = \frac{n_1}{n_1 + n_2 - n_{B_2}} \quad (7.141)$$

$$\check{\gamma}_B = \frac{n_B}{n_1 + n_2 - n_{B_2}} = \frac{n_2 - 2n_{B_2}}{n_1 + n_2 - n_{B_2}} \quad (7.142)$$

$$\check{\gamma}_{B_2} = \frac{n_{B_2}}{n_1 + n_2 - n_{B_2}} \quad (7.143)$$

Si combinamos la Ecuación (7.138) con las Ecuaciones (7.142) y (7.143) y eliminamos n_{B_2} utilizando la Ecuación (7.141), se obtiene una expresión que nos permite obtener $\check{\gamma}_A$ y, a partir de ella, se puede llegar a la expresión deseada para el coeficiente de actividad del componente 1. El álgebra se omite pues, aunque sencilla, es engorrosa. Recordando que $x_1 = n_1 / (n_1 + n_2)$ y que $x_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$, se obtiene

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{x_1} = \frac{2k}{(2k - 1)x_1 + kx_2 + (x_1^2 + 2kx_1x_2 + kx_2^2)^{1/2}} \quad (7.144)$$

donde $k \equiv 4K + 1$.

Por consideraciones estequiométricas similares, el coeficiente de actividad del componente dimerizado viene dado por²⁰

$$\gamma_2 = \frac{a_2}{x_2} = \left(\frac{k^{1/2} + 1}{x_2} \right) \left[\frac{-x_1 + (x_1^2 + 2kx_1x_2 + kx_2^2)^{1/2}}{(2k - 1)x_1 + kx_2 + (x_1^2 + 2kx_1x_2 + kx_2^2)^{1/2}} \right] \quad (7.145)$$

La Figura 7.15 muestra la representación de las Ecuaciones (7.144) y (7.145) para las tres constantes de equilibrio de dimerización. Las Ecuaciones (7.144) y (7.145) predicen desviaciones positivas de la ley de

²⁰ El Apéndice G presenta la relación general para mezclas solvatadas y asociadas, demostrándose que el potencial químico de un componente (estequiométrico) es igual al del componente monómero.

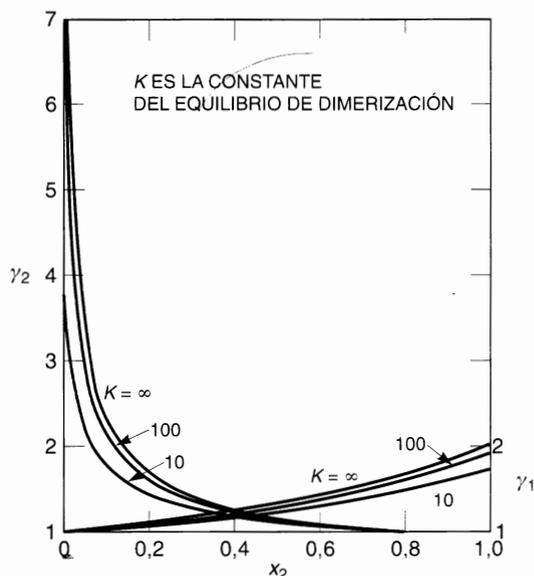


Figura 7.15 Coeficientes de actividad de un componente dimerizado (2) en un disolvente «inerte» (1).

Raoult siempre que $K > 0$; por consiguiente, $\gamma_1 \geq 1$ y $\gamma_2 \geq 1$, como se ve en la Figura 7.15. Para $K = \infty$ todas las moléculas de componente 2 se encuentran dimerizadas; en este caso límite, tenemos

$$\lim_{K \rightarrow \infty} \gamma_1 = \frac{1}{x_1 + (x_2/2)} \quad \text{y} \quad \lim_{K \rightarrow \infty} \gamma_2 = \frac{1}{(2x_1x_2 + x_2^2)^{1/2}} \quad (7.146)$$

A dilución infinita,

$$\lim_{\substack{K \rightarrow \infty \\ x_1 \rightarrow 0}} \gamma_1 = 2 \quad \text{y} \quad \lim_{\substack{K \rightarrow \infty \\ x_2 \rightarrow 0}} \gamma_2 = \infty \quad (7.147)$$

Para el componente no dimerizado, el valor más grande posible de γ_1 es 2.

Para comprobar el modelo de dimerización representado por las Ecuaciones (7.144) y (7.145), podemos comparar los coeficientes de actividad observados y calculados para una mezcla binaria de un ácido orgánico en un disolvente no polar, «inerte», porque los datos espectroscópicos, crioscópicos y de distribución indican que los ácidos orgánicos tienen una fuerte tendencia a dimerizarse. La Figura 7.16 muestra la comparación del ácido propiónico disuelto en *n*-octano. Como desafortunadamente los datos experimentales (Johnson *et al.*, 1954) fueron obtenidos a presión constante, y no a temperatura constante, la comparación no es del todo directa porque la constante del equilibrio de dimerización depende de la temperatura.

Los datos experimentales de la Figura 7.16 siguen la tendencia general predicha por la Ecuación (7.145), pero incluso con $K = \infty$, las desviaciones de la idealidad observadas son mayores que las calculadas. Como la dimerización de un ácido orgánico es exotérmica, la constante de dimerización K disminuye cuando aumenta la temperatura, pero parece que la variable temperatura de los datos experimentales no es responsable de la falta de acuerdo entre los resultados teóricos y experimentales. En este caso, la teoría química es, evidentemente, capaz de reproducir cualitativamente los coeficientes de actividad observados, pero no se alcanza una reproducción cuantitativa porque se han despreciado los efectos físicos.

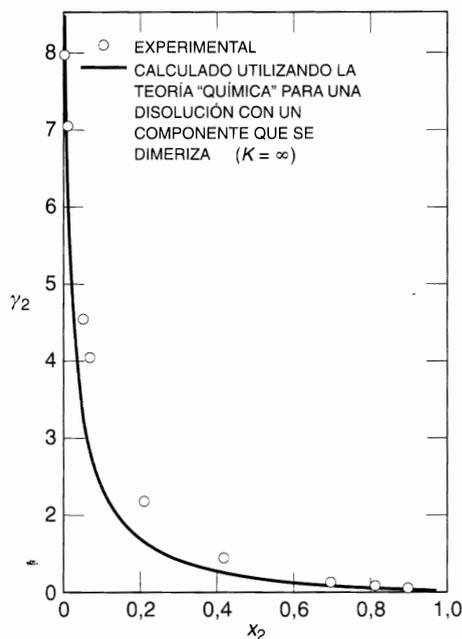


Figura 7.16 Coeficientes de actividad calculados y experimentales para el ácido propiónico (2) disuelto en *n*-octano (1), a 1,013 bar (temperatura entre 121,3 y 141,1 °C).

La Figura 7.17 muestra otra comparación entre valores experimentales y calculados de los coeficientes de actividad del ácido acético en el sistema benceno/ácido acético a 25 °C. Los datos experimentales fueron publicados por Hovorka y Dreisbach (1934) y, de nuevo, se obtiene una concordancia cualitativa entre los resultados teóricos y los experimentales²¹. Los coeficientes de actividad del ácido acético en benceno son algo menores que los del ácido propiónico en octano: debido a la alta polarizabilidad de los electrones π del benceno, es muy probable que las fuerzas de atracción entre el benceno y el ácido sean más fuertes que las existentes entre el octano y el ácido.

Los dos ejemplos mostrados en las Figuras 7.16 y 7.17 muestran sólo una concordancia discreta entre la teoría y el experimento. Pero incluso si el acuerdo fuera bueno, no podría considerarse una prueba de validez de la teoría química. Un buen acuerdo sólo demostraría que las hipótesis de la teoría química, con ayuda de un parámetro ajustable, son consistentes con los hechos experimentales, pero las hipótesis de otra teoría, también con un parámetro ajustable, pueden ser igualmente consistentes con estos hechos. En otras palabras, cuando la concordancia es buena, podemos decir que la teoría química ofrece una explicación posible, pero no necesariamente la única, de las propiedades termodinámicas observadas. Una teoría química de disoluciones debe ser siempre tomada con cautela, a no ser que haya evidencias independientes para apoyarla. En el caso del ácido propiónico (o acético), disuelto en octano o en otro disolvente relativamente «inerte», creemos que la explicación química es razonable debido a las otras evidencias

²¹ La Figura 7.17 presenta dos juegos de resultados, cada uno de ellos basado en un método de correlación distinto. Como la presión total a 25 °C es mucho menor que 1 bar, los coeficientes de actividad representados por triángulos fueron calculados a partir de los datos experimentales sin ninguna corrección de la fase de vapor: no se corrigió la no idealidad en la fugacidad del ácido en la fase de vapor de la mezcla, ni en la fugacidad del acético puro (estado estándar). Sin embargo, como se vio en la Sección 5.9, las correcciones de la fase de vapor son importantes en los ácidos carboxílicos incluso a presiones del orden de 10^{-2} bar. Cuando se incluyen estas correcciones, los resultados que se obtienen en la correlación son los representados por círculos en la figura.

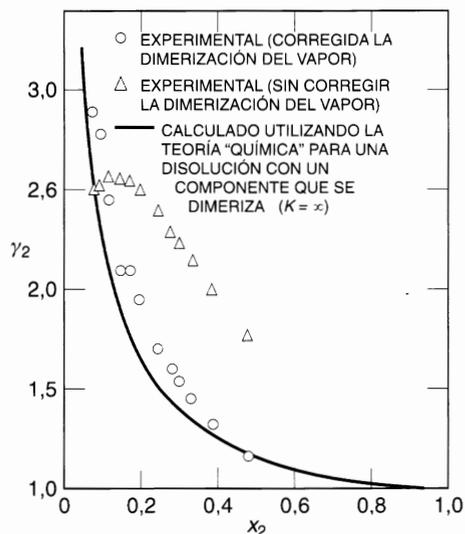
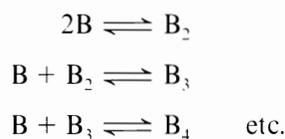


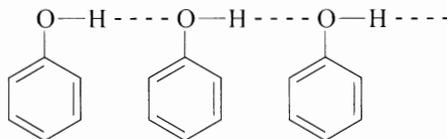
Figura 7.17 Coeficientes de actividad calculados y experimentales para el ácido acético (2) disuelto en benceno (1), a 25 °C.

independientes (por ejemplo, espectroscópicas y crioscópicas). Estas evidencias apoyan firmemente la hipótesis de la dimerización de los ácidos orgánicos en disolventes no polares.

La Ecuación (7.144), incluso para valores altos de las constantes del equilibrio de dimerización, K , no permite obtener valores altos de los coeficientes de actividad del componente «inerte». Sin embargo, sí se han observado coeficientes de actividad altos en algunas disoluciones asociadas, especialmente en el caso de disolventes no polares disueltos en un exceso de alcohol. Además, los coeficientes de actividad del componente asociado suelen ser considerablemente mayores que los calculados por la Ecuación (7.145) con $K = \infty$. Para explicar estos altos coeficientes de actividad, se ha propuesto que el componente asociado puede sufrir una asociación en cadena; es decir, que puede formar no sólo dímeros, sino también trímeros, tetrameros, etc., según



Por ejemplo, se conocen distintos tipos de datos fisicoquímicos que justifican la formación de cadenas múltiples en el fenol, según la estructura



Como la tendencia del fenol a formar cadenas depende mucho de la concentración del fenol (especialmente en la región diluida), la actividad del fenol disuelto en algunos disolventes muestra grandes desviaciones del comportamiento ideal (Tucker y Christian, 1978).

La termodinámica de disoluciones que contienen un componente capaz de asociación múltiple ha sido tratada por muchos autores; Kortüm y Buchholz-Meisenheimer (1952), Prigogine y Defay (1954), y

Tucker y Lippert (1976) han publicado muy buenos estudios sobre el tema. Examinaremos a continuación los conceptos principales y presentaremos algunos resultados.

Para reducir el número de parámetros ajustables, es frecuente suponer que la constante de equilibrio para la formación de una cadena es independiente de la longitud de la misma. Esto es, escribir el equilibrio general de asociación



Entonces la constante de equilibrio K_n es

$$K_n = \frac{a_{B_n}}{a_B a_{B_{n-1}}} \quad (7.148)$$

donde a es la actividad. La simplificación consiste en suponer que $K_2 = K_3 = \dots = K_n = K$ ²².

Si suponemos como antes que la disolución de las especies «verdaderas» es una disolución ideal, podemos sustituir la actividad a por la fracción molar «verdadera» γ . El desarrollo matemático es largo y no se reproduce en este texto, pero se puede demostrar que el coeficiente de actividad del componente 2, el componente asociado, viene dado por

$$\gamma_2 = \frac{(1 + K)(1 + KZ^2)}{(1 + KZ)^2} \quad (7.149)$$

donde

$$Z \equiv \frac{[1 + 4Kx_2(1 - x_2)]^{1/2} - 1}{2K(1 - x_2)} \quad (7.150)$$

El coeficiente de actividad de un componente 1 no asociado viene dado por

$$\gamma_1 = 1 + KZ^2 \quad (7.151)$$

La Figura 7.18 muestra los coeficientes de actividad del componente multiasociado para distintos valores de la constante de equilibrio, K . Para fracciones molares pequeñas, los coeficientes de actividad son mucho mayores que los mostrados en la Figura 7.15 que considera únicamente la dimerización. Los coeficientes de actividad de los componentes asociados son grandes a altas diluciones, pero descienden rápidamente cuando aumenta la concentración; esta variación está completamente de acuerdo con los datos experimentales para disoluciones de alcoholes en disolventes no polares. Por ejemplo, Prigogine *et al.* (1949, 1951) han demostrado que las energías Gibbs de exceso de disoluciones de alcoholes en tetracloruro de carbono pueden describirse bien atribuyendo la no idealidad de la disolución a una asociación múltiple. La pequeña diferencia entre energías Gibbs de exceso calculadas y observadas es, probablemente, debida a fuerzas físicas que por hipótesis han sido despreciadas en este tratamiento puramente químico. Volveremos a este punto en la sección siguiente, pero antes vamos a considerar algunas implicaciones de la teoría química de disoluciones asociadas.

²² Se han hecho estudios prescindiendo de esta hipótesis (Tucker y Lippert, 1976). Pero tanto la complejidad algebraica como la cantidad de datos necesarios para conseguir una correlación significativa son mucho mayores cuando se permite a la constante de equilibrio depender del grado de asociación, y este trabajo extra no suele merecer la pena. Un buen ejemplo de estudio detallado es el realizado por H. Wolff y A. Höpfner (1962, *Z. Elektrochem.*, 66: 149) para disoluciones de metilamina y hexano. Estos autores aportaron constantes de equilibrio y entalpías de formación de dímeros, trímeros y tetrámeros de metilamina, utilizando gran cantidad de datos entre -55 y 20°C . A una temperatura dada, los autores encontraron que las tres constantes de equilibrio son próximas pero no idénticas.

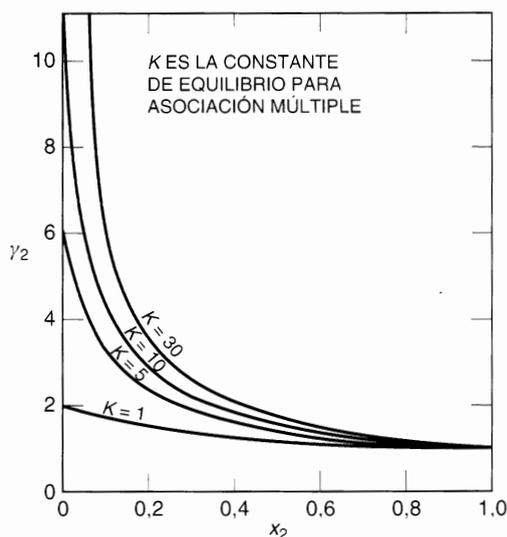


Figura 7.18 Coeficientes de actividad del componente multisociado en un disolvente «inerte».

Cuando se estudia la validez de una teoría de disoluciones, es importante preguntar si es compatible con las evidencias basadas en otras propiedades fisicoquímicas. La validez de una teoría de disoluciones se reafirma si se puede demostrar que es compatible con otras propiedades físicas observadas distintas de las que se usaron para obtener los coeficientes de actividad. Para la teoría de disoluciones asociadas, cuando las asociaciones son debidas a enlaces de hidrógeno, este apoyo procede de la espectroscopía infrarroja, como han puesto de manifiesto muchos investigadores, fundamentalmente Hoffmann, Errera, Sack y otros (véanse Tucker y Lippert, 1976; Pimentel y McClellan, 1960). Por ejemplo, consideremos una disolución de metanol en un disolvente no polar, como el tetracloruro de carbono. La frecuencia de vibración del grupo OH se encuentra en el espectro infrarrojo, y esta frecuencia depende mucho de si el grupo es «libre» (es decir, unido sólo a un átomo de carbono por un enlace covalente normal) o de si está unido a otro grupo OH por un enlace de hidrógeno. Por tanto, midiendo la intensidad de absorción a la frecuencia correspondiente a esta vibración «libre», es posible determinar la concentración de alcohol que está en la forma monomérica, no asociada. De este modo, las medidas espectroscópicas proporcionan una comprobación independiente de la teoría de disoluciones asociadas.

Sea x_{B_1} la fracción de moléculas de alcohol en la forma monomérica: Prigogine demostró que x_{B_1} se puede relacionar con los coeficientes de actividad (criterio asimétrico) del alcohol (2) y del tetracloruro de carbono (1) por una ecuación de forma simple

$$x_{B_1} = \frac{\gamma_2^*}{\gamma_1} \quad (7.152)$$

donde γ_2^* y γ_1 son los coeficientes de actividad según el criterio asimétrico (véase la Sección 6.4):

$$\begin{aligned} \gamma_2^* &\rightarrow 1 && \text{cuando } x_2 \rightarrow 0 \\ \gamma_1 &\rightarrow 1 && \text{cuando } x_1 \rightarrow 1 \end{aligned}$$

La Figura 7.19 compara los valores de x_{B_1} determinados espectroscópicamente, con los determinados por medidas termodinámicas estándar para el sistema metanol tetracloruro de carbono. La buena concordancia ratifica las ideas esenciales de la teoría de asociaciones múltiples para mezclas de alcoholes y disolventes no polares; sin embargo, los trabajos de Van Ness *et al.* (1967) y Nagata (1977, 1978) indican

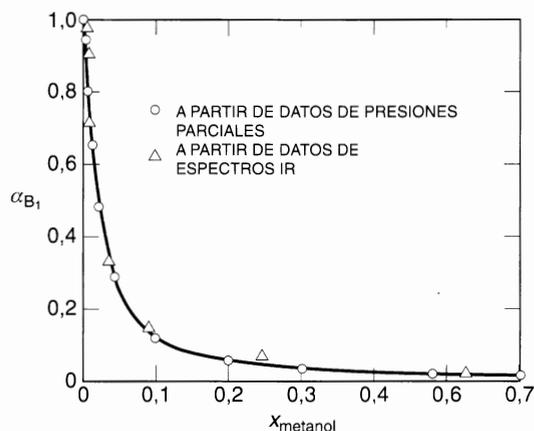


Figura 7.19 Fracción de moléculas de metanol monomérico disuelto en tetracloruro de carbono a 20 °C.

que la estructura de las disoluciones de alcoholes es probablemente bastante más compleja que la supuesta por Prigogine.

La teoría simple de disoluciones con asociaciones múltiples (Kortüm y Buchholz-Meisenheimer, 1952), también establece una relación entre el coeficiente de actividad del disolvente no asociado y \bar{n} , la longitud de cadena media del componente asociado:

$$\bar{n} = \frac{\gamma_1 x_2}{1 - \gamma_1 x_1} \quad (7.153)$$

Se puede hacer una comparación entre las longitudes de cadenas medias calculadas a partir de los coeficientes de actividad y las obtenidas a partir de otras técnicas fisicoquímicas como la espectroscopía y crioscopía. De nuevo se obtienen buenas concordancias entre los valores obtenidos a partir de los diferentes métodos de medida.

La Figura 7.20 muestra las longitudes de cadena medias en función de la concentración de alcohol para varios sistemas (Mecke, 1948). El grado de asociación aumenta rápidamente en la región diluida: lo que es consistente con la observación experimental del alto valor de los coeficientes de actividad de un alcohol disuelto en un disolvente no polar a altas diluciones, y su rápida caída al aumentar la fracción molar de alcohol.

La Figura 7.20 muestra que para el fenol en tetracloruro de carbono, el grado de asociación disminuye cuando aumenta la temperatura, como podía esperarse, porque la reacción de asociación (enlace de hidrógeno) es exotérmica. Sin embargo, la citada figura muestra también que para el fenol a la temperatura constante de 20 °C, la longitud de cadena media depende no sólo de la concentración de alcohol sino también de la naturaleza del disolvente²³. Esta observación no es consistente con la hipótesis de la teoría química que postula para el disolvente un papel de mero agente inerte, dispersante del componente asociado; en otras palabras, la teoría química supone que las interacciones soluto-disolvente no contribuyen a la no idealidad de la disolución. Según la teoría de las asociaciones múltiples, a una temperatura dada el coeficiente de actividad del componente asociado debería ser sólo función de su fracción molar, independiente de la naturaleza del disolvente «inerte». Pero los datos experimentales de muchas disoluciones de alcoholes en disolventes no polares muestran que no es así, indicando que el concepto de un disolvente inerte es una simplificación conveniente, pero poco realista.

²³ Obsérvese que \bar{n} para el fenol es significativamente menor en clorobenceno y benceno que en tetracloruro de carbono. Este resultado se debe probablemente a la solvatación entre el alcohol y los electrones π de los disolventes aromáticos.

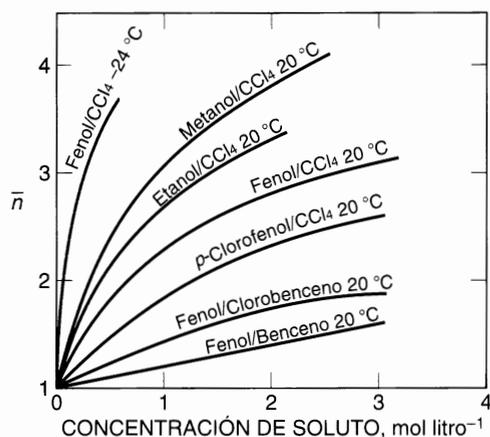


Figura 7.20 Longitudes de cadena media de solutos multiasociados en distintos disolventes, determinadas por espectroscopía infrarroja (Mecke, 1948).

7.11 Disoluciones asociadas con interacciones físicas

La teoría de las disoluciones químicas de Dolezalek supone que todas las desviaciones de la idealidad se deben a la formación y descomposición de especies químicas y que una vez conocidas las fracciones molares de las especies verdaderas, se pueden calcular las propiedades de la disolución sin considerar las interacciones entre las especies verdaderas. Por el contrario, la teoría física establece que las especies verdaderas y las especies aparentes son las mismas y que aunque haya fuerzas intermoleculares físicas (Van der Waals), no hay reacciones químicas en la disolución.

Las dos teorías de disoluciones, la física y la química, son situaciones extremas de lo que ahora creemos ser la solución correcta. En algunos casos límite, una de las dos teorías puede dar resultados satisfactorios: cuando las fuerzas entre moléculas son débiles, no se forman especies químicas estables y se puede aplicar la teoría física. Por otra parte, cuando las fuerzas entre moléculas son fuertes, pueden formarse enlaces químicos, porque las energías de formación de un enlace químico son considerablemente mayores que las correspondientes a fuerzas de Van der Waals²⁴, y en estos casos, la teoría química proporciona una descripción razonable del sistema. En general, deben tenerse en cuenta tanto las fuerzas físicas como las químicas. Una teoría de disoluciones debe permitir pasar de forma continua del límite de disolución «física» al límite de disolución «química».

Es difícil formular una teoría que tenga en cuenta tanto los efectos físicos como químicos sin introducir un álgebra complicada y, lo que es peor, sin introducir un gran número de parámetros ajustables. No obstante, se han hecho varios intentos y uno de los más exitosos se basa en la teoría de Flory (1944) para mezclas de polímeros. Esta teoría se ha aplicado a mezclas de alcoholes alifáticos con hidrocarburos parafínicos (Scatchard, 1949; Kretschmer y Wiebe, 1954; Smith y Brown, 1973); en estas mezclas, el alcohol se polimeriza formando cadenas, pero las cadenas interaccionan con la parafina mediante fuerzas de Van der Waals solamente. A continuación enunciaremos las principales ideas de la teoría de disoluciones asociadas, siguiendo la formulación de Renon (1967).

Asignemos el subíndice A al hidrocarburo y B al alcohol. Supongamos que:

²⁴ En otras palabras, las fuerzas débiles entre moléculas son las que tienen energías menores que RT , mientras que las fuertes son aquellas con energías considerablemente mayores que RT . A la temperatura ambiente, RT es alrededor de 2500 J mol^{-1} .

1. El alcohol existe en la disolución, en forma de polímeros lineales $B_1, B_2, \dots, B_n, \dots$, unidos por enlaces de hidrógeno, y formados mediante reacciones sucesivas del tipo



2. La constante de asociación para la reacción anterior es independiente de n .
3. El volumen molar de un n -mero es el volumen molar del monómero multiplicado por n .
4. Existen interacciones físicas entre todas las moléculas. Esto conduce a contribuciones a la no idealidad de la mezcla líquida que pueden ser descritas por expresiones del tipo de Van Laar.
5. La dependencia con la temperatura de la constante de asociación K es tal que la entalpía de formación de un enlace de hidrógeno es independiente de la temperatura y del grado de asociación.

Sobre las bases de esta teoría de red, Flory (1944) dedujo las expresiones para las propiedades termodinámicas de disoluciones de polímeros que difieren sólo en el peso molecular; estas expresiones son especialmente indicadas para equilibrios químicos entre especies poliméricas lineales. Podemos usar los resultados de Flory para la entropía de mezcla, para obtener la expresión adecuada de la constante de equilibrio, es decir,

$$K(T) = \frac{\Phi_{B_{n-1}}}{\Phi_{B_n} \Phi_{B_1}} \frac{n}{n+1} \quad (7.154)$$

donde, Φ_{B_n} , es la fracción en volumen de la especie B_n .

La deducción de la Ecuación (7.154) puede verse en otras fuentes (Flory, 1944). El resultado de Flory muestra claramente que la constante de equilibrio no debe ser expresada en función de la fracción molar, como se hizo en la Sección 7.10.

Varios autores (Scatchard, 1949; Kretschmer y Wiebe, 1954; Smith y Brown, 1973; Renon y Prausnitz, 1967; Redlich y Kister, 1947) han demostrado que las energías Gibbs de exceso, tomadas con relación a una disolución ideal de alcohol e hidrocarburo, se pueden separar en dos contribuciones, una química y otra física:

$$g^E = g_c^E + g_p^E \quad (7.155)$$

La contribución química g_c^E procede de la dependencia entre las composiciones «verdaderas» de la disolución, y los equilibrios químicos enunciados en la hipótesis 1. La entropía de exceso introducida al mezclar especies poliméricas se tiene en cuenta en la contribución química. A partir de la teoría de Flory se tiene

$$\frac{g_c^E}{RT} = x_A \ln \frac{\Phi_A}{x_A} + x_B \ln \frac{\Phi_{B_1}}{\Phi_{B_1}^* x_B} + K x_B (\Phi_{B_1} - \Phi_{B_1}^*) \quad (7.156)$$

donde x_A y x_B son las fracciones molares globales (estequiométricas), Φ_{B_1} es la fracción en volumen (verdadera) de la especie molecular B_1 , el monómero del alcohol, y

$$\Phi_{B_1}^* = \lim_{x_A \rightarrow 0} \Phi_{B_1}$$

Podemos obtener Φ_{B_1} a partir de la constante de equilibrio:

$$\Phi_{B_1} = \frac{1 + 2K\Phi_B - \sqrt{1 + 4K\Phi_B}}{2K^2\Phi_B} \quad (7.157)$$

donde Φ_B es la fracción en volumen global de alcohol. Por tanto, la fracción en volumen de monómeros de alcohol en el alcohol puro es

$$\Phi_{B_1}^* = \frac{1 + 2K - \sqrt{1 + 4K}}{2K^2} \quad (7.158)$$

La contribución física g_p^E viene dada por una ecuación de un parámetro sugerida por Scatchard (1949):

$$g_p^E = \beta \Phi_A \Phi_B (x_A v_A + x_B v_B) \quad (7.159)$$

donde β es el parámetro de interacción física relacionado con la interacción del monómero de alcohol con el hidrocarburo, y v_A y v_B son los volúmenes molares.

Los coeficientes de actividad y la entalpía se obtienen por diferenciación. Los resultados son:

$$\ln \gamma_A = \ln \frac{\Phi_A}{x_A} + \Phi_B \left(1 - \frac{v_A}{v_B} \right) + K \frac{v_A}{v_B} \Phi_B \Phi_{B_1} + \frac{\beta}{RT} v_A \Phi_B^2 \quad (7.160)$$

$$\ln \gamma_B = \ln \frac{\Phi_{B_1}}{\Phi_{B_1}^* x_B} + \Phi_A \left(1 - \frac{v_B}{v_A} \right) + K (\Phi_B \Phi_{B_1} - \Phi_{B_1}^*) + \frac{\beta}{RT} v_B \Phi_A^2 \quad (7.161)$$

$$h^E = h_c^E + h_p^E \quad (7.162)$$

$$h_c^E = -K \Delta h^0 \left[x_B \frac{\partial \ln (\Phi_{B_1} / \Phi_{B_1}^*)}{\partial K} + x_B (\Phi_{B_1} + \Phi_{B_1}^*) + K x_B \left(\frac{\partial \Phi_{B_1}}{\partial K} - \frac{\partial \Phi_{B_1}^*}{\partial K} \right) \right] \quad (7.163)$$

$$h_p^E = \beta' \Phi_A \Phi_B (x_A v_A + x_B v_B) \quad (7.164)$$

donde

$$\beta' = \beta - T \frac{d\beta}{dT} \quad (7.165)$$

y Δh^0 es la entalpía molar de formación de un enlace de hidrógeno.

Para la energía Gibbs de cualquier sistema alcohol/hidrocarburo a una determinada temperatura, la teoría requiere sólo un parámetro de interacción física, β , y una constante de equilibrio, K . La constante de equilibrio depende sólo del alcohol y es independiente del disolvente, hidrocarburo.

Las Figuras 7.21 y 7.22 presentan la correlación de 11 sistemas binarios alcohol/hidrocarburo llevada a cabo por Renon. Considerando la totalidad de los datos, Renon escogió un único valor para Δh^0 , $-25,1$ kJ mol⁻¹. Este valor determina la dependencia de K con la temperatura para todos los alcoholes, según

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = - \frac{\Delta h^0}{R} \quad (7.166)$$

Cada alcohol está caracterizado por un valor de K a una temperatura. A 50°C, el valor de K para el metanol es 450, para el etanol, 190, para el isopropanol, 60, y para el *n*-propanol, 90²⁵. Estas constantes se obtuvieron considerando la totalidad de los datos para cada alcohol, pero dando más peso a los datos más sensibles (entalpías) en la región donde el modelo es físicamente más razonable, es decir, a bajas temperaturas y a altas concentraciones de alcohol.

²⁵ Se han sugerido otros valores de K : véase, por ejemplo, A. Nath y E. Bender, 1981, *Fluid Phase Equilibria*, 7: 275, 289.

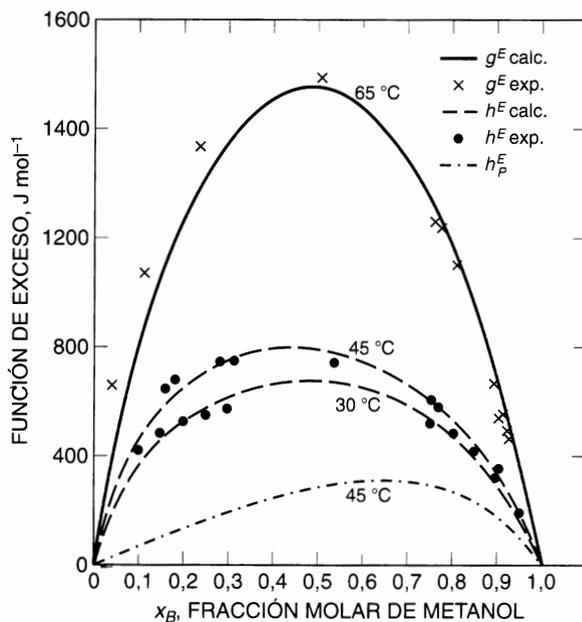


Figura 7.21 Funciones de exceso para mezclas de metanol/*n*-hexano; h_p^E representa la contribución física (no la química) a la entalpía de exceso.

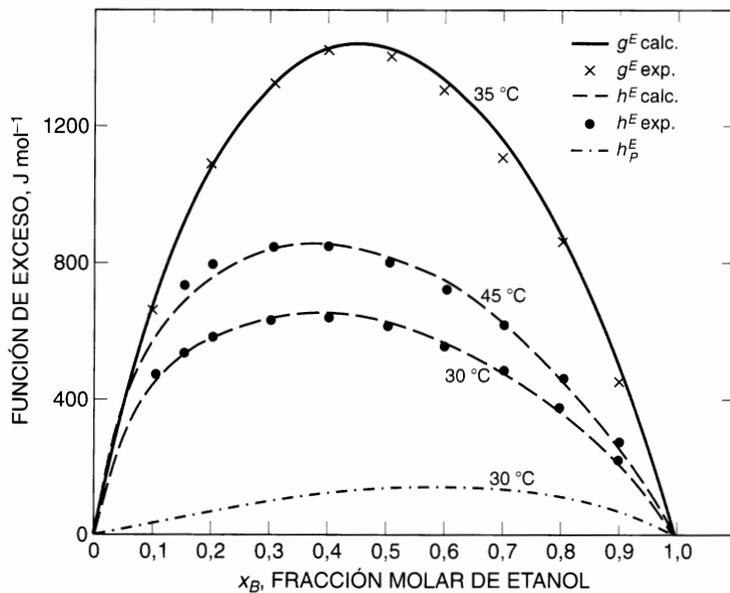


Figura 7.22 Funciones de exceso para mezclas de etanol/*n*-hexano; h_p^E representa la contribución física (no la química) a la entalpía de exceso.

La correlación de datos realizada por Renon indica que la teoría descrita da una buena representación de los datos experimentales de acuerdo con el significado físico del modelo. Las discrepancias son importantes sólo cuando el grado de polimerización del alcohol es pequeño, es decir, a bajas concentraciones

de alcohol y a temperaturas altas. Un método muy sensible para comprobar la teoría consiste en comparar las entalpías de exceso calculadas con las experimentales a varias temperaturas.

A pesar de sus simplificaciones, el modelo de Flory-Scatchard de disoluciones asociadas proporciona una buena representación de las propiedades de disoluciones concentradas de alcoholes en hidrocarburos saturados. Probablemente, se tienen en cuenta los efectos más importantes, y quizá se desprecian otros, como la formación de polímeros cíclicos.

La teoría anteriormente descrita se puede generalizar para incluir otros efectos químicos, como, por ejemplo, la solvatación entre soluto y disolvente, o incluso la asociación de ambos componentes, entre sí y uno con el otro. Por cada equilibrio químico nuevo, hay que introducir una nueva constante de equilibrio y, por ello, un tratamiento más general, que incluya todos los tipos de equilibrios químicos, complica el álgebra y, lo que es peor, aumenta el número de parámetros empíricos.

Se han desarrollado numerosos modelos de disoluciones que contienen moléculas asociadas, haciendo uso de la idea de separar las propiedades termodinámicas de exceso en una contribución química y otra física. Estos modelos se diferencian entre sí por las expresiones usadas para esas dos contribuciones. Los modelos que utilizan las mismas ideas básicas anteriores para la contribución química son: el modelo DISQUAC (*dispersive-quasi-chemical*, o dispersivo cuasiquímico) propuesto por Kehiaian (1983, 1985), el modelo ERAS (*extended-real-associated-solutions*, o de disoluciones asociadas reales generalizado) desarrollado por Heintz (1985), el modelo LFAS (*lattice-fluid-association*, o de asociación de fluidos reticulares) de Panayiotou (1988, 1991) y el modelo propuesto por Nagata *et al.* (1997). Todos ellos han sido utilizados para describir el equilibrio de fases y las propiedades termodinámicas de exceso. Por ejemplo, entre las versiones recientes mencionaremos las del modelo DISQUAC realizadas por González (1997, 1997a), del LFAS por Ormanoudis y Panayiotou (1993), y del ERAS por Heintz y Papaioannou (1998) y Kammerer *et al.* (1998). Sin embargo, con todos estos modelos, por lo general, no se puede describir el equilibrio de fases y las propiedades de exceso con los mismos valores de los parámetros.

Un método más fundamental para tener en cuenta la asociación y/o solvatación es el modelo SAFT (*statistical associated-fluid theory*, o teoría estadística de fluidos asociados) desarrollado por Chapman *et al.* (1989, 1990). La ecuación de estado SAFT se ha usado con éxito para describir el comportamiento de las fases y las propiedades termodinámicas de una gran variedad de fluidos simples y complejos, así como mezclas de fluidos. El modelo SAFT se estudia en la Sección 7.17.

Debemos reconocer que la distinción entre contribuciones físicas y químicas a la energía Gibbs de exceso conduce a un modelo arbitrario y, quizá, artificial, basado en una imagen muy simplificada de las propiedades de la disolución. La designación de las interacciones moleculares como físicas o químicas es solamente una clasificación conveniente, que probablemente no se puede justificar en una teoría moderna de fuerzas intermoleculares. Sin embargo, una descripción física y química, conjunta, de las propiedades de equilibrio de las mezclas, como la expresada por las Ecuaciones (7.160) y (7.161), proporciona una descripción razonable y útil para las disoluciones que se desvían mucho de la idealidad y representa una mejora considerable sobre la teoría química ideal de Dolezalek, por un lado, y sobre la teoría física pura de Van Laar, por el otro²⁶.

7.12 Coeficientes de actividad en disoluciones solvatadas

La teoría química de disoluciones se ha utilizado frecuentemente para describir las propiedades termodinámicas de disoluciones binarias en las que los dos componentes forman complejos. Hay muchos estudios experimentales de estas disoluciones, en los que, si los complejos son suficientemente estables, se presentan

²⁶ Un buen trabajo que incorpora los efectos físicos y químicos ha sido presentado por Calado y Staveley, 1979. *Fluid Phase Equilibria*, 3: 153. Estos autores correlacionaron datos del equilibrio líquido-vapor para el sistema NO Kr a 115.76 K. En este sistema hay una apreciable dimerización del NO en (NO)₂.

desviaciones negativas de la ley de Raoult. Para ilustrarlo, consideremos primero un caso simple, una disolución binaria donde se forman complejos según



La constante de equilibrio, K , se relaciona con las actividades de las tres especies, por

$$K = \frac{a_{AB}}{a_A a_B} \quad (7.168)$$

Si la disolución está formada por n_1 moles de A y n_2 moles de B, y si en el equilibrio se forman n_{AB} moles de complejo, las fracciones molares verdaderas \check{x} de A, B y AB pueden expresarse como

$$\check{x}_A = \frac{n_1 - n_{AB}}{n_1 + n_2 - n_{AB}} \quad (7.169)$$

$$\check{x}_B = \frac{n_2 - n_{AB}}{n_1 + n_2 - n_{AB}} \quad (7.170)$$

$$\check{x}_{AB} = \frac{n_{AB}}{n_1 + n_2 - n_{AB}} \quad (7.171)$$

Siguiendo la teoría de Dolezalek, suponemos que las especies verdaderas forman una disolución ideal, y las actividades de estas especies son iguales a su fracción molar verdadera. Las Ecuaciones (7.168) y (7.171) se pueden utilizar para eliminar n_{AB} . Las fracciones molares aparentes de los dos componentes son x_1 (para A) y x_2 (para B), y vienen dadas por

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{y} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Reordenando algebraicamente, se pueden obtener las expresiones de los coeficientes de actividad:

$$\gamma_1 = \frac{a_A}{x_1} = \frac{kx_1 - 2 + 2(1 - kx_1x_2)^{1/2}}{kx_1^2} \quad (7.172)$$

$$\gamma_2 = \frac{a_B}{x_2} = \frac{kx_2 - 2 + 2(1 - kx_1x_2)^{1/2}}{kx_2^2} \quad (7.173)$$

donde $k \equiv 4K/(K + 1)$. Por simetría, γ_1 en la Ecuación (7.172) depende de x_1 , de la misma manera, exactamente, que γ_2 depende de x_2 .

La Figura 7.23 muestra γ_1 en función de x_1 para distintos valores de la constante de equilibrio K . Cuando $K = 0$, $\gamma_1 = 1$ para todos los valores de x_1 , como podía esperarse, porque en este caso no se forma complejo y, por tanto, no hay desviación del comportamiento ideal. En el otro extremo, cuando $K = \infty$, los coeficientes de actividad de ambos componentes se hacen cero para mezclas equimolares ($x_1 = x_2 = 1/2$) porque para esta composición todas las moléculas están acomplejadas y no existen moléculas de A o B sin acomplejar.

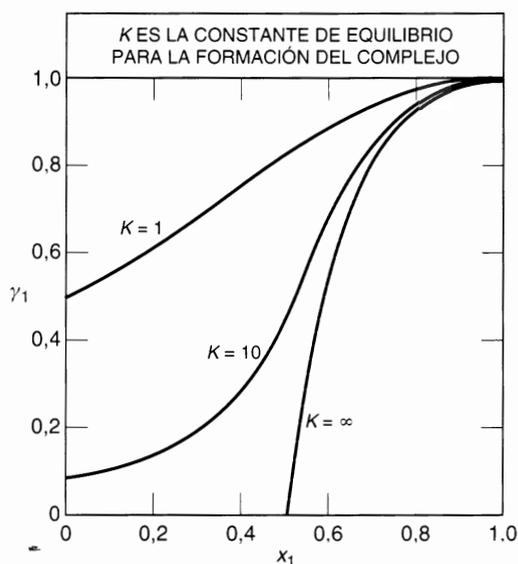


Figura 7.23 Coeficientes de actividad de un componente solvatado que forma un complejo bimolecular.

Las Ecuaciones (7.172) y (7.173) predicen desviaciones negativas de la ley de Raoult para $K > 0$ y, como resultado, se ha hecho desafortunadamente muy frecuente asignar efectos de solvatación a todas las disoluciones que presentan desviaciones negativas de la ley de Raoult. Es cierto que suelen resultar desviaciones muy negativas cuando se forman complejos y, a su vez, cuando se sabe que hay un grado elevado de formación de complejos, suelen resultar desviaciones muy negativas. Pero estas conclusiones no son siempre válidas porque se basan en una teoría estrictamente química sin tener en cuenta los efectos físicos. En sistemas donde la formación de complejos es escasa, los efectos físicos no son de ningún modo despreciables, y, como resultado, las disoluciones débilmente solvatadas presentan, a veces, desviaciones positivas de la ley de Raoult. También pueden presentarse pequeñas desviaciones negativas de la ley de Raoult en ausencia de complejos, como se ha observado en mezclas de parafinas normales, de cadena lineal, cuando las diferencias de tamaño molecular originan una entropía de exceso positiva.

Las Ecuaciones (7.172) y (7.173) se han aplicado a un gran número de disoluciones; una de éstas es el sistema dietil éter/cloroformo. Se pueden correlacionar los datos de equilibrio líquido-vapor de este sistema a varias temperaturas, utilizando las Ecuaciones (7.172) y (7.173), obteniéndose las siguientes constantes de equilibrio:

Temperatura (°C)	20	60	80	100
Constante de equilibrio, K	2.96	1.00	0.80	0.70

Como la formación de un enlace de hidrógeno entre el éter y el cloroformo es una reacción exotérmica, es de esperar que la constante de equilibrio disminuya al aumentar la temperatura, como realmente sucede. A partir de las constantes de equilibrio, podemos calcular la entalpía de formación del enlace de hidrógeno, Δh^0 , encontrándose que para el éter/cloroformo, Δh^0 es aproximadamente $-12,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, que es un valor razonable, bastante aproximado a los valores obtenidos por otros métodos experimentales.

Las Ecuaciones (7.172) y (7.173) han sido deducidas para el caso en que los dos componentes forman un complejo 1:1. Se pueden obtener ecuaciones similares para estequiometrías del complejo 2:1, o 3:1, o 3:2, etc. Esta flexibilidad es, a la vez, una ventaja y un inconveniente de la teoría química de disoluciones. Es una ventaja porque puede «explicar» el comportamiento de la disolución para cualquier tipo de interacción química y por tanto, en potencia, tiene un amplio rango de aplicabilidad. Es una desventaja porque,

no ser que haya otro tipo de información, la estequiometría del complejo es otro parámetro ajustable, además de la constante de equilibrio. Entonces, si una determinada estequiometría no ajusta los datos experimentales, se puede probar otra, y así sucesivamente, y finalmente se obtiene un ajuste. Pero este ajuste no tiene significado físico a no ser que haya una evidencia independiente a partir de la estructura molecular de los componentes, para verificar la estequiometría supuesta. Para las mezclas de éter/clorofórmico sería difícil justificar cualquier complejo que no sea de estequiometría 1:1.

Harris (1969) demostró que se puede flexibilizar la simplificación de Dolezalek consistente en suponer que las especies químicas «verdaderas» forman una disolución ideal. Harris supuso que la mezcla de especies «verdaderas» está descrita por una ecuación del tipo de Van Laar. Por ejemplo, consideremos la mezcla de moléculas A y B, que interaccionan fuertemente para formar un complejo AB:



Sea K la constante de equilibrio de este equilibrio químico, y \tilde{x}_A , \tilde{x}_B y \tilde{x}_{AB} las fracciones molares verdaderas. Entonces

$$K = \frac{\tilde{x}_{AB} \gamma'_{AB}}{\tilde{x}_A \tilde{x}_B \gamma'_A \gamma'_B} \quad (7.175)$$

donde los γ'_k representan a los coeficientes de actividad verdaderos. Dolezalek supuso que todos los γ'_k eran iguales a la unidad. Harris hace otra suposición más razonable: que para cualquier componente verdadero k ²⁷,

$$RT \ln \gamma'_k = v_k \left(\sum_i z_{ki} \Phi_i - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j z_{ij} \Phi_i \Phi_j \right) \quad (7.176)$$

donde Φ es la fracción en volumen:

$$\Phi_k = \frac{\tilde{x}_k v_k}{\sum_j \tilde{x}_j v_j}$$

donde v_i es el volumen molar del líquido i y z_{ij} es el parámetro (de Van Laar) para las interacciones físicas de las moléculas i y j . Los subíndices i, j y k se suponen aplicables a las tres posibles especies A, B y AB. La Ecuación (7.176) contiene tres parámetros físicos: z_{A-B} , z_{A-AB} y z_{B-AB} . Para limitar el número de parámetros ajustables a dos (un parámetro químico, K , y otro físico, z) es necesario usar argumentos físicos verosímiles para relacionar z_{A-AB} y z_{B-AB} con z_{A-B} , como fue descrito por Harris (1969).

Para correlacionar los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor con las Ecuaciones (7.175) y (7.176), utilizamos un teorema discutido en detalle por Prigogine y Defay (1954) y resumido en el Apéndice G. Se puede demostrar rigurosamente que, para una mezcla de componentes 1 (especie B) y 2 (especie A), los coeficientes de actividad *aparentes* y las fracciones molares *aparentes* se relacionan con los coeficientes de actividad *verdaderos* y las fracciones molares *verdaderas* por

$$\gamma_2 = \frac{\tilde{x}_A \gamma'_{A/A}}{X_2} \quad (7.177)$$

$$\gamma_1 = \frac{\tilde{x}_B \gamma'_{B/B}}{X_1} \quad (7.178)$$

²⁷ Para mezclas de componentes de tamaño muy diferente, puede obtenerse una representación mejor de los coeficientes de actividad verdaderos añadiendo al segundo miembro de la Ecuación (7.176) el término de Flory-Huggins: $RT[\ln(\Phi_k \tilde{x}_k) + 1 - \Phi_k/\tilde{x}_k]$.

Las Ecuaciones (7.177) y (7.178) son independientes del modelo físico, porque se deducen de la suposición de equilibrio entre las especies «verdaderas» A, B y AB.

Para correlacionar los datos, deben combinarse las Ecuaciones (7.175) a (7.178) con el balance de materia, relacionando las fracciones molares verdaderas con las fracciones molares aparentes. Es más conveniente establecer esta relación en función del grado de formación del complejo normalizado, ζ ($0 \leq \zeta \leq 1/2$):

$$\tilde{\gamma}_{AB} = \frac{\zeta}{1 - \zeta} \quad (7.179)$$

$$\tilde{\gamma}_A = \frac{X_2 - \zeta}{1 - \zeta} \quad (7.180)$$

$$\tilde{\gamma}_B = \frac{X_1 - \zeta}{1 - \zeta} \quad (7.181)$$

Para ilustrar la generalización de la teoría de Dolezalek, debida a Harris, la Figura 7.24 da el resultado de la correlación de datos para disoluciones de acetileno en tres disolventes orgánicos. El acetileno forma enlaces de hidrógeno con la butirolactona y la *N*-metilpirrolidona, pero no con el hexano. Para representar los datos experimentales para los dos disolventes polares, se requieren dos parámetros (K y α), mientras que los datos para el hexano se representan con sólo un parámetro, porque $K = 0$. El acetileno en hexano, un disolvente «físico», presenta desviaciones positivas de la ley de Raoult en todo el intervalo de composiciones. Sin embargo, en disolventes «químicos», el acetileno presenta desviaciones negativas en el extremo

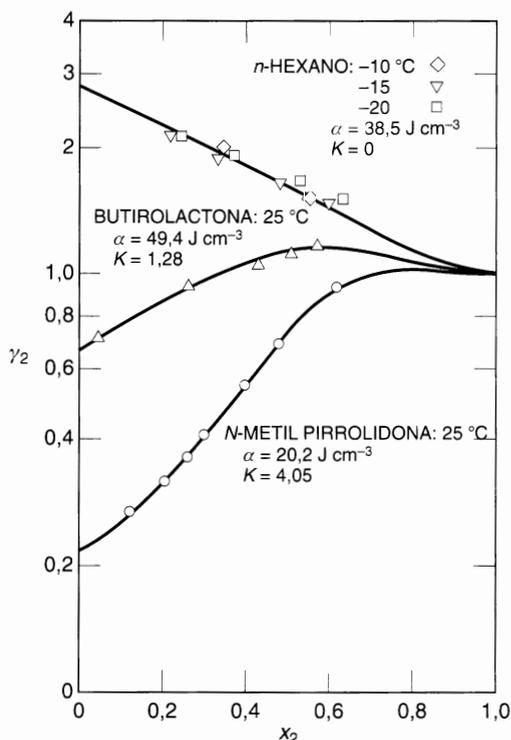


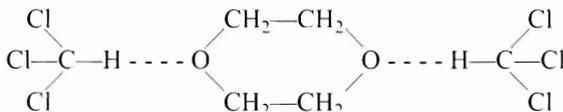
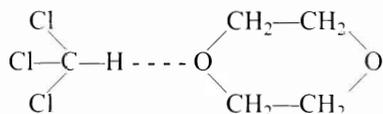
Figura 7.24 Coeficientes de actividad calculados y observados para el acetileno (2) en tres disolventes orgánicos.

de composiciones ricas en disolvente, y desviaciones positivas en el extremo rico en acetileno. La teoría de Dolezalek (con una constante de equilibrio) no puede reproducir este comportamiento. La modificación de la teoría química propuesta por Harris combina en un modelo muy completo las ideas de Dolezalek y Van Laar²⁸.

7.13 Disoluciones con dos o más complejos

La teoría química se puede generalizar directamente al caso de formación de varios complejos entre los dos componentes con distintas estequiometrías. Por las mismas razones que las expuestas en la sección anterior, esta posibilidad de generalización conlleva una ventaja y un peligro. La ventaja es que se gana en flexibilidad; el peligro surge porque si se postulan suficientes complejos, se introduce un número suficiente de parámetros ajustables como para ajustar cualquier juego de datos del sistema.

McGlashan y Rastogi (1958) publicaron un estudio excelente sobre las propiedades termodinámicas del sistema *p*-dioxano/cloroformo que contiene dos tipos de complejos: el *p*-dioxano es un éter cíclico simétrico con dos átomos de oxígeno, por lo que McGlashan y Rastogi postularon la existencia en la disolución de dos complejos con las estructuras



Designemos A al dioxano y B al cloroformo. Los dos equilibrios postulados son:



Las dos constantes de equilibrio se definen como

$$K_1 = \frac{a_{AB}}{a_A a_B} \quad (7.184)$$

$$K_2 = \frac{a_{AB_2}}{a_A a_B^2} \quad (7.185)$$

Suponemos que esta disolución binaria (aparente) no ideal es una disolución ideal de los cuatro componentes «verdaderos» (A, B, AB y AB₂). La actividad de cada componente verdadero es igual a su fracción

²⁸ Rivas, 1979. *AIChE J.*, 25: 975, ha presentado un trabajo orientado a aplicaciones de ingeniería que incorpora el equilibrio de solvatación y los efectos físicos. En este estudio se correlacionan datos de solubilidad del CO₂ y H₂S en mezclas de disolventes para eliminar el azufre de los gases naturales (o sintéticos).

molar verdadera \check{z} y las Ecuaciones (7.184) y (7.185) se escriben

$$K_1 = \frac{\check{z}_{AB}}{\check{z}_A \check{z}_B} \quad (7.186)$$

$$K_2 = \frac{\check{z}_{AB_2}}{\check{z}_A \check{z}_B^2} \quad (7.187)$$

El balance de materia es

$$\check{z}_A + \check{z}_B + \check{z}_{AB} + \check{z}_{AB_2} = 1 \quad (7.188)$$

Utilizando las Ecuaciones (7.186) y (7.187) para eliminar \check{z}_{AB} y \check{z}_{AB_2} , la Ecuación (7.188) se transforma en

$$\frac{1 - \check{z}_A - \check{z}_B}{\check{z}_A \check{z}_B} = K_1 + K_2 \check{z}_B \quad (7.189)$$

o bien

$$\frac{1 - a_A - a_B}{a_A a_B} = K_1 + K_2 a_B \quad (7.190)$$

Las actividades a_A y a_B se obtienen a partir de datos experimentales del equilibrio líquido-vapor.

Una representación del primer miembro de la Ecuación (7.190) frente a a_B debe dar una línea recta cuya ordenada en el origen y pendiente proporcionan las dos constantes de equilibrio K_1 y K_2 . Esta representación fue llevada a cabo por McGlashan y Rastogi (1958), que encontraron que a 50°C, $K_1 = 1.11$ y $K_2 = 1.24$.

Una vez obtenidos los valores de las dos constantes de equilibrio, se pueden calcular los coeficientes de actividad como indicaron McGlashan y Rastogi. El coeficiente de actividad de B (cloroformo) viene dado por

$$\gamma_B = \frac{\check{z}_B}{x_B} \quad (7.191)$$

y la fracción molar verdadera de B se relaciona con x_B , fracción molar aparente, por el balance de materia según

$$x_B = \frac{(1 + K_1)\check{z}_B + K_2\check{z}_B^2(2 - \check{z}_B)}{1 + K_1\check{z}_B(2 - \check{z}_B) + K_2\check{z}_B^2(3 - 2\check{z}_B)} \quad (7.192)$$

El coeficiente de actividad de A (dioxano) viene dado por

$$\gamma_A = \frac{1 - \check{z}_B}{(1 + K_1\check{z}_B + K_2\check{z}_B^2)(1 - x_B)} \quad (7.193)$$

La Figura 7.25 presenta un gráfico de los coeficientes de actividad calculados y observados. El excelente acuerdo entre ambos indica que el comportamiento termodinámico de este sistema puede describirse mediante los cálculos basados en suponer la existencia de dos complejos justificables.

McGlashan y Rastogi también midieron calorimétricamente la entalpía de mezcla de este sistema. Utilizando la teoría de disolución química antes descrita, la entalpía de mezcla se puede relacionar con la entalpía de formación del complejo.

Como

$$\frac{g^E}{RT} = x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B \quad (7.194)$$

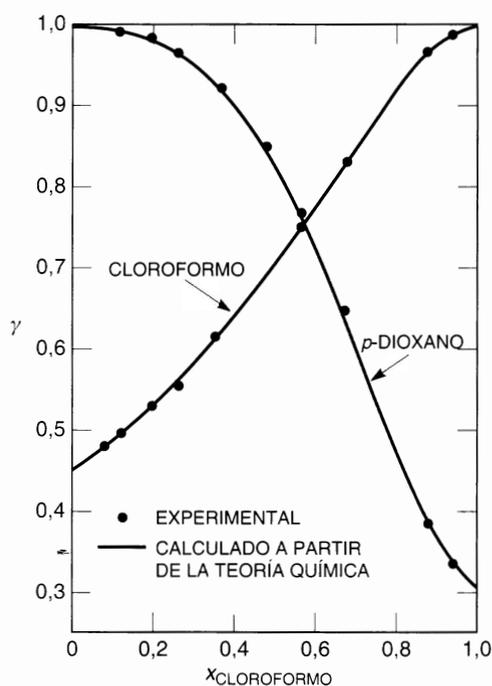


Figura 7.25 Coeficientes de actividad de la mezcla solvatada: *p*-dioxano/cloroformo a 50 ° C (McGlashan y Rastogi, 1958).

y como

$$h^E = -RT^2 \left[\frac{\partial (g^E/RT)}{\partial T} \right]_{P,N} \quad (7.195)$$

sustituyendo las Ecuaciones (7.191) y (7.193) para γ_A y γ_B se obtiene

$$h^E = \left(\frac{x_A \tilde{\nu}_B}{1 + K_1 \tilde{\nu}_B + K_2 \tilde{\nu}_B^2} \right) (K_1 \Delta h_1^0 + \tilde{\nu}_B K_2 \Delta h_2^0) \quad (7.196)$$

donde Δh_1^0 es la entalpía de formación del complejo AB y Δh_2^0 es la entalpía de formación del complejo AB_2 :

$$\Delta h_1^0 = RT^2 \frac{d \ln K_1}{dT} \quad (7.197)$$

$$\Delta h_2^0 = RT^2 \frac{d \ln K_2}{dT} \quad (7.198)$$

Ajustando las entalpías de mezcla determinadas experimentalmente, a la Ecuación (7.196), se obtienen los siguientes valores para las entalpías de formación del complejo:

$$\begin{aligned} \Delta h_1^0 &= -8,4 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta h_2^0 &= -15,1 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Estos valores son razonables; Δh_1^0 es la entalpía de formación de un enlace de hidrógeno éter-oxígeno, y está de acuerdo con los resultados obtenidos por métodos espectroscópicos, crioscópicos y de otro tipo. La entalpía de formación del complejo con dos enlaces de hidrógeno no llega a ser el doble de la de formación de un enlace de hidrógeno. Esto no es sorprendente porque los dos átomos de oxígeno en el dioxano están separados sólo por dos átomos de carbono, y, por tanto, el enlace de hidrógeno con un oxígeno tiene un efecto apreciable en el otro átomo de oxígeno. Si los dos átomos de oxígeno estuvieran más lejanos, se podría esperar que Δh_2^0 fuera más próximo a $2\Delta h_1^0$.

7.14 Distribución de un soluto entre dos disolventes inmiscibles

La teoría química de disoluciones intenta explicar las propiedades termodinámicas en función de las especies químicas (verdaderas) presentes en la disolución. Una explicación de este tipo puede aplicarse, a veces, a la interpretación y extrapolación de datos de coeficientes de reparto de un soluto entre dos disolventes líquidos inmiscibles. A continuación se presenta un ejemplo que ilustra esta aplicación (Moelwyn-Hughes, 1940).

Consideremos dos fases líquidas α y β ; un soluto, identificado con el subíndice 1, está distribuido entre dos fases. Primero, consideremos un caso simple. Supongamos que la fracción molar de soluto en ambas fases es muy pequeña y que, por tanto, ambas disoluciones pueden considerarse como disoluciones diluidas ideales. En este caso, se tiene

$$f_1^\alpha = H_{1,\alpha} x_1^\alpha \quad (7.199)$$

$$f_1^\beta = H_{1,\beta} x_1^\beta \quad (7.200)$$

donde $H_{1,\alpha}$ es la constante de Henry para el soluto 1 en la fase α y $H_{1,\beta}$ es la constante de Henry para el soluto 1 en la fase β . Igualando las fugacidades del componente 1 en las dos fases, obtenemos el *coeficiente de reparto*, K ,

$$K = \frac{x_1^\alpha}{x_1^\beta} = \frac{H_{1,\beta}}{H_{1,\alpha}} \quad (7.201)$$

A temperatura y presión constantes, para disoluciones suficientemente diluidas, el coeficiente de reparto en la Ecuación (7.201) es una constante, independiente de la composición. La Ecuación (7.201) se suele denominar *ley de distribución de Nernst*.

Como las fracciones molares x_1^α y x_1^β son muy pequeñas, son proporcionales a las concentraciones de soluto 1 en la fase α y en la fase β . Por ello, es costumbre utilizar un coeficiente de reparto un poco diferente, K' , expresado en función de las concentraciones, c , en lugar de las fracciones molares, x :

$$K' = \frac{c_1^\alpha}{c_1^\beta} = \frac{\rho^\alpha x_1^\alpha}{\rho^\beta x_1^\beta} \quad (7.202)$$

donde ρ^α y ρ^β son las densidades molares de las fases α y β , respectivamente. Para valores muy pequeños de x_1 , ρ^α y ρ^β son las densidades de los componentes puros.

Se conocen muchos casos en los que la ley de distribución de Nernst no es consistente con los datos experimentales, incluso si las fracciones molares de soluto son pequeñas; en otras palabras, las ecuaciones de la disolución diluida ideal [Ecuaciones (7.199) y (7.200)] no se cumplen, en estos casos, en alguna (o en

ambas) fases líquidas a esas concentraciones en concreto²⁹. En muchos casos, las desviaciones de la ley de Nernst pueden atribuirse a efectos químicos. Ahora consideraremos un ejemplo de este tipo: la distribución del ácido benzoico entre dos disolventes (prácticamente) inmiscibles, agua y benceno a temperatura próxima al ambiente. La explicación del fallo de la ley de Nernst puede, en este caso, encontrarse teniendo en cuenta la tendencia de los ácidos orgánicos a dimerizarse en los disolventes no polares.

Como indica la Figura 7.26, postulamos dos equilibrios:

1. Equilibrio de distribución entre dos fases:



2. Equilibrio químico en la fase benceno:

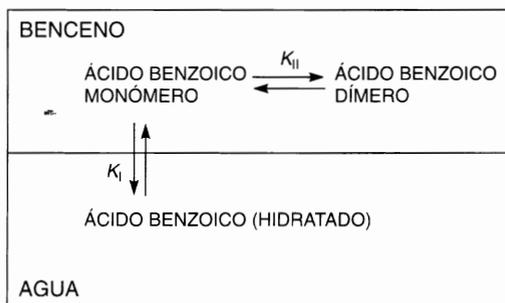


Figura 7.26 Distribución de ácido benzoico entre benceno y agua.

Para cada uno de ellos hay una constante de equilibrio:

$$K_I = \frac{c_M^B}{c^W} \quad (7.203)$$

$$K_{II} = \frac{c_D^B}{(c_M^B)^2} \quad (7.204)$$

En las Ecuaciones (7.203) y (7.204), c es la concentración de ácido benzoico; el superíndice **B** representa a la fase del benceno y el **W** a la del agua. El subíndice **M** representa al monómero y el **D** al dímero³⁰.

Sea c_T^B la concentración total de ácido benzoico en benceno. Por el balance de materia,

$$c_T^B = c_M^B + 2c_D^B \quad (7.205)$$

Sustituyendo las Ecuaciones (7.203) y (7.204) en la Ecuación (7.205) se obtiene la ley de distribución

$$\frac{c_T^B}{c^W} = K_I + 2K_I^2 K_{II} c^W \quad (7.206)$$

²⁹ La ecuación de la disolución diluida ideal la cumple siempre cualquier no electrolito cuando la fracción molar es suficientemente pequeña. pero qué se entiende por suficientemente pequeña depende del sistema. Para un soluto asociado en disolución, puede ser una fracción molar realmente pequeña, a veces, menor que la que se puede detectar con los métodos analíticos comunes.

³⁰ En la fase acuosa diluida, es probable que el ácido benzoico esté completamente solvatado por enlaces de hidrógeno con el agua.

En este caso, el coeficiente de reparto (es decir, la relación de c_T^B y c^W) no es constante, como sería si se cumpliera la ley de Nernst, sino que varía linealmente con la concentración de ácido benzoico en agua. Los datos experimentales para este sistema (Nernst, 1891) se representan en la Figura 7.27, como sugiere la Ecuación (7.206). La línea recta confirma la predicción basada en la teoría química de las disoluciones; a partir de la pendiente y ordenada en el origen, se obtiene $K_I = 1,80$ (adimensional) y $K_{II} = 176 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Representando los datos de esta forma, se puede interpolar y extrapolar moderadamente, con confianza, a partir de unos pocos datos experimentales.

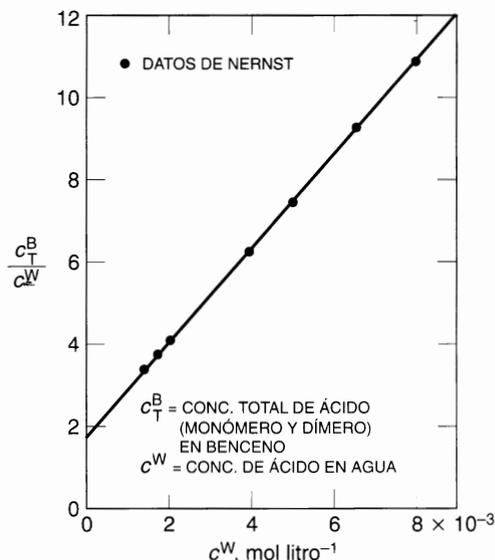


Figura 7.27 Linerización de los datos de reparto del sistema ácido benzoico/agua/benceno a 20°C, utilizando la teoría química.

En algunos sistemas, cuando hay mucha tendencia del soluto a dimerizarse, K_{II} es muy grande. Si en el sistema anterior el ácido benzoico se dimeriza mucho, tendremos que

$$2K_I^2 K_{II} c^W \gg K_I \quad (7.207)$$

dando la ley de distribución

$$\frac{\sqrt{c_T^B}}{c^W} = (2K_I^2 K_{II})^{1/2} = \text{constante} \quad (7.208)$$

Hay varios ejemplos de esta ley de distribución. Siempre que un sistema se comporte según la Ecuación (7.208), se considera que hay una buena evidencia de la fuerte dimerización de las moléculas de soluto en uno de los disolventes. En el sistema ácido benzoico/agua/benceno, la dimerización del ácido benzoico es moderada pero la desigualdad de la Ecuación (7.207) no es válida hasta que c^W es, al menos, $10^{-2} \text{ mol litro}^{-1}$.

En la Figura 7.28 se muestra un ejemplo de aplicación de la Ecuación (7.208). En ambos sistemas ácido alifático/agua/*n*-dodecano (Aveyard y Mitchell, 1970) casi todas las moléculas de ácido están dimerizadas en el dodecano.

Hay otros muchos sistemas en los que las desviaciones de la ley de distribución de Nernst se pueden explicar razonablemente con un acoplamiento de los equilibrios químicos y de distribución. Por ejemplo,

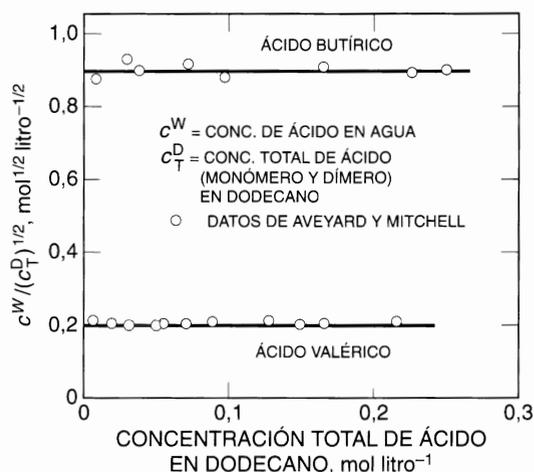


Figura 7.28 Linerización de los datos de reparto de los ácidos alifáticos distribuidos entre agua y *n*-dodecano a 20 °C. Casi todas las moléculas de ácido están dimerizadas en la fase orgánica (Aveyard y Mitchell, 1970).

Los datos para la distribución del ácido pícrico entre agua y un disolvente no polar se pueden interpretar teniendo en cuenta la ionización del ácido pícrico en la fase acuosa. Análogamente, la distribución (es decir, las solubilidades) del dióxido de azufre entre la fase gaseosa y agua se puede describir cuantitativamente, como se mostrará en el Capítulo 10.

7.15 La función de partición de Van der Waals generalizada

El principal requisito para calcular el equilibrio de fases es disponer de un buen modelo cuantitativo que represente las propiedades termodinámicas en un amplio intervalo de densidades, desde la densidad cero (gas ideal) hasta la densidad de un empaquetamiento compacto, como puede ser la de un líquido comprimido. No existe en la actualidad ningún modelo enteramente satisfactorio. Muchos de los modelos y teorías más aproximados para aplicaciones prácticas se derivan de la *función de partición canónica*. En muchos casos, las simplificaciones utilizadas son similares a las que conducen al *modelo de esferas rígidas perturbadas*, que fue introducido por Van der Waals en 1873 y expresado en el lenguaje actual por Zwanzig en 1954. Como hay muchos modelos termodinámico-estadísticos basados en las mismas ideas fundamentales, originadas en la *función de partición de Van der Waals generalizada*, a continuación examinaremos con cierto detalle esta función.

Para una mezcla binaria, la *función de partición*, Q , depende de la temperatura, T , del volumen total, V , y del número de moléculas, N_1 y N_2 . La ecuación de estado se relaciona con Q a través de

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T, N_1, N_2} \quad (7.209)$$

y los potenciales químicos se relacionan con Q a través de

$$\mu_1 = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_1} \right)_{T, V, N_2} \quad (7.210)$$

$$\mu_2 = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_2} \right)_{T, V, N_1} \quad (7.211)$$

donde k es la constante de Boltzmann. Si se conoce Q en función de T , V , N_1 y N_2 , el problema del equilibrio de fases está resuelto, al menos en principio.

La *función de partición* de un fluido puro que contiene N moléculas en un volumen total V es (Vera y Prausnitz, 1972; Hill, 1986):

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^N (q_{\text{rep}})^N (q_{\text{at}})^N (q_{r,v})^N \quad (7.212)^{31}$$

donde Λ es la longitud de onda de De Broglie³² que depende sólo de la temperatura y de la masa molecular; q_{rep} y q_{at} son las contribuciones debidas a las fuerzas intermoleculares repulsivas y atractivas, respectivamente, que experimenta una molécula debido a la presencia de las otras moléculas; y $q_{r,v}$ es la contribución por molécula, debida a los grados de libertad rotacionales y vibraciones. Para un gas monoatómico ideal, los tres últimos términos son la unidad. Para los fluidos reales puros, cada uno de los tres últimos términos depende de la temperatura y de la densidad.

Aunque Van der Waals no utilizó funciones de partición, de hecho, sugirió que

$$q_{\text{rep}} = \frac{V_f}{V} \quad (7.213)$$

y

$$q_{\text{at}} = \exp\left(\frac{-E_o}{2kT}\right) \quad (7.214)$$

donde el volumen libre V_f es el volumen accesible al centro de masas de una molécula que se mueve dentro del sistema, manteniendo fijadas las posiciones de todas las demás moléculas; E_o es la energía potencial intermolecular experimentada por una molécula, debido a las fuerzas atractivas de las demás moléculas.

Las Ecuaciones (7.213) y (7.214), sustituidas en la Ecuación (7.212), conducen a la siguiente expresión, para la *función de partición de Van der Waals generalizada*, de un fluido puro simple:

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^N \left(\frac{V_f}{V} \right)^N \left[\exp\left(\frac{-E_o}{2kT}\right) \right]^N (q_{r,v})^N \quad (7.215)$$

El término repulsivo está determinado por el volumen libre, V_f , y el término atractivo es un factor de Boltzmann cuyo argumento es la relación entre la energía potencial atractiva y la energía cinética. Para moléculas simples y pequeñas (como el argón), el último término, $q_{r,v}$, debido a las rotaciones y vibraciones moleculares sólo es función de la temperatura, pero, como se verá más adelante, para moléculas grandes, poliatómicas, $q_{r,v}$ depende también de la densidad, especialmente cuando las moléculas no tienen simetría esférica.

En una primera aproximación, el volumen libre y la energía potencial dependen sólo de la densidad; esta aproximación fue utilizada por Van der Waals. Para moléculas esféricas, rígidas (impenetrables), supuso una relación simple para V_f (en rigor, válida sólo para bajas densidades)

$$V_f = V - \frac{N}{N_1} b \quad (7.216)$$

³¹ La Ecuación (7.212) no es rigurosamente cierta porque supone que las contribuciones de las fuerzas repulsivas, las atractivas y las de rotación y vibración se pueden factorizar en tres funciones separadas de la temperatura y de la densidad.

³² $\Lambda = h(2\pi mkT)^{-1/2}$, donde h es la constante de Planck y m es la masa molecular.

donde V es el volumen total y $b = (2/3)\pi N_A \sigma^3$, siendo σ el diámetro molecular y N_A la constante de Avogadro. Para E_o , Van der Waals supuso

$$E_o = - \frac{2aN}{VN_A^2} \quad (7.217)$$

donde a es una constante que representa la intensidad de las fuerzas intermoleculares atractivas. Sustituyendo las Ecuaciones (7.216) y (7.217) en la Ecuación (7.215), suponiendo que $q_{r,v}$ es sólo función de la temperatura, y utilizando la Ecuación (7.209) se obtiene la conocida ecuación de estado de Van der Waals:

$$\frac{Pv}{RT} = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RTv} \quad (7.218)$$

Para moléculas grandes, poliatómicas, los grados de libertad rotacionales y vibracionales dependen de la temperatura y de la densidad. Una molécula pequeña (por ejemplo, metano) puede rotar y vibrar prácticamente independiente de su entorno, pero una molécula grande (por ejemplo, heptano) puede rotar y vibrar con facilidad sólo cuando está lejos de sus vecinas más próximas (baja densidad); cuando hay vecinos próximos (alta densidad), éstos necesariamente interfieren con la libertad rotacional y vibracional de la molécula grande. La capacidad de la molécula para rotar y vibrar depende del «campo medio» ejercido sobre ella por el fluido circundante, así como de los modos internos no afectados por el fluido circundante. Para moléculas grandes, por tanto, no es correcto suponer que $q_{r,v}$ [Ecuación (7.215)] es sólo función de la temperatura, e independiente del volumen total V , cuando el número de moléculas N se mantiene constante.

No hay una teoría rigurosa que indique cómo depende $q_{r,v}$ de la densidad de partículas, N/V , y de la temperatura. Suponiendo independencia de las contribuciones externas e internas, $q_{r,v}$ se puede factorizar,

$$q_{r,v} = q_{\text{ext}}(V)q_{\text{int}}(T) \quad (7.219)$$

donde q_{ext} representa las contribuciones de las rotaciones y vibraciones externas (dependientes de la densidad), mientras que q_{int} representa las contribuciones de las rotaciones y de vibraciones internas; estas últimas dependen sólo de la temperatura. Las contribuciones externas pueden depender también de la temperatura pero esta dependencia es más secundaria; la dependencia con la densidad es más importante.

Para describir el efecto de la densidad sobre las contribuciones rotacionales y vibracionales de la función de partición, es decir, para obtener una expresión para q_{ext} , Prigogine (1957) introdujo el concepto de *grados de libertad traslacionales equivalentes*. El número total de grados de libertad *externos*³³ es la suma de los tres grados de libertad traslacionales (presentes en toda molécula, sea cual sea su forma y tamaño) y los grados de libertad traslacional equivalentes (debidos a la rotación y a la vibración) que se hacen más importantes cuando aumentan el tamaño (y la no esfericidad) de la molécula. Por consiguiente, para obtener una función de partición útil, hay que prestar atención a los grados de libertad externos de las moléculas poliatómicas grandes.

Primero, consideremos una molécula grande y rígida, con r segmentos; todas las distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos de torsión están fijados. Esta molécula rígida tiene 3 grados de libertad traslacionales (igual que una molécula esférica, uno por cada coordenada) y 2 grados de libertad rotacionales (si es lineal) o 3 (si no es lineal), dando un total de 5 (o 6) grados de libertad. En segundo lugar, consideremos

³³ «Externa» significa aquí «influida por la densidad». Prigogine estableció una línea de separación (algo arbitraria) entre los grados de libertad que dependen de la densidad y los que no dependen de la misma. A los últimos se les denomina grados internos y sólo dependen de la temperatura. Los movimientos externos tienen amplitudes relativamente altas y frecuencias bajas. Los movimientos internos tienen amplitudes relativamente bajas y frecuencias altas.

una molécula completamente flexible, con r segmentos. Completamente flexible significa que la molécula no tiene restricción alguna sobre distancias de enlace, ángulos de enlace o de torsión. Esta molécula tiene un máximo de $3r$ grados de libertad externos porque en esta molécula flexible (hipotética) cada segmento tiene 3 grados de libertad. El número total de grados de libertad de una molécula real, grande, cae entre estos dos límites, el de la molécula completamente rígida y el de la molécula completamente flexible. Para aproximar el número total de grados de libertad externos sin determinarlos, se introduce un parámetro c . El número total de grados de libertad externos «efectivos» por molécula es $3c$, de manera que $1 < c < r$. Para moléculas pequeñas y esféricas (por ejemplo, argón o metano), $r = c = 1$; para moléculas más complejas, $c > 1$ (por ejemplo, un posible valor para el n -decano puede ser 2.7. Para isómeros del decano, c sería menor que 2.7 porque una parafina ramificada es menos flexible que una parafina de cadena lineal).

Al tener en cuenta esta aproximación junto con la de Prigogine de considerar los grados de libertad externos, rotacionales y vibracionales, dependientes de la densidad, como grados de libertad traslacionales equivalentes, se obtiene

$$q_{\text{ext}}(V) = \left(\frac{V_f}{\Lambda^3} \right)^{c-1} \quad (7.220)$$

donde $3(c-1)$ representa el número de movimientos rotacionales y vibracionales externos, es decir, aquellos movimientos rotacionales y vibracionales que están influidos por la presencia de moléculas próximas.

Desafortunadamente, la expresión propuesta por Prigogine para q_{ext} no satisface algunas condiciones de contorno importantes. Primero, debería obedecerse el límite de gas ideal, es decir, para $V \rightarrow \infty$, $(V_f/\Lambda^3)q_{\text{ext}} = V/\Lambda^3$. Segundo, cuando el volumen libre desaparece porque se llega al volumen del empaquetamiento más compacto, V_0 ; las moléculas no tienen grados de libertad externos, es decir, para $V \rightarrow V_0$, $(V_f/\Lambda^3)q_{\text{ext}} = 0^{34}$. Por consiguiente, Beret (1975) propuso la función

$$q_{\text{ext}}(V) = \left(\frac{V_f}{V} \right)^{c-1} \quad (7.221)$$

Aunque esta expresión cumple con las condiciones de contorno, fue modificada por Donahue (1978) para tener en cuenta también la dependencia con la temperatura de q_{ext} :

$$q_{\text{ext}}(V, T) = \left[\frac{V_f}{V} \exp\left(\frac{-E_0}{2kT}\right) \right]^{c-1} \quad (7.222)$$

Sustituyendo una de las Ecuaciones (7.220), o (7.221) o (7.222) para q_{ext} en la Ecuación (7.215) se obtiene la *función de partición de Van der Waals generalizada* para fluidos puros poliatómicos.

Se puede generalizar la función de partición a mezclas utilizando, por ejemplo, la idea fundamental de considerar una mezcla como un fluido hipotético cuyas propiedades características son los promedios con la composición de las propiedades de los componentes de la mezcla (*teoría de un fluido*). Suponiendo que las propiedades configuracionales de una mezcla están dadas por la aproximación de un fluido, la *función de partición de Van der Waals generalizada* $Q(T, V, N_i)$ para una mezcla que contiene N_1, N_2, \dots, N_m moléculas de los componentes 1, 2, ..., m puede expresarse como

$$Q(T, V, N_i) = \frac{1}{\prod_{i=1}^m (N_i!)} \left[\prod_{i=1}^m \left(\frac{V}{\Lambda_i^3} \right)^{N_i} \right] \left(\frac{\bar{V}_f}{V} \right)^N \left[\exp\left(\frac{-\bar{E}_0}{2kT}\right) \right]^N \prod_{i=1}^m [(\bar{q}_{r,v})_i]^{N_i} \quad (7.215a)$$

³⁴ La teoría original de Prigogine está restringida a líquidos y mezclas líquidas a presiones bajas y moderadas, incluyendo polímeros.

donde $N = N_1 + N_2 + \dots + N_m$ es el número total de moléculas en la mezcla. Las funciones Λ_i dependen sólo de la temperatura y la masa m_i . Sin embargo, \bar{V}_i , \bar{E}_o y $(\bar{q}_{r,v})_i$ son propiedades de la mezcla fluida. \bar{V}_i y \bar{E}_o son promedios con la composición de las correspondientes propiedades de los componentes puros calculadas por medio de reglas de mezcla. Para mezclas que contengan moléculas poliatómicas grandes, el procedimiento para tener en cuenta el efecto de la densidad sobre las contribuciones rotacionales y vibracionales a la función de partición, es el mismo que para los componentes puros. Para el componente i en la mezcla, $(\bar{q}_{r,v})_i$ viene dado por las Ecuaciones (7.219) y (7.220) [o (7.221) o (7.222)], donde V_i se sustituye por \bar{V}_i , E_o por \bar{E}_o y c por c_i . Con estos cambios, la sustitución en la Ecuación (7.215a) de una de las Ecuaciones (7.220), o (7.221) o (7.222) para q_{ext} , da la *función de partición de Van der Waals generalizada* para mezclas de fluidos simples y/o poliatómicos.

Para utilizar la función de partición en la práctica, se necesitan expresiones para el volumen libre V_i y la energía potencial E_o . Para mezclas, se necesitan además, unas reglas de mezcla (por ejemplo, las basadas en la teoría de un fluido) para calcular las propiedades de la mezcla que dependen de la composición \bar{V} y \bar{E}_o . Dependiendo de la expresión utilizada para q_{ext} y de las de V_i y E_o , la función de partición de Van der Waals generalizada conduce a distintos modelos, por ejemplo, la teoría de la *cadena rígida perturbada* que se estudia en la sección siguiente y la teoría de *Prigogine-Flory-Patterson* tratada en la Sección 8.2. Cuando $c = 1$, la función de partición se reduce a la teoría clásica del tipo de Van der Waals, la teoría de *esferas rígidas perturbadas*.

7.16 Teoría de la cadena rígida perturbada

Las importantes limitaciones de la Ecuación (7.216) eran ya conocidas en tiempos de Van der Waals; los primeros intentos para mejorarla datan de 1900. Sin embargo, para poder disponer de una expresión fiable para V_i válida para densidades bajas y altas, hubo que esperar hasta el trabajo de Percus y Yevick (1958) y el desarrollo de la simulación molecular (uso de computadores para simular el comportamiento de un conjunto de moléculas). Esta expresión es (Carnahan y Starling, 1969, 1972):

$$V_i = V \exp \left[\frac{\eta(3\eta - 4)}{(1 - \eta)^2} \right] \quad (7.223)$$

donde la densidad reducida se expresa como $\eta = \eta_{\text{cc}}(v_o/v)$ y $v_o = (\sigma^3/\sqrt{2})N_A^{35}$. El significado de v_o es que Nv_o/N_A es el volumen más pequeño posible (empaquetamiento compacto) que pueden ocupar N esferas rígidas de diámetro σ .

En el desarrollo de la teoría de la *cadena rígida perturbada*, conocida por sus iniciales en inglés, PHC (*perturbed-hard-chain*), Beret (1975) y Donohue (1978) utilizaron esta expresión para tener en cuenta las repulsiones moleculares. Para q_{ext} utilizaron la expresión dada en la Ecuación (7.216). Para la energía potencial, E_o , de las atracciones moleculares utilizaron una expresión analítica obtenida, a partir de estudios de simulación, por Alder (Alder *et al.*, 1972) para moléculas con fuerzas intermoleculares representadas por un potencial de pozo cuadrado:

$$\frac{E_o}{2kT} = \sum_{n=1}^4 \sum_{m=1}^M \frac{mA_{nm}}{\tilde{T}^n \tilde{v}^m} \quad (7.224)$$

³⁵ La densidad reducida puede escribirse también como $\eta = b/4v$, relación (volumen de las moléculas) (volumen). El límite superior de v_o/v es la unidad. El límite superior de η es $\eta_{\text{cc}} = \pi/\sqrt{2}/6 = 0,7405$, el factor de empaquetamiento para un empaquetamiento hexagonal compacto. Aquí el subíndice cc representa un empaquetamiento compacto.

A diferencia de la expresión simple utilizada por Van der Waals [Ecuación (7.217)], la energía potencial, E_o , dada por la Ecuación (7.224) depende no sólo del volumen, sino también de la temperatura. Las 24 constantes A_{mm} son conocidas, y han sido obtenidas a partir de los datos de simulación molecular (el límite superior M del segundo sumatorio depende del índice del primer sumatorio n : $n = 1, M = 6$; $n = 2, M = 9$; $n = 3, M = 5$; $n = 4, M = 4$). La temperatura reducida se expresa como $\tilde{T} = T/T^* = ckT/\epsilon q$, donde q es el área externa adimensional de una molécula³⁶ ($q = 1$ para un segmento de referencia escogido arbitrariamente), y ϵ es la energía potencial segmento-segmento característica. El volumen reducido viene dado por $\tilde{v} = v/v^* = v\sqrt{2}/N_A r\sigma^3$, donde v^* es el volumen característico del núcleo rígido de un segmento³⁷ y r es el número de segmentos por molécula.

La ecuación de estado resultante es

$$\tilde{P}\tilde{v} = \frac{1}{c} + \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^3} + \frac{1}{\tilde{T}\tilde{v}} \sum_{n=1}^4 \sum_{m=1}^M \left(\frac{mA_{mm}}{\tilde{v}^{m-1}} \right) \left(\frac{1}{\tilde{T}^{n-1}} \right) \quad (7.225)$$

donde la presión reducida se expresa como $\tilde{P} = P/P^* = P(rv^*)/\epsilon q$. La relación entre c y las magnitudes características P^* , T^* y rv^* es $c = P^*(rv^*)/kT^*$. Para cada fluido, la ecuación de estado PHC contiene tres parámetros moleculares, ϵq , rv^* y ϵ , obtenidos ajustando datos experimentales, normalmente datos volumétricos \tilde{v} de presión de vapor.

Como han demostrado Donohue (1978), Kaul *et al.* (1980) y Cotterman *et al.* (1986), la teoría PHC puede generalizarse a mezclas utilizando reglas de mezcla (es decir, basadas en la teoría de un fluido) para calcular el promedio con la composición, de los parámetros característicos \tilde{P}^* , \tilde{T}^* y \tilde{rv}^* , de la mezcla. Liu (1980) demostró que se puede utilizar para mezclas de fluidos con grandes diferencias de tamaño y forma molecular (por ejemplo, etileno y polietileno), y también para mezclas cuyos componentes difieren apreciablemente en la magnitud y naturaleza de sus fuerzas intermoleculares.

Para ilustrar el amplio rango de aplicabilidad de la teoría PHC, la Figura 7.29 muestra un gráfico cualitativo de la complejidad molecular frente a la densidad, desde la densidad cero (gas ideal) hasta la densidad de un líquido. La escala de complejidad comienza en una molécula simple (argón o metano) y aumenta hasta una molécula compleja, por ejemplo, polietileno.

La teoría PHC interpola los conocimientos existentes según los tres ejes del diagrama. A bajas densidades, la teoría PHC da un segundo coeficiente del virial razonable, y a muy baja densidad, se reduce a un gas ideal. Para complejidad molecular baja ($c = 1$), se reduce a la teoría de esferas rígidas perturbadas. Para densidades altas, PHC es prácticamente idéntica a la teoría de Prigogine-Flory-Patterson para polímeros líquidos.

La teoría PHC proporciona una herramienta interesante para calcular las propiedades termodinámicas de diferentes tipos de sistemas porque es aplicable a mezclas de fluidos con grandes diferencias en tamaño y forma (véanse las Figuras 8.20 y 10.15), y también a mezclas cuyos componentes difieren apreciablemente en la magnitud y naturaleza de sus fuerzas intermoleculares. Sin embargo, como el término atractivo [Ecuación (7.224)] utiliza un desarrollo de cuarto orden de la perturbación, la obtención de resultados prácticos requiere cálculos iterativos que consumen tiempo de computación.

Para simplificar la ecuación de estado y hacerla más útil para el cálculo en ingeniería, se han propuesto varias modificaciones (por ejemplo, Gmehling *et al.*, 1979; Donohue y Vimalchand, 1988; Elliot *et al.*, 1990; Van Pelt *et al.*, 1993). Algunas de ellas se analizarán en la Sección 12.9 donde se utilizan para calcular el equilibrio de fases a altas presiones.

³⁶ El parámetro q no debe confundirse con una contribución a la función de partición.

³⁷ En las ecuaciones PHC, $v = VN$ es el volumen *por molécula*. El tratamiento de datos de sustancias puras permite conocer T^* , P^* y rv^* : r y v^* aparecen siempre como producto.

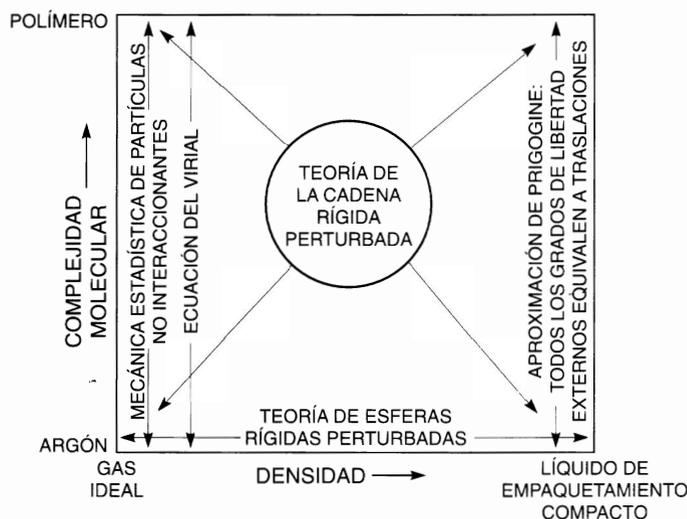


Figura 7.29 Campo de aplicación de la teoría de la cadena rígida perturbada. Esta teoría interpola con respecto a la complejidad molecular y a la densidad del fluido utilizando resultados conocidos como condiciones de contorno: límite de gas ideal, teoría de esferas rígidas perturbadas y teoría de Prigogine para polímeros líquidos.

7.17 Modelos de cadenas de esferas rígidas

Desde el comienzo de la década de 1980, ha habido un interés creciente en desarrollar una ecuación de estado para fluidos puros y mezclas de moléculas poliatómicas grandes que no se apoye en la descripción reticular de las configuraciones moleculares. Una teoría mecano-estadística rigurosa para moléculas poliatómicas grandes en un espacio continuo es difícil debido a su estructura asimétrica, al gran número de grados internos de libertad y al fuerte acoplamiento entre las interacciones intra e intermoleculares. Sin embargo, un modelo relativamente simple representa las moléculas alargadas como cadenas de esferas rígidas, tangentes entre sí, que se mueven libremente (Dickman y Hall, 1986; Wertheim, 1987; Chapman *et al.*, 1988; Honnell y Hall, 1989; Chiew, 1990; Mitlin y Sánchez, 1993; Thomas y Donohue, 1993; Song *et al.*, 1994).

Una ecuación de estado de cadenas de esferas duras, conocida por sus siglas en inglés, HSC (*hard-sphere-chain*), puede utilizarse como sistema de referencia en lugar de la referencia de esferas duras utilizada en la mayor parte de las ecuaciones de estado existentes para fluidos simples. A pesar de su simplicidad, los modelos de cadenas de esferas duras tienen en cuenta algunas características significativas de los fluidos reales que contienen moléculas alargadas incluyendo los efectos de volumen excluido y conectividad de las cadenas³⁸.

Para describir las propiedades de los fluidos formados por moléculas poliatómicas grandes, es necesario introducir fuerzas atractivas añadiendo una perturbación a una ecuación de estado HSC. Como la influencia de las fuerzas atractivas sobre la estructura del fluido es débil, se suele usar un término de Van der Waals u otro término de campo medio (por ejemplo, fluidos de pozo cuadrado) para sumar las fuerzas atractivas a la ecuación de estado HSC de referencia. Aunque difieren en numerosos detalles, la mayor

³⁸ En un sistema de referencia de esferas rígidas, cada esfera es libre de moverse independientemente, sujeta sólo a las restricciones del volumen libre. En un sistema de referencia de cadenas de esferas rígidas, cada esfera (segmento) está conectada, al menos, a otra esfera; por tanto, las esferas (segmentos) no se pueden mover independientemente. Esta falta de independencia se denomina *conectividad de cadenas*.

parte de las ecuaciones de estado basadas en cadenas de esferas rígidas son consecuencia de la teoría de perturbaciones mecano-estadística; y, por consiguiente, la ecuación de estado puede escribirse como

$$z = \frac{P}{\rho RT} = z_{\text{ref}} + z_{\text{pert}} = \left(\frac{P}{\rho RT} \right)_{\text{ref}} + \left(\frac{P}{\rho RT} \right)_{\text{pert}} \quad (7.226)$$

donde P es la presión, $\rho = N/(VN_A)$ es la densidad molar, N es el número de moléculas, V es el volumen del sistema y T es la temperatura. En la Ecuación (7.226), el primer término representa la ecuación de estado de referencia, aquí tomada como un fluido de cadenas de esferas duras $z_{\text{ref}} = z_{\text{HSC}}$, y el segundo término es la perturbación que tiene en cuenta las fuerzas atractivas.

Una propiedad afortunada de las teorías de cadenas de esferas duras es que la ecuación de estado de referencia puede generalizarse a mezclas de cadenas de esferas duras sin utilizar reglas de mezcla. Solamente se requieren reglas de mezcla para los términos atractivos.

Ahora resumiremos los términos de referencia y de perturbación para dos ecuaciones de estado basadas en el modelo HSC.

Teoría estadística de fluidos asociados

La *teoría estadística de fluidos asociados* (conocida por sus siglas en inglés, SAFT, *statistical associated-fluid theory*) (Chapman *et al.*, 1989, 1990) se basa en la teoría de perturbaciones de primer orden de Wertheim (1987). La esencia de esta teoría es que la energía Helmholtz residual³⁹ viene dada por una suma de expresiones para tener en cuenta no sólo los efectos de las repulsiones de corto alcance y las fuerzas de dispersión de largo alcance, sino también otros dos efectos: la formación de agregados por enlaces químicos (por ejemplo, la formación de cadenas químicamente estables) y la asociación y/o solvatación (por ejemplo, enlaces de hidrógeno) entre moléculas diferentes (o cadenas)⁴⁰.

La Figura 7.30 muestra las tres etapas del proceso de formación de agregados estables (es decir, cadenas), y la subsiguiente asociación de estos agregados, en un componente puro. Inicialmente, un fluido está formado por esferas rígidas individuales, de igual tamaño. En una primera etapa se incorporan las fuerzas atractivas intermoleculares, descritas por el potencial apropiado, como el de pozo cuadrado (Sección 5.5). A continuación, se asigna a cada esfera uno, dos o más «sitios de formación de cadenas», por los que pueden unirse las esferas (enlaces covalentes) para formar dímeros, trímeros y otros agregados estables como cadenas. Finalmente, los sitios de interacción específica se introducen en alguna posición de la cadena de manera que dos cadenas puedan asociarse mediante una interacción atractiva (por ejemplo, enlace de hidrógeno). Cada etapa aporta una contribución a la energía Helmholtz.

En SAFT, la energía Helmholtz molar residual, a^R , tiene contribuciones de esferas rígidas la formación de cadenas de dispersión (atracción) y de asociación:

$$a^R = a_{\text{er}} + a_{\text{cadena}} + a_{\text{disp}} + a_{\text{asoc}} \quad (7.227)^{41}$$

En esta ecuación, la suma de los dos primeros términos es el sistema de referencia de cadenas de esferas rígidas, que incluyen la repulsión molecular y la conectividad de cadenas (enlace químico); la suma de los dos últimos términos es la perturbación que tiene en cuenta la atracción molecular y la asociación debida a interacciones específicas como enlaces de hidrógeno.

³⁹ La definición de energía Helmholtz residual es: $a^R(T, V, N) = a(T, V, N) - a^{\text{id}}(T, V, N)$, donde el superíndice id se refiere a un gas ideal. Véase el Apéndice B.

⁴⁰ Las referencias de SAFT en la bibliografía son complejas y confusas. El artículo original de Wertheim, aunque brillante, es prácticamente incomprensible. Se requiere mucha paciencia para entender qué es SAFT, de qué es capaz y de qué no es capaz.

⁴¹ Se incluye aquí una contribución a_{er} por la definición de a^R dada en la nota 39.

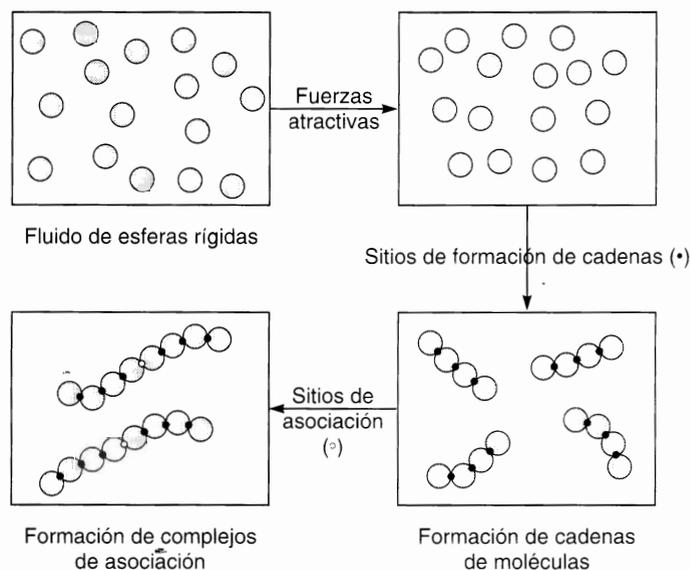


Figura 7.30 Formación en tres etapas de cadenas de moléculas y de complejos de asociación a partir de esferas rígidas, según el modelo SAFT.

Para un fluido puro, la formación de un mol de cadenas de moléculas, cada una de ellas con r segmentos, requiere r moles de esferas rígidas. Por tanto, antes de la formación de las cadenas, la energía Helmholtz de *esferas rígidas*, a_{er} , es (Huang y Radosz, 1990)

$$\frac{a_{er}}{RT} = r \frac{a'_{er}}{RT} = r \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad (7.228)$$

donde a'_{er} es la energía Helmholtz de un mol de fluido de esferas rígidas sin conectividad de cadenas, deducida por Carnahan y Starling (1969). En la Ecuación (7.228) r es un parámetro ajustable del componente puro y la densidad reducida, η (fracción de empaquetamiento de segmentos), viene dada por

$$\eta = \frac{\pi N_A}{6} \rho r d^3 \quad (7.229)^{42}$$

donde ρ es la densidad molar de las moléculas en cadena y d es el diámetro efectivo de un segmento, dependiente de la temperatura⁴¹. Basándose en el trabajo de Barker y Henderson (1967), y utilizando un potencial de pozo cuadrado, Chen y Kreglewski (1977) obtuvieron

$$d = \sigma [1 - C \exp(-3\varepsilon/kT)] \quad (7.230)$$

donde σ es el diámetro de una esfera rígida, independiente de la temperatura (coincidente con d a $T = 0$ K), y ε es la profundidad del pozo de potencial, también independiente de la temperatura. Como Chen y Kreglewski supusieron que la relación de la anchura del pozo de potencial y σ es una constante, σ y ε son los únicos parámetros ajustables de los componentes puros con $C = 0.12$ para todos los componentes (Huang y Radosz, 1990). Como se suele seleccionar un volumen característico, más que un diá-

⁴² La Ecuación (7.229) da una definición de η similar, pero no idéntica, a la utilizada en la Ecuación (7.223).

⁴³ Un diámetro de esfera rígida dependiente de la temperatura tiene por objetivo permitir algún solapamiento de las esferas a altas temperaturas, es decir, convertir las esferas duras en esferas blandas como en el potencial de Lennard-Jones.

metro, como parámetro de los componentes puros (por ejemplo, b en las ecuaciones de estado del tipo de la de Van der Waals, v^* en la teoría de cadena rígida perturbada), se introduce el volumen molar de segmentos, v_o , independiente de la temperatura, como parámetro ajustable:

$$v_o = \frac{\pi N_1}{6\eta_{ec}} \sigma^3 \quad (7.231)$$

donde η_{ec} es el límite superior (empaquetamiento compacto) de la densidad reducida y v_o es el volumen más pequeño (empaquetamiento compacto) que pueden ocupar N_1 segmentos de esferas rígidas de diámetro σ .

La contribución de la *formación de cadenas*, a_{cadena} , es (Huang y Radosz, 1990)

$$\frac{a_{cadena}}{RT} = (1 - r) \ln \frac{2 - \eta}{2(1 - \eta)^3} \quad (7.232)$$

donde η es la densidad reducida dada por la Ecuación (7.229). La Ecuación (7.232) procede de la teoría de asociación de Wertheim (Chapman *et al.*, 1990), donde los enlaces de asociación son reemplazados por enlaces covalentes, formando cadenas⁴⁴. Es sorprendente que a_{cadena} se calcule con la Ecuación (7.232) utilizando tres parámetros de los componentes puros r , ε y v_o idénticos a los utilizados para calcular la contribución de esferas rígidas, z_{er} , a partir de la Ecuación (7.228). No se necesitan parámetros adicionales para introducir la conectividad de cadenas.

Para el *término de dispersión* a_{disp} , Huang y Radosz (1990) utilizaron una expresión analítica obtenida inicialmente por Alder *et al.* (1972), ajustando datos de simulación molecular para un fluido de pozo cuadrado. La expresión de Alder, que también es la base de la teoría de la cadena rígida perturbada discutida en la Sección 7.16, es (por mol de moléculas en cadena, cada una formada por r segmentos)

$$\frac{a_{disp}}{RT} = r \sum_n \sum_m D_{nm} \left(\frac{u}{kT} \right)^n \left(\frac{\eta}{\eta_{ec}} \right)^m \quad (7.233)$$

donde, η , es la densidad reducida dada por la Ecuación (7.229) con un límite superior $\eta_{ec} = \pi\sqrt{2}/6$ para el empaquetamiento compacto y u es la profundidad del pozo de potencial, dependiente de la temperatura, que describe las interacciones segmento-segmento no específicas. Chen y Kreglewski (1977) expresaron la dependencia con la temperatura de u como

$$u = \varepsilon(1 + e/kT) \quad (7.234)$$

donde ε es la profundidad del pozo de potencial, independiente de la temperatura. La constante e/k de la Ecuación (7.234) ha sido relacionada con el factor acéntrico de Pitzer y con la temperatura crítica para varias moléculas (Kreglewski, 1984)⁴⁵. En SAFT, el parámetro energético u es para segmentos, no para moléculas (Huang y Radosz, 1990). En la Ecuación (7.233), D_{nm} son constantes universales ajustadas a datos precisos de P - V - T , energías internas y segundos coeficientes del virial del argón (Chen y Kreglewski, 1977).

La *contribución de la asociación*, a_{asoc} , en la Ecuación (7.227) se obtiene también con la teoría de asociación de Wertheim⁴⁶. El número de sitios de asociación en una sola molécula es ilimitado, pero debe ser especificado. Sin embargo, la localización de los sitios no está definida. Los distintos tipos de sitios de

⁴⁴ La formación de cadenas es atérmica: las esferas se unen formando cadenas, sin intercambio de energía.

⁴⁵ Para moléculas pequeñas (argón o metano), e/k se iguala a cero. Entonces u es independiente de la temperatura.

⁴⁶ Al contrario de la formación de cadenas, la asociación de moléculas (por ejemplo, con enlaces de hidrógeno) *no* es atérmica. Cuando las moléculas se asocian, se libera energía.

asociación, S , se denominan A, B, C, \dots para poder diferenciar las distintas interacciones sitio-sitio. Como ejemplo, la Figura 7.31 muestra un monómero y una cadena molecular, cada uno con dos sitios de asociación distintos, A y B . Se supone que cada uno de los sitios de asociación tienen diferente interacción con los distintos sitios de la otra molécula. Por ejemplo, supongamos que A es un dador de electrones (base de Lewis) y B un aceptor de electrones (ácido de Lewis). En este caso, es de esperar una asociación siempre que el sitio A de una molécula (atracción) interactúe con el sitio B de otra. Los factores geométricos pueden impedir interacciones sitio-sitio. Chapman *et al.* (1990) han discutido las limitaciones debidas a las estructuras cluster, los impedimentos estéricos y las distribuciones de tamaños.

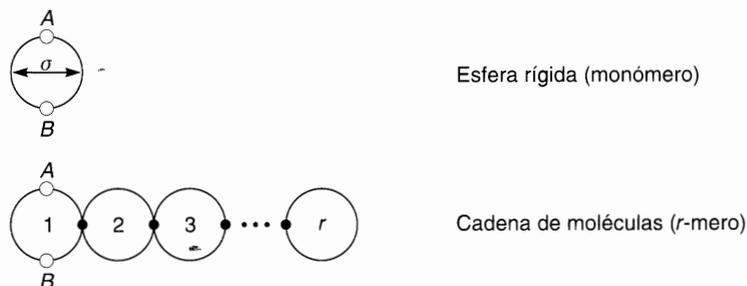


Figura 7.31 Modelos para una esfera rígida (monómero) y una cadena molecular de esferas rígidas (r -mero; ● son los enlaces químicos), con dos sitios de asociación, A y B . El modelo de cadenas puede representar moléculas no esféricas. Por ejemplo, si los sitios A y B se atraen entre sí, se pueden formar varios complejos asociados. Esta imagen no se altera al convertir las esferas duras en esferas blandas, según la Ecuación (7.230).

La expresión para a_{asoc} es

$$\frac{a_{\text{asoc}}}{RT} = \sum_S \left(\ln X^S - \frac{X^S}{2} \right) + \frac{M}{2} \quad (7.235)^{47}$$

donde M es el número de puntos de asociación de cada molécula. X^S es la fracción molar de moléculas que *no* están unidas por un sitio de interacción específico S (asociación), y la suma se extiende a todos los tipos de sitios S de la molécula. X^S viene dado por

$$X^S = \left\{ 1 + N_A \sum_Y \rho X^Y \frac{2 - \eta}{2(1 - \eta)^3} (\sigma^3 \kappa^{SY}) \left[\exp\left(\frac{\epsilon^{SY}}{kT}\right) - 1 \right] \right\}^{-1} \quad (7.236)$$

donde la suma se extiende a todos los diferentes tipos de sitios $Y = A, B, C, \dots$; N_A es la constante de Avogadro y ρ , η y σ tienen los mismos significados que anteriormente. Los dos parámetros de asociación ϵ^{SY} y κ^{SY} identifican la energía y el volumen de asociación, respectivamente, para una interacción específica entre los sitios S y Y . El diámetro del segmento independiente de la temperatura, σ , utilizado en la Ecuación (7.236), se relaciona con v_o a través de la Ecuación (7.231).

Sustituyendo las expresiones de a_{er} , a_{cadena} , a_{disp} y a_{asoc} en la Ecuación (7.227) se obtiene la energía Helmholtz molar residual de un fluido puro formado por cadenas. Aplicando la Ecuación (7.60) se obtiene la ecuación de estado SAFT para fluidos puros. Así, se puede escribir para el factor de compresibilidad de un fluido real

$$z = \frac{P}{\rho RT} = z^{\text{id}} + z_{\text{er}} + z_{\text{cadena}} + z_{\text{disp}} + z_{\text{asoc}} \quad (7.237)$$

⁴⁷ En la Ecuación (7.235), M no debe confundirse con M de la Ecuación (7.224).

con $z^{\text{id}} = 1$ y

$$z_{\text{cr}} = rz'_{\text{cr}} = r \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^3} \quad (7.238)^{48}$$

$$z_{\text{cadena}} = (1 - r) \frac{5\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)(2 - \eta)} \quad (7.239)$$

$$z_{\text{disp}} = r \sum_n \sum_m m D_{nm} \left(\frac{u}{kT} \right)^n \left(\frac{\eta}{\eta_{\text{ec}}} \right)^m \quad (7.240)$$

$$z_{\text{asoc}} = \rho \sum_S \left(\frac{1}{X^S} - \frac{1}{2} \right) \frac{\hat{c} X^S}{\hat{c} \rho} \quad (7.241)$$

La suma de los tres primeros términos en el segundo miembro de la Ecuación (7.237) es el factor de compresibilidad z_{HSC} de un sistema de referencia de cadenas rígidas, considerando la repulsión molecular y la conectividad de cadenas; la suma de los dos últimos términos es la contribución de la perturbación z_{pert} que considera la atracción molecular y la asociación de las diferentes moléculas (cadenas) debidas a interacciones específicas.

En la ecuación de estado SAFT para fluidos puros formados por cadenas hay básicamente tres parámetros ajustables para los componentes no asociados: r , el número de segmentos por molécula; v_s , el volumen molar de segmentos en un empaquetamiento compacto; y ϵ , la profundidad del pozo cuadrado de potencial característico de las interacciones segmento-segmento, independiente de la temperatura⁴⁹. Para componentes asociados, hay dos parámetros adicionales: la energía de asociación, ϵ^{SY} , y el volumen de asociación, κ^{SY} , característicos de las interacciones específicas entre los puntos S y Y .

Para mezclas, la forma general de la ecuación de estado SAFT es la misma que para fluidos puros [Ecuación (7.227)]. La contribución de esferas rígidas para mezclas se basa en los resultados teóricos de Mansoori *et al.* (1971) para la ecuación de estado de mezclas de esferas rígidas:

$$z_{\text{ei}} = \frac{6}{\pi N_A \rho} \left[\frac{\xi_0 \xi_3}{1 - \xi_3} + \frac{3\xi_1 \xi_2}{(1 - \xi_3)^2} + \frac{(3 - \xi_3)\xi_2^3}{(1 - \xi_3)^3} \right] \quad (7.242)$$

con

$$\xi_k = \frac{\pi N_A \rho}{6} \sum_{i=1}^m x_i r_i (d_i)^k \quad k = 0, 1, 2, 3 \quad (7.243)$$

donde ρ es la densidad molar total, x_i es la fracción molar del componente i , r_i es el número de segmentos por molécula i , y d_i el diámetro de un segmento dependiente de la temperatura.

La contribución debida a la formación de cadenas de los distintos componentes de la mezcla es

$$z_{\text{cadena}} = \sum_{i=1}^m x_i (1 - r_i) L(d_i) \quad (7.244)$$

⁴⁸ La contribución de esferas rígidas z'_{ei} para un fluido de esferas rígidas sin conexión entre cadenas se puede obtener también sustituyendo la Ecuación (7.223) en la Ecuación (7.215) con $E_{\text{a}} = 0$ (sin atracción) y $q_{\text{a}} = 1$ (sin grados de libertad rotacionales y vibracionales) y utilizando la Ecuación (7.209).

⁴⁹ Si las esferas duras se convierten en blandas, hay un parámetro adicional, C , como en la Ecuación (7.230). Si la profundidad del pozo, ϵ , depende de la temperatura [como sugiere la Ecuación (7.240)], hay otro parámetro adicional, $e k$, como en la Ecuación (7.234).

con

$$L(d_i) = \frac{2\zeta_3^2 + 3d_i\zeta_2 - 4\zeta_3^2 + 2d_i^2\zeta_2^2 + 2\zeta_3^3 + d_i^2\zeta_2^2\zeta_3 - 3d_i\zeta_2\zeta_3^2}{(1 - \zeta_3)(2 - 4\zeta_3 + 3d_i\zeta_2 + 2\zeta_3^2 + d_i^2\zeta_2^2 - 3d_i\zeta_2\zeta_3^2)}$$

donde ζ_k ($k = 2, 3$) está dado por la Ecuación (7.243). Para un componente puro, $d_i\zeta_2 = \zeta_3 = \eta$ dado por la Ecuación (7.229) y la Ecuación (7.244) se reduce a la expresión de un componente puro dada por la Ecuación (7.239). Hay que resaltar que *no* se precisan reglas de mezcla en las Ecuaciones (7.242) y (7.244). Para una mezcla de fluidos formados por cadenas, el factor de compresibilidad del sistema de referencia de cadenas de esferas rígidas, $z_{\text{HSC}} = 1 + z_{\text{er}} + z_{\text{cadena}}$ se puede calcular a partir de los parámetros de los componentes puros r_i , ε_i y v_{oi} ⁵⁰. De la misma forma, z_{asoc} se puede deducir rigurosamente a partir de la termodinámica estadística (Chapman *et al.*, 1990). La relación obtenida es un promedio en la fracción molar de las ecuaciones correspondientes a los componentes puros:

$$z_{\text{asoc}} = \rho \sum_{i=1}^m x_i \left[\sum_{S_i} \left(\frac{1}{X^{S_i}} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial X^{S_i}}{\partial \rho} \right] \quad (7.245)$$

donde X^S , la fracción molar de moléculas i en la mezcla que *no* están unidas con otros componentes en el sitio S , viene dada por

$$X^S = \left(1 + N_A \sum_{i=1}^m \sum_{Y_i} x_i \rho X^{Y_i} W_{iY} \right)^{-1} \quad (7.246)$$

con

$$W_{iY} = \left[\frac{1}{1 - \zeta_3} + \frac{3d_i d_j}{d_i + d_j} \frac{\zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} + 2 \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{\zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3} \right] (\sigma_{iY} \kappa^{S_i Y_i}) \left[\exp \left(\frac{\varepsilon^{S_i Y_i}}{kT} \right) - 1 \right]$$

donde, como anteriormente, ζ_k ($k = 2, 3$), viene dado por la Ecuación (7.243) y $\sigma_{iY} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$ porque el diámetro de esferas rígidas es aditivo. En la Ecuación (7.246), el sumatorio \sum_{Y_i} se extiende a todos los sitios de interacción de la molécula j y el sumatorio $\sum_{i=1}^m$ a todos los componentes m .

El parámetro de asociación/solvatación $\varepsilon^{S_i Y_i}$ y el parámetro adimensional $\kappa^{S_i Y_i}$ caracterizan, respectivamente, las energías y los volúmenes de asociación ($i = j$) y de solvatación ($i \neq j$) de las interacciones entre los sitios S e Y . Estos parámetros son ajustables. La Ecuación (7.246) no requiere reglas de mezcla, pero éstas sí se requieren para extender la Ecuación (7.240) a mezclas. Para mezclas, z_{disp} depende del parámetro r de tamaño molecular y del parámetro energético de interacción entre segmentos, u/kT , de la mezcla. Huang y Radosz (1991) propusieron unas reglas de mezcla para calcular la dependencia de estos parámetros con la composición a partir de los correspondientes parámetros de los componentes puros. Las reglas de mezcla de Huang y Radosz se basan en la aproximación de un fluido de Van der Waals. Sin embargo, para el parámetro de la energía molecular, u , estos mismos autores han propuesto una aproximación de la fracción en volumen. En todo caso, sólo se utiliza un parámetro ajustable binario para el parámetro energético $u_{ii} = (u_{ii} u_{jj})^{1/2} (1 - k_{ij})$.

La ecuación de estado SAFT se ha aplicado, con éxito, para describir las propiedades termodinámicas y el comportamiento de fases de fluidos puros y mezclas conteniendo moléculas pequeñas, grandes, poli-dispersas, no asociadas y asociadas, incluyendo disoluciones de polímeros en la región crítica y supercrítica (Huang y Radosz, 1990, 1991; Chen y Radosz, 1992; Gregg *et al.*, 1993; Wu y Chen, 1994; Chen *et al.*, 1992, 1993, 1994, 1995).

⁵⁰ v_{oi} puede obtenerse a partir σ_i mediante la Ecuación (7.231), y después, utilizándolo junto con ε_i y el parámetro C , en la Ecuación (7.230) se obtiene d_i . Si la profundidad del pozo de potencial, ε_i , depende de la temperatura, hay un parámetro adicional, e k como indica la Ecuación (7.234).

Las exigencias computacionales de las aplicaciones de SAFT son similares a las de otras ecuaciones de estado no cúbicas como la teoría de cadena rígida perturbada. Los parámetros de los componentes puros han sido tabulados por Huang y Radosz (1990) para una gran variedad de fluidos reales, asociados y no asociados. Los dos juegos de reglas de mezcla propuestos por los citados autores han sido utilizados para correlacionar el equilibrio líquido-vapor (VLE) de mezclas (Huang y Radosz, 1991). Para el VLE a bajas presiones de mezclas binarias, asociadas y no asociadas, ambos juegos de reglas de mezcla han correlacionado bien los datos experimentales. Para ilustrar estos cálculos, la Figura 7.32 muestra los datos VLE del sistema propanol/*n*-heptano a 323 K. Hay una buena concordancia entre los valores experimentales y los calculados por medio de SAFT, incluyendo el azeótropo.

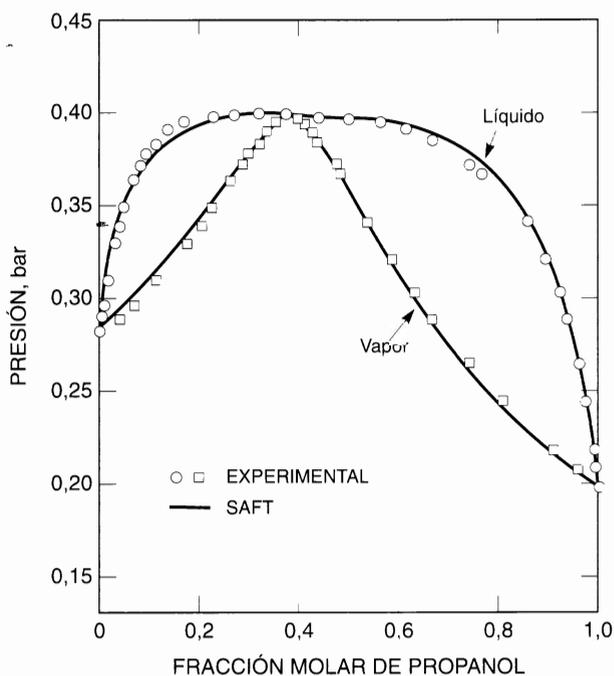


Figura 7.32 Equilibrio líquido-vapor a 323 K, del sistema propanol/*n*-heptano (Fu y Sandler, 1995).

Los datos de VLE a altas presiones se pueden correlacionar bien con SAFT excepto en las proximidades de la región crítica. Aunque las reglas de mezcla de la fracción en volumen representan los experimentos en la región crítica mejor que las reglas de Van der Waals de un fluido, en la región crítica, a altas presiones y altas temperaturas, los valores calculados tienen errores por exceso, como se muestra en la Figura 7.33 para el sistema CO₂/2-propanol. A 298 K, la ecuación SAFT predice bien los experimentos de estas mezclas, incluyendo la región crítica. Sin embargo, a 394 K, la concordancia es satisfactoria sólo a bajas presiones.

En general, la ecuación SAFT correlaciona los datos VLE con muy buena precisión, pero se aprecian desviaciones significativas a bajas presiones y altas temperaturas, o a altas presiones y bajas temperaturas. Estas desviaciones no deben sorprender porque SAFT es, fundamentalmente, una teoría del tipo de Van der Waals; y es sabido desde hace muchos años que las ecuaciones de estado (o funciones de partición) de la forma de Van der Waals se basan en hipótesis físicas que son válidas sólo a (relativamente) altas temperaturas y altas densidades (Kipnis *et al.*, 1996).

Se han propuesto numerosas modificaciones de la ecuación de estado SAFT, bien para simplificarla (por ejemplo, Fu y Sandler, 1995; Blas y Vega, 1998) o para mejorarla, por ejemplo para mezclas que

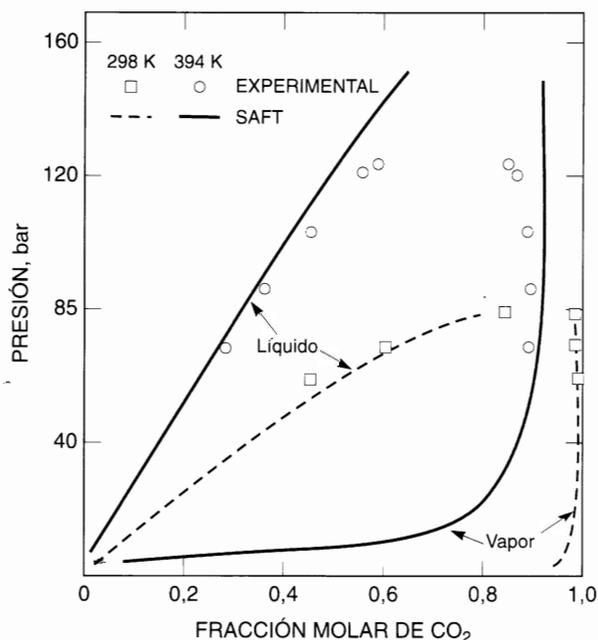


Figura 7.33 Equilibrio líquido-vapor a 298 K y 394 K, del sistema CO₂/2-propanol. Los cálculos SAFT se realizaron con la regla de mezcla de la fracción en volumen (Huang y Radosz, 1991).

contienen agua (Kraska y Gubbins, 1996; Economou y Tsonopoulos, 1997). Una versión simplificada, desarrollada por Galindo *et al.* (1997, 1997), es capaz de correlacionar el equilibrio de fases a altas presiones de mezclas acuosas. Wu (1988) ha presentado una generalización de la ecuación de estado de Peng-Robinson, basada en la ecuación SAFT, para calcular el equilibrio líquido-vapor de sistemas que contienen hidrocarburos, agua y sales. Sin embargo, la ecuación SAFT no puede utilizarse para el equilibrio líquido-líquido de sistemas acuosos a temperaturas moderadas, porque no puede tener en cuenta el efecto hidrófobo de la disolución de un soluto no polar (por ejemplo, metano o etano), efecto que produce un cambio significativo en la estructura molecular del agua (véase la Sección 4.10). El efecto hidrófobo tiende a desaparecer a altas temperaturas, aproximadamente por encima de 200 °C.

La ecuación de estado SAFT y sus modificaciones se han utilizado con éxito para representar las propiedades termodinámicas y el comportamiento de fases de una gran variedad de fluidos, simples y complejos, y sus mezclas. En la Sección 8.2 se dan algunos ejemplos de las aplicaciones de SAFT a disoluciones de polímeros.

Teoría de cadenas de esferas rígidas perturbadas

La parte de referencia de la ecuación de estado de la teoría de *cadena de esferas rígidas perturbadas* (PHSC, *perturbed hard-sphere-chain*) se basa en una generalización (Song *et al.*, 1994) de la teoría de la ecuación integral de Percus-Yevick para cadenas de esferas rígidas obtenida por Chiew (1990). Se utiliza un término simple, tipo Van der Waals, como perturbación. La ecuación de estado PHSC para fluidos puros (Song *et al.*, 1994) es

$$\begin{aligned}
 z &= \frac{P}{\rho RT} = 1 + z_{er} + z_{cadena} + z_{pert} \\
 &= 1 + r \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^3} + (1 - r) \left[\frac{2 - \eta}{2(1 - \eta)^3} - 1 \right] - \frac{r^2 a \rho}{RT}
 \end{aligned} \tag{7.247}$$

donde los tres primeros términos representan la ecuación de estado de referencia para cadenas de esferas duras, mientras que el último término es la perturbación de Van der Waals para fuerzas atractivas. Ahora, ρ es la densidad molar. La teoría PHSC no incluye el efecto de la asociación.

Como el parámetro r y la densidad reducida η son los mismos que en la ecuación de estado de referencia (SAFT), la contribución z_{er} es también la misma; sin embargo la contribución z_{cadena} no es igual. En la teoría PHSC, el parámetro $b = (2\pi/3)d^3$ sustituye al diámetro de segmentos, d , en el cálculo de la densidad reducida, η , definida por la Ecuación (7.229); η viene ahora dada por

$$\eta = \frac{\rho N_A}{4} rb \quad (7.248)$$

En la Ecuación (7.247), el parámetro a representa la intensidad de las fuerzas atractivas entre dos segmentos no enlazados. En la teoría PHSC, a y b dependen de la temperatura y vienen dados por (Song *et al.*, 1994)

$$a(T) = \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \varepsilon F_a(kT/\varepsilon) \quad (7.249)$$

$$b(T) = \frac{2}{3} \pi d^3(T) = \frac{2}{3} \pi \sigma^3 F_b(kT/\varepsilon) \quad (7.250)$$

Las Ecuaciones (7.249) y (7.250) se obtienen con el método de Song y Mason (1989) que escala b y a en función de los dos parámetros del potencial ε y σ ; ε es la profundidad del pozo de potencial de un par de segmentos no enlazados, y σ es la distancia de separación en el mínimo del potencial. En las Ecuaciones (7.249) y (7.250), F_a y F_b son dos funciones universales de la temperatura escalada kT/ε . Como se dispone de valores precisos de los parámetros ε y σ para el metano y el argón, se han utilizado las propiedades termodinámicas de estos dos fluidos para determinar las funciones universales de esferas simples, F_a y F_b , que se pueden representar con precisión por las siguientes fórmulas empíricas⁵¹:

$$F_a(kT/\varepsilon) = 1,8681 \exp[-0,0619(kT/\varepsilon)] + 0,6715 \exp[-1,7317(kT/\varepsilon)^3] \quad (7.251)$$

$$F_b(kT/\varepsilon) = 0,7303 \exp[-0,1649(kT/\varepsilon)^2] + 0,2697 \exp[-2,3973(kT/\varepsilon)^3] \quad (7.252)$$

En la ecuación de estado PHSC para fluidos puros, hay tres parámetros ajustables: r , σ y ε . Song *et al.* (1994a) han aplicado la ecuación de estado PHSC para describir las propiedades termodinámicas de fluidos lineales y polímeros y han publicado los parámetros para una gran variedad de estas sustancias.

La ecuación de estado PHSC se puede generalizar a mezclas según

$$z = 1 + z_{er} + z_{cadena} - \frac{\rho}{RT} \sum_{i,j} x_i x_j F_{ij} a_{ij} \quad (7.253)$$

⁵¹ Aquí se presenta una versión simplificada de la Ecuación PHSC. En publicaciones anteriores (por ejemplo, Song *et al.*, 1994), la dependencia con la temperatura de las funciones universales se escalaba con un parámetro s , una función de la longitud de cadena r , solamente. En el modelo descrito este factor de escala se ha eliminado y las funciones universales [Ecuaciones (7.251) y (7.252)] se determinan a partir de las propiedades termodinámicas del metano y el argón, en un amplio intervalo de temperaturas. La eliminación de $s(r)$ de las funciones universales permite utilizar reglas de combinación más simples, sin que disminuya la precisión del ajuste de propiedades termodinámicas de fluidos puros (no asociados) necesario para obtener los parámetros de la ecuación de estado.

donde z_{er} de la mezcla de esferas rígidas es igual que en la ecuación de estado SAFT, y está expresado por las Ecuaciones (7.242) y (7.243) con $d_i^3 = (3/2\pi)b_i$. En la Ecuación (7.253), la contribución que tiene en cuenta la formación de cadenas, z_{cadena} , viene dada por

$$z_{cadena} = \sum_{i=1}^m x_i (1 - r_i) \left[\frac{1}{1 - \eta} + \frac{3}{2} \frac{\xi_i}{(1 - \eta)^2} + \frac{1}{2} \frac{\xi_i^2}{(1 - \eta)^3} - 1 \right] \quad (7.254)$$

donde la densidad reducida de las mezclas de esferas rígidas está dada por

$$\eta = \frac{\rho N_A}{4} \sum_{i=1}^m x_i r_i b_i \quad (7.255)$$

$$\xi_i = \frac{\rho N_A}{4} b_i^{1/3} \sum_{i=1}^m x_i r_i b_i^{2/3} \quad (7.256)$$

Para sistemas de un componente y para mezclas de esferas del mismo tamaño, $\xi_i = \eta$.

Como en la Ecuación (7.247), los tres primeros términos de la Ecuación (7.253) representan la ecuación de estado de referencia, para mezclas de cadenas de esferas rígidas, y el último término es la perturbación de Van der Waals para fuerzas atractivas. Como en la ecuación de estado SAFT, el factor de compresibilidad del sistema de referencia de cadenas de esferas rígidas, $z_{HSC} = 1 + z_{er} + z_{cadena}$, se puede calcular a partir de los parámetros de los componentes puros r_i , ε_i y b_i , solamente.

Sin embargo, para cada pareja de componentes distintos ($i \neq j$) se necesita un parámetro adicional, a_{ij} , para la mezcla. Su significado físico es similar al de los fluidos puros: a_{ij} refleja la intensidad de las fuerzas atractivas entre dos segmentos i y j , no enlazados. Generalizando la Ecuación (7.249) para mezclas, se obtiene un expresión para a_{ij} :

$$a_{ij}(T) = \frac{2}{3} \pi \sigma_{ij}^3 \varepsilon_{ij} F_a(kT \cdot \varepsilon_{ij}) \quad (7.257)$$

donde σ_{ij} viene dado por $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$ y ε_{ij} se relaciona con el potencial par entre segmentos distintos, dado por

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (7.258)$$

Por consiguiente sólo se necesita un parámetro ajustable binario, k_{ij} .

Aunque la ecuación de estado PHSC puede utilizarse para representar las propiedades termodinámicas y el comportamiento de fase de fluidos normales, de polímeros y sus mezclas, se ha aplicado preferentemente a mezclas de polímeros. Song *et al.* (1994a) encontraron que, para mezclas sin asociación, la ecuación de estado PHSC se comporta tan bien como la ecuación de estado SAFT, como podía esperarse porque los dos modelos comparten muchas ideas básicas. La Sección 8.3 presenta ejemplos que ilustran la aplicación de la ecuación de estado PHSC a mezclas de polímeros.

Hino (1997) ha desarrollado una teoría de perturbaciones de segundo orden basada en el sistema de referencia de cadenas de esferas rígidas. Debido a la corrección de segundo orden, esta teoría es mejor que la de Song a bajas temperaturas. Además, el modelo de Hino, basado en el trabajo de Chang y Sandler (1994), es aplicable a una gran variedad de mezclas, por utilizar un potencial de pozo cuadrado de anchura variable.

7.18 Resumen

La teoría de disoluciones es un tema de trabajo muy antiguo. Muchos de los artículos de los primeros volúmenes del *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (hacia 1890) se ocupan de las propiedades de las mezclas líquidas; desde los primeros días de la química física, se han escrito miles de artículos intentando comprender el comportamiento de las mezclas de fluidos. Aunque se ha progresado mucho, estamos todavía lejos de una teoría adecuada para las mezclas líquidas. En este capítulo se han indicado algunas de las ideas teóricas propuestas, y es evidente que ninguna de ellas es suficientemente amplia para tratar el problema general; por el contrario, cada idea y cada modelo parecen limitarse a una clase particular de disoluciones. Como resultado, mientras no dispongamos de una teoría general de mezclas líquidas, tendremos en su lugar una diversidad de teorías y modelos restringidos, cada uno útil para un tipo particular de mezclas.

Para diseñar una *teoría de mezclas líquidas* se requieren básicamente dos tipos de información: necesitamos tener conocimientos de la estructura de los líquidos (por ejemplo, el ordenamiento de sus moléculas en el espacio) y también de las fuerzas intermoleculares entre moléculas iguales y diferentes. Desafortunadamente, ambos tipos de información son insuficientes, por lo que todas nuestras teorías deben introducir simplificaciones para salvar esta deficiencia. Como hay que introducir simplificaciones, no se puede todavía diseñar una *teoría general*; las simplificaciones que son razonables para un tipo de mezcla (por ejemplo, mezclas de hidrocarburos), pueden no serlo para otro (por ejemplo, mezclas acuosas de ácidos orgánicos) y, como las simplificaciones deben variar de un tipo de mezcla a otro, inevitablemente tenemos diferentes teorías y modelos para los diferentes tipos de aplicaciones: el castigo debe ser proporcional a la falta.

La mayor parte del trabajo teórico se ha enfocado hacia mezclas de líquidos formados por moléculas no polares y esféricas. Parte de este trabajo se ha mencionado aquí: teoría de disoluciones regulares, teoría de red y teoría de perturbaciones, todas ellas empiezan con moléculas simples y se extienden, a veces semiempíricamente, a moléculas más complicadas. Los trabajos teóricos recientes sobre mezclas de moléculas simples (teorías basadas en la función de distribución radial) no se han discutido con detalle, porque su tratamiento adecuado requiere más conocimientos de mecánica estadística de los que se han dado aquí. Algunas de estas teorías prometen contribuir al conocimiento de la estructura líquida, pero no proporcionan información sobre las fuerzas intermoleculares entre moléculas distintas. Para utilizar estas teorías, hay que introducir información independiente sobre las fuerzas intermoleculares.

Para mezclas de líquidos no polares, la *teoría de disoluciones regulares* de Scatchard y Hildebrand suele proporcionar una buena aproximación para la energía Gibbs de exceso. La simplificación más importante en esta teoría es la regla de la media geométrica para la densidad de energía de cohesión de la interacción entre moléculas distintas (1-2). Para su aplicación, siempre que sea posible, esta regla de la media geométrica debe ser modificada empíricamente utilizando cualquier tipo de datos experimentales binarios que haya disponibles. Dos importantes ventajas de la teoría de disoluciones regulares de Scatchard y Hildebrand son su simplicidad y su facilidad de aplicación a sistemas con más de dos componentes.

La teoría de disoluciones regulares, como la mayor parte de las teorías de disolución, es más adecuada para la energía Gibbs de exceso que para la entalpía de exceso y la entropía de exceso. Todas las teorías simples de disoluciones desprecian los cambios en la rotación y vibración moleculares que resultan de la variación del entorno molecular que inevitablemente se produce durante el proceso de mezcla; estos cambios, en algunos casos pueden afectar a la entalpía y entropía de exceso de manera que tienden a cancelarse en la energía Gibbs de exceso, al menos en una primera aproximación.

La *teoría de red* de disoluciones, aunque inicialmente deducida para moléculas monoatómicas, se puede extender a mezclas de estructura más compleja, utilizando suposiciones bien definidas, como demostraron Guggenheim, Flory y otros. Esta extensión es particularmente útil para disoluciones de moléculas que difieren apreciablemente en tamaño, como las disoluciones de polímeros que se estudiarán en el Capítulo 8. Sin embargo, el concepto de una red como estructura del líquido supone una gran simplificación, y, como resultado, la teoría de red se hace cada vez menos apropiada cuando se aplica a temperaturas lejanas al punto de fusión. Además, para cada sistema binario, la teoría de red requiere como dato

un parámetro de energía de intercambio w (o su equivalente, el parámetro χ de Flory), que es difícil de predecir, y que, desgraciadamente, depende de la temperatura. Como el concepto de red no es verdaderamente apropiado para líquidos, la correlación de los datos experimentales de mezclas reales puede dar una energía de intercambio que depende también de la composición. En este caso, la teoría de red requiere modificaciones empíricas importantes.

Las teorías de mezclas más simples suponen mezcla al azar de las moléculas; para las mezclas que se desvían mucho de la idealidad, esta suposición puede conducir a un error grave. Aunque no disponemos de una teoría rigurosa de *mezclas no al azar*, a veces, se puede obtener una buena descripción de las mismas utilizando la *aproximación cuasiquímica*. El concepto de composición local proporciona una generalización semiempírica de esta aproximación, que conduce a las ecuaciones de Wilson, NRTL y UNIQUAC. Estas ecuaciones no tienen una base teórica rigurosa pero parecen tener una forma particularmente útil para disoluciones que contienen uno o más componentes polares.

Los partidarios de la filosofía del idealismo se sienten inclinados a olvidarse de la no idealidad de las disoluciones aduciendo que nuestras observaciones de no idealidad son meramente aparentes, pensando que todas las disoluciones son, de hecho, ideales si utilizamos en nuestros cálculos únicamente las concentraciones moleculares verdaderas, en lugar de las aparentes. Esta visión idealista atribuye todas las desviaciones de la idealidad observadas a la formación de nuevas especies químicas en disolución. Si se postulan equilibrios de asociación o solvatación (o ambos) y se consideran después las constantes de equilibrio como parámetros ajustables, se pueden ajustar los datos experimentales de muchas mezclas líquidas. La *teoría química* de disoluciones nos permite ajustar datos experimentales de cualquier mezcla sea cual sea su complejidad, utilizando un número suficiente de constantes de equilibrio ajustables y constantes estequiométricas.

La teoría química de disoluciones proporciona una aproximación razonable siempre que haya evidencias independientes de la existencia de fuertes fuerzas químicas en la mezcla líquida: por ejemplo, siempre que haya un enlace de hidrógeno apreciable entre componentes iguales o diferentes (o ambos), es razonable suponer que la formación (o disociación) de moléculas con enlaces de hidrógeno en la disolución proporciona la contribución dominante a las propiedades termodinámicas de la disolución. Si las fuerzas químicas son fuertes, se suele poder despreciar las fuerzas físicas (de Van der Waals), al menos en una primera aproximación, aunque un estudio cuidadoso ha demostrado que ambas deben ser tenidas en cuenta, para trabajar con precisión. Pero la línea divisoria entre fuerzas químicas y físicas es difícil de determinar con rigor, y, como resultado, suele ser necesario tomar una decisión, esencialmente arbitraria, sobre dónde situar dicha línea.

La vaguedad de la teoría química de disoluciones proporciona un amplio rango de posibilidades en su aplicación. Pero debemos evitar la tentación de usarla allá donde las evidencias de tipo físico indiquen que es inaplicable. Cualquier teoría de disoluciones con el suficiente número de parámetros ajustables debe ser considerada con cautela mientras no exista el apoyo de otras medidas fisicoquímicas independientes. Sin embargo, usada juiciosamente, la teoría química de disoluciones es una herramienta útil para correlacionar y ampliar los intervalos de los datos termodinámicos de disoluciones que se desvían mucho de la idealidad cuando las otras teorías actualmente disponibles resultan inapropiadas⁵².

Actualmente disponemos de otras teorías que son razonables (aunque aproximadas), para mezclas formadas por moléculas en forma de cadenas además de las moléculas «normales», fundamentalmente esféricas (o globulares). Estas teorías (*cadena rígida perturbada*, *estadística de fluidos asociados*, *cadena de esferas rígidas perturbadas*) tienen un intervalo de aplicabilidad más amplio que las basadas en una red (sin huecos) porque se basan en ecuaciones de estado que (al contrario que la teoría de red sin huecos) proporcionan la densidad de segmentos en función de la temperatura, presión y composición. Además, estas teorías o ecuaciones de estado pueden incorporar la asociación entre moléculas iguales y la solvatación entre moléculas distintas. Desgraciadamente, estas teorías requieren varios parámetros moleculares

⁵² La mayor deficiencia de la teoría química de Dolezalek proviene de su incapacidad para predecir la separación de fases. Esta deficiencia se elimina con las modificaciones dadas en las Secciones 7.11 y 7.12.

de los componentes puros (generalmente 3 o 4), incluso para fluidos no polares; si las moléculas se asocian, hay que incorporar parámetros de componentes puros adicionales. Para casos simples (por ejemplos, mezclas de hidrocarburos), un solo parámetro binario puede ser suficiente, aunque frecuentemente se requieren dos; para disoluciones donde la solvatación es importante, hay que incorporar parámetros binarios adicionales. La necesidad de tantos parámetros es consecuencia de nuestro insuficiente conocimiento de las fuerzas intermoleculares.

Es posible que los impresionantes y continuos avances en la simulación molecular ejerzan una influencia importante en nuestra capacidad de describir, en el futuro, las propiedades de las mezclas líquidas. Estas simulaciones no sólo sirven para comprobar el significado físico de los modelos analíticos, sino también para sugerir nuevos modelos mejorados. Algún día, cuando los computadores sean más potentes que los actuales, podrá ser posible calcular las propiedades termodinámicas de las mezclas líquidas con un programa, sin necesidad de ecuaciones de estado o de modelos analíticos. Pero, por ahora (1998), este día está aún lejano.

En general, se puede decir que las teorías de disoluciones son apoyos mentales para ayudarnos a ordenar, interpretar y, en algún sentido, «comprender» los datos termodinámicos de las mezclas. Estas teorías proporcionan el marco adecuado que nos permite correlacionar los datos de forma razonable; nos dicen que hay que representar, frente a cada variable, las coordenadas que debemos usar para obtener una curva monótona (que incluso puede ser recta). En trabajos de ingeniería, esta información es extremadamente útil porque nos permite interpolar y extrapolar los limitados resultados experimentales y hacer predicciones razonables para sistemas que no han sido estudiados todavía, especialmente para aquellos que tienen más de dos componentes. Finalmente, es importante recordar, como dijo Scatchard⁵³, que las teorías de disolución son, esencialmente, herramientas de trabajo; no debemos tomar ninguna teoría demasiado en serio porque las mezclas líquidas reales son mucho más complicadas que nuestros simplificados modelos.

Para seguir adelante, debemos tener en cuenta las simplificaciones en las que se basan las distintas teorías porque, como dijo Francis Bacon hace muchos años, «es más probable que la verdad surja de un error, que de una confusión».

Referencias

- Abrams, D. S. y J. M. Prausnitz, 1975, *AIChE J.*, 21: 16.
Alder, B. J., D. A. Young y M. A. Mark, 1972, *J. Chem. Phys.*, 56: 3013.
Aveyard, R. y R. W. Mitchell, 1970, *Trans. Faraday Soc.*, 66: 37.
Barker, J. A., 1963, *Lattice Theories of the Liquid State*, Oxford: Pergamon Press.
Barker, J. A. y D. Henderson, 1967, *J. Chem. Phys.*, 47: 4714.
Barton, A. F. M., 1991, *Handbook of Solubility Parameters*, Boca Raton: CRC Press.
Bazúa, E. R. y J. M. Prausnitz, 1971, *Cryogenics*, 11: 114.
Beret, S. y J. M. Prausnitz, 1975, *AIChE J.*, 21: 1123.
Blanks, R. F. y J. M. Prausnitz, 1964, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 3: 1.
Blas, F. J. y L. F. Vega, 1998, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37: 660.
Burrell, H., 1955, *Interchem. Rev.*, 14: 3, 31.
Burrell, H., 1968, *J. Paint Technol.*, 40: 197.

⁵³ «La mejor recomendación, consecuencia de años de trabajo en mezclas líquidas, es utilizar cualquier modelo mientras sea útil, pero sin creer nunca que un modelo moderadamente sencillo pueda acercarse mucho al comportamiento de una mezcla real» (1949, *Chem. Rev.*, 44: 7). Este consejo es un ejemplo concreto de lo que A. N. Whitehead ha llamado «la falacia de la concreción mal entendida», es decir, la costumbre tentadora, pero errónea, de los teóricos, de considerar los modelos teóricos como una realidad, más que como una representación idealizada de la realidad.

- Barrell, H., 1975, *Solubility Parameter Values*, en *Polymer Handbook*, 2.^a ed. (J. Brandrup y E. H. Immergut, eds.), New York: John Wiley & Sons.
- Carnahan, N. F. y G. J. Yevick, 1958, *Phys. Rev.*, 110: 1.
- Carnahan, N. F. y K. E. Starling, 1972, *AIChE J.*, 18: 1184.
- Chang, J. y S. I. Sandler, 1994, *Mol. Phys.*, 81: 735, 745.
- Chao, K. C. y G. D. Seader, 1961, *AIChE J.*, 7: 598.
- Chapman, W. G., G. Jackson y K. E. Gubbins, 1988, *Molec. Phys.*, 65: 1057.
- Chapman, W. G., K. E. Gubbins, G. Jackson y M. Radosz, 1989, *Fluid Phase Equilibria*, 52: 31.
- Chapman, W. G., K. E. Gubbins, G. Jackson y M. Radosz, 1990, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29: 1709.
- Chen, S. S. y A. Kreglewski, 1977, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 81: 1048.
- Chen, S.-J. y M. Radosz, 1992, *Macromolecules*, 25: 3089.
- Chen, S.-J., I. G. Economou y M. Radosz, 1992, *Macromolecules*, 25: 4987.
- Chen, S.-J., I. G. Economou y M. Radosz, 1993, *Fluid Phase Equilibria*, 83: 391.
- Chen, S.-J., Y. C. Chiew, J. A. Gardecki, S. Nilsen y M. Radosz, 1994, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 32: 1791.
- Chen, S.-J., M. Banaszak y M. Radosz, 1995, *Macromolecules*, 28: 1812.
- Cheung, H. y E. H. Zander, 1968, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 64: 34.
- Chiew, Y. C., 1990, *Molec. Phys.*, 70: 129.
- Cotterman, R. L., B. J. Schwarz y J. M. Prausnitz, 1986, *AIChE J.*, 32: 1787.
- Croll, I. M. y R. L. Scott, 1958, *J. Phys. Chem.*, 62: 954.
- Derr, E. L. y C. H. Deal, 1969, *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. (London)*, 3: 40.
- Derr, E. L. y C. H. Deal, 1973, *Adv. Chem. Ser.*, 124: 11.
- Dickman, R. y C. K. Hall, *J. Chem. Phys.*, 1986, 85: 4108.
- Dolezalek, F., 1908, *Z. Phys. Chem.*, 64: 727.
- Donohue, M. D. y J. M. Prausnitz, 1975, *Can. J. Chem.*, 53: 1586.
- Donohue, M. D. y J. M. Prausnitz, 1978, *AIChE J.*, 24: 849.
- Eckert, C. A., 1964, *Dissertation*, University of California, Berkeley.
- Economou, I. G. y C. Tsonopoulos, 1997, *Chem. Eng. Sci.*, 52: 511.
- Ellis, J. A. y K.-C. Chao, 1972, *AIChE J.*, 18: 70.
- Fast, J. D., 1962, *Entropy*, Philips Technical Library, Eindhoven, The Netherlands: Centrex Publishing Co.
- Fisher, G. D. y T. W. Leland, 1970, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 9: 537.
- Flory, P. J., 1941, *J. Chem. Phys.*, 9: 660.
- Flory, P. J., 1942, *J. Chem. Phys.*, 10: 51.
- Flory, P. J., 1944, *J. Chem. Phys.*, 12: 425.
- Flory, P. J., 1953, *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca: Cornell University Press.
- Fredenslund, Aa., R. L. Jones y J. M. Prausnitz, 1975, *AIChE J.*, 2: 1086.
- Fredenslund, Aa., J. Gmehling, M. L. Michelsen, P. Rasmussen y J. M. Prausnitz, 1977, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 16: 450.
- Fredenslund, Aa., G. Gmehling y P. Rasmussen, 1977a, *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC*, Amsterdam: Elsevier⁵⁴.
- Fredenslund, A. y P. Rasmussen, 1985, *Fluid Phase Equilibria*, 24: 115.
- Fredenslund, Aa. y J. M. Sørensen, 1994, *Group-Contribution Estimation Methods*, en *Models for Thermodynamic and Phase-Equilibria Calculations* (S. I. Sandler, ed.), New York: Marcel Dekker.
- Fu, Y. H. y S. I. Sandler, 1995, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34: 1897.
- Funk, E. W. y J. M. Prausnitz, 1970, *Ind. Eng. Chem.*, 62: 8.

⁵⁴ La última recopilación de parámetros UNIFAC (incluyendo los programas de ordenador) puede solicitarse a J. M. Prausnitz, Department of Chemical Engineering, University of California, Berkeley, CA 94720, USA.

- Galindo, A., P. J. Whitehead, G. Jackson y A. N. Burgess, 1996, *J. Phys. Chem.*, 100: 6781.
- Galindo, A., P. J. Whitehead, G. Jackson y A. N. Burgess, 1997, *J. Phys. Chem. B*, 101: 2086.
- Gamson, B. W. y K. M. Watson, 1944, *Natl. Petrol. News*, R623 (August 2; Sept. 6).
- Gardon, J. L., 1966, *J. Paint Technol.*, 38: 43.
- Gmehling, J., D. D. Liu y J. M. Prausnitz, 1979, *Chem. Eng. Sci.*, 34: 951.
- Gmehling, J., 1986, *Fluid Phase Equilibria*, 30: 119.
- Gmehling, J., J. Li y M. Schiller, 1993, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32: 178.
- Gonsalves, J. B. y T. W. Leland, 1978, *AIChE J.*, 24: 279.
- González, J. A., I. García de la Fuente y J. C. Cobos, 1997, *Fluid Phase Equilibria*, 135: 1.
- González, J. A., I. García de la Fuente y J. C. Cobos, 1997a, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93: 3773.
- Gregg, C. J., S.-J. Chen, F. P. Stein y M. Radosz, 1993, *Fluid Phase Equilibria*, 83: 375.
- Guggenheim, E. A., 1952, *Mixtures*, Oxford: Oxford University Press.
- Guggenheim, E. A., 1966, *Applications of Statistical Mechanics*, Oxford: Oxford University Press.
- Gunning, A. J. y J. S. Rowlinson, 1973, *Chem. Eng. Sci.*, 28: 521.
- Gupte, P. A. y R. P. Danner, 1987, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26: 2036.
- Hansen, C. M., 1967, *J. Paint Technol.*, 39: 104, 505.
- Hansen, C. M. y K. Skaarup, 1967, *J. Paint Technol.*, 39: 511.
- Hansen, C. M. y A. Beerbower, 1971, *Solubility Parameters*, en *Encyclopedia of Chemical Technology* (Kirk-Othmer), 2.^a ed., Suppl. Vol. (H. F. Mark, J. J. McKetta y D. F. Othmer, eds.), New York: Wiley-Interscience. Véase también Barton, 1991.
- Hansen, H. K., P. Rasmussen, Aa. Fredenslund, M. Schiller y J. Gmehling, 1991, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30: 2352.
- Harris, H. G. y J. M. Prausnitz, 1969, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Wilhelm Memorial Issue (May).
- Heil, J. F. y J. M. Prausnitz, 1966, *AIChE J.*, 12: 678.
- Heintz, A., 1985, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 89: 172.
- Heintz, A. y D. Papaioannou, 1998, *Thermochimica Acta*, 310: 69.
- Henderson, D. y P. J. Leonard, 1971, en *Physical Chemistry*, Vol. VIII B: *Liquid State* (D. Henderson, ed.), Cap. 7. New York: Academic Press.
- Hicks, C. P., 1972, *J. Chem. Soc. Faraday Trans II*, 72: 423.
- Hildebrand, 1929, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 51: 66.
- Hildebrand, J. H., 1947, *J. Chem. Phys.*, 15: 225.
- Hildebrand, J. H. y R. L. Scott, 1950, *The Solubility of Nonelectrolytes*, 3.^a ed., New York: Reinhold.
- Hill, T. L., 1986, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Reading: Addison-Wesley.
- Hino, T. y J. M. Prausnitz, 1997, *Fluid Phase Equilibria*, 138: 105.
- Honnell, K. G. y C. K. Hall, 1989, *J. Chem. Phys.*, 90: 1841.
- Hooper, H. H., S. Michel y J. M. Prausnitz, 1988, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27: 2182.
- Hovorka, F. y D. Dreisbach, 1934, *J. Am. Chem. Soc.*, 56: 1664.
- Huang, S. H. y M. Radosz, 1990, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29: 2284.
- Huang, S. H. y M. Radosz, 1991, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30: 1994.
- Huggins, M. L., 1941, *J. Phys. Chem.*, 9: 440.
- Huggins, M. L., 1942, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 43: 1.
- Joffe, J., 1948, *Ind. Eng. Chem.*, 40: 1738.
- Johnson, A. I., W. F. Furter y T. W. Barry, 1954, *Can. J. Technol.*, 32: 179.
- Kammerer, K., S. Schnabel, D. Silkenbäumer y R. N. Lichtenthaler, 1999, *Fluid Phase Equilibria*, 162: 289.
- Kaul, B. K., M. D. Donohue y J. M. Prausnitz, 1980, *Fluid Phase Equilibria*, 4: 171.
- Kay, W. B., 1936, *Ind. Eng. Chem.*, 28: 1014.
- Kehiaian, H. V., 1983, *Fluid Phase Equilibria*, 13: 243.

- Kebalian, H. V., 1985, *Pure & Appl. Chem.*, 57: 15.
- Kipnis, A. Ya., B. E. Yavelov y J. S. Rowlinson, 1996, *Van der Waals and Molecular Science*, Oxford: Clarendon Press.
- Köhler, F., 1957, *Monatsh. Chem.*, 88: 857.
- Kortüm, G. y H. Buchholz-Meisenheimer, 1952, *Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten*, Cap. 3, Berlin: Springer. Véase también la referencia en la nota a pie de página número 22.
- Krassha, T. y K. E. Gubbins, 1996, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35: 4727, 4738.
- Kreglewski, A., 1984, *Equilibrium Properties of Fluids and Fluid Mixtures*, College Station: Texas A&M University Press.
- Kretschmer, C. B. y R. Wiebe, 1954, *J. Chem. Phys.*, 22: 1697.
- Larsen, B. L., P. Rasmussen y A. Fredenslund, 1987, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26: 2774.
- Leach, J. W., P. S. Chapplelear y T. W. Leland, 1968, *AIChE J.*, 14: 568.
- Lee, B. I. y M. G. Kesler, 1975, *AIChE J.*, 21: 510.
- Leland, T. W., P. S. Chapplelear y B. W. Gamson, 1962, *AIChE J.*, 8: 482.
- Leland, T. W., J. S. Rowlinson y G. A. Sather, 1968, *Trans. Faraday Soc.*, 64: 1447.
- Leland, T. W., J. S. Rowlinson, G. A. Sather y I. D. Watson, 1969, *Trans. Faraday Soc.*, 65: 2034.
- Leichtenthaler, R. N., D. S. Abrams y J. M. Prausnitz, 1973, *Can. J. Chem.*, 51: 3071.
- Leichtenthaler, R. N., D. D. Liu y J. M. Prausnitz, 1974, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 78: 470.
- Liu, D. D. y J. M. Prausnitz, 1980, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 19: 205.
- Macedo, E. A., U. Weidlich, J. Gmehling y P. Rasmussen, 1983, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 22: 676.
- Magnussen, T., P. Rasmussen y A. Fredenslund, 1981, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 20: 331.
- Mansoori, G. A., N. F. Carnahan, K. E. Starling y T. W. Leland, 1971, *J. Chem. Phys.*, 54: 1523.
- Mark, H. F., J. J. McKetta y D. F. Othmer, 1969 (eds.), *Encyclopedia of Chemical Technology* (Kirk-Othmer), 2.^a ed., Vol. 18, pp. 564-588, New York: Wiley-Interscience.
- Marsh, K. N., 1980, *Ann. Rep. Prog. Chemistry, Sec. C, R. Soc. Chem. (Lond.)*, 77: 101.
- Martin, R. A. y K. L. Hoy, 1975, *Tables of Solubility Parameters*, Tarrytown: Union Carbide Corp., Chemicals and Plastics, Research and Development Dept. (Véase también Moelwyn-Hughes, 1940.)
- Maurer, G. y J. M. Prausnitz, 1978, *Fluid Phase Equilibria*, 2: 91.
- McGlashan, M. L. y R. P. Rastogi, 1958, *Trans. Faraday Soc.*, 54: 496.
- McGlashan, M. L., 1962, *Chem. Soc. (Lond.), Annu. Rep.*, 59: 73.
- Mecke, R., 1948, *Z. Elektrochem.*, 52: 274.
- Mitlin, V. S. y I. C. Sanchez, 1993, *J. Chem. Phys.*, 99: 533.
- Moelwyn-Hughes, E. A., 1940, *J. Chem. Soc.*, 850.
- Nagata, I., 1977, *Fluid Phase Equilibria*, 1: 93.
- Nagata, I., 1978, *Z. Phys. Chem. Leipzig*, 259: 1109, 1151.
- Nagata, I., K. Tamura, N. Kishi y K. Tada, 1997, *Fluid Phase Equilibria*, 135: 227.
- Nelson, R. C., R. W. Hemwall y G. D. Edwards, 1970, *J. Paint Technol.*, 42: 636.
- Nernst, W., 1891, *Z. Phys. Chem.*, 8: 110.
- Null, H. R. y D. A. Palmer, 1969, *Chem. Eng. Prog.*, 65: 47.
- Null, H. R., 1970, *Phase Equilibrium in Process Design*, New York: John Wiley & Sons.
- Ormanoudis, C. y C. Panayiotou, 1993, *Fluid Phase Equilibria*, 89: 217.
- Orye, R. V. y J. M. Prausnitz, 1965, *Ind. Eng. Chem.*, 57: 18.
- Panayiotou, C., 1988, *J. Phys. Chem.*, 92: 2960.
- Panayiotou, C. y I. C. Sanchez, 1991, *J. Phys. Chem.*, 95: 10090.
- Panayiotou, C., 1997, *Fluid Phase Equilibria*, 131: 21.
- Pimentel, G. y A. L. McClellan, 1960, *The Hydrogen Bond*, San Francisco: Freeman.
- Plöcker, U., H. Knapp y J. M. Prausnitz, 1978, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17: 324.
- Preston, G. T. y J. M. Prausnitz, 1970, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 9: 264.

- Prigogine, I., V. Mathot y A. Desmyter, 1949, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 58: 547.
- Prigogine, I. y A. Desmyter, 1951, *Trans. Faraday Soc.*, 47: 1137.
- Prigogine, I. y R. Defay, 1954, *Chemical Thermodynamics*, Cap. 26, London: Longmans & Green.
- Prigogine, I., 1957, *The Molecular Theory of Solutions*, Amsterdam: North-Holland.
- Redlich, O. y A. T. Kister, 1947, *J. Chem. Phys.*, 15: 849.
- Renon, H. y J. M. Prausnitz, 1967, *Chem. Eng. Sci.*, 22: 299. Errata. 1891.
- Renon, H. y J. M. Prausnitz, 1969, *AIChE J.*, 15: 785.
- Scatchard, G., 1949, *Chem. Rev.*, 44: 7.
- Scott, R. L., 1956, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 7: 43.
- Scott, R. L., 1956a, *J. Chem. Phys.*, 25: 193.
- Scott, R. L., 1958, *J. Phys. Chem.*, 62: 136.
- Skjold-Jørgensen, S., B. Kolbe, J. Gmehling y P. Rasmussen, 1979, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 18: 714.
- Smith, F. y I. Brown, 1973, *Aust. J. Chem.*, 26: 691, 705.
- Smith, W. R., 1972, *Can. J. Chem. Eng.*, 50: 271.
- Song, Y. y E. A. Mason, 1989, *J. Chem. Phys.*, 91: 7840.
- Song, Y., S. M. Lambert y J. M. Prausnitz, 1994, *Macromolecules*, 27: 441.
- Song, Y., S. M. Lambert y J. M. Prausnitz, 1994a, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33: 1047.
- Staverman, A. J., 1950, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 69: 163.
- Thomas, A. y M. D. Donohue, 1993, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32: 2093.
- Thorp, N. y R. L. Scott, 1956, *J. Phys. Chem.*, 60: 670, 1441.
- Tompa, H., 1952, *Trans. Farad. Soc.*, 48: 363.
- Tucker, E. E. y E. Lippert, 1976, en *The Hydrogen Bond: Recent Developments in Theory and Experiment* (P. Schuster, G. Zundel y C. Sandorfy, eds.), Cap. 17, Amsterdam: North-Holland.
- Tucker, E. E. y S. D. Christian, 1978, *J. Phys. Chem.*, 82: 1897.
- Van Laar, J. J., 1910, *Z. Phys. Chem.*, 72: 723.
- Van Ness, H. C., J. Van Winkle, H. H. Richtol y H. B. Hollinger, 1967, *J. Phys. Chem.*, 71: 1483.
- Van Pelt, A., C. J. Peters y J. de Swaan Arons, 1993, *Fluid Phase Equilibria*, 84: 23.
- Vera, J. H. y J. M. Prausnitz, 1972, *Chem. Eng. J.*, 3: 1.
- Walsh, J. M. y K. E. Gubbins, 1990, *J. Chem. Phys.*, 94: 5115.
- Watson, I. D. y J. S. Rowlinson, 1969, *Chem. Eng. Sci.*, 24: 1575.
- Weimer, R. F. y J. M. Prausnitz, 1965, *Hydrocarbon Process. Petrol. Refiner.*, 44: 237.
- Wertheim, M. S., *J. Chem. Phys.*, 1987, 87: 7323.
- Wilson, G. M., 1964, *J. Am. Chem. Soc.*, 86: 127.
- Wu, C.-S. y Y.-P. Chen, 1994, *Fluid Phase Equilibria*, 100: 103.
- Wu, J. y J. M. Prausnitz, 1998, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37: 1634.

Problemas

1. Un hidrocarburo líquido A tiene una presión de saturación de 13.3 kPa a 10°C. Su densidad a 25°C es 0.80 g cm^{-3} y su peso molecular es 160. Ésta es la información disponible para el líquido A. Una mezcla equimolar de A en disulfuro de carbono a 10°C tiene una presión de equilibrio, parcial de A, igual a 8 kPa. Estímese la composición del vapor que está en equilibrio, a 10°C, con una mezcla equimolar de A y tolueno, utilizando los siguientes datos:

	Disulfuro de carbono	Tolueno
Parámetros de solubilidad a 25 °C (J cm^{-3}) ^{1/2}	20,5	18,2
Volumen molar del líquido a 25 °C ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	61	107
Presiones de saturación a 10 °C (kPa)	1,73	25,5

2. Considérese una disolución diluida de ácido acético en benceno, a temperatura constante. Para la región diluida (digamos hasta 5 por ciento en moles de ácido), dibújense esquemáticamente las curvas de \bar{s}_1^L frente a x_1 y de \bar{h}_1^E frente a x_1 , donde el subíndice 1 se refiere al ácido. Justifíquense brevemente los gráficos.
3. En el diseño de columnas de destilación se necesitan los factores K_i ($K_i = y_i/x_i$). Una mezcla líquida a 50 °C contiene 30 por ciento, en moles, de *n*-hexano y 70 por ciento, en moles, de benceno. Calcúlense los factores K de *n*-hexano y benceno en esta mezcla. Supóngase que la presión es lo suficientemente baja para desprestigiar la corrección de la fase gaseosa y los factores de Poynting. A 50 °C, las presiones de vapor de los componentes puros son 0,533 bar para el *n*-hexano y 0,380 bar para el benceno.
A 25 °C, los volúmenes molares y los parámetros de solubilidad son:

	v^L ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	δ (J cm^{-3})
<i>n</i> -Hexano	132	14,9
Benceno	89	18,8

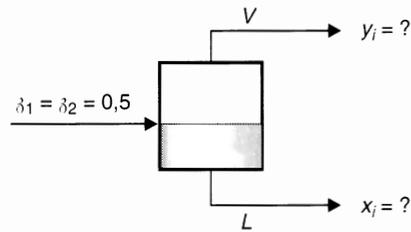
4. Considérese una disolución de dietil éter y pentacloroetano. Dibújese (esquemáticamente) un gráfico de g^E frente a x a temperatura constante. Justifíquense brevemente el gráfico.
5. Los líquidos A y B forman un azeótropo a 300 K y fracción molar $x_A = 0,5$. Se desea separar una mezcla de A y B, por destilación, y para romper el azeótropo, se propone añadir un tercer líquido C a la mezcla. Calcúlese la volatilidad relativa de A y B a 300 K cuando la mezcla ternaria contiene 60 por ciento, en moles, de C y cantidades iguales, en moles, de A y B. Supóngase comportamiento ideal de los gases y que A, B y C son sustancias no polares que no reaccionan entre sí. Los datos siguientes son a 300 K.

	A	B	C
Volumen molar del líquido ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	100	100	100
Parámetro de solubilidad (J cm^{-3}) ^{1/2}	14,3	16,4	18,4

6. Una mezcla líquida binaria contiene dos componentes no polares 1 y 2. Se pretende separar la mezcla por destilación ordinaria. Para determinar si es posible, es necesario saber si la mezcla tiene azeótropo. A 300 K, las presiones de vapor de los componentes puros son $P_1^s = 53,3$ y $P_2^s = 80$ kPa. Los volúmenes molares de los componentes puros son ambos $160 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ y los parámetros de solubilidad son $\delta_1 = 14,3$ y $\delta_2 = 17,4$ (J cm^{-3})^{1/2}. ¿Tiene azeótropo esta mezcla a 300 K? En caso afirmativo, ¿cuál es su composición? Supóngase ideal la fase de vapor.
7. A 308 K, una mezcla líquida equimolar de A y B tiene una presión total de 0,667 bar. Los fluidos A y B son líquidos simples no polares con volúmenes molares similares. Las presiones de vapor de los componentes puros (bar) son $P_A^s = 0,427$ y $P_B^s = 0,493$.

Si se enfría una mezcla equimolar aparece una miscibilidad parcial (dos fases líquidas). Estímese la temperatura crítica (superior) de la disolución a la que empieza a aparecer la miscibilidad parcial. Explíquese y justifíquese el método de cálculo utilizado. ¿Será esta estimación por exceso o por defecto? Indíquense las cotas superior e inferior de la temperatura crítica (superior) esperada para la disolución.

8. Una mezcla líquida equimolar de benceno y *n*-butano entra en un evaporador que opera a 50 °C y 1 bar.



Calcúlense las composiciones de las dos corrientes que salen del evaporador. Supóngase que a 1 bar, el gas es ideal. Supóngase también que para la fase líquida, son válidas las ecuaciones de Scatchard-Hildebrand (disoluciones regulares).

Los datos (todos a 50 °C) son los siguientes:

	Densidad del líquido (g cm ⁻³)	Parámetro de solubilidad (J cm ⁻³) ^{1/2}	Presión de vapor (Torr)
Benceno	0.845	18.8	280
<i>n</i> -Butano	0.548	13.9	3620

9. Estímese la temperatura crítica superior de la disolución de un sistema binario que contiene los líquidos A y B, no polares.

Datos a 25 °C:

Líquido	Volumen molar del líquido (cm ³ mol ⁻¹)	Parámetro de solubilidad (J cm ⁻³) ^{1/2}
A	120	18
B	180	12

10. A 25 °C, el disulfuro de carbono (1) y el perfluoro-*n*-heptano (2) son prácticamente inmiscibles en todas las proporciones. Se añade una pequeña cantidad de ciclohexano (3) a esta mezcla de dos fases. Estímese el coeficiente de distribución o de reparto, *K*, para el ciclohexano [*K* = *x*₃ (en 1) / *x*₃ (en 2)].

Datos de los componentes puros:

Líquido	Volumen molar del líquido (cm ³ mol ⁻¹)	Parámetro de solubilidad (J cm ⁻³) ^{1/2}
Disulfuro de carbono	61	20,5
Perfluoro- <i>n</i> -heptano	226	12,3
Ciclohexano	109	16,8

11. Los ingenieros químicos son muy partidarios de los diagramas generalizados. Indíquese cómo se podría preparar un diagrama generalizado de los parámetros de solubilidad de sustancias no polares, basado en la teoría de los estados correspondientes de Pitzer con tres parámetros.

12. A temperatura ambiente y presión atmosférica:
- Estímese el orden de magnitud de \bar{h}^E para el metanol disuelto en un gran exceso de isooctano.
 - Estímese el orden de magnitud del cambio de temperatura cuando se mezclan, adiabáticamente, cantidades iguales de ciclohexano y disulfuro de carbono. ¿Es ΔT positivo o negativo?
 - Nómbrense dos disolventes que probablemente sean muy buenos, y otros dos que sean muy malos como agentes extractores para la separación del hexano y el hexeno. Justifíquese la respuesta.
13. Una disolución diluida de ácido pícrico en agua está en contacto con *n*-hexano. Considérese la distribución de ácido pícrico entre los dos disolventes; supóngase que el ácido se encuentra en forma monomérica en ambas fases pero que se ioniza parcialmente en la fase acuosa. Demuéstrese que la distribución del ácido estará descrita por una ecuación de la forma

$$\frac{\sqrt{c_H}}{c_W} = a \left(1 - b \frac{c_H}{c_W} \right)$$

donde c_H es la concentración de ácido pícrico en hexano, c_W es la concentración de ácido pícrico en agua y a y b son constantes que dependen sólo de la temperatura.

14. El acetaldehído en disolución de benceno forma un trímero (paraldehído); en exceso de agua, el acetaldehído está completamente solvatado a través de enlaces de hidrógeno. Se dispone de datos experimentales de la distribución del acetaldehído entre benceno y agua para concentraciones pequeñas de acetaldehído. Demuéstrese cómo deben representarse estos datos de forma que proporcionen una línea recta, que permita la posterior interpolación o extrapolación (moderada) de los mismos. (Utilícese C para la concentración, el subíndice A para el acetaldehído y los superíndices B y W para la fase benceno y la fase acuosa, respectivamente.)
15. (a) El diclorometano, la acetona y el metanol son fluidos muy polares; sus moléculas tienen momentos dipolares apreciables. A 25 °C, Smith *et al.* (1983, *J. Chem. Eng. Data*, 28: 412) han obtenido los siguientes valores de los coeficientes de actividad (a dilución infinita), en disoluciones binarias:

	Diclorometano	Acetona	Diclorometano	Metanol
γ^∞	0,59	0,53	2,94	10,3

Estos datos indican que las mezclas binarias de diclorometano/acetona presentan desviaciones negativas apreciables de la ley de Raoult. Sin embargo, los datos de mezclas binarias de diclorometano/metanol tienen desviaciones positivas grandes. ¿Por qué hay diferencias tan grandes entre estos dos sistemas binarios?

- Se dispone de datos del coeficiente de actividad del nitroetano en benceno y en hexano, a 50 °C. Cuando la fracción molar de nitroetano es 0,05, ¿en qué disolvente es mayor el coeficiente de actividad del nitroetano, en benceno o en hexano? Justifíquese la respuesta.
- Se desea disolver un líquido aromático, pesado, derivado del carbón, en un disolvente volátil, a temperatura próxima al ambiente. Se han considerado dos disolventes: metanol y cloroformo. ¿Qué disolvente es mejor?: es decir, ¿en qué disolvente es más soluble este soluto? ¿Por qué?

Sistemas poliméricos. Disoluciones, mezclas, membranas y geles

Las disoluciones de polímeros son mezclas líquidas en las que las moléculas de uno de sus componentes, al menos, son mucho mayores que las de los otros componentes. Para muchos polímeros lineales y ramificados, existen disolventes líquidos capaces de disolver completamente el polímero, formándose una disolución homogénea. Sin embargo, los polímeros entrecruzados (es decir, las redes poliméricas) en contacto con un disolvente líquido compatible, solamente se hinchan. Este fenómeno también ocurre cuando los materiales poliméricos se exponen a los vapores de disolventes o a gases que puedan ser absorbidos por el polímero.

Una mezcla polimérica es una mezcla formada por dos o más polímeros y, quizás un componente adicional que aumente la compatibilidad entre los polímeros.

El comportamiento de fases en las disoluciones de polímeros y el hinchamiento de polímeros juegan papeles importantes en la manufactura de polímeros y en algunas de sus aplicaciones, fundamentalmente porque muchos polímeros se producen en disolución y, por consiguiente, el producto final puede contener restos del disolvente. Las propiedades físicas de los polímeros se ven afectadas por la cantidad y tipo de componentes de bajo peso molecular que contengan. Un problema técnico frecuente es eliminar casi por completo todos los componentes de bajo peso molecular; un procedimiento frecuente es volatilizarlos mediante el proceso denominado *devolatización polimérica*. La eliminación total del disolvente es particularmente importante en las películas poliméricas utilizadas para envolver alimentos o medicamentos. En otros casos, lo importante es conocer en qué cantidad y con qué rapidez se absorbe el disolvente líquido o el vapor o gas en el polímero. Ejemplos de procesos en los que es importante la capacidad de sorción son la separación de mezclas gaseosas y líquidas por medio de membranas poliméricas no porosas, o la utilización de fluidos supercríticos como agentes de hinchamiento para impregnar los polímeros con aditivos químicos (por ejemplo, pigmentos coloreados) o, al contrario, para extraer componentes de bajo peso molecular en los materiales poliméricos. La descripción cualitativa y cuantitativa de estos procesos requiere: primero, el conocimiento del comportamiento de fases y de la solubilidad (propiedades de equilibrio)¹, y segundo, de la difusividad (propiedad de transporte). Las propiedades de equilibrio son necesarias para disponer de una descripción significativa de la fuerza impulsora del proceso de difusión.

Este capítulo presenta una introducción del comportamiento de fases de las disoluciones polímero-disolvente y las mezclas de polímeros. Nos referiremos brevemente a la solubilidad y difusividad de los

¹ Los métodos para calcular las propiedades de equilibrio de las disoluciones de polímeros y una base de datos, pueden encontrarse en el manual de R. P. Danner y M. S. High, 1993, *Handbook of Polymer Solution Thermodynamics*, New York: A.I.Ch.E.

componentes de bajo peso molecular en los materiales poliméricos (por ejemplo, membranas) y al singular comportamiento de fases de los geles poliméricos. Pero, antes de tratar estos temas específicos, resumiremos algunas propiedades especiales de los polímeros.

8.1 Propiedades de los polímeros

Los polímeros son moléculas grandes en forma de cadena, compuestas por muchas (en griego: *poli*) unidades estructurales repetidas, o partes (en griego: *meros*), unidas por enlaces químicos. Estas unidades pueden disponerse de diversas maneras dando lugar a distintos tipos de moléculas con estructura en cadena. La más simple es la del *polímero lineal* donde las unidades se conectan una a otra en una secuencia lineal formando una larga cadena. Otra posibilidad es el *polímero ramificado*. Las ramificaciones pueden ser largas o cortas. Cuando las ramas de distintos polímeros se interconectan, se forman estructuras *entrecruzadas* (redes, geles). Los *homopolímeros* contienen un solo tipo de unidad estructural repetida, y los *copolímeros* contienen dos o más tipos de estas unidades. Los dendrímeros son polímeros muy ramificados (tipo árbol) con ramas ramificadas.

Los enormes e intrigantes intervalos de variación de las propiedades fisicoquímicas de los polímeros dependen de la ordenación y naturaleza de las unidades repetidas y de los tipos de enlaces intramoleculares y de fuerzas intermoleculares. Debido al gran tamaño de las moléculas poliméricas, las fuerzas intermoleculares (generalmente fuerzas de dispersión y enlaces de hidrógeno) juegan un papel más importante en las propiedades fisicoquímicas de estas sustancias que en las de las formadas por moléculas orgánicas pequeñas. Algunas de estas propiedades son exclusivas de los polímeros (por ejemplo, la *elasticidad del caucho*) y son consecuencia directa del tamaño, forma y estructura en cadena de estas grandes moléculas.

Algunos polímeros muestran muy poca tendencia a cristalizar o a alinear sus cadenas de una forma ordenada. Los polímeros solamente cristalizan si sus moléculas tienen una estructura regular, e incluso en estas circunstancias, cristalizan sólo de forma limitada. El resto del material está aleatoriamente desordenado (*amorfo*); las cadenas de polímeros se pliegan al azar, como en todos los polímeros fundidos. Para los polímeros que cristalizan, el grado de cristalinidad puede estar en el intervalo del 30 al 80 por ciento, dependiendo de las condiciones de cristalización y disminuye cuando aumenta la irregularidad estructural. A diferencia de los cristales de bajo peso molecular, que están bien definidos, los polímeros no funden a una temperatura determinada, sino en un intervalo de unos 10 a 20 °C. Sin embargo, la bibliografía suele dar una temperatura de fusión precisa, T_m , que se refiere a la temperatura más alta del intervalo de fusión, como se muestra en la Figura 8.1. La fusión es una transición de primer orden y se produce con un incremento brusco en el volumen, la entropía y la entalpía. A temperaturas por debajo del intervalo de fusión, los polímeros semicristalinos son materiales duros y rígidos. Debido a la irregularidad estructural, muchos polímeros permanecen completamente amorfos después de un enfriamiento y, de esta forma, un polímero sólido se parece a un vidrio. Cuando se enfría el fundido de un polímero no cristizable, la movilidad de las moléculas de polímero disminuye. Cuanto más baja es la temperatura, más rígidos se hacen los polímeros hasta alcanzar la *transición vítrea*. La temperatura a la que se produce esta transición de segundo orden² es la *temperatura de transición vítrea*, T_g ³.

La Figura 8.1 muestra esquemáticamente la variación habitual con la temperatura del volumen específico de un polímero. La región del fundido se encuentra a temperaturas superiores a T_m , para polímeros semicristalinos, o superiores a T_g , para polímeros amorfos.

A temperaturas muy por debajo de T_g los polímeros amorfos son materiales duros, rígidos y vítreos, resistentes a deformaciones, y no necesariamente frágiles. A temperaturas muy por encima de T_g los

² En una transición de segundo orden, la velocidad del cambio de las propiedades termodinámicas (por ejemplo, el volumen específico y la capacidad calorífica) depende de la velocidad del cambio de temperatura.

³ La transición vítrea puede ocurrir en un intervalo de unos pocos grados.

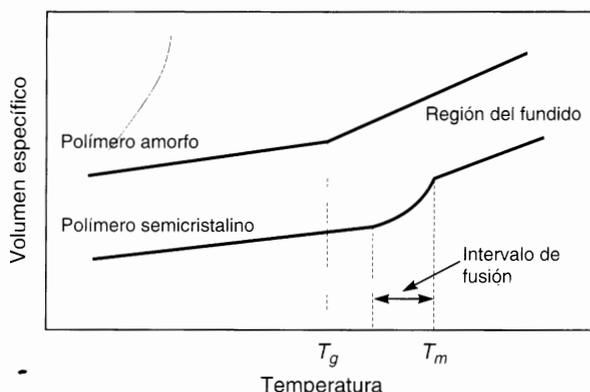


Figura 8.1 Representación esquemática de la variación del volumen específico de los polímeros con la temperatura.

polímeros están en un estado plástico o elástico: se pueden tener grandes deformaciones elásticas y el polímero es más resistente y más flexible. Hay, por tanto, cambios importantes en las propiedades mecánicas cuando se atraviesa la zona de temperaturas de transición vítrea. La transición vítrea tiene también lugar en las regiones amorfas de los polímeros semicristalinos, siempre a temperaturas menores que la temperatura de fusión ($T_g < T_m$). Aunque la importancia de la transición vítrea depende del grado de cristalinidad y, aunque los cambios en las propiedades mecánicas al atravesar T_g no suelen ser distintos de los observados en los polímeros completamente amorfos, la transición vítrea contribuye de forma importante al ablandamiento de los polímeros semicristalinos.

Los polímeros se forman por unión de las moléculas de monómero a través de reacciones químicas. Se denomina polímeros sintéticos a los obtenidos en el laboratorio y biopolímeros (o biomacromoléculas) a los que se producen biológicamente en la naturaleza. Al contrario de lo que ocurre en la naturaleza, la formación de los polímeros sintéticos está regida por las leyes del azar. Como resultado, las cadenas que se obtienen son de longitud variable y, por ello, los materiales poliméricos sintéticos están formados por una mezcla de moléculas homólogas de distinto peso molecular, es decir, presentan una *distribución de pesos moleculares*, son *polidispersos* y no se pueden caracterizar por un solo valor del peso molecular, sino que deben ser representados por un promedio estadístico (Cowie, 1991; Rave, 1995). Este promedio puede ser expresado de diferentes formas. El *promedio en número* es la suma de todos los pesos moleculares de las moléculas presentes en una muestra, dividida por el número total de moléculas. Cada molécula contribuye a la media de la misma forma. Si N_i es el número de moléculas con peso molecular M_i , el número total de moléculas es $\sum N_i$, el peso total de la muestra es $\sum N_i M_i$ y el peso molecular promedio en número es

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (8.1)$$

Otra forma de expresar el peso molecular promedio es como un *promedio en peso*, donde cada molécula contribuye según la relación entre su peso particular y el peso total:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (8.2)$$

\bar{M}_w es más sensible a las especies de alto peso molecular que \bar{M}_n . Por consiguiente, en un polímero polidisperso, \bar{M}_w es siempre mayor que \bar{M}_n , y, por tanto, la relación \bar{M}_w/\bar{M}_n es siempre mayor que la

unidad, y se la denomina *índice de heterogeneidad* o de *polidispersidad*⁴. Su valor se utiliza frecuentemente como una medida de la anchura de la curva de distribución de pesos moleculares; porque cuanto más ancha es la distribución de tamaños moleculares, mayor es la disparidad entre los dos promedios. Un polímero perfectamente monodisperso tendría $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,00$. Para muchos polímeros polidispersos, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ se encuentra en el intervalo 1.5-2.0. Es mejor caracterizar una muestra de polímero con su peso molecular medio y su índice de polidispersidad que utilizar sólo un promedio de peso molecular, porque de esta forma se tiene en cuenta la distribución de pesos moleculares. Dos muestras del mismo polímero, es decir, iguales en su peso molecular promedio en peso, pueden tener distintas propiedades fisicoquímicas si difieren en su distribución de pesos moleculares.

En general, las propiedades fisicoquímicas de polímeros dependen de los tamaños y formas de las moléculas. Influyen en ellas la naturaleza de las fuerzas intra e intermoleculares, el grado de simetría y la uniformidad en las estructuras moleculares, así como la ordenación de moléculas grandes en regiones amorfas o cristalinas. Todos estos factores afectan a propiedades como las temperaturas de fusión o de transición vítrea, la resistencia a tracción, la flexibilidad, las viscosidades en estado fundido o en disolución, la miscibilidad con otros polímeros (*mezclas*) y la solubilidad en, o la sorción de, disolventes de bajo peso molecular. Estos efectos y sus consecuencias deben ser tenidos en cuenta cuando se consideren los temas específicos de este capítulo; estos temas se limitan a polímeros fundidos, mezclas de polímeros con disolventes o con otros polímeros fundidos (*mezclas*) y membranas poliméricas.

8.2 Modelos de red. Teoría de Flory-Huggins

El modelo de red, analizado en la Sección 7.4, es particularmente útil para describir disoluciones de polímeros en disolventes líquidos. La *teoría de Flory-Huggins* se basa en este modelo. Esta teoría es una de las bases de la termodinámica de disoluciones de polímeros.

La energía Gibbs de mezcla consta de un término entálpico y de un término entrópico. La teoría de disoluciones regulares para moléculas de tamaño similar supone que el término entrópico corresponde al de una disolución ideal y se concentra en la entalpía de mezcla: pero cuando se estudian disoluciones de moléculas de tamaño muy dispar, es más conveniente suponer, al menos en principio, que la entalpía de mezcla es cero y concentrarse en la entropía de mezcla. Las disoluciones con entalpía de mezcla igual a cero se llaman *disoluciones atérmicas* porque al mezclarlas, a temperatura y presión constantes, no hay ni liberación ni absorción de calor. El comportamiento atérmico exacto no se observa nunca pero es una buena aproximación para mezclas de componentes que tengan similares características químicas aunque sus tamaños sean diferentes. Ejemplos de disoluciones prácticamente atérmicas son las mezclas de poliestireno con tolueno o etilbenceno y las mezclas de polidimetilsiloxano con hexametildisiloxano.

Es conveniente escribir las propiedades termodinámicas de mezcla como suma de dos partes: 1) una *contribución combinatorial*, que aparece en la entropía (y por consiguiente, en la energía Gibbs y en la energía Helmholtz) pero no en la entalpía o en el volumen de mezcla; y 2) una *contribución residual*⁵,

⁴ A menudo se utiliza, en lugar de \overline{M}_w , el peso molecular *promedio viscoso* \overline{M}_η , que se obtiene fácilmente a partir de medidas de viscosidad de disoluciones diluidas de polímero. \overline{M}_η fue definido como (Young y Lovell, 1991):

$$\overline{M}_\eta = \left[\left(\sum_i N_i M_i^{1+z} \right) \left(\sum_i N_i M_i \right) \right]^{1/z}$$

donde z es una constante. Cuando $z = 1$, se cumple $\overline{M}_\eta = \overline{M}_w$. Normalmente, \overline{M}_η difiere aproximadamente un 20 por ciento de \overline{M}_w .

⁵ La *contribución residual* a una propiedad de mezcla se define como el cambio observado en esa propiedad durante la mezcla (a T y P constantes) menos el cambio calculado en esa propiedad durante la mezcla (a la misma T , P y composición), basado en un modelo que sirve de referencia. Hay dos modelos de referencia frecuentes, la disolución ideal y la disolución atérmica. Las propiedades residuales de mezcla son diferentes de las propiedades residuales estudiadas en el Apéndice B.

determinada por las diferencias en las fuerzas intermoleculares y en los volúmenes libres⁶ de los componentes. Para la entropía de mezcla, por ejemplo, escribimos⁷

$$\Delta_{\text{mix}}S = \Delta S^C + S^R \tag{8.3}$$

donde el superíndice *C* se refiere a la parte combinatorial y el *R* a la residual.

Consideremos un proceso de mezcla donde no existen diferencias ni en las interacciones moleculares ni en los volúmenes libres de las moléculas de los fluidos 1 y 2. En este caso, la mezcla isobárica e isotérmica ocurre también a volumen constante; las propiedades residuales de mezcla son cero y sólo hay que tener en cuenta las propiedades combinatoriales de mezcla.

Utilizando el concepto de red cuasicristalina como modelo para un líquido, Flory (1944, 1942) y Huggins (1942) dedujeron independientemente una expresión para la entropía combinatorial de mezcla, aplicable a moléculas en cadena, flexibles, que difieren apreciablemente en tamaño. La deducción, que no se reproduce en esta obra, se basa en argumentos estadísticos y algunas suposiciones bien definidas. Puede encontrarse en varias referencias (Fast, 1962; Flory, 1953); a continuación presentaremos un breve análisis de los resultados.

Consideremos una mezcla de dos líquidos 1 y 2. Las moléculas de tipo 1 (disolvente) son esferas simples. Las moléculas de tipo 2 (polímero) se supone que se comportan como cadenas flexibles, es decir, como si estuviesen formadas por un gran número de segmentos móviles, cada uno con el mismo tamaño que una molécula de disolvente. Además se supone que cada sitio de la cuasi-red está ocupado por una molécula de disolvente o un segmento de polímero, y se supone que los segmentos adyacentes ocupan sitios contiguos. Sean N_1 el número de moléculas de disolvente y N_2 el de polímero y sea r el número de segmentos de cada molécula de polímero. El número total de sitios de red es $(N_1 + rN_2)$. Las fracciones de sitios, Φ_1^* y Φ_2^* , ocupados por el disolvente y por el polímero son

$$\Phi_1^* = \frac{N_1}{N_1 + rN_2} \quad \text{y} \quad \Phi_2^* = \frac{rN_2}{N_1 + rN_2} \tag{8.4}$$

Flory y Huggins demostraron que si el polímero amorfo (es decir, no cristalino) y el disolvente se mezclan sin efectos energéticos (es decir, con comportamiento atérmico) los cambios de energía Gibbs y de entropía de mezcla están dados por la extraordinariamente simple expresión:

$$\boxed{-\frac{\Delta G^C}{RT} = \frac{\Delta S^C}{R} = -(N_1 \ln \Phi_1^* + N_2 \ln \Phi_2^*)} \tag{8.5}$$

El cambio de entropía de la Ecuación (8.5) es similar, en su forma, al de la Ecuación (7.80) para una disolución regular, excepto que ahora se usan las fracciones de segmentos en lugar de las fracciones molares. Para el caso especial de $r = 1$, el cambio de entropía dado por la Ecuación (8.5) se reduce a la Ecuación (7.80), como podía esperarse. Sin embargo, cuando $r > 1$, la Ecuación (8.5) siempre proporciona entropías combinatoriales mayores que las suministradas por la Ecuación (7.80), para los mismos valores de N_1 y N_2 . Después de estudiar detenidamente estas ecuaciones, Hildebrand (1947) concluyó que, para sistemas no polares, la Ecuación (7.80) proporciona el límite inferior de la entropía combinatorial de mezcla

⁶ En general, dos líquidos puros tienen volúmenes libres diferentes debido a sus diferentes coeficientes de dilatación térmica. Según la teoría de Prigogine-Flory-Patterson, discutida en la Sección 8.2, dos líquidos con diferentes volúmenes libres experimentan una contracción neta durante la mezcla, por lo que aparecen contribuciones negativas a $\Delta_{\text{mix}}H$ y $\Delta_{\text{mix}}S$. Las contribuciones de las diferencias de volumen libre y de energía de contacto están incluidas en la parte residual de una propiedad de mezcla.

⁷ En la mayoría de los casos, pero no en todos, ΔS^C es el término dominante.

y la Ecuación (8.5) representa el límite superior; la entropía combinatorial de mezcla «verdadera» se encuentra, probablemente, entre ambas, dependiendo del tamaño y forma de las moléculas.

Diversos autores, incluyendo Huggins (1941, 1942), Guggenheim (1944, 1952), Staverman (1950), Tompa (1952) y Lichtenthaler (1973, 1974)⁸, han presentado modificaciones de la Ecuación (8.5).

Las modificaciones introducidas por Lichtenthaler son similares a las de Tompa, y proporcionan un método razonable para calcular ΔS^C para mezclas de diferente forma y tamaño. El modelo de Lichtenthaler supone que la relación de volúmenes moleculares (de Van der Waals) del polímero y del disolvente (considerado como un monómero) es r , el número de segmentos de una molécula de polímero. De la misma forma, la relación de áreas superficiales del polímero y del disolvente es q , el área superficial externa de una molécula de polímero. La relación q/r es una medida de la forma de la molécula de polímero; para el monómero $q/r = 1$. Cuando r se hace muy grande, en una cadena lineal $q/r \rightarrow 2/3$ y para una esfera (o cubo) $q/r \rightarrow 0$. Para moléculas globulares, la relación q/r adopta valores comprendidos entre cero y uno.

Las entropías de mezcla combinatoriales calculadas con la expresión de Lichtenthaler están comprendidas entre las calculadas con la Ecuación (7.80) y las calculadas con la Ecuación (8.5), dependiendo de la relación q/r . Si las moléculas 1 y 2 son idénticas en tamaño y forma, $q = r = 1$ y la expresión de Lichtenthaler se reduce a la Ecuación (7.80). Si el índice de coordinación⁹ se hace muy grande, $q/r \rightarrow 1$, la expresión de Lichtenthaler se identifica con la Ecuación (8.5) independientemente de la forma molecular.

La Figura 8.2 muestra las entropías de exceso combinatoriales por mol de sitios¹⁰ para mezclas de benceno y varias formas de polietileno. Esta figura demuestra que la entropía combinatorial depende mucho de la voluminosidad de las moléculas grandes, aumentando cuando aumenta q/r . La expresión de Flory-Huggins, Ecuación (8.5), no es capaz de distinguir entre los seis casos mostrados en la Figura 8.2.

Como la fórmula de Flory-Huggins depende sólo de la relación de tamaños, r , que tiene el mismo valor en los seis casos, predice el mismo resultado (curva discontinua en la Figura 8.2) independientemente de la forma molecular. Como la teoría de Flory supone que $q/r = 1$, nos proporciona una cota superior para la entropía combinatorial de exceso; por tanto, los resultados están próximos a los de la curva A con el valor más alto de q/r . Para mezclas de moléculas globulares, q/r es mucho menor que 1 (caso F), y la entropía de mezcla ideal [Ecuación (7.80)] es una aproximación mucho mejor que la Ecuación (8.5).

Donohue (1975) ha presentado un estudio del modelo de Lichtenthaler para la entropía combinatorial de mezcla, y ha demostrado que puede ser cuantitativamente transformado en la expresión de Flory-Huggins generalizada.

Aunque la expresión simple de Flory-Huggins no siempre da el valor (presumiblemente) correcto, cuantitativo de la entropía combinatorial de mezcla, sí describe cualitativamente muchos aspectos de las disoluciones atómicas de polímeros. Por esta causa, y por su simplicidad, la utilizaremos en esta sección, en el análisis de las disoluciones de polímeros que veremos a continuación.

La expresión de Flory y Huggins conduce, de inmediato, a una expresión para la entropía de exceso por mol de mezcla, que es

$$\frac{s^E}{R} = -x_1 \ln \left[1 - \Phi_2^* \left(1 - \frac{1}{r} \right) \right] - x_2 \ln \left[r - \Phi_2^* (r - 1) \right] \quad (8.6)$$

⁸ En la revisión de S. G. Sayegh y J. H. Vera, 1980, *Chem. Eng. J.*, 19: 1, se comparan varios modelos.

⁹ El índice de coordinación es el número de vecinos más próximos alrededor de una molécula de disolvente o de un segmento. Véase la Sección 7.4.

¹⁰ La entropía combinatorial de exceso se define, como de costumbre, como la diferencia entre la entropía de mezcla del sistema y la del sistema ideal. Aunque habitualmente se calculan por mol de mezcla, se puede convertir a entropía por mol de sitios, escribiendo:

$$\frac{s^E \text{ (por mol de sitios)}}{s^E \text{ (por mol de mezcla)}} = 1 - \left(1 - \frac{1}{r} \right) \Phi_2^*$$

donde Φ_2^* viene dada por la Ecuación (8.4).

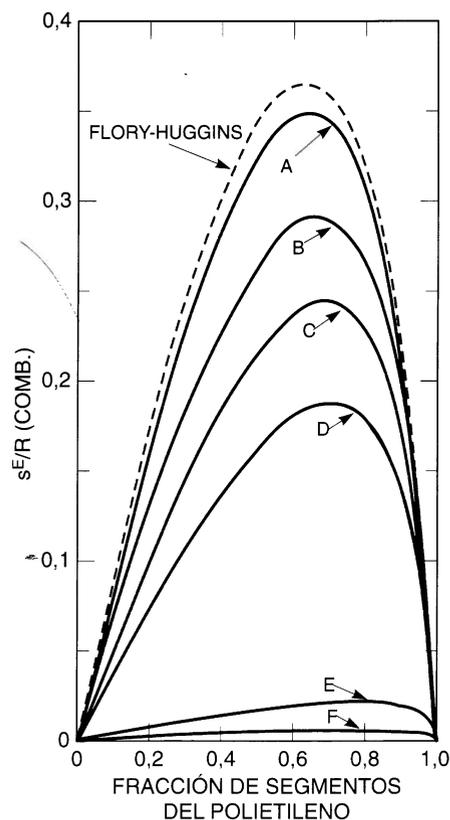


Figura 8.2 Entropía combinatorial de exceso por mol de sitios, para el benceno/polietileno.

Las curvas A a F se refieren a distintas formas del polietileno ($r = 1695$):

- A = cadena lineal, (q/r) = 0,788
- B = cinta plana de cadena doble, (q/r) = 0,591
- C = cinta plana de cadena cuádruple, (q/r) = 0,493
- D = forma de varilla, (q/r) = 0,394
- E = forma de varilla, pero más corta y con mayor sección que en D, (q/r) = 0,127
- F = cubo, (q/r) = 0,076

Reordenando algebraicamente la Ecuación (8.6) y desarrollando en serie los términos logarítmicos, se puede demostrar que para $r > 1$, s^E es positiva. Por consiguiente, para una disolución atérmica de componentes cuyas moléculas difieren en tamaño, la teoría de Flory-Huggins predice desviaciones negativas de la ley de Raoult:

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{h^E}{RT} - \frac{s^E}{R} = 0 - \frac{s^E}{R} < 0 \tag{8.7}$$

Para una disolución atérmica, la Ecuación (8.6) conduce a la siguiente expresión para la actividad del disolvente:

$$\ln a_1 = \ln(1 - \Phi_2^*) + \left(1 - \frac{1}{r}\right)\Phi_2^* \tag{8.8}$$

El correspondiente coeficiente de actividad (basado en la fracción molar) viene dado por¹¹

$$\ln \gamma_1 = \ln \left[1 - \left(1 - \frac{1}{r} \right) \Phi_2^* \right] + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \Phi_2^* \quad (8.9)$$

La Figura 8.3 muestra los coeficientes de actividad del disolvente según la Ecuación (8.9) para distintos valores de r , parámetro que expresa la disparidad del tamaño molecular entre los dos componentes. El coeficiente de actividad depende mucho de r para los valores pequeños de este parámetro, pero para valores grandes ($r \geq 100$), el coeficiente de actividad es casi independiente de r . Para disoluciones de polímeros de disolventes comunes, r es muy grande y en la Figura 8.3 puede verse que aparecen grandes desviaciones de la idealidad como resultado de las diferencias de tamaños moleculares, incluso en ausencia de efectos energéticos (entalpía de mezcla).

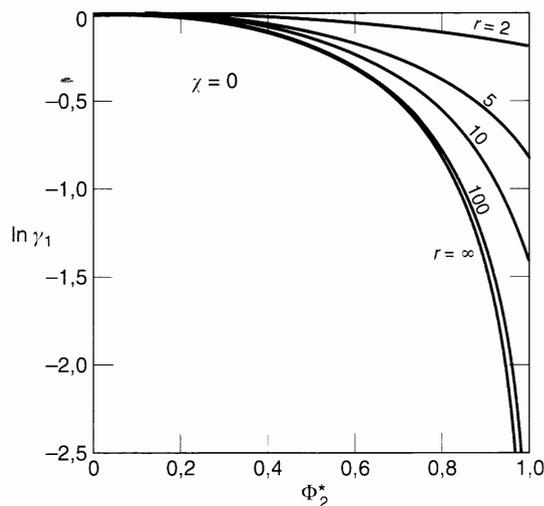


Figura 8.3 Coeficiente de actividad del disolvente en una disolución polimérica atérmica según la ecuación de Flory-Huggins. El parámetro r expresa el número de segmentos en una molécula de polímero.

Para aplicar los resultados teóricos de Flory y Huggins a disoluciones reales de polímeros, es decir, a disoluciones que no son atérmicas, ha sido frecuente añadir a la parte combinatorial de la energía Gibbs, Ecuación (8.5), un término semiempírico para la contribución residual. En otras palabras, añadimos un término que, si no hay diferencia en los volúmenes libres, es la entalpía de mezcla. La forma de este término es la misma que la utilizada en la teoría de disoluciones de Van Laar-Scatchard-Hildebrand (véanse las Secciones 7.1 y 7.2); la entalpía de exceso se supone proporcional al volumen de la disolución y al producto de fracciones en volumen. La ecuación de Flory-Huggins para disoluciones reales de polímeros se transforma en

$$\frac{\Delta_{\text{mix}} G}{RT} = \frac{\Delta G^C}{RT} + \frac{G^R}{RT} = N_1 \ln \Phi_1^* + N_2 \ln \Phi_2^* + \chi \Phi_1^* \Phi_2^* (N_1 + r N_2) \quad (8.10)$$

¹¹ En el límite $\Phi_2^* \rightarrow 1$, el coeficiente de actividad del disolvente en una disolución polimérica, basado en la fracción molar, es difícil de usar, puesto que en este límite, $\ln \gamma_1 \rightarrow -\infty$ para valores altos de r . En disoluciones poliméricas, es más conveniente utilizar el coeficiente de actividad del disolvente definido en la escala de fracciones en peso o fracciones en volumen, como pusieron de manifiesto D. Patterson, Y. B. Tewari, H. P. Schreiber y J. E. Guillet, 1971, *Macromolecules*, 4: 356.

La actividad del disolvente viene dada por

$$\ln a_1 = \ln(1 - \Phi_2^*) + \left(1 - \frac{1}{r}\right)\Phi_2^* + \chi\Phi_2^{*2} \quad (8.11)$$

y la correspondiente ecuación para el coeficiente de actividad del disolvente (basado en la fracción molar) es

$$\ln \gamma_1 = \ln \left[1 - \left(1 - \frac{1}{r}\right)\Phi_2^* \right] + \left(1 - \frac{1}{r}\right)\Phi_2^* + \chi\Phi_2^{*2} \quad (8.12)$$

donde χ es el *parámetro de interacción de Flory-Huggins* que depende de las fuerzas intermoleculares. La Figura 8.4 muestra los coeficientes de actividad del disolvente para disoluciones reales de polímeros según la ecuación de Flory-Huggins.

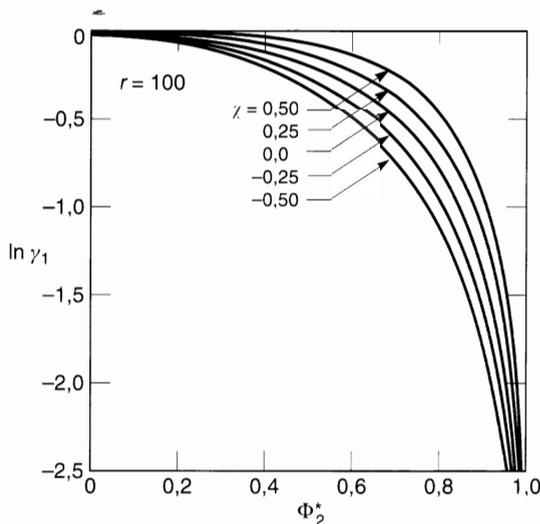


Figura 8.4 Coeficiente de actividad del disolvente en una disolución real de polímero según la ecuación de Flory-Huggins. El parámetro χ depende de las fuerzas intermoleculares entre el polímero y el disolvente.

Se supone que el parámetro adimensional χ es independiente de la composición¹², y está determinado por las energías que caracterizan las interacciones entre pares de segmentos de polímero, entre pares de moléculas de disolvente y entre un segmento de polímero y una molécula de disolvente. El parámetro χ se expresa en función de la energía de intercambio, Ecuación (7.71), como

$$\chi = \frac{w}{kT} \quad (8.13)$$

¹² Sin embargo, como se ha comprobado experimentalmente y como predicen las teorías más avanzadas (véase la Sección 8.3), χ varía con la concentración del polímero, a veces apreciablemente, al contrario de la teoría simple de Flory-Huggins. Las teorías más avanzadas se basan en una ecuación de estado que, al contrario de la teoría de red, permite mezclarse a los componentes con un cambio de volumen (a temperatura y presión constantes).

Suponiendo que la energía de intercambio w es independiente de la temperatura, el parámetro de Flory χ es inversamente proporcional a la temperatura. En este caso, la energía de intercambio se refiere al intercambio de moléculas de disolvente y segmentos de polímero, en lugar del intercambio de moléculas de disolvente y moléculas de soluto. Para disoluciones atérmicas, χ es cero, y para mezclas de componentes químicamente similares, χ es pequeño comparado con la unidad.

Las Ecuaciones (8.10) a (8.12) han sido muy utilizadas para describir propiedades termodinámicas de disoluciones formadas por moléculas de muy diferente tamaño. Por ejemplo, la Figura 8.5 muestra los coeficientes de actividad a dilución infinita del n -butano y del n -octano disueltos en n -alcanos (n -C₂₀H₄₂ hasta n -C₃₆H₇₄)¹³, medidos por cromatografía líquido-gas¹⁴. La Figura 8.5 muestra que las desviaciones negativas de la ley de Raoult se hacen más acusadas cuando aumenta la diferencia de tamaños moleculares del soluto y del disolvente. Como los componentes son similares químicamente, χ debe ser pequeño y, por ello, las desviaciones del comportamiento ideal se deben, fundamentalmente, a la diferencia de tamaños moleculares. Un resultado similar aparece en la Figura 8.6 que muestra los coeficientes de actividad del n -heptano en el sistema n -heptano/polietileno.

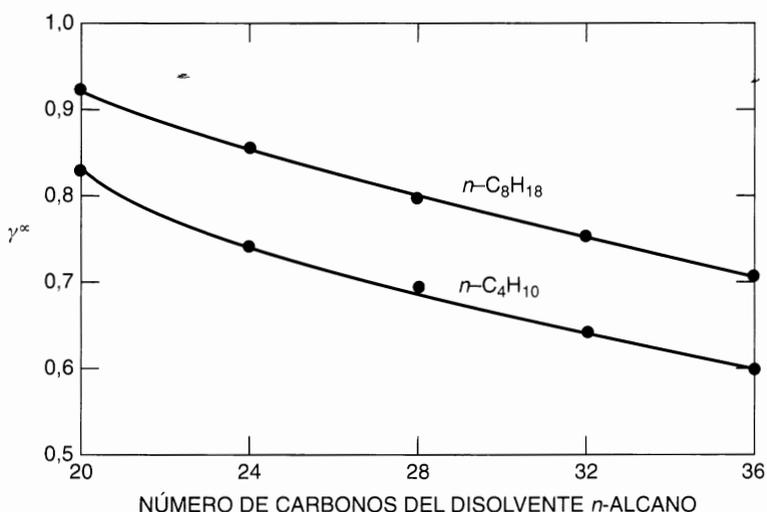


Figura 8.5 Coeficientes de actividad a dilución infinita del n -butano y del n -octano disueltos en n -alcanos a casi 100°C. Las desviaciones negativas de la ley de Raoult se deben a las diferencias de tamaño molecular.

La Figura 8.7 muestra cómo puede usarse la Ecuación (8.11) para correlacionar los datos de las disoluciones de caucho y obtener el parámetro de Flory-Huggins, χ . En la Figura 8.7, $1/r$ se ha hecho igual a cero. Para estos sistemas, las Ecuaciones (8.11) y (8.12) proporcionan una excelente representación de los datos, pero para muchos otros sistemas, la representación no es tan buena porque χ varía con la concentración del polímero, al contrario de la teoría simple.

Si hacemos r igual a la relación de volúmenes molares de polímero y disolvente, la fracción de segmentos, Φ^* , dada en la Ecuación (8.4), es idéntica a la fracción en volumen de la teoría de Scatchard-Hildebrand, Ecuaciones (7.25) y (7.26). Se puede demostrar que, en este caso, χ se puede expresar, en función de los parámetros de solubilidad, por

$$\chi = \frac{v_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (8.14)$$

¹³ Datos de J. F. Parcher *et al.*, 1975. *J. Chem. Eng. Data*, 20: 145.

¹⁴ Este método experimental se describe brevemente en el Apéndice F.

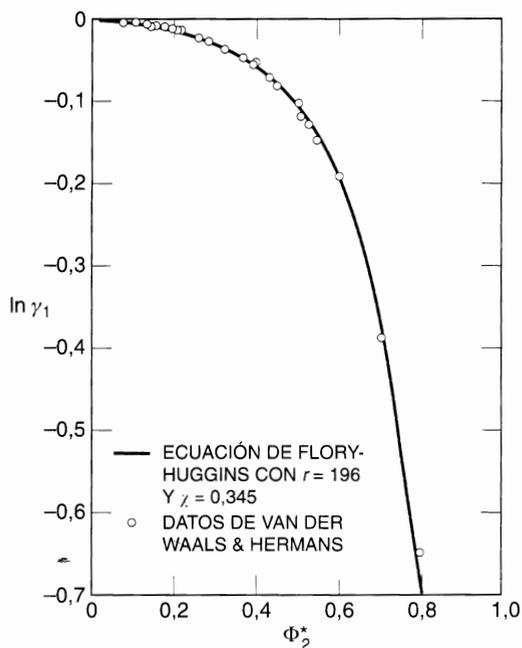


Figura 8.6 Coeficientes de actividad del heptano en el sistema *n*-heptano (1)/polietileno (2) a 109°C.

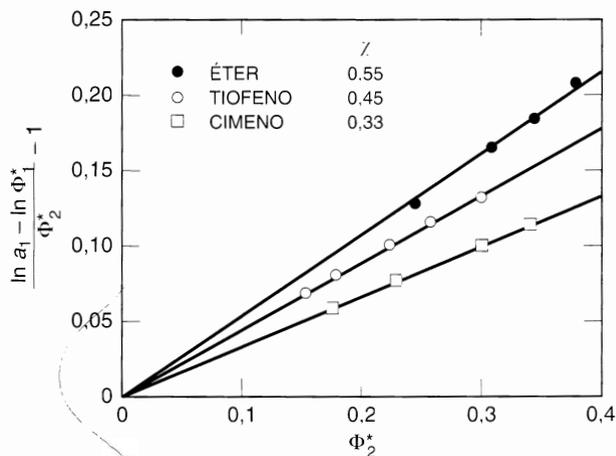


Figura 8.7 Correlación de datos utilizando la ecuación de Flory-Huggins. Datos de disoluciones de caucho a temperatura próxima a la ambiente. Los parámetros de interacción χ se obtienen de las pendientes de las rectas.

donde v_1 es el volumen molar del disolvente y δ_1 y δ_2 son, respectivamente, los parámetros de solubilidad del disolvente y del polímero. La Ecuación (8.14) no es adecuada para una descripción cuantitativa de las disoluciones de polímero pero proporciona una buena guía para una estimación cualitativa de la solubilidad del polímero. Cuando la solubilidad es buena, χ debe ser pequeño o negativo, como se estudia a continuación. Según la teoría de Scatchard-Hildebrand para componentes no polares, χ no puede ser negativo; sin embargo, se observan valores negativos de χ para muchos sistemas polares.

Un criterio para identificar un buen disolvente para un determinado polímero es

$$\delta_1 \approx \delta_2 \quad (8.15)$$

La Ecuación (8.15) proporciona un criterio práctico para los sistemas no polares (Burrel, 1955; Blanks y Prausnitz, 1964). Para los sistemas polares, Blanks (1964), Hansen (1967, 1967a, 1971) y Barton (1990) han sugerido una generalización aproximada de la Ecuación (8.14) para los sistemas polares.

La Tabla 8.1 muestra los parámetros de solubilidad de algunos polímeros no cristalinos. Comparando estos valores con los parámetros de solubilidad de los líquidos comunes (Tabla 7.1) se pueden obtener fácilmente algunas conclusiones sobre la solubilidad de los polímeros. Por ejemplo, los parámetros de solubilidad sugieren que el poliisobutileno ($\delta = 16,4$) se disuelve fácilmente en ciclohexano ($\delta = 16,8$) pero sólo es ligeramente soluble en sulfuro de carbono ($\delta = 20,5$).

Tabla 8.1 Parámetros de solubilidad de algunos polímeros amorfos a aproximadamente 25 °C (Grunke, 1989).

Polímero	δ (J cm ⁻³) ^{1/2}
Teflón	12.7
Polidimetilsiloxano	14.9
Poliétileno	16.2
Poliisobutileno	16.4
Polibutadieno	17.4
Poliestireno	18.6
Poli(metacrilato de metilo)	19.4
Poli(cloruro de vinilo)	19.8
Diacetato de celulosa	22.3
Poli(cloruro de vinilideno)	25.0
Poliacrilonitrilo	25.3

Es importante recordar que todas las relaciones dadas en esta sección están restringidas a polímeros amorfos; no son aplicables directamente a polímeros cristalinos, vítreos o entrecruzados.

Aunque la ecuación de Flory-Huggins para disoluciones reales de polímeros no proporciona una descripción precisa de las propiedades termodinámicas de dichas disoluciones, esta teoría es relativamente simple y contiene casi todas las características esenciales que diferencian las disoluciones de moléculas grandes de las que contienen solamente moléculas de tamaño normal.

La adición de un término residual a los resultados teóricos para las mezclas atérmicas es esencialmente una modificación empírica para obtener una expresión razonable para la energía Gibbs de mezcla. Según la teoría, χ debe ser independiente de la concentración y del peso molecular del polímero, pero en muchos sistemas, especialmente en los polares, χ cambia considerablemente con ambos (Koningsveld *et al.*, 1968, 1970, 1971; Siow *et al.*, 1972; Orwoll, 1977). Además, la teoría supone erróneamente que la entalpía de mezcla debe coincidir con el último término de la Ecuación (8.10); sin embargo, los datos calorimétricos de entalpía de mezcla proporcionan frecuentemente un valor de χ bastante diferente del obtenido correlacionando actividades experimentales con la Ecuación (8.11). Esto se debe, en parte, a que los valores de χ obtenidos a partir de las Ecuaciones (8.10) a (8.12) están asociados directamente con la aproximación de Flory-Huggins para la contribución combinatorial; una aproximación diferente para la contribución combinatorial ocasiona necesariamente un cambio en el valor de χ . Sin embargo, el valor de χ obtenido a partir de actividades experimentales tiene una parte entrópica y otra entálpica. Por último, los resultados experimentales de muchos investigadores muestran claramente que la dependencia con la temperatura de χ no es una simple proporcionalidad con el inverso de la temperatura.

Cuando la teoría simple de Flory-Huggins se aplica al equilibrio líquido-líquido sólo puede explicar la miscibilidad parcial de los sistemas polímero/disolvente a bajas temperaturas. La entropía combinatorial siempre favorece la mezcla y, por consiguiente, si χ es cero o negativo, se obtiene miscibilidad completa a cualquier temperatura. Sin embargo, si $\chi > 0$ existe un límite superior en el que aparece miscibilidad parcial. Cuando se combina la Ecuación (8.10) para la energía Gibbs de mezcla con las ecuaciones de estabilidad (véase la Sección 6.12), la condición de miscibilidad completa de los componentes 1 y 2 viene dada por

$$\chi \leq \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{r}} \right)^2 \quad (8.16)$$

El signo igual caracteriza la inestabilidad incipiente para la que χ se designa por su valor crítico χ^c y que ocurre a la composición crítica

$$\Phi_2^{*c} = \frac{1}{1 + \sqrt{r}} \quad (8.17)$$

En disoluciones de polímero, cuando $r \gg 1$, el valor crítico de χ^c es prácticamente 1/2. La composición crítica tiene lugar a muy bajas concentraciones de polímero, aproximándose a cero cuando $r \rightarrow \infty$. En disoluciones ordinarias, cuando $r = 1$, los valores críticos son $\chi^c = 2$ y $\Phi_2^{*c} = x_2 = 0,5$, de acuerdo con los resultados de la Sección 7.6. La temperatura crítica, T^c , para la separación de fases es la *temperatura crítica superior de disolución* (UCST)¹⁵; es decir, para $T > T^c$ sólo hay una fase líquida estable (miscibilidad completa), mientras que para $T < T^c$ hay dos fases líquidas estables. En un sistema polímero/disolvente, la UCST límite para un polímero de peso molecular infinito se conoce como *temperatura θ* (theta). Como χ es inversamente proporcional a la temperatura [Ecuación (8.13)], θ puede expresarse como

$$\frac{\chi(T)}{\chi^c(T = \theta)} = 2\chi(T) = \frac{\theta}{T} \quad (8.18)^{16}$$

Si se conoce θ para un sistema polímero/disolvente, se puede usar la Ecuación (8.18) para calcular $\chi(T)$ si el peso molecular es muy alto.

La Figura 8.8 muestra los diagramas de fase calculados para mezclas binarias según la teoría de Flory-Huggins. Desde $r = 1$ a $r \rightarrow \infty$ la UCST reducida aumenta en un factor 4.

Aunque la teoría simple no lo predice, se ha observado miscibilidad parcial a altas temperaturas (LCST) en muchos sistemas polímero/disolvente (Siow *et al.*, 1972), como se indica en la Figura 8.9(a). Cuando aumenta el peso molecular, la diferencia entre la LCST y la UCST tiende a disminuir, resultando un diagrama de fases en forma de «reloj de arena» cuando las dos regiones de miscibilidad limitada se tocan. En ese caso, no hay miscibilidad completa en todo el intervalo de temperatura, como se muestra en la Figura 8.9(b). Pero la LCST también puede tener lugar a temperaturas inferiores a la UCST, como se vio en la Sección 6.13, resultando un diagrama de fases en forma de «isla» (o lazo cerrado) como la mostrada en la Figura 8.9(c). Una explicación cualitativa realista de este fenómeno fue dada por Hirschfelder *et al.* (1937) hace muchos años. El comportamiento de lazo cerrado se produce como consecuencia de tres contribuciones a la energía Helmholtz de mezcla: fuerzas de dispersión, entropía combinatorial de mezcla e interacciones específicas muy direccionales (como enlaces de hidrógeno). Mientras las fuerzas de dispersión favorecen energéticamente la separación de fases, la entropía combinatorial de mezcla favorece

¹⁵ N. de los T.: Las temperaturas críticas superior (UCST) e inferior (LCST) y los acrónimos utilizados para designarlas se han introducido en la Sección 6.13.

¹⁶ Comparando las Ecuaciones (8.16) y (8.18) se demuestra que $\chi(T = \theta) = 1/2$.

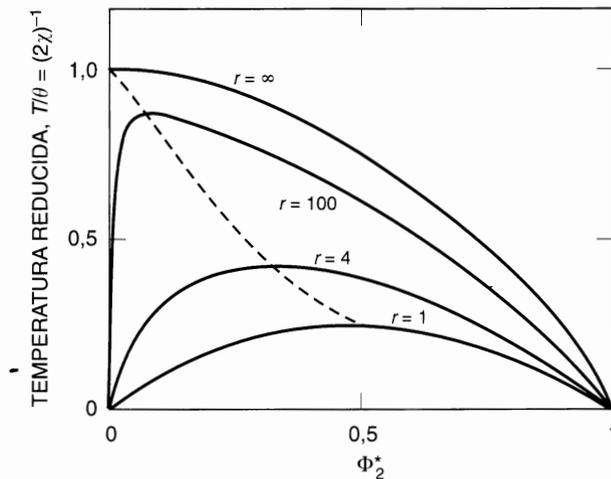


Figura 8.8 Diagramas de fase (puntos de rocío) calculados para una mezcla binaria según la teoría de Flory-Huggins. La línea discontinua muestra el locus de las temperaturas críticas superiores de disolución.

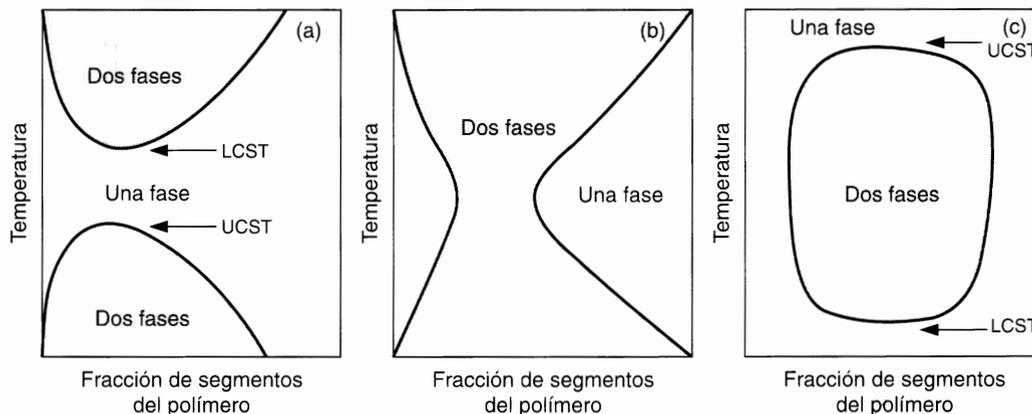


Figura 8.9 Representación esquemática de la estabilidad de las fases en tres disoluciones binarias de polímero. (a) la UCST está debajo de la LCST; (b) en forma de reloj de arena; (c) forma de isla o lazo cerrado, cuando la LCST está debajo de la UCST.

la miscibilidad mutua. Las interacciones específicas son energéticamente favorables pero entrópicamente desfavorables, por su gran carácter direccional y específico. Por consiguiente, en presencia de interacciones específicas entre componentes distintos, la mezcla podría formar una sola fase homogénea, a bajas temperaturas, cuando la energía de las interacciones específicas sea comparable a la energía térmica kT . A temperaturas moderadas, cuando no dominan ni las interacciones específicas ni la entropía combinatorial de mezcla, el efecto de las fuerzas de dispersión se hace importante y la mezcla presenta separación de fases. A altas temperaturas prevalece la entropía combinatorial de mezcla y reaparece una sola fase homogénea.

Con argumentos fundamentalmente empíricos, Qian *et al.* (1991; 1991a) introdujeron en la teoría de red original de Flory-Huggins un parámetro χ dado por el producto de dos funciones, una que depende de la composición y otra de la temperatura. Este modelo semiempírico permite explicar casi todos los tipos observados de diagramas de fase líquido-líquido binarios (UCST, LCST, UCST y LCST, tipo reloj

de arena y lazo cerrado) ajustando los coeficientes en las funciones que dan las dependencias deseadas con la temperatura y la composición de χ . Bae y colaboradores (1993) han publicado generalizaciones y simplificaciones del trabajo de Qian.

Bae *et al.* (1993) asignaron empíricamente al parámetro χ de Flory, una dependencia con la composición y la temperatura:

$$\chi(T, \Phi) = D(T)B(\Phi_2) \quad (8.19)$$

con

$$D(T) = d_0 + \frac{d_1}{T} + d_2 \ln T \quad (8.20)$$

y

$$B(\Phi_2) = \frac{1}{1 - b\Phi_2} \quad (8.21)$$

donde d_0 , d_1 , d_2 y b son parámetros binarios.

Utilizando los parámetros binarios ajustables que se dan en la Tabla 8.2, Bae *et al.* obtuvieron muy buenos ajustes de datos de LLE, como muestran las Figuras 8.10 y 8.11. La Figura 8.10 compara las curvas del punto de rocío, experimental y calculada, para el sistema polietilenglicol (PEG)/agua. Los pesos moleculares del PEG son 3350, 8000 y 15000 g mol⁻¹. Las líneas continuas en el diagrama de fases de lazo cerrado son calculadas, y reproducen los datos experimentales muy bien.

Tabla 8.2 Parámetros binarios* del modelo de Flory-Huggins modificado empíricamente [Ecuaciones (8.22) y (8.24)]. PEG = polietilenglicol; PE = poliestireno; PVME = poli(vinil metil éter). El peso molecular, promedio en peso, del PVME es $\bar{M}_w = 99000$ g mol⁻¹.

	PE/Agua				PE/PVME	
	\bar{M}_w del PEG (g mol ⁻¹)				\bar{M}_w del PE (g mol ⁻¹)	
	3350	8000 (de LLE)	8000 (de VLE)	15000	50000	100000
b	0.5137	0.4523	0.8750	0.5840	-0.8999	-1.5393
d_0	60.37	46.50	2.3×10^{-7}	25.19	0.0264	0.0443
d_1	-3933.5	-3005.2	-137.25	-1619.6	-92490	-16.3640
d_2	-8.3581	-6.4178	0.1161	-3.4401	0	0

* Bae *et al.* (1993).

La Figura 8.11 muestra las curvas del punto de rocío de dos mezclas de polímeros: poliestireno (PE)/poli(vinil metil éter) (PVME) para dos muestras de diferente peso molecular del PE. Este sistema presenta LCST que disminuye al crecer el peso molecular del PE. El índice de polidispersidad del PVME ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 2.1$) muestra que no es un polímero monodisperso y, por consiguiente, las ecuaciones de un sistema binario no son realmente aplicables. Sin embargo, las líneas continuas calculadas con los parámetros ajustables de la Tabla 8.2 concuerdan bien con los experimentos.

El modelo de Flory-Huggins modificado empíricamente, no tiene más fundamento teórico que el de la ecuación original de Flory-Huggins. El modelo modificado es algebraicamente simple, utiliza pocos parámetros ajustables y parece ser adecuado para representar el equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido, incluso los diagramas de fase en forma de lazo cerrado, pero no tiene valor predictivo. Dados unos datos experimentales binarios, el modelo de Flory-Huggins modificado es sólo útil para representar los datos dentro de un contexto simplificado de termodinámica molecular.

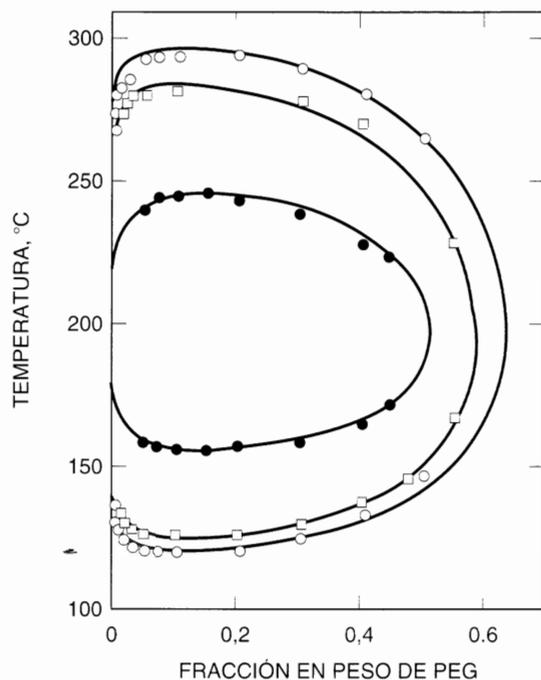


Figura 8.10 Diagramas de fase de tres sistemas PEG/agua que representan las temperaturas de los puntos de rocío en función de las fracciones en peso de PEG. Los pesos moleculares del PEG son 3350 g mol^{-1} (●); 8000 g mol^{-1} (○) y 15000 g mol^{-1} (□). Las líneas son calculadas (Bae *et al.*, 1993).

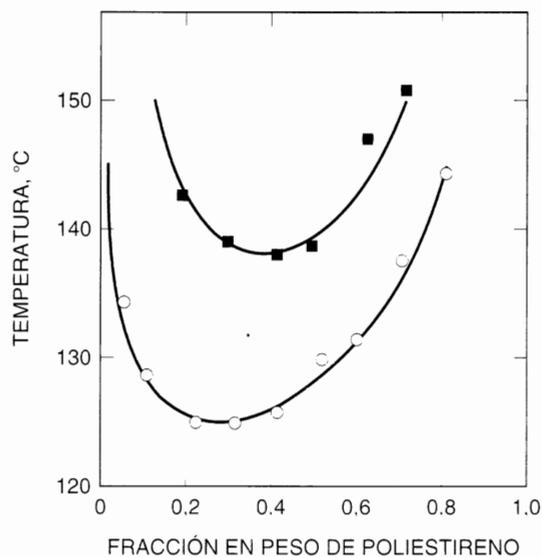


Figura 8.11 Diagramas de fase de dos sistemas PE/PVME que representan las temperaturas de los puntos de rocío en función de las fracciones en peso de poliestireno. Los pesos moleculares del PE son 50000 g mol^{-1} (■) y $100000 \text{ g mol}^{-1}$ (○). Las líneas son calculadas (Bae *et al.*, 1993).

Desde el trabajo original de Flory y Huggins a principios de los años cuarenta, se ha desarrollado una gran variedad de teorías para disoluciones de polímeros. Algunas de las teorías propuestas son modificaciones de la ecuación de Flory-Huggins, basadas en una *red con empaquetamiento compacto*.

Por ejemplo, Freed y colaboradores (Freed, 1985; Bawendi *et al.*, 1987, 1988; Madden *et al.*, 1990, 1990a) desarrollaron una *teoría de campo cristalino* para disoluciones de polímeros que, en principio, proporciona una solución matemática exacta de la red de Flory-Huggins, es decir, Freed *et al.* eliminaron las simplificaciones introducidas por Flory y Huggins. Con la teoría de Freed se han calculado valores que concuerdan bien con los resultados de simulación de Dickman y Hall (1986). También se ha aplicado con éxito a mezclas de polímeros (Dudowicz y Freed, 1991).

Basándose en la teoría de campo cristalino de Freed, Hu y colaboradores (1991) han propuesto un modelo de red doble para la energía Helmholtz de mezcla de disoluciones binarias de polímeros. Este modelo incluye interacciones específicas, tales como enlaces de hidrógeno.

Hino *et al.* (1993) han desarrollado un modelo simple de termodinámica molecular. Utilizando un modelo de red gaseosa incompresible de Brincke y Karasz (1984), Hino *et al.* introdujeron interacciones específicas en la expresión de la energía Helmholtz de mezcla obtenida por Lambert *et al.* (1993) correlacionando los resultados de simulación por Monte-Carlo. El modelo de Hino es conceptual y matemáticamente simple. Hino consideró una mezcla binaria de componentes 1 y 2 que pueden tener interacciones específicas entre componentes similares y entre componentes distintos. Se supone que cada punto de contacto de una molécula interacciona de forma específica con una energía de interacción $\varepsilon_{ij} + \delta\varepsilon_{ij}$ o de forma no específica con una energía de interacción ε_{ij} , donde $i = 1$ y $j = 1$ o 2 . Tanto ε_{ij} como $\delta\varepsilon_{ij}$ son negativos e independientes de la temperatura. Hino supuso que una fracción de interacciones, f_{ij} , son específicas y la fracción restante, $1 - f_{ij}$, son no específicas. Para obtener una expresión simple para la energía interna de mezcla, $\Delta_{\text{mix}}U$, Hino supuso que f_{ii} en la mezcla y en el componente puro i son iguales. Una suposición similar se hace para f_{jj} . Estas suposiciones son consistentes con la hipótesis de considerar que f_{ij} depende sólo de la temperatura, y es independiente de la composición, como se indica en la Ecuación (8.26). Con estas suposiciones, $\Delta_{\text{mix}}U$ viene dada por

$$\Delta_{\text{mix}}U = \frac{1}{2} N_{12}\omega \quad (8.22)$$

donde N_{12} es el número total de pares de contactos 1-2 y ω se define como

$$\omega \equiv \varepsilon + f_{11}(-\delta\varepsilon_{11}) + f_{22}(-\delta\varepsilon_{22}) + f_{12}(2\delta\varepsilon_{12}) \quad (8.23)$$

donde ε es una energía de intercambio:

$$\varepsilon \equiv 2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22} \quad (8.24)^{17}$$

Además, Hino supuso que f_{ij} viene dada por la ley de distribución de Boltzmann:

$$\frac{1 - f_{ij}}{f_{ij}} = g_{ij} \exp \left[- \frac{\varepsilon_{ij} - (\varepsilon_{ij} + \delta\varepsilon_{ij})}{kT} \right] \quad (8.25)$$

donde g_{ij} es la relación de las degeneraciones de las interacciones i - j no específicas: así, f_{ij} viene dada por

$$f_{ij} = \frac{1}{1 + g_{ij} \exp(\delta\varepsilon_{ij}/kT)} \quad (8.26)$$

¹⁷ La energía de intercambio definida aquí es similar, pero no igual, a la dada en la Ecuación (7.71).

La energía Helmholtz de mezcla ($\Delta_{\text{mix}}A$) se obtiene integrando la ecuación de Gibbs-Helmholtz mediante la expresión de Guggenheim para la entropía de mezcla atérmica como condición de contorno:

$$\frac{\Delta_{\text{mix}}A}{N_r kT} = \int_0^1 \frac{\tilde{T}}{\tilde{T}} \frac{\Delta_{\text{mix}}U}{N_r \varepsilon} d\left(\frac{1}{\tilde{T}}\right) + \left(\frac{\Delta_{\text{mix}}A}{N_r kT}\right)_{\tilde{T}=0} \quad (8.27)$$

y

$$\left(\frac{\Delta_{\text{mix}}A}{N_r kT}\right)_{\tilde{T}=0} = \frac{\Phi_1^*}{r_1} \ln \Phi_1^* + \frac{\Phi_2^*}{r_2} \ln \Phi_2^{*2} + \frac{z}{2} \left(\Phi_1^* \frac{q_1}{r_1} \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1^*} + \Phi_2^* \frac{q_2}{r_2} \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2^*} \right) \quad (8.28)$$

donde N_r es el número total de puntos de red y \tilde{T} es una temperatura adimensional definida como

$$\tilde{T} \equiv \frac{kT}{\varepsilon} \quad (8.29)$$

En estas expresiones, r_i , Φ_i^* y θ_i son el número de segmentos por molécula, la fracción en volumen y la fracción de superficie del componente i , respectivamente. Φ_i^* y θ_i se definen como

$$\Phi_i^* \equiv \frac{N_i r_i}{N_1 r_1 + N_2 r_2} \quad (8.30)$$

$$\theta_i \equiv \frac{N_i q_i}{N_1 q_1 + N_2 q_2} \quad (8.31)$$

donde N_i y q_i son el número de moléculas y el parámetro de área superficial del componente i , respectivamente; q_i está relacionado con el número de contactos superficiales por molécula. zq_i , definido como

$$zq_i \equiv r_i(z-2) + 2 \quad (8.32)$$

donde z es el índice de coordinación de la red. Hino utiliza una red cúbica simple ($z = 6$).

La expresión utilizada para N_{12} se basa en la expresión obtenida por Lambert *et al.* (1993) correlacionando los resultados de simulación por Monte-Carlo de varias mezclas monómero/r-mero:

$$N_{12} = N_r \Phi_1^* \Phi_2^* [A + B(\Phi_2^* - \Phi_1^*) + C(\Phi_2^* - \Phi_1^*)^2] \quad (8.33)$$

donde

$$A = a_0(r_2) + a_1(r_2) \left[\exp\left(\frac{\omega}{kT}\right) - 1 \right] \quad (8.34)$$

$$a_0(r_2) = 6 - \frac{0.9864 (r_2 - 1)}{1 + 0.8272 (r_2 - 1)} \quad (8.35)$$

$$a_1(r_2) = -1.2374 - \frac{0.09616 (r_2 - 1)}{1 + 0.14585 (r_2 - 1)} \quad (8.36)$$

$$B(r_2) = \frac{0.8186 (r_2 - 1)}{1 + 0.76494 (r_2 - 1)} \quad (8.37)$$

$$C = 1.20 \left[\exp\left(\frac{\omega}{kT}\right) - 1 \right] \quad (8.38)$$

Los coeficientes numéricos en las Ecuaciones (8.35) a (8.38) se obtienen a partir de cálculos de Monte-Carlo. La dependencia de N_{12} con la temperatura se expresa en función de la temperatura adimensional, que ahora viene dada por kT/ω .

En este modelo, el número de segmentos de la molécula más pequeña, r_1 , se hace siempre igual a 1. Para mezclas de sustancias de bajo peso molecular, r_2 se determina, o bien a partir de la relación de parámetros de tamaño de UNIQUAC, proporcionales a los volúmenes moleculares de Van der Waals, o bien r_2 se hace igual a la relación de volúmenes molares a temperatura ambiente. Por consiguiente, el parámetro de tamaño r_2 no es un parámetro ajustable sino un parámetro físico preestablecido. Los parámetros ajustables para una mezcla binaria son el parámetro energético ε para interacciones no específicas y el parámetro de degeneración g_{ij} y el parámetro energético $\delta\varepsilon_{ij}$ para interacciones específicas, donde $i = 1$ o 2 y $j = 1$ o 2 . Todos estos parámetros ajustables se determinan a partir de los datos experimentales.

Para muchas mezclas polímero/disolvente, el modelo de Hino *et al.* (1993) puede describir un comportamiento de fases de lazo cerrado considerando solamente interacciones específicas entre componentes distintos. Haciendo suposiciones razonables, Hino asignó $g_{12} = 5000$ y calculó ε a partir de \tilde{T}^c en la UCST o LCST y $\delta\varepsilon_{12}$ a partir de la relación experimental de UCST y LCST. Como ejemplo, la Figura 8.12 compara las curvas de coexistencia teóricas con los datos experimentales para el sistema polietilenglicol/agua con dos pesos moleculares del polímero. Aunque las interacciones específicas se han introducido de forma simple, el modelo de Hino reproduce bien los datos experimentales.

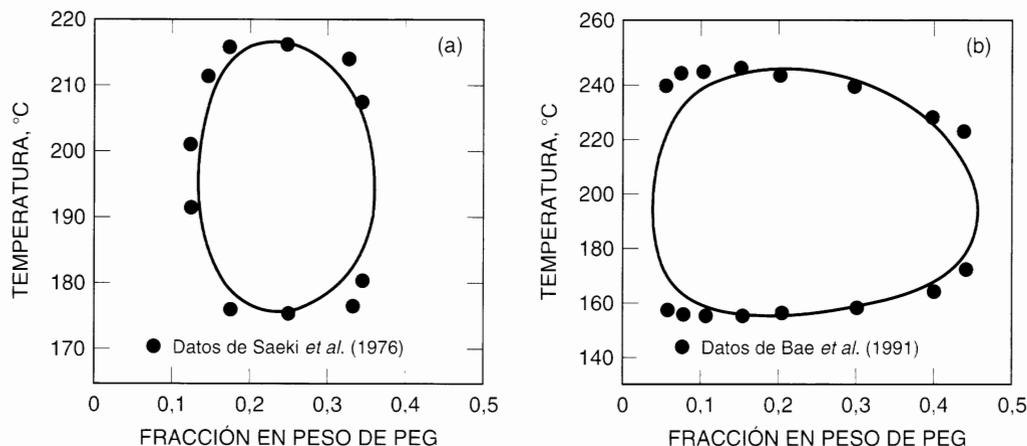


Figura 8.12 Curvas de coexistencia temperatura-composición para el sistema polietilenglicol/agua. (a) $\bar{M}_n = 2190$ g mol⁻¹; (b) $\bar{M}_n = 3350$ g mol⁻¹; — modelo de Hino *et al.* (1993).

Para tener en cuenta los cambios de densidad y compresibilidad en mezclas isotérmicas, Sanchez y Lacombe (1976, 1977, 1978), Costas y Sanctuary (1981, 1984), Panayiotou y Vera (1982), y Kleintjens y Koningsveld (1980, 1982) han desarrollado formas nuevas del modelo de red basadas en la teoría de Flory-Huggins; la idea central es utilizar una red dejando vacantes algunos de sus puntos (huecos). Sanchez y Balazs (1989) introdujeron correcciones para incluir interacciones direccionales entre componentes distintos. Panayiotou y Sanchez (1991) modificaron la teoría de red de disoluciones de polímeros para tener en cuenta las interacciones fuertes (enlaces de hidrógeno) entre el polímero y el disolvente. Este modelo está expresado en forma de ecuación de estado, capaz de describir las propiedades termodinámicas de las disoluciones de polímeros en amplios intervalos de las condiciones externas, desde el estado líquido ordinario hasta temperaturas altas y presiones donde el disolvente puede llegar a ser supercrítico, como se estudia brevemente en la sección siguiente.

8.3 Ecuaciones de estado para disoluciones de polímeros

Los modelos de red, estudiados en la Sección 8.2, suelen ser capaces de describir las principales características de las mezclas líquidas que contienen moléculas no polares de diferente tamaño y forma. En la teoría de disoluciones regulares se combinan una expresión de la entropía combinatorial de mezcla con una expresión sencilla para la energía de mezcla obtenida sumando las energías de interacción entre sitios vecinos. Pero este método simplificado resulta inadecuado, desde el punto de vista cuantitativo, cuando se compara con los datos experimentales. Incluso para mezclas de *n*-alcanos, la teoría de red no puede describir satisfactoriamente las propiedades termodinámicas de exceso (Flory *et al.*, 1964, 1965, 1967). En particular, el cambio de volumen durante la mezcla está fuera del alcance de la teoría. Sin embargo, los experimentos indican que cuando se forma la mezcla líquida a temperatura y presión constantes, los cambios de volumen de mezcla pequeños son la regla y no la excepción, incluso para mezclas de moléculas no polares.

Las entropías de exceso observadas en las mezclas se suelen desviar bastante de las contribuciones combinatoriales calculadas. Esta desviación, junto con los cambios de volumen observados, dirige la atención hacia la principal deficiencia de la teoría de red: la necesidad de tener en cuenta propiedades adicionales de los componentes puros además de los que reflejan el tamaño molecular y la energía potencial. Estas propiedades se ponen de manifiesto en el comportamiento *P-V-T* o en la ecuación de estado.

En general, los fluidos puros tienen volúmenes libres diferentes, es decir, diferentes grados de dilatación. Cuando se mezclan líquidos de volúmenes libres diferentes, esta diferencia contribuye a las funciones de exceso. Las diferencias en los volúmenes libres deben tenerse en cuenta especialmente en las mezclas de líquidos cuyas moléculas son de muy distinto tamaño. Por ejemplo, en una disolución de un polímero en un disolvente de bajo peso molecular y químicamente similar, hay pocas diferencias en las interacciones intermoleculares pero las diferencias en el volumen libre son significativas. El disolvente de bajo peso molecular puede estar mucho más dilatado que el polímero líquido; la diferencia de dilatación (volumen libre) tiene un efecto importante en las propiedades de la disolución. Un ejemplo lo proporcionan el propano y el polietileno a la temperatura ambiente, donde el propano está muy por encima de su punto de ebullición normal, por lo que se encuentra mucho más dilatado que el polietileno.

Un procedimiento adecuado para deducir una ecuación de estado (EOS) para líquidos y mezclas de líquidos consiste en empezar con una expresión para la función de partición canónica utilizando conceptos similares a los usados por Van der Waals. La *teoría de Prigogine-Flory-Patterson* (Prigogine, 1957; Flory, 1965, 1970; Patterson, 1969, 1970) proporciona un buen ejemplo. Otra posibilidad es construir una función de partición para moléculas grandes, a fin de obtener una ecuación de estado basada en la teoría de red con huecos, como fue discutido, por ejemplo, por Bonner *et al.* (1972) y desarrollado por Eichinger y Flory (1968) y Simha y Somcynsky (1969, 1971); Sanchez y Lacombe (1976, 1977) han desarrollado una versión de mucho éxito, que ha sido generalizada por Panayiotou y Sanchez (1991) para incluir disoluciones de polímeros con asociación.

Los avances en termodinámica estadística han situado en primera línea los modelos de esferas tangentes para fluidos en forma de cadena. Estos modelos abandonan la idea de la red, para considerar el polímero como esferas tangentes unidas libremente donde las esferas no enlazadas interactúan con un potencial intermolecular específico. Ejemplos de estos modelos son la generalización del modelo de Flory desarrollada por Hall y colaboradores (Dickman y Hall, 1986; Honnell y Hall, 1989; Smith *et al.*, 1995) y, como se introdujo en la Sección 7.17, la teoría estadística de fluidos asociados (SAFT) desarrollada por Chapman *et al.* (1990) y la teoría de cadenas de esferas rígidas perturbadas (PHSC) de Song *et al.* (1994).

Lambert *et al.* (1998) han llevado a cabo una recopilación de las ecuaciones de estado para polímeros fundidos y mezclas de polímeros con disolventes y otros polímeros. A continuación se presenta un breve estudio de algunas ecuaciones de estado y las ideas básicas de su deducción.

Teoría de Prigogine-Flory-Patterson

Este modelo termodinámico-estadístico está basado en las ideas fundamentales de Van der Waals:

- La estructura de un fluido está determinada fundamentalmente por las fuerzas repulsivas entre sus moléculas.
- La contribución de las fuerzas atractivas se tiene en cuenta suponiendo que las moléculas se encuentran situadas en un campo isótropo y homogéneo definido por el potencial intermolecular (atractivo). Este campo se obtiene promediando las fuerzas atractivas. Una consecuencia de este promedio es que, a composición constante, el campo viene expresado por funciones sencillas de la densidad y la temperatura.

Numerosos artículos han presentado teorías tipo Van der Waals para fluidos densos formados por moléculas esféricas de pequeño tamaño (Henderson, 1974; Swinton, 1976). Pero sólo unos pocos autores (Flory, 1970; Patterson, 1969, 1970) han aplicado estas ideas a fluidos formados por moléculas grandes, porque con estas moléculas hay que tener en cuenta los grados de libertad *externos*¹⁸ (rotacionales, vibracionales) además de los grados de libertad traslacionales. Una aproximación para hacer esto fue sugerida por Prigogine (1957), pero como esta aproximación es válida solamente a altas densidades (como las de un líquido), hay que tener cuidado cuando se aplica la aproximación de Prigogine a un intervalo grande de densidades. Scott y van Konynenburg (1970) pusieron de manifiesto que las teorías que usan la aproximación de Prigogine son cualitativamente incorrectas a bajas densidades, a no ser que se modifique la aproximación, como se indica en la Sección 7.15.

Para mezclas líquidas, especialmente disoluciones de polímeros, la teoría de Prigogine-Flory-Patterson ha demostrado ser muy útil. Ahora resumiremos las etapas esenciales de esa teoría. Primero analizaremos los líquidos puros y después las mezclas líquidas.

Como se ha visto en la Sección 7.15, la función de partición de Van der Waals generalizada, para un fluido de un solo componente poliatómico, puede expresarse como

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V_f}{\Lambda^3} \right)^N [q_{\text{ext}}(V)]^N [q_{\text{int}}(T)]^N \left[\exp \left(\frac{-E_o}{2kT} \right) \right]^N \quad (8.39)$$

donde N es el número de moléculas en el volumen total V a la temperatura T , $E_o/2$ es la energía potencial intermolecular media experimentada por una molécula, debida a las fuerzas atractivas de todas las demás moléculas, y Λ es la longitud de onda de De Broglie, que depende sólo de la temperatura y de la masa molecular. V_f es el volumen libre, es decir, el volumen disponible para el centro de masas de una molécula que se mueve en un volumen V . El producto $[q_{\text{ext}}(V)q_{\text{int}}(T)] = q_{r,v}$ [véase la Ecuación (7.219)] representa la contribución (por molécula) de los grados de libertad rotacionales y vibracionales, mientras que las contribuciones de los grados de libertad traslacionales vienen dados por el primer término entre paréntesis de la Ecuación (8.39)¹⁹.

Siguiendo a Flory (1964, 1965, 1967, 1970) subdividimos cada una de las N moléculas en r segmentos. La definición de un segmento es arbitraria; es decir, se considera apropiado tomarlo como una porción isométrica de una molécula en cadena²⁰.

¹⁸ Aquí, externo se refiere a esas rotaciones y vibraciones (amplitud grande, frecuencia baja) que dependen de la densidad. La división entre externo e interno es, en cierto modo, arbitraria. A densidades muy altas, todos los grados de libertad son externos.

¹⁹ El significado de q utilizado aquí no debe confundirse con el utilizado en las secciones precedentes de este mismo capítulo.

²⁰ Para $r > 1$, hay que incluir en la Ecuación (8.39) un factor combinatorial Q^c que tenga en cuenta la degeneración originada por la disposición de los segmentos en el espacio. En términos del modelo de red (compárese con la Sección 8.2), Q^c expresa el número de formas de ordenar los segmentos de N moléculas en una red espacial de rN sitios. Mientras sólo estemos interesados en la ecuación de estado, no es necesario especificar Q^c ; basta con suponer que es independiente del volumen, y en este caso no contribuye a la ecuación de estado.

Para moléculas poliatómicas, grandes, en una fase condensada, el número de grados de libertad externos no se puede estimar a partir de estos principios. En su lugar, definimos un parámetro c (por segmento) tal que $3rc$ es el número de grados de libertad externos *efectivos* por molécula²¹. En este contexto, el término «efectivo» se origina en la aproximación de Prigogine, consistente en considerar los grados de libertad rotacionales y vibracionales externos equivalentes a grados de libertad traslacionales. Esta hipótesis nos permite postular una útil expresión para $[(V_f \Lambda^{-3}) q_{\text{ext}}]$:

$$\frac{V_f}{\Lambda^3} q_{\text{ext}} = \left(\frac{V_f}{\Lambda^3} \right)^{rc} \quad \text{para} \quad rc \geq 1 \quad (8.40)$$

Para moléculas tipo argón ($r = 1$), $rc = 1$, y para todas las demás moléculas ($r > 1$), $rc \gg 1$. El producto rc representa el número de movimientos rotacionales y vibracionales por molécula que están afectados por la presencia de sus vecinos. Indirectamente, rc suele ser una medida del tamaño molecular porque una molécula grande tiene más rotaciones y vibraciones externas que una molécula pequeña. Sin embargo, el producto rc refleja solamente la flexibilidad de una molécula. Así, rc para una varilla rígida es menor que para una blanda (tipo goma) aunque tengan el mismo número de segmentos.

Para hacer operativa esta función de partición, después de sustituir la Ecuación (8.40) en la (8.39), se requieren expresiones para el volumen libre V_f y para la energía potencial E_o .

Para el volumen libre V_f de una molécula formada por r segmentos, Flory (1970) supuso

$$V_f = \tau r v^* (\bar{v}^{1/3} - 1)^3 \quad (8.41)$$

donde v^* es el volumen característico o volumen del núcleo estructural de un segmento, $\bar{v} = v/v^*$ es el volumen reducido, $v = V_f/(Nr)$ (es decir, el volumen disponible para un segmento) y τ es un factor numérico²².

Debido al corto alcance de las fuerzas atractivas que operan entre moléculas no cargadas, la energía potencial E_o puede ser considerada aditiva en el área de la superficie molecular donde se realiza el contacto. De esta forma, Flory propuso para una molécula,

$$\frac{E_o}{2} = \frac{-rs\eta}{2v} \quad (8.42)$$

donde s es el número de sitios de contacto por segmento²³ (proporcional al área superficial por segmento) y $-\eta/v$ es la energía intermolecular por contacto.

Sustituyendo las Ecuaciones (8.40)-(8.42) en la Ecuación (8.39), la función de partición toma la forma

$$Q = (\text{constante}) (\bar{v}^{1/3} - 1)^{3Nrc} \exp\left(\frac{Nrc}{\bar{v} \tilde{T}}\right) \quad (8.43)$$

donde la temperatura reducida se define como

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*} = \frac{2v^*ckT}{s\eta} \quad (8.44)$$

²¹ Aquí el parámetro c se define *por segmento*. En los Capítulos 7 y 12 se define *por molécula*.

²² No es preciso especificar τ porque desaparece en el proceso de diferenciación al obtener la ecuación de estado y se cancela en el cálculo de las funciones de exceso, al hacer la diferencia respecto a los componentes puros.

²³ $s \approx q/r$, donde q es el número de sitios de contacto por molécula. Para una cadena larga simple, q se relaciona con r por $zq = r(z - 2) = 2$, donde z es el índice de coordinación de la red. Sin embargo, para mantener la flexibilidad del modelo, Flory prefirió evitar una geometría de red definida. De esta forma, la relación entre s y r permanece sin especificar.

La «constante» es independiente de V^{24} . A partir de la Ecuación (8.43), la ecuación de estado se obtiene por diferenciación según la Ecuación (7.209). La ecuación, expresada en su forma reducida, es²⁵

$$\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{v}\tilde{T}} \quad (8.45)$$

donde la presión reducida es

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*} = \frac{2Pv^{*2}}{s\eta} \quad (8.46)$$

Los parámetros característicos P^* , v^* y T^* satisfacen la ecuación

$$P^*v^* = ckT^* \quad (8.47)$$

Para utilizar la ecuación de estado hay que conocer los parámetros característicos. Estos parámetros, para fluidos puros, se pueden determinar a partir de datos volumétricos, de diversas formas. Un método, propuesto por Flory (1964, 1965, 1967), es determinarlos a partir de datos de densidad, del coeficiente de dilatación térmica, α_p , y del coeficiente de presión, γ , a presión (prácticamente) cero. En el límite $P \rightarrow 0$ la ecuación de estado toma la forma

$$\tilde{T} = \frac{\tilde{v}^{1/3} - 1}{\tilde{v}^{4/3}} \quad (8.48)$$

Para líquidos a presión (prácticamente) cero, se reduce a

$$\tilde{v}^{1/3} - 1 = \frac{\alpha_p T}{3} (1 + \alpha_p T)^{-1} \quad (8.49)$$

donde

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{P=0} \quad (8.50)$$

Si se dispone de datos experimentales de v en función de T , estas ecuaciones son suficientes para determinar \tilde{v} y \tilde{T} ; para unos valores dados de v y T , se obtienen v^* y T^* . Diferenciando la Ecuación (8.45) con respecto a la temperatura, y sustituyendo a continuación en las Ecuaciones (8.46) y (8.47), se obtiene

$$P^* = \gamma T \tilde{v}^2 \quad (8.51)$$

donde $\gamma \equiv (\partial P / \partial T)_v$ está tomado en el límite de presión cero²⁶.

La ventaja del método de Flory es que los datos volumétricos para los líquidos puros se precisan sólo a presión baja (es decir, la atmosférica). Sin embargo, se necesitan valores experimentales muy precisos de

²⁴ Aunque la «constante» depende de N y de T , esto no afecta a la deducción de la ecuación de estado.

²⁵ Debido a la Ecuación (8.40), la Ecuación (8.45) está restringida a líquidos siempre que $rc > 1$.

²⁶ Los coeficientes α_p y γ están relacionados con la compresibilidad isoterma κ_T por

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = \frac{\alpha_p}{\gamma}$$

α y γ , y éstos no siempre están disponibles. Además, los parámetros determinados por este método dependen de la temperatura. La Tabla 8.3 muestra los parámetros característicos de muchos líquidos comunes, y la Tabla 8.4 los de algunos polímeros a varias temperaturas.

Tabla 8.3 Volúmenes molares y parámetros característicos de algunos líquidos de bajo peso molecular.

Líquido	Temp. (°C)	v (cm ³ mol ⁻¹)	v^* (cm ³ mol ⁻¹)	T^* (K)	P^* (bar)	Ref. [†]
CCl ₄	25	97.08	75.10	4697	5694	(a)
<i>c</i> -C ₆ H ₁₂	25	108.75	84.27	4719	5317	(a) ^{***}
<i>c</i> -CH ₃ C ₆ H ₁₁	46	131.57	101.30	4965	4606	(b)
C(CH ₃) ₄	0	118.03	86.24	3762	3945	(a)
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	25	116.10	85.34	4158	4062	(c)
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	25	131.57	99.65	4448	4229	(a)
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	25	147.51	113.70	4652	4292	(c)
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	25	163.57	127.87	4836	4333	(c)
<i>i</i> -C ₈ H ₁₈	25	166.09	129.08	4760	3700	(d)
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	25	195.91	155.75	5093	4459	(c)
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₆	25	228.58	184.30	5339	4550	(d)
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	25	294.19	239.77	5548	4635	(c)
C ₆ H ₆	25	89.40	69.21	4708	6280	(a)
CH ₃ (C ₆ H ₅)	25	106.90	84.58	5049	5610	(e)
C ₂ H ₅ (C ₆ H ₅)	25	123.07	98.33	5176	5510	(g)
(C ₆ H ₅) ₂	70	155.28	125.14	6132	6573	(a)
Cl(C ₆ H ₅)	20	101.84	82.43	5320	6000	(f)
SiCl ₄	25	115.47	86.71	4358	4605	(a)
TiCl ₄	20	109.80	87.88	5118	5485	(a)
SnCl ₄	20	116.92	91.50	4771	5401	(a)
CH ₃ COC ₂ H ₅	25	90.15	68.94	4557	5820	(f)
<i>n</i> -C ₆ F ₁₄	25	202.23	145.32	3976	3617	(b)
<i>n</i> -C ₇ F ₁₆	50	235.10	168.60	4292	3576	(b)
<i>c</i> -CF ₃ C ₆ F ₁₁	46	202.60	146.40	4299	3890	(b)

^{*} (a) A. Abe y P. J. Flory, 1965, *J. Am. Chem. Soc.*, 87: 1838; (b) A. Abe y P. J. Flory, 1966, *J. Am. Chem. Soc.*, 88: 2887; (c) P. J. Flory, J. L. Ellenson y B. E. Eichinger, 1968, *Macromolecules*, 1: 279; (d) A. Heintz y R. N. Lichtenthaler, 1980, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 84: 890; (e) R. S. Chahal, W. P. Kao y D. Patterson, 1973, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 69: 1834; (f) P. J. Flory y H. Shih, 1972, *Macromolecules*, 5: 761; (g) P. J. Flory y H. Höcker, 1971, *Trans. Faraday Soc.*, 67: 2258, 2270.

[†] 2,2,4-trimetilpentano.

Otro método para determinar los parámetros característicos es ajustar directamente datos P - V - T a la Ecuación (8.45) en un amplio intervalo de presiones y temperaturas. Lichtenthaler *et al.* (1978) utilizaron este método para determinar los parámetros característicos de siete polímeros de dimetilsiloxano de diferentes pesos moleculares. Sus resultados se muestran en la Tabla 8.5, donde la última columna demuestra que la ecuación de estado de Prigogine-Flory representa todos los datos P - V - T con una desviación estándar menor que $\pm 0,3$ por ciento. (Se puede obtener una correlación mejor permitiendo a los parámetros v^* , T^* y P^* variar con la temperatura).

Para generalizar la Ecuación (8.43) a mezclas, utilizaremos dos suposiciones:

1. Los volúmenes característicos de los componentes son aditivos.
2. La energía intermolecular depende, de forma simple, de las áreas superficiales de contacto entre las moléculas de disolvente y/o los segmentos.

Tabla 8.4 Volúmenes específicos y parámetros característicos de algunos polímeros en el estado líquido amorfo.

Polímero	Temp. (°C)	v_{es} (cm ³ g ⁻¹)	v_{es}^* (cm ³ g ⁻¹)	T^* (K)	P^* (bar)	Ref. [†]
Polidimetil- siloxano, $\bar{M}_n \approx 10^5$	20	1,0265	0,8381	5494	3430	(a)
	25	1,0312	0,8395	5528	3410	(a)
	80	1,0844	0,8563	5907	3120	(a)
	200	1,2140	0,9020	6756	2530	(a)
Polimetileno $\bar{M}_n \approx 10^5$	25	1,1820	1,0000	6500	4857	(b)
	100	1,2400	1,0130	7010	4731	(b)
	150	1,2830	1,0260	7359	4585	(b)
Poliisobutileno, $\bar{M}_n \approx 4 \times 10^4$	0	1,0756	0,9463	7430	4480	(c)
	25	1,0906	0,9493	7577	4480	(c)
	100	1,1376	0,9597	8029	4312	(c)
	150	1,1706	0,9681	8338	4187	(c)
Poli(<i>cis</i> -1,4- isopreno) (caucho natural), $\bar{M}_n \approx 4 \times 10^4$	25*	1,0951	0,9342	6775	5192	(d)
Poliestireno, $\bar{M}_n > 5 \times 10^4$	0	0,9204	0,8068	7251	5620	(e)
	25	0,9336	0,8098	7420	5470	(e)
	100	0,9746	0,8205	7948	5060	(e)
	200	1,0329	0,8378	8655	—	(e)
Poli(óxido de etileno), $\bar{M}_n \approx 5700$	30	0,9127	0,7532	6469	6720	(f)
Poli(óxido de propileno), $\bar{M}_n \approx 5 \times 10^5$	61	1,0288	0,8424	6330	4986	(f)

* (a) H. Shih y P. J. Flory, 1972, *Macromolecules*, 5: 758; (b) P. J. Flory, B. E. Eichinger y R. A. Orwoll, 1968, *Macromolecules*, 1: 287; (c) B. E. Eichinger y P. J. Flory, 1968, *Macromolecules*, 1: 285; (d) B. E. Eichinger y P. J. Flory, 1968, *Trans. Faraday Soc.*, 64: 2035; (e) H. Höcker, G. J. Blake y P. J. Flory, 1971, *Trans. Faraday Soc.*, 67: 2251; (f) C. Booth y C. J. Devoy, 1971, *Polymer*, 12: 309, 320.

† Véase la definición de peso molecular promedio en la Sección 8.1.

La primera suposición está implícita en la función de partición. La segunda se adelantó en la Ecuación (8.42), al expresar que la energía es proporcional a la superficie expresada como número de sitios de contacto s (por segmento). La Ecuación (8.42) se basa en la hipótesis de unas atracciones entre segmentos de corto alcance comparadas con las dimensiones de los segmentos.

Se supone que la mezcla es al azar, y que no está afectada por las diferencias en la intensidad de la interacción entre especies vecinas. Para una mezcla binaria, los segmentos de todas las moléculas en la mezcla se toman arbitrariamente con el mismo volumen característico; las diferencias de tamaño molecular se reflejan únicamente en el parámetro r . La función de partición de una mezcla binaria de N moléculas es

$$Q = (\text{constante}) \bar{Q}^C (\bar{r}^{1/3} - 1)^{3Nr_c} \exp\left(\frac{-\bar{E}_o}{2kT}\right) \quad (8.52)$$

donde \bar{Q}^C es el factor combinatorial, $\bar{E}_o/2$ es la energía intermolecular media para toda la mezcla, y

$$N = N_1 + N_2 \quad (8.53)$$

Tabla 8.5 Parámetros característicos del polidimetilsiloxano a partir de datos P - V - T en el intervalo $298,15 \leq T \leq 343,15$ K y $1 \leq P \leq 1000$ bar (Lichtenthaler *et al.*, 1978).

Sustancia [†]	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n [‡]	v_{es}^* (cm ³ g ⁻¹)	T^* (K)	P^* (bar)	$\sigma(v_{es}) \times 10^4$ [§] (cm ³ g ⁻¹)
HMDS	162,38	1,00	0,9995	4468	3253	33
PDMS 3	594	1,12	0,8780	5070	3078	23
PDMS 10	958	1,48	0,8694	5288	3133	20
PDMS 20	1540	1,22	0,8531	5395	3156	18
PDMS 100	4170	1,42	0,8412	5470	3230	19
PDMS 350	6560	1,71	0,8403	5554	3115	18
PDMS 1000	7860	2,17	0,8403	5554	3115	18

[†] HMDS = hexametil disiloxano; PDMS = polidimetilsiloxano.

[‡] Índice de polidispersidad (véase la Sección 8.1).

[§] σ , desviación estándar en el volumen específico v_{es} .

$$\bar{r} = \frac{r_1 N_1 + r_2 N_2}{N} \quad (8.54)$$

$$\bar{c} = \frac{c_1 r_1 N_1 + c_2 r_2 N_2}{\bar{r} N} = c_1 \Phi_1^* + c_2 \Phi_2^* \quad (8.55)$$

donde $\Phi_2^* = r_2 N_2 / \bar{r} N = 1 - \Phi_1^*$ es la fracción de segmentos del componente 2, definida por la Ecuación (8.4). Las Ecuaciones (8.54) y (8.55) expresan el parámetro de longitud de cadena media, \bar{r} , y el parámetro de grados de libertad externos, \bar{c} , como promedio de los parámetros de los componentes puros.

Las definiciones utilizadas hasta ahora, permiten calcular Φ_i^* de diversas formas. El volumen característico molecular de la especie i viene dado por $V_i^* = r_i v^*$ y, por tanto, $r_2 / r_1 = V_2^* / V_1^*$; V_i^* se obtiene de $\bar{v}_i = V_i^* / V_i$, donde $V_i = r_i v$ es el volumen por molécula. Podemos escribir para la fracción de segmentos:

$$\Phi_2^* = \frac{N_2 V_2^*}{N_1 V_1^* + N_2 V_2^*} = \frac{m_2 v_{es2}^*}{m_1 v_{es1}^* + m_2 v_{es2}^*} = \frac{x_2}{x_2 + (r_1 / r_2) x_1} \quad (8.56)$$

donde m_i es la masa de componente i en la mezcla, $v_{es_i}^*$ es el volumen específico característico y $x_i = N_i / N$ es la fracción molar.

Suponiendo una mezcla al azar de contactos superficiales entre moléculas, la energía $\bar{E}_0 / 2$ de la mezcla viene dada por

$$\frac{\bar{E}_0}{2} = \frac{(A_{11} \eta_{11} + A_{22} \eta_{22} + A_{12} \eta_{12})}{v} \quad (8.57)$$

donde A_{ij} es el número de contactos i - j ; cada contacto se caracteriza por la energía $-\eta_{ij} / v$. A partir de las definiciones anteriores [véase la Ecuación (8.42)], se deduce que

$$2A_{11} + A_{12} = s_1 r_1 N_1 \quad (8.58)$$

$$2A_{22} + A_{12} = s_2 r_2 N_2 \quad (8.59)$$

Para una mezcla al azar,

$$A_{12} = s_1 r_1 N_1 \theta_2 = s_2 r_2 N_2 \theta_1 \quad (8.60)$$

donde las fracciones de superficie θ_1 y θ_2 se definen como

$$\theta_2 = 1 - \theta_1 = \frac{s_2 r_2 N_2}{(s_1 r_1 N_1 + s_2 r_2 N_2)} = \frac{(s_2/s_1)\Phi_2^*}{\Phi_1^* + (s_2/s_1)\Phi_2^*} \quad (8.61)$$

Sustituyendo las Ecuaciones (8.58) a (8.61) en la Ecuación (8.57) se obtiene

$$\frac{\bar{E}_o}{2} = -(\theta_1 \eta_{11} + \theta_2 \eta_{22} - \theta_1 \theta_2 \Delta \eta) \frac{\bar{s} \bar{r} N}{2r} \quad (8.62)$$

donde

$$\Delta \eta = \eta_{11} + \eta_{22} - 2\eta_{12} \quad (8.63)$$

$$\bar{s} = \frac{s_1 r_1 N_1 + s_2 r_2 N_2}{\bar{r} N} = s_1 \Phi_1^* + s_2 \Phi_2^* \quad (8.64)$$

Por analogía con la energía de un componente puro, se define para la mezcla

$$\frac{-\bar{E}_o}{2\bar{r}N} = \frac{P^* \bar{r}^*}{\bar{r}} \quad (8.65)$$

Comparando esta ecuación con las Ecuaciones (8.46) y (8.62), se obtiene

$$P^* = P_1^* \Phi_1^* + P_2^* \Phi_2^* - \Phi_1^* \theta_2 X_{12} \quad (8.66)$$

donde X_{12} es un *parámetro de interacción* definido como²⁷

$$X_{12} \equiv \frac{s_1 \Delta \eta}{2r^{*2}} \quad (8.67)$$

El parámetro X_{12} es análogo a la energía de intercambio w de la Ecuación (7.71), pero X_{12} tiene dimensiones de densidad de energía en lugar de energía.

Como la Ecuación (8.47) se aplica también a la mezcla, con ayuda de la Ecuación (8.55), se obtiene

$$T^* = \frac{P^*}{(P_1^*/T_1^*)\Phi_1^* + (P_2^*/T_2^*)\Phi_2^*} \quad (8.68)$$

La función de partición para la mezcla [Ecuación (8.52)] tiene la misma forma que la de un líquido puro. Suponemos que el factor combinatorial \bar{Q}^c es independiente del volumen y de la temperatura, y que la parte correspondiente a la «ecuación de estado» (o parte residual), $(\bar{r}^{1/3} - 1)^{3Nrc} \exp(-E_o/2kT)$, no depende de la estructura detallada del fluido. La ecuación de estado de la mezcla, por tanto, es idéntica a la Ecuación (8.45). Sin embargo, las variables reducidas de la mezcla, $\tilde{P} = P/P^*$ y $\tilde{T} = T/T^*$, dependen de la composición, como se expresó en las Ecuaciones (8.66) y (8.68).

²⁷ Obsérvese que $X_{12} \neq X_{21} = \frac{s_2 \Delta \eta}{2r^{*2}}$.

Las propiedades termodinámicas de la mezcla están directamente relacionadas con la función de partición²⁸ y pueden calcularse con la Ecuación (8.52). Las propiedades de los componentes puros se obtienen de la misma forma a partir de la función de partición, haciendo alternativamente $N_1 = 0$ o $N_2 = 0$. Las propiedades termodinámicas de mezcla se pueden calcular entonces de la forma habitual. Por ejemplo, la entropía de mezcla, $\Delta_{\text{mix}}S$, se expresa como suma de dos contribuciones:

$$\Delta_{\text{mix}}S = \Delta S^C + S^R \quad (8.69)$$

donde los superíndices C y R se refieren a las contribuciones combinatorial y residual, respectivamente.

La *contribución combinatorial*, ΔS^C , procede del factor combinatorial, \bar{Q}^C . La *contribución residual*, S^R , procede de la parte de la función de partición correspondiente a la «ecuación de estado», y está determinada por las diferencias en las fuerzas intermoleculares y los volúmenes libres. Como \bar{Q}^C se supone independiente del volumen y de la temperatura, no hay contribución combinatorial a la entalpía o al volumen de mezcla.

La Sección 8.2 indica que es conveniente separar las funciones de mezcla en una parte combinatorial y una parte residual, y da a elegir entre distintas expresiones analíticas para la entropía combinatorial de mezcla, ΔS^C . La función de partición presentada aquí, da lugar a una contribución residual, S^R , que procede de las diferencias entre los parámetros de la ecuación de estado de los componentes puros (Flory, 1970):

$$S^R = -3(N_1V_1^* + N_2V_2^*) \left(\frac{\Phi_1^*P_1^*}{T_1^*} \ln \frac{\bar{r}_1^{1.3} - 1}{\bar{r}_1^{1.3} - 1} + \frac{\Phi_2^*P_2^*}{T_2^*} \ln \frac{\bar{r}_2^{1.3} - 1}{\bar{r}_2^{1.3} - 1} \right) \quad (8.70)$$

Para la entalpía de mezcla (o entalpía de exceso, H^E) se obtiene

$$\Delta_{\text{mix}}H = H^E = H^R = (N_1V_1^* + N_2V_2^*) \left[\Phi_1^*P_1^*(\bar{r}_1^{-1} - \bar{r}^{-1}) + \Phi_2^*P_2^*(\bar{r}_2^{-1} - \bar{r}^{-1}) + \frac{\Phi_2^*\theta_2X_{12}}{\bar{r}} \right] + P\Delta_{\text{mix}}V \quad (8.71)$$

donde el volumen de mezcla $\Delta_{\text{mix}}V$ (o volumen de exceso, V^E) viene dado por

$$\Delta_{\text{mix}}V = V^E = V^R = (N_1V_1^* + N_2V_2^*)(\bar{r} - \Phi_1^*\bar{r}_1 - \Phi_2^*\bar{r}_2) \quad (8.72)$$

Para una fase condensada a presión ambiental (baja), el término $P\Delta_{\text{mix}}V$ es despreciable; por consiguiente, a baja presión se puede ignorar la diferencia entre entalpía y energía interna.

La energía Gibbs residual, G^R , se obtiene combinando las Ecuaciones (8.70) y (8.71):

$$G^R = H^R - TS^R \quad (8.73)$$

A partir de la energía Gibbs residual se puede obtener la actividad del componente 1. Para ello, redefiniremos N_1 y N_2 , para representar la cantidad de sustancia. Si V_1^* es el volumen molar característico del disolvente (componente 1), la Ecuación (8.73) permite determinar la parte residual de la actividad:

$$\begin{aligned} (\ln a_1)^R &= \frac{(\mu_1 - \mu_1^0)^R}{RT} = \frac{\Delta\mu^R}{RT} = \frac{P_1^*V_1^*}{RT} \left[3\bar{r}_1 \ln \frac{\bar{r}_1^{1.3} - 1}{\bar{r}_1^{1.3} - 1} + (\bar{r}_1^{-1} - \bar{r}^{-1}) \right] \\ &+ \frac{V_1^*}{RT} \left(\frac{X_{12}}{\bar{r}} \right) \theta_2^2 + \frac{P}{RT} \left(\frac{\hat{c}\Delta_{\text{mix}}V}{\hat{c}N_1} \right)_{T,P,N_2} \end{aligned} \quad (8.74)$$

en donde el último término es despreciable a presiones normales.

²⁸ Véase la Tabla B.1 en el Apéndice B.

Es útil comparar $(\ln a_1)^R$, dado por la Ecuación (8.74), despreciando el último término, con la parte semiempírica de $(\ln a_1)^R$ utilizada en la teoría de Flory-Huggins (Sección 8.2). En la Ecuación (8.11) la parte residual viene dada por

$$(\ln a_1)^R = \chi \Phi_2^{*2} \quad (8.75)$$

donde χ es el parámetro de interacción de Flory-Huggins. La Ecuación (8.75) puede relacionarse con la (8.74), si identificamos a χ con el *potencial químico residual reducido*, definido como

$$\chi \equiv \frac{\Delta\mu_1^R}{RT\Phi_2^{*2}} \quad (8.76)$$

Al contrario que en la teoría de Flory-Huggins, examinada en la Sección 8.2, χ varía ahora con la composición, como se confirma experimentalmente.

Tal como se ha formulado, la teoría de Prigogine-Flory-Patterson es aplicable tanto a disoluciones de moléculas pequeñas como a disoluciones de polímeros. La influencia de las propiedades del estado líquido en las funciones termodinámicas H^R , V^R , S^R y $\Delta\mu_1^R$, se representa por los términos de «ecuación de estado» que dependen de las diferencias de volúmenes reducidos (o sus inversos) y de los parámetros característicos P^* y T^* . Estos términos dependen de la diferencia entre \bar{v}_1 y \bar{v}_2 y del volumen residual, V^R , a través de \bar{v} . En general, no se anulan para $V^E = 0$. Por tanto, las contribuciones de la ecuación de estado no pueden interpretarse simplemente en función del cambio de volumen durante la mezcla. Los términos de la ecuación de estado dependen implícitamente de X_{12} a través de \bar{v} . Las funciones H^R ($\equiv H^E$) y $\Delta\mu_1^R$ incluyen un término que depende explícitamente de X_{12} ; este término representa una contribución entálpica que surge de las interacciones entre los vecinos más próximos, incluso si el proceso de mezcla no viene acompañado de cambio de volumen.

La teoría de Prigogine-Flory-Patterson de mezclas requiere los parámetros de la ecuación de estado, T^* , P^* y V^* , de los componentes puros. Además, se necesitan dos magnitudes para la caracterización de una mezcla binaria: la relación de las superficies por segmento, s_2/s_1 , y el parámetro X_{12} que refleja la variación de energía por la formación de contactos entre moléculas distintas (o segmentos). Se pueden escoger ambos parámetros para ajustar dos cualesquiera de las posibles propiedades experimentales de la mezcla. Como los segmentos de los dos componentes se escogen para que tengan el mismo volumen característico ($v_1^* = v_2^*$), la relación s_2/s_1 es la relación de las superficies por unidad de volumen característico, que puede estimarse a partir de datos estructurales tabulados, por ejemplo, por Bondi (1968). En ese caso, todavía queda por asignar a la mezcla binaria el parámetro X_{12} . Se puede ajustar optimizando las diferencias entre las entalpías de mezcla (o de dilución) o los volúmenes de mezcla, calculados y experimentales, porque estas propiedades son independientes de la expresión utilizada para la contribución combinatorial.

Eichinger y Flory (1968) investigaron el sistema benceno/poliisobutileno a 25 °C. Utilizaron datos experimentales del volumen de mezcla, de la entalpía de mezcla y de las actividades del disolvente para probar la teoría. Eichinger y Flory estimaron un valor $s_2/s_1 = 0,58$ a partir de información estructural, donde el subíndice 2 se refiere al polímero y el 1 al disolvente. Con los datos de entalpía y los parámetros de los componentes puros de las Tablas 8.3 y 8.4 se obtiene un valor $X_{12} = 41,8 \text{ J cm}^{-3}$. Una vez fijados todos los parámetros, calcularon los valores del potencial químico residual reducido, χ , según la Ecuación (8.74). La Figura 8.13 muestra los resultados calculados junto con los valores experimentales de χ obtenidos a partir de la actividad del disolvente, utilizando la Ecuación (8.11). La teoría sobreestima ligeramente el efecto de la composición sobre χ .

Se suele hacer una modificación del potencial químico residual del disolvente [Ecuación (8.74)] añadiéndole el término $-(V_1^*/R)Q_{12}\theta_2^2$; Q_{12} , análogo a X_{12} , corresponde a la entropía de interacción entre segmentos distintos, y representa una contribución entrópica al potencial químico residual reducido, χ [Ecuación (8.76)]. El término añadido es independiente de la densidad y afecta sólo al potencial químico, y no a la ecuación de estado. Si se utilizan datos de volumen de exceso para determinar X_{12} , el

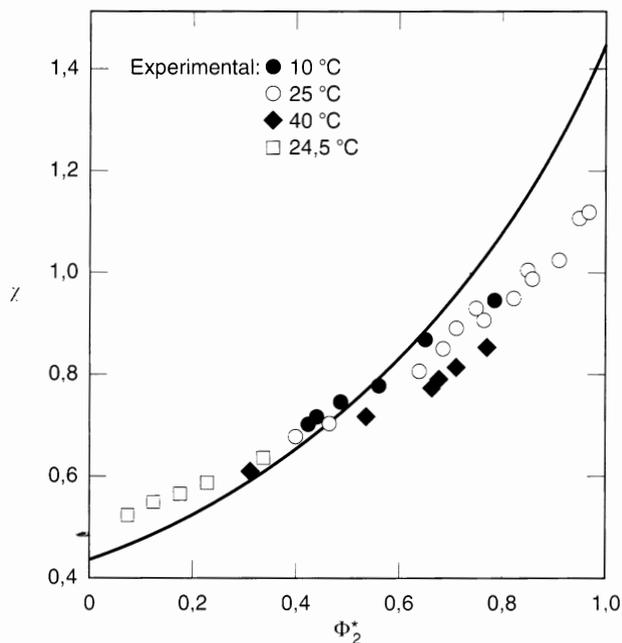


Figura 8.13 Potencial químico residual reducido, χ [Ecuación (8.76)], del benceno (1) en poliisobutileno (2) a 25 °C. La línea continua está calculada con la Ecuación (8.74) con $s_2/s_1 = 0,58$ y $X_{12} = 41,8 \text{ J cm}^{-3}$ (Eichinger y Flory, 1968). Los valores experimentales de χ se han obtenido a partir de datos de la actividad del disolvente, utilizando la Ecuación (8.11).

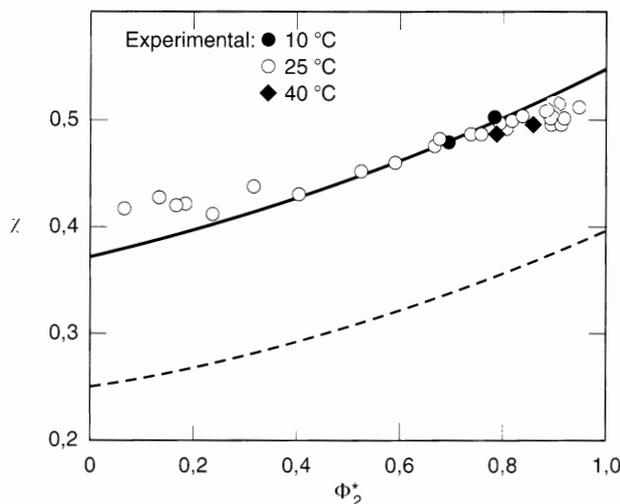


Figura 8.14 Potencial químico residual reducido, χ , del benceno (1) en caucho natural (2) a 25 °C. La línea discontinua está calculada con la Ecuación (8.74) con $s_2/s_1 = 0,90$, $X_{12} = 5,86 \text{ J cm}^{-3}$ y $Q_{12} = 0$ la línea continua está calculada con los mismos valores de s_2/s_1 y X_{12} y con $Q_{12} = -0,0184 \text{ J cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$ (Eichinger y Flory, 1968a).

potencial químico residual del disolvente es subestimado, como muestra la línea discontinua en la Figura 8.14 para el caucho natural en benceno (Eichinger y Flory, 1968a). Ajustando Q_{12} se obtiene una mejor representación de χ , sin afectar a la representación de las propiedades volumétricas.

Sin embargo, los valores calculados del volumen de exceso no coinciden bien con los datos experimentales. La teoría predice valores positivos para V^E pero los valores calculados son demasiado altos, aproximadamente en un factor 2. La teoría solamente reproduce cuantitativamente el volumen de exceso con un valor negativo de X_{12} . Por tanto, la teoría no es capaz de representar todas las funciones de exceso con el mismo parámetro binario.

Otra deficiencia de la teoría surge cuando se determina X_{12} a partir de datos a distintas temperaturas. Normalmente, X_{12} decrece al aumentar la temperatura. Por ejemplo, Heintz (1977) encontró esa dependencia con la temperatura para los sistemas ciclohexano/*n*-alcano. Heintz (1980) también demostró que el parámetro X_{12} depende de la presión, cuando se determina a partir de datos de h^E a distintas presiones. La dependencia de h^E con la composición, calculada a varias presiones, es sensible a las variaciones de X_{12} . Para ilustrar esto, la Figura 8.15 muestra la diferencia $\Delta h^E = h^E(P \text{ bar}) - h^E(1 \text{ bar})$ para el *n*-dodecano/ciclohexano a 25 °C y a 180 y 291 bar. Los datos experimentales muestran que Δh^E aumenta al aumentar la presión. Las curvas discontinuas en la parte superior de la figura están calculadas utilizando la Ecuación (8.71) con los parámetros característicos de la Tabla 8.3, la relación $s_2/s_1 = 0,997$ y X_{12} ajustado para obtener la mejor representación. Los valores de X_{12} son 13,5 y 14,0 J cm⁻³ a 180 y 291 bar, respectivamente. Si se hacen los cálculos a presiones más altas, con X_{12} calculado a partir de datos de h^E a presión ambiente ($X_{12} = 12,9 \text{ J cm}^{-3}$), se obtienen los resultados mostrados con una línea de puntos (a 180 bar) y una línea punto-rayada (a 291 bar) en la parte inferior de la Figura 8.15.

Cuando el parámetro X_{12} se determina a partir de datos obtenidos a la presión ambiente, la teoría de Prigogine-Flory-Patterson predice mal la magnitud Δh^E . Heintz intentó explicar la dependencia de X_{12}

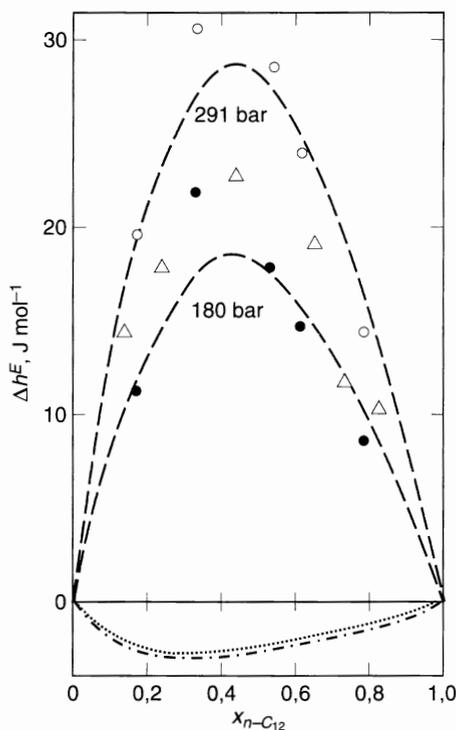


Figura 8.15 Efecto de la presión sobre la entalpía de exceso, Δh^E [donde $\Delta h^E = h^E(P \text{ bar}) - h^E(1 \text{ bar})$] para el sistema *n*-dodecano/ciclohexano a 25 °C. ●, ○ Datos calorimétricos a 180 y 291 bar, respectivamente; Δ a partir de datos volumétricos a 180 bar; --- calculados con la Ecuación (8.71) con X_{12} ajustados a 180 bar ($X_{12} = 13,5 \text{ J cm}^{-3}$) y a 291 bar ($X_{12} = 14,0 \text{ J cm}^{-3}$); ····· (180 bar) y -·-·- (291 bar) a partir de la Ecuación (8.71) con $X_{12} = 12,9 \text{ J cm}^{-3}$ obtenido a 1 bar (Heintz y Lichtenthaler, 1980).

con la presión en función del orden orientacional en fluidos densos que contienen cadenas largas de *n*-alcano. Utilizando un modelo estadístico para las transiciones cooperativas, desarrolló una expresión analítica para la dependencia de X_{12} con la temperatura y la presión. La incorporación de este modelo a la teoría de Prigogine-Flory-Patterson produce una mejor concordancia entre la teoría y los experimentos, para todos los sistemas investigados por Heintz.

Aunque es evidente que la teoría de Prigogine-Flory-Patterson tiene serias deficiencias, puede explicar un fenómeno que ha sido observado en muchos sistemas polímero/disolvente (Patterson, 1969, 1970): miscibilidad parcial a bajas temperaturas y también a altas temperaturas²⁹. La teoría original de Flory-Huggins puede explicar la miscibilidad parcial sólo a bajas temperaturas.

No vamos a entrar aquí en detalles (dados por Siow *et al.*, 1972; Zeman y Patterson, 1972) sino que vamos a tratar solamente el argumento principal. Según la teoría tradicional de Flory-Huggins, el parámetro de Flory, χ , disminuye lentamente cuando aumenta la temperatura (Patterson, 1969, 1970), como indica la contribución entrálpica mostrada en la Figura 8.16, curva 2. En la teoría tradicional no hay contribución entrópica a χ .

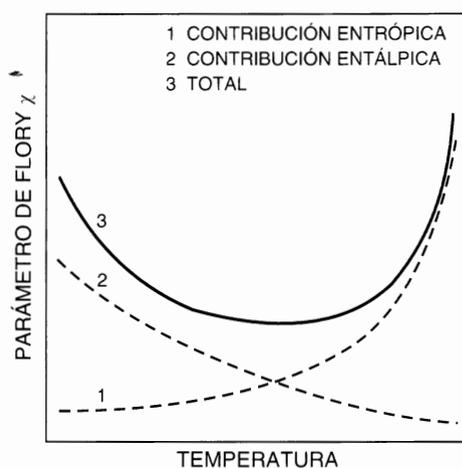


Figura 8.16 Dependencia con la temperatura del parámetro χ : curva 1, contribución entrópica (debida a las diferencias de volumen libre del polímero y del disolvente); curva 2, contribución entrálpica (debida a las diferencias de las energías de contacto del polímero y del disolvente); curva 3, χ total.

Sin embargo, en la teoría de Prigogine-Flory-Patterson, los efectos de volumen libre (o de ecuación de estado) también contribuyen a χ . Se trata de contribuciones entrópicas que pueden ser tenidas en cuenta por el parámetro Q_{12} , como se ha indicado anteriormente. Cuando la temperatura aumenta, el volumen libre del disolvente aumenta, especialmente cuando la temperatura se acerca a la temperatura crítica del disolvente. Sin embargo, el volumen libre del polímero es prácticamente constante, aumentando muy ligeramente cuando aumenta la temperatura. Como las diferencias de volumen libre aumentan con la temperatura, las contribuciones entrópicas a χ aumentan con la temperatura, como indica la curva 1 de la Figura 8.16. El valor total de χ es la suma de las contribuciones entrálpicas y entrópicas, como indica la curva superior de la Figura 8.16. A bajas temperaturas y a altas temperaturas, χ excede el límite de miscibilidad completa; a temperaturas intermedias, χ es suficientemente pequeño para que la mezcla sea miscible en todas proporciones. El efecto de la temperatura sobre χ , mostrado en la Figura 8.16, produce el diagrama de fases mostrado en la Figura 8.9(a). Este diagrama de fases se ha observado en distintos sistemas polímero/disolvente.

²⁹ Para una recopilación, véase J. M. Cowie, 1973. *Ann. Rep. Chem. Soc. (Lond.)*, 70A: 173.

Las Figuras 8.17 y 8.18 muestran los resultados para el sistema poliestireno/acetona. La tendencia hacia la miscibilidad limitada aumenta con el peso molecular del polímero (Siow *et al.*, 1972). Aumentando la presión disminuye la tendencia hacia la miscibilidad limitada (Zeman y Patterson, 1972), especialmente a alta temperatura, porque al aumentar la presión disminuye la diferencia de volumen libre entre los dos componentes.

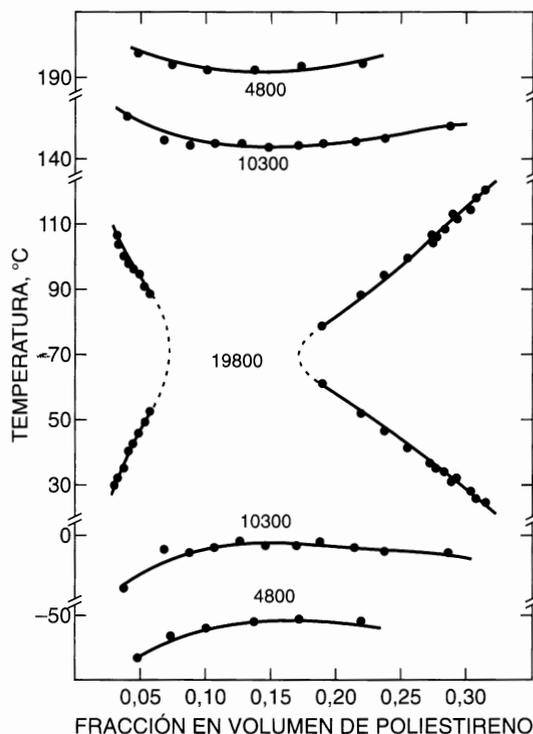


Figura 8.17 Diagrama de fases (temperatura-fracción en volumen) para el sistema poliestireno/acetona, para los pesos moleculares promedio en peso del polímero indicados (Siow *et al.*, 1972).

La teoría Prigogine-Flory-Patterson ha sido también utilizada para estudiar el efecto de la compresibilidad sobre la miscibilidad en mezclas de polímeros. McMaster (1973) utilizó una versión generalizada de la ecuación de estado de Prigogine-Flory-Patterson para demostrar cualitativamente cómo las diferencias en los coeficientes de dilatación térmica de los componentes puros pueden conducir a la existencia de una temperatura crítica inferior de disolución (LCST) en mezclas de polímeros. Los efectos de peso molecular, presión y polidispersidad fueron también considerados cualitativamente. Kammer *et al.* (1989) añadieron un parámetro para reflejar las diferencias de tamaño de los segmentos e ilustraron su efecto sobre la miscibilidad de la mezcla. Las temperaturas UCST y LCST de las mezclas de polímeros dependen, además de las diferencias en la energía de interacción y compresibilidad, del parámetro de tamaño de segmentos. Rostami y Walsh (1985) consideraron el efecto de la presión y del peso molecular sobre la UCST en mezclas de polímeros, utilizando la ecuación de estado de Prigogine-Flory-Patterson. La Figura 8.19 muestra que esta ecuación de estado da una predicción razonable del aumento de la UCST con la presión desde la atmosférica hasta 1013 bar para el polibutadieno ($\bar{M}_n = 2350 \text{ g mol}^{-1}$) mezclado con poliestireno ($\bar{M}_n = 1200 \text{ g mol}^{-1}$) utilizando dos parámetros binarios X_{12} y Q_{12} . El valor de X_{12} se obtuvo ajustando entalpías de mezcla experimentales y era el mismo valor para todos los pesos moleculares de ambos polímeros. El parámetro Q_{12} , obtenido ajustando la temperatura del máximo de la curva de puntos de rocío, a presión atmosférica, varía con los pesos moleculares de ambos polímeros.

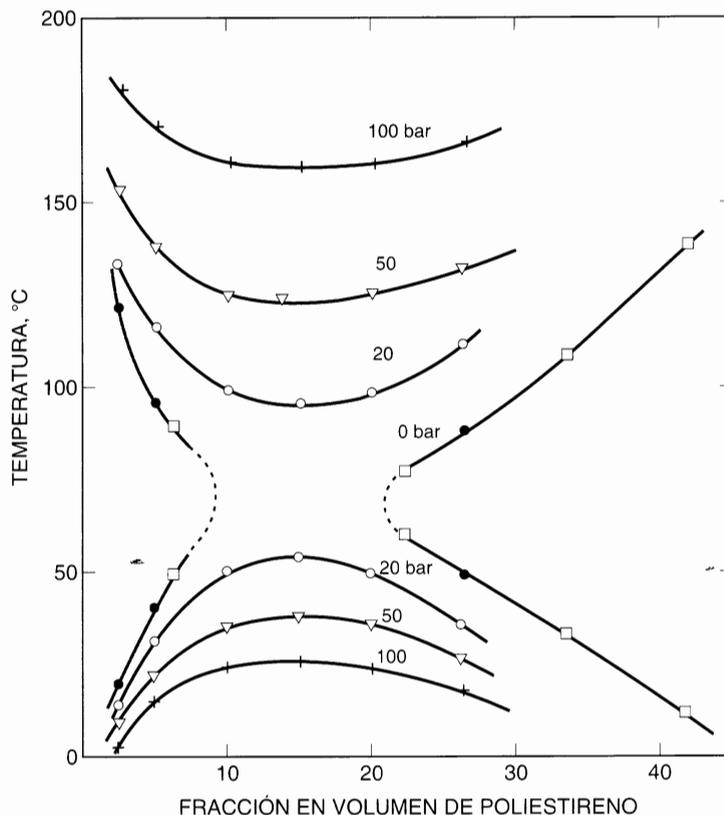


Figura 8.18 Diagrama de fases (temperatura-composición) para una muestra de poliestireno de $\bar{M}_w = 20400 \text{ g mol}^{-1}$, en acetona para las presiones indicadas (Zeman y Patterson, 1972). \square Resultados extrapolados a partir de datos de presión de vapor a 0 bar (Myrat y Rowlinson, 1965).

La teoría de Prigogine-Flory-Patterson corrige dos importantes defectos de la teoría convencional de Flory-Huggins para disoluciones de polímeros: primero, la teoría de Flory-Huggins sólo tiene en cuenta la entropía combinatorial y las contribuciones a la entalpía debidas a las interacciones de los vecinos más próximos en la red (véase la Sección 8.2). La teoría de Prigogine-Flory-Patterson considera, además, contribuciones a la entropía y a la entalpía de mezcla [Ecuación (8.70)] debidas a las diferencias de las propiedades del soluto y disolvente en estado líquido. Esta teoría puede explicar entalpías de mezcla negativas de un polímero en un disolvente químicamente similar. La contribución de las interacciones de los vecinos más próximos en mezclas no polares es positiva y pequeña; sin embargo, puede haber contribuciones de la ecuación de estado, grandes y negativas. Las entalpías de mezcla negativas, observadas a menudo para disoluciones de polímeros, pueden ser explicadas (Flory *et al.*, 1968) sin recurrir a un parámetro de interacción χ negativo, que es poco verosímil. Más importante aún es que la teoría Prigogine-Flory-Patterson es capaz de explicar la existencia, observada con frecuencia, de una temperatura crítica inferior de disolución en sistemas polímero/disolvente que está por encima de la temperatura crítica superior de disolución. Sin embargo, al contrario que la teoría original de Flory-Huggins, la teoría de Prigogine-Flory-Patterson requiere tres parámetros para cada componente puro.

Estas importantes mejoras van acompañadas por una considerable complejidad algebraica y por la necesidad de parámetros de los componentes puros. Una teoría más refinada, sin duda, permite conseguir una mejor coincidencia con los datos experimentales, pero esta mejora requerirá probablemente parámetros binarios adicionales. Un aspecto interesante de la teoría de Prigogine-Flory-Patterson es su genera-

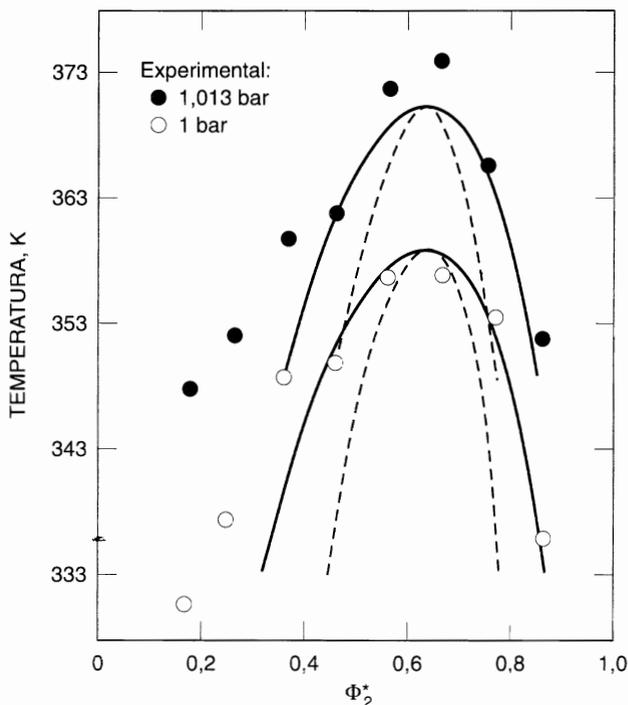


Figura 8.19 Puntos de rocío experimentales para mezclas de polibutadieno (1)/poliestireno (2) a 1,013 bar (●) y 1,013 bar (○). Las curvas binodales (—) y espinodales (---) para cada presión, están calculadas con la ecuación de estado de Prigogine-Flory-Patterson con $s_2/s_1 = 0,9$, $X_{12} = 7,0 \text{ J cm}^{-3}$ y $Q_{12} = 0,0062 \text{ J cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$ (Rostami y Walsh, 1985).

mezclación directa a mezclas multicomponentes (Pouchly y Patterson, 1976) requiriendo sólo parámetros binarios y de los componentes puros.

Es importante recordar que la teoría de Prigogine-Flory-Patterson es incorrecta a bajas densidades porque la Ecuación (8.45) no se reduce, en estas condiciones, a la ecuación de estado del gas ideal. Por consiguiente, esta teoría es sólo aplicable a fluidos y mezclas de fluidos con densidades similares a las de un líquido, es decir, líquidos o fluidos a altas presiones. Sin embargo, las ideas esenciales de la teoría de Prigogine-Flory-Patterson pueden ser generalizadas a todo el intervalo de densidades a través de la teoría de la cadena rígida perturbada y sus variantes.

Teoría de la cadena rígida perturbada

Las limitaciones de la teoría de Prigogine-Flory-Patterson a densidades bajas han sido eliminadas en la *teoría de la cadena rígida perturbada*, conocida por las iniciales de su denominación en inglés PHC, «perturbed-hard-chain». La ecuación de estado PHC y sus características esenciales se han estudiado en la Sección 7.16. Aquí solamente expondremos su aplicación en disoluciones de polímeros, en particular, en el cálculo de constantes de Henry.

La constante de Henry para un soluto volátil (1) en un polímero (2) se define como

$$H_{1,2} = \lim_{w_1 \rightarrow 0} \frac{f_1}{w_1} = \lim_{w_1 \rightarrow 0} \frac{RT}{M_1 v_2} \exp\left(\frac{\mu_1^{CR} + \mu_1^{el} + \mu_1^{SV}}{kT}\right) \quad (8.77)$$

donde f_1 es la fugacidad y w_1 es la fracción en peso del soluto volátil; M_1 es la masa molar del soluto; R , la constante de los gases y v_2 , el volumen específico del polímero. En la Ecuación (8.77), μ_1^{CR} , μ_1^{at} y μ_1^{SV} son los potenciales químicos de la parte de la cadena rígida, de la parte atractiva y de la parte del segundo coeficiente del virial, respectivamente, calculadas con la ecuación de estado PHC para mezclas (Kaul *et al.*, 1980).

Ohzono *et al.* (1984) y Iwai y Arai (1991) aplicaron la ecuación de estado PHC para correlacionar la fracción en peso y la constante de Henry de vapores de hidrocarburos en polímeros fundidos. La Figura 8.20 compara las constantes de Henry, experimentales y calculadas, de alcanos normales en polipropileno. Las constantes de Henry se correlacionan bien con un parámetro binario ajustable, en un intervalo considerable de temperaturas. El parámetro binario proporciona una corrección pequeña (pero significativa) a la hipótesis de la media geométrica en el cálculo de la energía de interacción entre una molécula de soluto y un segmento de una molécula de polímero. La Figura 10.15 muestra otro ejemplo similar.

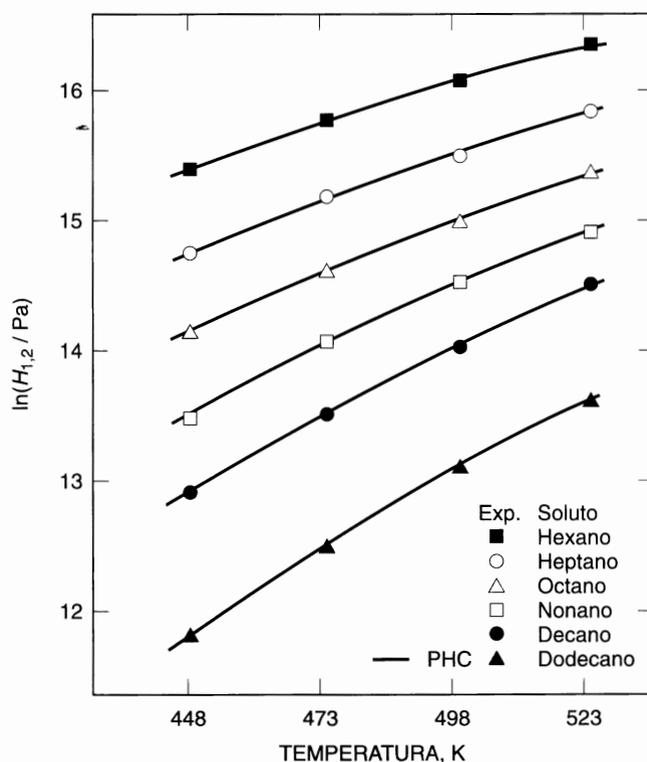


Figura 8.20 Constantes de Henry de *n*-alcanos en polipropileno. Los puntos son datos experimentales y las curvas están calculadas con la ecuación de estado PHC (Iwai y Arai, 1991).

Teoría de red

La teoría molecular de red, conocida por sus iniciales en inglés LF, «lattice-fluid», es una teoría para mezclas líquidas y gaseosas, desarrollada por Sanchez y Lacombe (1976, 1977, 1987) y formalmente similar a la teoría de Flory-Huggins estudiada en la Sección 8.2. La diferencia importante y esencial es que la teoría LF incluye sitios vacíos en la red (huecos). Una ecuación de estado representa a cada uno de los componentes puros y a la mezcla. El cambio de volumen durante la mezcla también es tenido en cuenta, como lo exige una buena descripción del comportamiento de las fases líquidas.

La red está ocupada por ambos, los r -meros y los huecos de la red. Para un componente puro, el número total de puntos de red, N_r , es

$$N_r = N_0 + rN \quad (8.78)$$

donde N_0 es el número de vacantes y N es el número de moléculas, cada una con r segmentos. En un empaquetamiento compacto, el volumen de una molécula, suponiendo que es independiente de la temperatura y la presión, es rv^* , donde v^* es el volumen de un segmento, igual al volumen de un sitio de la red. El volumen total del sistema es

$$V = (N_0 + rN)v^* \quad (8.79)$$

donde V depende ahora de la temperatura y la presión a través de N_0 .

La densidad reducida se define como la fracción de sitios ocupados,

$$\tilde{\rho} = \frac{1}{\tilde{v}} = \rho v^* = \frac{rN}{N_0 + rN} \quad (8.80)$$

donde $\rho = \dot{N}r/V$ es la densidad de segmentos, $v = V/Nr$ es el volumen por segmento y \tilde{v} es el volumen reducido.

La energía de la red depende sólo de las interacciones de los vecinos más próximos. Para un componente puro, la única interacción que no es cero, es la energía de interacción entre segmentos, ε . Las energías de interacción hueco-hueco y hueco-segmento son cero. El modelo de Sanchez-Lacombe supone mezcla al azar de huecos y segmentos; por consiguiente, el número de vecinos más próximos de tipo segmento-segmento es proporcional a la probabilidad de encontrar dos segmentos próximos en el sistema. La energía de la red es

$$E = -\frac{z}{2} N_r \varepsilon \left(\frac{rN}{N_0 + rN} \right)^2 = -N_r \tilde{\rho}^2 \frac{z\varepsilon}{2} \quad (8.81)$$

donde z es el índice de coordinación de la red.

La función de partición configuracional para este sistema es

$$Q = Q^C \exp(-E/kT) \quad (8.82)$$

El factor combinatorial Q^C es idéntico al de la función de partición de red incompresible de Flory-Huggins donde el disolvente es reemplazado por los huecos,

$$Q^C = (\text{constante})^N \frac{(N_0 + rN)!}{N_0! N!} \frac{1}{(N_0 + rN)^{N(r-1)}} \quad (8.83)$$

donde la constante, r y N son independientes del volumen. Sin embargo, N_0 depende del volumen [Ecuación (8.79)], y, por tanto, Q^C contribuye a la ecuación de estado.

Sustituyendo las Ecuaciones (8.81) y (8.83) en la Ecuación (8.82) y diferenciando según la Ecuación (7.209), se obtiene la ecuación de estado de la teoría de red de Sanchez-Lacombe:

$$\boxed{\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{1}{r} - \left[1 + \tilde{v} \ln \left(1 - \frac{1}{\tilde{v}} \right) \right] - \frac{1}{\tilde{v}\tilde{T}}} \quad (8.84)$$

donde la temperatura y la presión reducidas ($\tilde{}$) y características (\ast) se definen por

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^\ast} = \frac{P}{z\varepsilon/2v^\ast} \quad \tilde{T} = \frac{T}{T^\ast} = \frac{T}{z\varepsilon/2k} \quad (8.85)$$

Los parámetros característicos P^\ast , v^\ast y T^\ast obedecen la ecuación

$$P^\ast v^\ast = kT^\ast \quad (8.86)$$

El volumen reducido, $\tilde{v} = 1/\tilde{\rho}$, definido por la Ecuación (8.80) como la relación del volumen, v , y el volumen característico por segmento, v^\ast , viene también dado por la relación de los correspondientes volúmenes específicos $v_{es} = 1/\rho_{es}$ y $v_{es}^\ast = 1/\rho_{es}^\ast$, donde ρ_{es} y ρ_{es}^\ast son densidades. El parámetro de tamaño, r , en la Ecuación (8.84) está relacionado con la masa de una molécula, m , y con v_{es}^\ast por

$$r = m \frac{v_{es}^\ast}{v^\ast} = m \frac{v_{es}^\ast P^\ast}{kT^\ast} \quad (8.87)$$

Un fluido real se caracteriza, o bien por los tres parámetros moleculares $z\varepsilon$, v^\ast y r o bien por los tres parámetros de la ecuación de estado T^\ast , P^\ast y $v_{es}^\ast = 1/\rho_{es}^\ast$. En principio, esta ecuación de estado es capaz de describir las propiedades termodinámicas de los fluidos en un intervalo amplio de condiciones externas, desde el estado líquido o gaseoso ordinario hasta temperaturas y presiones altas donde el fluido puede ser supercrítico. Para usar la ecuación de estado, debemos conocer los parámetros característicos. En principio, cualquier propiedad termodinámica configuracional experimental puede ser utilizada para determinar estos parámetros. Pero los datos de presión de vapor son particularmente útiles para los disolventes porque son fácilmente accesibles para una gran variedad de fluidos. Los parámetros característicos de los polímeros pueden ser determinados mediante un ajuste por mínimos cuadrados no lineal de los datos de densidades líquidas experimentales en un amplio intervalo de temperaturas y presiones. Cuando solamente hay disponibles unos pocos datos P - V - T , se pueden determinar los parámetros a partir de los valores experimentales de densidad, coeficientes de dilatación térmica y compresibilidad a temperatura y presión ambiente. Sanchez y Panayiotou (1994) han publicado los parámetros de la ecuación de estado para muchos fluidos y polímeros líquidos.

La Ecuación (8.84) demuestra que los datos P - V - T para polímeros líquidos son relativamente insensibles a la masa molar del polímero. A medida que aumenta el peso molecular del polímero, el término $1/r$ se hace insignificante. En el límite, a peso molecular infinito, la Ecuación (8.84) sugiere un comportamiento de estados correspondientes para los polímeros líquidos, que está ilustrado en la Figura 8.21. Las líneas para cada presión reducida están calculadas con la Ecuación (8.84) en el límite $r \rightarrow \infty$. Los puntos son los datos P - V - T experimentales para distintos polímeros, reducidos con los parámetros característicos adecuados. La presión reducida $\tilde{P} = 0$ es prácticamente la presión atmosférica; $\tilde{P} = 0,25$ es una presión del orden de 1000 bar.

Para generalizar la teoría de red a mezclas, se necesitan unas reglas de mezcla apropiadas para los parámetros característicos. Se presenta entonces un problema fundamental, porque el tamaño del segmento en un componente no es necesariamente el mismo que el de otro componente. Cada componente puro tiene su propio volumen por segmento, v_i^\ast . Se plantea la cuestión de cómo mezclar segmentos de distinto tamaño en un modelo de red. Es necesario introducir algunas hipótesis. En la formulación original de la ecuación de estado de red para mezclas, Sánchez y Lacombe (1976, 1978) utilizaron hipótesis similares a las usadas en la ecuación de estado de Prigogine-Flory-Patterson. En primer lugar, se conserva el volumen molecular de cada componente, de manera que el volumen molecular de un componente, determinado a partir de sus propiedades como fluido puro, $r_i^0 v_i^\ast$, es igual a su volumen molecular en la mezcla, $r_i v_i^\ast$ ($r_i^0 v_i^\ast = r_i v_i^\ast$). Por tanto, la longitud de cadena de un componente en la mezcla, r_i , puede diferir de su

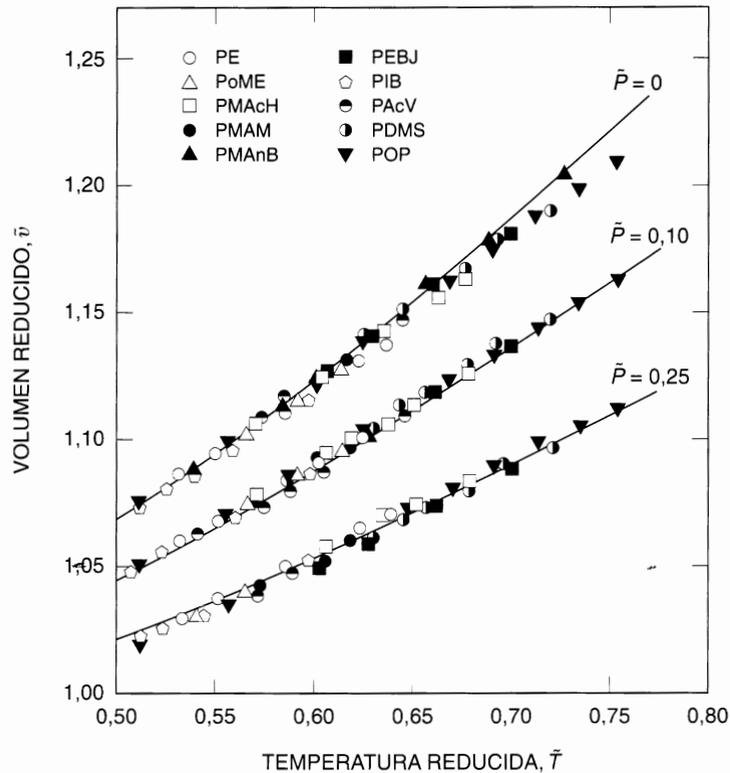


Figura 8.21 Comportamiento de estados correspondientes para los datos P - V - T de polímeros según la ecuación de Sanchez-Lacombe. Los puntos son los datos experimentales y las líneas están calculadas con la Ecuación (8.84) en el límite $r \rightarrow \infty$. PE, poliestireno; PoME, poli- σ -metilostireno; PMAcH, poli(metacrilato de ciclohexilo); PMAM, poli(metacrilato de metilo); PMAAnB, poli(metacrilato de n -butilo); PEBJ, polietileno de baja densidad; PIB, poliisobutileno; PAcV, poli(acetato de vinilo); PDMS, polidimetilsiloxano, POP, poli(óxido de propileno) (Sanchez y Lacombe, 1978).

longitud como fluido puro, r_i^0 . Además, el número total de interacciones binarias en el empaquetamiento compacto de la mezcla es igual al número de interacciones binarias de los componentes puros en sus estados de empaquetamiento compacto. Como la ecuación de estado de Sanchez-Lacombe supone mezcla al azar de los segmentos, estas hipótesis conducen a

$$\frac{1}{v^*} = \sum_i \frac{\Phi_i^*}{v_i^*} \quad (8.88)$$

$$\varepsilon = \sum_i \sum_j \Phi_i^* \Phi_j^* \varepsilon_{ij} = \sum_i \Phi_i^* \varepsilon_{ii} - \left(\frac{2}{z}\right) \sum_{i < j} \sum \Phi_i^* \Phi_j^* z_{ij} \quad (8.89)$$

donde la fracción de segmentos³⁰ Φ_i^* es

$$\Phi_i^* = \frac{r_i N_i}{\sum_j r_j N_j} \quad (8.90)$$

³⁰ Sanchez y Lacombe (1978) utilizaron una fracción en volumen de empaquetamiento compacto que, por definición, era igual a la fracción de segmentos definida en este capítulo.

y $2\chi_{ij}/z = (\epsilon_{ii} + \epsilon_{jj} - 2\epsilon_{ij})/kT$ es el parámetro de interacción en función de la energía de intercambio [Ecuación (7.71)]. ϵ_{ij} (o su equivalente χ_{ij}/z) es un parámetro binario ajustable.

Utilizando v^* y ϵ definidos por las Ecuaciones (8.88) y (8.89), las Ecuaciones (8.80) y (8.85) definen las magnitudes características de la mezcla P^* y T^* . La ecuación de estado de la mezcla es idéntica a la Ecuación (8.84); salvo que r , explícita en la Ecuación (8.84), se transforma en un valor promedio para la mezcla, dado por

$$\frac{1}{r} = \sum_i \frac{\Phi_i^*}{r_i^0(v_i^*/v^*)} \quad (8.91)$$

El parámetro ϵ_{ij} caracteriza a la mezcla binaria; todos los demás parámetros están relacionados con los de los componentes puros. Alternativamente, la presión característica de una mezcla binaria se puede expresar en función de las magnitudes características de los componentes puros como

$$P^* = \Phi_1^* P_1^* + \Phi_2^* P_2^* - \Phi_1^* \Phi_2^* \Delta P_{12}^* \quad (8.92)$$

El parámetro ΔP_{12}^* es equivalente al parámetro χ_{12} de la teoría de Prigogine-Flory-Patterson [Ecuación (8.67)] y tiene dimensiones de densidad de energía. El parámetro χ_{12} proporciona una medida de la variación de energía durante la formación de contactos entre moléculas (o segmentos) distintos.

Como la regla de mezcla para v^* es, en cierto modo, arbitraria, una alternativa frecuente de la Ecuación (8.88) es

$$v^* = \sum_i \sum_j \Phi_i^* \Phi_j^* v_{ij}^* \quad (8.93)$$

donde $v_{ii}^* = v_i^*$ y v_{ij}^* proporciona un segundo parámetro binario. Se pueden utilizar otras aproximaciones para contar el número de interacciones binarias. Por ejemplo, podemos suponer una mezcla al azar de los sitios de contacto, en lugar de una mezcla al azar de segmentos (Panayiotou y Vera, 1981, 1982), así como una mezcla no al azar (Panayiotou y Vera, 1982; Panayiotou, 1987), pero ϵ_{ij} suele seguir siendo el parámetro binario esencial.

El modelo de red resumido antes, es aplicable tanto a disoluciones de moléculas pequeñas como a disoluciones de polímeros. Al igual que la ecuación de estado de Prigogine-Flory-Patterson, el modelo de red y sus variaciones han sido utilizados para correlacionar la dependencia con la composición del parámetro χ de Flory (potencial químico residual del disolvente) (Panayiotou y Vera, 1982; Panayiotou, 1987). Estos estudios demuestran que también se necesita un parámetro binario de interacción entrópica (análogo al parámetro Q_{12} en la ecuación de estado de Prigogine-Flory-Patterson) para obtener una mejor concordancia con los valores experimentales del potencial químico residual del disolvente.

El fundamento de la miscibilidad líquido-líquido se obtiene estudiando la condición espinodal. Según la ecuación de estado de la teoría de red, la inmiscibilidad se produce cuando se cumplen las siguientes desigualdades (Sanchez y Lacombe, 1978):

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1 \Phi_1^*} + \frac{1}{r_2 \Phi_2^*} \right) - \frac{1}{\bar{v}} \left(\Delta P_{12}^* v^*/kT + \frac{1}{2} \Psi^2 \tilde{T} P^* \kappa_T \right) < 0 \quad (8.94)$$

donde

$$\Psi \equiv \frac{1}{\bar{v}} \frac{d(1/\tilde{T})}{d\Phi_1^*} - \frac{d(1/r)}{d\Phi_1^*} + \bar{v} \frac{d(\tilde{P}/\tilde{T})}{d\Phi_1^*} \quad (8.95)$$

y κ_T es la compresibilidad isoterma de la mezcla:

$$\tilde{T} P^* \kappa_T = \bar{v} [1/(\bar{v} - 1) + 1/r - 2/(\bar{v} \tilde{T})]^{-1} \quad (8.96)$$

El primer término entre paréntesis de la Ecuación (8.94) es la contribución de entrópica combinatorial; $\Delta P_{12}^* v^*/\tilde{v}kT$ es una contribución energética y $\Psi^2 \tilde{T} P^* \kappa_T / 2\tilde{v}$ es una contribución entrópica de la ecuación de estado. La Figura 8.22 ilustra el comportamiento general de estos tres términos en función de la temperatura. El último término es una contribución desfavorable a la curva espinodal, que favorece la separación de fases. Su magnitud aumenta cuando aumenta la temperatura, y tiende a infinito cuando se aproxima a la temperatura crítica líquido-vapor, T_c , porque $\kappa_T \rightarrow \infty$ cuando $T \rightarrow T_c$. Por consiguiente, según la teoría de red, toda disolución de polímero en equilibrio con su vapor debe exhibir una LCST antes de alcanzar la temperatura crítica líquido-vapor.

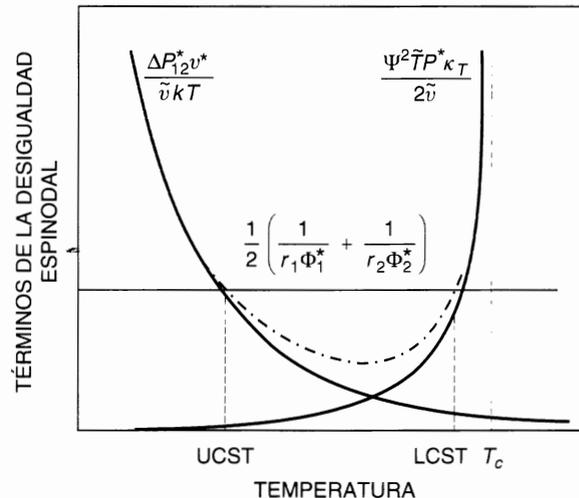


Figura 8.22 Comportamiento esquemático de los tres términos de la desigualdad espinodal [Ecuación (8.94)] a partir de la ecuación de estado de la teoría de red, en función de la temperatura (Sanchez y Lacombe, 1978). La línea horizontal representa la contribución combinatorial. La curva punto-rayo es la suma de la contribución energética y la contribución entrópica. Cuando esta suma cae por debajo de la contribución combinatorial, el polímero y el disolvente son miscibles. Cuando esta suma cae por encima de la contribución combinatorial, la mezcla se separa en dos fases. Las intersecciones de la curva punto-rayo y la línea horizontal representan las temperaturas críticas superior (UCST) e inferior (LCST) de la disolución. T_c es la temperatura crítica líquido-vapor de la disolución de polímero.

El modelo de red y sus modificaciones se han utilizado con éxito para describir las propiedades termodinámicas de exceso, y el equilibrio líquido-vapor y equilibrio líquido-líquido de muchas mezclas, como resumieron Sanchez y Panayiotou (1994).

Kim y Paul (1992) investigaron el comportamiento de fases de mezclas de polímeros conteniendo policarbonatos. Las mezclas de poliestireno (PE) y poli(carbonato de tetrametil bisfenol-A) (PCTM) muestran separación de fases a temperaturas superiores a 240 °C dependiendo de la composición de la mezcla. Los parámetros característicos del PE y del PCTM, dados en la Tabla 8.6, se obtuvieron por ajuste a la Ecuación (8.84) mediante regresión no lineal de los datos experimentales volumétricos en los intervalos de presión y temperatura 0-500 bar y 220-270 °C. Este último intervalo incluye la zona en donde se ha observado la separación de fases de mezclas PE/PCTM. Utilizando los parámetros de los componentes puros de la Tabla 8.6, y a partir de datos de separación de fases, se obtuvo un parámetro de interacción energética $\Delta P_{12}^* = -0,71 \text{ J cm}^{-3}$. Se supuso que ΔP_{12}^* era independiente de la temperatura y se encontró que también era independiente de la composición de la mezcla.

La Figura 8.23 muestra la curva espinodal calculada y las temperaturas experimentales de la separación de fases obtenidas por calorimetría diferencial de barrido. La curva calculada con $\Delta P_{12}^* = -0,71 \text{ J cm}^{-3}$ concuerda bien con los datos experimentales.

Tabla 8.6 Parámetros del PE y del PCTM* para la ecuación de estado de Sanchez-Lacombe (Kim y Paul, 1992).

	PE ($\bar{M}_w = 330000 \text{ g mol}^{-1}$)	PCTM ($\bar{M}_w = 33000 \text{ g mol}^{-1}$)
T^* (K)	810	729
P^* (bar)	3809	4395
$v_{es}^* = 1/\rho_{es}^*$ ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	0.9156	0.8436
r^0	17088	2018

* PE = poliestireno; PCTM = policarbonato de tetrametil bisfenol-A).

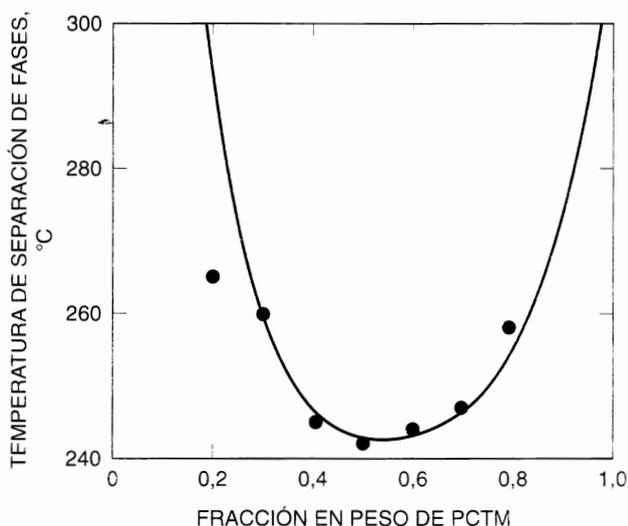


Figura 8.23 Comparación de las temperaturas experimentales de la separación de fases (●) obtenidas por calorimetría diferencial de barrido, con la curva espinodal (—) calculada utilizando el modelo de red (Kim y Paul, 1992).

Además de las mezclas de polímeros en disolventes normales, la ecuación de estado del modelo de red se ha aplicado a sistemas polímero-gas. Sanchez y Rodgers (1990, 1993) la utilizaron para predecir la solubilidad de gases a dilución infinita. Las propiedades físicas del gas y del polímero determinan la solubilidad de gases y la interacción gas-polímero tiene un papel secundario. La solubilidad de algunos hidrocarburos y derivados clorados en polímeros no polares como poliestireno, poli-1-buteno y polipropileno atáctico, fue predicha cuantitativamente sin utilizar parámetros ajustables. Para polímeros polares como el poli(acetato de vinilo) y el poli(metacrilato de metilo), se encontró que las solubilidades de hidrocarburos se sobreestimaban, mientras que se describían bastante bien las de gases polares y aromáticos. De la misma forma, Pope *et al.* (1991) intentaron predecir las isotermas de adsorción de nitrógeno, metano, dióxido de carbono y etileno en goma de silicona. Los parámetros del modelo se determinaron a partir de las propiedades de los fluidos puros, solamente, sin utilizar ningún dato de la mezcla. La Figura 8.24 muestra una isoterma para el etileno. En general, las isotermas calculadas tienen errores por defecto. A partir de la ecuación de estado, se pueden deducir expresiones para el volumen molar parcial y para la constante de la ley de Henry a dilución infinita de los gases. En general, la constante de la ley de Henry calculada es inferior a la experimental, mientras que se obtiene una buena estimación para el volumen molar parcial a dilución infinita.

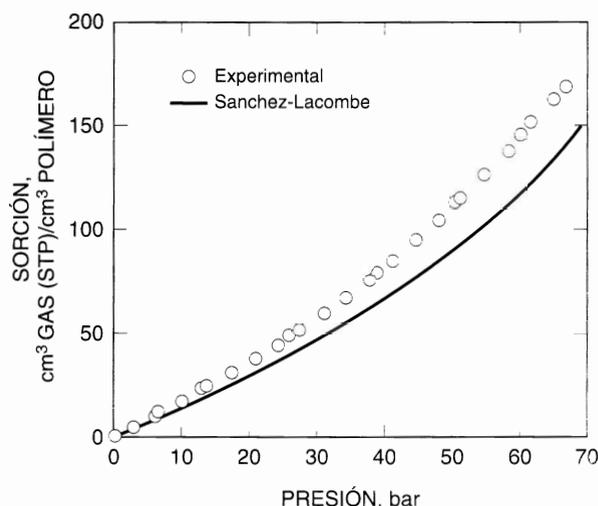


Figura 8.24 - Comparación de los datos experimentales para la sorción de etileno sobre goma de silicona (Pope *et al.*, 1991) y los resultados teóricos obtenidos utilizando la ecuación de estado de Sanchez-Lacombe (sin parámetros ajustables).

Otra aplicación de la ecuación de estado del modelo de red es para describir el efecto sobre el comportamiento de un polímero cristalino de un gas diluyente a alta presión (Wissinger y Paulaitis, 1991; Condo *et al.*, 1992; Condo y Jonston, 1992; Kalospiros y Paulaitis, 1994). Los gases comprimidos pueden actuar como plastificadores cuando se disuelven en una matriz polimérica cristalina, rebajando la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero. La transición vítrea de un polímero o de una mezcla polímero/diluyente puede determinarse utilizando el criterio de Gibbs-Di Marzio (1958, 1963). Este criterio establece que, en la transición vítrea, el polímero está prácticamente «congelado» y tiene una entropía configuracional nula. La sorción del fluido comprimido y la T_g se pueden calcular simultáneamente resolviendo la ecuación de estado, la condición de equilibrio para la distribución del diluyente entre el polímero y la fase gaseosa, y el criterio de Gibbs-Di Marzio. La Figura 8.25 muestra los resultados para el polimetacrilato de metilo (PMAM)/CO₂. La Figura 8.25(a) presenta una buena concordancia entre los valores experimentales y calculados de la disminución de T_g en función de la concentración de CO₂ disuelto. Sin embargo, la Figura 8.25(b) presenta un gráfico de T_g frente a la presión de CO₂, que muestra un comportamiento de fases inesperado, descubierto con este modelo. Este comportamiento inesperado se denomina *verificación retrógrada* (por analogía con la condensación retrógrada; véase la Sección 12.2). Por ejemplo, a 373 K y una presión de CO₂ de 30 bar, el polímero es un líquido. Al descender la temperatura el polímero pasa por una transición líquido-vidrio como cabría esperar; sin embargo, un descenso aún mayor de la temperatura hace que el vidrio se convierta de nuevo en líquido. Este efecto se debe a la competencia entre la movilidad de los segmentos del polímero que disminuye al descender la temperatura, y la solubilidad del diluyente que aumenta al descender la temperatura.

La ecuación de estado del modelo de red se ha utilizado también para describir el comportamiento de fases de sistemas polímero-fluido supercrítico. En estos sistemas, el polímero puede disolverse completamente en la fase fluido supercrítico, o repartirse entre una fase rica en polímero y otra rica en fluido supercrítico. La Figura 8.26 muestra un ejemplo: polietilenglicol (PEG, $M = 400$ g mol⁻¹) mezclado con CO₂ a presiones de aproximadamente 260 bar y 50 °C (Daneshvar *et al.*, 1990). La curva superior (eje de ordenadas a la izquierda) representa la fracción en peso de CO₂ disuelto en la fase rica en polímero y la curva inferior (eje de ordenadas a la derecha) representa la fracción en peso de polímero disuelto en la fase rica en fluido supercrítico. Las curvas están calculadas usando la versión con mezcla al azar del modelo de red (Panayiotou, 1987) con un parámetro binario ajustable.

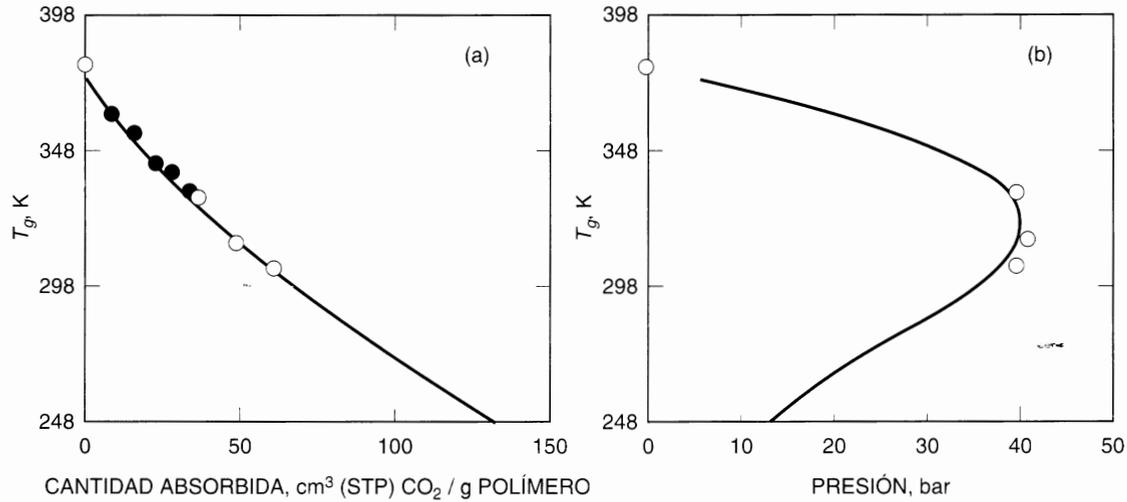


Figura 8.25 (a) Disminución de la temperatura de transición vítrea del PMAM en función de la solubilidad del CO_2 . (—) Calculado a partir de la teoría de red y experimental (\circ , Wissinger y Paulaitis, 1991a; \bullet Chiou *et al.*, 1985). (b) Disminución de la temperatura de transición vítrea del PMAM en función de la presión del CO_2 , mostrando la vitrificación retrógrada (Condo *et al.*, 1992). (—) Calculado a partir de la teoría de red; \circ , experimental (Wissinger y Paulaitis, 1991a).

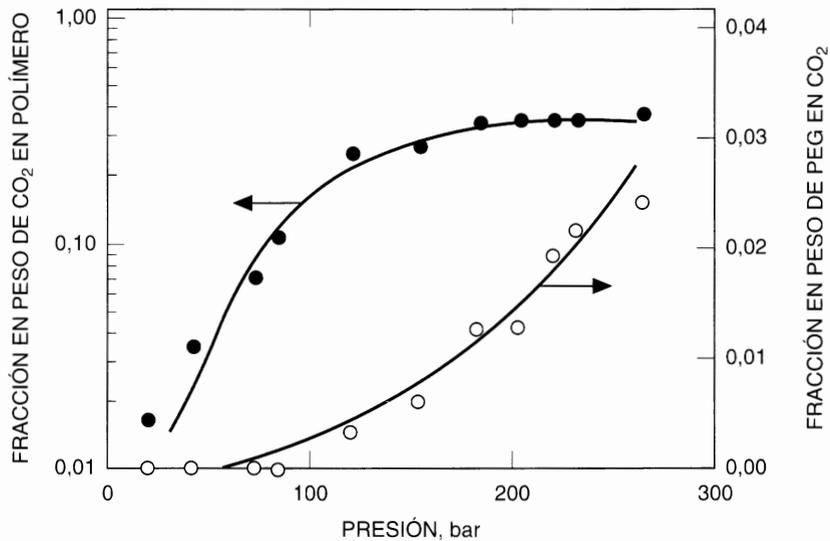


Figura 8.26 Composiciones de las fases coexistentes para mezclas PEG/ CO_2 supercrítico a 323 K, en función de la presión. (—) Calculado a partir de la versión de Panayiotou-Vera de la ecuación de estado del modelo de red; \bullet , \circ , experimental (Daneshvar *et al.*, 1990).

La teoría de red también ha sido modificada para tener en cuenta las interacciones fuertes (enlaces de hidrógeno) entre el polímero y el disolvente. Esta modificación ha sido probada con éxito utilizando datos experimentales de presiones de vapor, entalpías y volúmenes de mezcla de disoluciones cloroformo/poliéster (Panayiotou y Sanchez, 1991). Los aspectos fundamentales de esta modificación han sido discutidos por Sanchez y Panayiotou (1994).

Teoría estadística de fluidos asociados

La teoría estadística de fluidos asociados introducida en la Sección 7.17 y conocida por sus iniciales en inglés SAFT, «statistical associated-fluid theory», ha sido aplicada con éxito para correlacionar las propiedades termodinámicas y el comportamiento de fases de polímeros líquidos puros y de disoluciones de polímeros, incluyendo la solubilidad de gases en disoluciones de polímeros, en condiciones próximas a la crítica o supercríticas. Por ejemplo, Wu y Chen (1994) investigaron la solubilidad de gases en polietileno. La Figura 8.27 muestra una comparación entre las solubilidades, experimentales y calculadas, de metano y nitrógeno en polietileno utilizando la ecuación de estado SAFT. En sus cálculos, Wu y Chen utilizaron una correlación generalizada del parámetro binario que depende de la temperatura. Incluso a muy altas presiones (600 bar), la concordancia entre los datos experimentales y los calculados con SAFT es muy buena.

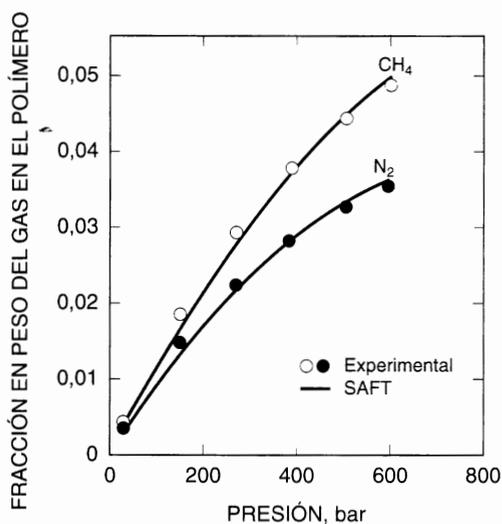


Figura 8.27 Solubilidades del metano y nitrógeno en polietileno a 461,4 K. ●, □ experimental. (—) Calculado a partir de la ecuación de estado SAFT. El parámetro binario está calculado a partir de una correlación en función de la temperatura (Wu y Chen, 1994).

Se han publicado muchas aplicaciones de la ecuación de estado SAFT a disoluciones de polímeros, en condiciones próximas a la crítica o supercríticas (Chen y Radosz, 1992; Gregg *et al.*, 1993; Chen *et al.*, 1992, 1993, 1994, 1995; Condo y Radosz, 1996; Banaszak *et al.*, 1996). La Figura 8.28 muestra las curvas de la temperatura de rocío, experimentales y calculadas, en función de la presión para las disoluciones de un polímero alternante poli-etileno-propileno (PEP) en propileno, para varios pesos moleculares de PEP (Chen y Radosz, 1992). La ecuación de estado SAFT puede correlacionar los datos experimentales con un parámetro binario, k_{ij} , que depende del peso molecular del polímero y puede correlacionarse con él. La Figura 8.28 muestra también las predicciones para el propileno con PEP ($\bar{M}_w = 10000$ y 15000 g mol^{-1}) utilizando la misma correlación empírica para k_{ij} . Como se muestra en el recuadro de la Figura 8.28, cuando el peso molecular del polímero aumenta, la curva LCST se desplaza hacia temperaturas menores y, simultáneamente, la curva UCST se desplaza hacia temperaturas mayores, es decir, las dos curvas se aproximan entre sí y pueden llegar a unirse en una sola curva con un mínimo. (Esta curva única se representa en el recuadro mediante una línea punto-rayada). El comportamiento mostrado en la figura corresponde a un sistema real. Los cálculos realizados con SAFT indican que, para el sistema propileno/PEP con $\bar{M}_w = 10000 \text{ g mol}^{-1}$ (o mayor), las curvas LCST y UCST se unen, como se ha confirmado experimentalmente.

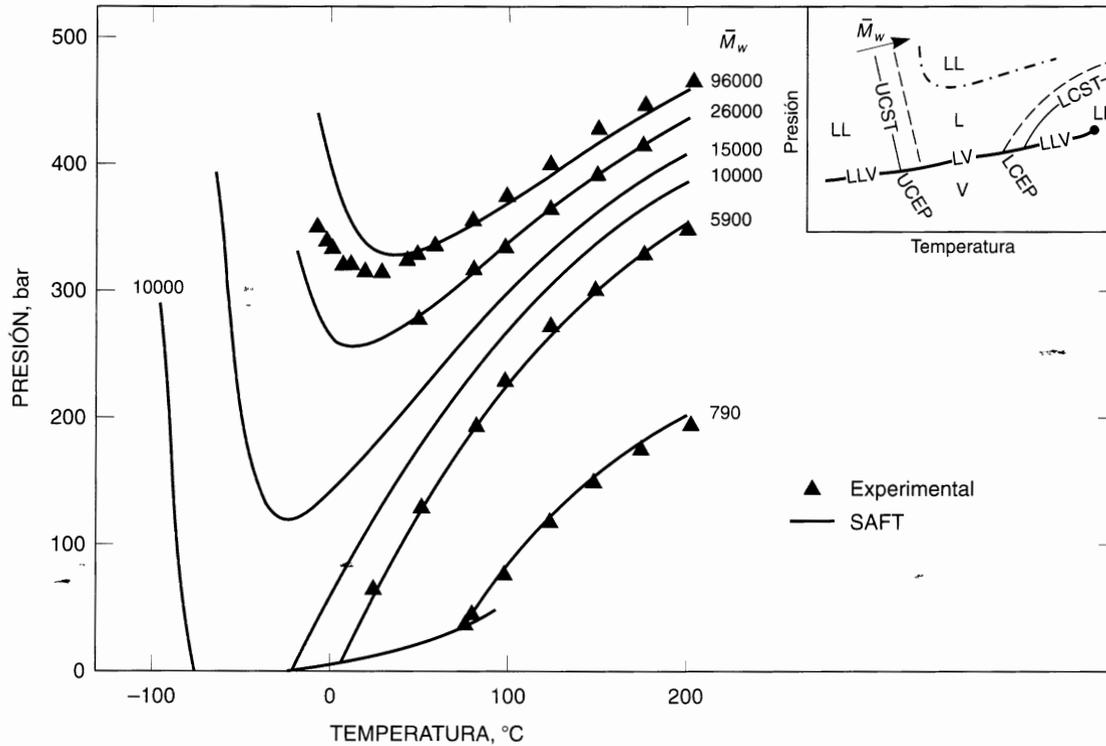


Figura 8.28 Diagrama de fases P - T , experimental (Chen y Radosz, 1992) y calculado, para (PEP)/propileno, donde PEP es el polímero alternante poli-etileno-propileno, para los pesos moleculares de PEP indicados. Los cálculos utilizan una correlación del parámetro de interacción binario desarrollada para este sistema. Para el sistema propileno/PEP ($M_w = 10000 \text{ g mol}^{-1}$) SAFT predice una temperatura crítica de disolución superior (UCST) que termina en un punto crítico final (UCEP) a casi -80°C (Chen *et al.*, 1992). ▲ Experimental; (—) Calculadas a partir de la ecuación de estado SAFT. El recuadro insertado muestra esquemáticamente la influencia de un aumento del peso molecular del polímero (representado por una flecha) en el diagrama P - T . En el recuadro, la línea gruesa es la curva del punto de burbuja; en la mayor parte de los casos, esta curva coincide con la curva de presión de vapor del disolvente.

Teoría de cadenas de esferas rígidas perturbadas

La ecuación de estado de cadenas de esferas rígidas perturbadas introducida en la Sección 7.17 y conocida por sus iniciales en inglés PHSC, «perturbed hard-sphere-chain», puede representar todos los tipos de diagramas de fases de mezclas binarias de polímeros, incluyendo el equilibrio líquido-vapor³¹ (Gupta, 1995, 1996) y, en algunos casos, el equilibrio líquido-líquido (Song *et al.*, 1994a). Una buena descripción del equilibrio líquido-líquido es mucho más difícil que la descripción del equilibrio líquido-vapor; por lo que las teorías existentes requieren dos o tres parámetros binarios, como ha puesto de manifiesto Hino (1996).

Gupta (1996) ha demostrado que el equilibrio líquido-vapor de disoluciones de polímeros puede correlacionarse cuantitativamente con la ecuación de estado PHSC. Sin embargo, para obtener resultados precisos, Gupta flexibilizó la regla de aditividad de las esferas rígidas para calcular h_{ij} , introduciendo un parámetro de tamaño binario, λ_{ij} :

$$h_{ij}(T) = \frac{2\pi}{3} \sigma_{ij}^3 F_b(kT/\epsilon_{ij}) \quad (8.97)$$

³¹ Una colección de datos de equilibrio líquido-vapor para disoluciones de polímeros se encuentra en Ch. Wohlfarth, 1994, *Vapor-liquid Equilibrium Data of Binary Polymer Solutions*, Physical Sciences Data Series No. 44, Amsterdam: Elsevier.

donde

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j)(1 - \lambda_{ij}) \quad (8.98)$$

Por consiguiente, una disolución binaria tiene dos parámetros ajustables: k_{ij} para el parámetro energético [Ecuación (7.260)] y λ_{ij} para el parámetro de tamaño. Como ejemplo, la Figura 8.29 muestra una comparación de la teoría con los experimentos, para el sistema cloroformo/poliestireno (PE). El parámetro de interacción binario de tamaño, λ_{ij} , se ajustó a 50 °C y posteriormente se llevó a cabo la predicción a 25 °C. En este cálculo, el parámetro de interacción binario energético, k_{ij} , se hizo igual a cero. Se pueden encontrar resultados similares a los de la Figura 8.29, para muchos otros sistemas. Los valores calculados son muy sensibles al parámetro λ_{ij} . Incluso un valor muy pequeño, ($|\lambda_{ij}| \ll 1$), puede tener un efecto grande sobre el equilibrio calculado. Gupta (1995) ha presentado también valores experimentales y calculados del equilibrio líquido-vapor de copolímeros al azar.

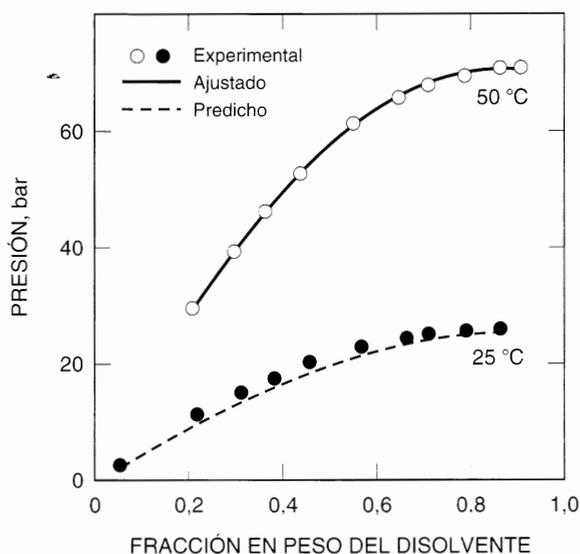


Figura 8.29 Equilibrio líquido-vapor de disoluciones cloroformo/poliestireno [$\bar{M}_n(\text{PE}) = 290000 \text{ g mol}^{-1}$] (Gupta, 1996). ●, Experimental. Curvas ajustadas (—) y predichas (---) a partir de la ecuación de estado PHSC. Se utilizaron datos experimentales a 50 °C para determinar el parámetro binario $\lambda_{ij} = -0,0234$ (k_{ij} se hizo igual a cero).

También puede tenerse una descripción cuantitativa del equilibrio líquido-vapor de sistemas de polímeros reales con ecuaciones de estado cúbicas, como demostraron Tassios y colaboradores (Kontogeorgis *et al.*, 1994; Harismiadis *et al.*, 1994). Sin embargo, la descripción cuantitativa del equilibrio líquido-líquido supone una comprobación mucho más exigente para cualquier ecuación de estado. Lambert *et al.* (1995) e Hino *et al.* (1995) han demostrado que la ecuación de estado PHSC puede correlacionar cuantitativamente el equilibrio líquido-líquido de sistemas binarios y ternarios (un polímero y dos disolventes) que tengan temperatura crítica superior (UCST) e inferior (LCST). Sin embargo, la descripción cuantitativa del equilibrio líquido-líquido de un sistema polímero-disolvente no es posible cuando los parámetros de componente puro para el polímero se obtienen a partir de datos P - V - T solamente. Para representar este equilibrio es necesario utilizar alguna propiedad de la mezcla para obtener los parámetros del polímero como componente puro (Lambert *et al.*, 1995). Esto es necesario porque, por ahora, no hay ninguna teoría capaz de describir correctamente las propiedades de un polímero en el estado fundido puro y en el de

disolución muy diluida, simultáneamente. Por consiguiente, los parámetros característicos de los polímeros obtenidos a partir de datos del polímero puro no son significativos cuando el polímero está en disolución diluida.

Hino *et al.* (1994, 1995) utilizaron la ecuación de estado PHSC para calcular las curvas de coexistencia y los intervalos de inmiscibilidad para mezclas, es decir, para mezclas poliméricas de homopolímeros y para sistemas homopolímero/copolímero. La teoría actual es mucho mejor para mezclas de polímeros que para disoluciones diluidas de un polímero en un disolvente común. La Figura 8.30 muestra una comparación de las curvas de coexistencia UCST calculadas y experimentales para mezclas poliestireno (PE)/polibutadieno (PBD). Los parámetros binarios k_{12} y λ_{12} se determinaron ajustando las UCST experimentales (Park y Roe, 1991) con las calculadas a $\bar{M}_n(\text{PE}) = 1900 \text{ g mol}^{-1}$. Aunque la anchura de la curva de coexistencia calculada es inferior a la experimental, las curvas de coexistencia de las mezclas con $\bar{M}_n(\text{PE}) = 2220$ y 3300 g mol^{-1} se predicen con precisión razonable utilizando los mismos parámetros binarios. Estos resultados indican que el modelo predice la dependencia de UCST con el peso molecular. Sin embargo, la anchura de la curva de coexistencia es siempre inferior a la experimental, en particular a temperaturas muy por debajo de la UCST. El modelo coincide sólo semicuantitativamente con los experimentos. Se obtienen similares resultados para sistemas en los que la inmiscibilidad es causada por una LCST (Hino *et al.*, 1994).

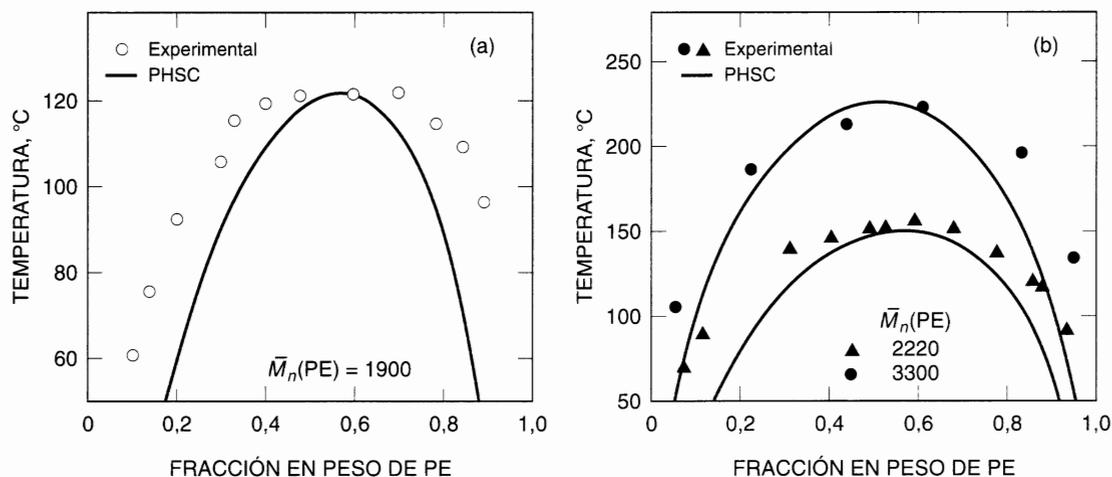


Figura 8.30 Diagramas de fase de mezclas poliestireno (PE)/polibutadieno (PBD) [$\bar{M}_n(\text{PBD}) = 2350 \text{ g mol}^{-1}$]. (a) PBD/PE ($\bar{M}_n = 1900 \text{ g mol}^{-1}$). (b) PBD/PE ($\bar{M}_n = 2220 \text{ g mol}^{-1}$) y PBD/PE ($\bar{M}_n = 3300 \text{ g mol}^{-1}$). Las curvas se determinaron con la ecuación de estado PHSC con $k_{ij} = 0,00544$ y $\lambda_{ij} = 0,00117$. En (b) las curvas son predicciones. Datos experimentales: ○ Park y Roe (1991); ●, ▲ Roe y Zin (1980). Aunque k_{ij} y λ_{ij} son mucho menores que la unidad, influyen significativamente en los diagramas de fases calculados.

8.4 Membranas poliméricas no porosas y geles poliméricos

El hinchamiento de polímeros se produce cuando los materiales poliméricos se exponen a vapores de disolvente o a gases que pueden ser absorbidos por el polímero. También ocurre cuando polímeros entrecruzados (redes poliméricas) que no puede disolverse, se ponen en contacto con un líquido compatible. El aspecto técnico importante es la velocidad (determinada por difusión) con que el polímero absorbe el fluido de bajo peso molecular. Las aplicaciones en las que es importante el comportamiento de sorción (solubilidad y difusividad) son, por ejemplo, la utilización de fluidos supercríticos como agentes de hinchamiento

para impregnar el polímero con aditivos químicos (pigmentos o colorantes) (Berens *et al.*, 1992) y, al contrario, para extraer componentes de bajo peso molecular del material polimérico (Cotton *et al.*, 1993) o la separación de mezclas líquidas o gaseosas utilizando membranas poliméricas no porosas y selectivas (Noble y Stern, 1995; Mulder, 1996).

Las propiedades de hinchamiento de geles también tienen mucho interés en aplicaciones de manufacturas y medicina (implantes en cirugía ocular). Los geles son polímeros tridimensionales elásticos y entrecruzados que pueden hincharse o encogerse cuando se ponen en contacto con un líquido. Se han propuesto geles como disolventes extractores capaces de seleccionar tamaños y como barreras permeables no agresivas al medio ambiente, para distintos agentes farmacológicos (DeRossi *et al.*, 1991; Dušek, 1993).

El hinchamiento de polímeros presenta diversos aspectos. En este texto nos ocuparemos solamente de la termodinámica de las técnicas de separación utilizando membranas no porosas y del comportamiento de fases en sistemas que contienen geles. La termodinámica estudiada aquí puede ser útil para optimizar el diseño de procesos de separación con membranas y para diseñar geles en medicina, farmacia y biotecnología.

Membranas no porosas

La mayor parte de las membranas utilizadas en aplicaciones industriales son membranas de materiales compuestos³² que consisten en una capa polimérica delgada y no porosa (grosor 0,5-5 μm) cubriendo la superficie de un soporte poroso (grosor 100-500 μm). La delgada capa superior es la principal responsable de la separación. El soporte tiene influencia escasa o nula, en las características separadoras de las membranas compuestas. Su cometido es proporcionar estabilidad mecánica en una unidad (módulo) de membrana separadora.

El mecanismo de separación de una membrana no porosa se ilustra en la Figura 8.31 para una mezcla fluida binaria, con moléculas diferentes representadas por esferas blancas y negras. La mezcla que se desea separar se alimenta por un lado de la membrana, fluyendo por un lado de ella, mientras sus dos componentes son permeados a través de la membrana a diferentes velocidades. Por consiguiente, el *retenido* deja el proceso por el mismo lado de la membrana por donde entró, habiéndose empobrecido en el componente más permeable. Y en el lado opuesto de la membrana, se recoge el *permeado* que está enriquecido en el componente más permeable.

La fuerza impulsora de la permeabilidad del componente i es $\mu_i(\text{alimentador}) - \mu_i(\text{permeado})$, donde μ es el potencial químico. Esta diferencia de potenciales químicos se suele alcanzar con una presión del permeado menor que la presión del alimentador. La diferencia resultante hace que cada componente

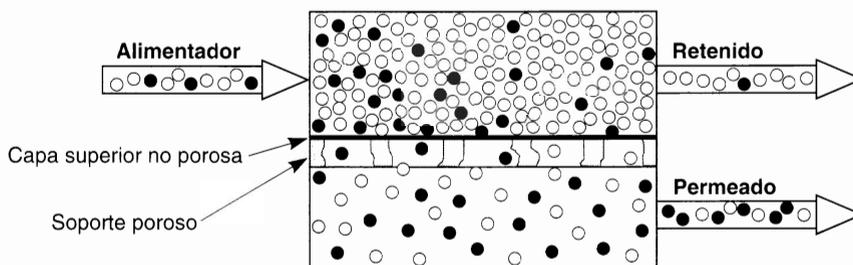


Figura 8.31 Representación esquemática de un proceso de separación con membranas utilizando una membrana compuesta por una capa superior delgada, densa y no porosa y un soporte grueso y poroso.

³² Una recopilación de membranas de materiales compuestos en película delgada fue realizada por R. J. Petersen, 1993, *J. Membrane Sci.*, 83: 81.

sea permeado con una velocidad particular de un lado a otro de la membrana, y en el estado estacionario, las composiciones del alimentador y del permeado son diferentes. Si el alimentador es un líquido a su presión de saturación y el permeado es un vapor que se mantiene a baja presión (5-20 mbar) por medio de una bomba de vacío combinada con una trampa fría para condensar el permeado, el proceso de separación se denomina *pervaporación* (Feng y Huang, 1997). Si ambos, alimentador y permeado, son vapores o gases, el proceso de separación se denomina *permeación del vapor* o *separación gaseosa con membranas*³³. En este caso, las presiones aplicadas en el lado del alimentador son de 10-100 bar, mientras que la presión del permeado es de 1 bar o menor. Si ambos, alimentador y permeado, son líquidos, y se aplica una presión de 80-100 bar en el lado del alimentador mientras que el permeado se mantiene a la presión ambiente, el proceso de separación se denomina *ósmosis inversa* (Amjad, 1993). La ósmosis inversa se aplica principalmente a disoluciones acuosas para producir agua purificada o para concentrar disoluciones acuosas eliminando agua.

Los materiales utilizados en la capa superior de la membrana se pueden dividir en dos tipos: hidrófilos y organófilos. Las membranas hidrófilas se utilizan en la separación de agua de mezclas orgánicas por pervaporización (Huang, 1991), en el secado de gases por separación gaseosa o en la producción de agua potable a partir del agua marina por ósmosis inversa. Las separaciones más frecuentes utilizando membranas organófilas son la eliminación de contaminantes orgánicos del agua por pervaporación (Böddeker y Bengtson, 1991), y la extracción de compuestos aromáticos de las bebidas alcohólicas por pervaporación (Baudot y Marin, 1997). Algunas membranas poliméricas sintéticas tienen selectividades específicas para separar los hidrocarburos aromáticos de los alifáticos (Inui *et al.*, 1997; Yoshikawa *et al.*, 1997) o los alcoholes de los éteres (Streicher *et al.*, 1997; Nguyen *et al.*, 1997) por pervaporación.

Otros procesos importantes de separación con membranas son la *diálisis* (en particular la hemodiálisis) y la *micro-, ultra- y nanofiltración* utilizando membranas porosas: las *membranas líquidas*; y la *electrodiálisis*, donde se utilizan membranas cargadas (Mulder, 1996). Estos procesos no se estudian en este libro, porque nos limitaremos al análisis de la termodinámica involucrada en los procesos de pervaporación, separación de gases y ósmosis inversa.

La fuerza que controla la permeación de cualquier especie es el gradiente de su potencial químico a través de la membrana. Por tanto, para determinar estas fuerzas para las distintas especies, necesitamos conocer los potenciales químicos de cada especie en las condiciones del alimentador y del permeado. Consideremos primero una mezcla líquida en equilibrio con su vapor. La condición de equilibrio es:

$$\mu_i^G = \mu_i^{0G} + RT \ln(\phi_i P_i) = \mu_i^L = \mu_i^{0L} + RT \ln(\gamma_i^L x_i^L) \quad (8.99)$$

donde μ_i^{0G} es el potencial químico en el estado estándar (1 bar) del gas puro, ϕ_i es el coeficiente de fugacidad, P_i es la presión parcial, μ_i^{0L} es el potencial químico del líquido puro en las mismas condiciones de presión y temperatura de la mezcla, γ_i^L es el coeficiente de actividad y x_i^L es la fracción molar de i en la mezcla líquida.

Para la mezcla líquida en equilibrio con el polímero hinchado, la condición de equilibrio es:

$$\mu_i^L = \mu_i^M \quad (8.100)$$

con

$$\mu_i^M = \mu_i^{0M} + RT \ln(\gamma_i^M x_i^M) \quad (8.101)$$

donde el superíndice M indica la fase membrana. Como los potenciales químicos en el estado estándar para la fase líquida, μ_i^{0L} , y para la fase membrana, μ_i^{0M} , son idénticos,

$$\gamma_i^L x_i^L = \gamma_i^M x_i^M \quad (8.102)$$

³³ Una revisión de las separaciones gaseosas basadas en membranas puede encontrarse en W. J. Koros y G. K. Fleming, 1993, *J. Membrane Sci.*, 83: 1

Es conveniente utilizar concentraciones molares, c_i^M , en la fase membrana, en lugar de fracciones molares, x_i^M ; en este caso, la Ecuación (8.102) se puede escribir como

$$\gamma_i^L x_i^L = \gamma_i^{c,M} c_i^M \quad (8.103)$$

El coeficiente de actividad $\gamma_i^{c,M}$ está referido a la molaridad, en lugar de la fracción molar. A partir de la Ecuación (8.103) se obtiene

$$c_i^M = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^{c,M}} x_i^L = S_i^L x_i^L \quad (8.104)$$

donde S_i^L es el coeficiente de solubilidad del componente i en el líquido.

La condición de equilibrio de fases entre la fase gaseosa (vapor) y la fase membrana requiere que

$$\mu_i^G = \mu_i^M \quad (8.105)$$

A partir de las Ecuaciones (8.99) y (8.103) se obtiene

$$\mu_i^{OG} + RT \ln(\varphi_i P_i) = \mu_i^{OM} + RT \ln(\gamma_i^{c,M} c_i^M) \quad (8.106)$$

o bien

$$\gamma_i^{c,M} c_i^M = P_i \varphi_i \exp\left(\frac{\mu_i^{OG} - \mu_i^{OM}}{RT}\right) \quad (8.107)$$

o bien

$$c_i^M = S_i^G P_i \quad (8.108)$$

donde el coeficiente de solubilidad del componente i en el gas es

$$S_i^G = \frac{\varphi_i}{\gamma_i^{c,M}} \exp\left(\frac{\mu_i^{OG} - \mu_i^{OM}}{RT}\right) \quad (8.109)$$

Estas ecuaciones son útiles para describir los flujos a través de la membrana en el marco del *modelo de difusión en disolución*. En este modelo, el transporte de cada componente i se divide en tres etapas:

1. Los componentes de la mezcla líquida o gaseosa del alimentador se absorben en la membrana. Para cada componente i , hay un equilibrio de solubilidad en la interfase entre la mezcla y la membrana, según las Ecuaciones (8.104) y (8.108).
2. Los componentes absorbidos se difunden a través de la membrana desde el lado del alimentador al del permeado siguiendo la primera ley de Fick de la difusión.
3. Los componentes son desorbidos en la interfase entre la membrana y el permeado líquido o gaseoso. De nuevo, se supone que cada componente i está en equilibrio en la interfase.

Consideremos primero el caso de la *pervaporación*. Dentro de la membrana, el flujo J_i de componente i viene dado por la ley de Fick:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i^M}{d\ell} \quad (8.110)$$

donde D_i es el coeficiente de difusión (unidades $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ con J_i en $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) y ℓ es la longitud de la coordenada perpendicular a la parte superior de la membrana, cuyo grosor es δ_M ($0 \leq \ell \leq \delta_M$). Integrando la Ecuación (8.110) (Heintz y Stephan, 1994) se obtiene

$$J_i = \frac{D_i}{\delta_M} (c_{iF}^M - c_{iP}^M) \quad (8.111)$$

donde c_{iF}^M y c_{iP}^M son las concentraciones (en mol m^{-3}) en las proximidades de la membrana, en el lado del alimentador (subíndice F) y en el del permeado (subíndice P), respectivamente. La Ecuación (8.111) es válida sólo si D_i es independiente de la concentración; en otro caso, D_i es el coeficiente de difusión promedio sobre la concentración a través de la membrana.

De acuerdo con el modelo de difusión, las condiciones del equilibrio de solubilidad en ambos lados de la membrana hacen posible sustituir c_{iF}^M y c_{iP}^M en la Ecuación (8.111), por sus expresiones obtenidas de las Ecuaciones (8.104) y (8.108), respectivamente:

$$J_i = \frac{D_i}{\delta_M} (S_i^L x_i^L - S_i^G P_i) \quad (8.112)$$

En el estado estacionario, la fracción molar y_i del permeado gaseoso puede expresarse como

$$\frac{J_i}{\sum_i J_i} = \frac{P_i}{\sum_i P_i} = y_i \quad (8.113)$$

Para una mezcla binaria, la sustitución de la Ecuación (8.112) en la Ecuación (8.113) conduce a

$$y_1 = \frac{P_1}{P_1 + P_2} = \frac{D_1(S_1^L x_1^L - S_1^G P_1)}{D_1(S_1^L x_1^L - S_1^G P_1) + D_2(S_2^L x_2^L - S_2^G P_2)} \quad (8.114)$$

Dado que $P_2 = P - P_1$, donde P es la presión total del permeado, se puede calcular P_1 a partir de la Ecuación (8.114) para unos valores dados de $x_2^L = 1 - x_1^L$ y P . Por consiguiente, se obtiene también y_1 . Si la presión P en el lado del permeado se mantiene tan baja como sea posible, $P \approx 0$, entonces también $P_i \approx 0$ y la Ecuación (8.114) se simplifica a

$$y_1 = \frac{D_1 S_1^L x_1^L}{D_1 S_1^L x_1^L + D_2 S_2^L x_2^L} \quad (8.115)$$

La representación de la fracción molar del permeado y_1 frente a la fracción molar en el líquido alimentador, x_1^L , según las Ecuaciones (8.114) o (8.115) se denomina *diagrama de separación*. La medida del rendimiento de la separación se hace por medio del *factor de separación* que se define en función de las fracciones molares x_1^L e y_1 en los flujos de entrada y salida, como

$$\alpha \equiv \frac{x_1^L / y_1}{x_2^L / y_2} \quad (8.116)$$

Si la presión del permeado es $P \approx 0$, utilizando la Ecuación (8.115) resulta

$$\alpha = \frac{D_2 S_2^L}{D_1 S_1^L} \quad (8.117)$$

donde el producto $D_i S_i^L$ se denomina *permeabilidad* del componente i . La Figura 8.32 muestra un diagrama de separación, $y_1(x_1^L)$, para diferentes valores de α . Si α es mayor que 1, el permeado está enriquecido en el componente 2; si $\alpha = 1$, no se observa separación; si α es menor que la unidad, el permeado está enriquecido en el componente 1.

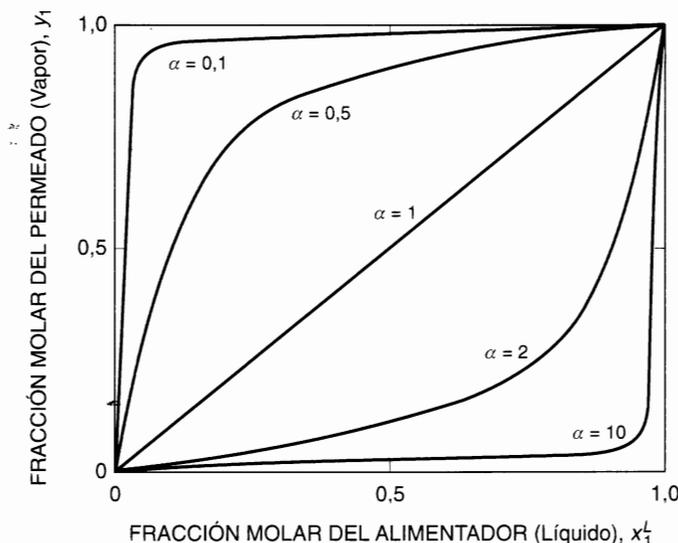


Figura 8.32 Diagrama de separación en la pervaporación, calculado con la Ecuación (8.115) para varios valores del factor de separación α .

Las Ecuaciones deducidas anteriormente son solamente válidas en todo el intervalo de composición del líquido si S_i^L y S_i^G son constantes e independientes de la composición de la mezcla. Si S_i^L y S_i^G son funciones de x_i^L e y_i , respectivamente, la forma de los diagramas de separación puede complicarse: en casos muy alejados de la idealidad, se pueden encontrar curvas con un máximo o un mínimo. Pueden aparecer otras complicaciones si los flujos J_i no son independientes entre sí y se producen acoplamientos de difusión³⁴.

En la *separación gaseosa*³⁵, el flujo en el interior de la membrana, J_i , también viene dado por la Ecuación (8.111), con c_{iF}^M y c_{iP}^M dadas por la Ecuación (8.108):

$$J_i = \frac{D_i}{\delta_M} (S_{iF}^G P_{iF} - S_{iP}^G P_{iP}) \quad (8.118)$$

donde P_{iF} y P_{iP} son la presión parcial del componente i , en la mezcla gaseosa presurizada del alimentador (subíndice F) y en la mezcla de permeado (subíndice P), respectivamente.

La Ecuación (8.109) indica que S_{iF}^G y S_{iP}^G dependen de $\gamma_i^{c,M}$ y φ_i . Ambas magnitudes dependen, en principio, de la concentración; en particular, φ_i puede cambiar mucho con la presión. Por consiguiente, S_{iF}^G y S_{iP}^G pueden diferir entre sí. Sin embargo, se suele suponer que $S_{iF}^G \approx S_{iP}^G = S_i^G$. En este caso, la Ecuación (8.118) se simplifica tomando la forma

$$J_i = \frac{D_i S_i^G}{\delta_M} (P_{iF} - P_{iP}) \quad (8.119)$$

³⁴ Para una descripción cuantitativa de estos casos más complejos, véase Heintz y Stephan (1994).

³⁵ Se puede encontrar información más detallada sobre la separación gaseosa en Koros y Fleming (1993) y Mulder (1996).

Como en la pervaporación, se puede obtener el diagrama de separación que corresponde a la Ecuación (8.114), sustituyendo x_i^L por $y_{iF} = P_{iF}/\Sigma P_{iF}$ e $y_{iP} = P_{iP}/\Sigma P_{iP}$. Para el caso simple de $P_{iP} \ll P_{iF}$, para una mezcla binaria se obtiene una ecuación análoga a la Ecuación (8.115):

$$y_1 = \frac{D_1 S_1^G P_{1F}}{D_1 S_1^G P_{1F} + D_2 S_2^G P_{2F}} \quad (8.120)$$

y el correspondiente factor de separación se define como

$$\alpha \equiv \frac{D_2 S_2^G}{D_1 S_1^G} \quad (8.121)$$

Como en la pervaporación, $D_i S_i^G$ se denomina *permeabilidad*. En la separación gaseosa, se utilizan otras unidades. El flujo J_i se expresa³⁶ en m^3 (STP) $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ en lugar de $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. El coeficiente de solubilidad, S_i^G , se suele expresar en m^3 (STP) $\text{m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$ y el coeficiente de difusión viene dado en sus unidades SI, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$. La unidad más frecuente para la permeabilidad es la barrera [$1 \text{ barrera} = 10^{-10} \text{ cm}^3$ (STP) $\text{cm em}^{-2} \text{s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1} = 0,76 \times 10^{-17} \text{ m}^3$ (STP) $\text{m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$].

En *ósmosis inversa*, se aplican presiones altas en el lado del líquido alimentador, y por consiguiente, es preciso tener en cuenta la dependencia del potencial químico con la presión,

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, x} = \bar{v}_i \quad (8.122)$$

donde \bar{v}_i es el volumen molar parcial del componente i en la mezcla. Integrando la Ecuación (8.122) desde la presión estándar ($P^0 = 1 \text{ bar}$) hasta P_F y suponiendo que \bar{v}_i es independiente de la presión, se obtiene

$$\begin{aligned} \mu_{iF}^L &= \mu_{iF}^L(P^0 = 1 \text{ bar}) + \bar{v}_{iF}(P_F - P^0) \\ &= \mu_{iF}^{0L} + RT \ln(\gamma_{iF}^L x_{iF}^L) + \bar{v}_{iF}(P_F - P^0) \end{aligned} \quad (8.123)$$

El potencial químico μ_i^M del componente i en el interior de la membrana también debe ser determinado a P_F :

$$\mu_i^M = \mu_i^{0M} + RT \ln(\gamma_i^{c, M} c_i^M) + \bar{v}_i^M(P_F - P^0) \quad (8.124)$$

Suponiendo que $\bar{v}_{iF} = \bar{v}_i^M = \bar{v}_i$ y teniendo en cuenta que $\mu_i^{0L} = \mu_i^{0M}$, la condición de equilibrio $\mu_i^M = \mu_{iF}^L$ nos lleva al mismo resultado de la Ecuación (8.104) con $S_i^L = S_{iF}^L$.

En la ósmosis inversa, la caída de presión de un lado a otro de la membrana está localizada en la interfase entre la membrana y el permeado líquido. Por tanto, la igualdad de los potenciales químicos requiere

$$RT \ln(\gamma_i^{c, M} c_i^M) + \bar{v}_i^M(P_F - P^0) = RT \ln(\gamma_{iP}^L x_{iP}^L) + \bar{v}_i(P_P - P^0) \quad (8.125)$$

o bien

$$\gamma_{iP}^L x_{iP}^L \exp \left[- \frac{\bar{v}_i(P_F - P_P)}{RT} \right] = \gamma_i^{c, M} c_i^M \quad (8.126)$$

³⁶ Volumen en condiciones STP (standard temperature and pressure) significa volumen de gas a la presión estándar (1 bar) y a 273,15 K.

donde P_p es la presión en el permeado líquido (normalmente 1 bar) y el subíndice P indica permeado. De nuevo, suponiendo que la ley de Fick es válida en el interior de la membrana,

$$J_i = \frac{D_{iM}}{\delta_M} (c_{iF}^M - c_{iP}^M) = \frac{D_{iM}}{\delta_M} \{S_{iF}^L x_{iF}^L - S_{iP}^L x_{iP}^L \exp[-\bar{v}_i(P_F - P_p)/RT]\} \quad (8.127)$$

Si $S_{iF}^L \approx S_{iP}^L = S_i^L$, aproximación aceptable en muchos casos,

$$J_i = \frac{D_{iM} S_i^L}{\delta_M} \{x_{iF}^L - x_{iP}^L \exp[-\bar{v}_i(P_F - P_p)/RT]\} \quad (8.128)$$

La Ecuación (8.128) muestra que J_i aumenta cuando P_F se hace mayor que P_p .

De forma similar a otros procesos de separación estudiados anteriormente, en el estado estacionario

$$x_{iP}^L = \frac{J_i}{\sum J_i} \quad (8.129)$$

La Ecuación (8.129) indica que a una composición dada, x_{iF}^L , en la mezcla alimentadora, la composición en el permeado x_{iP}^L se obtiene sustituyendo la Ecuación (8.128) en la Ecuación (8.129).

La ósmosis inversa se aplica fundamentalmente a disoluciones acuosas diluidas. Para el disolvente agua, $\bar{v}_w \approx v_w$ es una buena aproximación, y la Ecuación (8.128) se puede escribir como

$$J_w = \frac{D_w}{\delta_M} S_w^L x_{wF}^L \{1 - \exp[-v_w(P_F - P_p - \Delta\pi)/RT]\} \quad (8.130)$$

donde $\Delta\pi$ viene dado por

$$\Delta\pi = \frac{RT}{v_w} \ln \frac{x_{wP}^L}{x_{wF}^L} \quad (8.131)$$

A partir de la Ecuación (4.42) que proporciona la presión osmótica de una disolución diluida, puede verse que $\Delta\pi$ es la diferencia de presiones osmóticas entre el alimentador y el permeado.

La Ecuación (8.130) nos dice que se observa un flujo J_w positivo cuando $(P_F - P_p) > \Delta\pi$; cuando $(P_F - P_p) = \Delta\pi$, hay equilibrio osmótico con $J_w = 0$; y cuando $(P_F - P_p) < \Delta\pi$, el flujo de agua se invierte con $J_w < 0$.

Cuando la fracción molar de soluto 2 en la disolución acuosa binaria, tanto en el alimentador como en el permeado, es $x_2^L \ll 1$, entonces $\ln(1 - x_2^L) \approx -x_2^L$. Sustituyendo en la Ecuación (8.131) se obtiene

$$\Delta\pi = RT(c_{2F} - c_{2P}) \quad (8.132)$$

donde $c_2 \approx x_2/v_w$ es la concentración molar de soluto. La Ecuación (8.132) es otra forma de expresar la ecuación de Van't Hoff para la presión osmótica [Ecuación (4.44)], válida únicamente para disoluciones muy diluidas.

La ósmosis inversa se utiliza ampliamente para la separación de agua de disoluciones acuosas iónicas, como la desalinización del agua del mar. En estas aplicaciones, es importante minimizar el transporte de iones salinos a través de la membrana. Para las membranas eléctricamente neutras, el transporte de iones

está determinado por su solubilidad y por la difusividad en la membrana. La fuerza que controla el transporte de iones es proporcional a la diferencia de las concentraciones de los iones en el alimentador y el permeado.

Sin embargo, cuando se utilizan membranas cargadas o membranas de intercambio iónico, en lugar de membranas neutras, el transporte de iones se modifica también por la presencia de cargas y por el número de grupos iónicos fijados a la membrana. Cuando una membrana de intercambio iónico está en contacto con una disolución iónica, los iones con carga del mismo signo que la de los grupos iónicos fijados a la membrana son, en principio, excluidos y no pueden pasar a través de la membrana. Este efecto se denomina *exclusión Donnan*. Las membranas de intercambio iónico están especialmente indicadas para separar agua de disoluciones acuosas iónicas utilizando la ósmosis inversa.

La exclusión Donnan se puede describir con la termodinámica de equilibrio, como se ha estudiado en la Sección 4.11. Consideremos una membrana de intercambio iónico con cargas negativas fijadas a ella (R^-) e iones sodio, Na^+ , como contraiones en contacto con una disolución acuosa de cloruro de sodio ($NaCl$), como se muestra esquemáticamente en la Figura 8.33. El agua y los iones Na^+ y Cl^- pueden difundirse libremente de la disolución a la fase membrana, aunque los iones Na^+ sólo pueden difundirse en combinación con los iones Cl^- porque debe mantenerse la electroneutralidad.

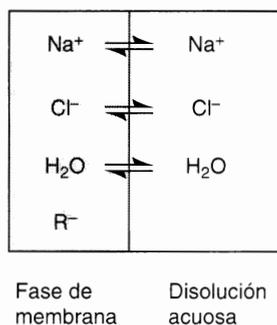


Figura 8.33 Equilibrio Donnan cuando una membrana iónica con cargas negativas (R^-) fijadas a ella, está en contacto con una disolución acuosa de $NaCl$.

En el equilibrio, el potencial químico del cloruro de sodio es el mismo en ambas fases. Suponiendo comportamiento ideal de la disolución, es decir, la actividad del disolvente ($a_s = 1$) y la actividad del soluto i igual a su concentración molar ($a_i = c_i$), la ecuación del equilibrio de fases puede escribirse como

$$c_{Na^+}^M \cdot c_{Cl^-}^M = c_{Na^+} \cdot c_{Cl^-} \quad (8.133)^{37}$$

Como debe mantenerse la electroneutralidad en la fase membrana,

$$c_{Na^+}^M = c_{Cl^-}^M + c_{R^-}^M \quad (8.134)$$

y, de la misma forma, la electroneutralidad debe mantenerse en la disolución acuosa,

$$c_{Na^+} = c_{Cl^-} \quad (8.135)$$

Sustituyendo las Ecuaciones (8.134) y (8.135) en la Ecuación (8.133) se obtiene

$$\frac{c_{Cl^-}}{c_{Cl^-}^M} = \left(1 + \frac{c_{R^-}^M}{c_{Cl^-}^M} \right)^{1/2} \quad (8.136)$$

³⁷ La Ecuación (8.133) supone disociación completa del cloruro de sodio, es decir, $\mu_{NaCl} = \mu_{Na^+} + \mu_{Cl^-}$.

Para disoluciones diluidas, en las que $c_R^M \gg c_{Cl^-}^M$, la Ecuación (8.136) se reduce a

$$c_{Cl^-}^M = \frac{(c_{Cl^-})^2}{c_R^M} \quad (8.137)$$

La Ecuación (8.137) describe el equilibrio iónico o *equilibrio Donnan* de solutos aniónicos en presencia de una membrana cargada (o de macromoléculas cargadas) con cargas R^- fijadas a ella. Si la concentración en la fase disolución es baja y la concentración de cargas fijas en la membrana es alta, la exclusión Donnan es muy efectiva. Sin embargo, cuando aumenta la concentración de iones en la disolución, esta exclusión empieza a ser menos efectiva.

Las ecuaciones de transporte presentadas anteriormente para la pervaporación, separación gaseosa y ósmosis inversa son válidas en el marco de las hipótesis del modelo de difusión en su versión simplificada, es decir, con valores constantes de los coeficientes de solubilidad, S_i , y despreciando la difusión acoplada. Otro problema adicional (no discutido aquí) es la polarización de concentración que actúa como una resistencia adicional a los flujos a través de la membrana. La polarización de concentración es importante en ósmosis inversa, principalmente, y en algunos casos de pervaporación (Heintz y Stephan, 1994; Feng y Huang, 1994; Mulder, 1996; Bhattacharya y Hwang, 1997).

Las ecuaciones de transporte simplificadas permiten una descripción cualitativa³⁸ (o semicuantitativa) de las características de la separación con membranas no porosas. Para ello, necesitamos la solubilidad y la difusividad de cada componente permeante en la membrana polimérica. Las solubilidades se obtienen a partir de datos de equilibrio de sorción de gas, vapor o líquido, y los coeficientes de difusión a partir de la cinética del proceso de sorción (Heintz *et al.*, 1991; Neogi, 1996). A bajas presiones, la sorción de gas o vapor (hinchamiento) para polímeros elásticos amorfos (polímeros por encima de su temperatura de transición vítrea) se modela bien con una expresión de la ley de Henry [Ecuación (8.108)]. A altas presiones, cuando el comportamiento de sorción se desvía de la ley de Henry, el equilibrio de sorción se puede describir con la teoría de Flory-Huggins, por ejemplo, discutida en la Sección 8.2 (Barbari y Conforti, 1992).

La sorción de vapor y las solubilidades de líquidos y mezclas de líquidos pueden describirse bien con el modelo UNIQUAC (Sección 7.7), como han señalado Enneking *et al.* (1993) y Heintz y Stephan (1994). Para ilustrarlo, la Figura 8.34 muestra una comparación de las solubilidades experimentales y calculadas a 333 K, del sistema binario 2-propanol/agua en una película delgada de poli(alcohol vinílico) entrecruzado³⁹. En la Figura 8.34 se han representado las fracciones en peso de los dos componentes en el polímero en función de la fracción en peso de la mezcla binaria fuera de la membrana. Como muestra la citada figura, la curva de solubilidad del 2-propanol tiene un máximo, que indica una solubilidad del propanol más alta en la mezcla que en el alcohol puro. Los efectos sinérgicos en la solubilidad son evidentes. Sin embargo, ambas curvas de solubilidad, predichas por UNIQUAC, coinciden bien con los puntos experimentales. Estos cálculos se hicieron utilizando sólo los parámetros de interacción binarios entre los componentes en el polímero hinchado y entre el polímero y cada uno de los componentes. Los parámetros UNIQUAC se obtuvieron a partir de datos de equilibrio líquido-vapor (sin membranas) del 2-propanol/agua a 333 K, y a partir de isotermas de sorción del vapor para cada uno de los dos componentes puros en el polímero. Se han publicado resultados similares para las solubilidades de otras mezclas agua/compuesto orgánico en poli(alcohol vinílico) y de mezclas orgánicas multicomponentes en polímeros hidrófobos (Enneking *et al.*, 1993; Enneking *et al.*, 1996).

Utilizando las solubilidades calculadas a partir de UNIQUAC, y la teoría de Maxwell-Stefan para tener en cuenta los acoplamientos en la difusión de los dos componentes, Heintz y Stephan (1994) han calculado el diagrama de separación para la mezcla 2-propanol/agua con una membrana de poli(alcohol

³⁸ Para una buena descripción cuantitativa, hay que eliminar las simplificaciones.

³⁹ En este polímero entrecruzado, un 5 por ciento de los grupos OH, aproximadamente, están formando enlaces cruzados.

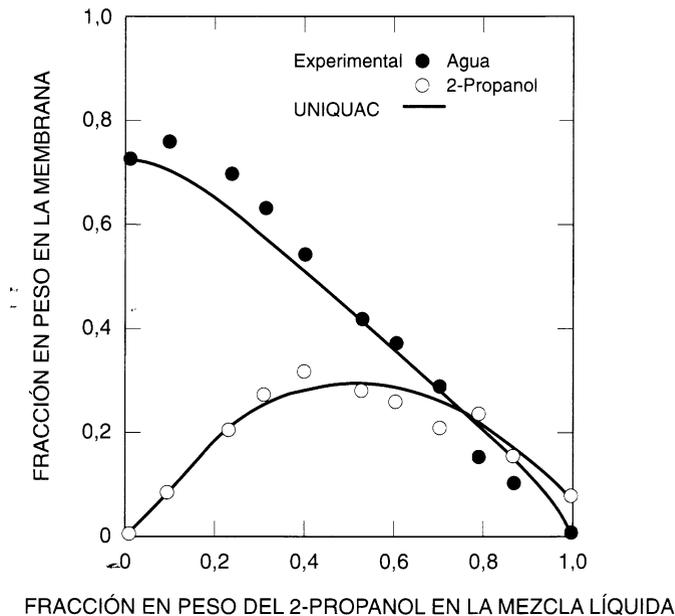


Figura 8.34 Solubilidades experimentales y calculadas de la mezcla 2-propanol/agua en poli(alcohol vinílico) entrecruzado a 333 K (Heintz y Stephan, 1994). Los cálculos se basan en datos binarios únicamente.

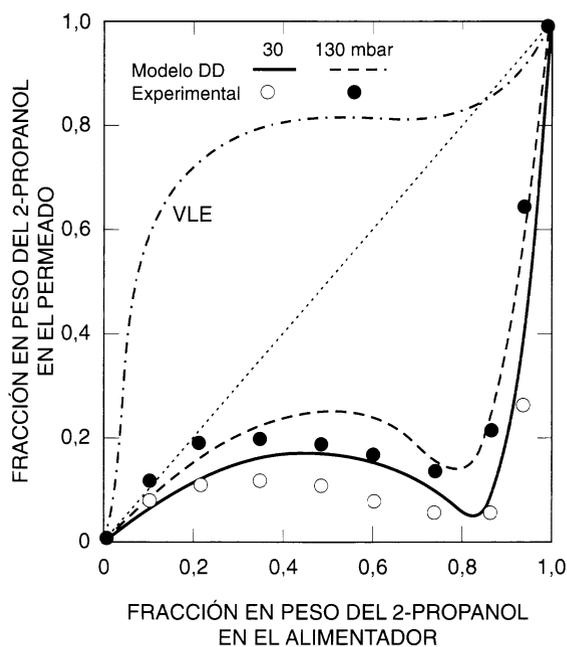


Figura 8.35 Diagrama de separación del sistema 2-propanol/agua/poli(alcohol vinílico) a 333 K. ●, ○ Datos de pervaporación (Wesslein *et al.*, 1990) a dos presiones del permeado; (—) (---) modelo de difusión en disolución generalizado (DD) (Heintz y Stephan, 1994); (-·-·-) equilibrio líquido-vapor (VLE) del 2-propanol/agua.

vinílico). La Figura 8.35 compara la curva de equilibrio líquido-vapor (VLE) a 333 K con las curvas de pervaporación a presiones del permeado de 30 y 130 mbar. La comparación pone de manifiesto que el agua puede ser separada con alta selectividad a fracciones en peso del alimentador de 0,8-0,9. En este intervalo de composición, la curva VLE muestra un punto azeotrópico, es decir, la pervaporación es efectiva donde la destilación no puede serlo. Como se deduce de la Figura 8.35, disminuyendo la presión del permeado, aumenta la selectividad para el agua. La capa superior de esta membrana selectiva de poli(alcohol vinílico) tiene un grosor de 0,13 μm . Los flujos a través de la membrana son 0,5-1,0 $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ para fracciones en peso del alimentador de 0,8-0,9 es decir, el rendimiento es lo suficientemente alto como para pensar en una posible aplicación práctica.

Esta sección ha presentado la termodinámica fundamental para los procesos de separación con membranas no porosas. La generalización del modelo simple de difusión en disolución presentado anteriormente permite describir casos más complejos con efectos de acoplamiento y polarización de concentración.

Los procesos de separación con membranas pueden ser más económicos que los métodos tradicionales; el equipo suele requerir menos espacio y en algunos casos los procesos con membranas son más «limpios» desde el punto de vista medioambiental. En aplicaciones prácticas, puede ser ventajoso utilizar procesos híbridos que combinen las técnicas de membranas con los métodos convencionales como la destilación (Meckl, 1996; Staudt-Bickel, 1996; Pressly y Ng, 1998). Un objetivo importante es la síntesis de membranas adecuadas especialmente diseñadas para unos determinados problemas de separación, que tengan largos períodos de operación y alta estabilidad química, además de una gran selectividad y de permitir flujos altos a través de ellas.

Geles poliméricos

Los geles poliméricos son materiales elásticos formados por redes poliméricas tridimensionales. En algunos aspectos, un gel es similar a una esponja. Puesto en contacto con un líquido (componente puro o disolución), el gel se hincha o se encoge, dependiendo de su estado inicial y de su interacción con las moléculas del líquido circundante; si el gel está seco, lo probable es que se hinche. El hinchamiento del gel depende del tipo y de la concentración de los polímeros que forman la red (no iónica o iónica: homo- y/o copolímeros), de la estructura de la red (densidad de entrecruzamiento) y de la composición de la disolución circundante. En sistemas iónicos, el hinchamiento también depende del grado de ionización del gel (densidad de grupos cargados en las cadenas de la red) y de la fuerza iónica de la disolución circundante⁴⁰.

El sistema heterogéneo conteniendo un gel está formado por tres fases homogéneas:

1. El fluido alrededor del gel.
2. La estructura elástica que constituye el gel.
3. El fluido en el interior del gel.

La fase fluido-gel se supone que se comporta como una fase fluida encerrada en una estructura porosa y elástica que es el propio gel. El disolvente puede pasar libremente entre las fases fluido-gel y disolución circundante. Sin embargo, puede que la estructura porosa de la red permita únicamente la distribución de ciertas moléculas de soluto entre las dos fases, mientras que a las demás moléculas de soluto no se les permite la permeación a través del gel (por ejemplo, selección de tamaños por cromatografía de permeación en gel). Un hidrogel es un gel al que le gusta el agua.

Los geles pueden tener transiciones de fase en la escala de temperaturas (cambios bruscos de su volumen), como se ha observado en algunos hidrogeles no iónicos en disoluciones acuosas (Ilavsky *et al.*, 1982; Hirokawa y Tanaka, 1984; Marchetti *et al.*, 1990). La Figura 8.36 muestra un hidrogel con una transición de fase. El hidrogel no iónico de poli-*N*-isopropilacrilamida coexiste con el agua pura en estado hinchado a temperaturas por debajo de 35 °C, mientras que se colapsa a temperaturas más altas. A 33 °C,

⁴⁰ La fuerza iónica de una disolución de electrolito está definida en la Sección 9.7, por la Ecuación (9.45).

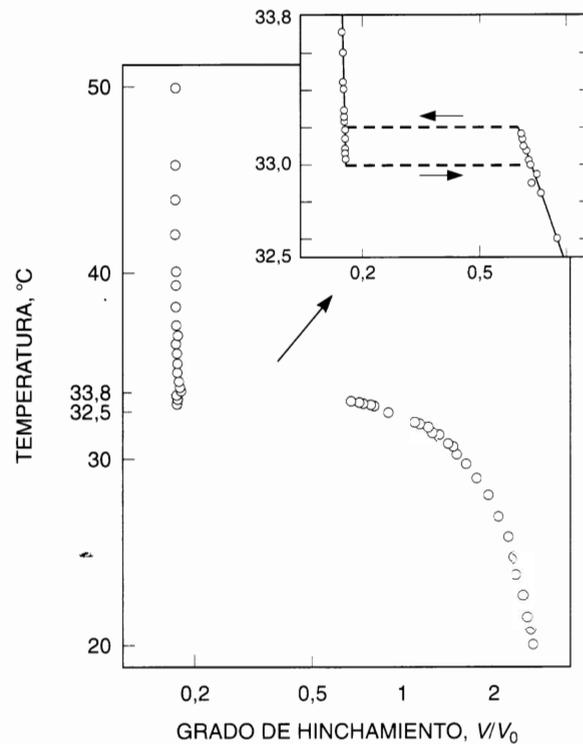


Figura 8.36 Efecto de la temperatura sobre el volumen de un hidrogel de poli-*N*-isopropilacrilamida en agua pura. El gráfico ampliado muestra que cuando se invierte el sentido de la transición, aparece alguna histeresis (Hirokawa y Tanaka, 1984).

aproximadamente, hay una transición de fase entre el estado encogido (colapsado) y el hinchado, asociada con una discontinuidad en el volumen.

Las transiciones de fase en sistemas iónicos también pueden inducirse variando la densidad de carga del gel. Si los grupos iónicos en el polímero corresponden a los de un ácido o base débil (generalmente, grupos carboxilo o amino), la densidad de carga se puede cambiar variando el pH de la disolución circundante (Dušek, 1993).

Para ilustrar este comportamiento, la Figura 8.37 muestra las isotermas de hinchamiento para cuatro copolímeros metacrilato de metilo (MAM)/metacrilato de dimetilaminoetilo (MAD) con distintas composiciones del monómero común, en función del pH a 25 °C y a fuerza iónica total de 0,1 M (Siegel y Firestone, 1988). Mientras el MAM es insensible al pH, el grupo amino del MAD se carga positivamente cuando aumenta la concentración de iones H^+ (pH bajo). Los datos de la Figura 8.37 muestran que para $pH > 6,6$ todos los geles estudiados se han colapsado, es decir, están compactos e hidrófobos, sea cual sea la composición del comonómero. Estos geles colapsados contienen 10 por ciento en masa, o menos, de agua en el equilibrio. Disminuyendo el pH, se alcanza un valor crítico del pH en el que el contenido en agua, en el equilibrio, aumenta bruscamente, dando lugar a un gel muy hinchado. A pH aún más bajo, el contenido en agua continúa aumentando, pero a una velocidad más regular. La composición del copolímero tiene un gran efecto en el comportamiento de hinchamiento, en el equilibrio, de los geles MAM/MAD. Cambiando la proporción MAM/MAD de 70/30 a 86/14 la transición se desplaza del $pH = 6,5$ a $pH = 4,8$ y el contenido en agua en este breve intervalo de pH, cambia de 90 a 40 por ciento, en masa. El gel de relación molar 93/7 permanece compacto a cualquier pH; no presenta transición de volumen.

Los cambios bruscos en el comportamiento de hinchamiento, inducidos por cambios de las condiciones externas, afectan mucho al reparto de las especies de soluto entre la fase fluido-gel y la fase fluida

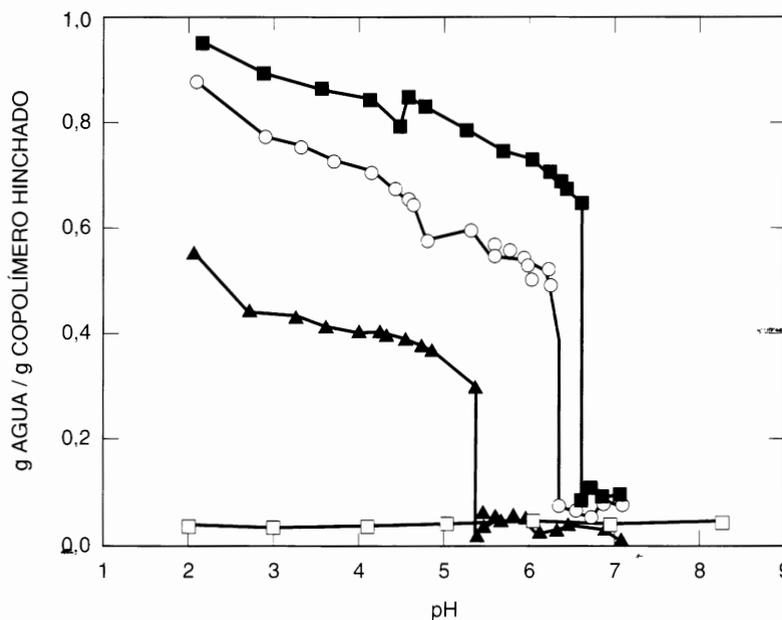


Figura 8.37 Isotermas de hinchamiento de copolímeros MAM/MAD para varias composiciones del monómero común, en función del pH a 25°C, y a fuerza iónica total de 0,1 M ■ 70/30 mol/mol, ○ 78/22 mol/mol, ▲ 86/14 mol/mol, □ 93/7 mol/mol (Siegel y Firestone, 1988). MAM = metacrilato de metilo (sin carga); MAD = metacrilato de dimetilaminoetilo (carga positiva a pH bajo).

circundante. Por consiguiente, los geles pueden utilizarse como sistemas de separación química (es decir, extracción selectiva) y como barreras medioambientalmente sensibles para los fármacos (es decir, dispositivos para dispensar drogas controlados fisiológicamente) (DeRossi *et al.*, 1989; Dušek, 1993; Thiel *et al.*, 1995; Dagani, 1997).

Cuando un gel está en equilibrio con sus alrededores, no solamente tenemos un equilibrio de fases, sino que, además, hay un equilibrio mecánico entre la estructura de la red elástica y porosa, el fluido en el gel y el fluido de los alrededores. Como la estructura que constituye la red es elástica, su energía depende de su dilatación, determinada por el volumen de la fase fluido-gel. Las propiedades elásticas de la red hacen que la presión en el fluido absorbido por el gel sea mayor que la presión del fluido en los alrededores. Esta diferencia de presiones puede ser despreciable, pero para geles muy hinchados no puede ignorarse. Un modelo para describir el comportamiento de fases de geles poliméricos debe combinar la termodinámica de disoluciones de polímeros con la teoría de la elasticidad y, para sistemas iónicos, hay que tener en cuenta, además, la teoría de disoluciones de electrolitos. Maurer (1996) da un resumen completo de las relaciones fundamentales que gobiernan no sólo el equilibrio de fases de un gel en contacto con una fase fluida, sino también el equilibrio de la distribución de solutos entre la fase fluido-gel y la disolución circundante.

En la mayor parte de las aplicaciones prácticas, se ha centrado la atención en los hidrogeles, es decir, en los geles formados por polímeros hidrófilos. Los modelos para describir los geles poliméricos acuosos pueden requerir parámetros diferentes de los que se utilizan para disoluciones poliméricas acuosas (Hirotzu *et al.*, 1987; Inomata *et al.*, 1994) o pueden emplear un número excesivo de parámetros ajustables (Prange *et al.*, 1989). Hino (1998) ha desarrollado un modelo simple de termodinámica molecular que es aplicable a disoluciones de polímeros y a geles poliméricos débilmente cargados que pueden formar enlaces de hidrógeno con el disolvente. El modelo semiempírico de Hino puede utilizarse para predecir la transición de cambio de volumen en un gel polimérico sensible a la temperatura, como se muestra en los siguientes párrafos.

Consideremos primero una disolución polimérica binaria, formada por el disolvente (componente 1) y un polímero lineal (componente 2), en la que las moléculas de disolvente se representan por esferas y las de polímero por cadenas dotadas de movimiento. Se utiliza la teoría de red generalizada de Flory-Huggins estudiada en la Sección 8.2 (Qian *et al.*, 1991) para calcular la energía Helmholtz de mezcla $\Delta_{\text{mix}}A$:

$$\frac{\Delta_{\text{mix}}A}{kT} = N_1 \ln(1 - \Phi_2) + N_2 \ln(\Phi_2) + N_1 \Phi_2 g(T, \Phi_2) \quad (8.138)$$

donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, N_i es el número de moléculas del componente i , Φ_2 es la fracción en volumen del polímero y $g(T, \Phi_2)$ es una función empírica que sustituye al parámetro de interacción entre segmentos de Flory.

A continuación consideremos un gel polimérico que contiene un disolvente (componente 1) y una gran molécula de polímero entrecruzado (componente 2) con un pequeño número de segmentos ionizables. La energía Helmholtz del proceso de hinchamiento viene dada por (Flory, 1953; Tanaka, 1980)

$$\Delta A^{\text{hin}} = \Delta_{\text{mix}}A + \Delta A^{\text{elas}} + \Delta A^{\text{ion}} \quad (8.139)^{41}$$

donde $\Delta_{\text{mix}}A$, ΔA^{elas} y ΔA^{ion} representan las contribuciones de mezcla, elástica y electrostática, respectivamente.

Suponiendo que el entrecruzamiento del polímero es moderado (largas hileras del polímero entre dos puntos de cruce), la contribución de mezcla es (Flory, 1953)

$$\frac{\Delta_{\text{mix}}A}{kT} = N_1 \ln(1 - \Phi_2) + N_1 \Phi_2 g(T, \Phi_2) \quad (8.140)$$

Para la variación de la energía Helmholtz debida a la deformación elástica. Hino utiliza una expresión dada por Birshtein y Pryamitsyn (1991) y Grosberg y Kuznetsov (1992):

$$\frac{\Delta A^{\text{elas}}}{kT} = \frac{3}{2} \nu \left(x^2 + \frac{1}{x^2} - 2 \right) + \frac{1}{2} \nu \ln x^3 \quad (8.141)$$

donde x es el factor de dilatación y ν es el número total de cadenas. El factor de dilatación viene dado por (Flory, 1976, 1977; Erman y Flory, 1986; Painter y Shenoy, 1993):

$$x = \left(\frac{\Phi_0}{\Phi_2} \right)^{1/3} \quad (8.142)$$

donde Φ_2 es la fracción en volumen de polímero en el estado de referencia en el que la conformación de las cadenas de la red se encuentra lo más próxima posible a las cadenas Gaussianas no perturbadas (Khokhlov, 1980); Φ_0 suele aproximarse por la fracción en volumen de polímero en el momento de preparación del gel.

Finalmente, Hino expresa el efecto electrostático para una pequeña densidad de carga, utilizando la ecuación de Van't Hoff (Ricka y Tanaka, 1984; Otake *et al.*, 1989):

$$\frac{\Delta A^{\text{ion}}}{kT} = -m\nu \ln(N_1 + \nu r_n) \quad (8.143)$$

⁴¹ La Ecuación (8.139) supone que las tres contribuciones son prácticamente independientes entre sí. A esta ecuación se la suele denominar teoría de Flory-Rehner.

donde m es el número de segmentos cargados en la cadena comprendida entre dos puntos de entrecruzamiento de la red y r_n es el número de segmentos por cadena de la red.

Para los cálculos de equilibrio de fases, introduciremos el parámetro de Flory χ definido por el producto de dos funciones empíricas (Qian *et al.*, 1991; Bae *et al.*, 1993):

$$\chi \equiv g - \left(\frac{\hat{c}g}{\hat{c}\Phi_2} \right)_T = D(T)B(\Phi) \quad (8.144)$$

donde $B(\Phi)$ es una función de la composición y $D(T)$ es una función de la temperatura.

También definiremos la temperatura reducida, \tilde{T} , y la energía de intercambio, ε , como

$$\tilde{T} \equiv \frac{kT}{\varepsilon} \quad (8.145)$$

$$\varepsilon \equiv 2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22} \quad (8.146)$$

donde ε_{ij} ($i, j = 1, 2$), es la energía de interacción entre segmentos para las interacciones no específicas entre los componentes i y j .

Para $B(\Phi)$ utilizaremos una expresión de Bae *et al.* (1993). Para $D(T)$ emplearemos una expresión basada en el trabajo de Ten Brinke y Karasz (1984) y Hino *et al.* (1993, 1993a):

$$D(T) = \frac{z}{2} \left[(1 + 2\delta\varepsilon_{12}/\varepsilon) \left(\frac{1}{\tilde{T}} \right) + 2 \ln \left(\frac{1 + s_{12}}{1 + s_{12} \exp\left(\frac{\delta\varepsilon_{12}}{\varepsilon\tilde{T}}\right)} \right) \right] \quad (8.147)$$

$$B(\Phi) = \frac{1}{1 - b\Phi_2} \quad (8.148)$$

donde z es el índice de coordinación de la red ($z = 6$ en este trabajo). $\delta\varepsilon_{12}$ es la diferencia entre la energía de interacción entre segmentos para las interacciones específicas y las no específicas. s_{12} es la relación de la degeneración de las interacciones no específicas y la de las específicas y b es un parámetro empírico; parámetros obtenidos todos ellos a partir de datos independientes de disoluciones de polímeros. La Ecuación (8.147) tiene en cuenta las interacciones específicas entre moléculas diferentes. Como se ha estudiado en la Sección 8.2, con esta expresión es posible predecir el comportamiento de la temperatura crítica inferior de disolución (LCST) debido a interacciones específicas como los enlaces de hidrógeno.

En el equilibrio, μ_1 (disolvente puro circundante) es igual a μ_1 (en el gel). El potencial químico del disolvente en el gel se obtiene diferenciando ΔA^{hm} con respecto a N_1 . Así se obtiene

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1(\Phi_c) &= \left(\frac{\hat{c}\Delta A^{\text{hm}}}{\hat{c}N_1} \right)_{T, V, N_2=1} = \ln(1 - \Phi_c) + \Phi_c + \chi\Phi_c^2 \\ &+ \frac{\Phi_0}{r_n} \left[\left(\frac{\Phi_c}{\Phi_0} \right)^{1/3} - \left(\frac{\Phi_c}{\Phi_0} \right)^{5/3} - \left(m - \frac{1}{2} \right) \left(\frac{\Phi_c}{\Phi_0} \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (8.149)$$

donde $\Delta\mu_1$ es el cambio del potencial químico del disolvente durante la mezcla y V es el volumen del gel. Para el término elástico de la Ecuación (8.149) utilizaremos la Ecuación (8.141). Para el término de mezcla utilizaremos la teoría de Flory-Huggins generalizada, estudiada anteriormente.

En las condiciones específicas en que dos fases gel pueden coexistir a una temperatura, un gel polimérico presenta una discontinuidad en el volumen. Las condiciones de coexistencia de dos fases gel son (Marchetti *et al.*, 1990)

$$\mu_1(\Phi'_c) = \mu_1(\Phi''_c) \quad (8.150)$$

y

$$\mu_2(\Phi'_c) = \mu_2(\Phi''_c) \quad (8.151)$$

donde los superíndices ' y '' indican las fases coexistentes, es decir, el gel expandido y el colapsado. A partir de la ecuación de Gibbs-Duhem, la Ecuación (8.151) se puede sustituir por

$$\int_{\Phi_c}^{\Phi_c} \Delta\mu_1 \Phi_2^{-2} d\Phi_2 = 0 \quad (8.152)$$

Hino (1998) aplicó este modelo a geles de poli-*N*-isopropilacrilamida (PNIPAAm) en agua y a disoluciones acuosas de PNIPAAm sin entrecruzar. Las disoluciones de polímero presentan comportamiento LCST a 32 °C, aproximadamente, y a partir de estos datos se han obtenido los siguientes parámetros: $\epsilon = 2,92 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\delta\epsilon_{12}/\epsilon = -7$ y $b = 0,65$, con s_{12} fijado en 5000, como se vio en la Sección 8.2. Utilizando los mismos parámetros para el término de mezcla, el modelo de Hino puede también representar el diagrama de fases de geles neutros de PNIPAAm. Como se muestra en la Figura 8.36, estos geles presentan bruscas contracciones de volumen en el intervalo 32,5-33,8 °C. La Figura 8.38 muestra que la temperatura de esta transición de volumen se representa cuantitativamente con $m = 0$ (gel no iónico) y con $r_n = 89$ en la Ecuación (8.149) ajustada de forma que la relación de hinchamiento sea 2.5 a 20 °C con $\Phi_0 = 0.07$, como indican los datos de geles de PNIPAAm obtenidos por Hirotsu *et al.* (1987).

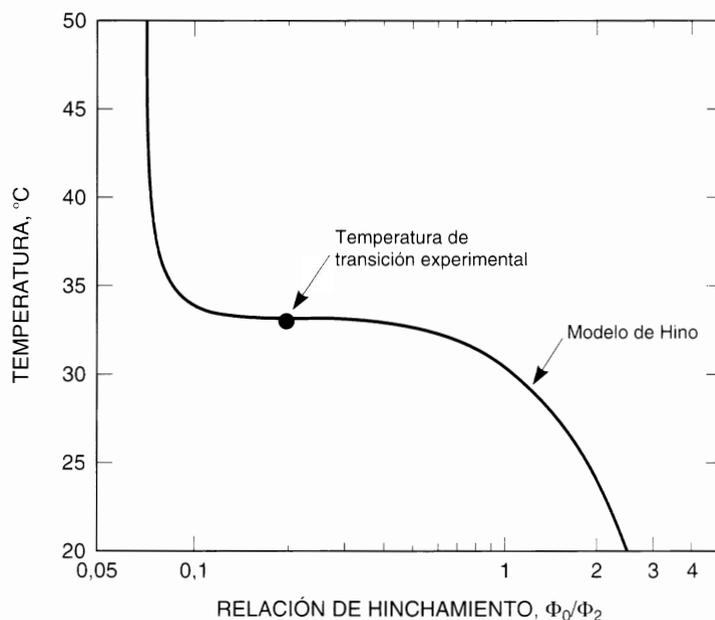


Figura 8.38 Curva de la relación de hinchamiento del gel neutro de PNIPAAm en agua, calculada según el modelo de Hino (1998). La temperatura experimental de la transición se encuentra en el intervalo 32,5-33,8 °C (Hirotsu *et al.*, 1987).

Los geles de PNIPAAm copolimerizados con monómeros ionizables se hinchan más que los geles neutros de PNIPAAm (Beltran *et al.*, 1990) y exhiben contracciones de volumen más bruscas (Hirotsu *et al.*, 1987; Hino *et al.*, 1993). Esta observación se predice con el modelo de Hino haciendo $m > 0$, por ejemplo, para geles con segmentos ionizables en las cadenas de polímero que forman la red.

El comportamiento de fases experimental de los geles neutros e iónicos se ha estudiado intensamente. Las aplicaciones de los geles en ingeniería química, medicina y biotecnología están aún poco desarrolladas (Dagani, 1997).

8.5 Resumen

Se ha progresado mucho en la termodinámica de disoluciones de polímeros desde el trabajo pionero de Flory y Huggins, hace más de 50 años. Este trabajo inicial estaba íntimamente ligado al concepto de *red ocupada* que limita las mezclas a considerar, a las que no sufren cambio de volumen durante la mezcla, a temperatura y presión constantes. Para corregir esta importante limitación, se ha dedicado mucho esfuerzo a desarrollar una ecuación de estado válida para polímeros, mezclas polímero/disolvente y mezclas de polímeros.

Aunque la limitación de la suposición de volumen constante durante el llenado de la red fue reconocida desde un principio, un estímulo importante para desarrollar una *ecuación de estado* para sistemas polímero/disolvente fueron los resultados experimentales de hace 30 años indicando la existencia frecuente de una temperatura crítica de disolución inferior que cae por *encima* de la temperatura crítica de disolución superior. La termodinámica clásica de la red no puede explicar este comportamiento de fases. La primera comprobación que ha de superar una ecuación de estado propuesta para mezclas es que sea capaz de reproducir el comportamiento de fases que incluye tanto la temperatura crítica de disolución inferior como la superior, siendo la temperatura inferior más alta que la superior. Todas las ecuaciones de estado estudiadas aquí satisfacen este requisito, al menos en principio.

Introduciendo una *atracción específica* entre componentes distintos (por ejemplo, enlaces de hidrógeno), la teoría de red completamente ocupada puede modificarse para proporcionar una temperatura crítica de disolución inferior que cae por *debajo* de la temperatura crítica de disolución superior. Esta modificación puede también aplicarse a una ecuación de estado, con el mismo resultado.

Como se ha analizado en este capítulo, las ecuaciones de estado para fluidos formados por moléculas en forma de *cadena* se pueden deducir siguiendo varios caminos: *teorías de red* o *de huecos*, donde la red contiene sitios ocupados y vacíos (huecos); y *teorías de libre posición*, independientes de una construcción geométrica, como celdas o redes, y donde las propiedades volumétricas del conjunto de cadenas se describen por métodos mecano-estadísticos (teoría integral de fluidos) no estudiados aquí. A partir de la teoría integral de fluidos se pueden obtener resultados analíticos para cadenas rígidas sin atracciones entre sí. Para cadenas con atracciones es necesario utilizar métodos numéricos o incluso introducir fuerzas atractivas, como una perturbación de los resultados para cadenas sin atracciones.

Todas estas teorías pueden describir satisfactoriamente las propiedades P - V - T de polímeros líquidos puros utilizando (normalmente) tres o cuatro parámetros moleculares ajustables que reflejen, respectivamente, la longitud de la cadena, el tamaño del segmento, la energía potencial entre dos segmentos no enlazados y (a veces) la flexibilidad de la cadena o su «adaptabilidad», como una medida de sus grados de libertad externos.

Lamentablemente, la generalización a *mezclas* de todas estas teorías presenta serias deficiencias. En primer lugar, estas teorías no tienen en cuenta las correlaciones de largo alcance: cuando un segmento o una cadena se mueve, este movimiento influye en el movimiento de otros segmentos en la misma cadena. En segundo lugar, estas teorías son para cadenas simples, porque no se tiene en cuenta la ramificación o la ciclación de las cadenas. En tercer lugar, y quizás más importante, todas estas teorías son de campo medio, y fallan al estimar las contribuciones de las fluctuaciones en densidad y en composición. Desde

hace muchos años, se sabe que la aproximación de campo medio es sólo válida a altas densidades y altas temperaturas. Por consiguiente, cuando las teorías descritas aquí se aplican en la región crítica (donde las fluctuaciones son importantes), se obtienen malos resultados; si los parámetros del modelo se fijan utilizando datos críticos (coordenadas de las temperaturas críticas de disolución, superior o inferior), la región calculada para la coexistencia de dos fases líquidas es demasiado estrecha; pero si los parámetros se determinan a partir de datos LLE lejos de la zona crítica, se obtienen predicciones erróneas para las temperaturas y composiciones críticas.

Para mezclas polímero/disolvente, se pueden calcular fácilmente datos VLE de buena precisión (excepto si el disolvente se encuentra cerca de su temperatura crítica) porque estos cálculos requieren solamente el potencial químico del disolvente; el potencial químico del polímero no interviene en el cálculo porque el polímero no es volátil. Sin embargo, los cálculos VLE pueden depender del intervalo de composición considerado; los parámetros binarios obtenidos a partir de datos VLE de disoluciones diluidas de polímeros suelen ser diferentes de los obtenidos a partir de disoluciones concentradas.

Los cálculos precisos de LLE son mucho más difíciles para mezclas polímero disolvente porque, generalmente, el polímero está diluido en una fase líquida y concentrado en la otra. Las aproximaciones de campo medio no son adecuadas para fases diluidas. Los parámetros binarios obtenidos para una disolución diluida del polímero van a ser probablemente diferentes de los encontrados para una disolución con una concentración de polímero grande. Las aproximaciones de campo medio introducidas en la mayor parte de las ecuaciones de estado no son válidas para disoluciones diluidas. La distinción entre interacciones segmento-segmento *intramoleculares* e *intermoleculares* no es tan importante en disoluciones concentradas como lo es en disoluciones diluidas. Además, a diferencia del VLE, el LLE suele ser más sensible a la polidispersidad del polímero.

Es probable que el fallo de las EOS para describir con precisión el equilibrio líquido-líquido se deba a distintos motivos. Uno de ellos puede ser el procedimiento convencional para obtener las constantes de la EOS para el polímero puro. Este procedimiento está basado en una correlación de datos P - V - T de polímeros líquidos puros; el parámetro de energía característica obtenido a partir de la teoría de la cadena de esferas rígidas perturbada suele ser demasiado grande, quizás porque los polímeros líquidos puros tienen cadenas muy ovilladas. El parámetro de energía característica incluye también la energía de desovillamiento, pero la energía Gibbs calculada para la mezcla de un polímero con un disolvente no tiene en cuenta el desenredado del polímero puro antes de la disolución. Quizás puedan obtenerse mejores resultados para el equilibrio líquido-líquido si los cálculos para la mezcla incluyen una contribución que refleje el desenredado de las cadenas de polímero durante la mezcla. Esa contribución puede ser importante para mezclas de polímero y para mezclas polímero-disolvente, pero probablemente tienda a cancelarse para mezclas polímero-polímero.

Estos problemas no se observan inmediatamente en los cálculos con modelos, pero se ponen de manifiesto cuando estos resultados se comparan con los experimentales. Los errores introducidos por la aproximación de campo medio se hacen evidentes cuando la parte superior de la curva de coexistencia líquido-líquido no es suficientemente plana y cuando los cálculos de equilibrio de fases se comparan con los datos experimentales en un amplio intervalo de concentraciones de polímero, desde las concentraciones de polímero muy diluidas a las apreciables. Dado un juego de parámetros moleculares, es posible ajustar los datos experimentales de equilibrio de una fase líquida, pero para ajustar los del equilibrio de la otra fase líquida, suele ser necesario otro juego de parámetros moleculares distintos. Estos problemas disminuyen cuando se utilizan ecuaciones de estado para mezclas de polímeros. Para mezclas de polímeros, se pueden obtener frecuentemente buenos resultados porque los errores introducidos por la aproximación de campo medio tienden a cancelarse.

En general, durante el desarrollo de ecuaciones de estado para moléculas en cadena, independientemente de la estructura del cálculo, se introducen dos aproximaciones de campo medio conceptualmente diferentes. Para calcular la entropía de un conjunto de moléculas de polímero, incluso en ausencia de fuerzas atractivas, debe calcularse bien el número de posibles configuraciones, sin despreciar las correlaciones entre segmentos de una cadena que no son vecinos próximos a lo largo de esa cadena. Esta sim-

plificación es la esencia de la primera aproximación de campo medio. La segunda aproximación está asociada al cálculo de la energía potencial, cuando se desprecian la conectividad de la cadena y la correlación entre segmentos.

Hace muchos años que se conocieron los inconvenientes de las aproximaciones de campo medio; Flory los mencionó en un libro ya clásico, publicado en 1953. Pero por ahora no tenemos todavía una ecuación de estado analítica para mezclas que elimine este problema. Los cálculos por *simulación molecular* proporcionan una alternativa a una ecuación analítica, pero estos cálculos no son todavía prácticos para las aplicaciones de ingeniería. La bibliografía actual incluye varios cálculos de simulación para mezclas de cadenas no atractivas; sólo muy recientemente se han realizado cálculos de este tipo para líquidos de polímeros puros con fuerzas atractivas. Es muy probable que pronto aparezcan cálculos de simulación para mezclas atractivas de cadenas y disolventes. Previsiblemente, estas simulaciones podrán proporcionar una mejor concordancia con los experimentos en todo el intervalo de concentraciones. A medida que los ordenadores se vayan haciendo más potentes y se disponga de aplicaciones de cálculo más eficientes, los cálculos de simulación pueden llegar, algún día, a reemplazar a las ecuaciones de estado analíticas. Sin embargo, en un futuro próximo, las ecuaciones de estado analíticas seguirán siendo una herramienta útil, siempre que su uso se restrinja a un intervalo reducido de concentraciones o que se introduzcan modificaciones semiempíricas para superar las limitaciones de la aproximación de campo medio.

Por último, hay que hacer una consideración geométrica que no suele tenerse en cuenta. En una cadena polimérica, la distancia entre segmentos unidos es probablemente algo menor que el diámetro de colisión que caracteriza la interacción entre segmentos no enlazados. Por consiguiente, el parámetro σ utilizado en la parte de referencia de la EOS (es decir, la parte para cadenas no atractivas) no es el mismo que el usado en la parte de la perturbación de la EOS (es decir, la parte que introduce la corrección de fuerzas atractivas). Esta diferencia en los dos parámetros característicos de distancia se suele pasar por alto para evitar el uso de un número excesivo de parámetros. Este procedimiento no afecta a la habilidad de una EOS para ajustar datos de polímeros puros, pero tiene un efecto importante en el equilibrio líquido-líquido de sistemas polímero-disolvente.

Los polímeros, en general, tienen multitud de aplicaciones en tecnología química; las películas delgadas de polímeros (*membranas no porosas*) son particularmente útiles en operaciones de separación. El diseño de estas operaciones requiere propiedades de transporte (difusividades) además de propiedades termodinámicas.

Combinando un modelo para disoluciones de polímeros con un modelo para la elasticidad de redes poliméricas, es posible construir una teoría para las propiedades de un *gel polimérico* en contacto con un disolvente que produzca hinchamiento. Esa teoría incluye la posibilidad de una transición de fase de primer orden como consecuencia de un cambio en la temperatura. Si el gel polimérico contiene grupos débilmente ácidos (o básicos), puede aparecer una transición de fase similar como consecuencia de un cambio de pH del disolvente. Como resultado, los geles poliméricos tienen posibilidades como materiales «inteligentes», capaces de una respuesta intensa a pequeños cambios de su entorno. Gracias al análisis termodinámico, ahora comprendemos bien las propiedades fundamentales de los sistemas gel-disolvente, pero todavía hay que clarificar muchos detalles importantes, antes de alcanzar un grado de comprensión verdaderamente cuantitativo.

Referencias

- Amjad, Z. (ed.), 1993. *Reverse Osmosis: Membrane Technology, Water Chemistry, and Industrial Applications*. New York: Van Nostrand Reinhold.
- Bae, Y. C., J. J. Shim, D. S. Soane y J. M. Prausnitz, 1993, *J. Appl. Polym. Sci.*, 47: 1193.
- Banaszak, M., C. K. Chen y M. Radosz, 1996, *Macromolecules*, 29: 6481.
- Barbari, T. A. y R. M. Conforti, 1992, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 30: 1261.

- Barton, A. F. M., 1990, *Handbook of Solubility Parameters*, Boca Raton: CRC Press.
- Baudot, A. y M. Marin, 1997, *Trans. I. Chem. Eng.*, 75: 117.
- Bawendi, M. G., K. F. Freed y U. Mohanty, 1987, *J. Chem. Phys.*, 87: 5534.
- Bawendi, M. G. y K. F. Freed, 1988, *J. Chem. Phys.*, 88: 2741.
- Beltran, S., H. H. Hooper, H. W. Blanch y J. M. Prausnitz, 1990, *J. Chem. Phys.*, 92: 2061.
- Berens, A. R., G. S. Huvard, R. W. Kormsmeier y F. W. Kunig, 1992, *J. Appl. Polym. Sci.*, 46: 231.
- Bhattacharya, S. y S.-T. Hwang, 1997, *J. Membrane Sci.*, 132: 73.
- Birshtein, T. M. y V. A. Pryamitsyn, 1991, *Macromolecules*, 24: 1554.
- Blanks, R. F. y J. M. Prausnitz, 1964, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 3: 1.
- Böddeker, K.-W. y G. Bengtson, 1991, *Selective Pervaporation of Organics from Water*, en *Pervaporation Membrane Separation Processes* (R. Y. M. Huang, ed.), Amsterdam: Elsevier.
- Bondi, A., 1968, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*. New York: John Wiley & Sons.
- Bonner, D. C., A. Bellemans y J. M. Prausnitz, 1972, *J. Polym. Sci., Part C*, 39: 1.
- Burrell, H., 1955, *Interchem. Rev.*, 14: 3. 31.
- Chapman, W. G., K. E. Gubbins, G. Jackson y M. Radosz, 1990, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29: 1709.
- Chen, S.-J. y M. Radosz, 1992, *Macromolecules*, 25: 3089.
- Chen, S.-J., I. G. Economou y M. Radosz, 1992, *Macromolecules*, 25: 4987.
- Chen, S.-J., I. G. Economou y M. Radosz, 1993, *Fluid Phase Equilibria*, 83: 391.
- Chen, S.-J., Y. C. Chiew, J. A. Gardecki, S. Nilsen y M. Radosz, 1994, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 32: 1791.
- Chen, S.-J., M. Banaszak y M. Radosz, 1995, *Macromolecules*, 28: 1812.
- Chiou, J. S., J. W. Barlow y D. R. Paul, 1985, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30: 2633.
- Condo, P. D. y K. P. Johnston, 1992, *Macromolecules*, 25: 6730.
- Condo, P. D., I. C. Sanchez, C. G. Panayiotou y K. P. Johnston, 1992, *Macromolecules*, 25: 6119.
- Condo, P. D. y M. Radosz, 1996, *Fluid Phase Equilibria*, 117: 1.
- Costas, M. y B. C. Sanctuary, 1981, *J. Phys. Chem.*, 85: 3153.
- Costas, M. y B. C. Sanctuary, 1984, *Fluid Phase Equilibria*, 18: 47.
- Cotton, N. J., K. D. Bartle, A. A. Clifford y C. J. Dowle, 1993, *J. Appl. Polym. Sci.*, 48: 1607.
- Cowie, J. M., 1991, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 2.^a ed., London: Chapman & Hall.
- Dagani, R., 1997, *Chem. Eng. News*, 75: 26.
- Daneshvar, M., S. Kim y E. Gulari, 1990, *J. Phys. Chem.*, 94: 2124.
- DeRossi, D., K. Kajiwara, Y. Osada y A. Yamauchi, 1991, *Polymer Gels: Fundamentals and Biomedical Applications*. New York: Plenum Press.
- Di Marzio, E. A. y J. H. Gibbs, 1963, *J. Polym. Sci., Part A*, 1: 1417.
- Dickman, R. y C. K. Hall, 1986, *J. Chem. Phys.*, 85: 4108.
- Donohue, M. D. y J. M. Prausnitz, 1975, *Can. J. Chem.*, 53: 1586.
- Dudowicz, J. y K. F. Freed, 1991, *Macromolecules*, 24: 5112.
- Dušek, K. (ed.), 1993, *Responsive Gels: Volume Transitions I y Volume Transitions II*, Advances in Polymer Science, Vols. 109 y 110, Heidelberg: Springer.
- Eichinger, B. E. y P. J. Flory, 1968, *Trans. Faraday Soc.*, 64: 2053.
- Eichinger, B. E. y P. J. Flory, 1968a, *Trans. Faraday Soc.*, 64: 2035.
- Enneking, L., W. Stephan y A. Heintz, 1993, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 97: 912.
- Enneking, L., A. Heintz y R. N. Lichtenthaler, 1996, *J. Membrane Sci.*, 115: 161.
- Erman, B. y P. J. Flory, 1986, *Macromolecules*, 19: 2342.
- Fast, J. D., 1962, *Entropy*, Philips Technical Library, Eindhoven: Centrex Publishing.
- Feng, X. y R. Y. M. Huang, 1994, *J. Membrane Sci.*, 92: 201.
- Feng, X. y R. Y. M. Huang, 1997, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36: 1048.

- Flory, P. J., 1941, *J. Chem. Phys.*, 9: 660.
- Flory, P. J., 1942, *J. Chem. Phys.*, 10: 51.
- Flory, P. J., 1953, *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca: Cornell University Press.
- Flory, P. J., R. A. Orwoll y A. Vrij, 1964, *J. Am. Chem. Soc.*, 86: 3507, 3515.
- Flory, P. J., 1965, *J. Am. Chem. Soc.*, 87: 1833.
- Flory, P. J. y R. A. Orwoll, 1967, *J. Am. Chem. Soc.*, 89: 6814, 6822.
- Flory, P. J., J. L. Ellenson y B. E. Eichinger, 1968, *Macromolecules*, 1: 279.
- Flory, P. J., 1970, *Discuss. Faraday Soc.*, 49: 7.
- Flory, P. J., 1976, *Proc. Roy. Soc. London. Ser. A.*, 351: 351.
- Flory, P. J., 1977, *J. Chem. Phys.*, 66: 5720.
- Freed, K. F., 1985, *J. Phys. A: Math. Gen.*, 18: 871.
- Gibbs, J. H. y E. A. Di Marzio, 1958, *J. Chem. Phys.*, 28: 373.
- Gregg, C. J., S.-J. Chen, F. P. Stein y M. Radosz, 1993, *Fluid Phase Equilibria*, 83: 375.
- Grosberg, A. Y. y D. V. Kuzmtsov, 1992, *Macromolecules*, 25: 1970.
- Grulke, E. A., 1989, *Solubility Parameter Values*, en *Polymer Handbook*, 3rd Ed. (J. Brandrup y E. H. Immergut, eds.), New York: John Wiley & Sons.
- Guggenheim, E. A., 1944, *Proc. Roy. Soc. A*, 183: 203.
- Guggenheim, E. A., 1952, *Mixtures*, Oxford: Clarendon Press.
- Gupta, R. B. y J. M. Prausnitz, 1995, *J. Chem. Eng. Data*, 40: 784.
- Gupta, R. B. y J. M. Prausnitz, 1996, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35: 1225.
- Hansen, C. M., 1967, *J. Paint Technol.*, 39: 104, 505.
- Hansen, C. M. y K. Skaarup, 1967a, *J. Paint Technol.*, 39: 511.
- Hansen, C. M. y A. Beerbower, 1971, *Solubility Parameters*, en *Encyclopedia of Chemical Technology* (Kirk-Othmer), 2.^a ed., Suppl. Vol. (H. F. Mark, J. J. McKetta y D. F. Othmer, eds.), New York: Wiley-Interscience.
- Harismiadis, V. I., G. M. Kontogeorgis, Aa. Fredenslund y D. P. Tassios, 1994, *Fluid Phase Equilibria*, 96: 93.
- Heintz, A. y R. N. Lichtenthaler, 1977, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 81: 921.
- Heintz, A. y R. N. Lichtenthaler, 1980, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 84: 727.
- Heintz, A., H. Funke y R. N. Lichtenthaler, 1991, *Sorption and Diffusion in Pervaporation Membranes*, En *Pervaporation Membrane Separation Processes* (R. Y. M. Huang, ed.), Amsterdam: Elsevier.
- Heintz, A. y W. Stephan, 1994, *J. Membrane Sci.*, 89: 143, 153.
- Henderson, D., 1974, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 25: 461.
- Hildebrand, J. H., 1947, *J. Chem. Phys.*, 15: 225.
- Hino, T., S. M. Lambert, D. S. Soane y J. M. Prausnitz, 1993, *AIChE J.*, 39: 837.
- Hino, T., S. M. Lambert, D. S. Soane y J. M. Prausnitz, 1993a, *Polymer*, 34: 4756.
- Hino, T., Y. Song y J. M. Prausnitz, 1994, *Macromolecules*, 27: 5681.
- Hino, T., Y. Song y J. M. Prausnitz, 1995, *Macromolecules*, 28: 5709, 5717, 5725.
- Hino, T. y J. M. Prausnitz, 1998, *Polymer*, 39: 3279.
- Hirokawa, Y. y T. Tanaka, 1984, *J. Chem. Phys.*, 81: 6379.
- Hirotsu, S., Y. Hirokawa y T. Tanaka, 1987, *J. Chem. Phys.*, 87: 1392.
- Hirschfelder, J., D. Stevenson y H. Eyring, 1937, *J. Chem. Phys.*, 5: 896.
- Honnell, K. G. y C. K. Hall, 1989, *J. Chem. Phys.*, 90: 1841.
- Hu, Y., S. M. Lambert, D. S. Soane y J. M. Prausnitz, 1991, *Macromolecules*, 24: 4356.
- Huang, R. Y. M. (ed.), 1991, *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Amsterdam: Elsevier.
- Huggins, M. L., 1941, *J. Phys. Chem.*, 9: 440.
- Huggins, M. L., 1942, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 43: 1.
- Ilavsky, M., J. Hrouz y K. Ulbrich, 1982, *Polym. Bull.*, 7: 107.

- Inomata, H., K. Nagahama y S. Saito, 1994, *Macromolecules*, 27: 6459.
- Inui, K., H. Okumura, T. Miyata y T. Uragami, 1997, *J. Membrane Sci.*, 132: 193.
- Iwai, Y. y Y. Arai, 1991, *J. Japan Petrol. Inst.*, 34: 416.
- Kalospiros, N. S. y M. E. Paulaitis, 1994, *Chem. Eng. Sci.*, 49: 659.
- Kammer, H.-W., T. Inoue y T. Ouginawa, 1989, *Polymer*, 30: 888.
- Kaul, B. K., M. D. Donohue y J. M. Prausnitz, 1980, *Fluid Phase Equilibria*, 4: 171.
- Khokhlov, A. R., 1980, *Polymer*, 21: 376.
- Kim, C. K. y D. R. Paul, 1992, *Polymer*, 33: 1630, 2089, 4941.
- Kleintjens, L. A. y R. Koningsveld, 1980, *Colloid Polym. Sci.*, 258: 711.
- Kleintjens, L. A. y R. Koningsveld, 1982, *Sep. Sci. Tech.*, 17: 215.
- Koningsveld, R. y A. J. Staverman, 1968, *J. Polym. Sci. Part A-2*, 6: 305, 325, 349.
- Koningsveld, R., L. A. Kleintjens y A. R. Shultz, 1970, *J. Polym. Sci. Part A-2*, 8: 1261.
- Koningsveld, R. y L. A. Kleintjens, 1971, *Macromolecules*, 4: 637.
- Kontogeorgis, G. M., V. I. Harismiadis, Aa. Fredenslund y D. P. Tassios, 1994, *Fluid Phase Equilibria*, 96: 65.
- Lambert, S. M., D. Soane y J. M. Prausnitz, 1993, *Fluid Phase Equilibria*, 83: 59.
- Lambert, S. M., Y. Song y J. M. Prausnitz, 1995, *Macromolecules*, 28: 4866.
- Lambert, S. M., Y. Song y J. M. Prausnitz, 1998, *Equations of State for Polymer Systems*, en *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures* (J. V. Sengers, M. B. Ewing, R. F. Kayser, C. J. Peters y H. J. White, Jr., eds.), Oxford: Blackwell Scientific.
- Lichtenthaler, R. N., D. S. Abrams y J. M. Prausnitz, 1973, *Can. J. Chem.*, 51: 3071.
- Lichtenthaler, R. N., D. D. Liu y J. M. Prausnitz, 1974, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 78: 470.
- Lichtenthaler, R. N., D. D. Liu y J. M. Prausnitz, 1978, *Macromolecules*, 11: 192 (1978).
- Madden, W. G., A. I. Pesci y K. F. Freed, 1990, *Macromolecules*, 23: 1181.
- Madden, W. G., J. Dudowicz y K. F. Freed, 1990a, *Macromolecules*, 23: 4803.
- Marchetti, M., S. Prager y E. L. Cussler, 1990, *Macromolecules*, 25: 1760, 3445.
- Maurer G. y J. M. Prausnitz, 1996, *Fluid Phase Equilibria*, 115:113.
- McMaster, L. P., 1973, *Macromolecules*, 6: 760.
- Meckl, K. y R. N. Lichtenthaler, 1996, *J. Membrane Sci.*, 113: 81.
- Mulder, M., 1996, *Basic Principles of Membrane Technology*, 2.^a ed., Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Myrat, C. D. y J. S. Rowlinson, 1965, *Polymer*, 6: 645.
- Neogi, P. (ed.), 1996, *Diffusion in Polymers*, New York: Marcel Dekker.
- Nguyen, Q. T., C. Léger, P. Billard y P. Lochon, 1997, *Polymers Adv. Techn.*, 8: 487.
- Noble, R. D. y S. A. Stern (eds.), 1995, *Membrane Separation Technology: Principles and Applications*, Membrane Science and Technology, Vol. 2, Amsterdam: Elsevier.
- Ohzono, M., Y. Iwai y Y. Arai, 1984, *J. Chem. Eng. Japan*, 17: 550.
- Orwøll, R. J., 1977, *Rubber Chem. Technol.*, 50: 452.
- Otake, K., H. Inomata, M. Konno y S. Saito, 1989, *J. Chem. Phys.*, 91: 1345.
- Painter, P. C. y S. L. Shenoy, 1993, *J. Chem. Phys.*, 99: 1409.
- Panayiotou, C. y J. H. Vera, 1981, *Can. J. Chem. Eng.*, 59: 501.
- Panayiotou, C. y J. H. Vera, 1982, *Polym. J.*, 14: 681.
- Panayiotou, C., 1987, *Macromolecules*, 20: 861.
- Panayiotou, C. y I. C. Sanchez, 1991, *Macromolecules*, 24: 6231.
- Park, D.-W. y R.-J. Roe, 1991, *Macromolecules*, 24: 5324.
- Patterson, D., 1969, *Macromolecules*, 2: 672.
- Patterson, D. y G. Delmas, 1970, *Discuss. Faraday Soc.*, 49: 98.

- Pope, D. S., I. C. Sanchez, W. J. Koros y G. K. Fleming, 1991, *Macromolecules*, 24: 1779.
- Pouchly, J. y D. Patterson, 1976, *Macromolecules*, 9: 574.
- Prange, M. M., H. H. Hooper y J. M. Prausnitz, 1989, *AIChE J.*, 35: 803.
- Pressly, T. G. y K. M. Ng, 1998, *AIChE J.*, 44: 93.
- Prigogine, I., 1957, *The Molecular Theory of Solutions*. Amsterdam: North-Holland.
- Qian, C., S. J. Mumby y B. E. Eichinger, 1991, *J. Polym. Sci., Part B: Polymer Physics*, 29: 635.
- Qian, C., S. J. Mumby y B. E. Eichinger, 1991a, *Macromolecules*, 24: 1655.
- Rave, A., 1995, *Principles of Polymer Chemistry*, New York: Plenum Press.
- Ricka, J. y T. Tanaka, 1984, *Macromolecules*, 17: 2916.
- Rodgers, P. A. y I. C. Sanchez, 1993, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 31: 273.
- Roe, R.-J. y W.-C. Zin, 1980, *Macromolecules*, 13: 1221.
- Rostami, S y D. J. Walsh, 1985, *Macromolecules*, 18: 1228.
- Sanchez, I. C. y R. H. Lacombe, 1976, *J. Phys. Chem.*, 80: 2352, 2568.
- Sanchez, I. C. y R. H. Lacombe, 1977, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 15: 71.
- Sanchez, I. C. y R. H. Lacombe, 1978, *Macromolecules*, 11: 1145.
- Sanchez, I. C., 1987, *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Vol. XI, New York: Academic Press.
- Sanchez, I. C. y A. C. Balazs, 1989, *Macromolecules*, 22: 2325.
- Sanchez, I. C. y P. A. Rodgers, 1990, *Pure & Appl. Chem.*, 62: 2107.
- Sanchez, I. C. y C. Panayiotou, 1994, *Equation of State Thermodynamics of Polymer and Related Solutions*, en *Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations* (S. I. Sandler, ed.), New York: Marcel Dekker.
- Scott, R. L. y P. H. Van Konynenburg, 1970, *Discuss. Faraday Soc.*, 49: 87.
- Siegel, R. A. y B. A. Firestone, 1988, *Macromolecules*, 21: 3254.
- Simha, R. y T. Somcynsky, 1969, *Macromolecules*, 2: 342.
- Siow, K. S., G. Delmas y D. Patterson, 1972, *Macromolecules*, 5: 29.
- Smith, S. W., C. K. Hall y B. D. Freeman, 1995, *Phys. Rev. Lett.*, 75: 1316.
- Somcynsky, T. y R. Simha, 1971, *J. Appl. Phys.*, 42: 4545.
- Song, Y., S. M. Lambert y J. M. Prausnitz, 1994, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33: 1047.
- Song, Y., S. M. Lambert y J. M. Prausnitz, 1994a, *Chem. Eng. Sci.*, 49: 2765.
- Staudt-Bickel, C. y R. N. Lichtenthaler, 1996, *J. Membrane Sci.*, 111: 135.
- Staverman, A. J., 1950, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 69: 163.
- Streicher, C., L. Asselineau y A. Forestière, 1995, *Pure & Appl. Chem.*, 67: 985.
- Swinton, F. L., 1976, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 27: 153.
- Tanaka, T., 1980, *Phys. Rev. Lett.*, 45: 1636.
- Ten Brinke, G. y F. E. Karasz, 1984, *Macromolecules*, 17: 815.
- Thiel, J., G. Maurer y J. M. Prausnitz, 1995, *Chem.-Ing.-Tech.*, 67: 1567.
- Tompa, H., 1952, *Trans. Farad. Soc.*, 48: 363.
- Wesslein, M., A. Heintz y R. N. Lichtenthaler, 1990, *J. Membrane Sci.*, 51: 169.
- Wijmans, J. G. y R. W. Baker, 1995, *J. Membrane Sci.*, 107: 1.
- Wissinger, R. G. y M. E. Paulaitis, 1991, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30: 842.
- Wissinger, R. G. y M. E. Paulaitis, 1991a, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 29: 631.
- Wu, C.-S. y Y.-P. Chen, 1994, *Fluid Phase Equilibria*, 100: 103.
- Yoshikawa, M., S. Takeuchi y T. Kitao, 1997, *Angew. Makromol. Chem.*, 245: 193.
- Young, R. J. y P. A. Lovell, 1991, *Introduction to Polymers*, 2.^a ed., London: Chapman & Hall.
- Zeman, L. y D. Patterson, 1972, *J. Phys. Chem.*, 76: 1214.

Problemas

1. En disoluciones de polímeros, es conveniente definir el coeficiente de actividad, $\Gamma_1 = a_1 / \Phi_1$, donde a es la actividad, Φ es la fracción en volumen, y el subíndice 1 se refiere al componente más volátil. Cuando Φ es muy pequeño, $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1^*$; la teoría de Flory-Huggins conduce a

$$\ln \Gamma_1^* = \left(1 - \frac{1}{r}\right) + \chi$$

donde χ es el parámetro de interacción de Flory y $r = v_2 / v_1$; v_2 es el volumen molar del polímero y v_1 , el del disolvente. Para polímeros de alto peso molecular, $r \gg 1$.

Una película de poli(acetato de vinilo) contiene trazas de alcohol isopropílico. Por razones sanitarias, el contenido de alcohol en la película debe ser reducido a valores muy pequeños; las regulaciones gubernamentales requieren que $\Phi_1 < 10^{-4}$. Para eliminar el alcohol, se ha propuesto evaporarlo a 125 °C. A esta temperatura, se ha obtenido por cromatografía $\chi = 0,44$, y la presión de vapor del alcohol isopropílico es 4,49 bar. Calcúlese el valor de la baja presión que hay que mantener en el evaporador para conseguir la pureza requerida en la película. En las condiciones del problema, la actividad viene dada por la relación de la presión parcial y la presión de vapor. El polímero no es volátil.

2. Estímese la presión total de una disolución líquida que contiene un 50 por ciento, en masa, de poli(acetato de vinilo) y un 50 por ciento, en masa, de acetato de vinilo a 125 °C.

Los datos (todos a 125 °C) son los siguientes:

	Disolvente	Polímero
Densidad (g cm^{-3})	0,783	1,11
Presión de vapor (Torr)	3340	—

El peso molecular del polímero es $8,34 \times 10^4$. A partir de medidas cromatográficas a 125 °C, se ha determinado la constante de Henry (presión parcial fracción en volumen) para el acetato de vinilo en poli(acetato de vinilo), obteniéndose el valor 18,3 bar. Según los cálculos, ¿cuál es la simplificación más importante?

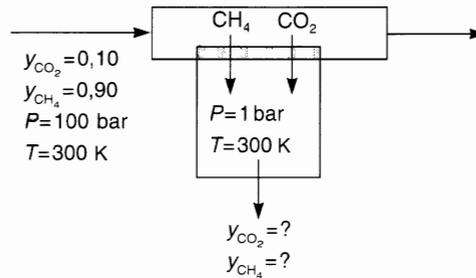
3. (a) Dedúzcase la ecuación de estado de Flory [Ecuación (8.45)] a partir de la función de partición generalizada de Van der Waals, dada por la Ecuación (8.39).
 (b) Dedúzcase la ecuación de estado de Sanchez-Lacombe [Ecuación (8.84)] a partir de la función de partición configuracional dada por la Ecuación (8.82).
4. En un sistema binario disolvente (1) polímero (2), la composición a la que aparece la UCST depende del peso molecular del polímero (véase la Figura 8.8). Según la teoría de Flory-Huggins, la fracción de segmentos crítica es $\Phi_2^{*c} = 1/(1 + r^{1/2})$. Dedúzcase esta expresión.
5. Los parámetros característicos de la ecuación de estado de Flory para el hexametildisiloxano (HMDS) y el polidimetilsiloxano (PDMS) a distintos pesos moleculares, se encuentran en la Tabla 8.5. Para mezclas de HMDS (1)/PDMS (2), el valor del parámetro de Flory, $\chi = 0$, es una buena aproximación. Calcúlese $\ln \gamma_1$ para las distintas mezclas binarias a $\Phi_2^* = 0,8$ y explíquese la dependencia con el peso molecular.
6. El coeficiente de solubilidad (S) y el coeficiente de difusión (D) para el oxígeno y el nitrógeno en goma de silicona, a 20 °C, son:

$$S_{\text{O}_2}^G = 1,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3} \text{ Pa}^{-1} \quad D_{\text{O}_2} = 1,6 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$S_{\text{N}_2}^G = 0,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3} \text{ Pa}^{-1} \quad D_{\text{N}_2} = 0,9 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Calcúlese el factor de separación y los flujos de oxígeno y nitrógeno a través de una membrana de goma de silicona de 5 μm de espesor, que se alimenta con aire a 2 bar mientras que se mantiene el vacío en el lado del permeado.

7. Una membrana polimérica, montada sobre un soporte metálico, se utiliza para separar una mezcla gaseosa de dióxido de carbono (1) y metano (2), a 300 K, como indica la figura mostrada a continuación.



En el lado superior la mezcla gaseosa, a 100 bar, en contacto con la membrana, contiene un 10 por ciento, en moles, de dióxido de carbono y un 90 por ciento, en moles, de metano. Los flujos de dióxido de carbono y metano a través de la membrana siguen la ley de Fick. Los coeficientes de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) son 5×10^{-6} para el dióxido de carbono y 50×10^{-6} para el metano. El grosor de la membrana es 1 mm. La presión en la salida es 1 bar. Calcúlese la composición del gas permeado.

Segundos coeficientes del virial ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) a 300 K: $B_{11} = -121$; $B_{12} = -55$; $B_{22} = -41$.

A 1 bar y 300 K, los volúmenes molares parciales a dilución infinita y las constantes de la ley de Henry, basadas en la concentración molar del componente i disuelto en la membrana polimérica, son

	\bar{v}^i ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	H (bar L mol^{-1})
Dióxido de carbono	50	19
Metano	23	50

8. Considérese un proceso de ósmosis inversa para producir agua potable a partir de agua de mar a 25 °C. Supóngase que se dispone de una membrana perfectamente selectiva, es decir, la membrana permite pasar el agua pero no las sales.

- (a) Para conseguir un flujo de agua de $7.2 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, ¿qué presión debe operar en la parte del alimentador?
 (b) ¿Cuál debe ser el área de la membrana, expresada en pies cuadrados, necesaria para producir un millón de galones de agua potable por día?

La permeabilidad específica de la membrana es $2.6 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. El grosor de la membrana es 10 micras. A 25 °C, la presión de vapor del agua es 0.0312 atm. A la misma temperatura, la presión de vapor del agua de mar es 1.84 por ciento más baja que la del agua pura.

Disoluciones de electrolitos

Muchos procesos industriales y naturales requieren información sobre el equilibrio de fases de disoluciones de electrolitos. Algunos ejemplos pueden ser: procesos de distribución en sistemas bioquímicos; procesos de precipitación y cristalización en sistemas de energía geotérmica o lodos de perforaciones; desalinización del agua; control de la contaminación de las aguas; efectos de desplazamiento y solubilización salinas en extracción y destilación; producción de gas natural a partir de acuíferos a alta presión donde el gas natural está en equilibrio con salmueras; manufacturado de alimentos; y producción de fertilizantes.

Para describir el equilibrio de fases de sistemas con electrolitos, hace falta introducir modificaciones importantes en los modelos tradicionales de coeficiente de actividad, como los descritos en el Capítulo 6.

Abundan en la bibliografía las referencias de estudios de disoluciones de electrolitos, experimentales y teóricos. Desafortunadamente, muchos de ellos son confusos, principalmente porque los autores no definen claramente las funciones termodinámicas y porque no hay una notación estándar universalmente aceptada. Una fuente de confusiones son los estados estándar, pero otra, que suele ignorarse, es la elección de las variables. En mezclas de no electrolitos, utilizamos el sistema de Lewis-Randall en el que las variables son la temperatura, la presión y las concentraciones de todos los componentes, normalmente expresadas como fracciones molares. En disoluciones de electrolitos, especialmente en disoluciones diluidas, las variables pueden ser la temperatura, las concentraciones de todas las especies disueltas y la presión osmótica. Se utilizan distintas unidades para las concentraciones de los solutos: una muy común es la *molalidad*, definida como moles de soluto por kilogramo de disolvente (*no* por kilogramo de disolución). Esta unidad es aplicable para disoluciones diluidas, pero no para disoluciones muy concentradas porque tiende a infinito cuando la relación disolvente/soluto tiende a cero.

La generalización de un desarrollo termodinámico para no electrolitos a sistemas con electrolitos no es una tarea fácil. Es un error frecuente creer que esta generalización es sólo un pequeño detalle, una leve perturbación, como añadirle un rabo pequeño a un perro grande. No es así. La generalización para incluir también los electrolitos requiere conceptos y limitaciones (por ejemplo, electroneutralidad) que deben aprenderse con un estudio cuidadoso y paciente.

Este capítulo sólo puede proporcionar una visión general. El mejor estudio de la termodinámica de disoluciones de electrolitos se encuentra en el libro de Robinson y Stokes (1970). Sin embargo, este magnífico libro está ya algo anticuado. Como complemento que revise los trabajos más recientes pueden citarse la monografía editada por Pitzer (1991) y el libro de Barthel *et al.* (1998).

Las secciones siguientes presentan las bases termodinámicas para describir las actividades de los componentes en disoluciones de electrolitos, algunos de los modelos teóricos y semiempíricos que se han desarrollado para disoluciones de electrolitos y, finalmente, algunas aplicaciones de estos modelos a cálculos prácticos de equilibrio de fases.

9.1 Coeficiente de actividad de un soluto no volátil y coeficiente osmótico del disolvente

Antes de tener en cuenta la disociación de los electrolitos en iones, examinaremos la termodinámica de disoluciones que contienen un soluto no volátil en un disolvente volátil. Este examen es apropiado porque la mayor parte de los electrolitos (sales) son prácticamente no volátiles a temperaturas normales.

Como se ha mostrado en el Capítulo 6, la actividad a_i y el coeficiente de actividad γ_i del componente i a una cierta temperatura, presión y composición, están relacionados con el potencial químico μ_i por

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln (\gamma_i \zeta_i) \quad (9.1)$$

donde μ_i^0 es el potencial químico de i en un estado estándar convenientemente definido y ζ es una medida adecuada de la concentración.

En el Capítulo 6 se definió μ_i^0 para mezclas líquidas de no electrolitos volátiles, escogiendo como estado estándar el líquido i puro, a la temperatura y presión del sistema. Para ζ , se suelen usar las fracciones molares (o fracciones en volumen).

Para una mezcla que contiene un soluto no volátil en un disolvente utilizaremos la Ecuación (9.1) para el disolvente, con la definición convencional de μ_i^0 . Sin embargo, para un soluto no volátil, el líquido i puro, a la temperatura y presión del sistema, no siempre es el estado estándar conveniente porque en la mayor parte de los casos, a temperaturas y presiones normales, el soluto puro no volátil no puede existir como líquido¹.

El potencial químico del soluto disuelto se escribe como

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i = \mu_i^* + RT \ln (\gamma_i \zeta_i) \quad (9.2)$$

donde μ_i^* es el potencial químico de i en el *estado estándar*, que es independiente de la composición pero depende de la temperatura, de la presión, y de la naturaleza del soluto y del disolvente. Una elección conveniente para μ_i^* es el potencial químico de i en una *disolución hipotética ideal* de i en el disolvente, a la temperatura y presión del sistema y a la concentración unidad $\zeta_i = 1$. En esta disolución ideal, $\gamma_i = 1$ para todas las composiciones. En la disolución real, $\gamma_i \rightarrow 1$ cuando $\zeta_i \rightarrow 0$.

Es un error frecuente afirmar que el estado estándar para el soluto es el soluto a la temperatura y presión del sistema y a dilución infinita. Esto no es correcto: a dilución infinita, el potencial químico del soluto es $-\infty$. El potencial químico en el estado estándar para el soluto i debe ser definido a una concentración determinada (distinta de cero). Esa concentración es la concentración unidad. Se utiliza la concentración unidad porque su logaritmo es cero.

Para disoluciones de polímeros, la escala de composición más frecuente es la fracción en volumen, pero para disoluciones de otros solutos no volátiles, hay tres escalas de composición frecuentes: *molaridad* (moles de soluto por litro de disolución, c_i), *molaridad* (moles de soluto por kilogramo de disolvente, m_i) y *fracción molar*, x_i .

¹ Sin embargo, en algunas aplicaciones puede ser útil definir el estado estándar de un soluto no volátil como el del líquido puro a la temperatura y presión del sistema, aunque este estado estándar sea hipotético. Cuando la temperatura del sistema no está muy por debajo del punto de fusión del componente no volátil, es posible estimar el potencial químico (o fugacidad) del líquido subenfriado por extrapolación, como se muestra en el Capítulo 11.

Cuando hacemos $\xi_i = c_i$, la Ecuación (9.2) se transforma en

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln (\gamma_i^{(c)} c_i) \quad (9.3)$$

donde $\gamma_i^{(c)}$ es el coeficiente de actividad en la escala de *molaridades*. El estado estándar es el estado hipotético, de la disolución ideal, 1 molar de soluto i en el disolvente j . Como el comportamiento ideal se alcanza cuando la disolución real se hace infinitamente diluida, $\gamma_i^{(c)} \rightarrow 1$ cuando $c_i \rightarrow 0$.

Puede ser más conveniente utilizar la escala de molalidad porque no se requieren datos de densidad. Cuando hacemos $\xi_i = m_i$, la Ecuación (9.2) se transforma en

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln (\gamma_i^{(m)} m_i) \quad (9.4)^2$$

donde $\gamma_i^{(m)}$ es el coeficiente de actividad en la escala de *molalidades*. El estado estándar es el estado hipotético, de la disolución ideal, 1 molal de soluto i en el disolvente j . En la disolución real, $\gamma_i^{(m)} \rightarrow 1$ cuando $m_i \rightarrow 0$ ³.

La molalidad no es una escala conveniente para disoluciones concentradas porque $m_i \rightarrow \infty$ cuando alcanzamos el soluto puro. Para disoluciones concentradas, la fracción molar es una escala más conveniente. Cuando $\xi_i = x_i$, la Ecuación (9.2) se transforma en

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln (\gamma_i^{(x)} x_i) \quad (9.5)$$

donde $\gamma_i^{(x)}$ es el coeficiente de actividad asimétrico⁴ en la escala de *fracciones molares*. El estado estándar es el estado hipotético, de la disolución ideal, cuando $x_i = 1$. En la disolución real, $\gamma_i^{(x)} \rightarrow 1$ cuando $x_i \rightarrow 0$.

Para ilustrar la Ecuación (9.4), la Figura 9.1 muestra la actividad del soluto representada frente a la molalidad del soluto. La disolución hipotética ideal se representa por una línea recta que va desde las coordenadas (0,0) a las (1,1). La actividad en el estado estándar viene dado por el punto A que corresponde a la unidad de molalidad. Si escogemos arbitrariamente una molalidad 1.5 la actividad del soluto en la disolución real viene representada por C, mientras que en la disolución hipotética ideal viene dada por B. En la disolución hipotética ideal, la actividad es igual a la molalidad porque en esa disolución ideal, $\gamma_i^{(m)} = 1$ para todas las concentraciones de soluto. Por tanto, el coeficiente de actividad de la disolución real, $\gamma_i^{(m)} = a_i/m_i$, viene dado por la relación entre \overline{CD} y \overline{BD} .

En las Ecuaciones (9.3), (9.4) y (9.5), μ_i° , o μ_i^{\otimes} , o μ_i^* , es el potencial químico del soluto en su *estado estándar termodinámico*, es decir, el estado a partir del cual medimos o calculamos los cambios de las propiedades de estado, como los potenciales químicos. Un estado estándar no tiene que ser físicamente alcanzable, pero debe estar bien definido⁵.

Para el disolvente, utilizamos como estado estándar el líquido puro a la temperatura y presión del sistema.

En una disolución dada, el potencial químico del disolvente y el del soluto no se modifican por la elección de la escala de composición pero la actividad y el coeficiente de actividad depende no sólo de la

² Para una disolución de un disolvente y un soluto i , la conversión entre la molaridad (c_i) y la molalidad (m_i) viene dada por $c_i = dm_i/(1 + 0.001 M_i m_i)$, donde d es la densidad de la disolución y M_i es la masa molecular del soluto i . Sin embargo, en la práctica, esta conversión se suele simplificar a $c_i \approx dm_i$, una buena aproximación para disoluciones diluidas.

³ Como es más estético utilizar coeficientes de actividad adimensionales, y como m_i tiene dimensiones de mol kg⁻¹, se puede escribir $\mu_i = \mu_i^{\otimes} + RT \ln (\gamma_i^{(m)} m_i / m_0)$ y $\gamma_i^{(m)} = a_i m_0 / m_i$, donde m_0 es la unidad de molalidad, es decir, 1 mol kg⁻¹. Por simplicidad, utilizaremos siempre la Ecuación (9.4) omitiendo m_0 . Lo mismo se aplica a la Ecuación (9.3), en donde se omitirá la unidad de molaridad c_0 .

⁴ El convenio presentado en la Sección 6.4 añade un asterisco (*) al coeficiente de actividad normalizado asimétricamente. En este capítulo, los coeficientes de actividad del soluto están siempre normalizados de esta forma. Sin embargo, para clarificar la notación, en lugar de γ_i^* usaremos $\gamma_i^{(c)}$ o $\gamma_i^{(m)}$ o $\gamma_i^{(x)}$, según sea la variable utilizada para la concentración del soluto.

⁵ Una mezcla a dilución infinita no es apropiada como estado estándar porque, en el límite de dilución infinita, el potencial químico del soluto tiende a $-\infty$.

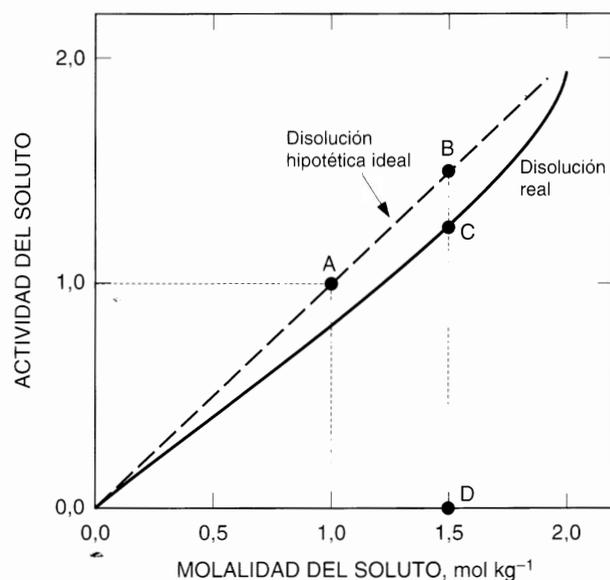


Figura 9.1 Representación esquemática de la actividad de un soluto no disociado en función de su molalidad. El punto A representa el estado estándar. Cuando la molalidad del soluto es 1,5 el coeficiente de actividad viene dado por CD/BD.

elección del estado estándar, sino también de la elección de la escala de concentración. Se pueden deducir fácilmente las relaciones para convertir los coeficientes de actividad de una escala a otra. Para una mezcla binaria de un soluto 2, no disociado, en el disolvente *s*, estas relaciones son:

$$\gamma_2^{(s)} = \gamma_2^{(m)}(1 + 0,001 M_s m_2) \quad (9.6)$$

$$\gamma_2^{(m)} = \gamma_2^{(c)} c_2 (m_2 d_s) \quad (9.7)$$

$$\gamma_2^{(s)} = \gamma_2^{(c)} [d + 0,001 c_2 (M_s - M_2)] / d_s \quad (9.8)$$

donde *d* es la densidad (g cm^{-3}) de la disolución, *d_s* es la densidad (g cm^{-3}) del disolvente puro, *M₂* es la masa molar del soluto y *M_s* es la masa molar del disolvente.

Para obtener la actividad del disolvente, utilizaremos la ecuación de Gibbs-Duhem que relaciona la actividad del soluto con la del disolvente. A temperatura y presión constantes, la ecuación de Gibbs-Duhem se escribe como

$$\ln a_s = -\frac{M_s}{1000} m_i - \frac{M_s}{1000} \int_0^{m_i} m_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^{(m)}}{\partial m_i} \right)_{T,P} dm_i \quad (9.9)$$

La presión osmótica π de la disolución viene dada por⁶

$$\pi = -\frac{RT}{v_s} \ln a_s \quad (9.10)$$

donde *v_s* es el volumen molar del disolvente.

⁶ La presión osmótica se ha estudiado en la Sección 4.11.

El coeficiente osmótico ϕ es la relación $\pi(\text{real})/\pi(\text{ideal})$. Para encontrar $\pi(\text{real})$ y $\pi(\text{ideal})$ se sustituye la Ecuación (9.9) en la (9.10); para la disolución ideal, el segundo sumando del segundo miembro de la Ecuación (9.9) se hace cero.

El coeficiente osmótico es

$$\phi^{(m)} = \frac{\pi(\text{real})}{\pi(\text{ideal})} = \frac{\ln a_s(\text{real})}{\ln a_s^{(m)}(\text{ideal})} = 1 + \frac{1}{m_i} \int_0^{m_i} m_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^{(m)}}{\partial m_i} \right)_{T,P} dm_i \quad (9.11)$$

El superíndice (m) para ϕ y $a_s(\text{ideal})$ indica que estas cantidades dependen de la elección de la escala de concentración⁷. Sin embargo, no es necesario superíndice alguno para $a_s(\text{real})$ porque esta magnitud es independiente de la escala de concentración.

Para representar los datos experimentales de disoluciones diluidas, los coeficientes osmóticos son más adecuados que los coeficientes de actividad, γ_s , porque son más sensibles a la concentración. Experimentalmente, ϕ se suele obtener a partir de medidas de presión de vapor puesto que, a presiones reducidas, la actividad es

$$a_s = \frac{P_s}{P_s^{\text{sat}}} \quad (9.12)$$

Aquí, P_s es la presión parcial del disolvente y P_s^{sat} es la presión de vapor del disolvente puro, ambas a la temperatura del sistema, T . Las Ecuaciones (9.10) y (9.12) dan lugar a una expresión útil para el coeficiente osmótico que sustituye a la ecuación general [Ecuación (9.11)]:

$$\phi^{(m)} = - \frac{1000}{M_s m_i} \ln \frac{P_s}{P_s^{\text{sat}}} \quad (9.11a)$$

9.2 Disoluciones de electrolitos. Electroneutralidad

Las ecuaciones de la Sección 9.1 definen la actividad y el coeficiente de actividad de un soluto no disociado. Sin embargo, en una disolución de electrolito, el soluto se disocia en cationes y aniones. Los cationes y los aniones no son componentes independientes por la condición de electroneutralidad. Por ejemplo, cuando un mol de un electrolito fuerte⁸, como NaCl, está disuelto en un litro de agua, tendremos una disolución uno molal de NaCl que está totalmente disociado en una disolución uno molal de los iones sodio, cargados positivamente, y una disolución uno molal de los iones cloruro, cargados negativamente.

Las medidas termodinámicas habituales no dan las propiedades de una especie iónica, sino la de los electrolitos neutros formados por cationes y aniones. En una disolución de electrolito, la *electroneutralidad* impone la condición de no poder variar independientemente la cantidad de sustancia de las especies iónicas. En NaCl acuoso hay tres especies, pero sólo dos (no tres) componentes.

Cuando está disuelto en un disolvente de alta constante dieléctrica, como el agua, un electrolito eléctricamente neutro $M_{v+} X_{v-}$ se disocia en v_+ iones positivos (cationes), cada uno con una carga z_+ , y v_- iones negativos (aniones), de carga z_- . Las cargas se expresan en unidades normalizadas, en donde $z_+ = 1$ para un protón. La disociación electrolítica se representa por



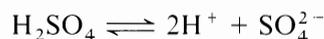
⁷ Si la escala de concentración es la molalidad, $a_i(\text{ideal}) = m_i$; si la escala de concentración es la molaridad, $a_i(\text{ideal}) = c_i$.

⁸ Un electrolito fuerte (por ejemplo, NaCl en agua) es un electrolito que en disolución está completamente disociado en sus iones constituyentes. Por el contrario, un electrolito débil (por ejemplo, ácido acético en agua) está sólo parcialmente disociado.

La electroneutralidad requiere que

$$v_+ z_+ + v_- z_- = 0 = v_+ z_+ - v_- |z_-| \quad (9.14)$$

Por ejemplo, en la disociación



tenemos $v_+ = 2$, $z_+ = 1$, $v_- = 1$ y $z_- = -2$.

La Ecuación (9.13) representa un equilibrio químico. El criterio para el equilibrio químico es

$$\mu_{\text{M}_1-\text{X}_1} = v_+ \mu_{\text{M}^{z_+}} + v_- \mu_{\text{X}^{z_-}} \quad (9.15)$$

Utilizando la escala de molalidad para los coeficientes de actividad [Ecuación (9.4)] y sustituyendo en la Ecuación (9.15) se obtiene el potencial químico del electrolito:

$$\mu_{\text{M}_1-\text{X}_1} = \mu_{\text{M}_1-\text{X}_1}^{\otimes} + v_+ RT \ln(m_+ \gamma_+) + v_- RT \ln(m_- \gamma_-) \quad (9.16)$$

donde se ha eliminado el superíndice (m) para los coeficientes de actividad γ_+ y γ_- , y donde

$$\mu_{\text{M}_1-\text{X}_1}^{\otimes} = v_+ \mu_{\text{M}^{z_+}}^{\otimes} + v_- \mu_{\text{X}^{z_-}}^{\otimes} \quad (9.17)$$

En la Ecuación (9.17), $\mu_i^{\otimes}(\text{M}^{z_+})$ es el potencial químico del ion M (con carga z_+) en una disolución ideal hipotética donde la molalidad del ion M es la unidad. Una definición similar se enuncia para $\mu_i^{\otimes}(\text{X}^{z_-})$.

La Ecuación (9.16) se puede escribir de forma más eficiente:

$$\mu_{\text{MX}} = \mu_{\text{MX}}^{\otimes} + RT \ln(m_+^{v_+} m_-^{v_-}) + RT \ln(\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-}) = \mu_{\text{MX}}^{\otimes} + RT \ln(a_+^{v_+} a_-^{v_-}) \quad (9.16a)$$

donde, por conveniencia, se han omitido los subíndices de MX.

La molalidad iónica media, m_{\pm} , y el coeficiente de actividad iónico medio, γ_{\pm} , se definen como

$$m_{\pm} = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{1/\nu} \quad (9.18)$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/\nu} \quad (9.19)$$

donde $\nu = v_+ + v_-$. Sustituyendo en la Ecuación (9.16a) se obtiene

$$\mu_{\text{MX}} = \mu_{\text{MX}}^{\otimes} + \nu RT \ln(m_{\pm} \gamma_{\pm}^{(m)}) = \mu_{\text{MX}}^{\otimes} + \nu RT \ln(a_{\pm}^{(m)}) \quad (9.20)$$

con

$$a_{\pm} = [(a_+)^{v_+} (a_-)^{v_-}]^{1/\nu} = m_{\pm} \gamma_{\pm}^{(m)} \quad (9.21)$$

donde a_{\pm} es la actividad iónica media.

Para electrolitos fuertes, donde la ionización es prácticamente completa, $m_+ = v_+ m_{MX}$ y $m_- = v_- m_{MX}$ ⁹. El coeficiente de actividad iónico medio viene dado por

$$\gamma_{\pm}^{(m)} = \frac{a_{\pm}}{m_{MX}(v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v}} \tag{9.22}^{10}$$

Por ejemplo, la molalidad media y el coeficiente de actividad iónico medio para el NaCl, que es un electrolito 1-1, son $m_{\pm} = m_{MX}$ y $\gamma_{\pm}^{(m)} = [(\gamma_{Na^+})(\gamma_{Cl^-})]^{1/2}$. Relaciones similares pueden deducirse para electrolitos 2-2, 3-3, etc. Para electrolitos 2-1 (o 1-2) (por ejemplo, CaCl₂), $m_{\pm} = 4^{1/3} m_{MX}$ y $\gamma_{\pm}^{(m)} = [(\gamma_{Ca^{2+}})(\gamma_{Cl^-})^2]^{1/3}$, donde m_{MX} es la molalidad del electrolito. La Tabla 9.1 muestra la molalidad media para sales de diferentes estequiometrías.

Tabla 9.1 Molalidad iónica media (m_{\pm}) para algunos electrolitos.

Tipo de soluto	Ejemplo	m_{\pm}
Electrolito	$M_{v_+} X_{v_-}$	m_{MX}
1-1; 2-2; 3-3	NaCl; ZnSO ₄	m_{MX}
2-1; 1-2	CaCl ₂	$4^{1/3} m_{MX}$
3-1; 1-3	AlCl ₃	$27^{1/4} m_{MX}$
4-1; 1-4	Th(NO ₃) ₄	$256^{1/5} m_{MX}$
3-2	Al ₂ (SO ₄) ₃	$108^{1/5} m_{MX}$

La Figura 9.2 muestra los coeficientes de actividad $\gamma_{\pm}^{(m)}$ en función de la concentración (molalidad) para algunos electrolitos en agua a 25 °C. Por definición, $\gamma_{\pm}^{(m)}$ es la unidad a molalidad cero de todos los electrolitos. En disoluciones diluidas, $\gamma_{\pm}^{(m)}$ disminuye rápidamente al aumentar la concentración; la pendiente de esta caída inicial depende del tipo de electrolito. Sin embargo, para un determinado tipo de valencia, la Figura 9.2 muestra que, a bajas molalidades (digamos 0.01), $\gamma_{\pm}^{(m)}$ es prácticamente independiente de la naturaleza química de sus iones. La justificación teórica de esta observación la proporciona la *teoría de Debye-Hückel*, como se discutirá brevemente en la Sección 9.7. Para la mayor parte de electrolitos, las curvas similares a las de la Figura 9.2 muestran un mínimo a concentraciones intermedias. A altas concentraciones, $\gamma_{\pm}^{(m)}$ puede ser mucho mayor que la unidad.

La Ecuación (9.19) indica que la cantidad medible $\gamma_{\pm}^{(m)}$ está determinada por los coeficientes de actividad de los iones individuales γ_+ y γ_- que, normalmente, no son medibles por separado.

Los datos de actividad para electrolitos se obtienen a partir de medidas de potenciales de células electroquímicas, o a partir de medidas de solubilidad y propiedades coligativas. Una importante fuente de datos experimentales son las medidas de presión de vapor¹⁰. El método más preciso es el de presiones de vapor relativas, o *método isopiéstico*, descrito en la bibliografía (Robinson y Stokes, 1970; Rard y Platford, 1991).

Para un soluto no disociable, el estado estándar está en el punto A de la Figura 9.1. Para un soluto que se disocia (es decir, un electrolito), el estado estándar se obtiene por un procedimiento similar al de los solutos no disociables mostrado en la Figura 9.1, representando las magnitudes adecuadas.

⁹ Donde m_{MX} es la molalidad del electrolito determinada al preparar la disolución, ignorando la disociación.

¹⁰ De la misma forma, utilizando la escala de molalidades, esta ecuación se transforma en $\gamma_{\pm}^{(m)} = a_{\pm} c_{\pm}^{-m}$ donde $c_{\pm} = [(c_+)^{v_+} (c_-)^{v_-}]^{1/v} = c_{MX} [(v_+)^{v_+} (v_-)^{v_-}]^{1/v}$. Aquí, c_{MX} es la molaridad de la sal. Para la escala de fracciones molares, $\gamma_{\pm}^{(m)} = a_{\pm} x_{\pm}^{-m}$ donde $x_{\pm} = [(x_+)^{v_+} (x_-)^{v_-}]^{1/v} = x_{MX} [(v_+)^{v_+} (v_-)^{v_-}]^{1/v}$. Aquí, x_{MX} es la fracción molar del electrolito, ignorando la disociación. Pero esta definición es arbitraria. En muchas aplicaciones se supone la disociación completa del electrolito: en estas aplicaciones, la fracción molar puede ser definida por la Ecuación (9.26).

¹¹ Las medidas de presión de vapor proporcionan la actividad del disolvente. Para obtener la actividad del soluto, se utiliza la ecuación de Gibbs-Duhem que relaciona la actividad del disolvente con la del soluto. Véase la Sección 9.4.

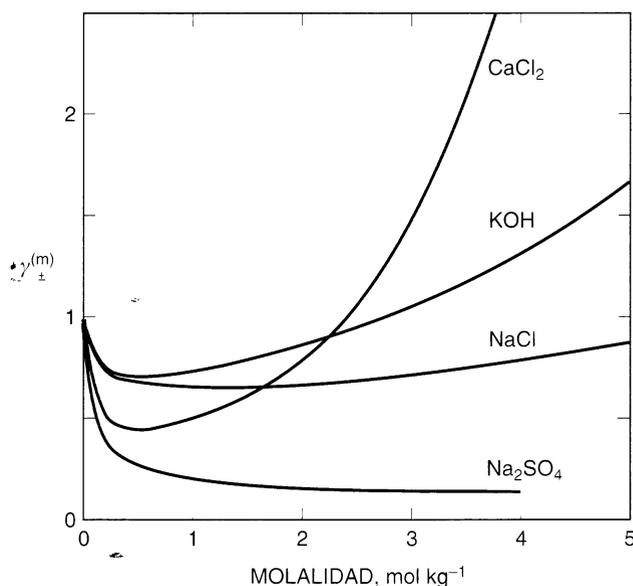


Figura 9.2 Coeficientes de actividad iónicos medios (Robinson y Stokes, 1970) para algunos electrolitos en disolución acuosa a 25°C.

Como ejemplo, consideremos un electrolito 2-1, como el cloruro de calcio ($v = 3$). Como $m_{\pm} = 4^{1/3} m_{MX}$, el estado estándar se determina representando a_{\pm} en función de $4^{1/3} m_{MX}$ como se muestra en la Figura 9.3 para disoluciones acuosas de CaCl_2 a 25°C. En dicha figura se aprecia que el estado estándar de un electrolito 2-1 es una disolución diluida ideal hipotética de molalidad unidad. En ese estado estándar, el coeficiente de actividad iónico medio es 1. Para un electrolito 2-1, una vez seleccionadas y representadas las magnitudes indicadas en la Figura 9.3, podemos afirmar que $a_{\pm} m_{\pm} \rightarrow 1$ cuando $m_{\pm} \rightarrow 0$. En una disolución ideal hipotética, a_{\pm}/m_{\pm} mantiene valor unidad para cualquier valor de m_{\pm} .

9.3 Coeficiente osmótico en una disolución de un electrolito

Sea un electrolito MX disuelto y completamente disociado en un disolvente s . Utilizando la escala de molalidad, el potencial químico del disolvente, μ_s , es

$$\mu_s = \mu_s^0(T, P) + RT \ln a_s = \mu_s^0(T, P) + RT \phi^{(m)} \ln a_s^{(m)} (\text{ideal}) \quad (9.23)$$

donde $\mu_s^0(T, P)$ es el potencial químico del disolvente puro s , a la temperatura T y presión P del sistema; $\phi^{(m)}$ es el coeficiente osmótico.

Si una molécula de sal MX se disocia en v iones, la actividad del disolvente de una disolución ideal es

$$\ln a_s^{(m)} (\text{ideal}) = - \frac{M_s}{1000} v m_{MX} \quad (9.24)$$

Para la disolución real, sustituyendo la Ecuación (9.12) en la Ecuación (9.23) se obtiene

$$\phi^{(m)} = - \left(\frac{1000}{v m_{MX} M_s} \right) \ln a_s \quad (9.25)$$

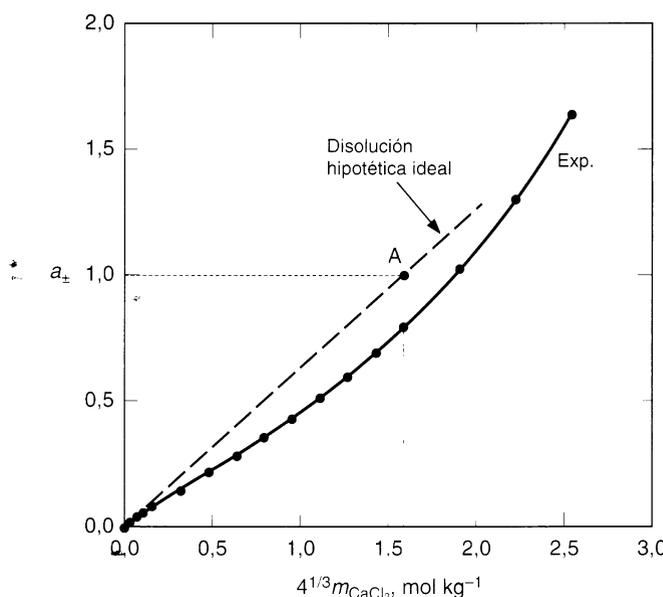


Figura 9.3 Actividad iónica media de CaCl_2 acuoso a 25°C , en función de su molaridad (Robinson y Stokes, 1970). El punto A representa el estado estándar. La línea recta (disolución ideal) pasa por las coordenadas $(0, 0)$ y $(1, 4^{1/3})$. Cuando $m_{\text{CaCl}_2} = 1 \text{ mol kg}^{-1}$, $4^{1/3}m_{\text{CaCl}_2} = 1,587 \text{ mol kg}^{-1}$.

El superíndice (m) se ha escrito para ϕ y para a_s (ideal) porque estas cantidades dependen de la elección de la escala de concentraciones, pero no se precisa para a_s , porque esta magnitud es independiente de la escala de concentración.

Si se utiliza la escala de fracciones molares, escribiremos para el potencial químico del disolvente, μ_s ,

$$\mu_s = \mu_s^0(T, P) + RT \ln a_s = \mu_s^0 + RT \ln(\gamma_s x_s) \quad (9.23a)$$

donde $\gamma_s \rightarrow 1$ cuando $x_s \rightarrow 1$, y el estado estándar es el disolvente líquido puro a la temperatura y presión de la disolución.

Suponiendo disociación completa de un electrolito, la fracción molar de un electrolito en disolución acuosa, x_{MX} , se define como

$$x_{\text{MX}} = \frac{n_{\text{MX}}}{n_w + \nu n_{\text{MX}}} = \frac{m_{\text{MX}}}{55.51 + \nu m_{\text{MX}}} \quad (9.26)^{12}$$

donde n_{MX} es la cantidad de sustancia de electrolito por kg de agua, n_w es la cantidad de sustancia de agua por kg de agua ($n_w = 1000/M_w = 55.51 \text{ mol}$, donde M_w es la masa molar del agua), m_{MX} es la molaridad de la sal y $\nu = \nu_+ + \nu_-$. Según esta definición, $x_w + \nu x_{\text{MX}} = 1$: la fracción molar de la sal nunca puede ser igual a la unidad porque, para la sal pura, se hace $1/\nu$.

En disoluciones de electrolito diluidas y de concentración moderada, el coeficiente de actividad del disolvente, γ_s , adopta valores próximos a la unidad, como se ilustra en la Tabla 9.2 para disoluciones acuosas de ácido sulfúrico a 25°C . Las fracciones molares del agua, x_w , de la citada tabla se obtuvieron a partir de $x_w = n_w/(n_w + \nu n_{\text{MX}}) = 55.51/(55.51 + \nu m_{\text{MX}})^{13}$.

¹² La Ecuación (9.26) se generaliza fácilmente al caso de una disolución acuosa con dos (o más) sales, cuando estas sales no tienen un ion común. En general, es mejor definir fracciones molares de iones que fracciones molares de sales.

¹³ Una definición equivalente para x_w es $x_w = n_w/(n_w + \sum n_{\text{M}} + \sum n_{\text{X}})$.

Tabla 9.2 Coeficientes de actividad (γ) y coeficiente osmótico racional (g) y molal (ϕ) de disoluciones acuosas de ácido sulfúrico a 25 °C*.

$m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$\gamma_{\pm}^{(m)}$	$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	$g_{\text{H}_2\text{O}}$	$\phi_{\text{H}_2\text{O}}$
0,1	0,266	1,000	0,749	0,680
0,3	0,183	1,005	0,686	0,668
0,5	0,156	1,008	0,708	0,676
1,0	0,132	1,014	0,745	0,721
1,5	0,126	1,015	0,828	0,780

* Robinson y Stokes (1970). El coeficiente de actividad del soluto, $\gamma_{\pm}^{(m)}$, se basa en la escala de molalidad, mientras que el del disolvente, $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$, se basa en la escala de fracción molar.

Consideremos una disolución de ácido sulfúrico 1 molal a 25 °C. La Tabla 9.2 muestra que el agua tiene un coeficiente de actividad $\gamma_w = 1,014$. Este número no sugiere la gran desviación del comportamiento ideal que indica el coeficiente de actividad iónico medio del soluto, $\gamma_{\pm}^{(m)} = 0,1316$. Las desviaciones de la idealidad se caracterizan mejor por el *coeficiente osmótico* del disolvente, que puede ser el coeficiente osmótico *racional*, g , o el coeficiente osmótico *molal o práctico*, ϕ , más frecuentemente utilizado. El primero se relaciona con el potencial químico a través de

$$\mu_s = \mu_s^0(T, P) + gRT \ln x_s \quad (9.27)$$

con $g \rightarrow 1$ cuando $x_s \rightarrow 1$. En esta expresión, x_s se calcula suponiendo disociación total del electrolito [Ecuación (9.26)].

Comparando con la Ecuación (9.23a), se obtiene

$$\ln a_s = \ln(\gamma_s x_s) = g \ln x_s \quad (9.28)$$

El coeficiente osmótico racional, g , se define como el molal, ϕ , por la relación $\pi(\text{real})/\pi(\text{ideal})$. Sin embargo, g y ϕ no son idénticos porque el valor de $\pi(\text{ideal})$ no es igual en la escala de molalidad que en la escala de fracción molar.

Para la escala de fracción molar,

$$\pi(\text{ideal}) = - \left(\frac{RT}{v_s} \right) \ln x_s \quad (9.29)$$

donde la fracción molar, x_s , viene dada por

$$x_s = \frac{\frac{1000}{M_s}}{\frac{1000}{M_s} + \nu m_{\text{MIX}}} \quad (9.26a)$$

$\pi(\text{real})$ se calcula a partir de la Ecuación (9.10) y los datos experimentales de a_s . El coeficiente osmótico molal y el racional están relacionados por

$$-g \ln x_s = \frac{\nu m_{\text{MIX}} M_s}{1000} \phi \quad (9.30)$$

En comparación con γ_s (escala de fracciones molares), los coeficientes osmóticos son mucho más sensibles a las desviaciones de la idealidad, es decir, ϕ difiere de la unidad mucho más que γ_s , como se muestra en la Tabla 9.2. Por ejemplo, para una disolución acuosa de ácido sulfúrico 1 molal a 25 °C, tenemos

$\gamma_s = 1,014$, $g = 0,745$ y $\phi = 0,721$. La definición del coeficiente osmótico asegura que, a dilución infinita, tiende a la unidad; y da cuenta que para el disolvente, a dilución infinita, se cumplen la ecuación de Van't Hoff y la ley de Raoult.

9.4 Relación entre el coeficiente osmótico y el coeficiente de actividad iónico medio

El coeficiente de actividad iónico medio se refiere al soluto, mientras que el coeficiente osmótico se refiere al disolvente. Ambos están relacionados a través de la ecuación de Gibbs-Duhem.

Para un sistema binario, a temperatura y presión constante, la ecuación de Gibbs-Duhem viene dada por

$$x_s d \ln a_s + x_{MX} d \ln a_{MX} = 0 \quad (9.31)$$

donde x_i es la fracción molar del componente i , calculada por medio de la Ecuación (9.26).

Podemos escribir la Ecuación (9.31) de la forma

$$d \ln a_s = -(x_{MX}/x_s) d \ln a_{MX} = -\frac{m}{1000} \frac{d \ln a_{MX}}{M_s}$$

donde, por simplicidad, se ha eliminado el subíndice MX de m .

Sustituyendo la Ecuación (9.21), se obtiene

$$d \ln a_s = -\frac{M_s}{1000} m d \ln a_{MX} = -\frac{M_s}{1000} \nu m d \ln a_{\pm} = -\frac{M_s}{1000} \nu m d \ln (m_{\pm} \gamma_{\pm}^{(\nu)})$$

Teniendo en cuenta que $d \ln m_{\pm} = d \ln m$ porque $\ln m_{\pm}$ y $\ln m$ difieren sólo en una constante; a partir de la Ecuación (9.22), junto con la Ecuación (9.25), se obtiene

$$d \ln \gamma_{\pm}^{(\nu)} = d\phi + \frac{1}{m} (\phi - 1) dm \quad (9.32)$$

En una disolución muy diluida, $\gamma_{\pm}^{(\nu)} \rightarrow 1$ y $\phi \rightarrow 1$ cuando $m \rightarrow 0$; por consiguiente, se puede integrar la Ecuación (9.32) obteniéndose

$$\ln \gamma_{\pm}^{(\nu)} = \phi - 1 + \int_0^m \frac{\phi - 1}{m} dm \quad (9.33)$$

Para una disolución de electrolito, el integrando $(\phi - 1)/m$ tiende a $-\infty$ cuando $m \rightarrow 0$. Este problema se resuelve cambiando la variable independiente, de m a $m^{1/2}$. Entonces, la ecuación anterior se transforma en

$$\ln \gamma_{\pm}^{(\nu)} = \phi - 1 + 2 \int_0^{m^{1/2}} \frac{\phi - 1}{m^{1/2}} dm^{1/2} \quad (9.34)$$

En la Ecuación (9.34), el integrando tiende al valor finito ($-A_\phi$) cuando $m \rightarrow 0$, donde A_ϕ es el coeficiente de Debye-Hückel para el coeficiente osmótico¹⁴.

¹⁴ A_ϕ se puede calcular a partir de las cargas iónicas y de la constante dieléctrica del disolvente, como se muestra en la Sección 9.7 [Ecuación (9.49a)].

A partir de medidas crioscópicas, de presión osmótica o de presión de vapor, puede determinarse ϕ en función de m ; a continuación, puede usarse la Ecuación (9.34) para calcular $\gamma_{\pm}^{(m)}$. Sin embargo, para poder llevar a cabo una evaluación precisa de la integral de la Ecuación (9.34), los datos deben cubrir el intervalo desde (casi) $m = 0$ y no deben estar demasiado espaciados.

Alternativamente, se puede suponer una determinada forma analítica para extrapolar la curva experimental $\phi(m)$ hasta dilución infinita. La ley límite de Debye y Hückel (Sección 9.7) proporciona el fundamento teórico para esta extrapolación. No podemos entrar en más detalles. El resultado es que la actividad experimental del *disolvente* nos permite calcular el coeficiente osmótico, ϕ , según la Ecuación (9.25). El coeficiente de actividad del *soluto* se calcula a continuación por medio de la Ecuación (9.34). Sin embargo, para estos cálculos, es necesario determinar la actividad del disolvente con gran precisión, especialmente en la región diluida.

9.5 Dependencia del coeficiente de actividad iónico medio con la temperatura y la presión

Casi todos los datos de coeficientes de actividad para disoluciones de electrolitos están medidos a temperaturas de 25 °C o similares, y a 1 atmósfera. Pero algunas aplicaciones importantes requieren datos en amplios intervalos de temperatura y presión. Por ejemplo, las disoluciones geotérmicas pueden existir a temperaturas de hasta 600 °C y a presiones de varios kilobares. Por tanto, interesa preguntarse qué puede decirnos la termodinámica sobre la dependencia de los coeficientes de actividad con la temperatura y la presión.

La dependencia con la temperatura del coeficiente de actividad para un soluto no electrolítico, 2, viene dada por la Ecuación (6.34).

Una expresión similar se cumple para un electrolito MX:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}^{(m)}}{\partial T} \right)_{p, m} = - \frac{\bar{h}_{MX}^{E*}}{vRT^2} \quad (9.35)$$

donde v es el número de iones formados a partir de una molécula del electrolito y

$$\bar{h}_{MX}^{E*} = \bar{h}_{MX} - \bar{h}_{MX}^{\circ} \quad (9.35a)$$

En esta expresión, \bar{h}_{MX}^{E*} es la entalpía de exceso molar parcial del electrolito disuelto, relativa a la entalpía a dilución infinita. En la Ecuación (9.35a), \bar{h}_i° es la entalpía molar parcial del soluto i en una disolución infinitamente diluida. La entalpía molar parcial en el estado estándar es la misma que a dilución infinita.

A temperatura y composición constantes, el efecto de la presión sobre el coeficiente de actividad iónico medio de un electrolito MX viene dado por una expresión similar a la Ecuación (6.36a):

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}^{(m)}}{\partial P} \right)_{T, m} = - \frac{\bar{v}_{MX}^{E*}}{vRT} \quad (9.36)$$

donde

$$\bar{v}_{MX}^{E*} = \bar{v}_{MX} - \bar{v}_{MX}^{\circ} \quad (9.36a)$$

En la Ecuación (9.36a), \bar{v}_{MX} es el volumen molar parcial del electrolito a la concentración de la disolución y \bar{v}_{MX}° es el volumen molar parcial del electrolito a dilución infinita, igual al del estado estándar.

Desafortunadamente, las Ecuaciones (9.35) y (9.36) son de poco interés práctico porque rara vez se conocen las entalpías molares parciales y los volúmenes molares parciales experimentales. Además, estas cantidades dependen no sólo de la composición, sino también de la temperatura y, en menor grado, de la presión.

Para algunas disoluciones de electrolitos, se han desarrollado métodos semiempíricos para estimar el efecto de la temperatura y la presión sobre los coeficientes de actividad iónicos medios (Millero, 1977).

9.6 Propiedades de exceso de las disoluciones de electrolitos

Como se vio en la Sección 6.2, las funciones de exceso son la diferencia entre las propiedades termodinámicas de las disoluciones y las de la disolución ideal, a la misma temperatura, presión y composición. Hay que tener la precaución de definir con precisión la disolución *ideal*.

Consideremos una disolución binaria de electrolito que contiene m moles de una sal MX (completamente disociada) en 1 kg de disolvente s . La cantidad de sustancia del disolvente es $n_s = 1000/M_s$, donde M_s es la masa molar del disolvente; si el disolvente es agua, $n_s = 55.51$ mol. A temperatura y presión constantes, la energía Gibbs total, G , de la disolución es

$$G_{\text{disolución}} = n_{\text{MX}} \mu_{\text{MX}} + n_s \mu_s \quad (9.37)$$

donde el potencial químico de la sal, μ_{MX} , viene dado por la Ecuación (9.20) y el potencial químico del disolvente, μ_s , viene dado por la Ecuación (9.23). Sustituyendo las Ecuaciones (9.21) y (9.22) en la expresión de μ_{MX} , y la Ecuación (9.24) en la expresión para μ_s , se obtiene

$$G_{\text{disolución}} = n_{\text{MX}} \mu_{\text{MX}}^{\infty} + \nu n_{\text{MX}} RT \{ \ln \gamma_{\pm}^{(m)} + \ln [m(\nu_+^{\nu} \nu_-^{\nu})^{-1} \nu] \} + n_s \left(\mu_s^0 - RT \frac{\nu m M_s}{1000} \phi \right) \quad (9.37a)$$

donde, por simplicidad, se ha omitido el subíndice MX para la molalidad m del electrolito.

Para una disolución ideal, $\gamma_{\pm}^{(m)} = \phi = 1$, y la energía Gibbs viene dada por

$$G_{\text{disolución ideal}}^* = n_{\text{MX}} \mu_{\text{MX}}^{\infty} + \nu n_{\text{MX}} RT \{ \ln [m(\nu_+^{\nu} \nu_-^{\nu})^{-1} \nu] \} + n_s \left(\mu_s^0 - RT \frac{\nu m M_s}{1000} \right) \quad (9.38)$$

Además, la *energía Gibbs de exceso*, según el *criterio asimétrico*, de la disolución que contiene m moles de sal en 1 kg de disolvente, viene dada por

$$\begin{aligned} G^{\text{E}*} &= G_{\text{disolución}} - G_{\text{disolución ideal}}^* = \nu n_{\text{MX}} RT \ln \gamma_{\pm}^{(m)} + n_s RT \nu m \frac{M_s}{1000} (1 - \phi) \\ &= \nu n_{\text{MX}} RT (\ln \gamma_{\pm}^{(m)} + 1 - \phi) \end{aligned} \quad (9.39)^{15}$$

¹⁵ La energía Gibbs de exceso es asimétrica, porque los coeficientes de actividad del soluto y del disolvente no están normalizados de la misma forma. Véase la Sección 6.4. Obsérvese que $G^{\text{E}*} \rightarrow 0$ cuando $m \rightarrow 0$.

Esta disolución contiene n_s moles de disolvente y n_{MX} moles de electrolito completamente disociado. Utilizando las Ecuaciones (6.29) y (9.39) se obtienen las energías Gibbs de exceso parciales del disolvente (s) y del soluto (MX):

$$\left(\frac{\partial G^{E*}}{\partial n_s}\right)_{P,T,n_{MX}} = \bar{g}_s^{E*} = \left(\frac{\nu m M_s}{1000}\right) RT(1 - \phi) \quad (9.40)$$

$$\left(\frac{\partial G^{E*}}{\partial n_{MX}}\right)_{P,T,n_s} = \bar{g}_{MX}^{E*} = \nu RT \ln \gamma_{\pm}^{(m)} \quad (9.41)$$

Las Ecuaciones (9.40) y (9.41) se pueden escribir en la forma

$$\phi - 1 = -\frac{1000}{\nu m M_s RT} \left(\frac{\partial G^{E*}}{\partial n_s}\right)_{P,T,n_{MX}} \quad (9.42)$$

$$\ln \gamma_{\pm}^{(m)} = \frac{1}{\nu RT} \left(\frac{\partial G^{E*}}{\partial n_{MX}}\right)_{P,T,n_s} \quad (9.43)$$

donde ν es el número total de iones formados en la disociación de la sal.

Para una disolución binaria que contiene 1 kg de disolvente, la entalpía de exceso de una disolución de electrolito puede obtenerse utilizando la relación de Gibbs-Helmholtz [Ecuación (6.12)],

$$h^{E*} = \nu m RT^2 \left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_{P,m} - \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}^{(m)}}{\partial T}\right)_{P,m} \right] \quad (9.44)$$

El último término de la Ecuación (9.44) está relacionado con la entalpía molar parcial del electrolito, dada por la Ecuación (9.35).

Para determinar la entalpía de exceso de una disolución de electrolito se necesitan datos muy precisos de los coeficientes de actividad iónicos medios y de los coeficientes osmóticos en función de la temperatura¹⁶. Se pueden obtener resultados mejores a partir de medidas de capacidades caloríficas y calores de dilución por calorimetría de flujo (Messikomer y Wood, 1975; Picker *et al.*, 1971).

9.7 Ley límite de Debye-Hückel

A la misma concentración de iones, los electrolitos con iones de cargas múltiples tienen un mayor efecto sobre los coeficientes de actividad de los iones que los electrolitos con iones de carga unidad. Para expresar esta dependencia, es útil introducir la *fuerza iónica* (molal) de la disolución, I , que se define como

$$I(\text{mol kg}^{-1}) = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (9.45)$$

¹⁶ Como la ecuación de Gibbs-Duhem relaciona ϕ con γ_{\pm} , no es necesario medir ambos coeficientes. Es suficiente con medidas precisas de uno de ellos.

donde z_i es la carga del ion i y m_i es su concentración expresada como molalidad. El sumatorio se extiende a todas las especies iónicas en la disolución. Por ejemplo, para el agua del mar, cuya composición se muestra en la Tabla 9.3, $I = 0,72 \text{ mol kg}^{-1}$.

Tabla 9.3 Concentraciones de los principales iones presentes en el agua del mar (Clegg y Whitfield, 1991).

Componente	Molalidad (mol kg^{-1})
Na^+	0,486
Mg^{2+}	0,055
Ca^{2+}	0,011
K^+	0,010
Cl^-	0,566
SO_4^{2-}	0,029

Según esta definición, la fuerza iónica de un electrolito 1-1 es igual a su molalidad, m_{MX} ; para un electrolito 1-2 (por ejemplo, Na_2SO_4) es $3m_{\text{MX}}$, y para un electrolito 2-2 (por ejemplo, ZnSO_4) es $4m_{\text{MX}}$.

El coeficiente de actividad de un electrolito depende mucho de su concentración. Como se resumió en el Capítulo 4, las partículas cargadas interactúan con fuerzas coulombianas; para dos iones con cargas z_+ y z_- a una distancia r , la fuerza es proporcional a $(z_+ z_-) / 4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2$, donde ϵ_r es la constante dieléctrica del disolvente y ϵ_0 es la permitividad en el vacío. Entonces, la energía potencial de interacción varía inversamente con la primera potencia de r ; por tanto, tiene un alcance mucho mayor que el de otras fuerzas intermoleculares que dependen de potencias mayores que r^{-1} . Al contrario de lo que se observa para no electrolitos (donde las fuerzas de corto alcance son dominantes), las disoluciones de no electrolitos dependen tanto de las atracciones y repulsiones electrostáticas de largo alcance como de las interacciones entre iones y entre iones y moléculas de disolvente, que son de corto alcance. Además, como $\epsilon_r > 1$, el potencial tiene un valor menor que en el vacío. Por ejemplo, para el agua a 25°C , $\epsilon_r = 78,41$; a una distancia dada, el potencial de Coulomb se reduce en casi dos órdenes de magnitud con respecto a su valor en el vacío. No es sorprendente que el agua sea mejor disolvente para los electrolitos que, por ejemplo, el benceno. La constante dieléctrica del agua es mucho mayor que la del benceno (a 25°C , $\epsilon_r = 2,27$).

A dilución infinita, la distribución de los iones en la disolución se puede considerar completamente al azar, porque los iones están muy lejos, unos de otros, como para ejercer una influencia mutua significativa. En este caso, el coeficiente de actividad iónico medio del electrolito es la unidad. Sin embargo, en disoluciones diluidas (no infinitamente diluidas), en donde los iones ya no se comportan como «ciegos», las fuerzas coulombianas se hacen importantes: en las proximidades de un ion negativo la concentración local de iones positivos será algo mayor que la del seno de la disolución.

La Figura 9.4 ilustra, en una disolución acuosa de iones Na^+ y Cl^- a 25°C , cómo una atmósfera ligeramente positiva alrededor del ion i , y una atmósfera ligeramente negativa alrededor del ion j , produce una disminución en la atracción entre i y j ¹⁷. Este descenso, debido fundamentalmente a la distribución espacial de los iones, se conoce como efecto de pantalla. En la teoría de Debye-Hückel se demuestra que, para tener en cuenta el apantallamiento, se debe introducir un «factor de amortiguamiento» en el potencial de Coulomb,

$$r^{-1} \rightarrow (r^{-1}) \exp(-r\kappa) \quad (9.46)$$

donde κ^{-1} es una medida del *radio de la atmósfera iónica*, también denominada *longitud de Debye*. La longitud de Debye es una distancia característica de interacción que desempeña un importante papel en

¹⁷ Como se vio en la Sección 4.2, para los iones Cl^- y Na^+ aislados en contacto ($r = 0,276 \text{ nm}$), $\Gamma_{ij} = -8,36 \times 10^{-19} \text{ J}$. En agua, a 25°C , este valor se reduce a $\Gamma_{ij} = -0,106 \times 10^{-19} \text{ J}$.

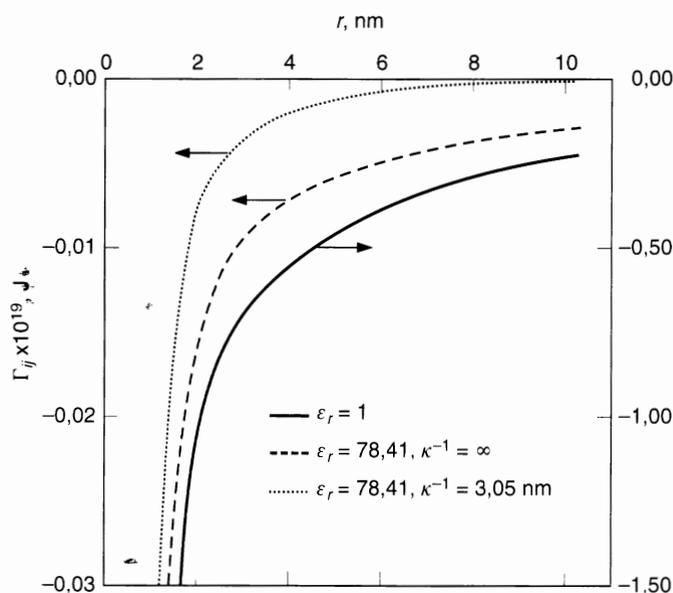


Figura 9.4 Potencial de Coulomb para Cl^- y Na^- en función de su distancia (centro a centro); en vacío, $\epsilon_r = 1$; en disolución acuosa infinitamente diluida a 25 °C, $\epsilon_r = 78,41$, $\kappa^{-1} = \infty$; potencial de Coulomb apantallado en agua a 25 °C, $\epsilon_r = 78,41$ y $\kappa^{-1} = 3,05 \text{ nm}$. La longitud de Debye es 3,05 nm para una disolución acuosa 0,01 mol kg^{-1} de NaCl a 25 °C.

la teoría de Debye-Hückel. Cuando κ^{-1} es muy grande, $r\kappa$ es pequeño, y la exponencial de la Ecuación (9.46) adopta un valor próximo a la unidad; en este caso, se recupera el potencial de Coulomb original que, no olvidemos, es para dos cargas *aisladas* en un medio continuo, caracterizado por ϵ_r . La sustitución indicada en la Ecuación (9.46) generaliza el potencial de Coulomb al caso en el que las cargas i y j no son las únicas partículas cargadas en la disolución. Como muestra la Figura 9.4, cuando κ^{-1} es pequeño, el potencial apantallado es menor que el potencial no apantallado, incluso a distancias cortas.

La longitud de Debye se define como

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r RT}{2d_s N_A^2 e^2 I} \right)^{1/2} \quad (9.47)$$

donde ϵ_0 es la permitividad en el vacío ($\epsilon_0 = 8,85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$), ϵ_r es la permitividad relativa o constante dieléctrica, d_s es la densidad del disolvente (kg m^{-3}), N_A es la constante de Avogadro, e es la carga del electrón ($e = 1,60218 \times 10^{-19} \text{ C}$) e I , la fuerza iónica dada por la Ecuación (9.45).

La Ecuación (9.47) nos dice que la longitud de Debye disminuye cuando aumenta la concentración; cuanto mayor es la concentración de los iones (fuerza iónica), más efectivo es el apantallamiento. Por ejemplo, para una disolución acuosa 1 molal de un electrolito 1-1, a 25 °C, $\kappa^{-1} = 0,30 \text{ nm}$, que significa la existencia de un fuerte apantallamiento. Si la molalidad se reduce a 0,001 mol kg^{-1} , $\kappa^{-1} = 9,64 \text{ nm}$, lo que indica que el apantallamiento casi desaparece.

Como la fuerza iónica depende de las cargas de los iones, incluso a concentraciones bajas de iones muy cargados se puede formar un apantallamiento efectivo. Pero, también, la longitud de Debye aumenta al aumentar la constante dieléctrica, a fuerza iónica constante, por lo que el apantallamiento en agua es menor que en la mayor parte de los disolventes cuyas constantes dieléctricas son menores que la del agua.

Las disoluciones de electrolitos son no ideales incluso a concentraciones bajas de electrolito, debido a las fuerzas coulombianas de largo alcance, porque las fuerzas electrostáticas entre iones, atractivas y repulsivas, son importantes incluso a distancias grandes.

Utilizando los conceptos bien establecidos de la electrostática clásica, Debye y Hückel dedujeron una expresión simple (Robinson y Stokes, 1970; Newman, 1991) para el coeficiente de actividad γ_i de un ion con una carga z_i en una disolución diluida de fuerza iónica I :

$$\ln \gamma_i^{(c)} = -z_i^2 \frac{e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r RT} \kappa \quad (9.48)$$

donde κ es el inverso de la longitud de Debye [definida por la Ecuación (9.47)].

Para disoluciones acuosas diluidas cerca de la temperatura ambiente, no hay diferencia apreciable entre molalidad y molaridad. Cambiando γ e I a unidades de molalidad y sustituyendo las constantes en la Ecuación (9.48) se obtiene

$$\ln \gamma_i^{(m)} = -A_\gamma z_i^2 I^{1/2} \quad (9.48a)$$

donde la constante A_γ viene dada por

$$A_\gamma = \left(\frac{e^2}{\epsilon_0\epsilon_r RT} \right)^{3/2} \frac{N_A^2}{8\pi} (2d_s)^{1/2} \quad (9.49)$$

Las Ecuaciones (9.48) y (9.48a) proporcionan los coeficientes de actividad de los iones, no el del electrolito en una disolución eléctricamente neutra. Pero la magnitud que se suele medir experimentalmente es el coeficiente de actividad iónico medio, $\gamma_{\pm}^{(m)}$. Para un electrolito $M_{v+}X_{v-}$, $\gamma_{\pm}^{(m)}$ se define por medio de la Ecuación (9.19). Sustituyendo la Ecuación (9.48a) en la Ecuación (9.19) e introduciendo la condición de electroneutralidad expresada por la Ecuación (9.14) se obtiene

$$\ln \gamma_{\pm}^{(m)} = -A_\gamma |z_+ z_-| I^{1/2} \quad (9.50)$$

donde $|z_+ z_-|$ es el valor absoluto del producto de las cargas.

Una deducción similar conduce a la siguiente expresión para el coeficiente osmótico:

$$\phi - 1 = -A_\phi |z_+ z_-| I^{1/2} \quad (9.51)$$

donde la constante de Debye-Hückel, A_ϕ , está directamente relacionada con la constante A_γ dada por la Ecuación (9.49):

$$A_\phi = \frac{1}{3} A_\gamma \quad (9.49a)$$

La Ecuación (9.50) es la *ley límite de Debye-Hückel*, útil para interpretar las propiedades de las disoluciones de electrolito. Es una ley límite exacta a bajas concentraciones en el mismo sentido que la ecuación de estado del virial, truncada después del segundo coeficiente del virial, es una ley límite exacta para el factor de compresibilidad de una gas a baja presión.

Si el disolvente es agua a 25 °C y presión atmosférica, $A_\gamma = 1,174 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ ($\epsilon_r = 78,41^{18}$, $d_s = 0,997 \text{ g cm}^{-3}$). Convirtiendo la Ecuación (9.50) a logaritmos decimales, se obtiene

$$\log \gamma_{\pm}^{(m)}(25 \text{ °C, acuosa}) = -0,510 |z_+ z_-| I^{1/2} \quad (9.50a)$$

donde I está en mol kg^{-1} .

Para disoluciones muy diluidas, la Ecuación (9.50a) está de acuerdo con los datos experimentales, como se muestra en la Figura 9.5. Esta figura también muestra que la ley límite de Debye-Hückel siempre

¹⁸ Del estándar internacional de 1997 (D. P. Fernández, A. R. H. Goodwin, E. W. Lemmon, J. M. H. Levelt-Sengers, R. C. Williams, 1997, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26: 1125).

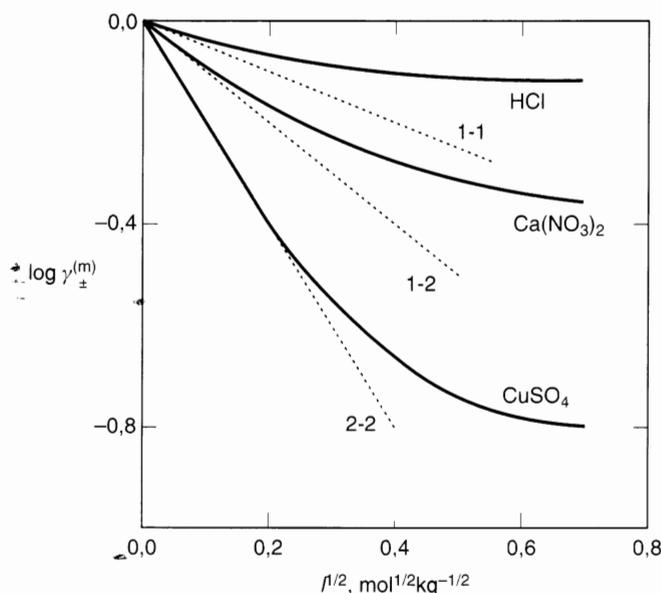


Figura 9.5 Coeficientes de actividad iónicos medios en función de la concentración para algunos electrolitos fuertes en disolución acuosa (Robinson y Stokes, 1970). Las líneas continuas muestran los datos experimentales. Las líneas discontinuas están calculadas con la ley límite de Debye-Hückel [Ecuación (9.50a)].

predice desviaciones negativas del comportamiento de la disolución diluida ideal. A bajas concentraciones, $\gamma_{\pm}^{(m)}$ depende de la valencia pero no de la naturaleza química del electrolito.

La ecuación de Debye-Hückel es aplicable sólo a disoluciones de muy bajas concentraciones (normalmente, para fuerzas iónicas hasta $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$). Hay diversas causas para explicar las desviaciones de la ley de Debye-Hückel a concentraciones altas; entre ellas están las repulsiones entre los iones debidas a su tamaño finito y las interacciones debidas a fuerzas distintas de las fuerzas electrostáticas (es decir, fuerzas de dispersión). Una desviación importante de la ley de Debye-Hückel procede de las fuerzas de solvatación ion-disolvente que son fuertes y específicas, e invalidan la suposición de considerar al disolvente como un dieléctrico continuo. Para aplicaciones realistas, es necesario deducir expresiones aplicables a disoluciones más concentradas. Por ejemplo, la fuerza iónica del agua del mar es, aproximadamente, $0,7 \text{ mol kg}^{-1}$. Para aplicaciones industriales o geotérmicas, la fuerza iónica puede ser mucho mayor. En tales casos, la ley límite de Debye-Hückel es insuficiente.

Para disoluciones concentradas de electrolitos, se han propuesto diversas correcciones semiempíricas a la ley límite de Debye-Hückel (Zemaitis *et al.*, 1986). Una expresión frecuente para disoluciones acuosas con valores de I hasta $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ es

$$\ln \gamma_{\pm}^{(m)} = \frac{-A_{\pm} |z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} \quad (9.52)$$

Para fuerzas iónicas hasta 1 mol kg^{-1} , se añade un término lineal, resultando

$$\ln \gamma_{\pm}^{(m)} = \frac{-A_{\pm} |z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + bI \quad (9.53)^{19}$$

¹⁹ En la Ecuación (9.53) [y la (9.52)] puede aparecer, en el denominador, el término $aI^{1/2}$ (en lugar de $I^{1/2}$), donde a es un parámetro que refleja el tamaño finito de los iones. En la práctica, sin embargo, el parámetro a es un parámetro ajustable o, por simplicidad, se hace igual a la unidad.

donde b es un parámetro ajustable. La Tabla 9.4 compara los coeficientes de actividad experimentales y calculados a partir de las Ecuaciones (9.50), (9.52) y (9.53), para disoluciones acuosas de cloruro de sodio a 25 °C.

Tabla 9.4 Coeficientes de actividad iónicos medios de disoluciones acuosas de cloruro de sodio a 25 °C (Robinson y Stokes, 1970).

m (mol kg ⁻¹)*	$\gamma_{\pm}^{(m)}$ [Experimental]	$\gamma_{\pm}^{(m)}$ [Ec. (9.50)]	$\gamma_{\pm}^{(m)}$ [Ec. (9.52)]	$\gamma_{\pm}^{(m)}$ [Ec. (9.53) con $b = 0,37 \text{ kg mol}^{-1}$]
0,001	0,965	0,964	0,965	0,965
0,005	0,927	0,920	0,925	0,927
0,01	0,902	0,889	0,899	0,902
0,05	0,819	0,769	0,807	0,822
0,1	0,778	0,690	0,755	0,783

* Para un electrolito 1-1, la molalidad del electrolito es igual a la fuerza iónica.

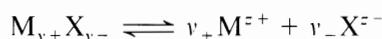
El desarrollo de una teoría básica para disoluciones concentradas de electrolitos es un tema abierto en el que trabajan muchos físico-químicos utilizando la moderna mecánica estadística. Como puede verse en otras obras (Mazo y Mou, 1991; Ohtaki y Yamatera, 1992), se han hecho muchos progresos, pero para aplicaciones de ingeniería, frecuentemente es más útil la utilización de modelos semiempíricos. La Sección 9.10 introduce algunos modelos, en su mayor parte empíricos, para disoluciones concentradas de electrolitos.

9.8 Electrolitos débiles

Las relaciones termodinámicas de las secciones precedentes son aplicables a electrolitos fuertes, es decir, sales que están completamente disociadas en el disolvente (habitualmente, agua).

Los *electrolitos débiles* son compuestos (como el ácido acético) que sólo están parcialmente disociados en disolución acuosa. En el equilibrio, además de los iones, existe una concentración significativa de electrolito molecular (no disociado). La constante de disociación de un electrolito débil (que sólo depende de la temperatura) relaciona la concentración de un electrolito no disociado con las concentraciones de los iones formados en la disociación parcial. Esta relación también requiere los coeficientes de actividad de los iones y del electrolito no disociado.

Consideremos el electrolito $M_{v+}X_{v-}$ que se disocia según



La constante de equilibrio de disociación (o ionización) es

$$K = \frac{a_+^{v+} a_-^{v-}}{a_{MX}} = \frac{m_+^{v+} m_-^{v-}}{m_{MX}} \frac{(\gamma_+^{(m)})^{v+} (\gamma_-^{(m)})^{v-}}{\gamma_{MX}^{(m)}} = \frac{m_+^{v+} m_-^{v-}}{m_{MX}} \frac{(\gamma_{\pm}^{(m)})^v}{\gamma_{MX}^{(m)}} \quad (9.54)$$

donde m_{MX} y $\gamma_{MX}^{(m)}$ son la molalidad y el coeficiente de actividad, respectivamente, de la parte molecular del electrolito (no disociado). Para electrolitos fuertes, m_{MX} es cero por definición. Una definición equivalente de un electrolito fuerte consiste en afirmar que es un soluto cuya constante de disociación, K , es infinito.

Para ilustrarlo, consideremos la constante de disociación²⁰ del ácido acético (HAc) en iones H⁺ y acetato (Ac⁻),

$$K = \frac{m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{Ac}^-} (\gamma_{\pm}^{(m)})^2}{m_{\text{HAc}} \gamma_{\text{HAc}}^{(m)}}$$

Para calcular el equilibrio líquido-vapor en disoluciones acuosas que contienen un electrolito débil, es necesario conocer la constante de equilibrio, además de los coeficientes de actividad de los solutos acuosos y del agua. También es necesario conocer los coeficientes de fugacidad de todos los componentes volátiles que existan en la fase de vapor. En condiciones normales, se pueden despreciar las concentraciones de los iones en la fase de vapor. En la Sección 9.17 se muestra una aplicación.

9.9 Desplazamiento y solubilización salina de solutos volátiles

Cuando se disuelve una cantidad apreciable de sal en un líquido, se modifica bastante la presión de vapor del líquido. Además, la sal disuelta afecta a la solubilidad de un gas (o líquido) en ese disolvente y finalmente, si el disolvente es una mezcla de dos (o más) componentes volátiles, la sal disuelta influye en la composición del vapor en equilibrio con la mezcla disolvente.

La solubilidad de un gas en una disolución salina es normalmente menor que en agua libre de sal; esta disminución de la solubilidad se denomina *desplazamiento salino*. Una explicación simplista pero incompleta del desplazamiento salino se obtiene a partir de las fuerzas de hidratación. Los iones (especialmente los cationes) suelen formar complejos con agua (hidratación), dejando menos agua «libre» disponible para disolver el gas. (Esta explicación, sin embargo, está muy simplificada porque desprecia el sutil efecto de los iones sobre la estructura del agua.) La influencia del desplazamiento salino de un ion aumenta normalmente con valores crecientes de la carga iónica y decrecientes del radio iónico²¹.

Para ilustrar este efecto, la Figura 9.6 muestra los resultados experimentales a 80 °C para la solubilidad del dióxido de carbono en agua libre de sal y en disoluciones acuosas de sulfato de sodio o sulfato de amonio, o ambos. La Figura 9.6 indica que cuando se añaden 2 moles de sulfato de sodio a 1 kg de agua a 80 °C, la presión necesaria para disolver 0,2 moles de dióxido de carbono aumenta de 17 a 51 bar. Análogamente, a la misma temperatura y 40 bar, 1 kg de agua libre de sal disuelve 0,43 moles de CO₂, mientras que una disolución acuosa 2 molal de sulfato de sodio que contiene 1 kg de agua disuelve solamente 0,16 moles de CO₂. La misma figura muestra también que, a la misma concentración, los iones sodio producen un desplazamiento salino mayor que los iones amonio.

Los desplazamientos salinos se suelen describir mediante una ecuación empírica propuesta, hace muchos años, por Setchenov (1889). Para hacer una deducción simple de la *ecuación de Setchenov*, se puede considerar un sistema de tres fases, formado por una fase gas y dos fases acuosas, como se muestra esquemáticamente en la Figura 9.7. Una de las fases acuosas (') no contiene sales. La otra fase acuosa contiene una sal con molalidad m_{MX} . Supongamos que la temperatura T es lo suficientemente baja como para poder considerar al agua no volátil, es decir, la fase gas contiene solamente soluto i .

Para el soluto i , en el equilibrio,

$$\mu_i^G = \mu_i' = \mu_i''$$

Como se indicó anteriormente, esta ecuación de equilibrio se puede escribir en la forma

$$\mu_i^G = \mu_i^{0'} + RT \ln m_i' = \mu_i^{0''} + RT \ln m_i''$$

²⁰ Las constantes de disociación (o ionización) se pueden obtener a partir de datos espectroscópicos. Clásicamente se obtienen a partir de medidas de conductividad o de fuerzas electromotrices. Véase Robinson y Stokes (1970), Capítulo 12.

²¹ Las sales con iones grandes y polarizables (normalmente aniones) tienden a hacer aumentar la solubilidad del gas.

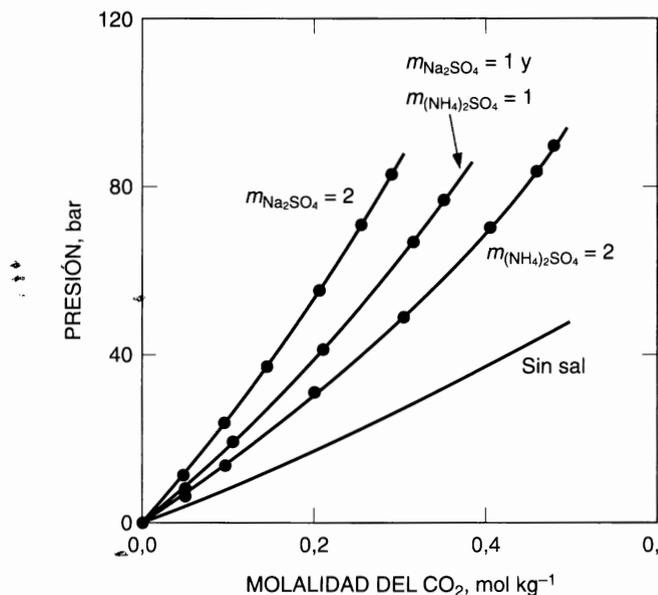


Figura 9.6 Solubilidad del dióxido de carbono en disoluciones acuosas de sulfato de sodio y sulfato de amonio a 80 °C (Rumpf y Maurer, 1993). Para las disoluciones que contienen sal, la fuerza iónica es 6 mol kg⁻¹.

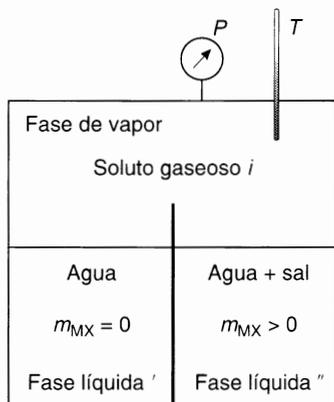


Figura 9.7 Sistema de tres fases formado por un soluto gaseoso en equilibrio con dos fases líquidas acuosas: la fase (') contiene sólo agua; la fase (') contiene agua y una sal con molalidad m_{MX} . Se supone que el agua no es volátil.

donde m'_i y m''_i son las molalidades del soluto i en la fase líquida ' (ausencia de sal) y en la fase líquida '' (con sal).

Supongamos ahora que la diferencia entre la variación de energía Gibbs estándar de disolución de un soluto en un disolvente con sal y la de una disolución sin sal se expresa por una serie de potencias de la concentración de la sal; es decir, supongamos que

$$\mu_i^{0''} - \mu_i^{0'} = RT \ln(k_{MX}m_{MX}) + \text{términos superiores}$$

donde k_{MX} es una constante característica de la sal.

Como aproximación, consideremos solamente el primer término de la serie. Para concentraciones bajas de sal, la ecuación de Setchenov es

$$\ln \frac{m'_i}{m''_i} = k_{MX} m_{MX} \quad (9.55)$$

donde m'_i y m''_i son las solubilidades (expresadas en unidades de molalidad)²² del gas en el disolvente libre de sal (agua) y en la disolución acuosa de sal, respectivamente; k_{MX} es el parámetro salino, y m_{MX} es la molalidad de la sal en la disolución acuosa. En rigor, la constante de Setchenov, k_{MX} , es independiente de m_{MX} sólo en el límite de dilución infinita del electrolito: la Ecuación (9.55) es, por tanto, una relación límite. La constante k_{MX} depende de la sal, del soluto y de la temperatura. La Tabla 9.5 presenta las constantes de Setchenov para algunos gases en disoluciones acuosas salinas a 25 °C.

Tabla 9.5 Constantes de Setchenov molales para solutos volátiles en disoluciones acuosas de electrolito a 25 °C (Krishnan y Friedman, 1974).

Sal	Gas	k_{MX} (mol kg ⁻¹)
NaCl	H ₂	0.220
	N ₂	0.309
	CH ₄	0.319
	C ₂ H ₆	0.399
KCl	O ₂	0.298
	SO ₂	-0.051
(CH ₃) ₄ NBr	CH ₄	-0.039
	C ₂ H ₆	-0.092
	C ₄ H ₁₀	-0.170

La constante k_{MX} puede ser positiva o negativa. Si es positiva, la solubilidad del gas disminuye cuando aumenta la concentración salina (el gas es desplazado). Si es negativa, la solubilidad del gas aumenta al aumentar la concentración salina (el gas se solubiliza). La Figura 9.6 muestra²³ que, a 80 °C, el dióxido de carbono es *desplazado* de forma más acusada por el sulfato de sodio y en menor grado por el sulfato de amonio. La Tabla 9.5 muestra que, a 25 °C, el metano, el etano y el butano son *solubilizados* por el bromuro de tetrametilamonio.

Se han propuesto algunos modelos empíricos para estimar las constantes de Setchenov. El modelo de Schumpe (1993) es el más general porque puede aplicarse también a disoluciones de electrolitos mezclados. En este modelo para solutos gaseosos, las constantes de Setchenov se estiman a partir de un juego de parámetros específicos del ion y específicos del gas que se han evaluado para 45 iones y 22 gases por correlación no lineal de datos de solubilidad para disoluciones salinas (Schumpe *et al.*, 1995).

Lang (1996) demostró que la ecuación de Setchenov [Ecuación (9.55)] y el modelo de Schumpe se pueden aplicar también a disoluciones acuosas que contienen compuestos orgánicos iónicos²⁴, tales

²² Se puede utilizar cualquier juego de unidades consistente para la solubilidad del gas. Sin embargo, la constante k_{MX} depende de las unidades elegidas.

²³ La ecuación de Setchenov no se puede aplicar a los datos mostrados en la Figura 9.6, porque para las altas concentraciones de sal indicadas en dicha figura se requieren más términos en la concentración de electrolito, en la serie de potencias de Setchenov.

²⁴ Los compuestos orgánicos que son iónicos muestran su comportamiento iónico solamente si se disuelven en disolución acuosa.

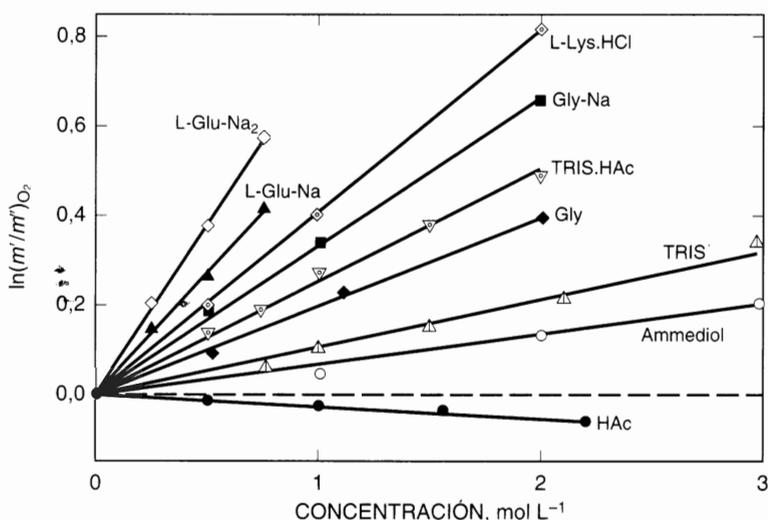


Figura 9.8 Gráfico de Setchenov para el oxígeno en disoluciones acuosas de algunos compuestos bio-orgánicos a la temperatura del cuerpo (37 °C)²⁵. HAc, ácido acético; Ammediol, 2-amino-2-metil-1,3-propan-diol; TRIS, Tris(hidroximetil)amino-metano; Gly, glicina; TRIS.HAc, acetato de tris(hidroximetil)amino-metano; Gly-Na, glicinato de sodio; L-Lys.HCl, monocloruro de L-lisina; L-Glu-Na, L-glutamato de sodio; L-Glu-Na₂, L-glutamato de disodio (Lang, 1996).

como aminoácidos, péptidos zwitteriones, proteínas y bases. La Figura 9.8 muestra que se cumple la relación lineal [Ecuación (9.55)]; en un diagrama semilogarítmico, la solubilidad relativa de oxígeno, $(m'/m'')_{O_2}$, es una función lineal de la concentración del soluto orgánico. Es útil predecir el efecto salino de un soluto orgánico sobre la solubilidad del oxígeno, por ejemplo, en los procesos de fermentación aeróbica, donde la concentración de oxígeno es un parámetro vital para un óptimo control, o en medicina, donde los solutos disueltos pueden modificar la solubilidad del oxígeno en la sangre.

Una sal disuelta puede también tener una gran influencia sobre la composición de un vapor en equilibrio con una disolución acuosa de un líquido volátil (Furter y Cook, 1967; Furter, 1976, 1977). Cuando las sales disueltas se solvatan preferentemente con las moléculas de un componente (Ohe, 1976, 1991); la sal puede tener un efecto selectivo sobre las volatilidades de los dos líquidos y, por consiguiente, sobre la composición del vapor en equilibrio, aunque no haya sal presente en la fase de vapor. Por ejemplo, una preferencia de solvatación con el componente menos volátil produciría un incremento en la volatilidad relativa del componente más volátil y, por tanto, aumentaría la separación por destilación. La adición de una sal soluble a la fase líquida de un sistema puede ser una técnica conveniente para operaciones de destilación extractiva o azeotrópica. Sin embargo, las aplicaciones industriales de esta técnica suelen tener los inconvenientes de las dificultades para la recuperación de la sal de la fase líquida remanente, y de las propiedades corrosivas de las disoluciones salinas.

El efecto de la sal sobre el equilibrio líquido-vapor se puede describir por una ecuación del tipo Setchenov propuesta por Furter y colaboradores (Johnson y Furter, 1960). Para una sal disuelta en una mezcla binaria de disolventes de composición constante (libre de sal), la ecuación de Furter es

$$\ln \frac{z}{z^0} = k'_{MX} X_{MX} \quad (9.56)$$

²⁵ En la Figura 9.8 se utiliza la escala de molaridad. Para pasar de molaridad a molalidad se necesita la densidad de la disolución. Véase la nota 2.

donde α y α^0 son las volatilidades relativas²⁶ con y sin sal, respectivamente; k'_{MX} es el *parámetro del efecto salino* (que permanece constante para concentraciones moderadas de sal), y x_{MX} es la fracción molar de la sal en la fase líquida, expresada como moles de sal/(moles de sal + moles de disolvente).

Como ejemplo, la Figura 9.9 muestra los datos experimentales ajustados (Burns y Furter, 1976) para el efecto de sales de KBr y R_4NBr (donde $R = H, CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7$ y $n-C_4H_9$) en el sistema etanol/agua a composición del líquido constante (sin sales), $x_{\text{etanol}} = 0,206$. La Figura 9.9 muestra la gran variedad de efectos salinos sobre el equilibrio líquido-vapor en el sistema etanol/agua: éstos van desde el gran efecto de desplazamiento del KBr hasta el gran efecto de solubilización del $[(n-C_4H_9)_4NBr]$. La Figura 9.9 muestra que la Ecuación (9.56) proporciona un método razonable para representar los datos experimentales.

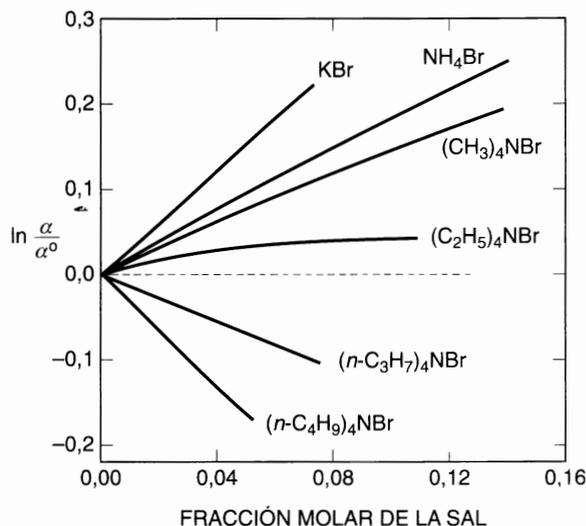


Figura 9.9 Efectos salinos en el sistema etanol/agua a composición líquida constante, $x_{\text{etanol}} = 0,206$ (en ausencia de sales).

La Figura 9.10 muestra otro ejemplo ofreciendo datos del equilibrio líquido-vapor a 1 bar de las mezclas ácido acético/agua y acetona/metanol en ausencia de sal, y para las mezclas saturadas con sales inorgánicas. La Figura 9.10(a) muestra que el cloruro de calcio y el cloruro de bario disminuyen la volatilidad relativa del agua. En ausencia de sal, el agua (punto de ebullición 100 °C) es más volátil que el ácido acético (punto de ebullición 118 °C). Sin embargo, en una disolución saturada con $CaCl_2$, cuando $w_{\text{agua}} > 0,12$, la volatilidad relativa α para el ácido acético es mayor que la unidad, mientras que α para el agua es menor que la unidad. El cloruro de bario tiene un efecto similar pero aparece sólo a $w_{\text{agua}} > 0,66$. Aquí, w es la fracción en peso en ausencia de sales. La Figura 9.10(a) indica que tanto $CaCl_2$ como $BaCl_2$ inducen un azeótropo en este sistema pero en condiciones diferentes, fracción en peso de agua igual a 0,12 y 122,2 °C, y fracción en peso de agua igual a 0,66 y 102,3 °C, respectivamente. También es posible el efecto opuesto, como se ilustra en la Figura 9.10(b) para mezclas acetona/metanol a 1 bar. El sistema en ausencia de sal tiene un azeótropo a 55,4 °C y una fracción en peso de acetona igual a 0,87. La adición de NaI rompe el azeótropo y produce un efecto de desplazamiento de la acetona. Estos ejemplos muestran cómo las sales pueden ser útiles para crear las condiciones favorables para la sepa-

²⁶ En una disolución binaria, la *volatilidad relativa* de i se define como $\alpha_i = y_i(1 - x_i)/x_i(1 - y_i)$, donde y_i y x_i son la fracción molar en la fase de vapor y en la fase líquida, respectivamente. Como la sal no es volátil, la fase de vapor contiene sólo dos especies volátiles, mientras que la fase líquida contiene los tres componentes. Sin embargo, para facilitar la comparación, la definición de α utiliza las composiciones líquidas en ausencia de sal.

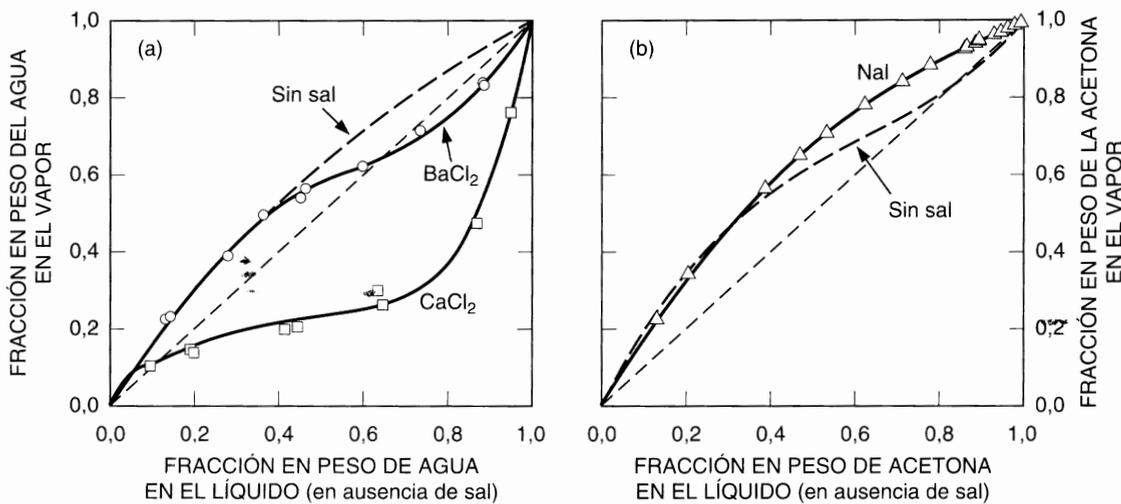


Figura 9.10 Una sal puede invertir las volatilidades relativas o eliminar un azeótropo. Equilibrio líquido-vapor a 1 bar para: (a) Sistema ácido acético/agua en ausencia de sal (---), saturado con BaCl_2 (aproximadamente $1,8 \text{ mol kg}^{-1}$) (\circ) y saturado con CaCl_2 (aproximadamente $7,5 \text{ mol kg}^{-1}$) (\square) (Ramalho *et al.*, 1964). (b) Sistema acetona/metanol en ausencia de sal (---), y saturado con NaI (aproximadamente $3,8 \text{ mol kg}^{-1}$) (\triangle) (Iliuta y Thyron, 1995).

ración por destilación. Sin embargo, las sales no siempre se utilizan con este fin, porque el manejo de sólidos puede ser complicado y porque las sales disueltas tienden a ser corrosivas.

Una sal disuelta en una mezcla de disolventes puede afectar al punto de ebullición, a las solubilidades mutuas de los dos componentes líquidos y a la composición de la fase de vapor de equilibrio. Generalmente, las moléculas no disociadas o los iones (o ambos) de una sal disuelta tienden a atraer preferentemente a uno de los tipos de las moléculas del disolvente, como ilustra la Figura 9.10. Normalmente, las moléculas del componente más polar son atraídas preferentemente por el campo electrostático de los iones. En ese caso, la composición del vapor se enriquece en el disolvente menos polar, en el que la sal es menos soluble.

9.10 Modelos para disoluciones iónicas concentradas

Cuando las concentraciones iónicas son pequeñas, la distancia media entre los iones es grande; en este caso, sólo son importantes las fuerzas electrostáticas de largo alcance. Cuando la concentración iónica aumenta, los iones comienzan a interactuar también con fuerzas repulsivas (dando lugar a efectos de volumen excluido) y con fuerzas atractivas de corto alcance (Van der Waals).

Aunque los físico-químicos han hecho muchos esfuerzos para encontrar una teoría para las disoluciones concentradas de electrolitos, en la mayor parte de las aplicaciones es necesario recurrir a modelos semiempíricos (Rafal *et al.*, 1994). Se han desarrollado distintos modelos basados en diferentes hipótesis. Los más comunes se basan en la teoría de perturbaciones (Henderson *et al.*, 1986), en ecuaciones de estado (Jin y Donohue, 1988, 1988a, 1991), o en el concepto de solvatación, dando lugar a teorías químicas (Stokes y Robinson, 1973; Schönert, 1986).

Los modelos semiempíricos para correlacionar los coeficientes de actividad en disoluciones acuosas de electrolito pueden dividirse en tres amplias categorías:

Modelos físicos. Las desviaciones con respecto a la ley límite de Debye-Hückel se atribuyen a interacciones físicas entre los iones, como, por ejemplo, el modelo de Pitzer (Pitzer, 1973, Pitzer,

y Mayorga, 1973, 1974). En este caso, las interacciones físicas se centran en el volumen excluido y en los efectos atractivos de Van der Waals.

Modelos químicos. El comportamiento no ideal de una disolución de electrolito se atribuye a reacciones químicas que conducen a la formación de especies químicas poco estables, en particular, iones solvatados; el modelo de solvatación de Robinson y Stokes (1973) es un ejemplo típico de este tipo de modelos.

Modelos de composición local. El concepto de composición local²⁷ se utiliza para explicar la no aleatoriedad de la disolución. Estos modelos son casos especiales de los modelos físicos. El efecto de las interacciones de Van der Waals entre iones se expresa, no en función de la composición de la mezcla como un todo, sino en función de la composición local. Estos modelos utilizan la ecuación NRTL, o la ecuación de Wilson, o la ecuación UNIQUAC para la parte del coeficiente de actividad que es debida a las fuerzas de corto alcance; ejemplos de este tipo son los modelos de Chen *et al.* (1982, 1986), Mock *et al.* (1986), Liu *et al.* (1989), Sander *et al.* (1986), Macedo *et al.* (1990) y Vera *et al.* (1980, 1988).

En todos estos modelos, los parámetros ajustables clave para la energía Gibbs de exceso se determinan por correlación de datos experimentales de la mezcla binaria.

No podemos tratar aquí de forma exhaustiva un tema tan extenso y con tan enorme cantidad de publicaciones, por lo que haremos una modesta introducción.

9.11 Modelos fundamentales

Con pocas excepciones, las descripciones teóricas de las disoluciones de electrolito se basan en el modelo primitivo en donde el disolvente es un dieléctrico continuo (caracterizado por su constante dieléctrica) y los iones son considerados como esferas rígidas cargadas. En este modelo, no hay términos explícitos para las interacciones disolvente-disolvente y ion-disolvente; se supone que estas interacciones se tienen en cuenta través de la constante dieléctrica en los términos de interacciones ion-ion. Esta drástica aproximación es satisfactoria para disoluciones diluidas o para disoluciones de partículas, por ejemplo coloides, que sean mucho mayores que las moléculas del disolvente. Sin embargo, es una mala aproximación para disoluciones iónicas concentradas, donde el tamaño del ion soluto es comparable con el de la molécula de disolvente.

Henderson *et al.* (1986) desarrollaron un modelo primitivo, aplicando un desarrollo en serie de una perturbación, a una mezcla de esferas rígidas dipolares (el disolvente) y esferas rígidas cargadas (los iones) del mismo diámetro. Sin embargo, en la mayor parte de las aplicaciones prácticas, la perturbación converge demasiado lentamente.

Usando la teoría de perturbaciones, Jin y Donohue (1988, 1988a, 1991) dedujeron una ecuación de estado con cuatro parámetros para disoluciones acuosas con electrolitos fuertes²⁸ o volátiles débiles, incluyendo sistemas multisalinos. En este modelo, Jin y Donohue calcularon las interacciones de corto alcance utilizando la teoría de la cadena anisotrópica perturbada (conocida por sus iniciales en inglés, PACT, *perturbed anisotropic-chain-theory*) y las interacciones culombianas de largo alcance (carga-carga) entre iones por medio de un desarrollo en serie de una perturbación. Los parámetros ajustables utilizados son los tamaños de los iones.

También se ha utilizado (Blum, 1980) una aproximación esférica media (MSA, de sus iniciales en inglés: *mean spherical approximation*) para correlacionar los coeficientes de actividad de disoluciones acuosas de electrolitos (véase, por ejemplo, Gering *et al.*, 1989). Esta aproximación utiliza el primitivo

²⁷ Véase la Sección 6.11.

²⁸ Para una recopilación de los modelos de propiedades termodinámicas de disoluciones acuosas de electrolitos fuertes, véase J. R. Loehe y M. D. Donohue, 1997. *AIChE J.*, 43: 180.

modelo de disoluciones acuosas de electrolitos pero teniendo en cuenta los tamaños finitos de las partículas cargadas (iones). El modelo MSA se reduce a la teoría de Debye-Hückel cuando las cargas son puntuales en una disolución de electrolito muy diluida. Los resultados basados en el modelo MSA son analíticos. El modelo MSA conduce a valores razonables de los coeficientes de actividad de iones a concentraciones moderadas. Ha sido aplicado para describir el equilibrio líquido-vapor de sistemas de electrolito en mezclas de disolventes (Wu y Lee, 1992) y combinado con una ecuación de estado para el equilibrio gas-disolución de electrolito a altas presiones (Harvey y Prausnitz, 1989). Los resultados son muy sensibles a los diámetros iónicos. Para conseguir la concordancia con los experimentos, estos diámetros pueden depender de la concentración de electrolito, reflejando el efecto de la hidratación. Sin embargo, este efecto se tiene mejor en cuenta en el marco de una teoría química (Stokes y Robinson, 1973; Schönert, 1986; Zerres y Prausnitz, 1994).

Utilizando ordenadores potentes, la simulación molecular proporciona un método prometedor para describir las propiedades de las disoluciones de electrolito sin utilizar las hipótesis del modelo primitivo.

9.12 Modelos semiempíricos

Se han desarrollado numerosos modelos semiempíricos para describir las propiedades de equilibrio de disoluciones de electrolito (para una revisión de este tema véanse, por ejemplo, Grigera, 1992; Renon, 1986; Maurer, 1983). Estos modelos corrigen la teoría de Debye-Hückel a través de términos adicionales que tienen en cuenta las interacciones ion-ion y la disociación incompleta a altas concentraciones, que en terminología moderna se denomina *asociación de iones*.

En estos modelos semiempíricos, se suele suponer que la energía Gibbs molar de exceso de las disoluciones de electrolito es la suma de dos contribuciones, una procedente de las fuerzas coulombianas de *largo alcance*, LA, representadas por la teoría de Debye-Hückel o su generalización, y la otra de las fuerzas de *corto alcance* (CA):

$$g^{E*} = g_{LA}^{E*} + g_{CA}^{E*} \quad (9.57)$$

Seguindo las relaciones dadas en la Sección 9.3, la Ecuación (9.57) aporta dos contribuciones a los coeficientes de actividad iónicos medios asimétricos (basados en la escala de fracción molar)²⁹.

$$\ln \gamma_{\pm}^{(N)} = \ln \gamma_{\pm, LA}^{(N)} + \ln \gamma_{\pm, CA}^{(N)}$$

Para obtener $\ln \gamma_{\pm}^{(N)}$ a partir de un modelo de energía Gibbs de exceso, hay que calcular, primero, $\ln \gamma_{+}^{(N)}$ y $\ln \gamma_{-}^{(N)}$, donde $\gamma_{+}^{(N)}$ y $\gamma_{-}^{(N)}$ son los coeficientes de actividad de los cationes y de los aniones, respectivamente, y luego utilizar la Ecuación (9.19):

$$\ln \gamma_{\pm}^{(N)} = \frac{1}{\nu} (\nu_{+} \ln \gamma_{+}^{(N)} + \nu_{-} \ln \gamma_{-}^{(N)})$$

Aunque casi todos los modelos semiempíricos utilizan un término del tipo Debye-Hückel para la contribución de largo alcance, hay diversas opciones para las contribuciones de corto alcance. Las posibles opciones incluyen expresiones de composición local (UNIQUAC, NRTL, Wilson) y las ecuaciones de Van Laar o Margules. La mayor parte de los modelos suponen la disociación completa de los elec-

²⁹ Los coeficientes de actividad basados en la escala de fracción molar, $\gamma_{\pm}^{(N)}$, se pueden convertir en coeficientes de actividad en la escala de molalidades, $\gamma_{\pm}^{(m)}$, utilizando una expresión similar a la presentada en la Sección 9.1: $\gamma_{\pm}^{(m)} = \gamma_{\pm}^{(N)}(1 + 0,001M_s \nu m)$, donde $\nu = \nu_{+} + \nu_{-}$. Aquí, la fracción molar x se define por medio de la Ecuación (9.26).

trolitos. Utilizando, al menos, dos parámetros binarios ajustables, estos modelos tienen un éxito razonable para disoluciones diluidas y moderadamente concentradas, hasta 6 molal, aproximadamente.

Las fuerzas de largo alcance entre iones dominan a concentraciones diluidas de electrolito, mientras que las fuerzas de corto alcance entre todas las especies dominan a concentraciones altas de electrolito. Los modelos de Cruz y Renon (1978) y Chen (Chen *et al.*, 1982, 1986) utilizan una expresión para la energía Gibbs de exceso que incluye una contribución deducida a partir de la ecuación NRTL, mientras que el modelo de Liu *et al.* (1989) utiliza la ecuación de Wilson. En el modelo de Pitzer (Pitzer, 1973; Pitzer y Mayorga, 1973, 1974) g^{E*} viene dado por un desarrollo del virial en la molalidad del soluto.

9.13 Modelos basados en el concepto de composición local

Cruz y Renon y Chen *et al.*, postularon que la composición local de cationes alrededor de un catión es cero y que, de la misma forma, la composición local de aniones alrededor de un anión es cero. Sin embargo, Cruz y Renon también supusieron que para un electrolito completamente disociado, los iones están siempre solvatados por moléculas de disolvente. En el modelo de composición local de Chen, que es más realista, sólo en disoluciones diluidas de electrolito, están todos los iones rodeados por moléculas de disolvente. A concentraciones más altas, los iones están rodeados en parte por moléculas de disolvente y en parte por otros iones de carga opuesta. Cruz y Renon utilizaron una expresión derivada de la teoría de Debye-Hückel para la contribución de largo alcance. Para la de corto alcance, utilizaron el modelo NRTL. Cruz y Renon demostraron que su modelo puede representar con mucha precisión los coeficientes osmóticos de electrolitos parcial o totalmente disociados, empleando cuatro parámetros binarios ajustables.

El modelo NRTL de Chan *et al.* utiliza la Ecuación (9.57) con un término de interacciones de largo alcance tipo Debye-Hückel y otro de corto alcance de la forma NRTL.

Chen hace dos hipótesis para definir la *composición local*:

Hipótesis sobre las repulsiones entre iones de carga semejantes. Debido a las intensas fuerzas repulsivas entre iones con cargas del mismo signo, la región inmediatamente alrededor de un catión no contiene otros cationes; de la misma forma, la región alrededor de un anión no contiene otros aniones.

Hipótesis de electroneutralidad local. La distribución de cationes y aniones alrededor de una molécula central de disolvente es tal que la carga iónica neta local es cero.

Con estas dos hipótesis, Chen dedujo una expresión para la contribución de corto alcance a la energía Gibbs de exceso que incluye (véase la Sección 6.15) dos parámetros ajustables, $\tau_{MX,s}$ y $\tau_{s,MX}$, que son los parámetros de interacción sal-disolvente y disolvente-sal, respectivamente, para una par binario en una disolución de un solo electrolito completamente disociado. El modelo de Chen reproduce bien los coeficientes de actividad iónicos medios de un solo electrolito en disolución acuosa, hasta 6 molal, como muestra la Figura 9.11 para el KOH acuoso a 25 °C. Para sistemas multisalinos, este modelo requiere parámetros binarios para los pares disolvente-sal ($\tau_{s,MX}$), obtenidos a partir de correlaciones de datos (por ejemplo, a partir de coeficientes osmóticos o de actividad iónicos medios) de los correspondientes sistemas binarios disolvente-sal. Sin embargo, los parámetros energéticos binarios sal-sal (que tienen un efecto importante sobre la no idealidad de los sistemas ternarios) se estiman utilizando datos binarios de las solubilidades de las sales en agua o datos de coeficientes de actividad ternarios disolvente/sal(1)/sal(2).

De modo similar al modelo de Chen, Haghtalab y Vera (1988) utilizan la ecuación NRTL [modificada por Panayiotou y Vera (1980)] para las interacciones de corto alcance, mientras que las interacciones coulombianas de largo alcance se obtienen a partir de la teoría de Debye-Hückel. Este modelo proporciona una buena representación de los datos experimentales para el intervalo completo de con-

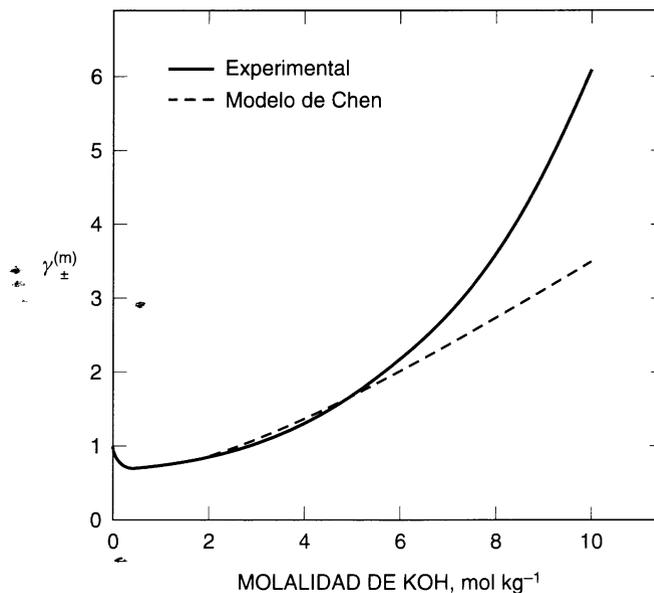


Figura 9.11 Coeficientes de actividad iónicos medios de disoluciones acuosas de KOH a 25°C. (—) Experimental (Zemaitis *et al.*, 1986); (---) modelo de Chen.

centraciones de electrolito, desde la región diluida hasta la saturación, utilizando sólo dos parámetros ajustables. Sin embargo, los intentos de aplicarlo a disoluciones multisalinas no han tenido éxito.

Liu *et al.* (1989) propusieron que en la Ecuación (9.57), g_{CA}^{E*} se obtuviera a partir de la teoría de Debye-Hückel generalizada, y el segundo término de la Ecuación (9.57), a partir de una expresión para la composición local del tipo de Wilson. Pero, al revés que otros modelos, Liu no supuso aditividad para las contribuciones de largo y de corto alcance; en el modelo de Liu se tiene en cuenta el efecto de las fuerzas electrostáticas de largo alcance sobre la composición local. El término de Debye-Hückel sirve para representar las contribuciones debidas a las fuerzas electrostáticas entre cada ion central y todos los iones fuera de la primera esfera de coordinación alrededor de él; el término de composición local sirve para tener en cuenta las contribuciones debidas a las fuerzas de interacción de corto alcance de todo tipo, y a las fuerzas electrostáticas de largo alcance entre cada ion central y todos los iones de su primera esfera de coordinación. Mientras que los parámetros del modelo de Chen son específicos para cada sal, en el de Liu son específicos para cada ion³⁰. Para una disolución de un solo electrolito, el modelo de Liu utiliza un solo parámetro energético ajustable; los otros parámetros correlacionados son comunes a todos los sistemas de electrolitos que tengan el mismo catión y/o el mismo anión. La generalización a disoluciones multicomponentes de electrolitos (Liu *et al.*, 1989a) se puede hacer sin hipótesis adicionales; es decir, los parámetros para sistemas multicomponentes se obtienen de las correlaciones de datos para sus sistemas binarios constituyentes; no se requieren parámetros de orden superior. El modelo de Liu ajusta bien los datos ($\gamma_{\pm}^{(s)}$) para muchas disoluciones concentradas de electrolitos. Por ejemplo, Liu y Grén (1991) utilizaron el modelo de Liu para describir el equilibrio líquido-vapor del sistema cloruro de hidrógeno/agua en el intervalo de temperaturas 0-110°C y concentraciones salinas hasta de 21,55 M. Para los resultados calculados que muestra la Figura 9.12, Liu utilizó cuatro parámetros específicos de los iones (el radio del H⁺ y los parámetros energéticos de interacción g_{H^+, H_2O} , g_{Cl^-, H_2O} , g_{H^+, Cl^-}), dados en la Tabla 9.6. El radio del anión r_{Cl^-} era 1,81 Å.

³⁰ Los parámetros para 9 cationes y 8 aniones se encuentran en Y. Liu y U. Grén, 1991, *Chem. Eng. Sci.*, 46: 1815.

Tabla 9.6 Parámetros obtenidos por Liu y Grén (1991) a partir de datos de $\gamma_{\pm}^{(x)}$ procedentes de datos de presiones parciales para el sistema HCl/H₂O en el intervalo de temperaturas 0-110 °C, y concentraciones de HCl hasta 21,55 M. La temperatura T está en Kelvin*.

$(g_{H^+,H_2O})/RT$	$(g_{H^+,Cl})/RT$	$(g_{Cl^-,H_2O})/RT$	r_{H^+}
-1,92597	2,63355	-0,39037	$0,72649 + 0,0019624(T - 273,15)$

* El significado de g aquí no debe confundirse con el de la Ecuación (9.27).

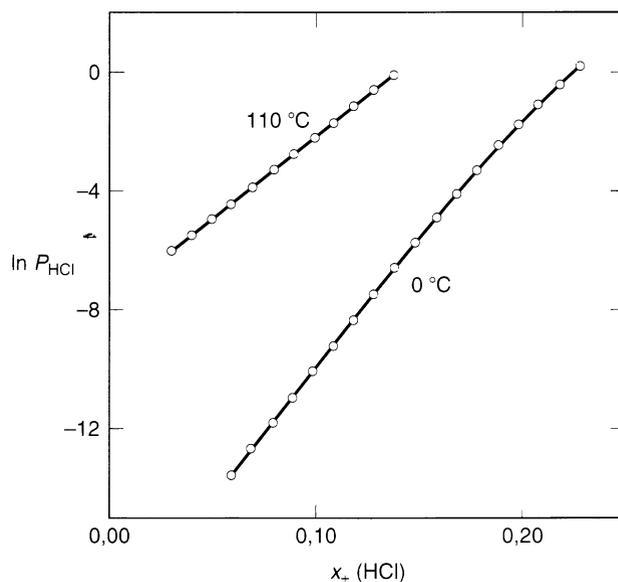


Figura 9.12 Presiones parciales de HCl (con la presión en bar) en el sistema HCl/H₂O en función de la fracción molar iónica media, x_{\pm} , de HCl [definida en la Ecuación (9.26)]. (—) Experimental; (—) modelo de Liu con los parámetros dados en la Tabla 9.6.

Sander *et al.* (1986) propusieron un método para correlacionar y predecir los efectos salinos sobre el equilibrio líquido-vapor de mezclas agua + cosolvente. Este modelo combina un término de tipo Debye-Hückel con una ecuación UNIQUAC modificada con parámetros dependientes de la concentración. Como en el modelo de Liu, los parámetros no son específicos para los iones; no se necesitan parámetros ternarios. Pero se necesitan muchos parámetros: 7 para un sistema sal/disolvente y 14 para un sistema sal/cosolvente/disolvente. El modelo de Sander, lo mismo que el de Mock *et al.* (1986), adolecen de una combinación inadecuada de los formalismos de Lewis-Randall y de McMillan-Mayer (véase la Sección 9.16). Macedo *et al.* (1990) corrigieron esta deficiencia en el modelo de Sander.

9.14 Modelo de Pitzer

El *modelo de interacciones iónicas* de Pitzer ha alcanzado amplia aceptación desde 1973, aproximadamente; se ha aplicado con éxito a diversos sistemas geoquímicos (por ejemplo, equilibrio de salmueras multicomponentes con fases sólidas, solubilidades de los gases atmosféricos en el agua del mar) y a sistemas de interés en la industria química. La disponibilidad de una base de datos con los parámetros

del modelo y de los programas de cálculo necesarios³¹ hace del modelo de Pitzer un método versátil y accesible para describir las propiedades termodinámicas de las disoluciones de electrolitos.

La teoría de Debye-Hückel es válida sólo para concentraciones de electrolito muy bajas. Para extender la Ecuación (9.51) a concentraciones mayores, hay que añadir los términos adecuados para tener en cuenta las fuerzas de corto alcance y mejorar así la coincidencia con los experimentos. Una forma frecuente de la ecuación de Debye-Hückel generalizada proporciona los coeficientes de actividad iónicos medios, $\gamma_{\pm}^{(m)}$, como una suma de un término electrostático (tipo Debye-Hückel) y una serie del virial en la concentración del electrolito. Estas ecuaciones de Debye-Hückel generalizadas son útiles para representar los datos experimentales.

Pitzer presentó una serie del virial que representa muy bien las propiedades de las disoluciones de electrolito. Aunque la ecuación de Pitzer tiene una base teórica, su ecuación final es, al menos parcialmente, semiempírica.

Para una disolución de electrolito formada por p_s kilogramos de disolvente y molalidades m_i , m_j , ..., de los solutos i , j , ..., Pitzer supuso que la energía Gibbs de exceso viene dada por

$$\frac{G^{E*}}{RTp_s} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \Lambda_{ijk} + \dots \quad (9.58)^{32}$$

La función $f(I)$ depende de la fuerza iónica I , de la temperatura y de las propiedades del disolvente; representa las fuerzas electrostáticas de largo alcance e incluye la ley límite de Debye-Hückel.

$\lambda_{ij}(I)$ representa las interacciones de corto alcance entre dos partículas de soluto en el disolvente; la dependencia de λ_{ij} con la fuerza iónica facilita la rápida convergencia en la serie del virial.

Los términos Λ_{ijk} tienen en cuenta las interacciones iónicas de tres cuerpos; sólo son importantes a concentraciones salinas altas. Los coeficientes $\lambda(I)$ y Λ son análogos al segundo y tercer coeficientes del virial porque representan los efectos de las fuerzas de corto alcance entre dos y tres iones, respectivamente. Para disoluciones muy concentradas, pueden necesitarse en la Ecuación (9.58) las interacciones de cuarto orden, o incluso superiores.

Pitzer supuso que las matrices λ y Λ eran simétricas, es decir, $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ y $\Lambda_{ijk} = \Lambda_{ikj} = \Lambda_{jik}$, etc. Pitzer también estableció las funciones $f(I)$ y $\lambda(I)$ que pueden encontrarse en sus publicaciones (Pitzer, 1973, 1973a, 1974; 1991a).

Sustituyendo la Ecuación (9.58) en las Ecuaciones (9.42) y (9.43) se obtienen las expresiones del coeficiente de actividad y del coeficiente osmótico. Para una disolución binaria (es decir, de un solo electrolito), estas expresiones son:

$$\ln \gamma_{\pm}^{(m)} = |z_+ z_-| f^{\gamma} + m \left(\frac{2\nu_+ \nu_-}{\nu} \right) B_{\text{MX}} + m^2 \left[\frac{2(\nu_+ \nu_-)^3}{\nu} \right] C_{\text{MX}} \quad (9.59)$$

$$\phi - 1 = |z_+ z_-| f^{\phi} + m \left(\frac{2\nu_+ \nu_-}{\nu} \right) B_{\text{MX}}^{\phi} + m^2 \left[\frac{2(\nu_+ \nu_-)^3}{\nu} \right] C_{\text{MX}}^{\phi} \quad (9.60)$$

Tras un análisis sistemático y utilizando datos experimentales precisos de coeficientes osmóticos y de actividad, para electrolitos 1-1, 2-1, 1-2, 3-1 y 4-1, Pitzer encontró que el mejor resultado se obtiene cuando los términos f , B_{MX} y C_{MX} tienen la forma

$$f^{\gamma} = -A_{\phi} \left[\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \quad (9.61)$$

³¹ Véase, por ejemplo, *Chemical Modeling of Aqueous Systems*, 1990, vol. II, Caps. 8, 9 y 10 (D. C. Melchior y R. L. Bissett, eds., A.C.S. Symp. Ser. 416, Washington: A.C.S.).

³² La molalidad es la escala de concentración más frecuente en los trabajos de electrolitos, aunque podría usarse también la escala de fracciones molares (y a veces se usa en disoluciones muy concentradas de electrolito).

$$B_{MX}^{\nu} = 2\beta_{MX}^{(0)} + \frac{2\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left[1 - \left(1 + \alpha I^{1/2} - \frac{\alpha^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha I^{1/2}) \right] \quad (9.62)$$

$$C_{MX}^{\nu} = \frac{3}{2} C_{MX}^{\phi} \quad (9.63)$$

$$f^{\phi} = -A_{\phi} \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \quad (9.64)$$

$$B_{MX}^{\phi} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha I^{1/2}) \quad (9.65)^{33}$$

$$C_{MX}^{\phi} = \frac{3}{(v_+ v_-)^{1/2}} (v_+ \Lambda_{MMX} + v_- \Lambda_{MXX}) \quad (9.66)$$

En las Ecuaciones (9.61) y (9.64), A_{ϕ} es la constante de Debye-Hückel para el coeficiente osmótico, dada por la Ecuación (9.49a) (para el agua a 25 °C, $A_{\phi} = 0,392 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$); b es un parámetro universal, igual a $1,2 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$; y α es otro parámetro universal igual a $2,0 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ para la mayor parte de los electrolitos (los electrolitos 2-2 son una excepción).

Los parámetros binarios ajustables $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$ y C_{MX}^{ϕ} son específicos para cada sal; se obtienen a partir de un ajuste por mínimos cuadrados de datos experimentales de coeficientes de actividad y coeficientes osmóticos para los electrolitos a la temperatura ambiente. En la bibliografía pueden encontrarse tablas con estos parámetros (Clegg y Whitfield, 1991; Zemaitis *et al.*, 1986; Pitzer, 1991a; Pitzer, 1995). Los parámetros C_{MX}^{ϕ} dependen de las interacciones de tres iones; sólo son importantes a altas concentraciones (normalmente mayores que 2 mol kg^{-1}). Todos los parámetros (excepto α y β) dependen de la temperatura.

Las Ecuaciones (9.59) y (9.60) proporcionan buena concordancia con los datos experimentales hasta concentraciones de sal de aproximadamente 6 mol kg^{-1} . Por tanto, a no ser que añadan más términos, el modelo de Pitzer no se puede aplicar a disoluciones de electrolito muy concentradas, es decir, hasta el límite de saturación de una sal muy soluble. Pero se pueden conseguir importantes mejoras a altas concentraciones utilizando parámetros binarios obtenidos por correlación de datos en un amplio intervalo de concentraciones de electrolito, a costa de una pérdida de precisión a concentraciones bajas. Como ejemplo, la Tabla 9.7 muestra las desviaciones estándar de $\ln \gamma_{\pm}^{(m)}$ para varios electrolitos a 25 °C, calculados a partir del modelo de Pitzer con parámetros binarios obtenidos a partir de datos correspondientes a diferentes intervalos de concentración de sal. Los parámetros de Pitzer y Mayorga (1973, 1974) fueron obtenidos por correlación de datos experimentales en un intervalo de concentración limitado (hasta la concentración más baja de la segunda columna de la Tabla 9.7); los de Kim y Frederick (1988, 1988a) fueron obtenidos correlacionando datos en un intervalo de concentración amplio, que alcanza la saturación (concentración más alta de la segunda columna de la Tabla 9.7).

La Tabla 9.7 muestra que los parámetros binarios de Kim y Frederick dan generalmente una mejor concordancia con los experimentos sobre un gran intervalo de concentraciones. Sin embargo, con los parámetros de Pitzer y Mayorga se obtienen resultados precisos a bajas concentraciones, y sólo un acuerdo discreto con los experimentos, a concentraciones altas.

La ecuación de Pitzer se ha aplicado a muchas disoluciones acuosas de electrolitos, incluyendo disoluciones acuosas de varios electrolitos. Para mezclas de electrolitos, Pitzer utiliza términos adicionales en la Ecuación (9.58) que requieren parámetros de interacción adicionales, θ_{ij} y ψ_{ijk} , obtenidos a partir de datos experimentales para disoluciones acuosas de mezclas de electrolitos con un ion común³⁴.

³³ Pitzer da expresiones algo diferentes para B_{MX}^{ν} y B_{MX}^{ϕ} de electrolitos 2-2.

³⁴ Las expresiones para el coeficiente de actividad y para el coeficiente osmótico de disoluciones de varios electrolitos se encuentran en el Apéndice I, junto con los parámetros del modelo y sus derivadas con respecto a la temperatura, para diversos electrolitos frecuentes.

Tabla 9.7 Desviaciones entre los coeficientes de actividad iónicos medios estimados y los experimentales ($\ln \gamma_{\pm}^{(m)}$) a 25 °C. En los cálculos realizados con la ecuación de Pitzer se utilizaron parámetros binarios obtenidos por los autores en condiciones distintas: Pitzer y Mayorga a partir de una regresión de datos hasta la concentración más baja indicada para cada electrolito; Kim y Frederick a partir de una correlación de datos hasta la concentración más alta indicada para cada electrolito.

Electrolito	Molalidad máxima (mol kg ⁻¹)	Desviación*	
		Pitzer, Mayorga	Kim, Frederick
HCl	16,00	0,22031	0,02854
	6,00	0,00311	0,02956
LiBr	20,00	0,06099	0,07224
	2,50	0,00286	0,06780
CaBr ₂	7,66	0,46557	0,08760
	2,00	0,00773	0,00732

* Desviación cuadrática media.

Para una disolución de varios electrolitos, las contribuciones principales a G^{E*} suelen proceder de los parámetros de cada electrolito por separado; los parámetros θ_{ij} y ψ_{ijk} sólo tienen un pequeño efecto, como puede verse en la Figura 9.13. Esta figura muestra las contribuciones al coeficiente de actividad del NaCl en una disolución acuosa de múltiples electrolitos con los mismos electrolitos que en el agua del mar (véase la Tabla 9.3). Las contribuciones son la correspondiente al término de Debye-Hückel generalizado [Ecuación (9.61)]

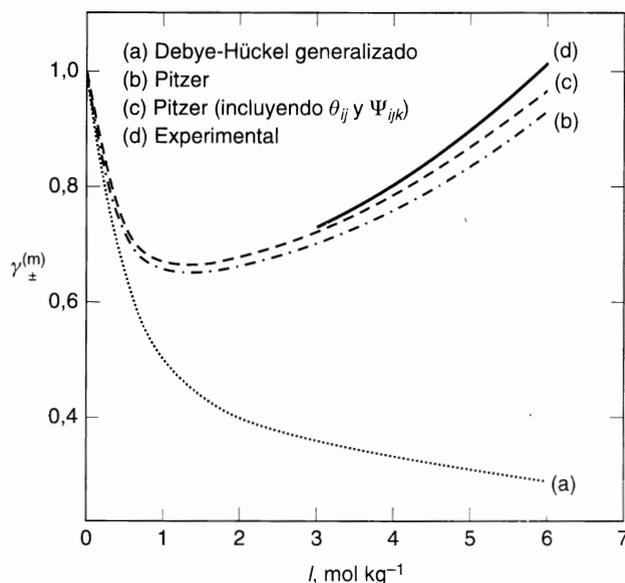
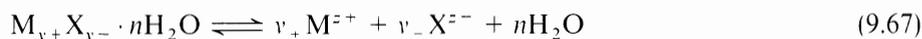


Figura 9.13 Coeficiente de actividad iónico medio del NaCl, $\gamma_{\pm}^{(m)}$, en agua a 25 °C en función de la fuerza iónica: (a) término de Debye-Hückel generalizado [Ecuación (9.61)]; (b) ecuación de Pitzer para un sistema de múltiples electrolitos con los mismos electrolitos que en el agua del mar [Ecuación (9.58)], con $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$ y C_{MX}^{∞} , pero omitiendo los parámetros de sales mezcladas θ_{ij} y ψ_{ijk} ; (c) todos los términos incluyendo los parámetros de sales mezcladas θ_{ij} y ψ_{ijk} . La línea de trazo continuo (d) representa los $\gamma_{\pm}^{(m)}$ experimentales del NaCl (en el intervalo $3 \leq I \leq 6$ mol kg⁻¹) para disoluciones acuosas de NaCl con la misma fuerza iónica que el sistema de múltiples electrolitos. La línea (d) basada en datos de disoluciones con un solo soluto, se aproxima bastante a la línea (c) para el agua marina.

ción (9.61)]; la binaria (parámetros $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$ y C_{MX}^{ϕ}); y la de los términos de mezclas de sales (parámetros θ_{ij} y ψ_{ijk}) en función de la fuerza iónica (Clegg y Whitfield, 1991).

Como muestra la Figura 9.13, las interacciones del mismo signo tienen poco efecto sobre los valores de $\gamma_{\pm}^{(m)}$ para el NaCl: incluso a $I = 6 \text{ mol kg}^{-1}$, sólo representan un 3,5 por ciento del total. Este resultado sugiere que se pueden omitir los términos de mezclas de sales sin introducir, por ello, un error importante, especialmente a concentraciones bajas. Esta omisión simplifica mucho el modelo de Pitzer. Como el NaCl representa cerca del 90 por ciento, en moles, de las sales en el agua del mar, los valores de $\gamma_{\pm}^{(m)}$ para el NaCl en una disolución acuosa de NaCl son similares a los de $\gamma_{\pm}^{(m)}$ para la disolución de electrolitos múltiples, con la misma fuerza iónica.

Una característica importante del modelo de Pitzer es que todos sus parámetros se pueden evaluar a partir de medidas para electrolitos simples y disoluciones de dos sales con un ion común. No aparecen parámetros nuevos para las mezclas más complejas. Por tanto, con los parámetros del modelo de Pitzer y los productos de solubilidad de las sales determinados a partir de la solubilidad experimental en disoluciones de una sola sal, el modelo de Pitzer se puede utilizar para predecir la solubilidad de sólidos en sistemas de electrolitos múltiples. Para un electrolito sólido $M_{\nu+}X_{\nu-} \cdot nH_2O$, el equilibrio de solubilidad en agua es



Las concentraciones de las especies catiónicas M^{z+} y aniónicas X^{z-} en la fase líquida se determinan por medio del producto de solubilidad. Si la actividad del electrolito sólido puro se toma como unidad, el producto de solubilidad se define como

$$\begin{aligned} K_{sp} &= (a_+)^{\nu+} (a_-)^{\nu-} (a_{H_2O})^n \\ &= (m_+ \gamma_{\pm}^{(m)\nu+})^{\nu+} (m_- \gamma_{\pm}^{(m)\nu-})^{\nu-} (a_{H_2O})^n \\ &= (m_+)^{\nu+} (m_-)^{\nu-} (\gamma_{\pm}^{(m)})^{\nu} (a_{H_2O})^n \end{aligned} \quad (9.68)$$

donde a_i , m_i y $\gamma_i^{(m)}$ representan la actividad, la molalidad y el coeficiente de actividad del ion i en disolución acuosa, respectivamente, y $\gamma_{\pm}^{(m)}$ es el coeficiente de actividad iónico medio definido por la Ecuación (9.19). La actividad del agua, a_{H_2O} , se relaciona con el coeficiente osmótico, ϕ . La ecuación de Gibbs-Duhem relaciona la dependencia con la composición de ϕ (o a_{H_2O}) con los valores de γ_i o γ_{\pm} para varios solutos. Como estos coeficientes de actividad y osmóticos se pueden calcular con el modelo de Pitzer, es posible predecir solubilidades de sales sólidas cuando se conoce K_{sp} .

El producto de solubilidad, K_{sp} , se puede calcular si se dispone de las energías Gibbs en el estado estándar del sólido y de las especies en disolución acuosa, a la temperatura de interés. El estado estándar para los iones en disolución acuosa y los electrolitos es la disolución molal ideal a temperatura y presión constantes. Para el sólido y el disolvente, el estado estándar es la fase pura a la temperatura y presión de interés. A la temperatura de referencia, $T_r = 298.15 \text{ K}$, y presión estándar, K_{sp} se puede calcular a partir de los valores de $\Delta_f g_i^0$ tabulados para estos estados estándar, es decir, a partir de las energías Gibbs de formación de las distintas especies:

$$\ln K_{sp}(T_r) = - \frac{\Delta g^0(T_r)}{RT_r} \quad (9.69)$$

con

$$\Delta g^0(T_r) = \Delta_f g_{M}^0 + \Delta_f g_{X}^0 - \Delta_f g_{MX}^0$$

donde, por simplicidad, se han omitido los superíndices de M y X y los subíndices de MX³⁵.

³⁵ Aquí, MX se refiere a la sal que puede estar, o no, hidratada. Si la sal sólida no está hidratada, $n = 0$ en la Ecuación (9.67).

La dependencia de K_{sp} con la temperatura puede establecerse utilizando la ecuación de Gibbs-Helmholtz,

$$\ln K_{sp}(T) = \ln K_{sp}(T_r) - \frac{\Delta h^0(T_r)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + \frac{1}{R} \int_{T_r}^T \left[\frac{\int_{T_r}^T \Delta c_p^0(T) dT}{T^2} \right] dT \quad (9.70)$$

donde $\Delta h^0(T_r) = \Delta_f h_M^0 + \Delta_f h_X^0 - \Delta_f h_{MX}^0$ se obtiene a partir de los valores tabulados para la entalpía de formación en el estado estándar.

En la Ecuación (9.70), $\Delta c_p^0(T) = c_{p,M}^0(T) + c_{p,X}^0(T) - c_{p,MX}^0(T)$. Si no se conoce la dependencia de $c_{p,i}^0$ (capacidad calorífica en el estado estándar) con la temperatura, o si la diferencia entre T y T_r no es grande, Δc_p^0 se puede suponer constante. En este caso, la Ecuación (9.70) se simplifica a

$$\ln K_{sp}(T) = \ln K_{sp}(T_r) - \frac{\Delta h^0(T_r)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + \frac{\Delta c_p^0(T_r)}{R} \left(\ln \frac{T}{T_r} + \frac{T_r}{T} - 1 \right) \quad (9.70a)$$

A las presiones de saturación habituales, el efecto de la presión sobre la solubilidad de las sales es pequeño y puede despreciarse. A altas presiones, sin embargo, este efecto puede ser importante y debe tenerse en cuenta (Pitzer *et al.*, 1984).

Las Figuras 9.14 y 9.15 presentan dos ejemplos donde se comparan las solubilidades experimentales y calculadas (expresadas como molalidades) de dos sales sólidas en una mezcla acuosa ternaria.

El sistema NaCl/KCl de la Figura 9.14 es simple, sin fases sólidas intermedias (hidratos), pero el sistema NaCl/Na₂SO₄ presenta una fase sólida intermedia debida a la formación del hidrato Na₂SO₄ · 10H₂O. En ambos ejemplos, las dos sales tienen un ion común, lo cual simplifica los cálculos.

Las Ecuaciones (9.68) y (9.70) se aplican a cada sal. Una vez calculado K_{sp} con la Ecuación (9.70), se fija la molalidad de uno de los iones no comunes y se resuelve la Ecuación (9.68) para obtener la molalidad del otro. Se precisa un método iterativo porque los tres términos del segundo miembro de la Ecuación (9.68) dependen de ambas molalidades. Incluso en ausencia de fases hidratadas, no es posible resolver la molalidad sin iterar. La repetición de este proceso iterativo para distintos valores iniciales de una de las molalidades da lugar a las curvas de las Figuras 9.14 y 9.15³⁶. La intersección de las dos curvas da el punto de composición constante donde los dos sólidos están en equilibrio con la disolución acuosa.

En ambos ejemplos, la coincidencia con los experimentos es buena, especialmente si se tiene en cuenta el amplio intervalo de temperaturas considerado. Como era de esperar, las solubilidades aumentan con la temperatura. Para el sistema acuoso NaCl/Na₂SO₄ a 15°C las fases sólidas son NaCl y el hidrato Na₂SO₄ · 10H₂O. Cuando aumenta la temperatura, el hidrato se hace inestable con respecto al Na₂SO₄ no hidratado, como indican los resultados a 25 y 30°C. A temperaturas superiores a 38°C, el hidrato desaparece y las únicas fases sólidas son NaCl y Na₂SO₄.

Si las dos sales no tienen un ion común, o si hay más de dos sales, los cálculos se hacen mucho más complejos, requiriendo la resolución de un sistema de ecuaciones.

Otro ejemplo de aplicación del modelo de Pitzer a mezclas multisalinas se encuentra en los estudios de solubilidades minerales en salmueras de Weare y colaboradores (Harvie *et al.*, 1980, 1982, 1987; Weare, 1987). Para ilustrar los resultados de Weare, la Figura 9.16 compara las solubilidades experimentales y calculadas del yeso (CaSO₄ · 2H₂O) en disoluciones de Na₂SO₄ NaCl (Harvie y Weare, 1980, 1987).

Como la disolución de yeso en salmueras tiene un importante efecto sobre la fuerza iónica (y, por tanto, sobre los coeficientes de actividad), la solubilidad debe calcularse por un procedimiento iterativo.

³⁶ En el Apéndice I se encuentran los parámetros del modelo y las propiedades termodinámicas de las especies que intervienen en los cálculos de las Figuras 9.14 y 9.15.

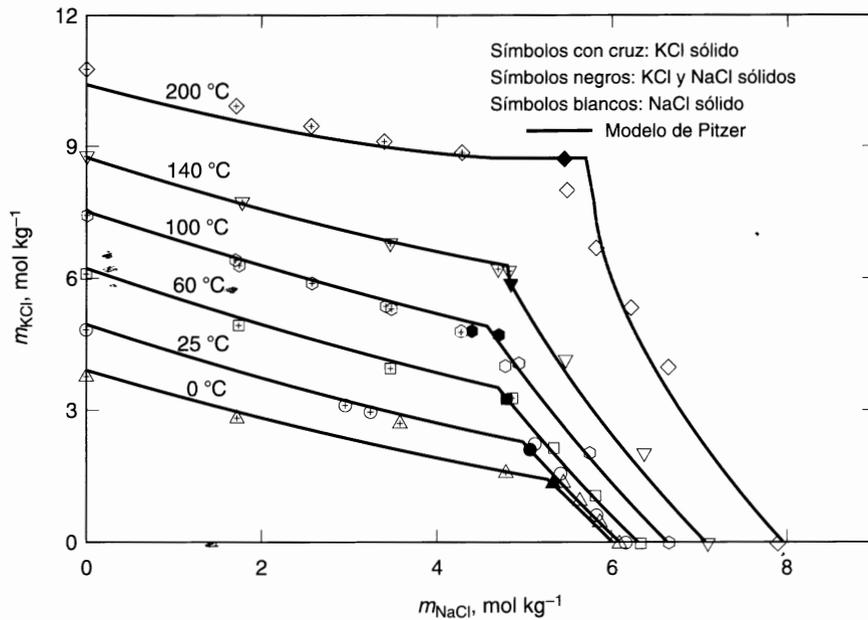


Figura 9.14 Solubilidades experimentales (Linke y Seidell, 1958, 1965) y calculadas en la mezcla ternaria NaCl/KCl/H₂O a distintas temperaturas. Las intersecciones de las isotermas representan los puntos invariantes ternarios calculados, donde hay tres fases en equilibrio: NaCl sólido, KCl sólido y disolución acuosa.

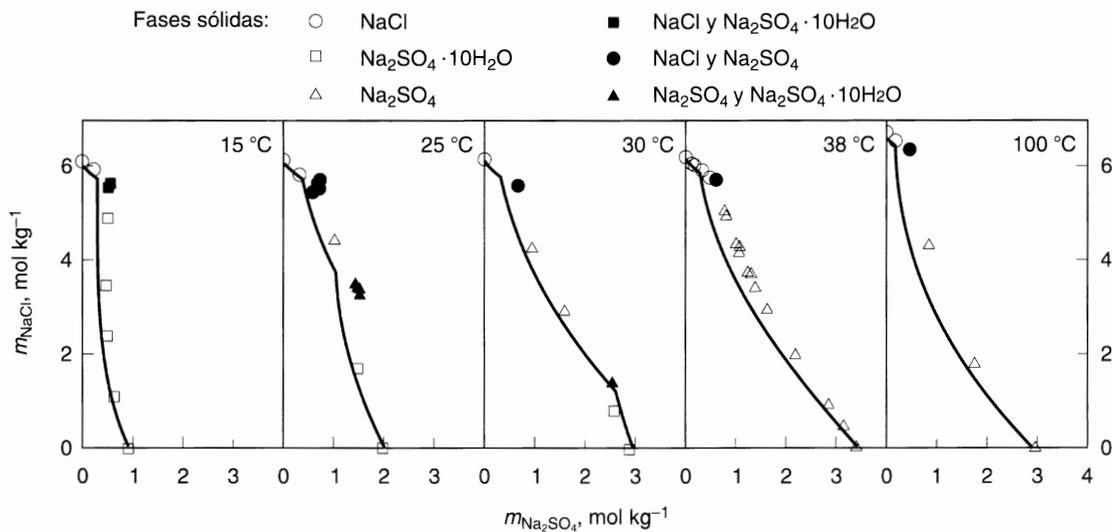


Figura 9.15 Solubilidades experimentales y calculadas en la mezcla ternaria NaCl/Na₂SO₄/H₂O a distintas temperaturas. El hidrato Na₂SO₄ · 10H₂O es estable solamente a temperaturas por debajo de 38 °C. Símbolos: datos experimentales (Linke y Seidell, 1958, 1965); (—) modelo de Pitzer. Las intersecciones de las isotermas representan los puntos invariantes ternarios calculados, donde hay tres fases que están en equilibrio: disolución acuosa, NaCl sólido y Na₂SO₄ sólido o el hidrato sólido; o disolución acuosa, Na₂SO₄ sólido e hidrato sólido.

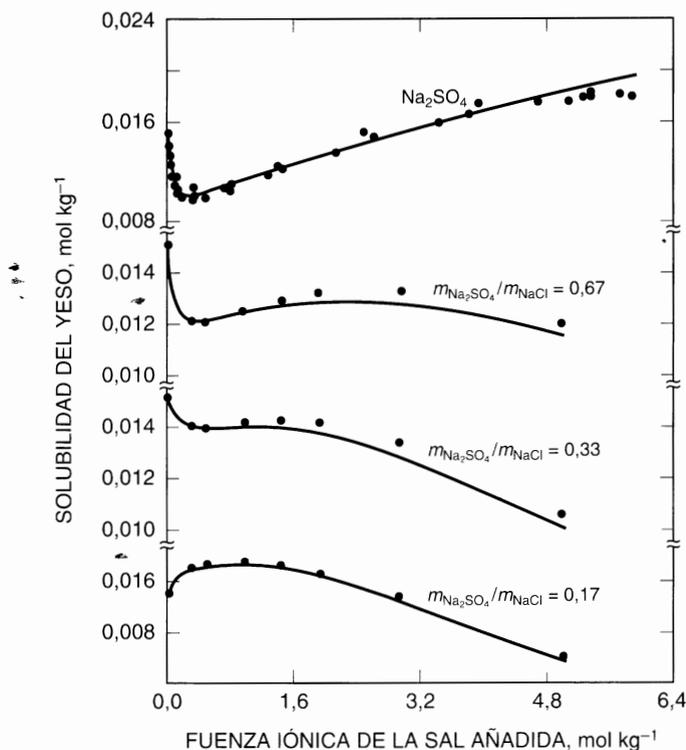


Figura 9.16 Solubilidades de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en disoluciones acuosas de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$ a 25°C . ● Datos experimentales; (—) modelo de Pitzer (Harvie *et al.*, 1982).

Weare (Harvie *et al.*, 1982) propuso un método basado en un programa de cálculo para minimizar la energía Gibbs.

En la Figura 9.16, se representa en el eje de abscisas la fuerza iónica total de la sal añadida ($3m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + m_{\text{NaCl}}$). Para cada curva, la relación de molalidades de Na_2SO_4 y NaCl es constante. La Figura 9.16 muestra cómo varía la solubilidad del yeso en las disoluciones de diferentes composiciones. Las solubilidades del yeso calculadas concuerdan bien con las experimentales en todo el intervalo de la fuerza iónica. Sin embargo, para este sistema ternario, el modelo requiere 12 parámetros de electrolitos simples ($\beta_{\text{MX}}^{(0)}$, $\beta_{\text{MX}}^{(1)}$ y C_{MX}^ϕ) y 5 parámetros de electrolitos mezclados (θ_{ij} y ψ_{ijk}). La principal desventaja del modelo de Pitzer es el gran número de parámetros necesarios para mezclas multisalinas.

9.15 Modelo de hidratación «química» de Robinson y Stokes

Hay muchas evidencias fisicoquímicas que apoyan la idea de la solvatación de los iones cuando un electrolito fuerte se disuelve en agua: las moléculas de agua se unen a los iones formando complejos estequiométricos. En algunos casos, el complejo puede ser suficiente estable como para producir una sal sólida hidratada. En muchos sistemas acuosos, los cationes están más hidratados que los aniones.

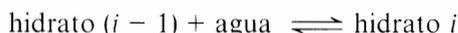
De manera análoga a las teorías químicas descritas en el Capítulo 7, es posible relacionar la actividad del agua con la constante de equilibrio (o constantes) que caracterizan el equilibrio de hidratación. El trabajo de Stokes y Robinson (1973) proporciona un ejemplo particularmente interesante para disoluciones con un solo disolvente. Zerres (1994) generalizó posteriormente este tratamiento (con modificaciones) a disoluciones con una mezcla binaria de disolventes. Solamente se expondrá en este libro un resumen del

método desarrollado por Stokes y Robinson. Se omiten los detalles de la deducción que se encuentra claramente expuesta en el artículo original.

Consideremos una disolución acuosa de un electrolito fuerte, que contiene n_w moles de agua libre (no hidratada), n_0 moles de cationes anhidros, n_1 moles de cationes monohidratados, n_i moles de cationes hidratados con i moléculas de agua y n_A moles de aniones, a la temperatura T y volumen total V . Despreciaremos la hidratación de los aniones. Esta disolución se ha preparado añadiendo c moles de sal anhidra al agua para formar un volumen total de 1 litro.

Suponemos un proceso por etapas en que un hidrato con $i - 1$ moléculas de agua por catión puede añadir una molécula de agua para formar un hidrato con i moléculas de agua por catión.

El equilibrio de hidratación es



y la correspondiente constante de equilibrio, K_i , es

$$K_i = \frac{a_i}{a_{i-1} a_w} \quad (9.71)$$

donde a es la actividad. El valor más bajo posible de i es uno, cuando el ion es anhidro. El valor máximo posible es arbitrario. Los datos fisicoquímicos indican que es (aproximadamente) 5 para los cationes monovalentes y (aproximadamente) 9 para los cationes divalentes.

Para un valor fijo de i , K_i depende sólo de la temperatura. En general, K_i también depende de i . Para reducir el número de parámetros ajustables, Stokes y Robinson sugirieron que

$$\begin{aligned} K_1 &= K \\ K_2 &= kK \\ &\vdots \\ &\vdots \\ K_i &= k^{i-1} K \end{aligned}$$

A temperatura constante, esta hipótesis conduce a dos parámetros ajustables, K y k . Stokes y Robinson supusieron también que en una mezcla de cationes hidratados y aniones anhidros hay una contribución del tipo Flory-Huggins a la entropía de mezcla porque las distintas especies disueltas no tienen todas el mismo tamaño³⁷. Los volúmenes molares de los hidratos se suponen función lineal de i , según la relación

$$v_i = v_0 + i v_w \quad (9.72)$$

donde v_0 es el volumen molar del catión anhidro y v_w es el volumen molar del agua.

Los cationes están cargados eléctricamente, sea cual sea su hidratación. Stokes y Robinson obtuvieron una expresión para la actividad basada en la teoría de las interacciones ion-ion desarrollada por Waisman y Lebowitz (1970) que, en efecto, es una teoría de Debye-Hückel de un orden superior; aquí, «orden superior» significa que la teoría es aplicable a concentraciones salinas más altas.

La actividad del agua viene dada por

$$\ln a_w = \ln(1 - c v_h) + c(v_h - v_w) + \frac{v_w k^3}{24\pi N_A} S(\kappa d) \quad (9.73)$$

donde

$$v_h = v_+ v_0 + v_- v_A + h v_w$$

³⁷ La contribución de Flory-Huggins a la entropía de mezcla es pequeña comparada con otras contribuciones; se introduce un error pequeño al omitirla, como hizo Zerres (1994).

donde h , el número de hidratación medio (dependiente de la concentración), se obtiene a partir de una función conocida (pero complicada) del número de hidratación máximo, K , k , a_w e Y , donde

$$\ln Y = c(v_h - v_w)$$

El factor del coeficiente de actividad, Y , procede de la contribución de Flory-Huggins a la entropía de mezcla. El parámetro v es el número total de iones producidos por una molécula de sal no disociada ($v = v_+ + v_-$). Si despreciamos la contribución de Flory-Huggins, $Y = 1$.

En la Ecuación (9.70), κ^{-1} es la longitud de Debye; d es el diámetro medio del cation y del anión anhidros; N_A es la constante de Avogadro; y la función $S(t)$ viene dada por la teoría de Waisman-Lebowitz:

$$S(t) = \left(\frac{6}{t^3}\right) \left[\frac{2}{3} (1 + 2t)^3 - \frac{2}{3} - t - t(1 + 2t)^2 \right] \quad (9.74)$$

Como la actividad a_w depende de h [Ecuación (9.73)], y como h depende de a_w , es necesario utilizar un método iterativo para obtener a_w .

Los datos volumétricos proporcionan v_+ , v_- y v_w . Los datos cristalográficos proporcionan el diámetro d . La longitud de Debye se obtiene a partir de la Ecuación (9.47). Los parámetros binarios ajustables importantes son K y k .

El modelo químico de Stokes y Robinson da buenos resultados para disoluciones de electrolitos, tanto concentradas como diluidas. La Figura 9.17 muestra los coeficientes osmóticos del agua (molal)³⁸, calculados y observados, para tres sistemas acuosos: NaOH y LiBr [Fig. (9.17a)]; y CaCl₂ [Fig. (9.17b)].

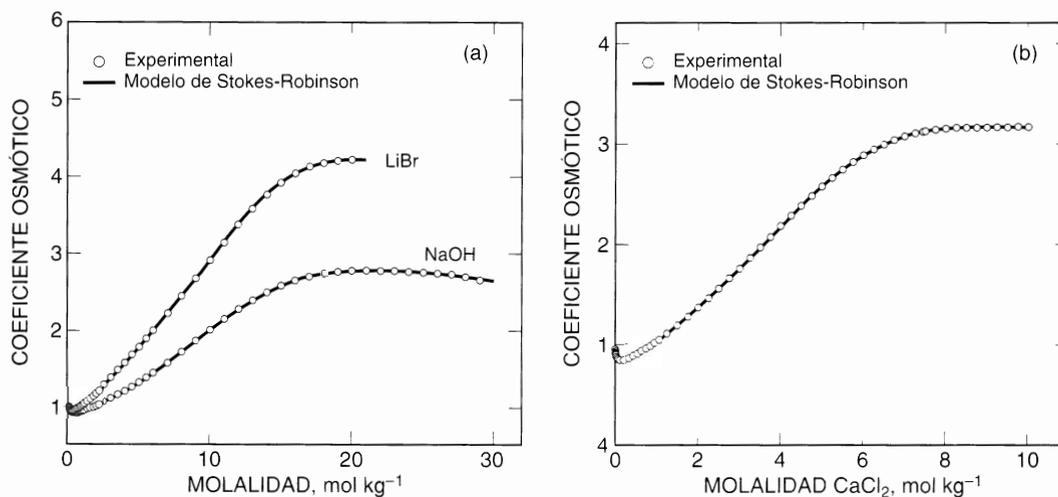


Figura 9.17 Coeficientes osmóticos de disoluciones acuosas de electrolito a 25 °C: (a) NaOH y LiBr; (b) CaCl₂. Datos experimentales (Hamer y Wu, 1972; Staples y Nuttall, 1977); (—) teoría química de Stokes y Robinson utilizando los parámetros de la Tabla 9.8.

La Tabla 9.8 da los parámetros para algunos sistemas acuosos binarios. Los resultados no dependen mucho del diámetro del ion, d , y del número de hidratación máxima, siempre que se utilicen valores razonables. Pero los resultados son sensibles a los parámetros binarios ajustables K y k . Para todos los

³⁸ La magnitud $\ln a_w$ está relacionada con el coeficiente osmótico molal, ϕ , por la Ecuación (9.25).

Tabla 9.8 Parámetros del modelo de Stokes y Robinson y máxima molalidad de los datos correlacionados. Disoluciones acuosas a 25 °C. Para todos los solutos, $d = 0,4$ nm.

Soluto	Número de hidratación máximo	K	k	Molalidad máxima
NaOH	4	77,6	0,375	29
HCl	6	135	0,338	16
LiCl	5	81,6	0,414	20
LiBr	5	492	0,290	20
CaCl ₂	9	48,7	0,678	10
CaBr ₂	9	804,6	0,595	8

sistemas mostrados en la Tabla 9.8, los resultados calculados concuerdan muy bien con los experimentales en todo el intervalo de concentraciones, desde la molalidad cero hasta el valor máximo indicado. A molalidades altas, estas disoluciones muestran grandes desviaciones del comportamiento ideal (para el sistema LiBr, $\gamma_{\pm}^{(m)} = 485$ para $m_{\text{LiBr}} = 20 \text{ mol kg}^{-1}$).

La ley de acción de masas indica que, cuando hay agua en exceso, los cationes tienden a hidratarse con números de hidratación grandes. Pero a medida que la relación de agua y electrolito disminuye, los números de hidratación decrecen. Como ejemplo, la Figura 9.18 muestra las distribuciones de las estequiometrías en los hidratos del sistema cloruro de litio, a 25 °C, a tres concentraciones. A $m_{\text{LiCl}} = 1 \text{ mol kg}^{-1}$, la mayor parte de los hidratos tienen una estequiometría de 5 moléculas de agua por ion de litio. A $m_{\text{LiCl}} = 20 \text{ mol kg}^{-1}$, hay solamente unos pocos hidratos con número de hidratación 5; la mayor parte de los hidratos tienen estequiometrías de 2 o 3 moléculas de agua por ion de litio.

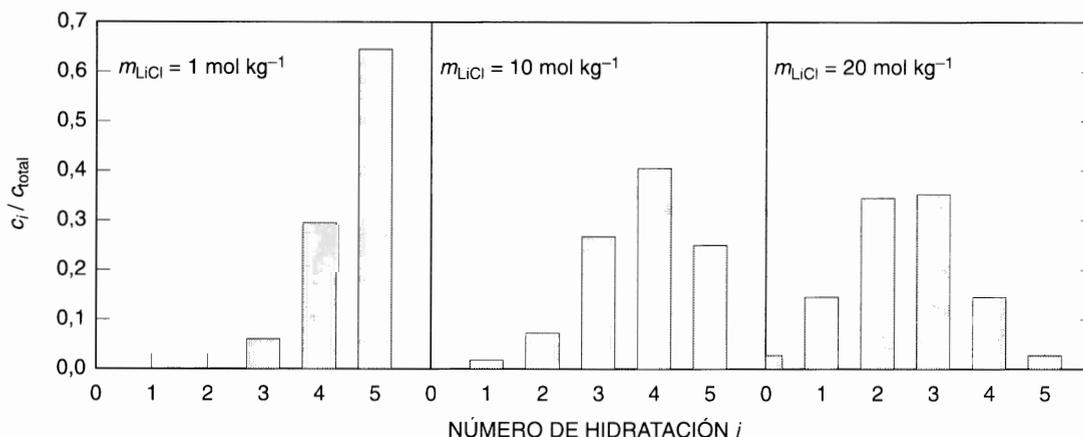


Figura 9.18 Distribución de números de hidratación para disoluciones acuosas de cloruro de litio a 1, 10 y 20 mol kg⁻¹.

Lu *et al.* (1993, 1996) han desarrollado un modelo que combina equilibrios químicos (solvatación) con interacciones físicas, representadas por una ecuación de composición local.

El modelo es para la energía Gibbs de exceso en disoluciones acuosas de electrolitos múltiples. Los equilibrios de solvatación se aplican para calcular las concentraciones «verdaderas» de los iones solvatados y no solvatados a partir de las concentraciones globales de los electrolitos disueltos. Las desviaciones de la mezcla ideal se tienen en cuenta combinando la ley de Debye-Hückel con el modelo UNIQUAC. Los parámetros del modelo se obtienen a partir de datos de sistemas acuosos de un solo electrolito, combinados

con una dependencia empírica y universal, con la temperatura, para algunos de los parámetros del modelo. No se requieren parámetros adicionales para las disoluciones de electrolitos múltiples. El modelo predice con precisión los coeficientes de actividad a temperaturas hasta 573 K y a concentraciones hasta el límite de solubilidad en disoluciones acuosas de K^+ , Na^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , Cl^- y NO_3^- .

9.16 Relación entre los formalismos de McMillan-Mayer y Lewis-Randall

En los modelos semiempíricos brevemente descritos en la Sección 9.12, la energía Gibbs de exceso, G^{E*} , se escribe como una suma de dos contribuciones: la primera, una contribución de largo alcance descrita por una expresión electrostática del tipo de Debye-Hückel, y la segunda, una contribución de corto alcance a partir de otro modelo, como el NRTL, el Wilson o el UNIQUAC, un desarrollo del virial, o una expresión basada en una teoría química que tenga en cuenta la hidratación de los iones. Sin embargo, esta simple suma de dos contribuciones da lugar a una inconsistencia porque combina una contribución electrostática deducida a partir del formalismo de *MacMillan y Mayer* con una contribución debida a las fuerzas de corto alcance calculadas en el formalismo habitual de *Lewis y Randall*.

En el formalismo de Lewis-Randall, las variables independientes son la temperatura, T , la presión, P , y las cantidades de sustancia de *todas* las especies, n_i . Pero las interacciones de largo alcance, representadas por la expresión de Debye-Hückel, se obtienen a partir de las teorías de disoluciones de electrolito basadas en un formalismo donde el disolvente se considera como un medio continuo que contiene las partículas discretas de soluto. El disolvente no es un componente, sino sólo un medio. La contribución electrostática a G^{E*} se calcula con el formalismo de McMillan-Mayer, donde las variables independientes son la temperatura, T , el volumen, V , las cantidades de sustancia de las especies de *soluto*, n_k , y el potencial químico del disolvente, μ_s . Para conservar la consistencia, es necesario convertir los coeficientes de actividad desde el formalismo de McMillan-Mayer al de Lewis-Randall.

Las propiedades termodinámicas obtenidas con el formalismo de McMillan-Mayer no son idénticas a las obtenidas con el formalismo de Lewis-Randall. Friedman (1972) ha analizado este problema en una serie de trabajos, y ha presentado las fórmulas para la conversión de las variables termodinámicas desde un formalismo al otro. El mismo tema ha sido estudiado por Pailthorpe *et al.* (1984), Cardoso y O'Connell (1987), Wu y Lee (1992), Cabezas y O'Connell (1993), Haynes y Newman (1998) y Barthel *et al.* (1998).

Afortunadamente, para disoluciones ordinarias de electrolito, esta inconsistencia no tiene un efecto apreciable (Cardoso y O'Connell, 1987), sobre la termodinámica de los sistemas con un único disolvente. Sin embargo, cuando los modelos empíricos descritos en la sección precedente se generalizan a sistemas con varios disolventes, aparece una inconsistencia que requiere atención, como publicaron Cardoso y O'Connell.

9.17 Equilibrio de fases en disoluciones acuosas de electrolitos volátiles

Los residuos de las plantas químicas, así como los gases de combustión, pueden contener componentes volátiles (por ejemplo, amoníaco, sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono o dióxido de azufre) que se ionizan, en parte, en disolución acuosa. El diseño de las operaciones para eliminar los electrolitos débiles volátiles de las disoluciones acuosas requiere el conocimiento del equilibrio líquido-vapor pertinente.

En disoluciones acuosas, los electrolitos volátiles existen en forma iónica y en forma molecular (no disociados), como se expuso en la Sección 9.8. A temperaturas y presiones ordinarias, en la fase de vapor sólo existirá la forma molecular. El cálculo del equilibrio líquido-vapor requiere la resolución simultánea

de las ecuaciones del equilibrio de fases (para las especies moleculares), las ecuaciones del equilibrio químico en la fase líquida y el balance de materia.

El procedimiento termodinámico-molecular propuesto por Edwards *et al.* (1978) ha sido utilizado con éxito para calcular los equilibrios líquido-vapor en disoluciones acuosas con uno o más electrolitos débiles volátiles para temperaturas entre 0 y 200 °C y para fuerzas iónicas mayores que 6 molal (Bieling *et al.*, 1989; Kurz *et al.*, 1995). La Figura 9.19 es una representación esquemática del sistema considerado.

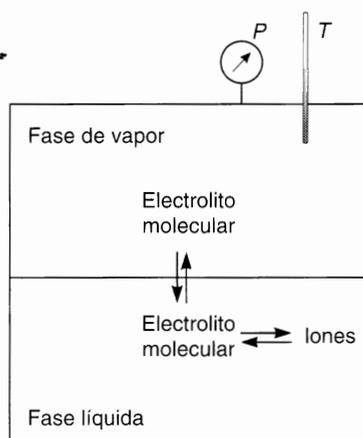


Figura 9.19 Representación esquemática del equilibrio líquido-vapor en una disolución acuosa con un solo electrolito débil volátil.

A temperatura y presión constantes, el electrolito débil se distribuye entre la fase de vapor y la fase acuosa. Para cualquier soluto i , a concentración baja de i , el equilibrio de fases (vertical) está determinado principalmente por la constante de la ley de Henry, H_i , y la molalidad del soluto molecular i (no iónico). Esta molalidad, a su vez, está muy influida por el equilibrio de disociación químico (horizontal), caracterizado por la constante de disociación (o ionización), K ³⁹. A concentraciones más altas de i , hay que multiplicar la constante de la ley de Henry, H_i , por un coeficiente de actividad que depende de las concentraciones de *todos* los solutos y de la temperatura.

Consideremos, en primer lugar, el caso de un solo soluto; el caso de solutos múltiples se describirá más adelante. Como los iones no son volátiles, el equilibrio de fases (vertical) está determinado sólo por la concentración molecular (no disociada) del electrolito en fase líquida. Los equilibrios líquido-vapor para el disolvente (agua) y para el soluto (electrolito molecular) están descritos por

$$f_w^V = f_w^L \quad (9.75)$$

$$f_i^V = f_i^L \quad (9.76)$$

donde f es la fugacidad y los subíndices w e i se refieren al agua y al electrolito, respectivamente.

La Ecuación (9.75) se puede escribir (véase la Sección 3.3)

$$\phi_w^V y_w P = a_w P_w^s \phi_w^s \exp \frac{v_w (P - P_w^s)}{RT} \quad (9.77)$$

³⁹ A presiones moderadas, la disociación del electrolito en la fase de vapor sólo es apreciable a muy altas temperaturas, y, por tanto, puede despreciarse aquí.

donde a_w es la actividad del agua, P_w^s es la presión de saturación del agua pura y ϕ_w^s es el coeficiente de fugacidad del agua pura en la saturación, todas estas magnitudes a la temperatura del sistema. La fracción molar, y , es para la fase de vapor.

El equilibrio de fases para el electrolito considera sólo al electrolito molecular (designado con el subíndice M); por consiguiente, la Ecuación (9.76) puede escribirse como

$$\phi_{MX,M}^V y_{MX,M} P = \gamma_{MX,M}^{(m)} m_{MX,M} H_{MX,M} \quad (9.78)$$

En la Ecuación (9.78), $y_{MX,M} P$ es la presión parcial del electrolito débil molecular y $\phi_{MX,M}^V$ es el coeficiente de fugacidad en la fase de vapor; $m_{MX,M}$ es la molalidad del electrolito en la forma molecular, $\gamma_{MX,M}^{(m)}$ es el coeficiente de actividad y $H_{MX,M}$ es la constante de Henry para el soluto molecular⁴⁰.

A partir del balance de materia del electrolito débil en la fase líquida, relacionamos la concentración global (estequiométrica) del electrolito, m_{MX} , con la de la forma molecular, $m_{MX,M}$, y la de la forma reaccionada químicamente. Por ejemplo, cuando el NH_3 se disuelve en agua,

$$m_{NH_3} = m_{NH_3,M} + m_{NH_4} \quad (9.79)$$

Además, la condición de electroneutralidad en la fase líquida relaciona la concentración de los cationes con la de los aniones:

$$\sum_i z_i m_i = 0 \quad (9.80)$$

Finalmente, utilizando la Ecuación (9.54), el equilibrio químico (horizontal) relaciona la concentración molecular del electrolito no disociado y las concentraciones iónicas del electrolito débil; por ejemplo, para la reacción $MX \rightleftharpoons \nu_+ M^{\nu_+} + \nu_- X^{\nu_-}$,

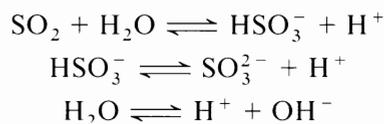
$$K = \frac{m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}}{m_{MX,M}} \frac{(\gamma_{\pm}^{(m)})^{\nu}}{\gamma_{MX,M}^{(m)}} \quad (9.81)$$

donde $\gamma_{\pm}^{(m)}$, coeficiente de actividad iónico medio, se define por la Ecuación (9.19).

Para disoluciones muy diluidas, es razonable tomar todos los coeficientes de actividad igual a la unidad. Los parámetros importantes son la constante de Henry, H , y la constante de disociación, K . Los coeficientes de actividad son importantes sólo a concentraciones altas.

Para resolver las ecuaciones del equilibrio líquido-vapor, necesitamos evaluar $\gamma_{MX,M}^{(m)}$, ϕ_{MX}^V y $H_{MX,M}$. Estas magnitudes se utilizan para resolver las ecuaciones del equilibrio de fases dado por las Ecuaciones (9.77) y (9.79), junto con las Ecuaciones (9.79), (9.80) y (9.81). Sin embargo, para determinar $\gamma_{MX,M}^{(m)}$ a partir de la Ecuación (9.81), se necesita información sobre $\gamma_{\pm}^{(m)}$. Además, se necesitan datos de la ecuación de estado de la fase de vapor para calcular ϕ_{MX}^V .

La Figura 9.20 compara los resultados experimentales con los calculados, para disoluciones acuosas de dióxido de azufre, utilizando el método de Edwards. La disociación del dióxido de azufre en la fase líquida se tuvo en cuenta a través de los equilibrios químicos



⁴⁰ La constante de Henry, H , depende de la temperatura. Cuando la presión es alta, hay también un efecto de la presión sobre H según la ecuación termodinámica (rigurosa) $\hat{c} \ln H_i \hat{c} p = \bar{v}_i' / RT$, donde i se refiere al soluto y \bar{v}_i' es el volumen molar parcial de i en el disolvente a dilución infinita. Como el soluto en la Ecuación (9.78) es la especie molecular (MX.M), en esta expresión, \bar{v}_i' se refiere al volumen molar parcial de i a dilución infinita.

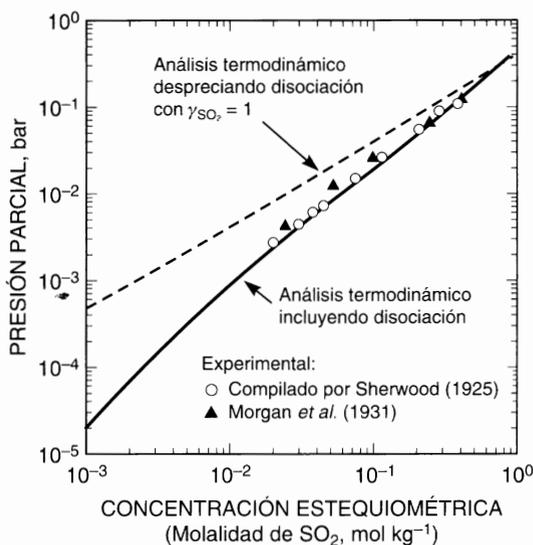


Figura 9.20 Solubilidad del dióxido de azufre en agua a 10°C . Comparación de los valores experimentales con los calculados (Edwards *et al.*, 1978) considerando (—) o despreciando (---) la ionización del SO_2 en agua.

Cada uno de estos equilibrios químicos se caracteriza por una constante de equilibrio químico, definida a través de la Ecuación (9.81). Los coeficientes de fugacidad de la fase de vapor se calcularon con el método de Nakamura *et al.* (1976). Las constantes de Henry en función de la temperatura se obtuvieron por correlación de datos binarios. Los coeficientes de actividad del electrolito, $\gamma_{\pm}^{(m)}$, y la actividad del agua, a_w , se obtuvieron con el método de Pitzer generalizado por Edwards [Ecuación (9.58)]. Sin embargo, como el SO_2 es un electrolito débil con una constante de disociación pequeña, la concentración de los iones es tan pequeña que la Ecuación (9.59) puede escribirse como

$$\ln \gamma_{\text{SO}_2, \text{M}}^{(m)} = 2\beta_{\text{SO}_2, \text{SO}_2}^{(0)} m_{\text{SO}_2, \text{M}} \quad (9.82)$$

y para el agua

$$\ln a_w = -\frac{M_w}{1000} (m_{\text{SO}_2, \text{M}} + \beta_{\text{SO}_2, \text{SO}_2}^{(0)} m_{\text{SO}_2, \text{M}}^2) \quad (9.83)$$

Combinando las Ecuaciones (9.78) y (9.82), la ecuación para el equilibrio de fases del SO_2 es

$$\ln \frac{y_{\text{SO}_2} \phi_{\text{SO}_2} P}{m_{\text{SO}_2, \text{M}}} - \frac{\bar{v}_{\text{SO}_2}^{\text{x}} (P - P_w^s)}{RT} = \ln H_{\text{SO}_2, \text{M}}^{(P_w^s)} + 2\beta_{\text{SO}_2, \text{SO}_2}^{(0)} m_{\text{SO}_2, \text{M}} \quad (9.84)$$

donde $H_{\text{SO}_2, \text{M}}^{(P_w^s)}$ se refiere a la constante de Henry del SO_2 molecular en agua a dilución infinita, es decir, cuando la presión total es igual a la presión de vapor del agua, P_w^s . Se necesita una estimación independiente de $\bar{v}_{\text{SO}_2}^{\text{x}}$.

Representando el primer miembro de la Ecuación (9.84) en función de la concentración molecular de SO_2 , se obtiene una línea recta cuya pendiente nos proporciona el parámetro de interacción molécula-molécula, $\beta_{\text{SO}_2, \text{SO}_2}^{(0)}$, y la ordenada en el origen, la constante de Henry, $H_{\text{SO}_2, \text{M}}^{(P_w^s)}$.

La Figura 9.20 demuestra que los cálculos a partir del modelo de Edwards concuerdan bien con los datos experimentales. La Figura 9.20 también ilustra la importancia de considerar la disociación del electrolito débil en los cálculos del equilibrio líquido-vapor. La curva discontinua representa los resultados

calculados suponiendo (erróneamente) que el dióxido de azufre es un soluto no disociado en una disolución diluida ideal en la que $\gamma_{\text{SO}_2} = 1$ (criterio asimétrico). La curva continua representa los resultados calculados considerando la disociación, como se ha explicado anteriormente. Se observan diferencias grandes a concentraciones bajas cuando la mayor parte del soluto está en forma iónica en vez de la forma molecular neutra.

El tratamiento termodinámico descrito anteriormente para un sistema con un solo soluto puede generalizarse a sistemas con solutos múltiples. Los parámetros necesarios se obtienen, principalmente, a partir de datos binarios, pero a altas concentraciones de sal, se necesitan algunos datos ternarios.

La Figura 9.21 compara los resultados experimentales y calculados (Rumpf *et al.*, 1993a) de un sistema con dos solutos: amoníaco y dióxido de azufre en agua, desde 40 hasta 100 °C para dos molalidades globales de amoníaco (3,2 o 6,1 mol kg⁻¹ de agua) y a presiones hasta 22 bar.

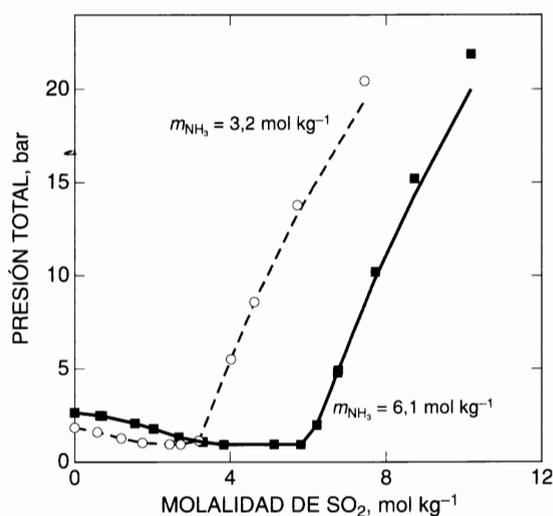


Figura 9.21 Valores experimentales y calculados de las solubilidades simultáneas de amoníaco y dióxido de azufre en agua a 100 °C. Datos experimentales: ○ ■; valores calculados con el modelo de Edwards y Maurer: (---) $m_{\text{NH}_3} = 3,2 \text{ mol kg}^{-1}$; (—) $m_{\text{NH}_3} = 6,1 \text{ mol kg}^{-1}$.

Este ejemplo es cualitativamente diferente del anterior porque hay una fuerte interacción química entre los dos solutos: el dióxido de azufre es ácido y el amoníaco es básico. En este ejemplo, además del agua, la fase líquida contiene amoníaco molecular, dióxido de azufre molecular, ion amonio, ion hidrógeno, ion hidroxilo, ion sulfito y ion bisulfito, como indica la Figura 9.22. Como en los sistemas con un solo soluto, Rumpf *et al.* (1993) escribieron las expresiones del equilibrio químico para cada uno de los equilibrios indicados en la Figura 9.22; aplicaron los balances de masa y de carga, y las ecuaciones de equilibrio de fases similares a la Ecuación (9.77) para el agua, y a la Ecuación (9.78) para cada soluto (NH₃ y SO₂). Los cálculos requieren cuatro constantes de equilibrio dependientes de la temperatura; los coeficientes de actividad de todas las especies presentes en la fase líquida; las constantes de Henry de cada soluto volátil en agua, a dilución infinita; la presión de vapor, el volumen molar y la constante dieléctrica del agua; los volúmenes molares parciales de los gases disueltos; e información sobre la no idealidad de la fase de vapor (obtenida a partir de la ecuación del virial). Excepto los coeficientes de actividad, toda esta información se obtuvo a partir de los datos experimentales disponibles. Los coeficientes de actividad para las siete especies disueltas se calcularon con el modelo de Pitzer (véase la Figura 9.22). Si se incluyeran todos los términos del modelo de Pitzer, las siete especies disueltas en la fase líquida requerirían 56 parámetros binarios $\beta_{ij}^{(0)}$ y $\beta_{ij}^{(1)}$, y 84 ternarios Λ_{ijk} . Rumpf hizo muchas aproximaciones razonables para reducir el

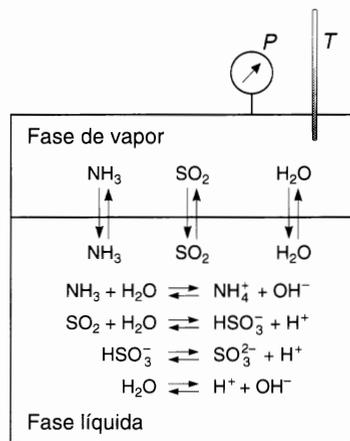


Figura 9.22 Equilibrio líquido-vapor y equilibrios químicos en el sistema amoníaco/dióxido de azufre/agua.

número total de parámetros ajustables a 13. La mayor parte de ellos se obtuvieron a partir de una correlación de los datos experimentales de sólo un soluto; Rumpf solamente tuvo que utilizar 5 parámetros ternarios obtenidos a partir de datos ternarios. La dependencia con la temperatura de los parámetros de interacción binarios fue tenida en cuenta, mientras que la de los parámetros ternarios fue despreciada.

El trabajo de Rumpf y Maurer muestra que la descripción del equilibrio de fases de un sistema acuoso con dos electrolitos débiles volátiles, en un intervalo considerable de temperaturas y concentraciones, no es tarea fácil, especialmente cuando hay interacciones químicas fuertes entre los dos solutos. Los cálculos, aunque no son triviales, se pueden realizar con un computador normal, pero requieren una base de datos grande que sólo puede ser conseguirse con un considerable esfuerzo en medidas experimentales.

Rumpf *et al.* (1993, 1994; Bieling *et al.*, 1995) han medido también la solubilidad del dióxido de carbono y el amoníaco en disoluciones acuosas que contienen sales, tales como sulfato de sodio, sulfato de amonio y cloruro de amonio. Los resultados experimentales en el intervalo de temperaturas entre 313 y 433 K y de presiones hasta 100 bar, pudieron correlacionarse satisfactoriamente con el modelo de Pitzer de interacciones iónicas.

La gasificación del carbón y el tratamiento del gas natural también requieren la eliminación de gases ácidos, como el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno, de los combustibles gaseosos. La mejor manera de llevar a cabo esta eliminación es una absorción con disoluciones acuosas de alcanolaminas. El diseño de un equipo de absorción requiere información del equilibrio líquido-vapor, de los efectos caloríficos y también de la cinética de la transferencia de masa y de las reacciones químicas. No resulta sencillo modelar el comportamiento termodinámico de las mezclas acuosas que contienen alcanolamina y gases ácidos, por las reacciones químicas y las grandes desviaciones de la idealidad en la fase líquida.

Se han propuesto numerosos modelos (para una revisión, véase Kohl y Riesenfeld, 1985) para describir los equilibrios líquido-vapor de estos sistemas. Entre los más útiles hay que citar los de Mather (Deshmukh y Mather, 1981, Xu *et al.*, 1992) y Kuranov *et al.* (1996). Este último está basado en el modelo de Pitzer y correlaciona la solubilidad del dióxido de carbono en disoluciones acuosas de *N*-metildietanolamina (MDEA).

Silkenbäumer *et al.* (1998) utilizaron una correlación similar para la solubilidad del dióxido de carbono en disoluciones acuosas de 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) y de las alcanolaminas MDEA y AMP. Debido a las reacciones químicas en la fase líquida, el dióxido de carbono se disuelve en forma neutra y en forma iónica (no volátil). La Figura 9.23 muestra una buena concordancia entre los valores experimentales y calculados para la solubilidad del dióxido de carbono en disoluciones acuosas 2,4 molal de AMP a tres temperaturas. A valores pequeños del coeficiente de carga α (moles de CO₂/moles de AMP),

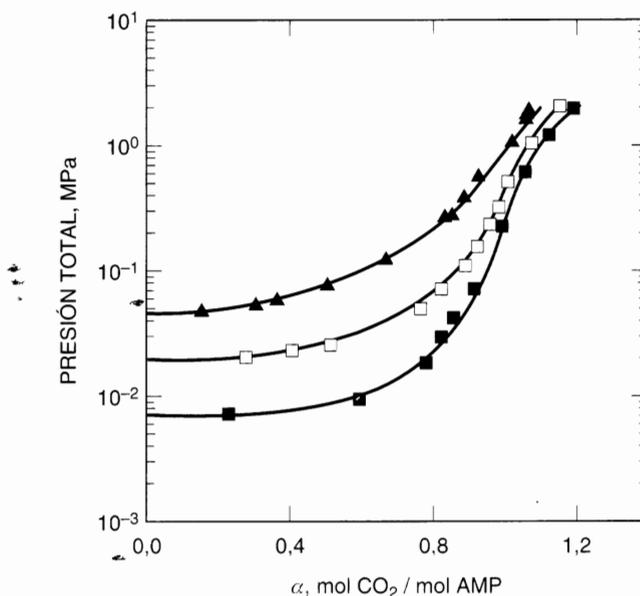


Figura 9.23 Solubilidad del dióxido de carbono en disoluciones acuosas de 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP). Valores experimentales: \blacktriangle $m_{\text{AMP}} = 2,44 \text{ mol kg}^{-1}$ a 353,15 K; \square $m_{\text{AMP}} = 2,45 \text{ mol kg}^{-1}$ a 333,15 K; \bullet $m_{\text{AMP}} = 2,43 \text{ mol kg}^{-1}$ a 313,15 K. (—) Modelo de Pitzer. (Silkenbäumer *et al.*, 1988).

la presión total de la disolución es prácticamente la presión de vapor del agua, porque todo el dióxido de carbono está «químicamente» absorbido, es decir, en su forma no volátil. Cuando aumenta α , la presión total aumenta, en particular cuando se ha «consumido» todo el AMP (a $\alpha = 1$) y sólo se puede disolver más dióxido de carbono físicamente.

La buena concordancia entre los cálculos y los experimentos se consigue solamente teniendo en cuenta todas las posibles reacciones químicas en la fase líquida. En el sistema CO_2 -AMP/ H_2O , además del disolvente (agua), hay 8 especies presentes: CO_2 , RNH_2 , RNH_3^+ , RNHCOO^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ y OH^- ⁴¹.

Los cálculos del modelo, a cualquier temperatura, requieren las constantes de equilibrio de las reacciones químicas pertinentes, las actividades a_i de todas las especies presentes en la fase líquida, la constante de Henry para la solubilidad del dióxido de carbono en agua pura, la presión de vapor, la constante dieléctrica y el volumen molar del agua pura, el volumen molar parcial del dióxido de carbono a dilución infinita en agua, y también información sobre la no idealidad de la fase gaseosa.

Con las constantes de equilibrio y las propiedades termodinámicas disponibles en la bibliografía, Silkenbäumer calculó los coeficientes de actividad de las especies iónicas y moleculares con el modelo de Pitzer⁴². Utilizando las ecuaciones del equilibrio de fases similares a la Ecuación (9.77) para el agua y a la Ecuación (9.78) para el soluto, dióxido de carbono, el procedimiento de cálculo es similar al de Rumpf *et al.* (1993, 1994). Haciendo aproximaciones razonables, Silkenbäumer redujo el número de parámetros ajustables del modelo a 6 binarios y 2 ternarios. Se tuvo en cuenta la dependencia con la temperatura de los parámetros binarios, pero se despreció la de los ternarios.

La Figura 9.24 muestra las molalidades predichas de las principales especies moleculares presentes en la fase líquida, en función de la molalidad global de dióxido de carbono para una disolución acuosa 2,43 molal de AMP a 313,15 K. (Los resultados para H^+ , OH^- y para el ion carbamato, RNHCOO^- , no se muestran porque sus molalidades son pequeñas comparadas con las de las otras especies.)

⁴¹ Aquí R representa al grupo $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -en el AMP(R-NH_2).

⁴² Las ecuaciones para disoluciones de electrolitos múltiples se dan en el Apéndice I.

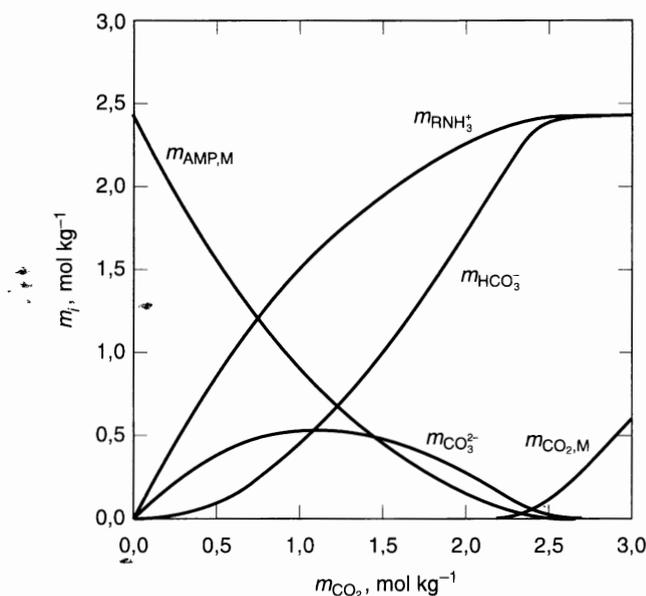


Figura 9.24 Molalidades predichas (modelo de Pitzer) de las principales especies moleculares presentes en la fase líquida, de una disolución acuosa 2,43 molal de AMP a 313,15 K, en función de la molalidad global de CO_2 (Silkenbäumer *et al.*, 1998).

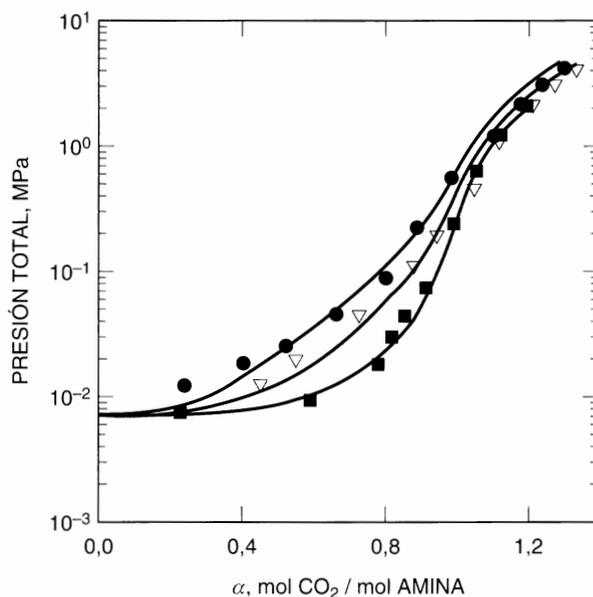


Figura 9.25 Solubilidad del dióxido de carbono a 315 K, en disoluciones acuosas de alcanolaminas. Resultados para disoluciones de una y dos alcanolaminas. Datos experimentales: ● $m_{\text{MDEA}} = 2,63 \text{ mol kg}^{-1}$ (*N*-metildietanolamina); ▽ $m_{\text{MDEA}} = 1,28 \text{ mol kg}^{-1} + m_{\text{AMP}} = 1,27 \text{ mol kg}^{-1}$; ■ $m_{\text{AMP}} = 2,43 \text{ mol kg}^{-1}$ (2-amino-2-metilpropanol). (—) Modelo de Pitzer. (Silkenbäumer *et al.*, 1998).

Como era de esperar, si se añade dióxido de carbono a la disolución de AMP se reduce la cantidad de AMP neutro, produciéndose principalmente RNH_3^+ , HCO_3^- y CO_3^{2-} . Mientras quede algo de AMP, la molalidad del dióxido de carbono molecular es muy pequeña comparada con la cantidad total disuelta.

Aunque pequeña, esta concentración de dióxido de carbono molecular, $m_{\text{CO}_2, \text{M}}$, es muy importante porque determina, fundamentalmente, la presión total. Sólo cuando la molalidad de AMP neutro se aproxima a cero, aumenta la molalidad de dióxido de carbono molecular, produciéndose simultáneamente un gran aumento de la presión total.

Silkenbäumer *et al.* (1998) demostraron también que la solubilidad del dióxido de carbono en disoluciones que contienen dos alcanolaminas, MDEA y AMP, se puede predecir aceptablemente, utilizando los parámetros del modelo de Pitzer obtenidos por correlación de datos experimentales de disoluciones acuosas de una sola alcanolamina.

Como ejemplo, la Figura 9.25 muestra la solubilidad del dióxido de carbono en disoluciones de una o de las dos alcanolaminas con aproximadamente la misma molalidad total. Las presiones predichas para las disoluciones de mezclas de aminas están de acuerdo con las experimentales. Como el AMP es una base más fuerte que el MDEA, a una presión total dada, la disolución de AMP puede absorber más dióxido de carbono que la disolución de MDEA. La solubilidad en las disoluciones de las dos aminas adopta valores intermedios.

El trabajo descrito anteriormente demuestra que es posible, aunque no fácil, describir el equilibrio de fases de sistemas acuosos que contienen electrolitos débiles y otros solutos que reaccionan con estos electrolitos. El modelo de interacciones iónicas de Pitzer es aplicable a estos cálculos; sin embargo, el gran número de parámetros ajustables requiere una extensa base de datos que sólo puede establecerse a través de una cuidadosa experimentación.

9.18 Distribución de proteínas en sistemas acuosos de dos fases

La separación de materiales biológicamente activos es una operación importante en biotecnología. Un proceso de separación útil es la extracción líquido-líquido utilizando un sistema polimérico acuoso de dos fases, formado cuando dos polímeros solubles en agua [por ejemplo, polietilenglicol (PEG) y dextrano] se disuelven en exceso de agua. Este sistema acuoso de dos fases contiene principalmente agua, predominando el primer polímero en una fase y el segundo polímero en la otra, como se muestra esquemáticamente en la Figura 9.26.

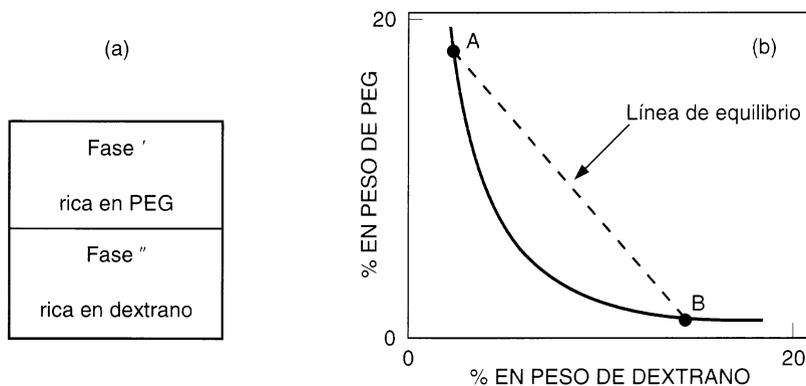


Figura 9.26 Esquema de un sistema acuoso de dos fases $\text{H}_2\text{O} + \text{PEG} + \text{dextrano}$ utilizado en extracción. (a) Fase I: fase acuosa rica en PEG con una pequeña cantidad de dextrano; fase II: fase acuosa rica en dextrano con una pequeña cantidad de PEG; (b) Diagrama de fases calculado. La línea de equilibrio está representada por el segmento \overline{AB} , donde A y B son las composiciones de las fases I y II, en equilibrio.

Debido a su alto contenido en agua, ambas fases en equilibrio son un medio adecuado para las biomacromoléculas. Por ejemplo, cuando se añade una mezcla de proteínas a un sistema acuoso de dos fases, cada tipo de proteína se reparte entre las fases de forma diferente. Por tanto, se puede conseguir la separación con un proceso de extracción, como se indica en la Figura 9.27. Para evitar la desnaturalización de las biomacromoléculas y para mantener el control del pH, se pueden añadir pequeñas cantidades de sales (disoluciones reguladoras). Una característica útil de estos sistemas es que la distribución de las biomacromoléculas entre las dos fases se puede modificar cambiando el pH de la disolución, la fuerza iónica o el tipo de sal (electrolito) añadido.

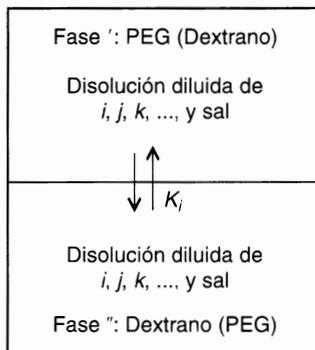


Figura 9.27 Separación de una mezcla de proteínas i, j, k, \dots por extracción: coeficiente de reparto $K_i = (\text{concentración de proteína en la fase } \prime) / (\text{concentración de proteína en la fase } \prime\prime)$.

Como las composiciones de las dos fases acuosas no son iguales, una sal se reparte de forma desigual entre las dos fases poliméricas acuosas. La diferencia de concentraciones salinas origina una diferencia de potencial eléctrico entre las dos fases; esta diferencia puede afectar mucho al reparto de biomacromoléculas cargadas como las proteínas. Como la carga superficial neta de una proteína depende del pH, un cambio de pH en la disolución puede producir un cambio significativo en la distribución de las proteínas.

Aunque el efecto del potencial eléctrico es frecuentemente dominante, la distribución de biomacromoléculas depende también de las propiedades de los polímeros que forman la fase.

Hay muchos trabajos sobre la viabilidad de los sistemas acuosos de dos fases para la separación biotécnica extractiva (Kula, 1979; Albertsson, 1986; Fisher y Sutherland, 1989; Prausnitz, 1989). Para diseños de ingeniería se necesita información cuantitativa de las propiedades termodinámicas, especialmente las del equilibrio de fases. Por esta razón, se han realizado muchos estudios experimentales y teóricos sobre el equilibrio de dos fases de este tipo, con y sin distribución de biomacromoléculas. Entre los artículos más representativos están los de Curtis *et al.* (1978), Foster (1994) y Rothstein (1994). Aunque en este texto, no se pueden dar detalles de estos artículos, todos ellos tienen el mismo objetivo: encontrar un modelo termodinámico molecular para correlacionar, y quizás predecir, los coeficientes de reparto de biomacromoléculas en sistemas acuosos de dos fases.

El primer objetivo es calcular el diagrama de fases líquido-líquido formado por agua y dos polímeros solubles en agua, en ausencia de sal o de biomacromoléculas. Este cálculo se realiza expresando el potencial químico de los tres componentes, por medio del desarrollo del virial⁴³ osmótico en las concentraciones de polímero; para obtener los coeficientes de este desarrollo, lo mejor es utilizar datos de dispersión de luz láser de ángulos bajos (King *et al.*, 1988).

Para el equilibrio entre la fase \prime y la fase $\prime\prime$,

$$\mu'_1 = \mu''_1 \quad \mu'_2 = \mu''_2 \quad \mu'_3 = \mu''_3 \quad (9.85)$$

⁴³ El desarrollo del virial osmótico se estudia en la Sección 4.11.

donde μ es el potencial químico; el subíndice 1 se refiere al agua y los subíndices 2 y 3 se refieren a los polímeros solubles en agua. Un desarrollo del virial osmótico truncado después del segundo término proporciona los potenciales químicos μ_2 y μ_3 :

$$\mu_2 - \mu_2^\ominus = RT(\ln m_2 + b_{22}m_2 + b_{23}m_3) \quad (9.86)$$

$$\mu_3 - \mu_3^\ominus = RT(\ln m_3 + b_{33}m_3 + b_{23}m_2) \quad (9.87)$$

donde m_i es la molalidad del soluto i , b_{ij} es una constante que caracteriza la interacción entre una molécula de polímero i y una molécula de polímero j en el disolvente acuoso, y μ_i^\ominus es el potencial químico del componente i en el estado estándar (estado hipotético de disolución ideal de molalidad unidad). Utilizando la ecuación de Gibbs-Guham se obtiene una expresión para el potencial químico μ_1 del agua,

$$\sum_{i=1}^3 n_i d\mu_i = 0 \quad (9.88)$$

donde n_i es la cantidad de sustancia del componente i . Utilizando las Ecuaciones (9.86) y (9.87) para los potenciales químicos μ_2 y μ_3 , respectivamente, se obtiene la expresión del potencial químico μ_1

$$\mu_1 - \mu_1^0 = \frac{RT M_1}{1000} \left(m_2 + m_3 + \frac{b_{22}}{2} m_2^2 + \frac{b_{33}}{2} m_3^2 + b_{23} m_2 m_3 \right) \quad (9.89)$$

donde M_1 es la masa molar del agua. El estado estándar en la Ecuación (9.89), es el agua pura a la temperatura T del sistema.

Los parámetros de interacción b_{22} , b_{33} y b_{23} están directamente relacionados con los segundos coeficientes del virial osmóticos B_{22}^* , B_{33}^* y B_{23}^* por

$$b_{22} = \frac{2M_2^2 B_{22}^*}{1000^2} \quad (9.90)$$

$$b_{33} = \frac{2M_3^2 B_{33}^*}{1000^2} \quad (9.91)$$

$$b_{23} = \frac{2M_2 M_3 B_{23}^*}{1000^2} \quad (9.92)$$

donde M_i es la masa molar.

Utilizando coeficientes del virial obtenidos a partir de medidas de dispersión de luz láser de ángulos bajos, es posible generar un diagrama de fases fiable como el que se muestra esquemáticamente en la Figura 9.26(b).

Consideremos ahora un componente proteínico (subíndice 4) distribuido entre las dos fases acuosas. El coeficiente de distribución, K , se define como

$$K_4 = \frac{\text{Concentración de proteína en fase '}}{\text{Concentración de proteína en fase ''}} \quad (9.93)$$

Dependiendo del pH, la proteína puede estar eléctricamente cargada, en cuyo caso se debe tener en cuenta la presencia de iones (sales). Si la concentración de todas las proteínas en el sistema es diluida, el coeficiente de distribución para una determinada proteína viene dado por (Haynes *et al.*, 1993)

$$\ln K_4 = \ln \frac{\gamma_4''}{\gamma_4'} + \frac{Fz_4(\phi'' - \phi')}{RT} \quad (9.94)$$

donde F es la constante de Faraday, ϕ el potencial eléctrico, z la carga eléctrica y γ el coeficiente de actividad químico, es decir, el coeficiente en ausencia de los efectos electrostáticos causados por la desigual distribución de iones entre la fase ' y la fase ''.

Los coeficientes de actividad se obtienen a partir del desarrollo del virial osmótico con coeficientes B_{22}^* , B_{33}^* , B_{23}^* , B_{24}^* y B_{34}^* ; los términos adicionales para las interacciones proteína-sal y polímero-sal se obtienen de datos de osmometría (Haynes *et al.*, 1989).

La diferencia de potencial eléctrico, $\Delta\phi = \phi'' - \phi'$, entre las dos fases surge como consecuencia de la adición de una sal que se disocia totalmente en v_+ cationes de carga z_+ y v_- aniones de carga z_- pero que no se reparten por igual entre las dos fases. Se puede establecer una relación directa entre $\Delta\phi$ y las propiedades de equilibrio medibles del sistema bifásico, aplicando la teoría del potencial cuasi-electrostático. Aplicando dicha teoría se obtiene la relación (Haynes *et al.*, 1991)

$$\Delta\phi = (\phi'' - \phi') = \frac{RT}{(z_+ - z_-)F} \ln \left[\frac{(\gamma''_- / \gamma'_-)}{(\gamma''_+ / \gamma'_+)^{z_+ - z_-}} \right] \quad (9.95)$$

donde γ_+ y γ_- son los coeficientes de actividad del catión y del anión, respectivamente. La importancia de la Ecuación (9.95) puede verse más claramente aplicándola a la descripción de un sistema de dos fases en equilibrio que contenga un electrolito 1:1, es decir, $z_+ / z_- = -1$ y $z_+ - z_- = 2$. En este caso, la Ecuación (9.95) se reduce a

$$(\phi'' - \phi') = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\gamma''_- \gamma''_+}{\gamma'_- \gamma'_+} \right) = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma''_{\pm}}{\gamma'_{\pm}} \right) = \frac{RT}{F} \ln(K_s) \quad (9.95a)$$

donde K_s es el coeficiente de reparto de la sal y, como de costumbre,

$$\gamma_{\pm}^v = \gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-} \quad (9.96)$$

donde γ_{\pm} es el coeficiente de actividad iónico medio de la sal neutra y $v = v_+ + v_-$. Los coeficientes de actividad iónicos medios están tabulados para la mayor parte de los electrolitos fuertes en agua, a 25 °C; para aquellas sales o temperaturas de las que no existen datos, γ_{\pm} se suele estimar con el modelo de interacciones iónicas de Pitzer, examinado en la Sección 9.14. La última igualdad de la Ecuación (9.95a) se cumple porque, en el equilibrio,

$$m_s' \gamma_{\pm}' = m_s'' \gamma_{\pm}'' \quad (9.97)$$

donde m_s es la molalidad de la sal. La Ecuación (9.95a) proporciona un procedimiento para calcular directamente la diferencia de potencial eléctrico, $\Delta\phi$, a partir de las propiedades de equilibrio de un sistema de dos fases, diferencia que después puede ser usada para calcular K_4 con la Ecuación (9.94).

Normalmente, la diferencia de potencial es pequeña, del orden de milivoltios. Sin embargo, una pequeña diferencia de potencial puede tener un efecto importante. En algunos casos, el efecto de la diferencia de potencial sobre K_4 es dominante, mucho más importante que el de los coeficientes de actividad químicos.

La Figura 9.28 compara los coeficientes de reparto experimentales y calculados de tres proteínas: albúmina, quimi tripsina y lisozima (Haynes *et al.*, 1991). El eje horizontal de la Figura 9.28 es la longitud de la línea de equilibrio [véase la Figura (9.26)] que proporciona una medida de la diferencia entre la fase ' y la fase ''; cuando la longitud de la línea de equilibrio es cero, las dos fases son idénticas.

El análisis termodinámico molecular muestra que cuando la proteína está cargada, la influencia del potencial eléctrico suele ser decisiva. Este análisis, por consiguiente, sugiere que se pueden aumentar los coeficientes de reparto de una proteína aumentando la asimetría en la distribución de la sal. Un método para hacerlo consiste en añadir al sistema de dos fases una pequeña cantidad de α -ciclodextrina y una

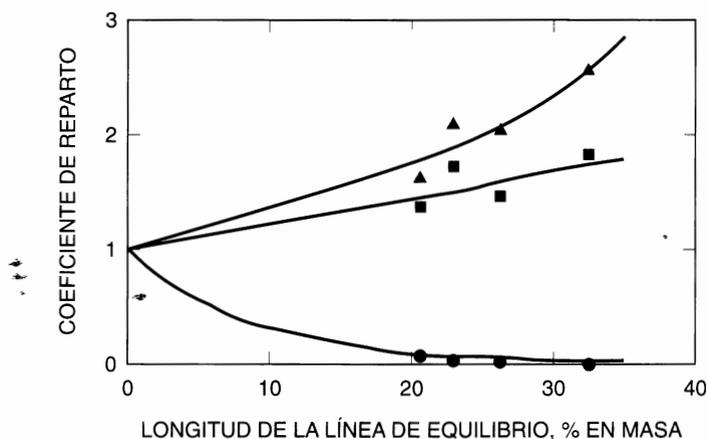


Figura 9.28 Coeficientes de reparto experimentales y calculados para una mezcla de proteínas diluidas en un sistema acuoso de dos fases que contiene PEG 3350, dextrano T-70 y KCl 50 mM a pH = 7,5 y 25 °C. d : diámetro (Å); z : carga eléctrica; ●: albúmina ($d = 78$; $z = -8$); ■: quimiotripsina ($d = 34$; $z = 2$); ▲: lisozima ($d = 22$; $z = 7$). Las líneas están calculadas con los segundos coeficientes del virial osmóticos, obtenidos a partir de medidas de dispersión de luz en una sola fase.

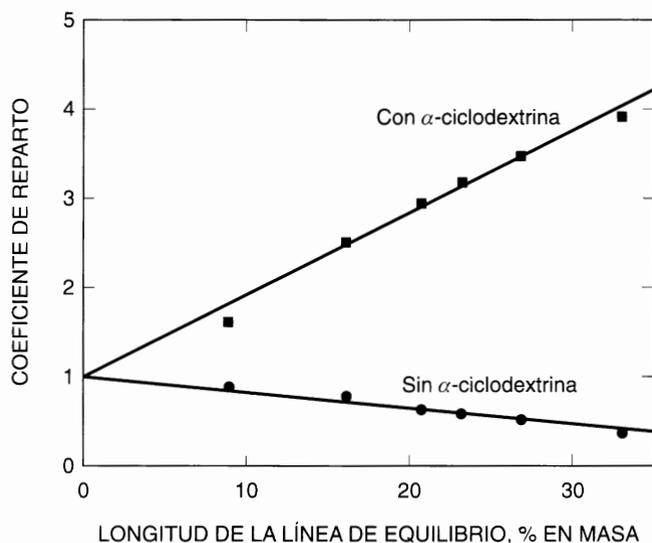


Figura 9.29 Efecto de la diferencia de potencial eléctrico, $\Delta\phi$, sobre el coeficiente de reparto de la quimiotripsina en PEG 3350/dextrano T-70/agua. $z = 5$; pH = 7,3; 25 °C. ●: KI 1 mM; ■: KI 1 mM + α -ciclodextrina 1 mM. La línea de equilibrio no se ve afectada por la α -ciclodextrina.

sal cuyo anión sea fuertemente absorbido por la ciclodextrina. La Figura 9.29 muestra el importante efecto del KI sobre el coeficiente de reparto de la quimiotripsina (Haynes *et al.*, 1991). Como el anión (yoduro) está unido a la α -ciclodextrina y como la α -ciclodextrina se encuentra predominantemente en la fase rica en dextrano, la sal KI se distribuye prioritariamente en esa fase. Cuanto más asimétrica es la distribución de la sal, mayor es $\Delta\phi$.

Tenemos aquí un llamativo ejemplo de cómo la termodinámica molecular puede favorecer el proceso de diseño. El análisis termodinámico ha puesto de manifiesto la inesperada influencia de la distribución

de la sal en el coeficiente de reparto de una proteína cargada. Una vez identificada esta influencia, la eficacia de la separación puede mejorarse significativamente mediante un aumento de la diferencia de potencial eléctrico entre la fase ' y la fase ", originado por la adición de un aditivo convenientemente elegido para «empujar» una sal preferentemente a una de las dos fases acuosas.

9.19 Resumen

La termodinámica de disoluciones de electrolitos no es una simple continuación de la termodinámica de disoluciones de no electrolitos. Las disoluciones de electrolitos requieren un formalismo mucho más elaborado, porque en un disolvente de constante dieléctrica alta (por ejemplo, agua), un electrolito se descompone en dos o más iones. Por tanto, una disolución binaria, por ejemplo, cloruro de sodio en agua, es, en cierto sentido, una disolución ternaria que contiene agua, un catión y un anión. Pero, en otro sentido, no es una disolución ternaria porque las concentraciones del catión y del anión no son dos variables independientes; si una de ellas está fijada, la otra también lo está por el balance de materia y la condición de electroneutralidad. Como la *ionización* y la condición de *electroneutralidad* deben tenerse en cuenta en la termodinámica de disoluciones de electrolitos, pero no en la termodinámica de disoluciones de no electrolitos, el tratamiento de las disoluciones de electrolitos es necesariamente mucho más elaborado.

Para *electrolitos fuertes* (sales), la ionización suele ser completa, pero para los *electrolitos débiles* (por ejemplo, ácido acético), la ionización es sólo parcial. En ese caso, para obtener una descripción termodinámica útil, es necesario tener en cuenta los equilibrios químicos, además de uno o más balances de materia y de la condición de electroneutralidad.

Para evitar que este capítulo se alargase excesivamente, se ha prestado atención, ante todo, a las disoluciones que contienen un disolvente y un soluto. Los sistemas multicomponentes se tratan sólo brevemente.

La termodinámica de las disoluciones de electrolitos suele utilizar *escalas de concentración* diferentes de las empleadas en la termodinámica de las disoluciones de no electrolitos. En esta última, las escalas más comunes son las fracciones molares o fracciones en volumen que tienen una característica deseable: varían de cero a uno. Para disoluciones de electrolitos, la escala de concentraciones más popular es la *molalidad* (moles de soluto por kg de disolvente). La molalidad, sin embargo, puede variar de cero a infinito, pero se utiliza porque, en la mayor parte de las aplicaciones, el estudio se limita a disoluciones diluidas o moderadamente concentradas, en las que la molalidad puede llegar a 10 o 20, y en raras excepciones es superior.

A las temperaturas ordinarias, la mayor parte de los electrolitos fuertes (sales) son sólidos, no líquidos. Por consiguiente, en la mayoría de los casos, los coeficientes de actividad en las disoluciones de electrolito se normalizan con el *criterio asimétrico*, en el que tanto el coeficiente de actividad del soluto, como el del disolvente, tienden a la unidad, a dilución infinita. Esta normalización requiere que el estado estándar del soluto sea definido no como el soluto puro a la temperatura de la disolución, sino como una disolución *diluida* ideal de una *determinada composición* a la temperatura de la disolución. Esta composición se elige de forma que coincida con la unidad de concentración. Es frecuente confundir el estado estándar con el de la disolución diluida ideal a dilución infinita. La disolución diluida ideal a dilución infinita no puede ser utilizada como estado estándar porque el potencial químico del soluto infinitamente diluido es menos infinito. Si la escala de concentración utilizada es la de molalidad, el estado estándar para el soluto es la disolución diluida ideal a la temperatura del sistema, cuando la molalidad del soluto es la unidad. Aunque el estado estándar correcto para el soluto sea hipotético, sus propiedades son experimentalmente accesibles.

En disoluciones de no electrolitos de componentes líquidos, no es necesario hacer distinción entre soluto y disolvente; se describen con el criterio simétrico, como se estudia en el Capítulo 6. Para disoluciones de no electrolitos de líquidos comunes, el sistema de referencia es uno que (básicamente) obedece la ley de Raoult y, por tanto, los coeficientes de actividad indican desviaciones de la idealidad con respecto

a la ley de Raoult. Sin embargo, para disoluciones de electrolitos, los coeficientes de actividad reflejan las desviaciones de la idealidad con respecto a la ley de Henry.

En una disolución de electrolito, es útil pensar que la actividad del electrolito es análoga a la presión en la ecuación del virial para gases; en ambos casos, las moléculas de soluto están disueltas en un medio. Para un gas, el medio es el vacío. Para los iones, el medio es un disolvente líquido, generalmente agua. En un gas, como en una disolución de iones, estamos considerando interacciones entre las moléculas de soluto que «nadan» en el medio.

Por el contrario, cuando consideramos disoluciones de no electrolitos con coeficientes de actividad normalizados simétricamente, estamos considerando interacciones entre moléculas de soluto y de disolvente. Por tanto, la energía Gibbs de exceso para una disolución de líquidos no electrolíticos es necesariamente diferente de la de una disolución de electrolito (iones) en un disolvente.

Sin embargo, la analogía entre una disolución de electrolito y un gas adolece de una importante deficiencia. A temperaturas ordinarias, los gases consisten en un conjunto de moléculas que no tienen carga eléctrica neta. Sin embargo los iones, por definición, tienen carga eléctrica. Las fuerzas intermoleculares entre partículas cargadas son muy diferentes de las que existen entre partículas no cargadas, como se indicó en el Capítulo 4. Las interacciones entre partículas no cargadas son de corto alcance, mientras que las interacciones entre partículas cargadas son de largo alcance. Por tanto, la ley de los gases ideales es una buena aproximación para gases no electrolíticos, incluso si la concentración (densidad) alcanza el 5-10 por ciento de su máxima concentración posible. Sin embargo, para una disolución de iones, las desviaciones de la idealidad se hacen apreciables a valores menores que 1 por ciento de la máxima concentración posible. Cuando dos iones se encuentran a una distancia de unos 5 diámetros, aparece una fuerte interacción entre ellos. Sin embargo, cuando dos moléculas no cargadas se encuentran a una distancia de 5 diámetros, una molécula apenas tiene conocimiento de la existencia de la otra.

Este capítulo presenta algunas ecuaciones para los coeficientes de actividad de los iones disueltos en un disolvente. Pero debido a la electroneutralidad, los cationes y los aniones siempre aparecen juntos; aunque las ecuaciones teóricas o semiempíricas se pueden escribir separadamente para cationes y aniones, en un experimento real, generalmente no es posible medir coeficientes de actividad iónicos separadamente, a no ser que se utilicen técnicas especiales, a menudo basadas en suposiciones cuestionables. En una situación real, generalmente se mide un *coeficiente de actividad iónico medio*, que para un electrolito 1-1 está relacionado con los coeficientes de actividad iónicos individuales por $\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}\gamma_{-})^{1/2}$.

En un medio de densidad, temperatura y constante dieléctrica constantes, a altas diluciones, cuando los iones están (por término medio) lejos unos de otros, γ_{+} y γ_{-} son independientes de la naturaleza química de los iones; dependen sólo de la valencias iónicas y de la concentración iónica expresada como fuerza iónica. Este resultado, que procede de la *teoría de Debye-Hückel*, es físicamente razonable porque a grandes distancias, las únicas fuerzas importantes entre los iones son las debidas a las interacciones carga-carga; todas las demás fuerzas intermoleculares (inducción, dispersión, repulsión debida al solapamiento de los diámetros iónicos) son despreciables. No es sorprendente que, en agua a 25 °C, el coeficiente de actividad iónico medio del cloruro de potasio 0,01 molar sea igual al del nitrato de sodio 0,01 molar.

Cuando la concentración iónica aumenta, las fuerzas intermoleculares de corto alcance se van haciendo importantes; y a concentraciones iónicas altas (aproximadamente 1 molar o superiores), las fuerzas de corto alcance se hacen dominantes con respecto a las de largo alcance. Se han propuesto diversos métodos para tener en cuenta las fuerzas de corto alcance; la mayor parte de ellos no hacen más que añadir términos a la expresión de Debye-Hückel de tal manera que los términos añadidos tienden a desaparecer en el límite, a concentraciones iónicas muy bajas, donde la expresión de Debye-Hückel debe recuperarse. Un método efectivo, iniciado hace muchos años por Guggenheim, utiliza una serie de potencias en la concentración de electrolito. Este método, sistemáticamente desarrollado por Pitzer, da excelentes resultados y puede generalizarse de forma lógica a disoluciones multisalinas, pero requiere un gran número de parámetros, que sólo pueden obtenerse disponiendo de una gran base de datos. Otros métodos, con menos parámetros, se basan en uno de los modelos de composición local estudiados en los Capítulos 6 y 7. La precisión no es, normalmente, tan buena como la obtenida usando la *ecuación de Pitzer* y (dependiendo

de los detalles del modelo) la generalización a disoluciones multisalinas puede requerir algunas simplificaciones de validez dudosa.

Como en la termodinámica de no electrolitos, también es posible describir el efecto de las interacciones de corto alcance por medio de una teoría «química» que considere los iones solvatados (si el disolvente es agua, se dice hidratados); a medida que la concentración iónica aumenta, aumentan las interacciones de corto alcance, ion-ion, y el grado de solvatación disminuye. La *teoría química* parece ser especialmente útil para describir las propiedades de las disoluciones de electrolitos en el intervalo completo de concentraciones, cuando el electrolito es muy soluble en el disolvente.

Además de los varios métodos semiempíricos mencionados en este capítulo, la bibliografía está repleta de métodos teóricos basados, por ejemplo, en la teoría de la ecuación integrada de fluidos, la teoría de fluctuaciones y las simulaciones de Monte-Carlo. Estos estudios teóricos no se examinan en el Capítulo, en parte, porque están fuera del alcance de este libro y, en parte, porque todavía tienen una utilidad limitada para los cálculos prácticos habituales en la química aplicada.

Las mezclas con dos (o más) electrolitos en un disolvente han sido estudiadas por los químicos, los ingenieros químicos y los profesionales relacionados con el tema, pero se ha estudiado poco la termodinámica de las disoluciones que contienen uno (o más) electrolitos en dos (o más) disolventes. En la bibliografía se encuentran muchos datos experimentales del equilibrio líquido-vapor (VLE) para dos disolventes miscibles saturados con un electrolito, pero hay muy pocos análisis termodinámicos básicos. El equilibrio líquido-líquido para dos disolventes parcialmente miscibles saturados con un electrolito es aún más difícil, porque en este caso (al contrario que para el VLE) el electrolito está presente en *ambas* fases fluidas.

Finalmente, hay un problema teórico fundamental para conciliar una inconsistencia fundamental entre el tratamiento termodinámico utilizado para las disoluciones de no electrolitos (*formalismo de Lewis-Randall*) y el utilizado para las disoluciones de electrolitos (*formalismo de McMillan-Mayer*). En principio, este problema ha sido resuelto por Friedman, pero sus trabajos no son fáciles de leer. Los estudios de O'Connell y otros autores indican que, en muchos casos, las consecuencias de este problema teórico son de poca importancia en los sistemas de un solo disolvente.

Este capítulo de disoluciones de electrolitos es solamente una breve introducción. Las disoluciones de electrolitos son de interés en muchos campos: electroquímica, geología, bioquímica, metalurgia, ingeniería eléctrica, fisiología, ciencia de los materiales y otros. La bibliografía técnica es muy amplia. El principal objetivo de este resumen es recordar que la termodinámica de disoluciones de electrolitos no es una simple extensión de la termodinámica de disoluciones de no electrolitos; es una ciencia *per se*. Esta parte de la termodinámica tiene mucho en común con la de disoluciones de no electrolitos y presenta muchas similitudes con la segunda, pero las diferencias distan mucho de ser triviales.

Referencias

- Albertsson, P.-Å 1986, *Partition of Cell Particles and Macromolecules*, 3.^a ed., New York: Wiley-Interscience.
- Barthel, J. M. G., H. Krienke y W. Kunz, 1998, *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*, Berlin: Springer.
- Bieling, V., B. Rumpf, F. Strepp y G. Maurer, 1989, *Fluid Phase Equilibria*, 53: 251.
- Bieling, V., F. Kurz, B. Rumpf y G. Maurer, 1995, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34: 1449.
- Blum, L., 1980, en *Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives* (H. Eyring y D. Henderson, eds.), Vol. 5, Cap. 1, New York: Academic Press.
- Burns, J. A. y W. F. Furter, 1976, en *Thermodynamic Behavior of Electrolytes in Mixed Solvents* (W. F. Furter, ed.), Cap. 8, Adv. Chem. Series 155, Washington: American Chemical Society.
- Cabezas, H. y J. P. O'Connell, 1993, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32: 2892.
- Cardoso, M. J. E. y J. P. O'Connell, 1987, *Fluid Phase Equilibria*, 33: 315.
- Chen, C.-C., H. I. Britt, J. F. Boston y L. B. Evans, 1982, *AIChE J.*, 28: 588.
- Chen, C.-C. y L. B. Evans, 1986, *AIChE J.*, 32: 444.

- Clegg, S. L. y M. Whitfield. 1991, en *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions* (K. S. Pitzer, ed.), 2.^a ed., Cap. 6. Boca Raton: CRC Press.
- Cruz, J. y H. Renon. 1978, *AIChE J.*, 24: 817.
- Curtis, R. A., J. M. Prausnitz y H. W. Blanch, 1998, *Biotechn. Bioeng.*, 57: 11.
- Deshmukh, R. D. y A. E. Mather, 1981, *Chem. Eng. Sci.*, 36: 355.
- Edwards, T. J., G. Maurer, J. Newman y J. M. Prausnitz. 1978, *AIChE J.*, 24: 966.
- Fisher, D. y I. A. Sutherland (eds.), 1989, *Separations Using Aqueous Phase Systems. Application in Cell Biology and Biotechnology*, New York: Plenum Press.
- Foster, P. R., 1994, en *Engineering Processes for Bioseparations* (L. R. Weatherley, ed.), Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Friedman, H. L., 1972, *J. Solution Chem.*, 1, 387, 413, 419.
- Furter, W. F. y R. A. Cook, 1967, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 10: 23.
- Furter, W. F., 1977, *Can. J. Chem. Eng.*, 55: 229.
- Gering, K. L. y L. L. Lee y L. H. Landis. 1989, *Fluid Phase Equilibria*, 48: 111.
- Grigera, J. R., 1992, *Life Sciences*, 50: 1567.
- Haghtalab, A. y J. H. Vera. 1988, *AIChE J.*, 34: 803.
- Hamer, W. J. y Y.-C. Wu. 1972, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1: 1047.
- Harvey, A. H. y J. M. Prausnitz. 1989, *AIChE J.*, 35: 635.
- Harvie, C. E. y J. H. Weare. 1980, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 981.
- Harvie, C. E., H. P. Eugster y J. H. Weare. 1982, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 1603.
- Harvie, C. E., J. P. Greenberg y J. H. Weare. 1987, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 1045.
- Haynes, C. A., H. W. Blanch y J. M. Prausnitz, 1989, *Fluid Phase Equilibria*, 53: 463.
- Haynes, C. A., J. Carson, H. W. Blanch y J. M. Prausnitz. 1991, *AIChE J.*, 37: 1401.
- Haynes, C. A., F. J. Benitez, H. W. Blanch y J. M. Prausnitz. 1993, *AIChE J.*, 39: 1539.
- Haynes, C. A. y J. Newman. 1998, *Fluid Phase Equilibria*, 145: 255.
- Henderson, D., L. Blum y A. Tani, 1986, *ACS Adv. Chem. Ser.*, 13: 281.
- Iliuta, M. C. y F. C. Thyron. 1995, *Fluid Phase Equilibria*, 103: 257.
- Jin, G. y M. D. Donohue. 1988, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27: 1073.
- Jin, G. y M. D. Donohue, 1988a, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27: 1737.
- Jin, G. y M. D. Donohue, 1991, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30: 240.
- Johnson, A. I. y W. F. Furter. 1960, *Can. J. Chem. Eng.*, 38: 78.
- Kula, M.-R., 1979, *Appl. Biochem. Bioeng.*, 2: 71.
- Kim, H.-T. y W. J. Frederick, Jr., 1988, *J. Chem. Eng. Data*, 33: 177.
- Kim, H.-T. y W. J. Frederick, Jr., 1988a, *J. Chem. Eng. Data*, 33: 278.
- King, R. S., H. W. Blanch y J. M. Prausnitz, 1988, *AIChE J.*, 34: 1585.
- Kohl, A. L. y F. C. Riesenfeld. 1985, *Gas Purification*, 4.^a ed., Houston: Gulf Publ. Co.
- Krishnan, C. V. y H. L. Friedman. 1974, *J. Solution Chem.*, 3: 727.
- Kuranov, G., B. Rumpf, N. A. Smirnova y G. Maurer. 1996, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35: 1959.
- Kurz, F., B. Rumpf y G. Maurer. 1995, *Fluid Phase Equilibria*, 104: 261.
- Linke, W. F. y A. Seidell. 1958, 1965, *Solubility of Inorganic and Metal-Organic Compounds*, Vol. I (Princeton: D. Van Nostrand), Vol. II (Washington: American Chemical Society).
- Liu, Y., A. H. Harvey y J. M. Prausnitz. 1989, *Chem. Eng. Comm.*, 77: 43.
- Liu, Y., M. Wimby y U. Grén. 1989a, *Computers Chem. Eng.*, 13: 405.
- Liu, Y. y U. Grén, 1991, *Fluid Phase Equilibria*, 63: 49.
- Lu, X. y G. Maurer. 1993, *AIChE J.*, 39: 1527.

- Lu, X., L. Zhang, Y. Wang, J. Shi y G. Maurer, 1996, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35: 1777.
- Macedo, E., P. Skovborg y P. Rasmussen, 1990, *Chem. Eng. Sci.*, 45: 875.
- Maurer, G., 1983, *Fluid Phase Equilibria*, 13: 269.
- Mazo, R. M. y C. Y. Mou, 1991, en *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions* (K. S. Pitzer. ed.), 2.^a ed., Cap. 2. Boca Raton: CRC Press.
- Messikomer, E. E. y R. H. Wood, 1975, *J. Chem. Thermodynamics*, 7: 119.
- Millero, F. J., 1977, en *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, Vol. II (R. M. Pytkowicz. ed.), Cap. 2. Boca Raton: CRC Press.
- Mock, B., L. B. Evans y C.-C. Chen, 1986, *AIChE J.*, 32: 1655.
- Nakamura, R., G. J. F. Breedveld y J. M. Prausnitz, 1976, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 15: 557.
- Newman, J. S., 1991, *Electrochemical Systems*, 2.^a ed., Englewood Cliffs: Prentice-Hall.
- Ohe, S., 1976, en *Thermodynamic Behavior of Electrolytes in Mixed Solvents* (W. F. Furter. ed.), Cap. 5, Adv. Chem. Series 155, Washington: American Chemical Society.
- Ohe, S., 1991, *Vapor-Liquid Equilibrium-Salt Effect*, Amsterdam: Elsevier.
- Ohtaki, H. y H. Yamatera (eds.), 1992, *Structure and Dynamic of Solutions*, Caps. 3 y 4. Amsterdam: Elsevier.
- Pailthorpe, B. A., D. J. Mitchell y B. W. Ninham, 1984, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 80: 115.
- Panayiotou, C. y J. H. Vera, 1980, *Fluid Phase Equilibria*, 5: 55.
- Picker, C., P.-A. Leduc, P. R. Philip y J. E. Desnoyers, 1971, *J. Chem. Thermodynamics*, 3: 631.
- Pitzer, K. S., 1973, *J. Phys. Chem.*, 77: 268.
- Pitzer, K. S. y G. Mayorga, 1973, *J. Phys. Chem.*, 77: 2300.
- Pitzer, K. S. y G. Mayorga, 1974, *J. Phys. Chem.*, 3: 539.
- Pitzer, K. S., 1980, *J. Am. Chem. Soc.*, 102: 2902.
- Pitzer, K. S., J. C. Peiper y R. H. Busey, 1984, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13: 1.
- Pitzer, K. S. (ed.), 1991, *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2.^a ed., Boca Raton: CRC Press.
- Pitzer, K. S., 1991a, en *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions* (K. S. Pitzer. ed.), 2.^a ed., Cap. 3. Boca Raton: CRC Press.
- Pitzer, K. S., 1995, *Thermodynamics*, 3.^a ed., Apps. 7, 8 y 10, New York: McGraw-Hill.
- Prausnitz, J. M., 1989, *Fluid Phase Equilibria*, 53: 439.
- Rafal, M., J. W. Berthold, N. C. Scrivner y S. L. Grise, 1994, *Models for Electrolyte Solutions*, en *Models for Thermodynamic and Phase-Equilibria Calculations* (S. I. Sandler. ed.), New York: Marcel Dekker.
- Ramalho, R. S., W. James y J. F. Carnahan, 1964, *J. Chem. Eng. Data*, 9: 215.
- Rard, J. A. y R. F. Platford, 1991, en *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions* (K. S. Pitzer. ed.), 2.^a ed., Cap. 5, Boca Raton: CRC Press.
- Renon, H., 1986, *Fluid Phase Equilibria*, 30: 181.
- Robinson, R. A. y R. H. Stokes, 1970, *Electrolyte Solutions*, 2.^a ed., London: Butterworths.
- Rothstein, F., 1994, en *Protein Purification Process Engineering*, (R. G. Harrison. ed.), New York: Marcel Dekker.
- Rumpf, B. y G. Maurer, 1993, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 97: 85.
- Rumpf, B., F. Weyrich y G. Maurer, 1993a, *Fluid Phase Equilibria*, 83: 253.
- Rumpf, B., H. Nicolaisen y G. Maurer, 1994, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 98: 1077.
- Sander, B., A. Fredenslund y P. Rasmussen, 1986, *Chem. Eng. Sci.*, 41: 1171.
- Schönert, H., 1986, *Z. Phys. Chem.*, 150: 163.
- Setchenov, J., 1889, *Z. Phys. Chem.*, 4: 117.
- Silkenbäumer, D., B. Rumpf y R. N. Lichtenthaler, 1998, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37: 3133.
- Staples, B. R. y R. L. Nuttall, 1977, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 6: 385.
- Stokes, R. H. y R. A. Robinson, 1973, *J. Solution Chem.*, 2: 173.
- Waisman, E. y J. L. Lebowitz, 1970, *J. Chem. Phys.*, 52: 4307.

Weare, J. H., 1987, *Rev. Mineral.*, 17: 143.

Wu, R.-S. y L. L. Lee, 1992, *Fluid Phase Equilibria*, 78: 1.

Xu, S., Y.-W. Wang, F. D. Otto y A. E. Mather, 1992, *Chem. Eng. Proc.*, 31: 7.

Zemaitis, J. F., Jr., D. M. Clark, M. Rafal y N. C. Scrivner, 1986. *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*, New York: AIChE.

Zerres, H. y J. M. Prausnitz, 1994, *AIChE J.*, 40: 676.

Problemas

- El producto de solubilidad a 25 °C del AgCl, determinado a partir de medidas de fem, es $K_{sp} = 1.72 \times 10^{-10}$ (en unidades molales).
 - Calcular la solubilidad (en mol kg^{-1}) del AgCl en agua pura.
 - Si se añade suficiente NaCl al sistema para formar una disolución 0.01 molal en NaCl, ¿cuál es la solubilidad del AgCl?
 - ¿Cuál es la solubilidad del AgCl en una disolución 0.01 molal en NaNO_3 ?
- La solubilidad del PbI_2 en agua a 25 °C es 1.66×10^{-3} mol/kg de agua. A la misma temperatura, ¿cuál es la solubilidad del PbI_2 en una disolución acuosa 0.01 molal en KI?
- La solubilidad del PbI_2 en agua a 25 °C es 1.66×10^{-3} mol kg^{-1} , en una disolución acuosa 0.01 molal en NaCl es 1.86×10^{-3} mol kg^{-1} , y en una disolución acuosa 0.01 molal en KI es 2.80×10^{-4} mol kg^{-1} . Razónese. Utilícese la ley límite de Debye-Hückel para estas disoluciones diluidas.
- El ácido acético es un electrolito débil. Determinése su grado de disociación en una disolución acuosa 10^{-3} molal, a 25 °C.
La constante de equilibrio, a 25 °C, es $K = 1.758 \times 10^{-5}$.
- Calcúlese la longitud de Debye para disoluciones 0.001 M y 0.1 M en NaCl, a 25 °C, en:
 - Agua ($\epsilon_r = 78.4$).
 - Metanol ($\epsilon_r = 31.5$).
- Considérese el agua del mar con 3.5 por ciento, en masa, de NaCl, a 25 °C. La densidad del agua pura a 25 °C es 0.997 g cm^{-3} .
 - Calcúlese el coeficiente osmótico molal.
 - Calcúlense el coeficiente osmótico y la presión osmótica. Compárese el resultado con los datos del Perry (Chemical Engineers Handbook) para las presiones osmóticas de disoluciones acuosas de cloruro de sodio a 25 °C: 27.12 atm para $m_{\text{NaCl}} = 0.60 \text{ mol kg}^{-1}$ y 0.80 atm para $m_{\text{NaCl}} = 0.80 \text{ mol kg}^{-1}$. Utilícese el modelo de Bromley para obtener γ_{\pm} :

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{A I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \frac{(0.138 + 1.38B)I}{(1 + 1.5I)^2} + 2.303BI$$

donde, para disoluciones acuosas de NaCl, a 25 °C, $A = 1.174 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ y $B = 0.0574 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$.

- El coeficiente de actividad iónico medio experimental, $\gamma_{\pm}^{(m)}$, para una disolución 0.12 molal de K_2SO_4 a 25 °C, es 0.40. Calcúlese la presión de equilibrio del agua sobre una disolución 0.33 molal de K_2SO_4 a 25 °C.
La presión de vapor del agua pura es 0.0317 bar, a 25 °C.

Para una disolución de electrolito moderadamente concentrada, la ecuación de Debye-Hückel generalizada es:

$$\ln \gamma_{\pm}^{(m)} = - \frac{A_{\pm} |z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + B a I^{1/2}} + bI$$

Para el agua a 25 °C, $A_{\pm} = 1,174 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ y $B = 0,33 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ \AA}^{-1}$. Los parámetros a y b son específicos para el K_2SO_4 con $a = 4,0 \text{ \AA}$.

Cuando el coeficiente de actividad se calcula con la ecuación anterior, el coeficiente osmótico del agua, obtenido con la ecuación de Gibbs-Duhem, es:

$$\phi = 1 - \frac{A_{\pm}}{3} |z_+ z_-| I^{1/2} \sigma(B a I^{1/2}) + \frac{bI}{2}$$

donde $\sigma(y)$ es la función:

$$\sigma(y) = \frac{3}{y^3} \left[1 + y - 2 \ln(1 + y) - \frac{1}{1 + y} \right]$$

8. Un osmómetro a 25 °C tiene dos cámaras separadas por una membrana semipermeable. Una cámara contiene cloruro de sodio acuoso 1 M. La otra cámara contiene una disolución acuosa de seroalbúmina bovina (SAB) y cloruro de sodio a pH = 7,4; la concentración de SAB es 44,6 g L⁻¹ y la concentración de cloruro de sodio es 1 M. La presión osmótica medida es 224 mm de H₂O.

¿Cuál es el segundo coeficiente del virial osmótico de la SAB en esta disolución? La masa molar de la SAB es 66000 g mol⁻¹. La membrana semipermeable tiene un límite a peso molecular 10000. A pH = 7,4 la carga eléctrica de la SAB es -20. Indíquense todas las simplificaciones introducidas.

9. Utilizando electrodos selectivos a iones, Khoshkbarchi y Vera (1996. *AIChE J.*, 42: 249) midieron los coeficientes de actividad de iones individuales en disoluciones acuosas de bromuro de sodio, a 25 °C, que fueron utilizados después para obtener los coeficientes de actividad iónicos medios. Estos coeficientes fueron correlacionados con la ecuación de Pitzer truncada,

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{-A_{\pm} |z_+ z_-| \sqrt{I_x} + B_{\pm} I_x^{3/2}}{1 + \rho \sqrt{I_x}}$$

donde $A_{\pm} = 8,766$ es la constante de Debye-Hückel, $\rho = 9 e$ I_x es la fuerza iónica en función de las fracciones molares. Para disoluciones acuosas de NaBr hasta 5 molal, Khoshkbarchi y Vera obtuvieron $B_{\pm} = 124,598$.

Para disoluciones acuosas de NaBr a 25 °C, con composiciones entre $m_{\text{NaBr}} = 0$ y 5 mol kg⁻¹:

- Calcúlense los coeficientes de actividad del agua.
- Represéntese γ_{\pm} en función de m_{NaBr} utilizando la ecuación de Pitzer y la ecuación de Debye-Hückel.
- Obténganse las presiones osmóticas a partir de la ecuación de Van't Hoff y determínese su intervalo de validez, es decir, el intervalo de composiciones donde el efecto de no idealidad de la disolución pueda despreciarse.

A 25 °C, la densidad del agua pura es 0,997 g cm⁻³ y las de las disoluciones acuosas de NaBr vienen dadas por $d(\text{g cm}^{-3}) = 0,997 + 0,0670 m_{\text{NaBr}}$.

10. La especie polar AB se disocia en agua según la reacción



La constante de equilibrio de esta reacción a 25 °C (con molalidad como unidad de concentración) es

$$K = \frac{(a_{\text{A}^+})(a_{\text{B}^-})}{a_{\text{AB}}} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$$

donde $a_i = m_i \gamma_i$ es la actividad de la especie i . La constante de Henry (basada en la molalidad) para la especie molecular AB en agua a 25 °C es 30 bar. ¿Cuál es la solubilidad total de AB en agua a 25 °C y 50 bar? Despréciase la vaporización del agua y enúnciense claramente todas las demás simplificaciones introducidas.

Se dispone de la siguiente información complementaria, a 25 °C:

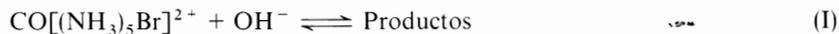
Segundo coeficiente del virial de AB: $B = -200 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Volumen molar parcial de AB a dilución infinita en agua, $\bar{v}_{\text{AB}}^\infty = 80 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Constante dieléctrica, $\epsilon_r = 78,41$.

Carga del electrón, $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$.

11. Considérense dos reacciones en disolución acuosa diluida a 25 °C:



Calcúlese el efecto sobre la constante de velocidad de reacción, k , de las reacciones I y II, de la adición de una sal inerte (por ejemplo NaCl) a la disolución acuosa, es decir, del aumento de la fuerza iónica. Utilícese la teoría de velocidades absolutas (Eyring) y supóngase que la ley límite de Debye-Hückel es válida.

Si la molalidad del NaCl es 0,01 (y las molalidades de los reactivos con carga son suficientemente pequeñas), calcúlese el cambio en k . Para cada una de las dos reacciones, ¿aumenta o disminuye el valor de k , tras la adición de NaCl?

12. Dedúzcanse las Ecuaciones (9.59) y (9.60) para una disolución de un solo electrolito, a partir de las Ecuaciones (I.13) e (I.10), respectivamente.

Solubilidades de gases en líquidos

En la naturaleza hay numerosos ejemplos que ilustran la capacidad de los líquidos para disolver gases; además, ni la vida humana sería posible si la sangre no fuera capaz de disolver oxígeno, ni la vida marina podría existir si el oxígeno no se disolviese en el agua. Las mezclas gaseosas se pueden separar por absorción porque cada gas se disuelve en un líquido en diferente cantidad y, por ello, la mayor parte de las mezclas gaseosas se pueden separar por contacto con un disolvente adecuado que disuelva perfectamente uno de los componentes gaseosos. Además, el conocimiento de las solubilidades de gases en agua es importante para describir los procesos que controlan la distribución medioambiental y la situación final de los contaminantes como los hidrocarburos halogenados (por ejemplo, los freones).

La solubilidad de un gas en un líquido está determinada por las ecuaciones del equilibrio de fases. Si una fase gaseosa y una fase líquida están en equilibrio, las fugacidades de cualquier componente i , en ambas fases, deben igualarse:

$$f_i^{\text{gas}} = f_i^{\text{líquido}} \quad (10.1)$$

La Ecuación (10.1) es de poca utilidad salvo que tengamos alguna información de cómo varía la fugacidad del componente i en cada fase, con la temperatura, la presión y la composición en esa fase. En el Capítulo 5 estudiamos la fugacidad de un componente de una fase gaseosa. En este capítulo consideraremos la fugacidad del componente i , normalmente un gas a la temperatura de interés, cuando se disuelve en un disolvente líquido.

10.1 Solubilidad ideal de un gas

La forma más simple de convertir la Ecuación (10.1) en una expresión útil es escribirla de la forma sugerida por la ley de Raoult. Para hacerlo, se introducen algunas hipótesis muy drásticas, pero convenientes. Despreciando todas las desviaciones de la idealidad de la fase gaseosa, así como los efectos de presión sobre la fase condensada (corrección de Poynting)¹, y despreciando también las no idealidades debidas a las interacciones soluto-disolvente, la ecuación de equilibrio se puede simplificar a

$$p_i = x_i P_i^* \quad (10.2)$$

¹ Véase la Sección 3.3.

donde p_i es la presión parcial del componente i en la fase gaseosa², x_i es la solubilidad (fracción molar) de i en el líquido y P_i^s es la presión (de vapor) de saturación del líquido puro i (posiblemente hipotético) a la temperatura de la disolución. La solubilidad x_i , expresada por la Ecuación (10.2), se denomina *solubilidad ideal* del gas.

Además de las drásticas simplificaciones introducidas para obtener la Ecuación (10.2), la obtención de un valor para P_i^s presenta dificultades obvias, cuando (como suele suceder) la temperatura de la disolución es superior a la posible temperatura crítica del componente i puro. En ese caso, se acostumbra a extrapolar la presión de saturación del líquido puro i desde la temperatura crítica hasta la temperatura de la disolución. Como se muestra en la Figura 10.1, la presión de saturación del líquido hipotético se suele determinar por extrapolación lineal sobre un gráfico semilogarítmico de la presión de saturación frente al inverso de la temperatura absoluta. La utilización de estas coordenadas no tiene un fundamento teórico sólido pero se hace así por conveniencia.

La solubilidad ideal, calculada con la Ecuación (10.2) y la extrapolación esquematizada en la Figura 10.1, proporciona resultados del orden de magnitud correcto siempre que las presiones parciales del gas no sean grandes y que la temperatura de la disolución esté por debajo de la temperatura crítica del disolvente y no sea muy superior a la temperatura crítica del soluto gaseoso. En algunos casos, cuando las propiedades físicas del soluto y del disolvente son similares (por ejemplo, cloro en tetracloruro de carbono), la solubilidad ideal está notablemente cerca del valor experimental.

La Tabla 10.1 compara las solubilidades ideales y las experimentales para cuatro gases en distintos disolventes, a 25 °C y presión parcial del gas de 1,013 bar. La solubilidad ideal es bastante diferente de las experimentales, pero es del mismo orden de magnitud.

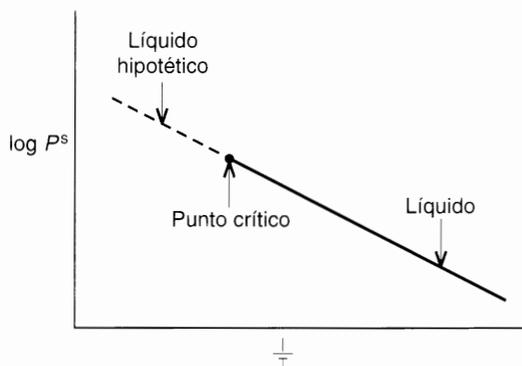


Figura 10.1 Extrapolación arbitraria, pero conveniente, de la presión de saturación del líquido en la región del líquido hipotético.

Tabla 10.1 Solubilidades (fracción molar $\times 10^4$) de gases en distintos disolventes, a 25 °C y presión parcial del gas de 1,013 bar.

	Ideal	$n\text{-C}_7\text{F}_{16}$	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	CCl_4	CS_2	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$
H_2	8	14.01	6.88	3.19	1.49	2.31
N_2	10	38.7	—	6.29	2.22	5.92
CH_4	35	82.6	—	28.4	13.12	—
CO_2	160	208.8	121	107	32.8	22.3

² La presión parcial p_i es, por definición, igual al producto de la fracción molar en la fase gaseosa, por la presión total: $p_i \equiv y_i P$.

La solubilidad ideal dada por la Ecuación (10.2) adolece de dos defectos graves. En primer lugar, es independiente de la naturaleza del disolvente; la Ecuación (10.2) establece que un gas, a una determinada temperatura y presión parcial, tiene la misma solubilidad en *todos* los disolventes. Esta conclusión es contraria a las observaciones experimentales, como se muestra en la Tabla 10.1. En segundo lugar, la Ecuación (10.2) junto con el esquema de extrapolación de la Figura 10.1, predice que, a presión parcial constante, la solubilidad de un gas disminuye siempre al aumentar la temperatura. Esta predicción es correcta la mayoría de las veces, pero no siempre; a la temperatura ambiente, las solubilidades de gases ligeros como el helio, el hidrógeno y el neón, en la mayor parte de los disolventes, aumentan cuando aumenta la temperatura, y a temperaturas algo más altas, las solubilidades de gases como el nitrógeno, el oxígeno, el argón y el metano, en muchos disolventes comunes, también aumentan cuando aumenta la temperatura. Por estas dos causas, la ecuación de la solubilidad ideal tiene una aplicabilidad muy limitada: debería utilizarse sólo cuando se desee una primera estimación de la solubilidad del gas.

10.2 Ley de Henry y su significado termodinámico

Hace ya muchos años se observó que la solubilidad de un gas en un líquido suele ser proporcional a su presión parcial en la fase gaseosa, siempre que esta presión parcial no sea demasiado alta. La ecuación que describe este comportamiento se conoce generalmente como *ley de Henry*:

$$p_i = y_i P = k x_i \quad (10.3)$$

donde, para un soluto y un disolvente dados, k es una constante de proporcionalidad que depende sólo de la temperatura³. La Ecuación (10.3) siempre es una buena aproximación cuando la solubilidad y la presión parcial del soluto son pequeñas y cuando la temperatura está muy por debajo de la temperatura crítica del disolvente. Los límites de la presión parcial y de la solubilidad para que se cumpla la Ecuación (10.3) varían de un sistema a otro, y las razones de esta variación se verán más adelante. En general, como norma *aproximada* para muchos sistemas comunes, la presión parcial no debe exceder 5 o 10 bar y la solubilidad no debe exceder el 3 por ciento en moles; sin embargo, se suelen observar grandes desviaciones de la Ecuación (10.3) incluso a solubilidades mucho más bajas, para los sistemas en que el soluto y el disolvente son de naturaleza química muy distinta (por ejemplo, sistemas con helio o hidrógeno). Por otra parte, para algunos sistemas (por ejemplo, dióxido de carbono-benceno a temperatura próxima al ambiente), la Ecuación (10.3) parece cumplirse hasta presiones parciales y solubilidades altas, pero estos casos son raros; la validez aparente de la Ecuación (10.3) hasta solubilidades altas es normalmente fortuita debido a la cancelación de dos (o más) factores que, tomados separadamente, harían fracasar la ecuación.

Podemos identificar las simplificaciones que conducen a la Ecuación (10.3) comparándola con la Ecuación (10.1). Un examen de los primeros miembros de estas ecuaciones indica que en la ley de Henry se considera ideal la fase gaseosa y, además, se sustituye la fugacidad por la presión parcial: esta simplificación puede eliminarse por los métodos estudiados en el Capítulo 5. Una comparación de los segundos miembros indica que la fugacidad en la fase líquida se supone proporcional a la fracción molar y que la constante de proporcionalidad se toma como factor empírico que depende de la naturaleza del soluto y del disolvente, así como de la temperatura. El significado termodinámico de esta constante puede establecerse comparando la fugacidad del líquido expresada por la ley de Henry con la que se obtiene de forma más convencional, utilizando el concepto de coeficiente de actividad γ y la fugacidad en un estado estándar f^0 :

$$f_2^L = k x_2 = H_{2,1} x_2 = \gamma_2 x_2 f_2^0 \quad (10.4)$$

³ Como se discute en la Sección 10.3, para un sistema binario dado, la constante de Henry, $H_{2,1}$, depende de la temperatura y, en menor grado, de la presión total. Una definición precisa de $H_{2,1}$ viene dada por la Ecuación (6.31) o por la Ecuación (10.9).

Entonces,

$$k = H_{2,1} = \gamma_2 f_2^0 \quad (10.5)$$

donde el subíndice 1 se refiere al disolvente y el 2 al soluto.

A una temperatura y presión dadas, la fugacidad en el estado estándar es una constante y no depende de la fracción molar del soluto en la fase líquida. Puesto que k no depende de x_2 , de la Ecuación (10.5) se deduce que el coeficiente de actividad γ_2 también debe ser independiente de x_2 ; siendo esta característica, la constancia del coeficiente de actividad, la que contiene la hipótesis fundamental de la ley de Henry.

El coeficiente de actividad de un soluto apenas cambia con la fracción molar del soluto cuando ésta es suficientemente pequeña. Este hecho se puede demostrar matemáticamente. Para fijar ideas, consideremos el caso en que γ_2 está normalizado de forma que se aproxima a la unidad cuando la fracción molar de 2 tiende a la unidad. Como se ha visto en el Capítulo 6, es conveniente expresar $\ln \gamma_2$ como una serie de potencias en $(1 - x_2)$:

$$RT \ln \gamma_2 = A(1 - x_2)^2 + B(1 - x_2)^3 + \dots \quad (10.6)$$

donde A, B, \dots son constantes que dependen de la temperatura y de las fuerzas intermoleculares entre el soluto y el disolvente. La Ecuación (10.6) indica que si $x_2 \ll 1$, entonces γ_2 depende poco de x_2 y la ley de Henry proporciona una buena aproximación.

Es bien sabido que la ley de Henry proporciona una buena aproximación para solubilidades relativamente altas en algunos sistemas, pero falla para solubilidades relativamente bajas en otros sistemas. La Ecuación (10.6) permite profundizar en el significado de esta observación. Consideremos el caso en que solamente se mantiene el primer término de la serie, y se desprecian los términos superiores. El coeficiente A es una medida de la no idealidad; si A es positivo, indica la «falta de atracción» entre el soluto y el disolvente, mientras que si A es negativo, su valor absoluto puede ser una medida de la tendencia a formar un complejo entre el soluto y el disolvente. En cualquier caso, el valor absoluto de A/RT es el factor determinante del intervalo de validez de la ley de Henry; en el límite, si $A/RT = 0$ (disolución ideal), la ley de Henry se cumple en todo el intervalo de concentración $0 \leq x_2 \leq 1$. Si A/RT es pequeño comparado con la unidad, el coeficiente de actividad γ_2 no cambia mucho incluso para valores apreciables de x_2 , pero si A/RT es grande, incluso un valor pequeño de x_2 puede producir un cambio apreciable en el coeficiente de actividad con la composición. En el límite, cuando x_2 tiende a cero, el logaritmo del coeficiente de actividad tiende a un valor constante A/RT y, por tanto, la ley de Henry es válida como ley límite.

Como indica la Ecuación (19.3), la ley de Henry supone que la fugacidad de la fase gaseosa es igual a la presión parcial. Esta simplificación no es necesaria, pudiéndose eliminar fácilmente incluyendo un coeficiente de fugacidad de la fase gaseosa, ϕ , como se discutió con detalle anteriormente. La ley de Henry para el soluto i se puede escribir, más rigurosamente, como

$$f_i = \phi_i y_i P = H_{i, \text{disolvente}} x_i \quad (10.7)$$

La Tabla 10.2 presenta las constantes de Henry experimentales para cuatro gases en óxido de etileno a tres temperaturas. Estos resultados se obtuvieron a partir de los datos de solubilidad y de los datos volumétricos experimentales de la Tabla 10.3. Los segundos coeficientes del virial se necesitan para calcular los coeficientes de fugacidad de la fase de vapor. Los volúmenes molares parciales en la fase líquida de los solutos a dilución infinita son necesarios para corregir el efecto de la presión, como se estudiará en la sección siguiente.

Tabla 10.2 Constantes de Henry (bar) para cuatro gases en óxido de etileno*.

Temperatura (°C)	N ₂	Ar	CH ₄	C ₂ H ₆
0	2837	1692	621	85.4
25	2209	1439	622	110
50	1844	1287	603	131

* J. D. Olson, 1977, *J. Chem. Eng. Data*, 22: 326. El error experimental estimado es del 2 por ciento, aproximadamente.

Tabla 10.3 Propiedades volumétricas de cuatro sistemas óxido de etileno (1)/gas (2)**.

	Temperatura (°C)	cm ³ mol ⁻¹			
		N ₂	Ar	CH ₄	C ₂ H ₆
- B ₂₂	0	10,3	21,5	53,6	223
	25	4,7	15,8	42,8	187
	50	0,3	11,2	34,2	157
- B ₁₂	0	85,9	119	160	331
	25	69,4	98,6	133	273
	50	56,2	82,3	112	229
\bar{v}_2^L	0	41,1	35,9	44,4	61,3
	25	43,3	39,5	47,5	64,5
	50	48,5	43,6	52,0	68,6

** J. D. Olson, 1977, *J. Chem. Eng. Data*, 22: 326. Los segundos coeficientes del virial (- B₂₂) a partir de los trabajos citados en J. H. Dymond y E. B. Smith, 1980. *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures* (Oxford: Clarendon Press). Los segundos coeficientes del virial de interacción (- B₁₂) se han estimado con la correlación de C. Tsonopoulos, 1974. *AIChE J.*, 20: 263. Los volúmenes molares parciales en la fase líquida a dilución infinita (\bar{v}_2^L) se han estimado con la correlación de E. Lyckman, C. A. Eckert, y J. M. Prausnitz, 1965. *Chem. Eng. Sci.*, 20: 685.

10.3 Efecto de la presión sobre la solubilidad de un gas

En la sección anterior se ha examinado la hipótesis esencial de la ley de Henry, es decir, que a temperatura constante, la fugacidad del soluto *i* es proporcional a la fracción molar x_i . La constante de proporcionalidad $H_{i, \text{disolvente}}$ no es función de la composición, pero depende de la temperatura y, en menor grado, de la presión. La dependencia con la presión se puede despreciar siempre que la presión no sea demasiado alta. A altas presiones, sin embargo, el efecto no es despreciable y, por tanto, es necesario considerar la dependencia de la constante de Henry con la presión. Esta dependencia se obtiene fácilmente utilizando la ecuación exacta

$$\left(\frac{\partial \ln f_i^L}{\partial P} \right)_{T, x} = \frac{\bar{v}_i}{RT} \quad (10.8)$$

donde \bar{v}_i es el volumen molar parcial de *i* en la fase líquida. La definición termodinámica de la constante de Henry es

$$H_{i, \text{disolvente}} \equiv \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i^L}{x_i} \quad (\text{a temperatura y presión constantes}) \quad (10.9)$$

Sustituyendo la Ecuación (10.9) en la Ecuación (10.8), se obtiene

$$\left(\frac{\partial \ln H_{i,\text{disolvente}}}{\partial P} \right)_T = \frac{\bar{v}_i^x}{RT} \quad (10.10)$$

donde \bar{v}_i^x es el volumen molar parcial del soluto i en la fase líquida, a dilución infinita⁴. Integrando la Ecuación (10.10) y suponiendo, como anteriormente, que la fugacidad del soluto i , a temperatura y presión constantes, es proporcional a x_i , se obtiene una forma más general de la ley de Henry:

$$\ln \frac{f_i}{x_i} = \ln H_{i,\text{disolvente}}^{(P^r)} + \frac{\int_{P^r}^P \bar{v}_i^x dP}{RT} \quad (10.11)$$

donde, $H_{i,\text{disolvente}}^{(P^r)}$ es la constante de Henry evaluada a una presión de referencia arbitraria, P^r . Cuando $x_i \rightarrow 0$, la presión total es P_1^s , la presión (de vapor) de saturación del disolvente; por tanto, suele ser conveniente establecer $P^r = P_1^s$.

Si la temperatura de la disolución está muy por debajo de la temperatura crítica del disolvente, es razonable suponer que \bar{v}_i^x es independiente de la presión. Refiriéndose al disolvente con el subíndice 1 y al soluto con el 2, la Ecuación (10.11) puede escribirse como

$$\ln \frac{f_2}{x_2} = \ln H_{2,1}^{(P_1^s)} + \frac{\bar{v}_2^x (P - P_1^s)}{RT} \quad (10.12)$$

La Ecuación (10.12) se denomina *ecuación de Krichevsky-Kasarnovsky* (1935), aunque Dodge y Newton (1937) fueron los primeros en deducirla con claridad. Esta ecuación es muy útil para representar las solubilidades de gases poco solubles hasta presiones muy altas. Las Figuras 10.2 y 10.3 muestran que la ecuación de Krichevsky-Kasarnovsky reproduce con gran precisión los datos de solubilidad del hidrógeno y el nitrógeno en agua hasta 1000 bar; en este caso, la presión de vapor del disolvente es despreciable en comparación con la presión total y, por esta razón, en el eje de abscisas se escribe P en lugar de $P - P_1^s$. La ordenada en el origen de estos gráficos proporciona $H_{2,1}^{(P_1^s)}$, y las pendientes permiten calcular los volúmenes molares parciales de los solutos gaseosos en la fase líquida. A 25°C, las Figuras 10.2 y 10.3 proporcionan los volúmenes molares parciales: el del hidrógeno es 19.5 y el del nitrógeno 32.8 cm³ mol⁻¹. Estos resultados están en buena concordancia con los volúmenes molares parciales de estos gases en agua obtenidos a partir de medidas dilatométricas. En unos estudios muy minuciosos de solubilidades de gases en aminas y alcoholes, Brunner (1978, 1979) ha demostrado que la Ecuación (10.12) proporciona una representación excelente de los datos experimentales a alta presión.

Es de esperar que la Ecuación (10.12) sea válida para todos los casos en que se cumplan las dos hipótesis en que se basa esta ecuación. Una de ellas es que el coeficiente de actividad del soluto no cambie apreciablemente en el intervalo de x_2 considerado: en otras palabras, x_2 debe ser pequeño, como se ha indicado en la sección precedente. La otra hipótesis establece que la disolución líquida a dilución infinita debe ser prácticamente incompresible, y es completamente válida a temperaturas que distan mucho de la temperatura crítica de la disolución.

⁴ Los volúmenes molares parciales en la fase líquida se tratan en la Sección 12.4.

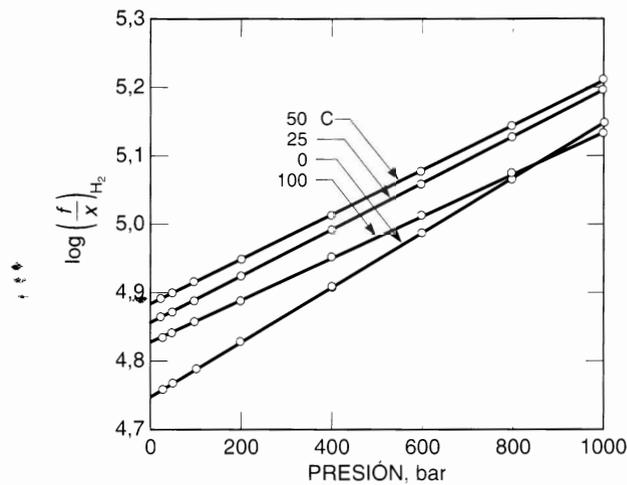


Figura 10.2 Solubilidad del hidrógeno en agua hasta altas presiones.

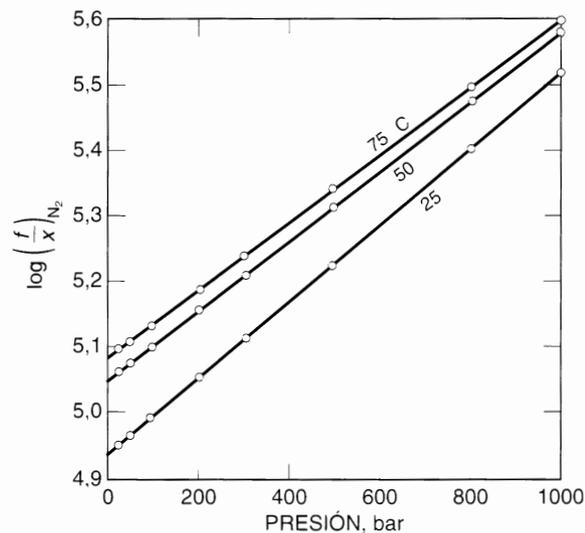


Figura 10.3 Solubilidad del nitrógeno en agua hasta altas presiones.

Para ilustrar el uso y limitaciones de la ecuación Krichevsky-Kasarnovsky, consideremos los datos de solubilidades a alta presión, del nitrógeno en amoníaco líquido (Wiebe y Gaddy, 1937). Estos datos se muestran en la Figuras 10.4, representados de la forma indicada en la Ecuación (10.12). A 0°C, la ecuación Krichevsky-Kasarnovsky se cumple hasta 1000 bar, pero a 70°C empieza a fallar a aproximadamente 600 bar. Esta asombrosa diferencia se explica rápidamente, considerando las dos hipótesis mencionadas: a 0°C, el amoníaco líquido es un disolvente líquido no dilatado (la temperatura crítica del amoníaco es 132.3°C) y la solubilidad del nitrógeno es pequeña en todo el intervalo, solamente 2.2 por ciento, en moles, a 1000 bar. Por consiguiente, a 0°C, las hipótesis de la Ecuación (10.12) se cumplen razonablemente. Sin embargo, a 70°C, el amoníaco líquido está ya bastante dilatado (es compresible) y la solubilidad del nitrógeno deja de ser pequeña, alcanzando un valor de 12.9 por ciento, en moles, a 1000 bar. En estas condiciones, no

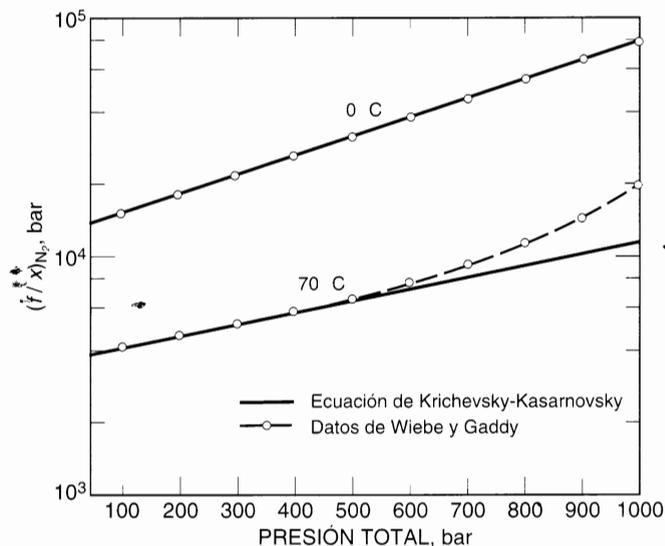


Figura 10.4 Éxito y fracaso de la ecuación Krichevsky-Kasarnovsky. Solubilidad del nitrógeno en amoníaco líquido.

es razonable esperar que el coeficiente de actividad del nitrógeno en la fase líquida sea independiente de la composición, ni que el volumen molar parcial sea constante. Como consecuencia, no es sorprendente que la ecuación Krichevsky-Kasarnovsky proporcione una representación excelente de los datos en todo el intervalo de presiones a 0 °C, pero falle a altas presiones para los datos a 70 °C.

La variación del coeficiente de actividad del soluto con la fracción molar puede tenerse en cuenta por alguno de los métodos estudiados en el Capítulo 6. En el caso más simple podemos suponer que el coeficiente de actividad del *disolvente* viene dado por la ecuación de Margules con dos sufijos:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{RT} x_2^2 \quad (10.13)$$

donde A es una constante empírica determinada por las fuerzas intermoleculares de la disolución. Normalmente, A depende débilmente de la temperatura.

El coeficiente de actividad del soluto, γ_2^* , normalizado según el criterio asimétrico (véase la Sección 6.4), se obtiene a partir de la ecuación de Gibbs-Duhem y viene dado por

$$\ln \gamma_2^* = \frac{A}{RT} (x_1^2 - 1) \quad (10.14)$$

La fugacidad del componente 2 a la presión P_1^s es

$$f_2 = \gamma_2^* H_{2,1}^{(P_1^s)} x_2 \quad (10.15)$$

y en lugar de la Ecuación (10.12) se obtiene⁵:

$$\ln \frac{f_2}{x_2} = \ln H_{2,1}^{(P_1^s)} + \frac{A}{RT} (x_1^2 - 1) + \frac{\bar{v}_2^L (P - P_1^s)}{RT} \quad (10.16)$$

⁵ La Ecuación (10.16) supone que el volumen molar parcial del soluto es independiente de la presión y la composición en los intervalos de presión y composición considerados.

La Ecuación (10.16) es la *ecuación de Krichewsky-Ilinskaya* (1945). Debido al parámetro adicional, tiene una aplicabilidad más amplia que la Ecuación (10.12). Es especialmente útil para disoluciones de gases ligeros (como helio o hidrógeno) en disolventes líquidos donde la solubilidad es apreciable. Por ejemplo, Orentlicher (1964) encontró que la Ecuación (10.16) puede usarse para correlacionar los datos de solubilidades del hidrógeno en diversos disolventes a bajas temperaturas y presiones hasta 100 bar. La Tabla 10.4 muestra los parámetros publicados por Orentlicher. La solubilidad del hidrógeno en los sistemas estudiados puede llegar a ser del 20 por ciento, en moles, y, por tanto, los datos no pueden ser representados adecuadamente por la simple ecuación de Krichewsky-Kasarnovsky.

Tabla 10.4 Parámetros termodinámicos para correlacionar las solubilidades del hidrógeno*.

Disolvente	T (K)	$H_{2,1}^{(P_1^s)}$ (bar)	A (J mol ⁻¹)	\bar{v}_2' (cm ³ mol ⁻¹)
CO	68	648	704 ± 69	31.2
	78	476		32.6
	88	405		34.4
N ₂	68	547	704 ± 69	30.4
	79	456		31.5
	95	345		34.4
CH ₄	90	1848	1486 ± 297	29.7
	110	1050		31.0
	144	638		36.0
C ₂ H ₆	144	2634	2478 ± 198	37.9
	200	1672		44.2
	228	1226		54.3
C ₃ H ₈	228	1692	2478 ± 198	50
	255	1317		51
	282	1044		63

* Orentlicher (1964). A no depende de la temperatura en el intervalo de temperaturas estudiado, con la precisión de los datos.

Si solamente se dispone de datos de solubilidad de gases en función de la presión, a una temperatura dada, es difícil obtener los tres parámetros isoterms ($H_{2,1}^{(P_1^s)}$, \bar{v}_2' y A) a partir de una correlación de los datos. Cuando se representa $\ln(f_2/x_2)$ frente a $(P - P_1^s)$, la ordenada en el origen y la pendiente deben proporcionar $H_{2,1}^{(P_1^s)}$ y los parámetros de ambos términos correctivos de la Ecuación (10.16). A menudo no es posible obtener un solo juego de valores de \bar{v}_2' y A a partir de datos de solubilidad únicamente. Se necesita más información para determinar los tres parámetros de la Ecuación (10.16). En ausencia de la información experimental adecuada, se puede utilizar una ecuación de estado como se discute a continuación.

Hagamos $W = \ln(f_2/x_2)$ y consideremos el cambio isoterms de W en la región $P = P_1^s$ y $x_2 = 0$. A temperatura constante T , W se puede desarrollar en serie de Taylor:

$$W(P, x_2) = W(P_1^s, 0) + \left(\frac{\partial W}{\partial P} \right)_{P_1^s} (P - P_1^s) + \left(\frac{\partial W}{\partial x_2} \right)_{x_2=0} x_2 \quad (10.17)$$

Comparando con la Ecuación (10.16) se deduce que

$$W(P_1^s, 0) = \ln H_{2,1}^{(P_1^s)} \quad (10.18)$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial P} \right)_{P_1^s} = \frac{\bar{v}_2'}{RT} \quad (10.19)$$

y

$$\left(\frac{\partial W}{\partial x_2}\right)_{x_2=0} = -\frac{2A}{RT} \quad (10.20)$$

Los parámetros $H_{2,1}^{(P_1^s)}$, \bar{v}_2^s y A se pueden calcular a partir de la ecuación de estado.

En primer lugar,

$$H_{2,1}^{(P_1^s)} = P_1^s \phi_2^{L,s} \quad (10.21)$$

donde $\phi_2^{L,s}$ es el coeficiente de fugacidad del soluto 2 en la fase líquida, a la temperatura T , a dilución infinita ($x_2 = 0$), y para un volumen molar del líquido, v_1^s , que es el volumen molar saturado del disolvente a la temperatura T .

En segundo lugar, se puede deducir que

$$\bar{v}_2^s = - \left[\frac{(\partial P / \partial n_2)_{T, V, n_1}}{(\partial P / \partial V)_{T, n_1, n_2}} \right]_{n_2=0} \quad (10.22)$$

donde n es la cantidad de sustancia y V el volumen total (véase el Capítulo 3). Por último,

$$A = -\frac{RT}{2} \left(\frac{\partial \ln \phi_2^L}{\partial x_2} \right)_{P=P_1^s, T, x_2=0} \quad (10.23)$$

Si se dispone de una ecuación de estado adecuada para la mezcla diluida, se pueden calcular los tres parámetros de Krichevsky-Ilinskaya. Para ello, es necesario que la ecuación de estado sea válida en todo el intervalo de densidad, desde cero a $(v_1^s)^{-1}$, porque (véase el Capítulo 3) los coeficientes de fugacidad dependen de una *integral* de la ecuación de estado.

Como se ha estudiado en otros capítulos, las propiedades termodinámicas calculadas para una mezcla suelen depender mucho de las reglas de mezcla y especialmente del término de interacción mixta para el parámetro de energía característica. Por ejemplo, en ecuaciones del tipo Van der Waals, la constante a (para una mezcla binaria) se suele escribir como

$$a = x_1^2 a_1 + x_2^2 a_2 + 2x_1 x_2 (a_1 a_2)^{1/2} (1 - k_{12}) \quad (10.24)$$

donde k_{12} es un parámetro binario que tiene un gran efecto sobre ϕ_2^L , especialmente cuando x_2 es pequeña.

Para una ecuación de estado dada, el parámetro binario importante k_{12} puede determinarse a partir de las constantes de Henry experimentales o a partir de datos de equilibrio líquido-vapor, utilizando la Ecuación (10.21); el parámetro k_{12} se ajusta para que los coeficientes de fugacidad calculados, $\phi_2^{L,s}$, satisfagan la Ecuación (10.21). Una vez conocido k_{12} , se puede también utilizar para calcular los parámetros \bar{v}_2^s y A . Por tanto, con la ayuda de una ecuación de estado, los datos de solubilidad de gases a baja presión ($H_{2,1}^{(P_1^s)}$) se pueden usar para calcular la solubilidad del gas a presiones más altas. Aunque estos cálculos pueden llevarse a cabo directamente sin utilizar una ecuación como la de Krichevsky-Ilinskaya (véanse los Capítulos 3 y 12), el procedimiento descrito anteriormente pone de manifiesto la correspondencia directa entre un método, basado en un coeficiente de actividad, y otro, basado en una ecuación de estado. Bender *et al.* (1984) han presentado algunos ejemplos de esta correspondencia. Utilizando la ecuación de estado de Redlich-Kwong (o de Peng-Robinson), Bender *et al.* demostraron que las solubilidades gaseosas calculadas a altas presiones, para el hidrógeno en etilendiamina y para el metano en *n*-hexano, están en buena concordancia con los valores experimentales.

Otro ejemplo de este procedimiento lo proporcionan los datos de solubilidades de dióxido de carbono en fenol (Yau *et al.*, 1992) a 75, 100, 125 y 150 °C mostrados en la Figura 10.5. La ecuación de estado utilizada ha sido la de Redlich-Kwong-Soave (véase la Sección 12.8); para cada isoterma, el parámetro de interacción, k_{12} , se obtuvo mediante una regresión de datos de equilibrio líquido-vapor para el mismo

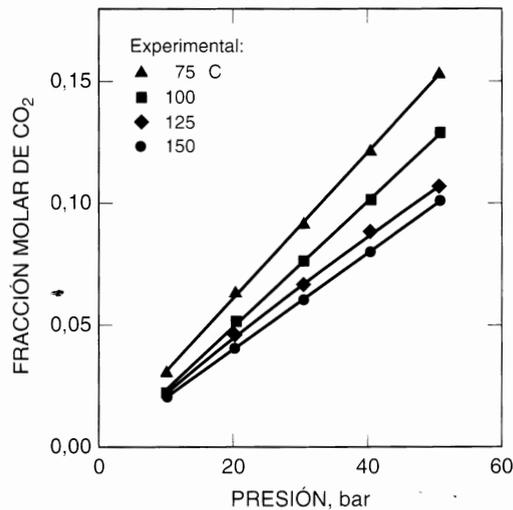


Figura 10.5 Solubilidad del dióxido de carbono en fenol. Las líneas continuas están calculadas con la ecuación de Krichevsky-Ilinskaya [Ecuación (10.16)], utilizando los parámetros de la Tabla 10.5, para la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave. Los datos experimentales son de Yau *et al.* (1992).

sistema binario. La Tabla 10.5 muestra los parámetros termodinámicos resultantes para la solubilidad del dióxido de carbono en fenol, $H_{2,1}^{(P_1^s)}$, \bar{v}_2^s y A , obtenidos a partir de las Ecuaciones (10.21), (10.22) y (10.23), respectivamente. Como muestra la Figura 10.5, la ecuación de Krichevsky-Ilinskaya [Ecuación (10.16)], con los parámetros de la Tabla 10.5, representa bien los datos experimentales en todo el intervalo de temperaturas y presiones estudiado.

Tabla 10.5 Parámetros termodinámicos para correlacionar la solubilidad del dióxido de carbono en fenol. El parámetro k_{12} se obtuvo mediante una regresión de datos del equilibrio líquido-vapor para el sistema dióxido de carbono/fenol, para cada isoterma.

Temp. (°C)	$k_{12} \times 10^2$	$H_{2,1}^{(P_1^s)}$ (bar)	A (J mol ⁻¹)	\bar{v}_2^s (cm ³ mol ⁻¹)
75	7,53	330	1347	45,3
100	7,72	384	1465	48,6
125	7,19	436	1531	52,1
150	6,31	473	1597	56,3

10.4 Efecto de la temperatura sobre la solubilidad de un gas

Muchos libros elementales de química establecen, sin matizaciones, que la solubilidad de un gas disminuye cuando aumenta la temperatura. Aunque la afirmación es muchas veces correcta, hay también muchos casos en que no es cierta, especialmente a altas temperaturas, donde es más frecuente que la solubilidad aumente con la temperatura.

No se pueden hacer generalizaciones sencillas sobre el efecto de la temperatura sobre la solubilidad, como se indica en la Figura 10.6 que muestra las constantes de Henry en función de la temperatura para nueve sistemas binarios. Llama la atención, no solamente que las constantes de Henry varían significativamente de un sistema a otro, sino que además el efecto de la temperatura depende mucho de las propiedades del sistema en particular, y también de la temperatura.

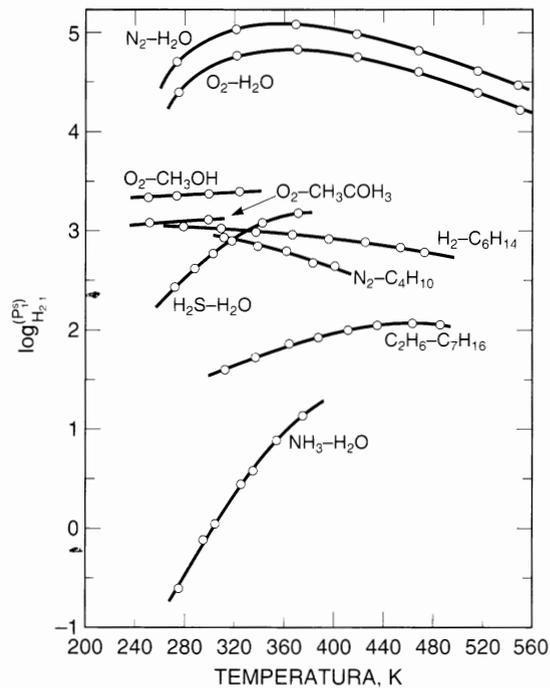


Figura 10.6 Las constantes de Henry (bar) para diversos gases pueden variar más de cinco órdenes de magnitud. El efecto de la temperatura difiere cualitativamente de un sistema a otro.

La derivada de la solubilidad con la temperatura, calculada con la ecuación de Gibbs-Helmholtz⁶, está directamente relacionada con la entalpía molar parcial o la entropía molar parcial del soluto gaseoso en la fase líquida. Por consiguiente, si se conoce el cambio de entalpía o entropía de la disolución, se podrá conocer el efecto de la temperatura sobre la solubilidad. Para una deducción general de las relaciones termodinámicas, pueden consultarse otras obras (Hildebrand y Scott, 1962; Sherwood, 1962); en este libro consideraremos solamente el caso relativamente simple en que el disolvente es prácticamente no volátil y la solubilidad suficientemente pequeña, de modo que el coeficiente de actividad del soluto es independiente de la fracción molar. Con estas restricciones, se puede demostrar que

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial 1/T}\right)_P = \frac{\Delta \bar{h}_2}{R} \quad (10.25)$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial \ln T}\right)_P = \frac{\Delta \bar{s}_2}{R} \quad (10.26)$$

donde x_2 es la fracción molar del soluto gaseoso en la saturación y

$$\Delta \bar{h}_2 \equiv \bar{h}_2^L - h_2^G, \quad \Delta \bar{s}_2 \equiv \bar{s}_2^L - s_2^G$$

donde h_2^G y s_2^G son la entalpía y la entropía, respectivamente, del gas 2 puro, a la temperatura y presión del sistema.

⁶ Véase la Ecuación (6.12).

Consideremos primero la Ecuación (10.26); si el cambio de entropía molar parcial del soluto es positivo, la solubilidad aumenta cuando aumenta la temperatura; en caso contrario, decrece. Para entender el significado del cambio de entropía, es conveniente dividirlo en dos partes:

$$\Delta \bar{s}_2 = (s_2^L - s_2^G) + (\bar{s}_2^L - s_2^L) \quad (10.27)$$

donde s_2^L es la entropía del líquido puro (hipotético), a la temperatura de la disolución. El primer término del segundo miembro de la Ecuación (10.27) es (prácticamente) la entropía de condensación del gas puro y podemos esperar, que en general, este término sea negativo porque la entropía (desorden) de un líquido es menor que la de un gas saturado, a la misma temperatura. El segundo término es la entropía molar parcial de la disolución del soluto condensado y, suponiendo una entropía de mezcla ideal de los dos líquidos, se puede escribir

$$\bar{s}_2^L - s_2^L = -R \ln x_2 \quad (10.28)$$

Como $x_2 < 1$, el segundo miembro de la Ecuación (10.27) es positivo y tanto mayor cuanto más pequeña sea la solubilidad. Se concluye, por tanto, que $\Delta \bar{s}_2$ debe ser positiva para todos los gases que tienen solubilidades pequeñas, y negativa para los demás; este resultado hace esperar que los gases poco solubles (valores muy pequeños de x_2) tengan coeficientes de temperatura positivos para su solubilidad, mientras que los gases más solubles (valores relativamente grandes de x_2) tengan coeficientes de temperatura negativos. Este comportamiento se confirma experimentalmente. Esta interpretación semicuantitativa del signo de $\Delta \bar{s}_2$ está de acuerdo con el comportamiento observado de las disoluciones gas-líquido, como muestra la Figura 10.7, donde el cambio de entropía molar parcial observado [Ecuación (10.26)] está relacionado con la entropía molar parcial ideal del soluto condensado [Ecuación (10.28)]. El gráfico representa los resultados experimentales a 25 °C para 14 gases en seis disolventes, a la presión parcial de 1.013 bar. La figura se puede dividir en dos partes: la parte superior corresponde a un coeficiente de temperatura positivo para la solubilidad, y la parte inferior corresponde a un coeficiente de temperatura negativo.

La Figura 10.7 muestra que, de acuerdo con el análisis precedente, como regla general, la solubilidad de un gas aumenta con la temperatura cuando x_2 es pequeña ($-R \ln x_2$ es grande), y disminuye al aumentar la temperatura cuando x_2 es grande ($-R \ln x_2$ es pequeño). Ésta es sólo una regla general, y hay diferencias de comportamiento en los diferentes gases y los diferentes disolventes. Por ejemplo, consideremos la solubilidad que un gas debe tener para que el coeficiente de temperatura de su solubilidad sea cero (ningún cambio de la solubilidad con la temperatura). En perfluoroheptano (C_7F_{16}), $\Delta \bar{s}_2$ es cero cuando $-R \ln x_2 = 47,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; por consiguiente, el coeficiente de temperatura de la solubilidad, en este disolvente, cambia de signo cuando $x_2 = 3,43 \times 10^{-3}$. En disulfuro de carbono, sin embargo, el valor correspondiente es $x_2 = 0,76 \times 10^{-3}$. Los disolventes de la Figura 10.7 están ordenados, de izquierda a derecha, en orden decreciente de sus parámetros de solubilidad. A solubilidad constante (es decir, a x_2 constante), el coeficiente de temperatura de la solubilidad para un determinado gas tiene tendencia a aumentar (algebraicamente) cuando el parámetro de solubilidad del disolvente disminuye.

También se puede obtener información cualitativa sobre el efecto de la temperatura sobre la solubilidad del gas, a partir del cambio de entalpía molar parcial [Ecuación (10.25)]. Es útil dividir este cambio en dos partes:

$$\Delta \bar{h}_2 = (h_2^L - h_2^G) + (\bar{h}_2^L - h_2^L) \quad (10.29)$$

donde h_2^L es la entalpía del líquido puro (hipotético), a la temperatura de la disolución.

El primer término en la Ecuación (10.29) es (prácticamente) la entalpía de condensación del soluto puro y, como la entalpía de un líquido es generalmente menor que la de un gas a la misma temperatura, es de esperar que esta magnitud sea negativa⁷. El segundo término es la entalpía molar parcial de mezcla

⁷ A $T/T_c \gg 1$, $(h_2^L - h_2^G)$ puede ser positiva. Véase, por ejemplo, G. J. F. Breedveld y J. M. Prausnitz, 1973, *AIChE J.*, 19: 783, donde se demuestra que, a temperaturas reducidas muy altas, un aumento isoterma del volumen del fluido puede hacer descender su entalpía.

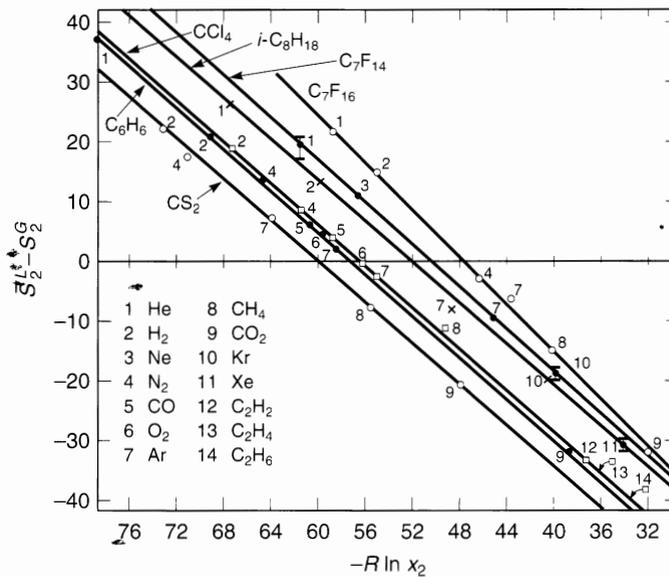


Figura 10.7 Entropía de disolución de gases en líquidos en función de la solubilidad del gas (fracción molar) x_2 , a 25°C y 1,013 bar (Hildebrand y Scott, 1962). Las unidades de entropía y de la constante R de los gases son $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

para el soluto líquido; si no hay solvatación entre soluto y disolvente, esta magnitud tiende a ser positiva (endotérmica) y la teoría de disoluciones regulares (Capítulo 7) dice que cuanto más grande es la diferencia entre las densidades de energía de cohesión del soluto y del disolvente, más grande es la entalpía de mezcla. Si esta diferencia es muy grande (por ejemplo, hidrógeno y benceno), el segundo término de la Ecuación (10.29) es el que prevalece; $\Delta \bar{h}_2$ es entonces positiva y la solubilidad aumenta cuando aumenta la temperatura. Sin embargo, si la diferencia entre las densidades de energía de cohesión es pequeña (por ejemplo, cloro y tetracloruro de carbono), el primer término en la Ecuación (10.29) es el que prevalece; $\Delta \bar{h}_2$ es entonces negativa y la solubilidad disminuye cuando aumenta la temperatura.

Si hay interacciones químicas específicas entre el soluto y el disolvente (por ejemplo, amoníaco y agua), los dos términos de la Ecuación (10.29) son negativos (exotérmicos) y la solubilidad disminuye rápidamente cuando aumenta la temperatura.

El efecto de la temperatura sobre la solubilidad depende de las fuerzas intermoleculares del sistema soluto-disolvente. Cuando la presión parcial del soluto es pequeña, la solubilidad generalmente decrece con la temperatura, pasa por un mínimo y luego aumenta. Como ejemplo, la Figura 10.8 muestra la solubilidad del metano en *n*-heptano en un intervalo amplio de temperaturas. Para la mayor parte de los sistemas, la temperatura correspondiente al mínimo de solubilidad se encuentra a temperaturas bastante superiores a la ambiente, pero para gases ligeros, el mínimo de solubilidad suele observarse a temperaturas bajas.

Benson y Krause (1976) han publicado un estudio muy completo de las solubilidades de gases simples en agua entre 0 y 50°C. La evidencia empírica y teórica demuestra que, aunque otras expresiones pueden proporcionar aproximaciones razonables, como *mejor* se representa el efecto de la temperatura sobre las constantes de Henry, en intervalos pequeños de temperatura, es mediante una ecuación de la forma

$$\ln H_{2,1} = x_2 \left(1 - \frac{T_2}{T} \right) - \beta \left(1 - \frac{T_2}{T} \right)^2 + \ln 1.01325 \quad (10.30)$$

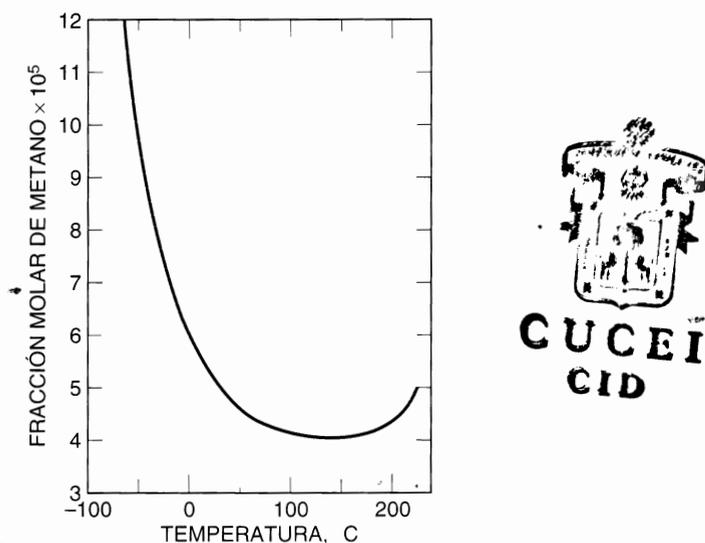


Figura 10.8 Solubilidad del metano en *n*-heptano cuando la fugacidad del metano en la fase de vapor es 0.01 bar.

En esta ecuación, $H_{2,1}$ es la constante de Henry (en bar) del soluto 2 en el disolvente 1 (agua); z_2 y T_2 son las constantes específicas del soluto. Para gases simples, β es una constante universal. La Ecuación (10.30) está basada principalmente en datos experimentales entre 0 y 50 °C.

La Tabla 10.6 muestra las constantes z_2 y T_2 de siete solutos; éstas, a su vez, pueden relacionarse con las propiedades físicas del soluto. A partir de la Ecuación (10.30), es evidente que T_2 es la temperatura a la que $H_{2,1}$ es 1 atm. Cuando $H_{2,1}$ se expresa en atmósferas, T_2 es el punto de ebullición normal de un líquido hipotético, un soluto condensado en donde cada molécula de soluto está completamente rodeada de moléculas de agua. La Ecuación (10.30) da buenos resultados para la entropía y la entalpía parcial de disolución y, más aún, para la capacidad calorífica molar parcial del soluto. Por consiguiente, aunque la Ecuación (10.30) parece ser poco más que un resumen de un conjunto grande de buenos datos experimentales, puede servir también de guía para la comprensión teórica de las disoluciones acuosas diluidas de no electrolitos. Para apreciar el posible significado teórico de esta ecuación, es necesario consultar el detallado trabajo de Benson y Krause. Mencionamos este trabajo para resaltar aquí, una vez más, que la termodinámica del equilibrio de fases progresa más rápidamente cuando se analizan buenos datos experimentales, con la atención puesta en las propiedades termodinámicas⁸, así como en sus derivadas, y con la intención de establecer conexiones entre teoría y experimentos.

En un intervalo más amplio de temperaturas, las ecuaciones simples, como la Ecuación (10.30), son incapaces de describir la constante de Henry. Harvey (1996) desarrolló una correlación semiempírica de constantes de Henry en un amplio intervalo de temperaturas. Como ilustración, la Figura 10.9 muestra las constantes de Henry de seis gases no polares en agua, en función de la temperatura, obtenidas a partir de la correlación de Harvey. Además del máximo (que corresponde al mínimo de solubilidad), es sorprendente la disminución de la constante de Henry al aproximarse a la temperatura crítica del agua (647.1 K).

Aunque hoy en día se comprende bien, el comportamiento de la constante de Henry cerca del punto crítico del disolvente ha sido una fuente de confusiones (por ejemplo, la sugerencia errónea de que $H_{2,1}$ tiende a cero, o a un valor constante para todos los solutos en este límite). Beutier y Renon (1978) demostraron que la constante de Henry del soluto 2, en el punto crítico del disolvente 1, viene dada por

⁸ En este caso, la propiedad termodinámica es la constante de Henry; las derivadas de propiedades son la energía y la entropía molares parciales (primeras derivadas) y la capacidad calorífica molar parcial (segunda derivada).

Tabla 10.6 Parámetros de la Ecuación (10.30) (con $\beta = 36,885$) que proporcionan las constantes de Henry (en bar), para siete solutos gaseosos en agua en el intervalo de 0 a 50°C (Benson y Krause, 1976).

Solutos	$T_2(K)$	z_2
Helio	131,42	41,824
Neón	142,50	41,667
Nitrógeno	162,02	41,712
Oxígeno	168,85	40,622
Argón	168,87	40,404
Kriptón	179,21	39,781
Xenón	188,78	39,273

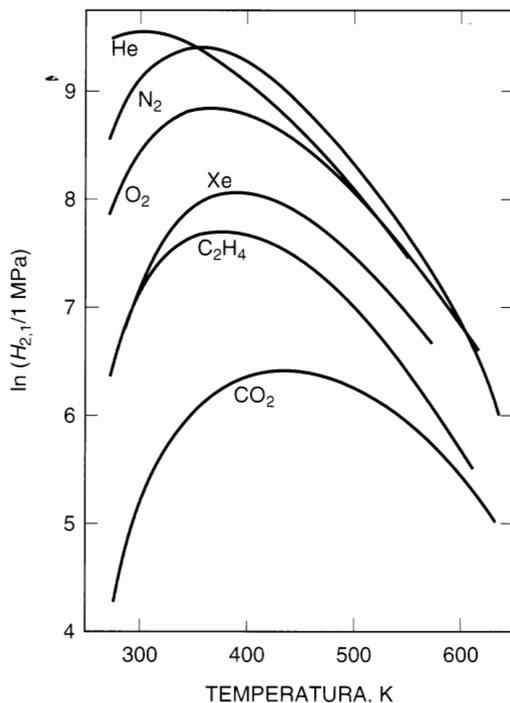


Figura 10.9 Constantes de Henry, $H_{2,1}$, para algunos gases en agua. Las curvas representan los datos ajustados con la correlación de Harvey (1996).

$H_{2,1} = P_{c1} \phi_2^z$, donde P_{c1} es la presión crítica del disolvente y ϕ_2^z es el coeficiente de fugacidad del soluto a dilución infinita, a la temperatura y presión críticas del disolvente. La derivada $dH_{2,1}/dT$ diverge hacia menos infinito (o hacia más infinito para algunos pares soluto/disolvente) debido a la divergencia de la compresibilidad del disolvente.

Japas y Levelt Sengers (1989) dedujeron la forma funcional correcta de esta divergencia. Cerca del punto crítico del disolvente, hay una función de la constante de Henry lineal con la densidad:

$$T \ln(H_{2,1}/f_1) = A + B(\rho_1 - \rho_{c1}) \quad (10.31)$$

donde f_1 y ρ_1 son la fugacidad y la densidad, respectivamente, del disolvente puro y ρ_{c_1} es la densidad crítica del disolvente. En la Ecuación (10.31), la constante A se relaciona con $H_{2,1}$ en el punto crítico del disolvente a través de ϕ_2^c ; y la constante B se relaciona con una derivada termodinámica denominada *parámetro de Krichevsky* (véase, por ejemplo, Levelt Sengers, 1991), que es la magnitud clave para describir las mezclas diluidas cerca del punto crítico del disolvente. Japas y Levelt Sengers han deducido también una relación lineal para el *coeficiente de distribución a dilución infinita* K^x ,

$$T \ln K^x = 2B(\rho_{L,1}^s - \rho_{c,1}) \quad (10.32)$$

donde $\rho_{L,1}^s$ es la densidad del disolvente líquido saturado y K^x está definida a lo largo de la curva de coexistencia del disolvente por

$$K^x \equiv \lim_{x_2 \rightarrow 0} (y_2/x_2) \quad (10.33)$$

Aunque las Ecuaciones (10.31) y (10.32) son sólo resultados asintóticos, describen los datos experimentales en un amplio intervalo de condiciones. La Figura 10.10 muestra datos de la constante de Henry para distintos solutos en agua, representados según la Ecuación (10.31). Los datos están muy bien alineados (mejor de lo que cabría esperar de una expresión deducida solamente para las proximidades del punto crítico) desde temperaturas próximas a la crítica hasta aproximadamente 100 °C.

Aunque no comprendemos completamente las razones de este comportamiento lineal en intervalos amplios, podemos utilizarlo para desarrollar correlaciones, por ejemplo, para las constantes de Henry (Harvey y Levelt Sengers, 1990; Harvey, 1996) y para los coeficientes de distribución a dilución infinita

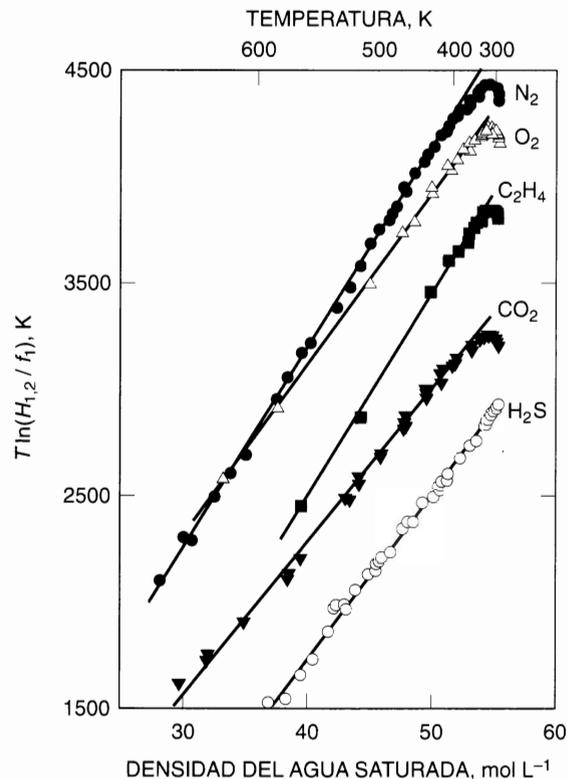


Figura 10.10 Constantes de Henry para algunos gases en agua, representadas utilizando la Ecuación (10.31).

(Álvarez *et al.*, 1994). Como estas correlaciones están «ancladas» por la forma funcional correcta de la zona crítica, pueden ser extrapoladas a altas temperaturas con más fiabilidad que las ecuaciones empíricas ajustadas. Estos resultados demuestran que podemos mejorar las correlaciones escogiendo las variables independientes adecuadas (aquí, la densidad del disolvente) y utilizando razonablemente las condiciones límite teóricas.

10.5 Estimación de la solubilidad de un gas

Los datos fiables de solubilidad de gases en líquidos no son abundantes, especialmente a temperaturas lejos de 25 °C. Hildebrand y colaboradores obtuvieron una gran cantidad de datos precisos en condiciones próximas a la temperatura ambiente y, por ello, consideraremos en primer lugar las correlaciones semiempíricas establecidas por ellos.

La Figura 10.11 muestra las solubilidades de 12 gases (a 25 °C y presión parcial de 1,013 bar) en función del parámetro de solubilidad del disolvente, y la Figura 10.12 muestra las solubilidades de 13 gases (en las mismas condiciones) en nueve disolventes en función del parámetro energético de Lennard-Jones (ϵ/k) determinado a partir de datos del segundo coeficiente del virial de los solutos. Estos gráficos, presentados por Hildebrand y Scott (1962), indican que las solubilidades de gases no polares en disolventes no polares se pueden correlacionar con dos parámetros: el parámetro de solubilidad del disolvente y el parámetro energético de Lennard-Jones del soluto. Las Figuras 10.11 y 10.12, por tanto, se pueden utilizar con cierta fiabilidad para predecir solubilidades en sistemas no polares para los que no haya datos experimentales disponibles; estas predicciones están necesariamente limitadas a sistemas a 25 °C, pero con la

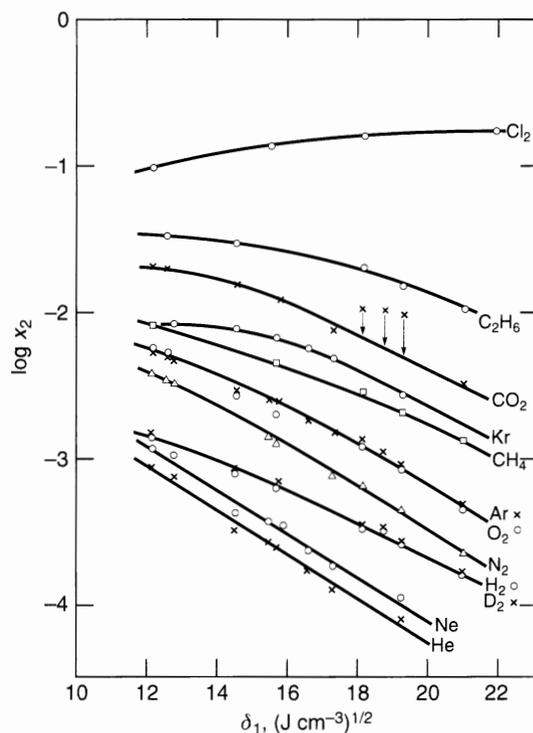


Figura 10.11 Solubilidades de gases en líquidos a 25 °C y presión parcial de 1,013 bar, en función del parámetro de solubilidad del disolvente, δ_1 (Hildebrand y Scott, 1962).

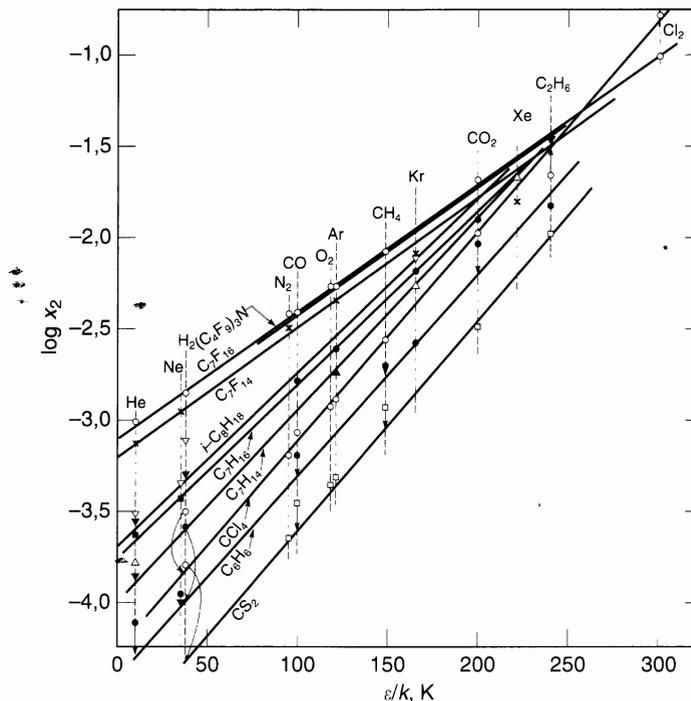


Figura 10.12 Solubilidades de gases en líquidos a 25°C y presión parcial de 1,013 bar, en función del ϵ/k característico del soluto (potencial de Lennard-Jones 12-6) (Hirschfelder *et al.*, 1954).

ayuda de la Ecuación (10.26) y los datos de entropía mostrados en la Figura 10.7, es posible predecir las solubilidades a otras temperaturas no muy distantes de 25°C.

Las Figuras 10.11 y 10.12 son útiles, pero sin menoscabo de su utilidad hay que reconocer que incluso para sistemas no polares a una temperatura dada hay desviaciones significativas del comportamiento «regular»; las líneas rectas correlacionan la mayor parte de los resultados experimentales pero hay excepciones notables. En la Figura 10.11 las solubilidades del dióxido de carbono en benceno, tolueno y tetracloruro de carbono son algo mayores que las predichas a partir de los resultados obtenidos en otros disolventes. La alta solubilidad en hidrocarburos aromáticos se puede atribuir, probablemente, a una interacción ácido-base de Lewis entre el dióxido de carbono (ácido) y el aromático (básico); aparentemente hay también algunas interacciones químicas específicas entre el dióxido de carbono y el tetracloruro de carbono que se pueden relacionar con el momento cuadrupolar del dióxido de carbono. En la Figura 10.12 las solubilidades de los gases cuánticos, helio, hidrógeno y neón, son un poco mayores que las esperadas las discrepancias se hacen más grandes a medida que aumenta el parámetro de solubilidad del disolvente. Estas anomalías no están aún completamente explicadas⁹.

Las correlaciones de Hildebrand proporcionan una buena base para estimar las solubilidades de gases en sistemas no polares a temperaturas próximas a 25°C pero, como la entropía de la disolución depende de la temperatura, estas correlaciones no son aplicables a temperaturas lejos de 25°C. Desafortunadamente, los datos de solubilidad a temperaturas mayores o menores que la ambiente son escasos, por lo que no pueden usarse correlaciones estrictamente empíricas; en su lugar, es necesario recurrir a cualquier método teórico disponible que sea adecuado.

⁹ Véanse J. H. Hildebrand y R. H. Lamoreaux, 1974, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 13: 110, y R. G. Linford y D. G. T. Thornhill, 1977, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 27: 479 para una discusión completa de los refinamientos de la teoría de disoluciones regulares para correlacionar solubilidades de gases. Desafortunadamente, estos refinamientos están limitados a temperaturas cerca de 25°C.

Un método riguroso para la predicción de solubilidades de gases requiere una teoría de disoluciones válida. Aunque se va progresando en el desarrollo de esa teoría¹⁰, aún no se ha alcanzado el nivel de las aplicaciones prácticas. Para una descripción semiteórica de sistemas no polares, la teoría de disoluciones regulares y el teorema de los estados correspondientes pueden servir como base para un esquema de correlación (Prausnitz y Shair, 1961) que describimos a continuación.

Consideremos un componente gaseoso de fugacidad f_2^G disuelto isotérmicamente en un líquido lejos de su temperatura crítica. El proceso de disolución va acompañado de un cambio de entalpía y de entropía, como ocurre cuando se mezclan dos líquidos. Sin embargo, el proceso de disolución para el gas va acompañado, además, de una gran disminución de volumen porque el volumen molar parcial del soluto en la fase condensada es mucho más pequeño que en la fase gaseosa. Esta gran disminución de volumen diferencia la disolución de un gas en un líquido de la disolución de otro líquido o de un sólido. Por consiguiente, para aplicar la teoría de disoluciones regulares (que supone variación nula de volúmenes), es necesario «condensar» primero el gas hasta un volumen próximo al volumen molar parcial que tendrá como soluto en el disolvente líquido. Se consideran dos etapas, I y II, para el proceso isotérmico de disolución de un soluto gaseoso:

$$\Delta g = \Delta g_I + \Delta \bar{g}_{II} \quad (10.34)$$

$$\Delta g_I = RT \ln \frac{f_{2\text{puro}}^L}{f_2^G} \quad (10.35)$$

$$\Delta \bar{g}_{II} = RT \ln \gamma_2 x_2 \quad (10.36)$$

donde $f_{2\text{puro}}^L$ es la fugacidad del soluto líquido puro (hipotético) y γ_2 es el coeficiente de actividad, normalizado con el criterio simétrico, del soluto con referencia al líquido puro (hipotético) ($\gamma_2 \rightarrow 1$ cuando $x_2 \rightarrow 1$).

En la primera etapa, el gas «condensa» isotérmicamente a un estado hipotético con un volumen como el de un líquido. En la segunda etapa, este fluido hipotético, similar a un líquido, se disuelve en el disolvente. Como el soluto en la disolución líquida está en equilibrio con el gas de fugacidad f_2^G , la ecuación de equilibrio es

$$\Delta g = 0 \quad (10.37)$$

Supongamos que la ecuación de las disoluciones regulares proporciona el coeficiente de actividad del soluto gaseoso¹¹:

$$RT \ln \gamma_2 = v_2^L (\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1^2 \quad (10.38)$$

donde δ_1 es el parámetro de solubilidad del disolvente, δ_2 es el parámetro de solubilidad del soluto, v_2^L es el volumen molar «líquido» del soluto y Φ_1 es la fracción en volumen del disolvente.

Sustituyendo las Ecuaciones (10.34), (10.35), (10.36) y (10.38) en la Ecuación (10.37), se obtiene para la solubilidad:

$$\frac{1}{x_2} = \frac{f_{2\text{puro}}^L}{f_2^G} \exp \left[\frac{v_2^L (\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1^2}{RT} \right] \quad (10.39)$$

La Ecuación (10.39) constituye la base del esquema de correlación: se requieren tres parámetros para el soluto gaseoso como líquido hipotético: la fugacidad del líquido puro, el volumen del líquido y el pa-

¹⁰ Véase, por ejemplo, L. Lue y D. Blankshtein, 1992, *J. Phys. Chem.*, 96: 8582, que utilizan la teoría de fluidos para describir las solubilidades de gases en agua.

¹¹ Véase la Sección 7.2 para un estudio de la ecuación de disoluciones regulares. La Tabla 7.1 muestra una relación de volúmenes molares líquidos y parámetros de solubilidad para algunos disolventes.

rámetro de solubilidad. Todos estos parámetros dependen de la temperatura; pero la teoría de disoluciones regulares supone que, a composición constante,

$$\ln \gamma_2 \propto \frac{1}{T} \quad (10.40)$$

y, por consiguiente, la magnitud $v_2^L(\delta_1 - \delta_2)^2\Phi_1^2$ no depende de la temperatura. En consecuencia, puede elegirse cualquier temperatura para v_2^L y δ_2 siempre que se utilice la misma temperatura para δ_1 y v_1^L . (La temperatura más conveniente es la utilizada en este texto, 25 °C.) La fugacidad del líquido hipotético, sin embargo, debe ser una función de la temperatura.

Los tres parámetros de la correlación para los solutos gaseosos han sido calculados a partir de datos experimentales de solubilidad (Prausnitz y Shair, 1961). La Tabla 10.7 muestra los valores del volumen molar, v_2^L , y el parámetro de solubilidad, δ_2 , ambos a 25 °C, para 11 gases. Sin embargo, como se ha explicado anteriormente, la Ecuación (10.39) no está restringida a 25 °C; en principio, puede ser usada a cualquier temperatura siempre que se encuentre lejos de la temperatura crítica del disolvente. Una correlación similar a la de Shair ha sido publicada por Yen y McKetta (1962).

Tabla 10.7 Volúmenes «líquidos» y parámetros de solubilidad de solutos gaseosos a 25 °C.

Gas	v^L (cm ³ mol ⁻¹)	δ (J cm ⁻³) ^{1/2}
N ₂	32.4	5.30
CO	32.1	6.40
O ₂	33.0	8.18
Ar	57.1	10.9
CH ₄	52	11.6
CO ₂	55	12.3
Kr	65	13.1
C ₂ H ₄	65	13.5
C ₂ H ₆	70	13.5
Rn	70	18.1
Cl ₂	74	17.8

Para sistemas no polares, en los que la relación de tamaños moleculares dista mucho de la unidad, es necesario añadir un término entrópico de Flory-Huggins a la ecuación de disoluciones regulares para representar la solubilidad de gases; así lo demostraron King y colaboradores (1977), que correlacionaron datos de solubilidad para el dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y propano en una serie de alcanos como disolventes (del hexano al hexadecano).

La Figura 10.13 muestra una correlación de estados correspondientes de la fugacidad de los líquidos hipotéticos puros; la fugacidad del soluto, dividida por su presión crítica, se muestra como una función de la relación entre la temperatura de la disolución y la temperatura crítica del soluto. Las fugacidades en la Figura 10.13 son para la presión total de 1,013 bar. Si la disolución considerada está a una presión considerablemente más alta, debe aplicarse la corrección de Poynting a la fugacidad obtenida de la Figura 10.13; es decir,

$$f_{2 \text{ puro}}^L \text{ (a presión total } P) = f_{2 \text{ puro}}^L \text{ (de Fig. 10.13)} \exp \left[\frac{v_2^L(P - 1,013)}{RT} \right] \quad (10.41)$$

donde P se expresa en bar.

La Ecuación (10.39) contiene a Φ_1 , la fracción en volumen del disolvente y, por consiguiente, la obtención de x_2 requiere un cálculo por tanteo; sin embargo, el cálculo converge rápidamente. Si la presión

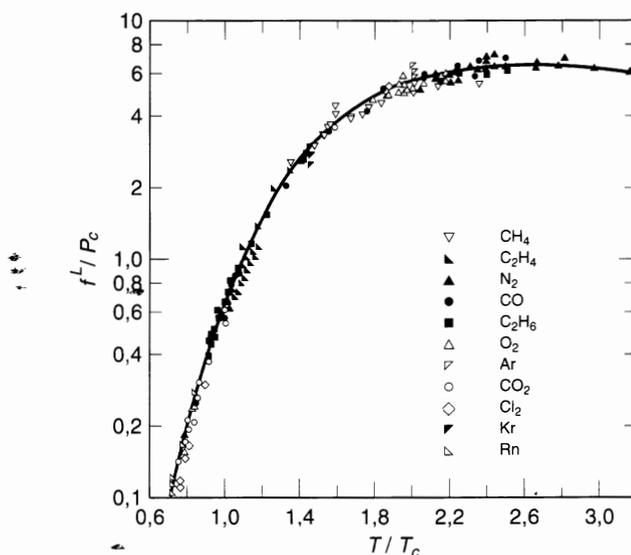


Figura 10.13 Fugacidad del líquido hipotético a 1,013 bar.

parcial del gas no es muy grande, x_2 suele ser muy pequeña, y, por tanto, haciendo Φ_1 igual a la unidad en la Ecuación (10.39) se obtiene una primera aproximación excelente.

La técnica de Shair para correlacionar las solubilidades de gases utilizando la teoría de disoluciones regulares puede generalizarse fácilmente a mezclas de disolventes. Para estimar la solubilidad de un gas en una mezcla de dos o más disolventes, la Ecuación (10.39) debe ser reemplazada por

$$\frac{1}{x_2} = \frac{f_2^L \text{ puro}}{f_2^G} \exp \left[\frac{v_2^L (\delta_2 - \bar{\delta})^2}{RT} \right] \quad (10.42)$$

donde $\bar{\delta}$ es un promedio del parámetro de solubilidad para toda la disolución:

$$\bar{\delta} = \sum_i \Phi_i \delta_i$$

La suma de esta definición se extiende a *todos* los componentes, incluyendo al soluto.

La Tabla 10.7 y la Figura 10.13 no incluyen la información para los gases más ligeros, helio, hidrógeno y neón. Para estos gases, las correlaciones de Hildebrand son útiles a temperaturas próximas a la ambiente, pero para bajas temperaturas hay una correlación distinta para el hidrógeno¹². Los datos precisos para la solubilidad del hidrógeno, helio y neón son escasos a altas temperaturas.

La correlación dada por la Ecuación (10.39), la Tabla 10.7 y la Figura 10.13 proporciona buenas estimaciones de la solubilidad del gas en un intervalo moderado de temperaturas, para gases y líquidos no polares. No es de esperar que esta simple correlación vaya a dar estimaciones muy precisas, pero a la vista de la escasa precisión de muchos de los datos de solubilidad experimentales que se publican en la bibliografía, las solubilidades estimadas pueden, en algunos casos, ser más fiables que las experimentales. Debe darse prioridad a los buenos datos experimentales siempre que se disponga de ellos, pero cuando haya gran discrepancia entre los valores observados y los calculados con la correlación pertinente, no debe darse inmediata prioridad, sin un estudio más detallado, a los valores experimentales.

¹² Véase la Tabla 10.4.

Las solubilidades de gases también pueden ser calculadas a partir de una ecuación de estado utilizando los métodos estudiados en los Capítulos 3 y 12. El requisito fundamental es que la ecuación de estado sea válida para la mezcla soluto-disolvente desde la densidad cero hasta la densidad del líquido. La ecuación de estado proporciona los coeficientes de fugacidad; la constante de Henry para el soluto 2 en el disolvente 1 viene dada por

$$H_{2,1} = \phi_2^{L,\infty} P \quad (10.43)$$

donde $\phi_2^{L,\infty}$ es el coeficiente de fugacidad del soluto en el disolvente líquido a dilución infinita. Por ejemplo, Plöcker *et al.* (1978) calcularon las constantes de Henry para el hidrógeno en hidrocarburos utilizando la ecuación de Benedict-Webb-Rubin modificada por Lee y Kesler (véase la Sección 4.14), con los resultados¹³ que muestra la Figura 10.14. Otro ejemplo lo ha proporcionado Liu (1979), que calculó las constantes de Henry para diversos solutos en polietileno de baja densidad utilizando una ecuación de estado basada en la teoría de la cadena rígida perturbada (véase la Sección 12.10); los resultados de Liu se muestran en la Figura 10.15. Los cálculos de constantes de Henry basados en una ecuación de estado requieren inevitablemente un parámetro binario ajustable, por lo menos.

Solubilidades de gases a partir de la teoría de partículas a escala. Una teoría mecano-estadística de fluidos densos desarrollada por Reiss y colaboradores (1960) conduce a una expresión aproximada para el trabajo reversible necesario para introducir una partícula esférica de la especie 2 en el seno de un fluido denso formado por partículas esféricas de la especie 1. Esta teoría, denominada *teoría de partículas a escala*,

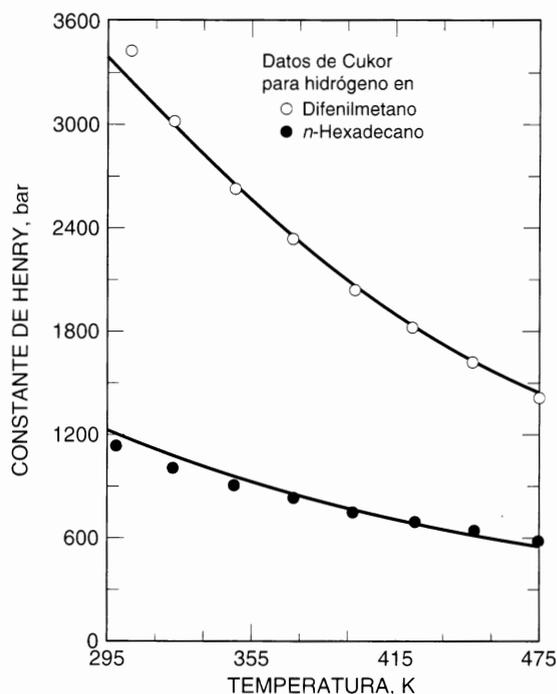


Figura 10.14 Constantes de Henry para el hidrógeno calculadas con la ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin generalizada por Lee y Kesler. Cada sistema binario requiere un parámetro binario ajustable. Los datos experimentales son de Cukor (1972).

¹³ Como muestran Yorizane y Miyano, 1978, *AIChE J.*, 24: 181, se pueden hacer cálculos similares utilizando las tablas de estados correspondientes de Lee y Kesler (véase el Capítulo 4).

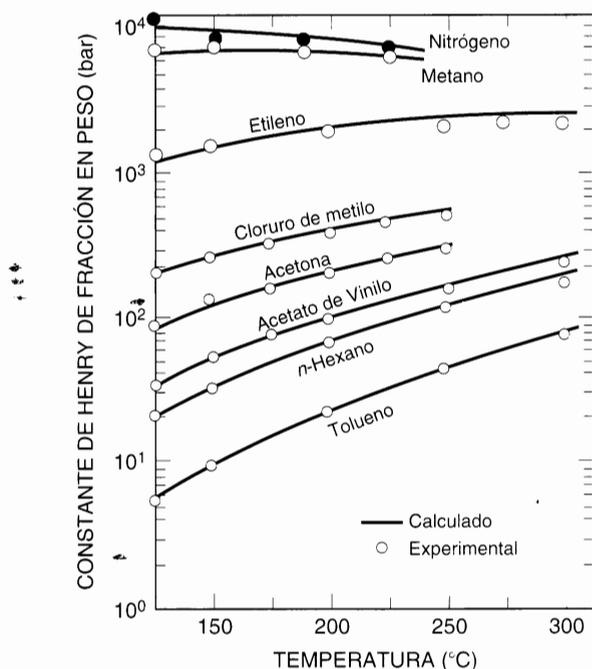


Figura 10.15 Constantes de Henry en polietileno calculadas con la ecuación de estado de cadenas rígidas perturbada. Cada sistema binario requiere un parámetro ajustable. Las constantes de Henry se definen como la relación de la fugacidad y la fracción en peso del soluto en el límite de fracciones en peso tendiendo a cero.

es un punto de partida adecuado para correlacionar las solubilidades de gases, como lo demuestran, por ejemplo, Pierotti (1976), Wilhelm y Battino (1971) y Geller *et al.* (1976).

Consideremos una disolución muy diluida de un soluto no polar 2 en el disolvente no polar 1, a baja presión y a una temperatura suficientemente por debajo de la temperatura crítica del disolvente. La constante de Henry viene dada por

$$\ln \frac{H_{2,1}^{(P)} v_1}{RT} = \frac{\bar{g}_c}{RT} + \frac{\bar{g}_i}{RT} \quad (10.44)$$

donde v_1 es el volumen molar del disolvente. La Ecuación (10.44) supone que el proceso de disolución puede dividirse en dos etapas: en la primera, se hace una cavidad en el disolvente para permitir la introducción de la molécula de soluto; en la segunda etapa, la molécula de soluto interactúa con el disolvente de los alrededores. Las energías Gibbs molares parciales del soluto, \bar{g}_c y \bar{g}_i , designan, respectivamente, las contribuciones de la primera etapa (formación de la cavidad) y de la segunda etapa (interacción).

Sean a_1 y a_2 los diámetros de una esfera rígida del disolvente y del soluto, respectivamente. Si la presión total es baja, la teoría de partículas a escala conduce a la siguiente expresión para \bar{g}_c :

$$\frac{\bar{g}_c}{RT} = \frac{6Y}{1-Y} (2r^2 - r) + \frac{18Y^2}{(1-Y)^2} \left(r - \frac{1}{2} \right)^2 - \ln(1-Y) \quad (10.45)$$

donde

$$r = \frac{a_1 + a_2}{2a_1}$$

$$Y = \frac{\pi a_1^3 N_A}{6v_1}$$

y N_A es la constante de Avogadro.

Para obtener una expresión para \bar{g}_i , supondremos primero que no hay contribución entrópica en la interacción; en otras palabras, suponemos que todos los cambios en la entropía que resultan de la disolución de un gas en un disolvente se deben a la formación de una cavidad. En segundo lugar, supondremos una función potencial para describir las fuerzas intermoleculares soluto-disolvente. Utilizando el potencial de Lennard-Jones 12-6, Wilhelm y Battino obtuvieron la expresión

$$\bar{g}_i = -\left(\frac{32\pi R}{9v_1}\right)\left(\frac{N_A \sigma_{12}^3 \varepsilon_{12}}{k}\right) \quad (10.46)$$

donde σ_{12} y ε_{12} son los parámetros del potencial de Lennard-Jones, k es la constante de Boltzmann y R es la constante universal de los gases.

Las Ecuaciones (10.44), (10.45) y (10.46) proporcionan la base de una correlación de solubilidades de gases en sistemas no polares simples. En el marco de las aproximaciones introducidas, es razonable suponer que $\sigma_{12} = 1/2(a_1 + a_2)$. Los parámetros ajustables serán, entonces, a_1 , a_2 y ε_{12}/k . Introduciendo una nueva simplificación (más drástica), $\varepsilon_{12} = (\varepsilon_1 \varepsilon_2)^{1/2}$, Wilhelm y Battino correlacionaron las solubilidades solamente en función de los parámetros de los componentes puros dados en la Tabla 10.8. En esta correlación, los parámetros para los solutos se determinaron independientemente (fundamentalmente a partir de datos del segundo coeficiente del virial) y los de los disolventes se ajustaron para obtener el mejor ajuste de los datos de solubilidad de gases a 25 °C. Los parámetros ajustables concuerdan razonablemente con los obtenidos a partir de otras propiedades físicas.

Tabla 10.8 Parámetros para correlacionar las solubilidades de gases en sistemas no polares simples a 25 °C, utilizando la teoría de partículas a escala (Wilhelm y Battino, 1971).

	$a(\text{Å})$	$\varepsilon/k(\text{K})$
<i>Solutos</i>		
Helio	2.63	6.03
Neón	2.78	39.9
Argón	3.40	122
Kriptón	3.60	158
Xenón	4.06	219
Hidrógeno	2.87	29.2
Nitrógeno	3.70	95
Oxígeno	3.46	118
Dióxido de carbono	3.94	195
Metano	3.70	157
Etano	4.38	236
Tetrafluoruro de carbono	4.66	134
<i>Disolventes</i>		
<i>n</i> -Heptano	6.23	563
<i>n</i> -Octano	6.52	594
Ciclohexano	5.62	540
Benceno	5.25	507
Tetracloruro de carbono	5.36	528

Como demostraron Wilhelm y Battino (1971) y Geller *et al.* (1976), es posible generalizar el método de las partículas a escala a sistemas que contienen solutos polares añadiendo un término de inducción a la Ecuación (10.46). La aplicación a sistemas acuosos fue estudiada por Pierroti (1976).

La teoría de partículas a escala es una forma particular de la teoría de perturbaciones, es decir, una teoría que utiliza los resultados teóricos para sistemas de esferas rígidas (sin fuerzas atractivas) como punto de partida. La aplicación de la teoría de perturbaciones a solubilidades de gases ha sido estudiada, por ejemplo, por Gubbins y colaboradores (Shoor, 1969; Toppel, 1973), Masterson *et al.* (1969), y Boublik y Lu (1978).

La teoría de partículas a escala, y las teorías de perturbaciones más similares, suponen que todas las moléculas son rígidas, y que los grados de libertad moleculares denominados «internos» (rotación y vibración) no se alteran durante el proceso de disolución. Esta hipótesis sólo es razonable para moléculas esféricas pequeñas. En el caso de moléculas no esféricas, es probable que, al contrario de la hipótesis, haya contribuciones a la entropía debidas a las fuerzas de interacción soluto-disolvente.

Cuando se correlacionan datos de solubilidades de gases a una temperatura dada, no suele ser importante tener en cuenta modificaciones en los grados de libertad «internos», porque los errores son absorbidos por los parámetros ajustables. Sin embargo, si se desprecia la entropía de interacción [como se hizo al deducir la Ecuación (10.46)], y se correlacionan solubilidades en un intervalo apreciable de temperaturas, pueden obtenerse parámetros ajustables r y ϵ_{12} dependientes de la temperatura. Un ejemplo de este tipo de correlación lo proporciona Schulze (1981), que utilizó la teoría de partículas a escala para correlacionar las solubilidades de gases simples en agua desde 0 hasta (aproximadamente) 300 °C.

10.6 Solubilidad de un gas en una mezcla de disolventes

Los datos precisos de solubilidad de gases en líquidos puros no son abundantes, y los datos de solubilidad de gases en mezclas de disolventes son realmente escasos. Con la ayuda de un modelo termodinámico molecular simple se puede, casi siempre, hacer una estimación de la solubilidad de un gas en una mezcla de disolventes simple, siempre que se conozca la solubilidad del gas en cada uno de los disolventes puros que componen la mezcla. Como ha estudiado O'Connell (1964), este procedimiento de llevar a cabo la estimación está basado, esencialmente, en el desarrollo de Wohl (véanse las Secciones 6.10 y 6.14).

Asignemos el subíndice 2 al gas (como anteriormente) y los subíndices 1 y 3 a los dos disolventes (miscibles). Para simplificar, nos limitaremos a presiones bajas o moderadas, donde puede despreciarse el efecto de la presión sobre las propiedades de la fase líquida. Para la fase líquida ternaria, describiremos la energía Gibbs de exceso, a temperatura constante, utilizando el desarrollo más simple de Wohl (Margules con dos subíndices)

$$\frac{g^E(\text{ternario})}{RT} = a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 \quad (10.47)$$

donde cada una de las constantes a_{ij} son características de la mezcla binaria ij .

A partir de la Ecuación (10.47), se pueden calcular los coeficientes de actividad γ_2 , normalizados con el criterio simétrico, del soluto gaseoso por medio de la Ecuación (6.25). El coeficiente de actividad γ_2^* , normalizado con el criterio asimétrico, se obtiene posteriormente mediante la relación

$$\gamma_2^* = \gamma_2 \exp(-a_{12}) \quad (10.48)$$

donde γ_2^* se define como

$$\gamma_2^* \equiv \frac{f_2}{x_2 H_{2,1}} \quad (10.49)$$

Como en las secciones anteriores, $H_{2,1}$ representa la constante de Henry del componente 2 en el disolvente 1 a la temperatura del sistema. O'Connell ha demostrado también que, para este modelo simple, los parámetros a_{23} y a_{12} están relacionados con las constantes de Henry según

$$a_{23} = a_{12} + \ln\left(\frac{H_{2,3}}{H_{2,1}}\right) \quad (10.50)$$

donde $H_{2,3}$ es la constante de Henry para el soluto en el disolvente 3, a la temperatura del sistema.

A partir de las Ecuaciones (10.47) y (10.48), por medio de la Ecuación (6.25), se obtiene

$$\ln \gamma_2^* = a_{12}[x_1(1 - x_2) - 1] + a_{23}x_3(1 - x_2) - a_{13}x_1x_3 \quad (10.51)$$

Ahora utilizaremos las Ecuaciones (10.50) y (10.51) para obtener una expresión de la constante de Henry del soluto en la mezcla de disolventes, $H_{2,\text{mezcla}}$. Para una relación de disolventes 1 y 3 determinada se puede escribir

$$H_{2,\text{mezcla}} \equiv \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{f_2}{x_2} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2^* H_{2,1} \quad (10.52)$$

A partir de la Ecuación (10.51), se obtiene

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2^* = (a_{23} - a_{12})x_3 - a_{13}x_1x_3 \quad (10.53)$$

Sustituyendo las Ecuaciones (10.50) y (10.53) en la Ecuación (10.52) se obtiene el resultado deseado:

$$\ln H_{2,\text{mezcla}} = x_1 \ln H_{2,1} + x_3 \ln H_{2,3} - a_{13}x_1x_3 \quad (10.54)$$

La Ecuación (10.54) establece que el logaritmo de la constante de Henry en una mezcla binaria de disolventes es una función lineal de la composición del disolvente siempre que los dos disolventes (en ausencia del soluto) formen una disolución ideal ($a_{13} = 0$). Si la mezcla libre de soluto presenta desviaciones positivas de la ley de Raoult ($a_{13} > 0$), la constante de Henry en la mezcla es menor (o la solubilidad mayor) que la correspondiente a una disolución ideal de la misma composición. De la misma forma, si $a_{13} < 0$, la solubilidad del gas es menor que la que debería tener si los disolventes formasen una mezcla ideal. La constante a_{13} debe ser estimada a partir de datos de equilibrio líquido-vapor para la mezcla de disolventes¹⁴.

Según la Ecuación (10.54), el efecto de la no idealidad de la mezcla de disolventes no es grande. La Figura 10.16 muestra dos ejemplos calculados a 25 °C. El primero considera las constantes de Henry para el hidrógeno en mezclas de tolueno y heptano. Como el tolueno y el heptano sólo presentan desviaciones positivas moderadas de la ley de Raoult ($g^E = 200 \text{ J mol}^{-1}$ para la mezcla equimolar), a_{13} es pequeña y, como muestra la Figura 10.16, la constante de Henry calculada a partir de la Ecuación (10.54) difiere poco de la calculada suponiendo una mezcla ideal entre los disolventes. El segundo ejemplo considera las constantes de Henry para el oxígeno en mezclas de isoctano y perfluoroheptano, un sistema que

¹⁴ Para disolventes no polares, a veces se puede hacer una estimación por medio de la teoría de disoluciones regulares:

$$a_{13} \approx \frac{(\delta_1 - \delta_3)^2(v_1^L + v_3^L)}{2RT}$$

donde δ es el parámetro de solubilidad y v^L el volumen molar del líquido. Véase la Sección 7.2.

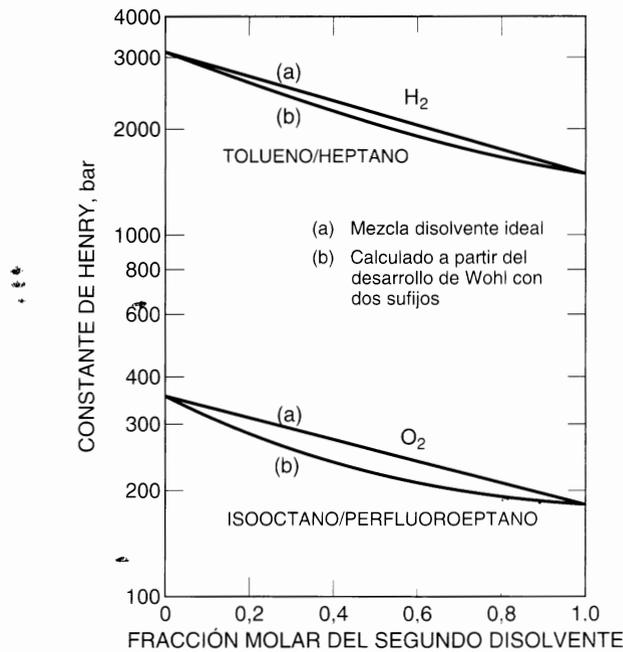


Figura 10.16 Constantes de Henry calculadas en mezclas de disolventes a 25 °C.

presenta grandes desviaciones de la ley de Raoult: para una mezcla equimolar de estos disolventes $g^E = 1380 \text{ J mol}^{-1}$ y a temperaturas ligeramente inferiores a 25 °C, estos dos líquidos ya no son completamente miscibles. En este caso, hay una diferencia más significativa entre las constantes de Henry calculadas suponiendo idealidad y no idealidad de la mezcla de disolventes. Para una mezcla equimolar de dos disolventes, la solubilidad calculada del oxígeno aumenta en casi un 20 por ciento como resultado de la no idealidad de la mezcla de disolventes.

La Ecuación (10.54) se generaliza fácilmente a mezclas de disolventes con cualquier número de componentes. Para un sistema de m componentes, designando al gas con el subíndice 2, la constante de Henry para un soluto gaseoso puede expresarse como

$$\ln H_{2, \text{mezcla}} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq 2}}^m x_j \ln H_{2, j} - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq 2}}^{m-1} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq 2}}^m a_{jk} x_j x_k \quad (10.55)$$

La Ecuación (10.55), al igual que la Ecuación (10.54), procede directamente de la forma más simple del desarrollo de Wohl expresado por la Ecuación (10.47) para una mezcla ternaria.

La Tabla 10.9 muestra los resultados obtenidos para la solubilidad del dióxido de carbono en una disolución acuosa de diglime (dietilenglicol dimetil éter con una masa molar de 134.2 g mol^{-1}).

Los valores negativos de a_{13} indican que la mezcla agua-disolvente presenta desviaciones negativas de la ley de Raoult, probablemente debido a los enlaces de hidrógeno entre el agua y las moléculas de disolvente. Sin embargo, para el caso particular mostrado en la Tabla 10.9, la regla de mezcla de la disolución ideal [la Ecuación (10.54) con $a_{13} = 0$] es adecuada como primera aproximación.

En estos cálculos, la hipótesis básica es que la Ecuación (10.47) (o una relación similar con fracciones en volumen) proporciona una descripción válida de la energía Gibbs de exceso de la mezcla ternaria. Esta hipótesis representa una aproximación razonable para algunas disoluciones de fluidos simples, pero para

Tabla 10.9 Parámetro a_{13} de la Ecuación (10.54) (con fracciones en volumen en lugar de fracciones molares) para la solubilidad del dióxido de carbono en una disolución acuosa de diglime a 25 °C (Sciamanna y Lynn, 1988). Las constantes de Henry se expresan en bar. Los valores de $H_{2,mezcla}$ para disoluciones ideales se han obtenido con la Ecuación (10.54) (con fracciones en volumen en lugar de fracciones molares) y con $a_{13} = 0$. Cuando se utilizan los valores indicados de a_{13} , las constantes de Henry calculadas son idénticas a las obtenidas experimentalmente.

% Peso de agua en diglime	$H_{2,mezcla}$ (Experimental)	$H_{2,mezcla}$ (mezcla ideal), (Calculado)	a_{13}
0.99	39.74	38.08	-4.4
1.97	41.66	39.70	-2.4
2.97	47.26	41.64	-3.9
3.95	49.34	43.89	-2.6
5.99	57.88	50.24	-1.9

mezclas con líquidos polares o con enlaces de hidrógeno se requiere un modelo mejor. En tales casos, los datos binarios pueden no ser suficientes, pudiendo ser necesaria una constante ternaria.

Nitta *et al.* (1973) también han utilizado el desarrollo de Wohl para obtener una expresión para la solubilidad de un gas en una mezcla de disolventes. Como se muestra a continuación, esta expresión tiene en cuenta el efecto de autoasociación de uno de los disolventes.

Definiremos una magnitud residual \mathfrak{H} como

$$\mathfrak{H} = \ln H_{i,mezcla} - \sum_{j=1}^m \Phi_j \ln H_{i,j} \quad (10.56)$$

donde $H_{i,mezcla}$ es la constante de Henry del soluto i en la mezcla disolvente que contiene m disolventes; $H_{i,j}$ es la constante de Henry del soluto i en el disolvente j , y Φ_j es la fracción en volumen de disolvente j en la mezcla disolvente, libre de soluto¹⁵.

Podemos obtener una expresión para \mathfrak{H} utilizando el desarrollo de Wohl para la energía Gibbs de exceso; para todas las parejas binarias $i-j$, $i-k$, $j-k$, ... adoptamos la ecuación de Flory-Huggins. Prescindiendo de detalles algebraicos, se obtiene

$$\mathfrak{H} = (\mathfrak{H})_{\text{tamaño}} + (\mathfrak{H})_{\text{interacción física}} \quad (10.57)$$

donde

$$(\mathfrak{H})_{\text{tamaño}} = \sum_{j=1}^m \Phi_j \ln \frac{v_j}{v} \quad (10.58)$$

$$(\mathfrak{H})_{\text{interacción física}} = -\frac{v_i}{RT} \sum_{j>k}^m \Phi_j \Phi_k \chi_{jk} \quad (10.59)$$

¹⁵ Es costumbre definir una constante de Henry de exceso $H_{i,mezcla}^E$, expresada como

$$\ln H_{i,mezcla}^E = \ln H_{i,mezcla} - \sum_{j=1}^m x_j \ln H_{i,j}$$

donde x es la fracción molar.

Si los disolventes forman una disolución ideal en todo el intervalo de concentraciones del disolvente, $\ln H_{i,mezcla}^E = 0$. En una mezcla binaria de dos disolventes a y b , la magnitud residual \mathfrak{H} está relacionada con $H_{i,mezcla}^E$ por

$$\ln H_{i,mezcla}^E = \mathfrak{H} + \left(\frac{\Phi_a \Phi_b}{r \Phi_a + \Phi_b} \right) (r-1) (\ln H_{i,b} - \ln H_{i,a})$$

donde r es la relación de volúmenes molares de los líquidos v_b/v_a . Observamos que $\ln H_{i,mezcla}^E$ se hace cero sólo cuando $(\mathfrak{H})_{\text{tamaño}}$ y $(\mathfrak{H})_{\text{interacción física}}$ ambos, se hacen cero.

donde v el volumen molar de la mezcla disolvente, libre de soluto, viene dado por

$$v = \sum_{j=1}^m x_j v_j \quad (10.60)$$

siendo x la fracción molar. En la Ecuación (10.59), v_i es el volumen molar «líquido» de soluto i y χ_{jk} es el parámetro de interacción de Flory para los disolventes j y k , expresado en unidades de energía por unidad de volumen.

Si uno de los disolventes (por ejemplo, el disolvente k) es un alcohol (o una amina) que se asocia continuamente, aparece un término adicional en la Ecuación (10.57):

$$\mathfrak{H} = (\mathfrak{H})_{\text{tamaño}} + (\mathfrak{H})_{\text{interacción física}} + (\mathfrak{H})_{\text{asociación}} \quad (10.61)$$

El término de asociación viene dado por

$$(\mathfrak{H})_{\text{asociación}} = - \left(\frac{v_j}{v_k} \right) \Phi_k \left(\frac{2}{1 + \sqrt{1 + 4K_k \Phi_k}} - \frac{2}{1 + \sqrt{1 + 4K_k}} \right) \quad (10.62)$$

donde la constante de asociación del disolvente k se define como

$$K_k = \left(\frac{c_n}{v_k} \right) \frac{1}{(c_{n-1} c_1)} \quad (10.63)$$

donde c_1 representa la concentración de monómero (moles por unidad de volumen) y c_n es la concentración de polímero de grado n .

Como ejemplo de esta discusión sobre la solubilidad de gases en mezclas de disolventes, examinaremos la correlación obtenida por Nitta *et al.* (1973) para los datos experimentales de solubilidad del nitrógeno en la mezcla de disolventes isooctano (j)/ n -propanol (k) a 25°C. La Tabla 10.10 muestra los parámetros y la Figura 10.17, los resultados.

Para valores positivos de χ_{jk} la contribución de la interacción física a \mathfrak{H} es negativa; la contribución de la asociación también es negativa. Estas contribuciones, por consiguiente, tienden a incrementar la solubilidad del gas. Sin embargo, la contribución de tamaño es positiva, tendiendo a disminuir la solubilidad del gas.

Tabla 10.10 Parámetros para calcular la constante de Henry para el nitrógeno (i) en el disolvente formado por la mezcla isooctano (j)/ n -propanol (k) a 25°C (Nitta *et al.*, 1973).

Volumen molar líquido ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$):		
$v_j = 166$	$v_k = 75.2$	v_i (estimado) = 32.4
Constante de asociación:		
$K_k = 110$		
Parámetro de Flory:		
$\chi_{jk} = 4.23 \text{ J cm}^{-3}$	(a partir de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor para la mezcla j - k)	
Constantes de Henry en cada disolvente (bar):		
$H_{i,j} = 662.5$	$H_{i,k} = 2515$	

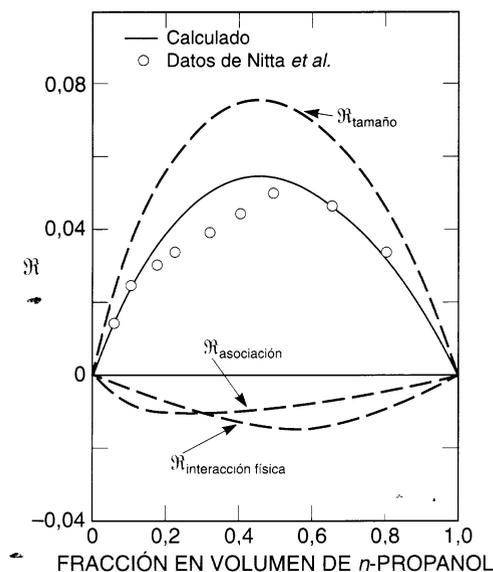


Figura 10.17 Solubilidad del nitrógeno en una mezcla de disolventes formada por isooctano y n -propanol a 25°C. Véase la Ecuación (10.56).

Como indica la Figura 10.17, la coincidencia entre las constantes de Henry calculadas y observadas es muy notable, considerando que solamente se han utilizado en el cálculo datos de los componentes puros y binarios. En este ejemplo, si las constantes de Henry se hubieran calculado suponiendo que una representación de $\ln H_{i,\text{mezcla}}$ frente a x_k es una línea recta, los valores de la constante de Henry calculados a $x_k = 0,5$ serían un 30 por ciento más grandes. El error, en este caso, no es tan grande como podría ser debido a una cancelación parcial de errores en la Ecuación (10.61), donde el primer término del primer miembro es positivo, mientras que los otros dos son negativos.

En general no es posible, sin drásticas simplificaciones, calcular la solubilidad de un gas en una mezcla de disolventes utilizando solamente datos binarios. O'Connell (1971) ha presentado un estudio más riguroso, basado en la función de correlación directa de líquidos, y Toppel y Gubbins (1973) han publicado una generalización de la teoría de perturbaciones para sistemas multidisolventes.

10.7 Efectos químicos sobre la solubilidad de un gas

Las correlaciones de solubilidades gaseosas de Hildebrand y Scott y de Shair, examinadas en la Sección 10.5, están basadas en considerar que las fuerzas entre el soluto y el disolvente son de tipo físico y no son aplicables a los casos en que las fuerzas químicas son significativas. A veces, estos efectos químicos no son grandes, y, por ello, una teoría física es una buena aproximación. Pero, en ocasiones, las fuerzas químicas son dominantes, y en este caso no se pueden aplicar las correlaciones porque las fuerzas químicas específicas no se adaptan a las generalizaciones simples. El caso extremo de ejemplo de efecto químico en una disolución de un gas en un líquido lo proporciona la interacción entre el trióxido de azufre y el agua (para formar ácido sulfúrico); una situación intermedia es la interacción entre el acetileno y la acetona (enlace de hidrógeno), o la existente entre el etileno y una disolución acuosa de nitrato de plata (formación de complejo ácido-base de Lewis); un caso de efecto de fuerzas químicas aún más débiles ha sido mencionado anteriormente en conexión con la Figura 10.11, donde la solubilidad del dióxido de carbono

(ácido) en benceno y tolueno (bases) es mayor que la predicha por una correlación física. En cada uno de estos casos, la solubilidad del gas aumenta como resultado de la afinidad específica entre el soluto y el disolvente.

Los estudios sistemáticos del efecto de las fuerzas químicas sobre la solubilidad de gases son escasos, porque es difícil caracterizar las fuerzas químicas de forma cuantitativa; la afinidad química de un disolvente (al contrario que su parámetro de solubilidad) depende de la naturaleza del soluto, y, por tanto, la medida de los efectos químicos en disolución es necesariamente relativa en lugar de absoluta¹⁶. Unos pocos ejemplos dados a continuación, ilustran cómo puede estudiarse el efecto de las fuerzas químicas sobre la solubilidad de un gas, al menos, de forma semicuantitativa.

La importancia de los efectos químicos se pone de manifiesto con las solubilidades del diclorofluorotano (freón-21) a 32,2 °C en una serie de disolventes. Zellhoefer *et al.* (1938) obtuvieron los datos de solubilidad en 15 disolventes mostrados en la Figura 10.18, en función de la presión. Como la temperatura crítica del freón-21 (178,5 °C) está muy por debajo de 32,2 °C, se puede calcular la solubilidad ideal [Ecuación (10.2)] sin extrapolación de los datos de presión de vapor; esta solubilidad ideal se muestra en la Figura 10.18 mediante una línea discontinua. La Figura 10.18 indica que los disolventes se pueden dividir en tres grupos: en el primer grupo, la solubilidad es menor que la ideal (desviaciones positivas de la ley de Raoult); en el segundo grupo, las desviaciones de la ley de Raoult son muy pequeñas; y en el tercero, la solubilidad es mayor que la ideal (desviaciones negativas de la ley de Raoult). Estos datos pueden ser explicados cualitativamente por el concepto de enlace de hidrógeno; el freón-21 tiene un átomo de hidrógeno activo y siempre que el disolvente puede actuar como un aceptor de electrones, el freón se disolverá relativamente bien. Cuanto más fuerte sea la afinidad protónica (basicidad de Brönsted) del disolvente, mejor disolvente será, suponiendo que el átomo que acepta el protón de la molécula de disolvente no ha sido ya «tomado» por un protón de la molécula de disolvente vecina. En otras palabras, si las moléculas de disolvente están fuertemente autoasociadas, no serán capaces de formar enlaces de hidrógeno con el soluto. En consecuencia, las sustancias fuertemente asociadas son malos disolventes de solutos como el

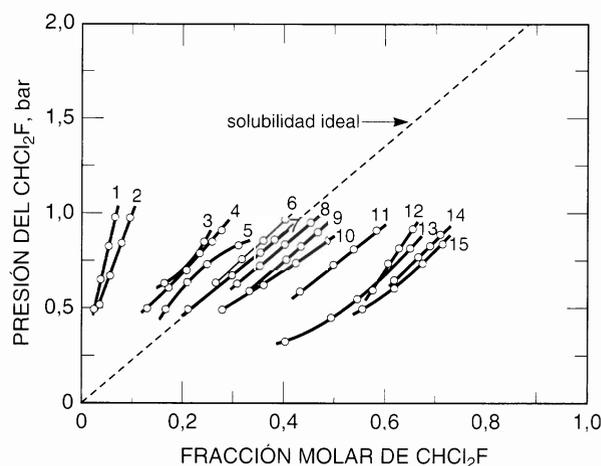


Figura 10.18 Solubilidad del freón-21 en disolventes líquidos a 32,2 °C. Los disolventes son: 1. etilenglicol; 2. trimetilenglicol; 3. decalina; 4. anilina; 5. trifluorobenceno; 6. nitrobenzono; 7. tetralina; 8. sulfuro de bis- β -metiltioetilo; 9. dimetil anilina; 10. dioxano; 11. oxalato de dietilo; 12. acetato de dietilo; 13. laurato de tetrahidrofurfurilo; 14. tetraetil oxamida; 15. dimetil éter de tetraetilenglicol.

¹⁶ Como se verá más adelante, un método útil, en potencia, para caracterizar las interacciones específicas soluto-disolvente lo proporcionan los números de donación. Véase, por ejemplo, Viktor Gutmann, 1978. *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*. New York: Plenum Press.

freón-21; que sólo pueden formar enlaces de hidrógeno débiles y, por tanto, no pueden conseguir los aceptores de protones. Por este motivo, los glicoles son malos disolventes del freón-21. Aunque no hay datos para alcoholes en la Figura 10.18, es probable que el metanol y el etanol también sean malos disolventes para el freón-21.

Los disolventes aromáticos, como la anilina, trifluorobenceno y nitrobenzoceno son aceptores débiles de protones y parece que para estos disolventes, las fuerzas químicas (causantes de desviaciones negativas de la ley de Raoult) son suficientemente intensas para superar a las fuerzas físicas (que suelen causar desviaciones negativas de la ley de Raoult), dando como resultado que las solubilidades experimentales están próximas a la idealidad. Por último, los disolventes que son aceptores de protones fuertes, con moléculas libres para aceptar protones, son disolventes excelentes para el freón-21. La dimetilaminilina, por ejemplo, es una base mucho más fuerte y, por ello, es mejor disolvente que la anilina. Los átomos de oxígeno en los éteres y los átomos de nitrógeno en las amidas son también buenos aceptores de protones para las moléculas de soluto porque los éteres y las amidas no se autoasocian apreciablemente.

La Figura 10.19 presenta una correlación que proporciona las constantes de Henry en función de los parámetros termodinámicos «químicos»¹⁷. Esta figura muestra una correlación empírica de una propiedad termodinámica macroscópica (coeficientes de actividad a dilución infinita para el dióxido de azufre en disolventes orgánicos) con características moleculares específicas del disolvente (una escala de basicidad como el número de donación de Gutmann¹⁸). Como se ha discutido anteriormente, la constante de Henry está directamente relacionada con los coeficientes de actividad a dilución infinita; véase la Ecuación (6.43). En este caso, la constante de Henry es el producto de $\gamma_{\text{SO}_2}^\infty$ y la presión de vapor del líquido SO_2 puro a 25 °C.

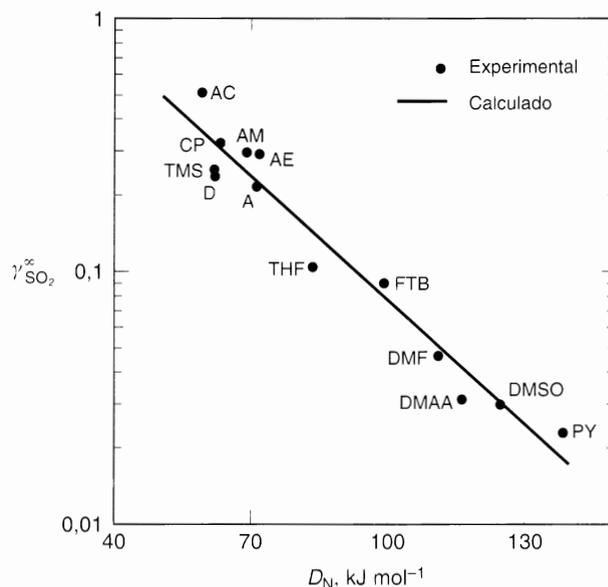


Figura 10.19 Correlación de los coeficientes de actividad a dilución infinita del SO_2 con el número de donación de Gutmann del disolvente a 25 °C. Los disolventes mostrados son: A - acetona; AC - acetonitrilo; D - 1,4-dioxano; DMAA - *N,N*-dimetilacetamida; DMF - *N,N*-dimetilformamida; DMSO - dimetilsulfóxido; AE - acetato de etilo; AM - acetato de metilo; CP - carbonato de propileno; PY - piridina; FTB - fosfato de tributilo; THF - tetrahidrofurano; TMS - tetrametilensulfona. (—) Calculada con la Ecuación (10.64); ● experimental.

¹⁷ R. J. Demyanovich y S. Lynn, 1991, *J. Sol. Chem.*, 20: 693.

¹⁸ Seguimos la definición de ácido de Lewis (aceptor de pares de electrones) y de base (dador de pares de electrones) para distinguir entre aceptores y dadores.

Para caracterizar la habilidad de una molécula como dador o aceptor, Gutmann definió el *número de donación* D_N (número de electrones transferidos) como el valor de la entalpía molar ($-\Delta h$) para la reacción del dador (D) con SbCl_5 como aceptor de referencia en una disolución 10^{-3} M de SbCl_5 en dicloroetano:



La entalpía molar del aducto 1:1 formado se toma como una medida aproximada de la energía del enlace coordinado entre el dador y el aceptor. Sin embargo, la estabilidad del aducto es una función de la energía Gibbs de formación del mismo, Δg^0 . Si existe una relación lineal entre Δg^0 y $-\Delta h$, entonces los valores de la entalpía (o número de donación) pueden usarse como guía de la estabilidad relativa del complejo. Gutmann observó una relación lineal entre $-\Delta h$ y $\ln K$ para el aducto formado por SbCl_5 y varios donantes; aquí, K es la constante de equilibrio de formación del aducto, relacionada con Δg^0 por $-RT \ln K = \Delta g^0$. La Tabla 10.11 muestra los números de donación para distintos disolventes, obtenidos a partir de medidas calorimétricas.

Tabla 10.11 Índices de donación (D_N) para varios disolventes, obtenidos a partir de medidas calorimétricas, en disoluciones 10^{-3} M de SbCl_5 en dicloroetano (el SbCl_5 es el aceptor de referencia).

Disolvente	D_N (kJ mol ⁻¹)
Benceno	0.4
Nitrometano	11.3
Acetonitrilo	60.0
Dioxano	61.9
Acetona	71.1
Agua	75.3
Éter dietílico	80.3
Piridina	138.5

Como muestra la Figura 10.19, en la región $60 \leq D_N \leq 150$ kJ mol⁻¹, hay una relación lineal entre el logaritmo del coeficiente de actividad del SO_2 a dilución infinita y el número de donación de Gutmann (en kJ mol⁻¹):

$$\ln \gamma_{\text{SO}_2}^\infty = 1.18 - 0.0375 D_N \quad (10.64)$$

Utilizando esta relación lineal es posible estimar las constantes de Henry para el dióxido de azufre en una gran variedad de disolventes orgánicos «químicos».

Aunque las características químicas de los disolventes se pueden usar para correlacionar las solubilidades de gases, también es posible utilizar los datos de solubilidades de gases para caracterizar los disolventes, como se ilustra con los datos de solubilidad del cloruro de hidrógeno gaseoso en disoluciones de hidrocarburos aromáticos en heptano, a baja temperatura. Los datos de solubilidad de Brown y Brady (1952) se muestran en la Figura 10.20. Como la presión del cloruro de hidrógeno gas se mantuvo en valores muy bajos, se cumple la ley de Henry; las constantes de Henry (las pendientes de las líneas en la Figura 10.20) se muestran en la Tabla 10.12.

Los datos de solubilidad indican que la solubilidad del cloruro de hidrógeno aumenta al añadir pequeñas cantidades de hidrocarburos aromáticos al heptano. Este aumento es el resultado del carácter dador de electrones de las moléculas aromáticas que, debido a sus electrones π , pueden actuar como bases de Lewis. Por ello, los datos de solubilidad pueden explicarse postulando la formación de un complejo entre el cloruro de hidrógeno y las moléculas aromáticas; la estabilidad del complejo depende de la capacidad del hidrocarburo aromático para donar electrones y ésta, a su vez, depende de la naturaleza del

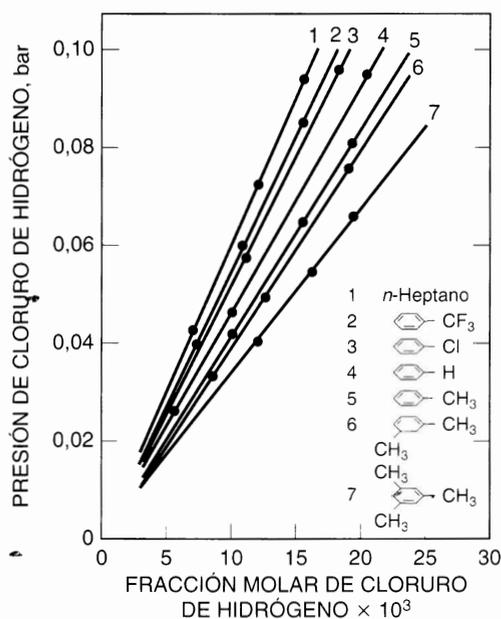


Figura 10.20 Solubilidad del cloruro de hidrógeno en disoluciones de *n*-heptano y de *n*-heptano con un 5 por ciento, en moles, de hidrocarburos aromáticos, a $-78,51^{\circ}\text{C}$.

Tabla 10.12 Constantes de Henry para la solubilidad del HCl en disoluciones de 5 por ciento, en moles, de aromáticos en *n*-heptano, y constantes de disociación K del complejo formado (todas las constantes a $-78,51^{\circ}\text{C}$).

Soluto aromático	H (bar)	K (bar)
Ninguno (heptano puro)	6.026	—
Trifluorobenceno	5.626	4.266
Clorobenceno	5.333	2.000
Benceno	4.666	0.960
Tolueno	4.226	0.613
<i>m</i> -Xileno	3.973	0.480
Mesitileno	3.400	0.320

sustituyente en el anillo bencénico. Los grupos haluro como el CF_3 y Cl atraen electrones y disminuyen la densidad electrónica sobre el anillo bencénico, mientras que los grupos metilo donan electrones y aumentan la densidad electrónica en el anillo. Por consiguiente, el tolueno es una base de Lewis más fuerte que el benceno, mientras que el clorobenceno es más débil.

La capacidad de los sustituyentes del benceno para donar o atraer electrones se ha determinado también mediante cálculos teóricos, a partir de potenciales de ionización y de datos cinéticos (Hine, 1962; Hammett, 1970); los resultados concuerdan muy bien con los obtenidos a partir del estudio de solubilidades. Los datos de puntos de congelación de mezclas de cloruro de hidrógeno y mesitileno obtenidos por Cook *et al.* (1956), que se muestran en la Figura 10.21, proporcionan otra evidencia de la formación de complejos estables entre el cloruro de hidrógeno y los hidrocarburos aromáticos a bajas temperaturas. El máximo a una fracción molar de un medio indica que la relación estequiométrica del complejo de cloruro de hidrógeno y aromático es 1:1.

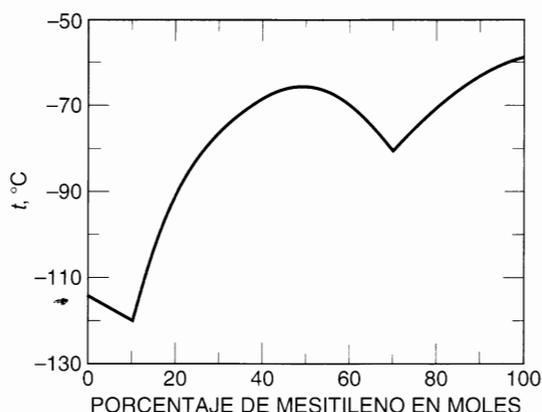


Figura 10.21 Evidencia de la formación de un complejo: puntos de congelación de mezclas cloruro de hidrógeno/mesitileno.

Brown y Brady correlacionaron sus datos de solubilidad calculando las constantes de equilibrio de disociación para los complejos; la constante de disociación se define como

$$K = \frac{x_{\text{aromático libre}} p_{\text{HCl}}}{x_{\text{complejo}}} \quad (10.65)$$

donde x es la fracción molar y p es la presión parcial. Según esta definición, la estabilidad del complejo disminuye cuando la constante de disociación aumenta. Por simple estequiometría y suponiendo que el complejo no es volátil, Brown y Brady fueron capaces de calcular K a partir del cambio de la constante de Henry en heptano, observado al ir añadiendo moléculas de aromático al disolvente. Sus resultados se muestran en la Tabla 10.12. Los componentes aromáticos están ordenados por orden creciente de basicidad. Cuando la basicidad aumenta, la solubilidad también aumenta y la constante de Henry disminuye. Aunque la concentración del disolvente aromático es sólo del 5 por ciento, en moles, en un exceso de heptano «inerte», el efecto del componente aromático sobre la solubilidad del HCl es importante; la presencia de un 5 por ciento en moles de mesitileno casi duplica la solubilidad.

En los párrafos precedentes, se ha mostrado el efecto de las fuerzas químicas en la constante de Henry. En el último ejemplo se pone de manifiesto cómo las fuerzas químicas pueden producir desviaciones de la ley de Henry; para ilustrar este punto, vamos a considerar la solubilidad de un gas que se disocia en la disolución.

Las desviaciones de la ley de Henry como resultado de los efectos químicos pueden aparecer incluso a muy bajas concentraciones. En las Secciones 10.2 y 10.3 vimos que estas desviaciones pueden ser causadas por altas presiones, o por la gran diferencia existente entre soluto y disolvente, o ambas cosas a la vez. Pero siempre que el soluto gaseoso experimente un cambio químico como una asociación o disociación con el disolvente, la ley de Henry no se cumple porque el equilibrio entre la fase de vapor y la fase líquida está, en ese caso, acoplado con un equilibrio (químico) en la fase líquida. Vamos a estudiar brevemente este caso analizando los datos de solubilidad del dióxido de azufre en agua a 25°C, que muestra la Tabla 10.13.

La primera columna de la Tabla 10.13 presenta la presión parcial de dióxido de azufre que, en este caso, es prácticamente igual a la fugacidad. La segunda columna es la molalidad de dióxido de azufre en disolución acuosa que, a estas bajas concentraciones, es proporcional a la fracción molar de soluto. Sin embargo, cuando se representan estos datos, no se obtiene una línea recta; a pesar de las bajas concentraciones de dióxido de azufre, la ley de Henry no es válida.

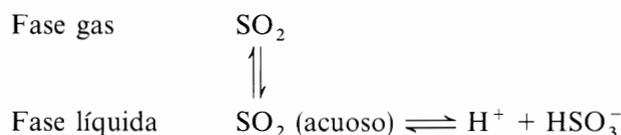
La razón del fallo de la ley de Henry se hace evidente cuando consideramos que el dióxido de azufre

Tabla 10.13 Solubilidad del dióxido de azufre en agua a 25 °C*.

Presión parcial p_{SO_2} (bar)	Molalidad, m (mol SO ₂ /1000 g H ₂ O)	Fracción ionizada (z)	Molalidad de SO ₂ molecular (mol SO ₂ /1000 g H ₂ O)
0.015	0.0271	0.524	0.0129
0.0456	0.0854	0.363	0.0544
0.0984	0.1663	0.285	0.1189
0.1814	0.2873	0.230	0.2212
0.3374	0.5014	0.184	0.4092
0.5330	0.7643	0.154	0.6470
0.7326	1.0273	0.134	0.8897
0.9312	1.290	0.120	1.134
1.0822	1.496	0.116	1.329

* H. F. Johnstone y P. W. Leppla. 1934. *J. Am. Chem. Soc.*, 56: 2233; W. B. Campbell y O. Maass. 1930. *Can. J. Res.*, 2: 42; O. M. Morgan y O. Maass. 1931. *Can. J. Res.*, 5: 162.

con agua produce iones hidrógeno y iones bisulfito. Cuando el dióxido de azufre gas está en contacto con el agua líquida, debemos considerar dos equilibrios:



La ley de Henry gobierna solamente el equilibrio (vertical) entre las dos fases; en este caso, ley de Henry debe escribirse como

$$p = Hm_M \quad (10.66)$$

donde p es la presión parcial del dióxido de azufre, H es una constante de Henry «verdadera» y m_M es la molalidad del dióxido de azufre molecular (no ionizado) en la disolución acuosa.

Johnstone y Leppla (1934) han calculado los valores del grado de ionización, z , del dióxido de azufre en agua, a partir de medidas de conductividad eléctrica, valores que se encuentran en la tercera columna de la Tabla 10.13. La cuarta columna da los valores de m_M por medio del producto de m (molalidad total) por $(1 - z)$. Cuando se representa la presión parcial de dióxido de azufre frente a m_M (en vez de frente a m), se obtiene una línea recta.

Este caso es particularmente interesante porque existen medidas de conductividad independientes y es posible explicar cuantitativamente los datos de solubilidad utilizando la ley de Henry. En la mayoría de los casos, no hay datos independientes de la disolución líquida (además de los datos de solubilidad), pero es posible construir un modelo simple y razonable, similar al de la Sección 7.14, para linearizar los datos de solubilidad.

Para el equilibrio entre el dióxido de azufre en la fase gaseosa y el dióxido de azufre molecular en la fase acuosa, se puede escribir

$$p = Hm_M = Hm(1 - z) \quad (10.67)$$

Para el equilibrio de ionización en la fase líquida se puede escribir

$$K = \frac{m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{HSO}_3^-}}{m_M} = \frac{z^2 m^2}{m_M} \quad (10.68)$$

donde K es la constante de ionización. Sustituyendo la Ecuación (10.67), tenemos

$$K = \frac{x^2 m^2}{p/H} \quad (10.69)$$

a partir de la cual se obtiene x :

$$x = \frac{\sqrt{p}}{m} \sqrt{\frac{K}{H}} \quad (10.70)$$

Sustituyendo de nuevo y reordenando se obtiene, finalmente,

$$\frac{m}{\sqrt{p}} = \frac{\sqrt{p}}{H} + \sqrt{\frac{K}{H}} \quad (10.71)$$

La Ecuación (10.71) muestra el efecto de la ionización sobre la ley de Henry; si no hubiese ionización, $K = 0$, y se recuperaría la ley de Henry. La capacidad de un soluto para ionizarse en disolución aumenta su solubilidad; sin embargo, a medida que la concentración de soluto en el disolvente aumenta, el grado de disociación disminuye. Por tanto, la constante de Henry «efectiva» p/m aumenta cuando aumenta la presión, y un gráfico de p frente a m no es lineal sino convexo hacia el eje horizontal.

La Figura 10.22 muestra los datos de solubilidad del sistema dióxido de azufre/agua representados según la Ecuación (10.71); se obtiene una línea recta. Este tipo de gráficos es útil para ajustar, interpolar y, con mucho cuidado, extrapolar los escasos datos de solubilidad para un sistema en el que el soluto gaseoso tiende a ionizarse (o disociarse) en el disolvente.

El efecto de la ionización sobre la solubilidad es especialmente intenso cuando se disuelven dos solutos volátiles que se ionizan, uno ácido y otro básico, en un disolvente ionizante (de alta constante dieléctrica) como el agua (Edwards *et al.*, 1978; Beutier y Renon, 1978a). Para ilustrar esto, consideremos una disolución acuosa de dos electrolitos débiles y volátiles: dióxido de carbono (ácido) y amoníaco (base). En este

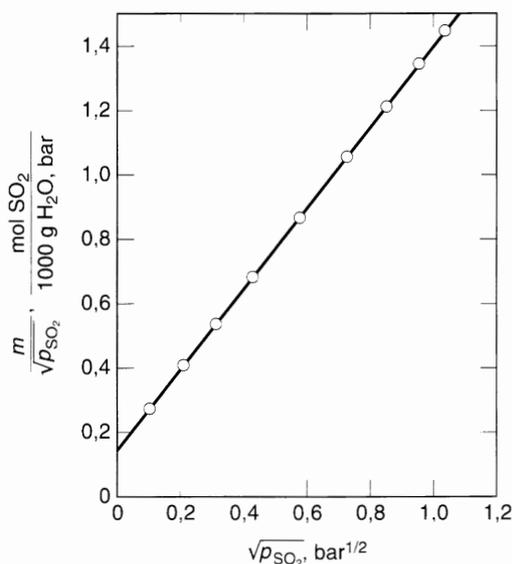
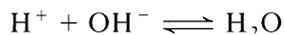


Figura 10.22 Efecto de la ionización sobre la solubilidad. Linearización de los datos de solubilidad del dióxido de azufre en agua a 25 °C.

sistema ternario, la ionización es más drástica que en cualquiera de las dos disoluciones acuosas binarias, porque los iones H^+ (producidos por la reacción del dióxido de carbono con el agua) interaccionan con los iones OH^- (producidos por la interacción del amoníaco con el agua). Como el agua sólo tiene una tendencia pequeña a ionizarse, el equilibrio



está muy desplazado hacia la derecha. En consecuencia, la presencia de dióxido de carbono aumenta la solubilidad del amoníaco y viceversa. Este efecto se muestra en la Figura 10.23, que presenta las presiones parciales calculadas para dos electrolitos débiles y volátiles en agua, en función de la relación dióxido de carbono/amoniaco a 100 °C, cuando la concentración total de amoníaco es 6,75 molal. Los valores indicados de K son las constantes de equilibrio de ionización para las reacciones



y



Las líneas continuas tienen en cuenta los equilibrios químicos, pero las discontinuas no. Como la escala de ordenadas es logarítmica, un error al considerar los equilibrios químicos conduce a obtener valores excesivamente grandes de las presiones parciales.

Estos ejemplos ilustran cómo los efectos químicos pueden tener una gran influencia sobre la solubilidad. Debe recordarse que un disolvente nunca es un material inerte que actúe como un mero contenedor del soluto, aunque frecuentemente nos sentimos tentados a pensar de esta forma. Disolvente y soluto interaccionan siempre e, históricamente, cuando la interacción es suficientemente fuerte para resultar una nueva especie, la denominamos *interacción química*. Como se ha visto en las Secciones 7.9 a 7.14, éste es solamente un convenio, útil a efectos de clasificación, pero no existe una separación clara entre fuerzas físicas y fuerzas químicas; todas las moléculas tienen fuerzas que actúan entre ellas y son estas fuerzas las que determinan

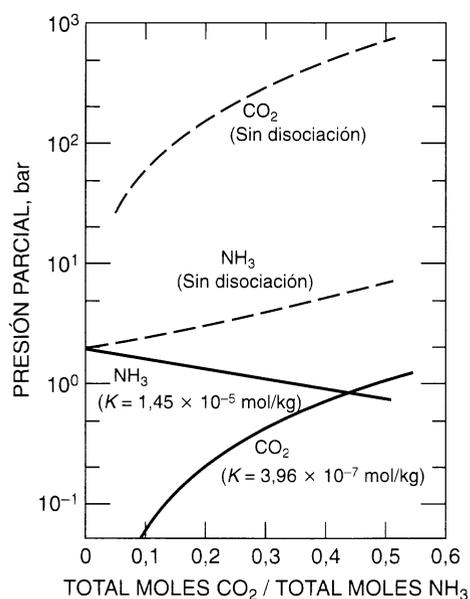


Figura 10.23 Aumento de la solubilidad debido a interacciones químicas. El sistema dióxido de carbono/amoniaco/agua con amoníaco 6,75 molal a 100 °C.

la solubilidad sea cual sea su clasificación en físicas o químicas. Para interpretar el comportamiento de solubilidad, suele ser conveniente utilizar estas clasificaciones, teniendo en cuenta, en primer lugar, las fuerzas físicas que son más fáciles de generalizar, y corrigiendo después los efectos químicos específicos. Esto es, básicamente, lo que hicieron Brown y Brady cuando supusieron que las fuerzas físicas entre el cloruro de hidrógeno y los hidrocarburos son las mismas, sea cual sea la naturaleza del hidrocarburo, y que toda la solubilidad adicional se debe a la formación de un complejo químico. Este procedimiento es, a la vez, simple y práctico, pero su significado molecular no debe tomarse muy en serio, a no ser que haya otras evidencias, adicionales e independientes, de la existencia de dicho complejo.

De la misma forma, el comportamiento de la solubilidad del dióxido de azufre en agua puede explicarse en función de la ley de Henry física acoplada con un equilibrio químico para la reacción de disociación, cuya existencia esté apoyada en datos fisicoquímicos distintos de los de solubilidad.

Fogg y Gerrard (1991) han publicado una revisión muy completa de las solubilidades de gases. Este trabajo muestra claramente que el estudio del equilibrio gas-líquido está todavía en una etapa muy rudimentaria, a pesar de su importancia en biología, medicina e ingeniería química. Fogg y Gerrard incluyen una amplia descripción de los métodos experimentales para medir las solubilidades de gases, discuten los distintos factores que influyen en la solubilidad, y presentan datos de solubilidad de varios gases industriales.

Referencias

- Álvarez, J., H. R. Corti, R. Fernández-Prini y M. L. Japas. 1994. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 2789.
- Bender, E., U. Klein, W. Schmitt y J. M. Prausnitz. 1984. *Fluid Phase Equilibria*, 15: 24.
- Benson, B. B. y D. Krause, Jr., 1976, *J. Chem. Phys.*, 64: 689.
- Beutier, D. y H. Renon, 1978. *AIChE J.*, 24: 1122.
- Beutier, D. y H. Renon, 1978a. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17: 220.
- Boublik, T. y B. C.-Y. Lu. 1978. *J. Phys. Chem.*, 82: 2801.
- Brown, H. C. y J. O. Brady. 1952. *J. Am. Chem. Soc.*, 74: 3570.
- Brunner, E., 1978, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 82: 798.
- Brunner, E., 1979, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 83: 715.
- Cook, D., Y. Lupien y W. G. Schneider. 1956. *Can. J. Chem.*, 34: 964.
- Cukor, P. M. y J. M. Prausnitz. 1972. *J. Phys. Chem.*, 76: 598.
- Dodge, B. F. y R. H. Newton. 1937. *Ind. Eng. Chem.*, 29: 718.
- Edwards, T. J., G. Maurer, J. Newman y J. M. Prausnitz. 1978. *AIChE J.*, 24: 966.
- Fogg, G.T. y W. Gerrard. 1991. *Solubility of Gases in Liquids*. Chichester: John Wiley & Sons. Véanse también Clever y Battino. 1975. *Solutions y Solubilities*, Parte 1 (M. R. J. Dack, ed.). Techniques of Chemistry, Vol. VIII. New York: Wiley- Interscience; W. Gerrard. 1976. *Solubility of Gases y Liquids*. New York: Plenum Press; y W. Gerrard. 1980. *Gas Solubilities*, Oxford: Pergamon Press; IUPAC Solubility Data Series, comenzando en 1979, Oxford: Pergamon Press.
- Geller, E. B., R. Battino y E. Wilhelm. 1976. *J. Chem. Thermodynamics*, 8: 197.
- Hammett, L. P., 1970. *Physical Organic Chemistry*, 2.^a ed., New York: McGraw-Hill.
- Harvey, A. H. y J. M. H. Levelt Sengers. 1990. *AIChE J.*, 36: 539.
- Harvey, A. H., 1996. *AIChE J.*, 42: 1491.
- Hildebrand, J. H. y R. L. Scott. 1962. *Regular Solutions*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall.
- Hine, J., 1962. *Physical Organic Chemistry*, 2.^a ed., New York: McGraw-Hill.
- Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss y R. B. Bird. 1954. *Molecular Theory of Gases y Liquids*. New York: John Wiley & Sons.
- Japas, M. L. y J. M. H. Levelt Sengers, 1989. *AIChE J.*, 35: 705.
- Johnstone, H. F. y P. W. Leppla, 1934. *J. Am. Chem. Soc.*, 56: 2233.

- King, M. B., K. Kassim y H. Al-Najjar, 1977, *Chem. Eng. Sci.*, 32: 1247.
- Krichevsky, I. R. y J. S. Kasarnovsky, 1935, *J. Am. Chem. Soc.*, 57: 2168.
- Krichevsky, I. R. y A. A. Ilinskaya, 1945, *Zh. Fiz. Khim. USSR*, 19: 621.
- Levelt Sengers, J. M. H., 1991, *Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications*, Cap. 1 (T. J. Bruno y J. F. Ely, eds.), Boca Raton: CRC Press.
- Liu, D. D. y J. M. Prausnitz, 1979, *J. Appl. Poly. Sci.*, 24: 725.
- Masterson, W. L., T. P. Lee y R. L. Boyington, 1969, *J. Phys. Chem.*, 73: 2761.
- Nitta, T., A. Tatsuishi y T. Katayama, 1973, *J. Chem. Eng. Jap.*, 6: 475.
- O'Connell, J. P. y J. M. Prausnitz, 1964, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 3: 347.
- O'Connell, J. P., 1971, *AIChE J.*, 17: 658.
- Orentlicher, M. y J. M. Prausnitz, 1964, *Chem. Eng. Sci.*, 19: 775.
- Pierotti, R. A., 1976, *Chem. Rev.*, 76: 717.
- Plöcker, U., H. Knapp y J. M. Prausnitz, 1978, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17: 324.
- Prausnitz, J. M. y F. H. Shair, 1961, *AIChE J.*, 7: 682.
- Reiss, H., H. L. Frisch, E. Helfand y J. L. Lebowitz, 1960, *J. Chem. Phys.*, 32: 119; *ibid.*, 33: 1379.
- Schulze, G. y J. M. Prausnitz, 1981, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 20: 175.
- Sciamanna, S. F. y S. Lynn, 1988, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27: 492.
- Sherwood, A. E. y J. M. Prausnitz, 1962, *AIChE J.*, 8: 519; Errata, 1963, *ibid.*, 9: 246.
- Shoor, S. K. y K. E. Gubbins, 1969, *J. Phys. Chem.*, 73: 408.
- Tiepel, E. W. y K. E. Gubbins, 1973, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 12: 18.
- Wiebe, R. y V. L. Gaddy, 1937, *J. Am. Chem. Soc.*, 59: 1984.
- Wilhelm, E. y R. Battino, 1971, *J. Chem. Thermodynamics*, 3: 379.
- Yau, J.-S. y F.-N. Tsai, 1992, *J. Chem. Eng. Data*, 37: 141; *ibid.*, 1992, *Fluid Phase Equilibria*, 73: 1.
- Yen, L. y J. J. McKetta, 1962, *AIChE J.*, 8: 501.
- Zellhoefer, G. F., M. J. Copley y C. S. Marvel, 1938, *J. Am. Chem. Soc.*, 60: 1337.

Problemas

1. Calcúlese el factor K para el metano a 13.8 bar y 366 K en una mezcla de hidrocarburos cuya composición expresada en tanto por ciento, en moles, es: 20 por ciento de benceno, 60 por ciento de *m*-xileno y 20 por ciento de *n*-hexano. Utilícese la correlación de Shair.
2. La solubilidad del helio en acetato de arginina, a 20°C, es $x_2 = 1.00 \times 10^{-4}$ a 25 bar y $x_2 = 2.86 \times 10^{-4}$ a 75 bar. Estímese la solubilidad del helio en este disolvente a 20°C y 150 bar. Enumérense las aproximaciones introducidas.
3. Estímese la solubilidad del hidrógeno gaseoso (a 1 bar de presión) en aire líquido a 90 K. Se dispone de la siguiente información (todos los datos a 90 K): x_{H_2} (1 bar de presión parcial) en metano líquido es 0.0549×10^{-2} ; x_{H_2} (1 bar de presión parcial) en monóxido de carbono líquido es 0.263×10^{-2} . Datos de los componentes puros (a 90 K):

	Volumen molar del líquido (cm ³ mol ⁻¹)	Entalpía de vaporización (kJ mol ⁻¹)
CH ₄	35.6	8.75
CO	37.0	5.53
N ₂	37.5	5.11
O ₂	27.9	6.55

4. El coeficiente Bunsen es una medida experimental de la solubilidad de un gas poco soluble en un disolvente líquido. Se define como el volumen de gas (en centímetros cúbicos medidos a 0°C y 1 atm) que se disuelve en 1 cm³ de líquido, si la presión parcial del gas sobre del líquido es 1 atm. Debido a su importancia biológica, la solubilidad del oxígeno en agua ha sido muy estudiada. La siguiente ecuación empírica expresa el coeficiente Bunsen (α) del oxígeno en agua, en función de la temperatura t (°C):

$$\alpha = 4.9 \times 10^{-2} - 1.335 \times 10^{-3}t + 2.759 \times 10^{-5}t^2 - 3.235 \times 10^{-7}t^3 + 1.614 \times 10^{-9}t^4$$

- (a) Dedúzcase la constante de Henry para el O₂ en un sistema acuoso a 1 atm y 20°C, a partir de la ecuación anterior.
- (b) Calcúlese la solubilidad (en mg·dm⁻³ o en ppm) del oxígeno atmosférico en agua a 20°C.
- Densidad del agua a 20°C y 1 atm: 0.9982 g cm⁻³.
- Presión de vapor del agua a 20°C: 17.5 mmHg.
- Puede considerarse que el aire seco contiene 20.95 por ciento, en volumen, de oxígeno.

5. Un recipiente cerrado de 3 litros de volumen contiene, a 25°C, 180 g de agua, 420 g de ciclohexano y 28 g de nitrógeno. Estímese la solubilidad del nitrógeno (fracción molar) en la fase ciclohexano y en la fase agua. Supóngase en este cálculo que el nitrógeno se comporta como un gas ideal y despréciense las solubilidades mutuas del agua y el ciclohexano.

Datos a 25°C:

	Constante de Henry para N ₂ en disolvente (bar)	Densidad (g cm ⁻³)	P^s (bar)
Ciclohexano	1300	0.774	0.130
Agua	86000	0.997	0.0317

6. Calcúlese la solubilidad x_2 del hidrógeno en nitrógeno a 77 K y 100 bar. En estas condiciones, el coeficiente de fugacidad de la fase gaseosa para el hidrógeno puro es 0.88 y la presión de saturación del nitrógeno líquido puro es 1 bar. Utilícese la correlación de Orentlicher.
7. Utilizando las correlaciones de Hildebrand y Scott (no la de Shair) para solubilidades de gases, estímese la solubilidad del hidrógeno en 1-hexeno a 0°C cuando la presión parcial del hidrógeno es 2 bar. El parámetro de solubilidad del 1-hexeno a 25°C es 14.9 (J cm⁻³)^{1/2}.
8. Utilizando los valores experimentales y calculados de Olson (Tablas 10.2 y 10.3), estímese la solubilidad del metano en óxido de etileno a 10°C y a una presión total de 25 bar. Enumérense las aproximaciones introducidas.
9. Considérese una disolución de nitrógeno (2) disuelto en *n*-butano (1) a 250 K. Utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson (véase la Sección 12.7), calcúlese:
- (a) La constante de Henry, $H_{2,1}$.
- (b) El volumen molar parcial del nitrógeno a dilución infinita en *n*-butano.
- (c) El parámetro A de la ecuación de Margules con dos sufixos.

Datos a 250 K:

$$r_1^s = 93.035 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$P_1^s = 0.392 \text{ bar}$$

El parámetro de interacción, $k_{1,2}$, obtenido a partir de datos VLE es 0.0867.

Solubilidades de sólidos en líquidos

La capacidad de los sólidos para disolverse en los líquidos varía enormemente; en algunos casos, un soluto sólido puede formar una disolución muy concentrada en un disolvente (por ejemplo, cloruro de calcio en agua) y, en otros casos, la solubilidad puede ser apenas detectable (por ejemplo, cera parafínica en mercurio).

En este capítulo vamos a considerar algunas de las relaciones termodinámicas que gobiernan el equilibrio entre una fase sólida y una fase líquida.

11.1 Planteamiento del problema

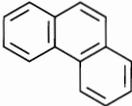
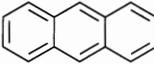
La solubilidad depende mucho de las fuerzas intermoleculares entre el soluto y el disolvente, y la conocida frase «semejante disuelve a semejante» no es más que una observación empírica para indicar que, en ausencia de efectos químicos específicos, las fuerzas intermoleculares entre especies químicamente similares conducen a una entalpía de disolución endotérmica de menor magnitud que la correspondiente a especies no similares. Puesto que la disolución debe ir acompañada de un descenso de la energía Gibbs, una entalpía endotérmica pequeña es más favorable que una grande. Pero hay otros factores, además de las fuerzas intermoleculares entre soluto y disolvente, que juegan un importante papel en la solubilidad de un sólido. Como ejemplo consideremos las solubilidades de dos isómeros, fenantreno y antraceno, en benceno a 25 °C, que se muestran en la Tabla 11.1. Aunque los dos sólidos son químicamente similares entre sí y con el disolvente, la solubilidad del fenantreno es unas 25 veces mayor que la del antraceno. La razón de estas grandes diferencias en la solubilidad se encuentra en algo que pasa muchas veces desapercibido, es decir, la solubilidad depende no sólo del coeficiente de actividad del soluto (que es función de las fuerzas intermoleculares entre soluto y disolvente) sino también de la fugacidad del estado estándar utilizado para evaluar ese coeficiente de actividad y de la fugacidad del sólido puro.

Designando al soluto con el subíndice 2, la condición de equilibrio es¹

$$f_{2(\text{sólido puro})} = f_{2(\text{solute en disolución líquida})} \quad (11.1)$$

¹ La Ecuación (11.1) se basa en suponer que no hay solubilidad apreciable del disolvente líquido en la fase sólida.

Tabla 11.1 Estructuras del fenantreno y el antraceno, y sus solubilidades en benceno a 25 °C.

Soluto	Estructura	Solubilidad en benceno (mol %)
Fenantreno		20.7
Antraceno		0.81

o bien

$$f_{2(\text{sólido puro})} = \gamma_2 x_2 f_2^0 \quad (11.2)$$

donde x_2 es la solubilidad (fracción molar) del soluto en el disolvente, γ_2 es el coeficiente de actividad en la fase líquida y, f_2^0 es la fugacidad del estado estándar utilizado para evaluar γ_2 .

A partir de la Ecuación (11.2), la solubilidad puede expresarse como

$$x_2 = \frac{f_{2(\text{sólido puro})}}{\gamma_2 f_2^0} \quad (11.3)$$

Por tanto, la solubilidad depende no sólo del coeficiente de actividad sino también de la relación de las dos fugacidades indicadas en la Ecuación (11.3).

La fugacidad del estado estándar, f_2^0 , es arbitraria; el único requisito termodinámico es que debe estar a la misma temperatura de la disolución. Aunque pueden utilizarse otros estados estándar, es más conveniente definir la fugacidad del estado estándar como la fugacidad del líquido puro, subenfriado, a la temperatura de la disolución y a una presión especificada. Éste es un estado estándar hipotético pero sus propiedades pueden calcularse con buena precisión cuando la temperatura de la disolución no está muy lejos del punto triple del soluto.

Para demostrar la utilidad de la Ecuación (11.3), consideremos primero un caso muy simple. Supongamos que las presiones de vapor del sólido puro y del líquido subenfriado no son grandes; en ese caso podemos sustituir las fugacidades por presiones de vapor sin introducir mucho error. Esta simplificación es excelente en la mayoría de los casos. Supongamos, además, que la naturaleza química del disolvente y del soluto (como líquido subenfriado) son similares. En ese caso podemos suponer $\gamma_2 = 1$ y la Ecuación (11.3) se transforma en

$$x_2 = \frac{P_{2(\text{sólido puro})}^s}{P_{2(\text{líquido subenfriado puro})}^s} \quad (11.4)$$

La solubilidad x_2 dada por la Ecuación (11.4) se denomina *solubilidad ideal*. El significado de la Ecuación (11.4) se puede comprender mejor haciendo referencia al típico diagrama presión-temperatura de una sustancia pura como el de la Figura 11.1. Si el soluto es un sólido, la temperatura de la disolución es necesariamente inferior a la temperatura del punto triple. La presión de vapor del sólido a T se obtiene a partir de la curva de presión de vapor del sólido, pero la presión de vapor del líquido subenfriado debe obtenerse por extrapolación de la curva de presión de vapor del líquido desde la temperatura del punto triple hasta la temperatura de la disolución T . Como la pendiente de la curva de presión de vapor del sólido es siempre mayor que la de la curva de presión de vapor del líquido extrapolada de la Ecuación (11.4), se sigue que la solubilidad de un sólido en una disolución ideal debe ser siempre menor que la unidad, excepto a la temperatura del punto triple donde es igual a la unidad.

La Ecuación (11.4) explica que el fenantreno y el antraceno tengan solubilidades muy diferentes en benceno: debido a las diferencias estructurales, las temperaturas del punto triple de los dos sólidos son bastante diferentes². En consecuencia, la relación de fugacidades de los componentes puros a la misma temperatura T también es diferente para los dos solutos.

La extrapolación indicada en la Figura 11.1 es simple cuando la temperatura de la disolución T no está lejos de la temperatura del punto triple. Sin embargo, cualquier extrapolación, básicamente arbitraria, implica incertidumbre; cuando la extrapolación se realiza en un intervalo amplio de temperaturas, la incertidumbre puede ser mayor. Por tanto, es importante establecer un método sistemático para realizar la deseada extrapolación; este método debería sustituir a la construcción gráfica arbitraria mostrada en la Figura 11.1. Afortunadamente, una extrapolación sistemática puede deducirse fácilmente utilizando un ciclo termodinámico como el indicado en la Sección 11.2. Esta extrapolación no requiere la hipótesis de bajas presiones pero conduce a una expresión para la fugacidad, en vez de la presión, del líquido subenfriado saturado.

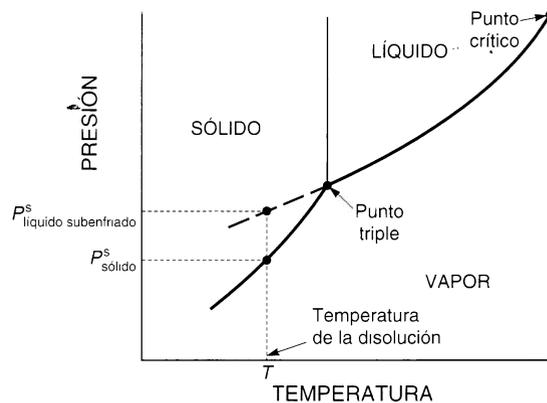


Figura 11.1 Extrapolación (línea discontinua) de la presión de vapor del líquido en el diagrama (esquemático) presión-temperatura de una sustancia pura.

11.2 Cálculo de la relación de fugacidades del soluto puro

Para el coeficiente de actividad de la fase líquida, definimos el estado estándar como el líquido puro subenfriado a la temperatura T bajo su propia presión de saturación. Suponiendo despreciable la solubilidad del disolvente en la fase sólida, Δ , la ecuación de equilibrio es

$$x_2 = \frac{f_{2(\text{sólido puro})}}{\gamma_2 f_{2(\text{líquido subenfriado puro})}} \quad (11.5)$$

Para simplificar utilizaremos la notación

$$f_{2(\text{sólido puro})} = f_2^S$$

y

$$f_{2(\text{líquido subenfriado puro})} = f_2^L$$

² Las temperaturas de fusión normales para el fenantreno y el antraceno son 100 y 217°C, respectivamente. Ambas están muy próximas a sus respectivas temperaturas del punto triple.

Estas dos fugacidades dependen solamente de las propiedades del soluto (componente 2); son independientes de la naturaleza del disolvente. La relación entre estas dos fugacidades se puede calcular fácilmente mediante el ciclo termodinámico de la Figura 11.2. El cambio de energía Gibbs molar del componente 2 al ir de a a d se relaciona con las fugacidades del sólido y del líquido subenfriado por

$$\Delta g_{a \rightarrow d} = RT \ln \frac{f^L}{f^S} \quad (11.6)$$

donde se ha omitido el subíndice 2 para una mayor simplicidad. El cambio de energía Gibbs se relaciona también con los correspondientes cambios de entalpía y entropía por

$$\Delta g_{a \rightarrow d} = \Delta h_{a \rightarrow d} - T \Delta s_{a \rightarrow d} \quad (11.7)$$

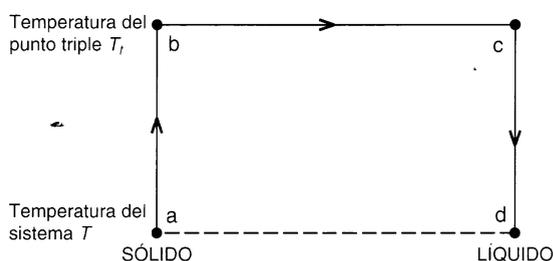


Figura 11.2 Ciclo termodinámico para calcular la fugacidad de un líquido puro subenfriado.

El ciclo termodinámico en la Figura 11.2 proporciona un método para evaluar los cambios de entalpía y entropía mencionados en la Ecuación (11.7); porque ambas, entalpía y entropía, son funciones de estado independientes del camino, por lo que es posible sustituir el camino $a \rightarrow d$ por la ruta alternativa $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$. El cambio de entalpía desde a hasta d se puede calcular como

$$\Delta h_{a \rightarrow d} = \Delta h_{a \rightarrow b} + \Delta h_{b \rightarrow c} + \Delta h_{c \rightarrow d} \quad (11.8)$$

La Ecuación (11.8) puede escribirse en función de la capacidad calorífica c_p y la entalpía de fusión $\Delta_{\text{fus}} h^3$.

$$\Delta h_{a \rightarrow d} = \Delta_{\text{fus}} h_{a T_t} + \int_{T_t}^T \Delta c_p dT \quad (11.9)$$

donde $\Delta c_p \equiv c_{p(\text{líquido})} - c_{p(\text{sólido})}$ y T_t es la temperatura del punto triple. De la misma forma, para el cambio de entropía desde a hasta d se puede escribir

$$\Delta s_{a \rightarrow d} = \Delta s_{a \rightarrow b} + \Delta s_{b \rightarrow c} + \Delta s_{c \rightarrow d} \quad (11.10)$$

que se transforma en⁴

$$\Delta s_{a \rightarrow d} = \Delta_{\text{fus}} s_{a T_t} + \int_{T_t}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (11.11)$$

³ Las Ecuaciones (11.9) y (11.11) no tienen en cuenta el efecto de la presión sobre las propiedades del sólido y del líquido subenfriado. Este efecto es despreciable, salvo cuando la presión es alta.

⁴ Véase la nota anterior.

La entropía de fusión en el punto triple, $\Delta_{\text{fus}}S$, es

$$\Delta_{\text{fus}}S = \frac{\Delta_{\text{fus}}h}{T_t} \quad (11.12)$$

Sustituyendo las Ecuaciones (11.7), (11.9), (11.11) y (11.12) en la Ecuación (11.6), y suponiendo que Δc_p es constante en el intervalo de temperaturas $T \rightarrow T_t$, se obtiene⁵

$$\ln \frac{f^L}{f^S} = \frac{\Delta_{\text{fus}}h}{RT_t} \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta c_p}{R} \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \ln \frac{T_t}{T} \quad (11.13)$$

La Ecuación (11.13) proporciona el resultado deseado puesto que expresa la fugacidad del líquido subenfriado a la temperatura T en función de propiedades termodinámicas medibles. Como ejemplo, la Figura 11.3 muestra la relación de fugacidades del dióxido de carbono sólido y líquido subenfriado.

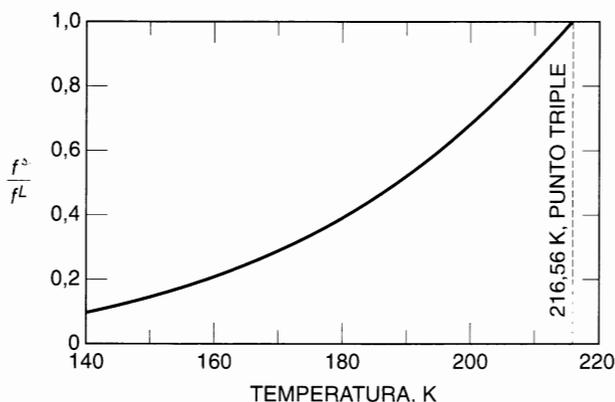


Figura 11.3 Relación de fugacidades del dióxido de carbono sólido y líquido subenfriado.

En la Ecuación (11.13) se introducen frecuentemente dos simplificaciones; éstas suelen ocasionar solamente un pequeño error. En primer lugar, para la mayor parte de las sustancias hay poca diferencia entre la temperatura del punto triple y la temperatura de fusión normal; además, la diferencia en las entalpías de fusión a estas dos temperaturas suele ser despreciable. Por tanto, en la práctica, es frecuente sustituir la temperatura de fusión normal por T_t y usar para $\Delta_{\text{fus}}h$ la entalpía de fusión a la temperatura de fusión⁶. En segundo lugar, los tres términos del segundo miembro de la Ecuación (11.13) no tienen la misma importancia; el primer término es el dominante y los otros dos, de signo opuesto, tienden a cancelarse entre sí, especialmente si T y T_t no son muy diferentes. Por consiguiente, en muchos casos es suficiente considerar solamente el término del $\Delta_{\text{fus}}h$ y despreciar los términos con Δc_p .

⁵ La Ecuación (11.13) supone que no hay transición de fase sólido-sólido a lo largo de la etapa $a \rightarrow b$ de la Figura 11.2. Cuando hay transiciones de este tipo, la Ecuación (11.13) debe ser modificada como han estudiado, por ejemplo, G. T. Preston *et al.*, 1971, *J. Phys. Chem.*, 75: 2345, y P. B. Choi y E. McLaughlin, 1983, *AIChE J.*, 29: 150.

⁶ Cuando no se dispone de valores experimentales de las entalpías (o entropías) de fusión de compuestos orgánicos, éstos deben ser estimados. Chickos *et al.*, 1991, *J. Org. Chem.*, 56: 927, han propuesto un método de contribuciones de grupos para estimar las entalpías (o entropías) de fusión de compuestos orgánicos.

11.3 Solubilidad ideal

Aunque la Ecuación (11.4) expresa la solubilidad ideal de un soluto sólido en un disolvente líquido, no hay un método claro para encontrar la presión de saturación del líquido subenfriado. Sin embargo, esta dificultad puede ser superada sustituyendo la Ecuación (11.13) en la Ecuación (11.5); si suponemos que la disolución es ideal, entonces $\gamma_2 = 1$ y se obtiene, para la solubilidad ideal x_2 :

$$\ln \frac{1}{x_2} \Rightarrow \frac{\Delta_{\text{fus}} h}{RT_l} \left(\frac{T_l}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta c_p}{R} \left(\frac{T_l}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \ln \frac{T_l}{T} \quad (11.14)$$

La Ecuación (11.14) proporciona un método razonable para estimar las solubilidades de sólidos en líquidos cuando la naturaleza química del soluto es similar a la del disolvente. Por ejemplo, en la Sección 11.1 se han mencionado las solubilidades experimentales del fenantreno y del antraceno, en benceno a 25°C; que son 20,7 y 0,81 por ciento, en moles, respectivamente. Las correspondientes solubilidades calculadas con la Ecuación (11.14) son 22,1 y 1,07 por ciento, en moles.

La Ecuación (11.14) conduce inmediatamente a conclusiones útiles sobre las solubilidades de sólidos en líquidos. En rigor, estas conclusiones se aplican solamente a disoluciones ideales, pero sirven de guías para otras disoluciones que no se desvían excesivamente del comportamiento ideal:

- Para un sistema sólido/disolvente dado, la solubilidad aumenta con la temperatura. La velocidad de aumento es aproximadamente proporcional a la entalpía de fusión y, en una primera aproximación, no depende de la temperatura de fusión.
- Para un disolvente dado, a temperatura constante, si dos sólidos tienen entalpías de fusión similares, el sólido con la temperatura de fusión más baja tiene una solubilidad mayor; de la misma forma, si los dos sólidos tienen aproximadamente la misma temperatura de fusión, el que tenga la entalpía de fusión más baja, tiene mayor solubilidad.

La aplicación de la Ecuación (11.14) puede estudiarse con los datos de solubilidad de McLaughlin y Zainal (1959) para nueve hidrocarburos aromáticos en benceno, en el intervalo de temperaturas entre 30 y 70°C. Con ayuda de la Ecuación (11.14) se pueden correlacionar los datos de forma simple. En primera aproximación, se pueden despreciar los términos de Δc_p en la Ecuación (11.14); también se pueden sustituir las temperaturas de fusión por las temperaturas del punto triple. La Ecuación (11.14) puede ser escrita como

$$\ln x_2 = - \frac{\Delta_{\text{fus}} S}{R} \left(\frac{T_m}{T} - 1 \right) \quad (11.15)$$

donde T_m es la temperatura de fusión normal. Las entropías de fusión no varían mucho para los nueve solutos considerados; el valor medio es 54,4 J mol⁻¹ K⁻¹. Por consiguiente, una representación semilogarítmica de $\log x_2$ frente a T_m/T debe dar una línea recta con una pendiente igual a $-(54,4/2,303R)$ y una ordenada en el origen de $\log x_2 = 0$ cuando $T_m/T = 1$; en este caso, $R = 8,31451$ J mol⁻¹ K⁻¹. Esta representación se muestra mediante una línea discontinua en la Figura 11.4 y es evidente que esta línea es una buena representación de los datos experimentales. Por tanto, la hipótesis de disolución ideal es adecuada para estos sistemas. En un trabajo más preciso, la hipótesis de idealidad es sólo una aproximación. Las disoluciones de hidrocarburos aromáticos en benceno, aunque los compuestos sean químicamente similares, presentan pequeñas desviaciones positivas de la idealidad y, por ello, las solubilidades observadas son un poco menores que las calculadas con la Ecuación (11.15). La línea continua en la Figura 11.4, que ha sido determinada empíricamente para ajustar los datos, tiene una pendiente igual a $-(57,7/2,303R)$.

La Ecuación (11.14) expresa la solubilidad del sólido 2 en el disolvente 1. Intercambiando los subíndices, podemos utilizar la misma ecuación para calcular la solubilidad ideal del sólido 1 en el disol-

vente 2; repitiendo estos cálculos a distintas temperaturas, podemos obtener el diagrama de congelación del sistema binario en función de la composición, como muestra la Figura 11.5, tomada de Prigogine y

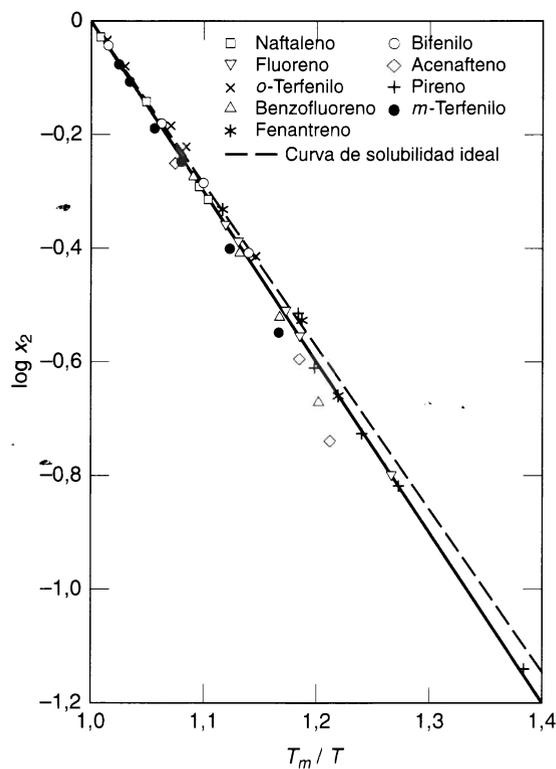


Figura 11.4 Solubilidad de aromáticos sólidos en benceno.

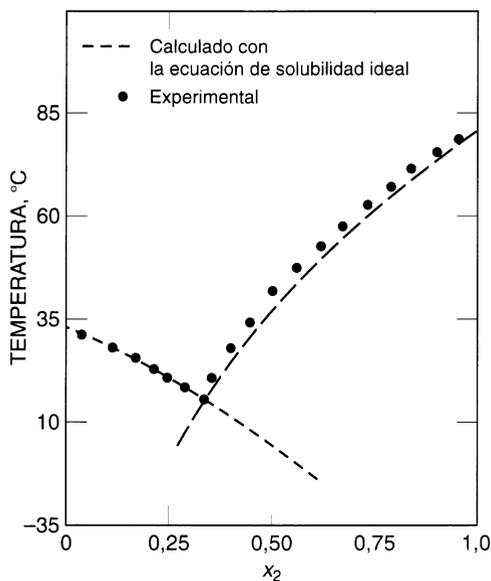


Figura 11.5 Puntos de congelación para el sistema *o*-cloronitrobenceno (1)/*p*-cloronitrobenceno (2).

Defay (1954). En estos cálculos suponemos comportamiento ideal en la fase líquida y completa inmiscibilidad en la fase sólida. El lado izquierdo del diagrama representa el equilibrio entre la mezcla líquida y el sólido *o*-cloronitrobenzenceno, mientras que el lado derecho representa el equilibrio entre la mezcla líquida y el sólido *p*-cloronitrobenzenceno. En el punto de intersección, que se denomina *punto eutéctico*, las tres fases están en equilibrio.

11.4 Disoluciones no ideales

La Ecuación (11.14) supone comportamiento ideal pero las Ecuaciones (11.5) y (11.13) son generales. Cuando hay una diferencia significativa en la naturaleza y el tamaño de las moléculas de soluto y de disolvente, podemos esperar que γ_2 no sea igual a la unidad; en disoluciones no polares, cuando sólo las fuerzas de dispersión son importantes, γ_2 es generalmente mayor que la unidad (y, por consiguiente, la solubilidad es menor que la correspondiente al comportamiento ideal), pero cuando las fuerzas polares o las fuerzas químicas específicas son las importantes, los coeficientes de actividad pueden ser mucho menores que la unidad, y la solubilidad puede ser mayor que la correspondiente al comportamiento ideal. Tales aumentos de la solubilidad se han observado, por ejemplo, para los hidrocarburos no saturados en dióxido de azufre líquido.

Un ejemplo que demuestra cómo la ecuación de la solubilidad ideal [Ecuación (11.15)] es solamente una aproximación, lo proporciona la Figura 11.6 que muestra la solubilidad del colesterol ($C_{27}H_{46}O$, $M = 386,67 \text{ g mol}^{-1}$, $T_m = 421,7 \text{ K}$, $\Delta_{fus}h = 28,924 \text{ kJ mol}^{-1}$) en varios disolventes polares. El colesterol, un lípido esteroide, es un componente importante de la membrana celular. A partir de medidas espectroscópicas (IR y RMN) y de la constante dieléctrica, se han encontrado evidencias de la autoasociación del colesterol (Mercier *et al.*, 1983; Góralski, 1993; Jadzyn y Hellemans, 1993). Es probable que los enlaces de hidrógeno y las interacciones de Van der Waals cumplan un papel importante en las funciones biológicas del colesterol.

La Figura 11.6 muestra que las curvas de la solubilidad experimental (Bar *et al.*, 1984) se desvían significativamente de la curva de solubilidad ideal dada por la Ecuación (11.15). Al contrario que en el ejemplo anterior sobre la solubilidad de sólidos aromáticos en benceno, para el sistema colesterol/disolvente polar, todas las interacciones moleculares (soluto-soluto, soluto-disolvente y disolvente-disolvente)

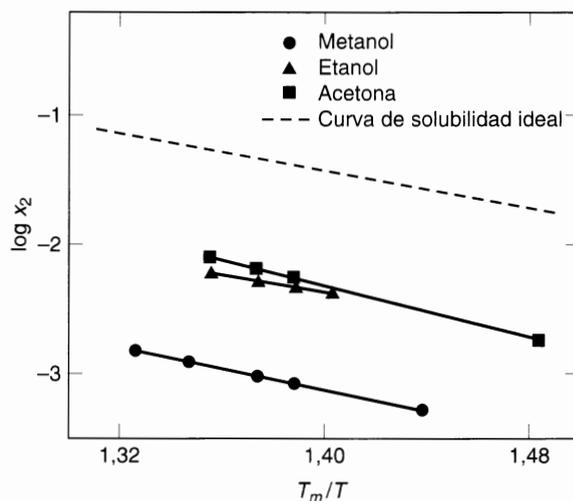


Figura 11.6 Solubilidad del colesterol (2) en varios disolventes polares: ● Metanol; ▲ Etanol; ■ Acetona. La línea continua representa el ajuste de los puntos experimentales; la línea discontinua es la curva de solubilidad ideal [Ecuación (11.15)].

son relativamente complejas. Para estos sistemas, los coeficientes de actividad del colesterol son muy superiores a la unidad.

La Figura 11.4 muestra las solubilidades de nueve hidrocarburos aromáticos en benceno y es evidente que la hipótesis de disolución ideal es aproximadamente válida. Por el contrario, la Figura 11.7 muestra las solubilidades de los mismos nueve hidrocarburos en tetracloruro de carbono; los datos también son de McLaughlin y Zainal (1960). La línea discontinua muestra la curva de solubilidad ideal utilizando, como anteriormente, $\Delta_{\text{fus}}s = 54,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; la línea continua representa los datos con una pendiente $-(66,5/2,303R)$.

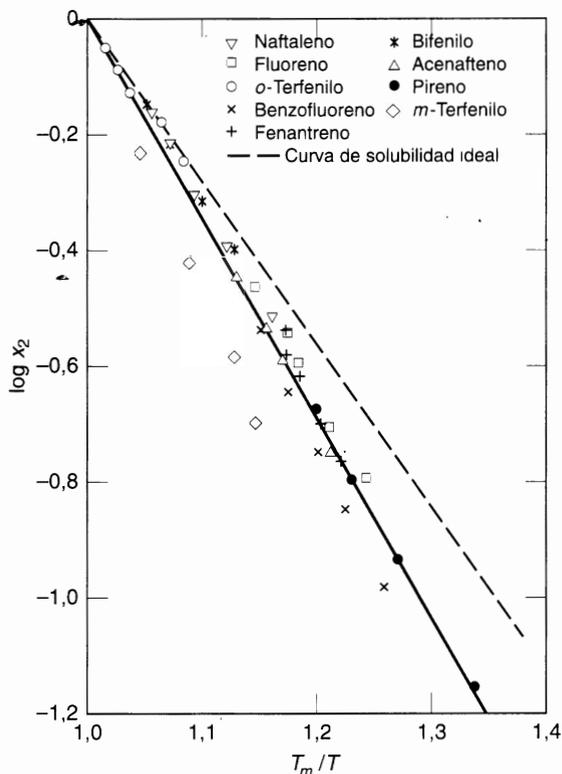


Figura 11.7 Solubilidad de sólidos aromáticos en tetracloruro de carbono.

Comparando las Figuras 11.4 y 11.7 se comprueba que, a la misma temperatura, las solubilidades en tetracloruro de carbono son menores que en benceno; en otras palabras, los coeficientes de actividad de los solutos son mayores en tetracloruro de carbono que las solubilidades en benceno. Si los coeficientes de actividad de los solutos en tetracloruro de carbono se representan por la simple relación empírica

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} (1 - x_2)^2 \quad (11.16)$$

los valores de A suelen estar en el intervalo entre 400 y 1300 J mol^{-1} .

Lo mismo que para las disoluciones de componentes líquidos, no existe un método general para predecir los coeficientes de actividad de solutos sólidos en disolventes líquidos. Para solutos y disolventes no polares, se puede hacer una estimación razonable utilizando la relación de Scatchard-Hildebrand

$$\ln \gamma_2 = \frac{v_2^L(\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1^2}{RT} \quad (11.17)$$

donde v_2^L es el volumen molar del líquido subenfriado, δ_2 es el parámetro de solubilidad del líquido subenfriado, δ_1 es el parámetro de solubilidad del disolvente y

$$\Phi_1 = \frac{x_1 v_1^L}{x_1 v_1^L + x_2 v_2^L}$$

es la fracción en volumen del disolvente.

El volumen molar del líquido y el parámetro de solubilidad del disolvente pueden ser determinados a partir de las propiedades termodinámicas del disolvente, pero para calcular estas magnitudes para el soluto líquido subenfriado es necesario utilizar un ciclo termodinámico (como el de la Figura 11.2).

Sea $\Delta_{\text{fus}} v$ el cambio de volumen de fusión a la temperatura del punto triple; es decir,

$$\Delta_{\text{fus}} v = v_t^L - v_t^S \quad (11.18)$$

donde el subíndice t se refiere a la temperatura del punto triple.

Sea v^S el volumen molar del sólido a la temperatura T de la disolución. El volumen molar del líquido subenfriado viene dado por

$$v^L = v^S + \Delta_{\text{fus}} v + (v_t^S \alpha^S - v_t^L \alpha^L)(T_t - T) \quad (11.19)$$

donde α^S y α^L son los coeficientes volumétricos de dilatación del sólido y del líquido, respectivamente.

La energía de vaporización del líquido subenfriado se obtiene de forma similar. Sea $\Delta_{\text{fus}} h$ la entalpía de fusión del sólido a la temperatura del punto triple y sea $\Delta_{\text{sub}} h$ la entalpía de sublimación del sólido a la temperatura T . La energía de vaporización del líquido subenfriado es, por tanto,

$$\Delta u = \Delta_{\text{sub}} h - \Delta_{\text{fus}} h + \Delta c_p (T_t - T) - P(v^G - v^L) \quad (11.20)$$

donde P^S es la presión de saturación del líquido subenfriado y v^G es el volumen molar del vapor saturado en equilibrio con el sólido, todos ellos a la temperatura T .

Suele ser conveniente sustituir en las Ecuaciones (11.19) y (11.20) la temperatura del punto triple por la temperatura de fusión; y a presiones moderadas, esta sustitución introduce, por lo general, un error insignificante; en ese caso, todos los subíndices t se pueden cambiar por subíndice m . Además, si la temperatura T no está muy lejos de la temperatura del punto triple (o de fusión), se puede despreciar el último término de la Ecuación (11.19), y, por último, si la presión de saturación del líquido subenfriado es pequeña, como suele suceder, $v^G \gg v^L$, y el último término en la Ecuación (11.20) se puede reemplazar por RT .

El cuadrado del parámetro de solubilidad está definido como la relación de la energía de vaporización total con el volumen del líquido⁷; por consiguiente, si la presión de vapor del líquido subenfriado es grande, es necesario añadir una corrección de la fase de vapor a la energía de vaporización dada por la Ecuación (11.20). Esta corrección, sin embargo, rara vez es necesaria, y en la mayor parte de los casos, el parámetro de solubilidad del líquido subenfriado se obtiene con suficiente precisión mediante la expresión

$$\delta_2 = \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} u_2}{v_2^L} \right)^{1/2} \quad (11.21)$$

donde $\Delta_{\text{vap}} u_2$ es la energía de vaporización, dada por la entalpía de vaporización menos RT .

Para ilustrar la aplicabilidad de la Ecuación (11.17), consideremos la solubilidad del fósforo blanco en *n*-heptano a 25 °C. El punto de fusión del fósforo blanco es 44.2 °C; la entalpía de fusión y las capacidades caloríficas del sólido y del líquido fueron medidas por Young y Hildebrand (1942). A partir de la Ecuación

⁷ Véase la Sección 7.2.

ción (11.14), la solubilidad ideal a 25 °C es $x_2 = 0,942$. Se puede obtener una aproximación mejor a partir de la teoría de disoluciones regulares utilizando la Ecuación (11.17). El parámetro de solubilidad y el volumen molar del fósforo subenfriado obtenidos por extrapolación de las propiedades volumétricas y térmicas, son $27 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ y $70,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ a 25 °C, respectivamente. El parámetro de solubilidad del *n*-heptano es $15,1 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$, por lo que se puede concluir inmediatamente que el fósforo subenfriado y el *n*-heptano forman una disolución líquida que se desvía mucho de la idealidad. Cuando las Ecuaciones (11.17) y (11.13) se sustituyen en la Ecuación (11.5), la solubilidad calculada es $x_2 = 0,022$; un resultado completamente diferente del obtenido suponiendo idealidad de la fase líquida. La solubilidad experimental es $x_2 = 0,0124$.

Como se vio en el Capítulo 7, la teoría de disoluciones regulares de Scatchard-Hildebrand puede mejorarse sustancialmente cuando no se utiliza la aproximación de la media geométrica: en este caso, la Ecuación (11.17) se transforma en

$$\ln \gamma_2 = \frac{v_2^L[(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2l_{12}\delta_1\delta_2]\Phi_1^2}{RT} \quad (11.22)$$

Preston (1970) ha aplicado la Ecuación (11.22)⁸ para correlacionar solubilidades de sólidos no polares en líquidos no polares a bajas temperaturas. Para ello, fue necesario estimar primero los parámetros de solubilidad y los volúmenes molares de los líquidos subenfriados: estas estimaciones se obtuvieron por extrapolaciones como las mostradas en las Figuras 11.8 y 11.9. Para una mezcla binaria, el parámetro l_{12} debe obtenerse a partir de un dato binario experimental; lo mejor es obtenerlo a partir de una solubilidad experimental. Preston publicó los parámetros l_{12} de 25 sistemas en condiciones criogénicas.

Myers (1965) desarrolló una generalización más fundamental de la Ecuación de Scatchard-Hildebrand, en su estudio de la solubilidad del dióxido de carbono en hidrocarburos ligeros licuados. Como el dióxido de carbono tiene un gran momento cuadrupolar (véase la Tabla 4.2), se consideraron por separado la contribución de las fuerzas de dispersión y la de las fuerzas cuadrupolares a la densidad de energía de cohesión del dióxido de carbono líquido subenfriado⁹. La energía de vaporización se dividió en dos partes:

$$\Delta u = \Delta u_{\text{disp}} + \Delta u_{\text{cuad}} \quad (11.23)$$

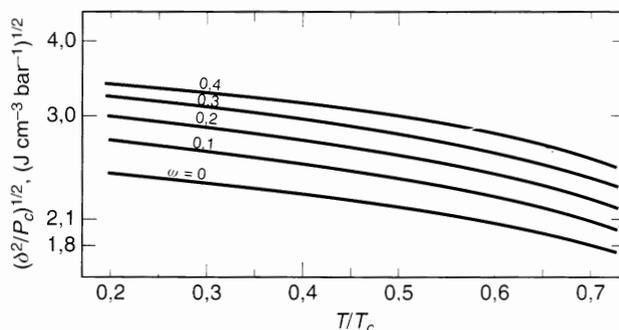


Figura 11.8 Parámetros de solubilidad de líquidos subenfriados.

⁸ Esta ecuación ha sido también utilizada por Choi y McLaughlin, 1983, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 22: 46, para correlacionar las solubilidades de hidrocarburos aromáticos sólidos en piridina y en tiofeno.

⁹ El parámetro de solubilidad es la raíz cuadrada de la densidad de energía de cohesión. Véase la Sección 7.2.

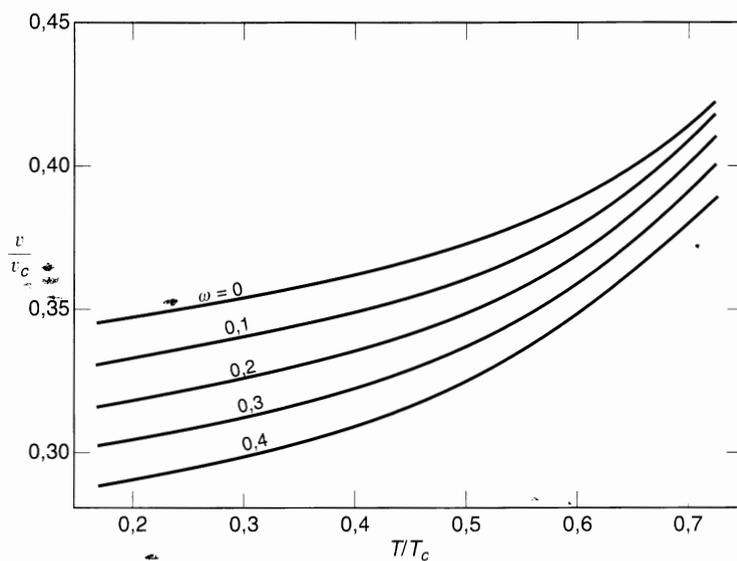


Figura 11.9 Volúmenes molares de líquidos subenfriados.

Como resultado, se pueden calcular dos densidades de energía de cohesión, correspondientes a los dos tipos de fuerzas intermoleculares:

$$c_{\text{disp}} \equiv \frac{\Delta u_{\text{disp}}}{v} \quad (11.24)$$

$$c_{\text{cuad}} \equiv \frac{\Delta u_{\text{cuad}}}{v} \quad (11.25)$$

donde se ha omitido el superíndice L . Estas densidades de energía cohesiva para el dióxido de carbono se muestran en la Figura 11.10, en función de la temperatura.

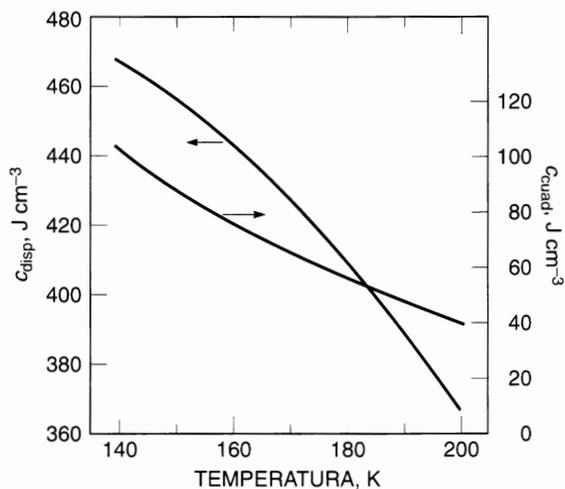


Figura 11.10 Densidad de energía de cohesión debida a las fuerzas de dispersión y debida a las fuerzas cuadrupolares para el dióxido de carbono como líquido subenfriado.

El coeficiente de actividad del componente 2, el soluto, disuelto en un disolvente no polar, puede expresarse como

$$RT \ln \gamma_2 = v_2 \Phi_1^2 [c_1 + c_{2 \text{ total}} - 2(c_1 c_{2 \text{ disp}})^{1/2}] \quad (11.26)$$

donde $c_{2 \text{ total}} = c_{2 \text{ disp}} + c_{2 \text{ cuad}}$. El último término del corchete procede de la hipótesis de la media geométrica para las fuerzas de dispersión atractivas entre el soluto y el disolvente. Si $c_{2 \text{ cuad}} = 0$, la Ecuación (11.26) se reduce a la Ecuación (11.17).

La división de la densidad de energía de cohesión en una parte de dispersión y una parte cuadrípolar tiene un efecto importante sobre la solubilidad calculada del dióxido de carbono sólido. Aunque la contribución de las fuerzas cuadrípolares es pequeña, se introduce un apreciable error por no considerar esta contribución separadamente. Como ejemplo, consideremos la solubilidad del dióxido de carbono sólido en un disolvente no polar (y no cuadrípolar) que tenga el valor (típico) de $c_1 = 251 \text{ J cm}^{-3}$ para su densidad de energía de cohesión a 160 K. Si no se tienen en cuenta la presencia de las fuerzas cuadrípolares, obtenemos, a partir de la Ecuación (11.17), una solubilidad $x_2 = 0,067$. Sin embargo, si se tienen en cuenta las fuerzas cuadrípolares [Ecuación (11.26)], se obtiene un resultado bastante distinto, $x_2 = 0,016$. En este cálculo se ha supuesto, por simplicidad, que $\Phi_2 = x_2$.

Para calcular la densidad de energía de cohesión debida a las fuerzas cuadrípolares, Myers dedujo la relación

$$c_{1 \text{ cuad}} = \frac{\beta Q_i^4}{kT \left(\frac{v_i}{N_A} \right)^{13/3}} \quad (11.27)$$

donde Q_i es el momento cuadrípolar de la especie i , v_i es el volumen molar del líquido, N_A es la constante de Avogadro, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y β es una constante adimensional. Si el disolvente, componente 1, también tiene un momento cuadrípolar significativo, debe añadirse un término adicional a la magnitud entre corchetes en la Ecuación (11.26) para tener en cuenta las fuerzas cuadrípolares entre los componentes distintos; además, el término de la media geométrica debe ser modificado para incluir solamente la densidad de energía de cohesión debida a las fuerzas de dispersión del componente 1. En ese caso, el término entre corchetes en la Ecuación (11.26) se transforma en

$$[c_{1 \text{ total}} + c_{2 \text{ total}} - 2(c_{1 \text{ disp}} c_{2 \text{ disp}})^{1/2} - 2c_{12 \text{ cuad}}]$$

Utilizando la teoría de las fuerzas intermoleculares, Myers demostró que

$$c_{12 \text{ cuad}} = \frac{\beta Q_1^2 Q_2^2}{kT \left(\frac{v_{12}}{N_A} \right)^{13/3}} \quad (11.28)$$

donde β es la misma constante que en la Ecuación (11.27).

Para v_{12} , Myers utilizó la regla de combinación

$$v_{12}^{1/3} = \frac{1}{2} (v_1^{1/3} + v_2^{1/3}) \quad (11.29)$$

El término $c_{12 \text{ cuad}}$ suele ser despreciable pero es importante, por ejemplo, en las mezclas dióxido de carbono/acetileno porque en este sistema, tanto el soluto como el disolvente tienen un momento cuadrípolar significativo (véase la Tabla 4.2).

En sistemas no polares, la solubilidad ideal es generalmente mayor que la observada. La teoría de Scatchard-Hildebrand [Ecuación (11.17)] predice correctamente este resultado porque $\gamma_2 \geq 1$; y como con-

secuencia, esta ecuación establece que la solubilidad ideal es el máximo posible: cuanto mayor es γ_2 , más pequeño se hace x_2 . Sin embargo, siempre que hay una tendencia del disolvente a solvatarse con el soluto, es decir, siempre que son importantes las fuerzas específicas entre moléculas diferentes, la solubilidad observada puede ser mucho mayor que la ideal. El aumento de solubilidad se observa siempre que hay desviaciones negativas de la ley de Raoult en la disolución líquida: estas desviaciones suelen presentarse en sistemas polares, especialmente en los que hay fuertes enlaces de hidrógeno entre el soluto y el disolvente. Sin embargo, incluso en sistemas no polares, las fuerzas específicas de solvatación pueden, en ocasiones, ser suficientemente fuertes para dar lugar a solubilidades superiores a la ideal. Por ejemplo, Weimer (1965) midió la solubilidad del hexametilbenceno (p.f. 165.5 °C) en tetracloruro de carbono a 25 °C, y encontró $x_2 = 0,077$. En contra de las predicciones de la teoría de Scatchard-Hildebrand, esta solubilidad es mayor que la ideal $x_2 = 0,062$. A partir de medidas espectroscópicas y de otras evidencias, se ha sabido que el tetracloruro de carbono forma complejos débiles de transferencia de carga con los hidrocarburos aromáticos, y también sabemos que la estabilidad del complejo aumenta con los sustituyentes metílicos en el anillo bencénico. Para los solutos mostrados en la Figura 11.6, la estabilidad del complejo es pequeña, pero en el sistema tetracloruro de carbono-hexametilbenceno, la tendencia a acomplejarse es suficientemente fuerte para producir un aumento de solubilidad: en este sistema, la formación del complejo ensombrece las fuerzas físicas «normales» que tenderían a dar una solubilidad menor que la ideal. Weimer encontró que el coeficiente de actividad del hexametilbenceno en tetracloruro de carbono saturado (con referencia a líquido puro subenfriado) es $\gamma_2 = 0,79$, indicando desviaciones negativas de la ley de Raoult.

Como se ha indicado brevemente en el Capítulo 6, los coeficientes de actividad de la fase líquida pueden ser estimados utilizando un método de contribuciones de grupos, como UNIFAC. Por tanto, es posible, en algunos casos, utilizar UNIFAC para construir el diagrama de puntos de congelación, como ha demostrado Gmehling *et al.* (1978). Como ejemplo, la Figura 11.11 muestra un diagrama para el sistema benceno/fenol. Se obtiene un diagrama eutéctico simple: los valores calculados con UNIFAC son bastante más altos que los calculados suponiendo solubilidad ideal. La coincidencia con los datos experimentales (Hatcher y Skirrow, 1917; Tsakalotos y Guye, 1910) es buena.

En la fase líquida, también es posible calcular la fugacidad del componente disuelto utilizando una ecuación de estado. Para el soluto 2, la ecuación de equilibrio se escribe como

$$f_2^L = \phi_2 x_2 P \quad (11.30)$$

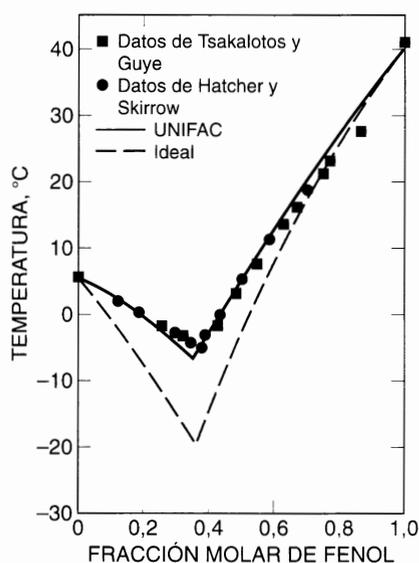


Figura 11.11 Equilibrio sólido-líquido para el sistema benceno/fenol.

donde φ_2 se obtiene a partir de una ecuación de estado que sea válida para la mezcla fluida, en el intervalo de densidad desde cero hasta la densidad del líquido, como se ha visto en los Capítulos 3 y 12. La Ecuación (11.30) ha sido utilizada, por ejemplo, por Soave (1979) para calcular la solubilidad del dióxido de carbono en gas natural licuado.

A partir de datos experimentales del equilibrio sólido-líquido (SLE) se pueden obtener los parámetros binarios de un determinado modelo de coeficientes de actividad para la fase líquida, como Wilson o UNIQUAC. Estos parámetros, a su vez, permiten calcular los coeficientes de actividad para la fase líquida en otras condiciones del sistema, que pueden ser utilizados para predecir otros equilibrios, por ejemplo, el equilibrio líquido-vapor (VLE). El cálculo de VLE a partir del SLE experimental es especialmente útil para aquellos sistemas en los que es difícil obtener los datos experimentales de VLE, por ejemplo, debido a los altos puntos de fusión de los componentes de la mezcla y a las grandes diferencias de presión de vapor, como en los sistemas que contienen heterociclos aromáticos polinucleares (naftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, etc.) en disolventes orgánicos. Para ilustrar esto, consideremos el equilibrio VLE a 170°C para los sistemas (Gupta *et al.*, 1991) acenafteno¹⁰/tetralina y acenafteno/cis-decalina, que se muestran en la Figura 11.12. El equilibrio líquido-vapor de ambos sistemas se ha predicho con la ecuación UNIQUAC, cuyos parámetros binarios de interacción, a_{12} y a_{21} , (véase la Sección 6.11), se han obtenido por correlación de datos experimentales de solubilidades de acenafteno sólido en cada uno de los disolventes desde la temperatura ambiente hasta la temperatura del punto de fusión del soluto.

La Figura 11.12(a) muestra que las predicciones VLE del sistema acenafteno/tetralina coinciden bien con los valores experimentales. Sin embargo, no siempre sucede así, porque, como se deduce de la Figura 11.12(b) para el sistema acenafteno/cis-decalina, la buena concordancia con los experimentos se obtiene solamente si los parámetros binarios de UNIQUAC, a_{12} y a_{21} , se obtienen combinando los datos de solubilidad del sólido y algún dato (al menos uno) de equilibrio líquido-vapor.

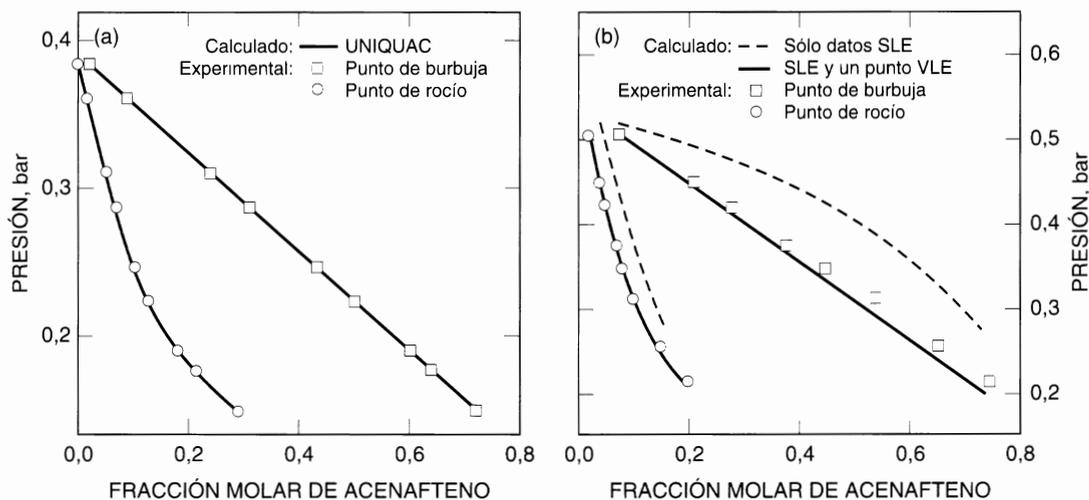


Figura 11.12 Equilibrio líquido-vapor a 170°C, experimental y calculado para: (a) acenafteno/tetralina. (—) Calculado a partir de la ecuación UNIQUAC y datos SLE solamente. Utilizando un dato VLE, la curva calculada es indistinguible de la obtenida a partir de datos SLE solamente. (b) acenafteno/cis-decalina. Calculado a partir de la ecuación UNIQUAC: (---) datos SLE solamente; (—) SLE y un dato VLE. En este caso, la utilización de un dato VLE mejora mucho la concordancia teoría-experimento.

¹⁰ El punto de fusión del acenafteno es 93.3°C.

11.5 Solubilidad de un sólido en mezclas de disolventes

La teoría de Scatchard-Hildebrand predice que la solubilidad de un sólido es máxima en el disolvente cuyo parámetro de solubilidad sea el mismo que el del soluto (líquido); en tal caso, el coeficiente de actividad del soluto (referido al líquido subenfriado) es igual a la unidad. La teoría de Scatchard-Hildebrand sugiere, por tanto, que cuando un soluto sólido se disuelve en una mezcla de dos disolventes cuidadosamente seleccionados, un gráfico de solubilidad frente a la composición del disolvente (libre de soluto) debe pasar por un máximo.

Para probar este efecto del máximo de solubilidad, consideremos el fenantreno que funde a 100 °C; el parámetro de solubilidad del fenantreno (líquido) es $20.3 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$. Cuando el fenantreno se disuelve en una mezcla binaria de disolventes, el parámetro de solubilidad efectivo de la mezcla de disolventes varía con la composición del disolvente. Designemos al fenantreno con el subíndice 1 y a los dos disolventes con los subíndices 2 y 3. Si $\delta_2 < 20,3$ y $\delta_3 > 20,3$, entonces hay alguna mezcla de los disolventes 2 y 3 que es el disolvente óptimo del fenantreno.

Gordon y Scott (1952) han medido las solubilidades del fenantreno en ciclohexano (2), en yoduro de metileno (3) y en sus mezclas. A 25 °C, los parámetros de solubilidad son $\delta_2 = 16,8$ y $\delta_3 = 24,4 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$. La Figura 11.13 muestra una representación de la solubilidad experimental frente a la composición del disolvente (libre de soluto), donde, como era de esperar, se observa un máximo.

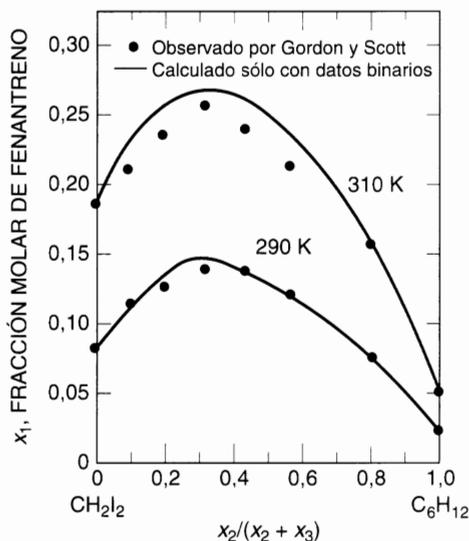


Figura 11.13 Solubilidad del fenantreno en una mezcla de disolventes conteniendo ciclohexano y yoduro de metileno.

La Figura 11.13 muestra también los cálculos basados en la teoría de disoluciones regulares sin incluir la hipótesis de la media geométrica. El coeficiente de actividad del fenantreno (referido al líquido subenfriado) viene dado por

$$\ln \gamma_1 = \frac{v_1}{RT} [A_{12}\Phi_2^2 + A_{13}\Phi_3^2 + (A_{12} + A_{13} - A_{23})\Phi_2\Phi_3] \quad (11.31)$$

donde

$$A_{ij} = (\delta_i - \delta_j)^2 + 2l_{ij}\delta_i\delta_j$$

Los parámetros l_{ij} que expresan las desviaciones con respecto a la media geométrica, se obtienen a

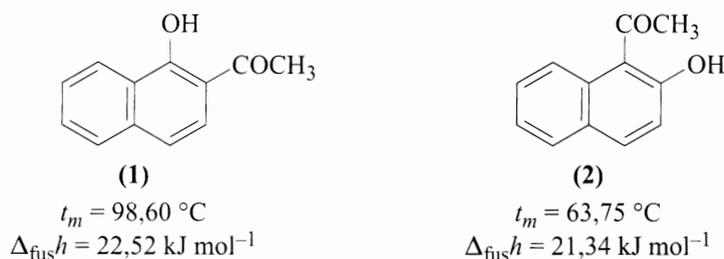
partir de los datos binarios publicados por Gordon y Scott. Para los dos sistemas binarios con fenantreno, l_{12} y l_{13} , se obtienen a partir de las solubilidades experimentales del fenantreno en cada uno de los dos disolventes, a 25 °C. Para el par de disolventes, l_{23} se obtiene a partir de datos de puntos de fusión binarios. Estos parámetros son $l_{12} = 0,028$, $l_{23} = 0,010$ y $l_{13} = 0,0028$. La entalpía de fusión del fenantreno es 17991 J mol⁻¹ y el volumen molar (líquido) a 25 °C se estima en 150 cm³ mol⁻¹. Los volúmenes molares del ciclohexano y del yoduro de metileno son 108 y 80 cm³ mol⁻¹, respectivamente.

En estos cálculos, todos los parámetros se consideran independientes de la temperatura. La concordancia entre las solubilidades experimentales y calculadas es casi cuantitativa; las mayores desviaciones a 310 K son probablemente debidas a las incertidumbres en el parámetro l_{23} obtenido a partir de datos a temperaturas bastante más bajas. Es probable que, cerca de 310 K, l_{23} cambie mucho con la temperatura porque el ciclohexano y el yoduro de metileno son sólo parcialmente miscibles por debajo de la temperatura crítica (superior) de disolución que está cerca de 303 K. La importancia de la Figura 11.13 reside en que estos cálculos están basados en datos binarios solamente, y que se predice correctamente el máximo de solubilidad observado en el sistema ternario.

A veces, se puede utilizar un método de contribuciones de grupo, como UNIFAC, para calcular los coeficientes de actividad de los solutos en la mezcla de disolventes, como han estudiado Gmehling *et al.* (1978). Como ejemplo, consideremos la solubilidad del naftaleno en la mezcla de disolventes formada por agua y alcohol. Si al naftaleno se le asigna el subíndice 2, la Ecuación (11.5) es la ecuación de equilibrio del sistema, suponiendo que la solubilidad de los otros componentes en el naftaleno sólido es despreciable. La relación de fugacidades para el naftaleno puro viene dada por la Ecuación (11.13). Se utiliza UNIFAC para calcular el coeficiente de actividad γ_2 .

La Tabla 11.2 muestra las solubilidades experimentales y calculadas del naftaleno en disolventes acuosos que contienen metanol, etanol, propanol o butanol. Las solubilidades ideales ($\gamma_2 = 1$) son siempre un orden de magnitud mayores. Las solubilidades calculadas con UNIFAC coinciden casi cuantitativamente con las experimentales.

Cuando un sólido se disuelve en una mezcla binaria de disolventes, se ha observado que para una gran variedad de sistemas aparece un *aumento de la solubilidad* (efecto de la máxima solubilidad)¹¹. Como ejemplo, consideremos las solubilidades de dos compuestos aromáticos isoestructurales: 2-acetil-1-naftol (**1**) y 1-acetil-2-naftol (**2**), en hidrocarburos puros y mezclados con alcoholes (Domanska, 1990):



La Figura 11.14(a) muestra la solubilidad de **(1)** en ciclohexano, en 1-butanol y en varias mezclas de estos disolventes, a cuatro temperaturas. De la misma forma, la Figura 11.14(b) muestra la solubilidad de **(2)** en ciclohexano, en 1-butanol y en varias mezclas de estos disolventes. Para ambos isómeros, la solu-

¹¹ Sin embargo, en otros casos no se observa el aumento de solubilidad: en su lugar, puede existir un *efecto sinérgico negativo* que produce un descenso de la solubilidad en comparación con su valor en los disolventes simples. Por ejemplo, las medidas de solubilidad del 1-benzoil-2-naftol sólido muestra ligeras desviaciones negativas de la aditividad (efecto sinérgico negativo) en la mezcla binaria de disolventes hexano + 1-butanol. Los efectos sinérgicos negativos sobre la solubilidad se han encontrado también en las medidas de solubilidad de los ácidos octadecanoico, eicosanoico y docosanoico en mezclas de disolventes como 1,4-dioxano + cloroformo y tetrahidrofurano + cloroformo.

Tabla 11.2 Solubilidad del naftaleno en sistemas agua/alcohol.

Alcohol	Fracción molar en mezcla disolventes [†]	Temp. (°C)	Solubilidad (mol %)		
			Ideal	UNIFAC	Exp.*
Metanol	0,922	35,7	39,7	2,8	2,4
	0,922	50,6	55,8	4,8	4,6
Etanol	0,906	27,5	32,7	2,6	3,4
	0,906	39,5	43,5	3,8	5,5
1-Propanol	0,743	73,0	47,0	2,0	3,8
	0,739	40,9	44,9	3,7	5,6
	0,739	46,7	51,4	4,4	7,4
1-Butanol	0,616	52,1	57,6	3,0	5,7
	0,813	21,8	28,3	3,5	4,3
	0,813	29,6	34,1	4,6	5,8
	0,680	30,7	35,3	2,9	4,7
	0,680	43,5	47,7	4,5	8,0

* O. Mannhardt, R. De Right, W. Martin, C. Burmaster y W. Wadt, 1943, *J. Phys. Chem.*, 47: 685.

[†] Sin soluto.

bilidad aumenta en la mezcla binaria de disolventes, y las desviaciones de la aditividad¹² aumentan cuando se eleva la temperatura. Estas desviaciones son probablemente debidas al descenso de la autoasociación de las moléculas de 1-butanol cuando aumenta la temperatura.

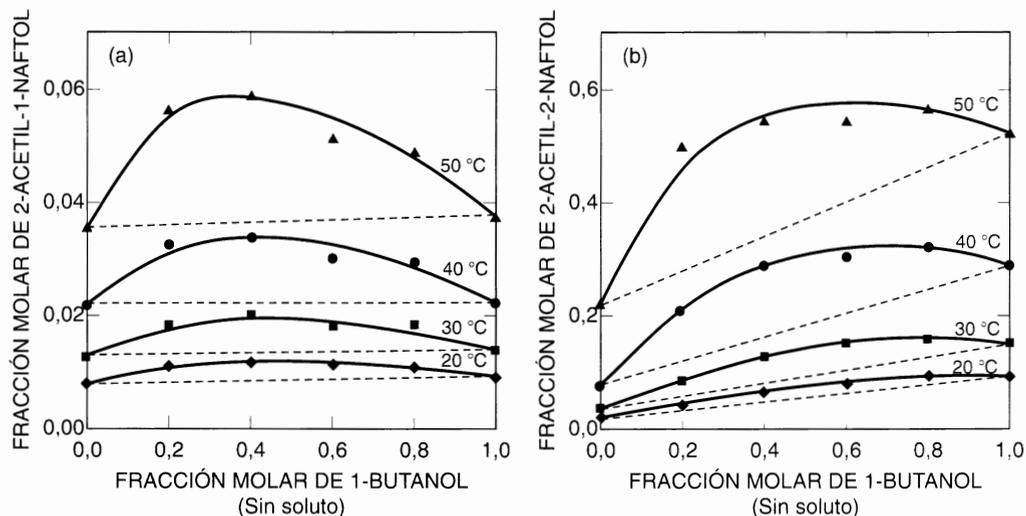


Figura 11.14 Isotermas de solubilidad para (a) 2-acetil-1-naftol (**1**) y (b) 1-acetil-2-naftol (**2**) en mezclas de disolventes ciclohexano/1-butanol (Domanska, 1990). (—) Ajuste de los datos experimentales (símbolos); (---) regla de la aditividad.

¹² Aditividad [líneas discontinuas en la Figura 11.14] significa que la solubilidad es una función lineal de la composición del disolvente.

Los resultados presentados en la Figura 11.14 indican que las solubilidades del compuesto **(2)** son mucho mayores en el alcohol que en el ciclohexano. Por el contrario, el compuesto **(1)** tiene solubilidades similares en el alcohol y en los disolventes alcanos. Las grandes diferencias observadas en las solubilidades de estos compuestos tan semejantes se atribuyen a su comportamiento característico en los dos disolventes. Los espectros de absorción infrarrojo y ultravioleta de **(1)** y **(2)** revelan que ambos forman enlaces de hidrógeno intramoleculares. Sin embargo, la presencia de disolventes hidroxílicos (como los alcoholes) afecta poco a este enlace en el compuesto **(1)**, es decir, la longitud de onda del enlace en el espectro UV no es modificada por el disolvente, como se muestra en la Figura 11.15(a). Por el contrario, los espectros de absorción UV del compuesto **(2)** revelan que los disolventes hidroxílicos producen una interrupción de los enlaces de hidrógeno intramoleculares en **(2)**, como muestra la Figura 11.15(b).

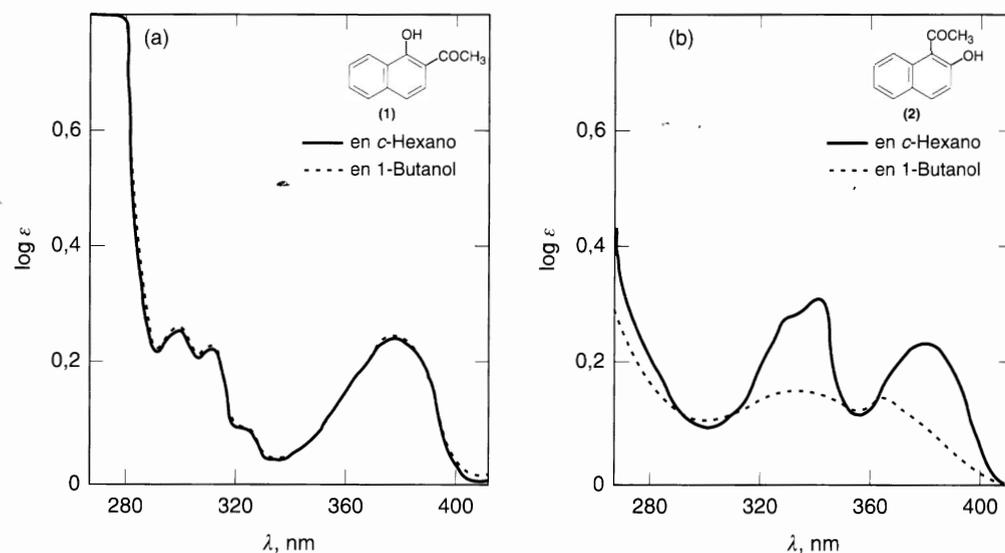
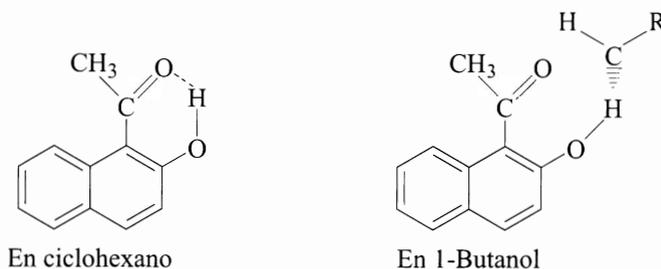


Figura 11.15 Esquema de los espectros de absorción ultravioleta de (a) 2-acetil-1-naftol **(1)** y (b) 1-acetil-2-naftol **(2)** en ciclohexano (—) y en 1-butanol (---). ϵ es el coeficiente de absorción.

Las moléculas del isómero **(2)** en las disoluciones de ciclohexano, están fuertemente unidas por enlaces de hidrógeno y son casi planas, pero en disolventes hidroxílicos los enlaces de hidrógeno intramoleculares se rompen debido a la formación de solvataciones intermoleculares soluto-disolvente, como se ilustra esquemáticamente a continuación:



Además, los estudios dieléctricos también indican que el enlace de hidrógeno intramolecular es relativamente estable para **(1)**, pero inestable para **(2)**. Por consiguiente, el compuesto **(1)** que es capaz de

formar enlaces de hidrógeno intramoleculares fuertes, tiene un comportamiento muy diferente del otro isómero, al que le falta esta capacidad.

Los estudios de Domanska demuestran una vez más que las medidas de propiedades fisicoquímicas fundamentales que proporcionan información sobre el comportamiento molecular, permiten comprender mejor las propiedades termodinámicas (en este caso, solubilidades).

Las medidas de solubilidad para los sólidos (1) y (2) pueden describirse por una ecuación similar a la Ecuación (11.14), siempre que no despreciemos los coeficientes de actividad γ_2 . Para ilustrarlo, consideremos de nuevo la solubilidad de (1) en la mezcla de disolventes ciclohexano + 1-butanol. Domanska (1990) ha utilizado la ecuación de Wilson para obtener los coeficientes de actividad de los componentes de la mezcla ternaria [es decir, Ecuación (6.165) con $m = 3$]. Los parámetros de interacción de Wilson para la mezcla binaria de disolventes, ciclohexano + 1-butanol, se obtuvieron a partir de datos de VLE, mientras que los de soluto-disolvente se obtuvieron a partir de datos de SLE. La Figura 11.16 muestra la dependencia con la temperatura de la solubilidad de (1) en ciclohexano puro y en 1-butanol puro, y en varias de sus mezclas binarias. Como puede verse, la ecuación de Wilson con parámetros independientes de la temperatura puede describir bien las solubilidades experimentales en el intervalo de temperaturas estudiado.

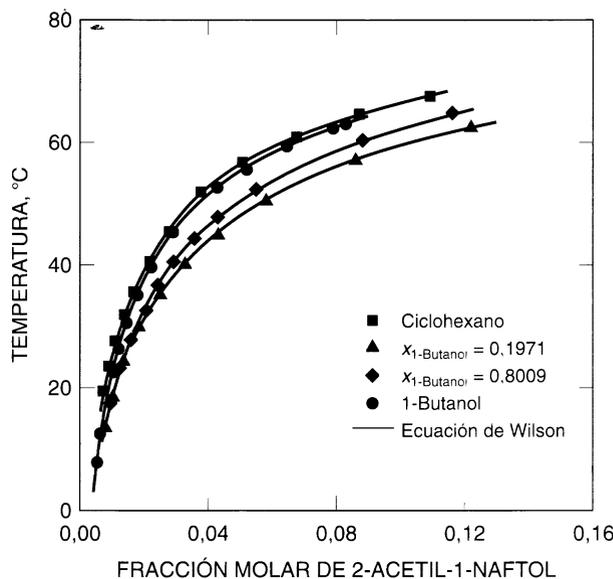


Figura 11.16 Temperatura en función de la solubilidad del 2-acetil-1-naftol (1) en: ciclohexano (■) 1-butanol (●); y en el sistema binario ciclohexano + 1-butanol con $x_{1\text{-butanol}} = 0,1971$ (▲) y $x_{1\text{-butanol}} = 0,8009$ (◆). (—) Calculado con la ecuación de Wilson.

11.6 Disoluciones sólidas

En todas las secciones previas hemos supuesto que el sólido tiene una solubilidad finita en el disolvente líquido, y que no hay solubilidad apreciable del disolvente en el sólido. En consecuencia, sólo hemos tenido en cuenta la ecuación de equilibrio del componente 2, el componente sólido. Sin embargo, hay muchas situaciones en que los componentes 1 y 2 son miscibles, no sólo en la fase líquida sino también en la fase sólida; en tales casos, debemos escribir dos ecuaciones de equilibrio, una por cada componente:

$$f_{1 \text{ (fase sólida)}} = f_{1 \text{ (fase líquida)}} \quad (11.32)$$

$$f_{2 \text{ (fase sólida)}} = f_{2 \text{ (fase líquida)}} \quad (11.33)$$

Introduciendo los coeficientes de actividad, se pueden volver a escribir estas ecuaciones como:

$$\gamma_1^S x_1^S f_{1\text{puro}}^S = \gamma_1^L x_1^L f_{1\text{puro}}^L \quad (11.34)$$

$$\gamma_2^S x_2^S f_{2\text{puro}}^S = \gamma_2^L x_2^L f_{2\text{puro}}^L \quad (11.35)$$

Si la temperatura del sistema, T , está por encima de la temperatura del punto triple del componente 1 pero por debajo de la del componente 2, entonces el sólido puro 1 y el líquido puro 2 son, ambos, hipotéticos. En la Sección 11.2 se ha visto cómo calcular la fugacidad de un líquido puro subenfriado (hipotético), y exactamente los mismos argumentos permiten calcular la fugacidad del sólido sobrecalentado; el cálculo se realiza por medio de un ciclo termodinámico similar al de la Figura 11.2 con la temperatura T en la parte superior, y la temperatura del punto triple, T_r , en la inferior. Cuando ambos componentes son miscibles en ambas fases, las Ecuaciones (11.34) y (11.35) indican la información que se necesita para calcular los coeficientes de actividad en ambas fases. Esta información está disponible muy pocas veces. En algunos sistemas se puede suponer comportamiento ideal en ambas fases ($\gamma_1^S = \gamma_2^S = \gamma_1^L = \gamma_2^L = 1$), pero en la mayoría de los sistemas es una mala aproximación.

Cuando las Ecuaciones (11.34) y (11.35) se aplican en un intervalo de temperaturas, es posible calcular el diagrama de puntos de congelación de un diagrama binario. Si hay miscibilidad en ambas fases, este diagrama es muy diferente del mostrado en la Figura 11.5. Por ejemplo, la Figura 11.17 muestra el diagrama de fases determinado experimentalmente para el sistema naftaleno/ β -naftol que presenta comportamiento casi ideal en ambas fases. Por otra parte, el sistema bromuro de mercurio/yoduro de mercurio, mostrado en la Figura 11.18, presenta desviaciones apreciables de la idealidad que traen consigo la formación de un hilitropo (fusión sin cambio de composición). La termodinámica de las disoluciones sólidas es importante en metalurgia y, por ello, se han hecho muchos estudios experimentales de mezclas metálicas binarias y multicomponentes.

Cuando se calcula la solubilidad de un sólido en un líquido, como en la Sección 11.4, se supone que la fase sólida es pura, es decir, $\gamma_1^S x_1^S = 1$ y $\gamma_2^S x_2^S = 1$ en las Ecuaciones (11.34) y (11.35). En muchos casos, ésta es una buena aproximación, pero si no lo es, se introducirá un importante error. Para ilustrarlo, Preston (1970) calculó la solubilidad del argón sólido en nitrógeno líquido entre 64 y 83 K. Utilizando la teoría de disoluciones regulares [Ecuación (11.17)] y suponiendo que el argón sólido es puro, obtuvo la

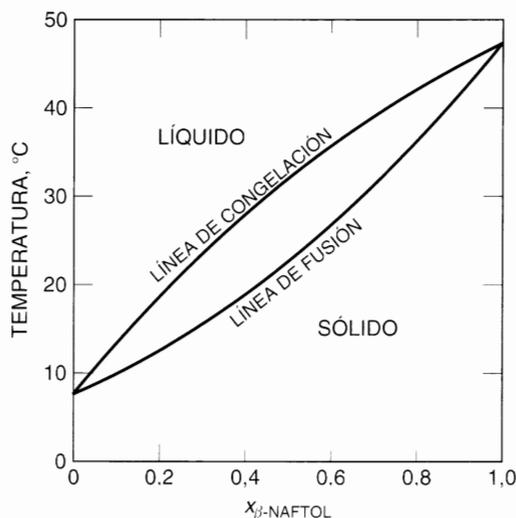


Figura 11.17 Diagrama de fases del sistema naftaleno/ β -naftol.

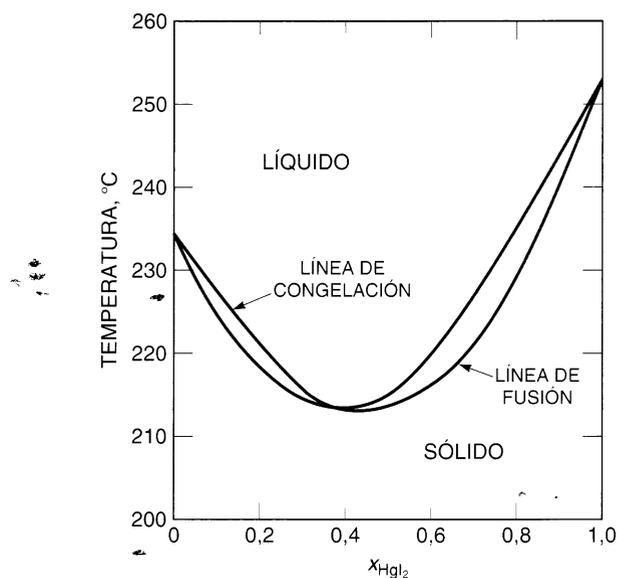


Figura 11.18 Diagrama de fases para el sistema $\text{HgBr}_2/\text{Hgl}_2$.

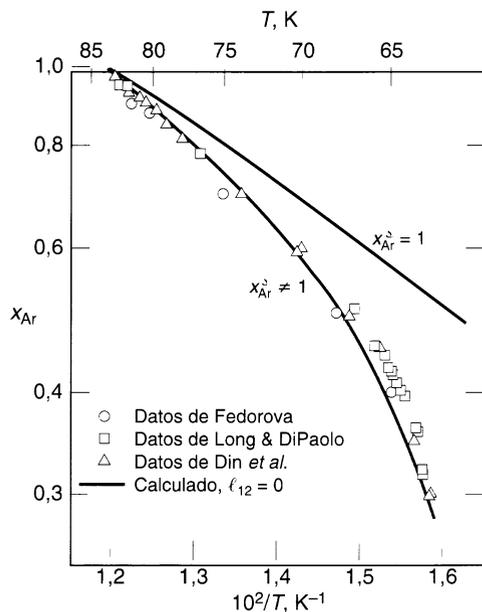


Figura 11.19 Solubilidad del argón en nitrógeno.

línea superior en el diagrama de la Figura 11.19. A continuación repitió el cálculo utilizando la Ecuación (11.35) junto con datos experimentales de composición de la fase sólida, suponiendo otra vez que el coeficiente de actividad en la fase líquida viene dado por la Ecuación (11.17) y que el coeficiente de actividad en la fase sólida era la unidad (disolución sólida ideal).

Preston obtuvo así la línea inferior en el diagrama de la Figura 11.19, que coincide muy bien con los datos experimentales (Fedorova, 1938; Long y DiPaolo, 1963; Din *et al.*, 1955). Estos resultados demuestran que en el sistema argón/nitrógeno es necesario tener en cuenta la miscibilidad en la fase sólida.

Es difícil establecer *a priori* si dos componentes son total o parcialmente miscibles en la fase sólida. Para sustancias no polares, la regla general es que la miscibilidad de la fase sólida es generalmente despreciable cuando los dos componentes difieren apreciablemente en tamaño y forma. Sin embargo, hay otros factores, además del tamaño y la forma, que contribuyen a determinar la formación de más de una fase sólida. Por ejemplo, el sistema fluoreno/dibenzofurano, cuyo diagrama de fases se muestra en la Figura 11.20 (Sediawan *et al.*, 1989), forma disoluciones sólidas a cualquier composición, porque sus dos moléculas tienen tamaños y formas moleculares similares, como puede verse en la Tabla 11.3.

Sin embargo, a pesar de la similitud de tamaños y formas de los componentes, en el sistema fluoreno/dibenzotiofeno hay dos fases sólidas posibles, como se ilustra en la Figura 11.21 (Sediawan *et al.*, 1989).

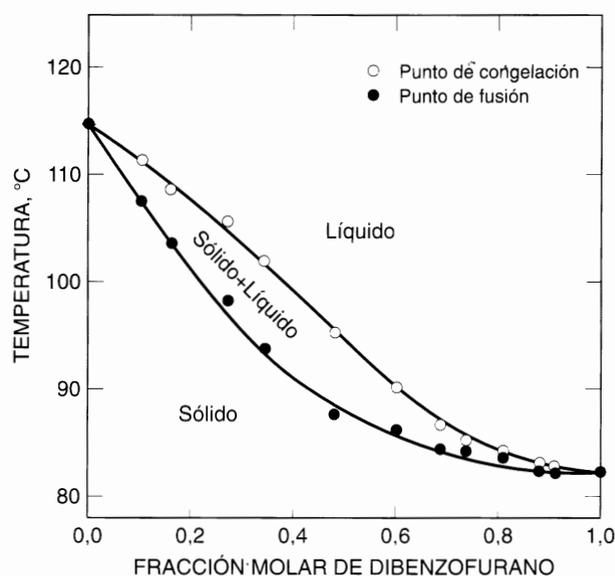


Figura 11.20 Diagrama de fases experimental del equilibrio sólido-líquido para el sistema fluoreno/dibenzofurano (Sediawan *et al.*, 1989); (—) datos ajustados.

Tabla 11.3 Estructuras moleculares y propiedades físicas del dibenzofurano, dibenzotiofeno y fluoreno puros.

	Estructura molecular	Estructura del cristal	$\Delta_{\text{fus}}h$ (kJ mol ⁻¹)	t_m (°C)
Dibenzofurano		ortorrómbico	18.6	82.15
Dibenzotiofeno		monoclínico	21	98.80
Fluoreno		ortorrómbico	19.6	114.5

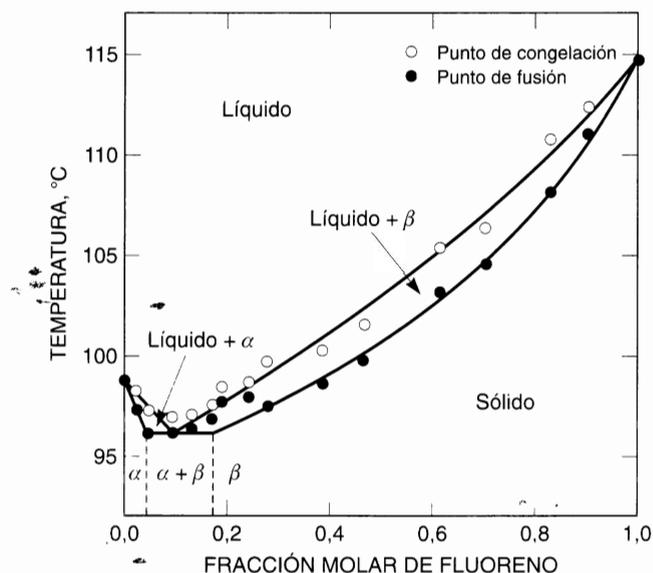


Figura 11.21 Diagrama de fases experimental del equilibrio sólido-líquido para el sistema fluoreno/dibenzotiofeno (Sediawan *et al.*, 1989); (—) datos ajustados.

Para mezclas sólidas con fracciones molares de fluoreno menores que 0,04, hay una sola fase sólida, α , y para mezclas sólidas con fracciones molares de fluoreno mayores que 0,18 hay otra fase sólida, β . En la región de fracciones molares de fluoreno entre 0,04 y 0,18, hay un intervalo de inmiscibilidad sólida; la Tabla 11.3 indica que este intervalo de inmiscibilidad no puede ser atribuido a diferencias en tamaño y forma. En este caso particular, es probable que la inmiscibilidad observada en la fase sólida sea causada por las diferencias en las estructuras cristalinas de los componentes puros: la fase sólida β tiene una estructura cristalina similar a la del fluoreno puro, mientras que la fase sólida α tiene una estructura cristalina similar a la del dibenzotiofeno. Análogamente, el sistema binario dibenzotiofeno dibenzofurano muestra un pequeño intervalo de inmiscibilidad en la fase sólida.

Para estimar el equilibrio de fases de los sistemas multicomponentes, siempre es necesaria la información experimental de los sistemas binarios. Como ejemplo, consideremos el sistema ternario benceno/fluoreno/dibenzotiofeno formado por dos solutos aromáticos polinucleares en un disolvente orgánico. Domanska *et al.* (1993) utilizaron datos binarios para obtener los parámetros del modelo UNIQUAC. Se precisan cuatro parámetros por cada binario: dos para describir la fase líquida, obtenidos a partir de la curva liquidus, y dos para describir la fase sólida, obtenidos a partir de la curva solidus¹³. Para el sistema ternario a temperaturas entre 40 y 60 °C, Domanska *et al.* calcularon las composiciones de la disolución líquida en equilibrio con la disolución sólida, que coincidían bien con las experimentales. Sus resultados sugieren que es posible predecir el equilibrio sólido-líquido ternario utilizando los parámetros UNIQUAC obtenidos a partir del equilibrio sólido-líquido binario.

Como nuestro conocimiento de las mezclas en fase sólida es tan escaso, en muchos cálculos con sistemas multicomponentes de ingeniería química, se ha convertido en costumbre suponer, en unos casos, que hay completa inmiscibilidad y, en otros (más raramente), que hay completa miscibilidad en la fase sólida. (En la mayoría de los casos, es más realista suponer que no hay solubilidad en la fase sólida.) Desafortunadamente, el equilibrio de fases calculado es extremadamente sensible a esta elección: los resultados calculados dependen mucho de si suponemos miscibilidad completa o inmiscibilidad completa

¹³ Sin embargo, para los dos sistemas binarios eutécticos (benceno fluoreno y benceno dibenzotiofeno), Domanska y colaboradores supusieron que los parámetros de la fase sólida eran cero.

en la fase sólida. Un ejemplo de importancia industrial lo proporciona la precipitación de parafinas sólidas en el petróleo. Durante muchos años se ha supuesto que las parafinas (alcanos de cadena larga) son completamente miscibles en la fase sólida; sin embargo, para conseguir la coincidencia entre los resultados calculados y los experimentales, son necesarias correcciones empíricas complicadas. Los cálculos termodinámicos han dado mucho mejores resultados, después de conocer a partir de los datos espectroscópicos que las largas cadenas parafínicas no son, en general, solubles mutuamente en la fase sólida (a no ser que las longitudes de las cadenas sean similares), como han señalado Lira-Galeana *et al.* (1996).

11.7 Solubilidad de antibióticos en mezclas de disolventes no acuosos

Una aplicación industrial que requiere el equilibrio sólido-líquido son los procesos de separación y recuperación de aminoácidos y antibióticos. Para algunos bioproductos, el costo en bioseparaciones puede suponer el noventa por ciento del costo total de manufacturación. El diseño de unidades de bioseparación puede requerir el equilibrio de fases para los bioproductos en los disolventes utilizados en el proceso de producción. Como los aminoácidos y los antibióticos tienen altos puntos de fusión, los equilibrios de fases que fundamentalmente se requieren son los equilibrios sólido-líquido.

Gupta y Heidemann (1990) utilizaron una ecuación modificada de UNIFAC¹⁴ para desarrollar un modelo simple de solubilidad para los aminoácidos y los antibióticos. Como ejemplo, consideremos el antibiótico carbomicina-A ($C_{42}H_{67}NO_{16}$, $M = 841,97 \text{ g mol}^{-1}$, $t_m = 214^\circ\text{C}$). Utilizando las solubilidades experimentales disponibles del antibiótico en distintos disolventes, y considerando la molécula de antibiótico completa como un grupo¹⁵, Gupta y Heidemann se plantearon obtener los parámetros UNIFAC de interacción de grupos. Para hacer esto, obtuvieron el coeficiente de actividad del sólido en la saturación, a partir de datos de solubilidad experimentales, utilizando una ecuación similar a la Ecuación (11.15):

$$\gamma_2^{\text{sat}} = \frac{1}{x_2^{\text{sat}}} \exp \left[\frac{-\Delta_{\text{fus}}}{R} \left(\frac{T_m}{T} - 1 \right) \right] \quad (11.36)$$

Para la entropía de fusión tomaron $56,51 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ¹⁶. Los parámetros UNIFAC, a_{ij} , se obtuvieron optimizando la función objetivo $\sum_i [\ln(\gamma_i^{\text{sat}}) - \ln(\gamma_i^{\text{sat}})_{\text{UNIFAC}}]^2$, donde γ_i^{sat} se obtuvieron a partir de la Ecuación (11.36) con x_2^{sat} experimentales, y donde $(\gamma_i^{\text{sat}})_{\text{UNIFAC}}$ es el obtenido a partir de la ecuación UNIFAC. Los parámetros de interacción de grupos resultantes se muestran en la Tabla 11.4.

Los antibióticos se producen, por lo general, a partir de una fermentación acuosa de la que se separan como un precipitado cristalino, añadiendo disolventes en los que el producto tiene una solubilidad más

Tabla 11.4 Parámetros de interacción de grupos UNIFAC, a_{ij} , (en Kelvin) entre la carbomicina-A (2) y los grupos alcano (CH_2), alcohol (OH) y aromático (ACH), obtenidos a partir de datos de solubilidad del antibiótico en distintos disolventes a 28°C (Gupta y Heidemann, 1990).

a_{2,CH_2}	$a_{\text{CH}_2,2}$	$a_{2,\text{OH}}$	$a_{\text{OH},2}$	$a_{2,\text{ACH}}$	$a_{\text{ACH},2}$
409,2	-1034,4	7181,9	-204,2	451,6	-183,8

¹⁴ B. L. Larsen, P. Rasmussen y Aa. Fredenslund, 1987, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26: 2274.

¹⁵ Para la carbomicina-A, los parámetros de volumen y de área superficial del grupo son $R = 31,6568$ y $Q = 5,119$, respectivamente, determinados a partir de las áreas superficiales y volúmenes de Van der Waals de los grupos UNIFAC convencionales que constituyen la molécula.

¹⁶ S. H. Yalkowsky, 1979, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 18: 109.

baja. Cuando se dispone de pocos, o de ningún dato experimental, pueden usarse los parámetros de interacción de grupos UNIFAC para predecir las solubilidades en disolventes y en mezclas de disolventes, obteniendo unas estimaciones del equilibrio de fases, que son necesarias para el diseño del proceso de separación. Como ilustración, la Figura 11.22 muestra las solubilidades calculadas de carbomicina-A en

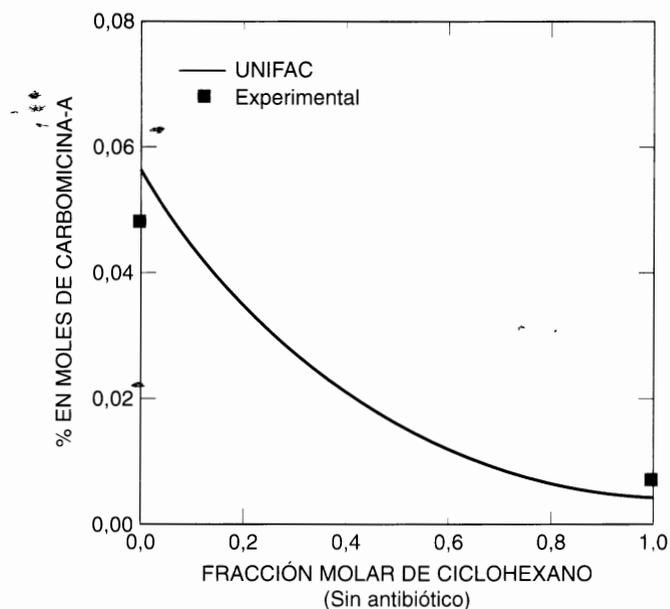


Figura 11.22 Solubilidad de la carbomicina-A en mezclas de tolueno y ciclohexano a 28°C. (—) UNIFAC; ■ puntos experimentales.

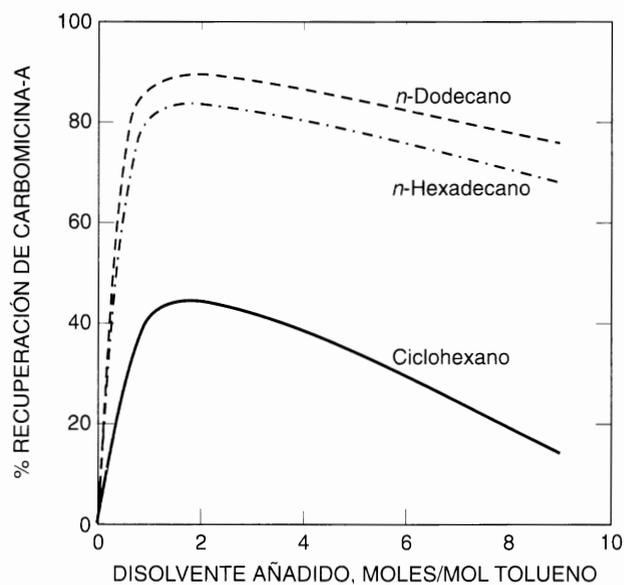


Figura 11.23 Recuperación calculada (con UNIFAC) de carbomicina-A de disoluciones saturadas en tolueno después de la dilución con un hidrocarburo seleccionado.

una mezcla de disolventes conteniendo ciclohexano y tolueno a 28 °C. Los cálculos fueron realizados con la ecuación UNIFAC utilizando los parámetros de la Tabla 11.4. Sólo es posible comparar con los datos experimentales los extremos de la curva, que corresponden a la solubilidad en los disolventes puros a 28 °C.

En la Figura 11.23 se presenta un procedimiento útil, de interés industrial, para utilizar las solubilidades calculadas. Esta figura muestra el tanto por ciento de carbomicina-A que se estima recuperar diluyendo la disolución saturada en tolueno con distintos disolventes. Los cálculos indican que se puede recuperar alrededor del 90 por ciento de antibiótico disuelto, en forma de cristales sólidos, diluyendo con *n*-hexadecano en la proporción molar 1:1.

Los resultados presentados en la Figura 11.23 son sólo cualitativos; requieren confirmación experimental. El modelo utilizado en los cálculos está basado en una base de datos limitada y, por tanto, los resultados de la Figura 11.23 pueden proporcionar solamente una orientación para un posible proceso de separación. Sin embargo, los resultados ponen de manifiesto cómo simples cálculos termodinámicos, junto con algún dato experimental, pueden ser útiles para el diseño preliminar de procesos químicos.

Referencias

- Bar, L. K., N. Garti, S. Sarig y R. Bar, 1984, *J. Chem. Eng. Data*, 29: 440.
- Din, F., K. Goldman y A. G. Monroe, 1955, *Proc. 9th Int. Conf. Refrig.*, 1: 3.
- Domanska, U., 1990, *Fluid Phase Equilibria*, 55: 125.
- Domanska, U., F. R. Groves, Jr. y E. McLaughlin, 1993, *J. Chem. Eng. Data*, 38: 88.
- Fedorova, M. F., 1938, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 8: 425.
- Gmehling, J. G., T. F. Anderson y J. M. Prausnitz, 1978, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 17: 269.
- Góralski, P., 1993, *J. Chem. Thermodynamics*, 25: 367.
- Gordon, L. J. y R. L. Scott, 1952, *J. Am. Chem. Soc.*, 74: 4138.
- Gupta, A., S. Gupta, F. R. Groves, Jr. y E. McLaughlin, 1991, *Fluid Phase Equilibria*, 64: 201.
- Gupta, R. B. y R. A. Heidemann, 1990, *AIChE J.*, 36: 333.
- Hatcher, W. y F. Skirrow, 1917, *J. Am. Chem. Soc.*, 39: 1939.
- Jadzyn, J. y L. Hellemans, 1993, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 97: 205.
- Lira-Galeana, C., A. Firoozabadi y J. M. Prausnitz, 1996, *AIChE J.*, 42: 239.
- Long, H. M. y F. S. DiPaolo, 1963, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 59: 30.
- McLaughlin, E. y H. A. Zainal, 1959, *J. Chem. Soc.*, 863 (marzo).
- McLaughlin, E. y H. A. Zainal, 1960, *J. Chem. Soc.*, 2485 (junio).
- Mercier, P., C. Sandorfy y D. Vocelle, 1983, *J. Phys. Chem.*, 87: 3670.
- Myers, A. L. y J. M. Prausnitz, 1965, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 4: 209.
- Preston, G. T. y J. M. Prausnitz, 1970, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 9: 264.
- Prigogine, I. y R. Defay, 1954, *Chemical Thermodynamics* (trad. rev. D. H. Everett). London: Longmans & Green.
- Sediawan, W. B., S. Gupta y E. L. McLaughlin, 1989, *J. Chem. Eng. Data*, 34: 223.
- Soave, G., 1979, *Chem. Eng. Sci.*, 34: 225.
- Tsakalotos, D. y P. Guye, 1910, *J. Chem. Phys.*, 8: 340.
- Weimer, R. F. y J. M. Prausnitz, 1965, *J. Chem. Phys.*, 42: 3643.
- Young, F. E. y J. H. Hildebrand, 1942, *J. Am. Chem. Soc.*, 64: 839.

Problemas

1. Una mezcla líquida contiene 5 por ciento, en moles, de naftaleno y 95 por ciento, en moles, de benceno. La mezcla se enfría lentamente a presión constante. ¿A qué temperatura aparece la fase sólida? Supóngase mezcla ideal en la fase líquida e inmiscibilidad total en la fase sólida. Los datos son:

	Benceno	Naftaleno
Temperatura de fusión (K)	278.7	353.4
Entalpía de fusión (J mol ⁻¹)	9843	19008

2. A 25°C, un sólido A está disuelto en un disolvente líquido B. Se propone eliminar A de la disolución, por adsorción sobre un sólido adsorbente S que es inerte a B. La constante de equilibrio de adsorción, K , se define por una expresión del tipo Langmuir

$$K = \frac{\theta}{(1 - \theta)a_A}$$

donde θ es la fracción de sitios de la superficie de S que están ocupados por A y a_A es la actividad de A ($a_A = 1$ cuando $x_A = 1$). A 25°C, $K = 130$.

¿Cuál es la fracción de sitios de la superficie de S que están ocupados por A, cuando x_A es la mitad de la fracción molar de saturación de A en B, a 25°C?

Se dispone de los siguientes datos de A puro:

$$\Delta_{\text{fus}}h = 19700 \text{ J mol}^{-1}$$

$$T_m = 412 \text{ K (punto de fusión)}$$

$$c_{p(\text{líquido})} = 33,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_{p(\text{sólido})} = 26,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$P_{(\text{sólido})}^{\circ} = 0,28 \text{ kPa}$$

$$x_A^{\circ} = 0,050 \text{ a } 25^{\circ}\text{C (solubilidad en B)}$$

3. En el conocido trabajo de Brown y Brady (1952, *J. Am. Chem. Soc.*, 74: 3570) sobre la basicidad de compuestos aromáticos, los autores comentan las medidas de Klatt de las solubilidades, a 0°C, de aromáticos en fluoruro de hidrógeno líquido (ácido). Klatt encontró que las solubilidades siguen el orden *m*-xileno < tolueno < benceno. Sin embargo, una amplia evidencia basada en otras medidas de equilibrio, en espectros, y en datos cinéticos, indica que la basicidad de los aromáticos *aumenta* con la sustitución metílica. Explíquese esta contradicción aparente.
4. Estímese la solubilidad del naftaleno a 25°C, en una mezcla de disolventes formada por un 70 por ciento, en moles, de isopentano y un 30 por ciento, en moles, de tetracloruro de carbono.
Se dispone de los siguientes datos para el naftaleno:
Punto de fusión: 80,2°C; entalpía de fusión: 19008 J mol⁻¹.
La diferencia $c_{p(\text{líquido})} - c_{p(\text{sólido})}$ es suficientemente pequeña para poder ser despreciable, en estas condiciones.
El volumen del naftaleno «líquido» a 25°C: 123 cm³ mol⁻¹ (extrapolado).
5. El punto de congelación del benceno es 278.7 K. A 260 K, una mezcla equimolar de *n*-hexano y tetracloruro de carbono contiene un 10 por ciento, en moles, de benceno. Calcúlese la presión parcial de benceno en equilibrio con esta mezcla.

Datos para el benceno: $\Delta_{\text{fus}}h = 30,45 \text{ cal g}^{-1}$; $p_{(\text{sólido})}^{\circ}(260 \text{ K}) = 0,0125 \text{ bar}$. A 25°C:

	Volumen molar ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	Parámetro de solubilidad (cal cm^{-3}) ^{1/2}
Benceno	89	9.2
<i>n</i> -Hexano	132	7.3
Tetracloruro de carbono	97	8.6

6. Una mezcla líquida de benceno y *n*-heptano se enfría hasta la temperatura más baja posible sin aparición de fase sólida. Si la disolución contiene un 10 por ciento, en moles de benceno, estímate cuál es la temperatura más baja posible.

Datos:

	Benceno	Heptano
Punto de fusión (K)	278.7	182.6
Entalpía de fusión (J mol^{-1})	9843	14067
Parámetro de solubilidad (J cm^{-3}) ^{1/2}	18.8	15.1
Volumen molar líquido ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	89	148

7. El sistema $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ha sido estudiado por rayos X y análisis térmico (M. Ball, 1968, *J. Chem. Soc. (A), Inorg. Phys. Theor.*, 1113). La siguiente tabla da las temperaturas de las líneas liquidus y solidus para este sistema, en atmósfera de argón. El punto de fusión del Cu_2O es 1503 K.

$x_{\text{Cu}_2\text{O}}$	T (K)	
	Liquidus	Solidus
0.818	1368	1090
0.739	1293	1083
0.666	1200	1080
0.600	1090	1083
0.538	1350	1091
0.482	1490	1203
0.428	1343	1213
0.379	1218	1210
0.333	1363	1211

¿Qué conclusiones fisicoquímicas pueden deducirse de estos datos?

8. El benceno congela a 5.5°C ; su entalpía de fusión es 9843 J mol^{-1} .
- (a) A -50°C , ¿en qué será más soluble el benceno, en CS_2 o en *n*-octano? ¿Por qué? (Los puntos de fusión del CS_2 y del *n*-octano son -19.5 y -56.5°C , respectivamente.)
- (b) ¿Qué composición de una mezcla de disolventes, CS_2 y *n*-octano, es necesaria para que una disolución que contiene un 30 por ciento, en moles, de benceno, comience a precipitar a -50°C ?
9. El punto triple del dióxido de carbono es 216.5 K. A 194.3 K, la solubilidad del dióxido de carbono (2) en un disolvente (1) es $x_2 = 0.25$, donde x_2 es la fracción molar de dióxido de carbono en la fase líquida. El disolvente (1) es insoluble en el dióxido de carbono sólido. Estímate la presión parcial de dióxido de carbono en el disolvente (1) a 194.3 K cuando $x_2 = 0.05$.
- Los datos (todos a 194.3 K) son los siguientes: presión de saturación del dióxido de carbono sólido, 0.99 bar; relación de fugacidades $(f^s/f^L)_{\text{puro}} = 0.56$, obtenida a partir de datos de puntos de fusión.

10. A 250 K, un sólido no polar A tiene una presión de vapor de 35 Torr. La temperatura de fusión de A es 300 K mientras que su entalpía de fusión es 13 kJ mol^{-1} . El componente A es un hidrocarburo ramificado. A 250 K, una disolución de A, 3 por ciento en moles, en tetracloruro de carbono tiene una presión parcial de 5 Torr.

¿Cuál es la presión parcial de A en una disolución de A, 1 por ciento en moles, en *n*-hexano, a 250 K? Se dispone de los siguientes datos a 25 °C, de parámetros de solubilidad y volúmenes molares del líquido:

	$\delta \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$	$v \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$
A	Desconocido	95
CCl ₄	17.6	97
<i>n</i> -Hexano	13.2	14.9

11. Un gas natural, formado fundamentalmente por metano, contiene también pequeñas cantidades de H₂S. Se intenta eliminar el H₂S mediante un proceso de absorción. Se desean estudiar dos posibles disolventes líquidos, A y B, cuyos puntos de congelación son 20 y 5 °C, respectivamente.

Como para la mayor parte de los gases, la solubilidad de H₂S en A o en B aumenta cuando disminuye la temperatura. Para minimizar las pérdidas de disolvente, es ventajoso operar a temperaturas bajas. Sin embargo, si se utiliza A la temperatura más baja posible es 20 °C, y si se utiliza B, la temperatura más baja posible es 5 °C. Para operar a una temperatura más baja se propone utilizar una mezcla de disolventes, A y B.

Para comprobar la viabilidad de la propuesta, estímesse la composición de la mezcla de disolventes A y B, que permite trabajar con la temperatura más baja posible en el proceso de absorción. Estímesse también la temperatura de trabajo.

En el diseño preliminar considerado, supóngase que los líquidos A y B son químicamente similares y que son miscibles en todas proporciones. Supóngase también que los sólidos A y B son mutuamente insolubles. Las entalpías de fusión son 8 kJ mol^{-1} para A y 12 kJ mol^{-1} para B.

Equilibrio de fases a altas presiones

Numerosos procesos químicos se llevan a cabo a altas presiones y, por razones económicas principalmente, muchas operaciones de separación (destilación, absorción) se realizan a altas presiones; además, el equilibrio de fases a altas presiones es de interés en prospecciones geológicas, como la perforación de pozos de petróleo o de gas natural. Aunque hace mucho tiempo que se reconoció la importancia técnica del comportamiento de las fases a altas presiones, las aplicaciones cuantitativas de la termodinámica a estos problemas no han sido frecuentes hasta 1940. En los comienzos de la termodinámica del equilibrio de fases, este problema no pudo abordarse por su complejidad de cálculo; los cálculos termodinámicos realistas para los equilibrios de fases a alta presión son difíciles de llevar a cabo sin ordenadores.

La denominación *alta presión* es relativa; en algunas áreas de la tecnología (por ejemplo, la investigación espacial) 1 mm de mercurio puede ser alta presión, mientras que en otras (por ejemplo, la investigación en estado sólido) una presión de varios cientos de bar puede ser considerada casi como vacío. La Figura 12.1 (Schneider, 1976) muestra un esquema de las presiones observadas en la naturaleza y las presiones de algunos procesos industriales. Para fluidos puros, las presiones críticas varían desde 2.3 bar (helio) hasta 1500 bar (mercurio); la presión en el fondo del océano (a 10 km de profundidad) es de unos 1150 bar, mientras que la presión estimada en el centro de la tierra, es mayor que 4×10^6 bar. Por otra parte, en los procesos desarrollados por el hombre, las técnicas de altas presiones pueden requerir presiones de 5×10^4 bar (síntesis de diamantes), o incluso 10^6 bar, como en la soldadura o el plaqueado por explosión, técnicas sofisticadas utilizadas en la producción de tuberías para los reactores químicos. Presiones entre 100 y 1000 bar se usan en cromatografía líquida de alta presión y en cromatografía supercrítica, en procesos de hidrogenación y en la síntesis de algunos productos como el amoníaco, el metanol y el ácido acético. La producción clásica del polietileno de baja densidad se lleva a cabo a presiones entre 1500 y 3000 bar.

Para describir estos procesos y otros similares, es necesario comprender las propiedades termodinámicas de los fluidos a altas presiones, que examinaremos en este capítulo. Denominaremos «alta presión» a cualquier presión suficientemente alta como para tener un efecto apreciable sobre las propiedades termodinámicas de todas las fases consideradas. En el equilibrio líquido-vapor, una alta presión puede ser cualquier presión entre (aproximadamente) 20 y 1000 bar, dependiendo del sistema y de la temperatura; solamente en casos raros, especiales, la presión supera los 1000 bar, porque en la mayor parte de los casos de interés, la presión crítica de condensación líquido-vapor está por debajo de 1000 bar. En los equilibrios líquido-líquido o gas-gas, la presión puede ser considerablemente mayor, aunque hay pocos estudios experimentales para mezclas fluidas a presiones por encima de 1000 bar.

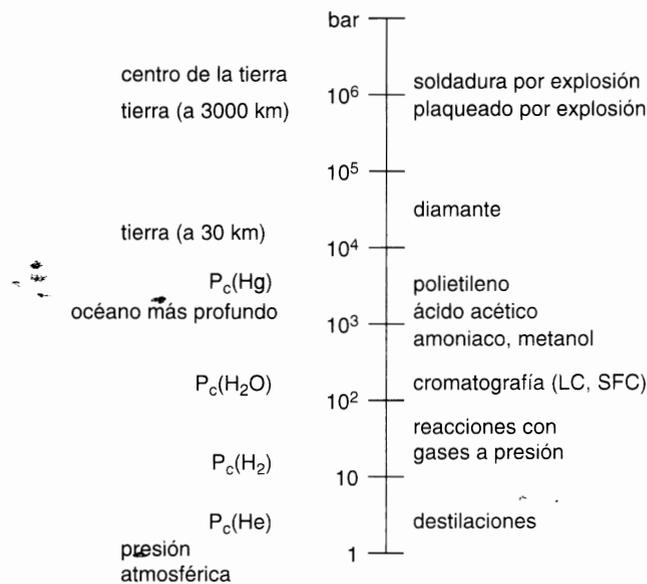


Figura 12.1 Escala de presiones para algunos procesos naturales (izquierda) y para los procesos químicos (derecha) (Schneider, 1976).

12.1 Mezclas de fluidos a altas presiones

Antes de estudiar las relaciones termodinámicas que gobiernan el comportamiento de las mezclas a altas presiones, examinaremos brevemente algunos datos experimentales con el fin de obtener una imagen cualitativa del comportamiento de las mezclas fluidas a presiones bastante superiores a la atmosférica.

Como ejemplo del comportamiento líquido-vapor de un sistema simple, consideremos mezclas de etano y *n*-heptano; la temperatura crítica del etano es 32.3 °C y la del *n*-heptano es 267.0 °C. La Figura 12.2 muestra la relación entre la presión y la composición a 149 °C. La línea de la izquierda indica la presión de saturación (punto de burbuja) en función de la composición del líquido y la línea de la derecha indica la presión de saturación (punto de rocío) en función de la composición del vapor. Las dos líneas se unen en el punto crítico, donde las dos fases se hacen idénticas. A 149 °C, la composición crítica es 76 por ciento, en moles, de etano y la presión crítica es 88 bar. A esta temperatura y composición, sólo puede existir una fase por encima de 88 bar; además, sea cual sea la presión, no es posible tener a 149 °C una fase líquida coexistente con más de 76 por ciento, en moles, de etano.

Para caracterizar el equilibrio líquido-vapor de un sistema binario, deben repetirse medidas como las mostradas en la Figura 12.2, a otras temperaturas: para cada temperatura, hay una composición crítica y una presión crítica. La Figura 12.3 muestra las temperaturas y presiones críticas en función de la fracción molar, observadas experimentalmente para el sistema etano *n*-heptano. La temperatura crítica de este sistema es una función monótona de la composición, pero la presión crítica pasa por un máximo; hay muchos sistemas binarios, aunque no todos, que se comportan de esta forma.

Para cálculos técnicos es conveniente expresar las relaciones del equilibrio de fases en función de los factores K ; por definición, $K \equiv y/x$, la relación entre las fracciones molares en la fase de vapor, y , y en la fase líquida, x . La definición de K no tiene significado termodinámico pero K se utiliza habitualmente en ingeniería química por su conveniencia al escribir los balances de materia.

La Figura 12.4 muestra los factores K experimentales de los dos componentes del sistema metano/propano (Sage y Lacey, 1938). Las líneas del propano comienzan en la presión de saturación del propano puro (donde $K = 1$), descienden al aumentar la presión, y tras pasar por un mínimo, aumentan hasta

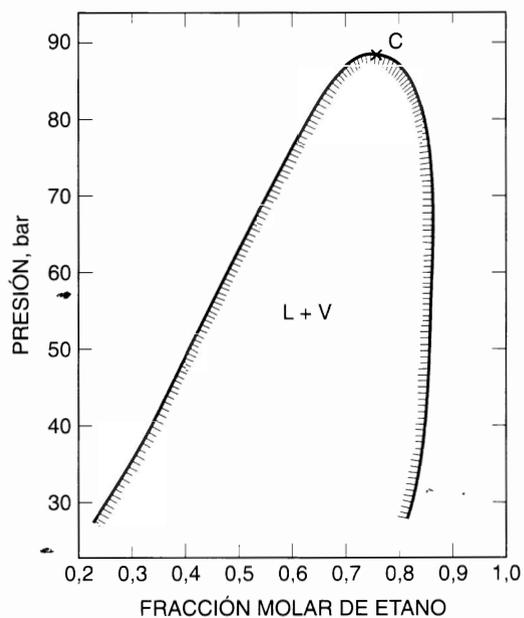


Figura 12.2 Diagrama presión-composición para el sistema etano/*n*-heptano a 149°C. El punto crítico de la mezcla se encuentra en C (Mehta y Thodos, 1965).

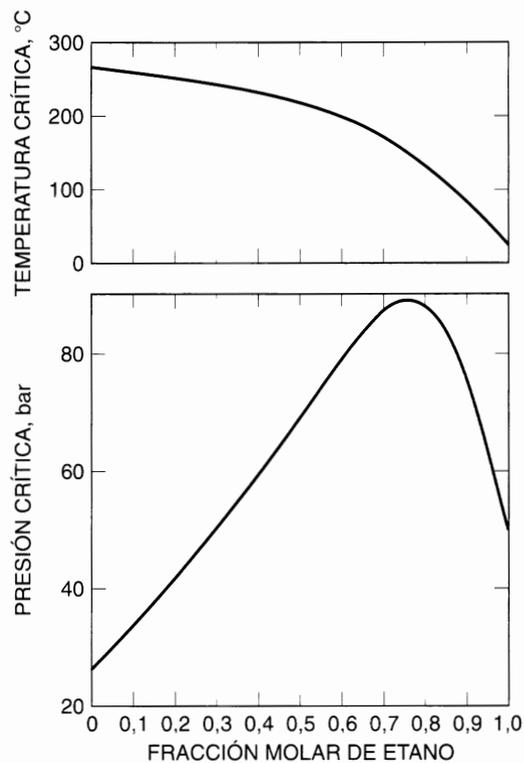


Figura 12.3 Temperaturas y presiones críticas del sistema etano/*n*-heptano (Mehta y Thodos, 1965).

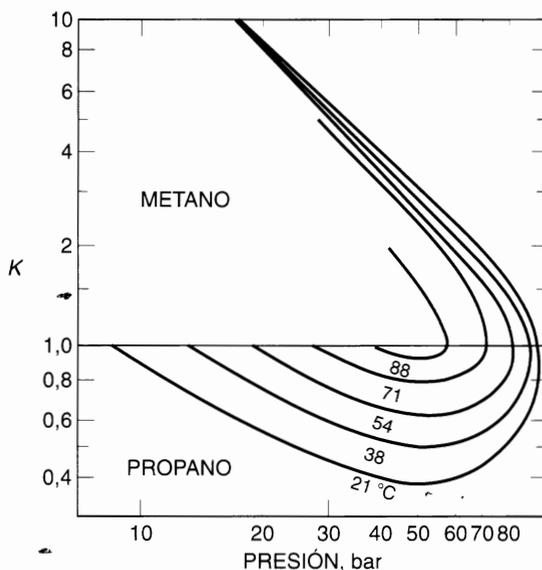


Figura 12.4 Factores K para el sistema metano/propano (Sage y Lacey, 1938).

$K = 1$, en el punto crítico. Para el metano, los factores K disminuyen en todo el rango de presiones hasta $K = 1$, en el punto crítico.

Como las Figuras 12.2 a 12.4 son para sistemas simples, no indican la variedad de comportamientos de fases que son posibles en los sistemas binarios. Como se estudiará en las secciones siguientes, esta variedad aumenta sustancialmente cuando consideramos también la inmiscibilidad parcial de líquidos y la posible aparición de fases sólidas.

12.2 Comportamiento de fases a altas presiones

Para comprender el comportamiento de fases a alta presión, necesitamos saber cómo calcular e interpretar los diagramas de fases.

El cálculo de diagramas de fase se basa en resolver la ecuación del equilibrio de fases; para el equilibrio líquido-vapor debe cumplirse

$$f_i^V = f_i^L$$

para cada componente i en la mezcla.

Para interpretar el diagrama de fases necesitamos la regla de las fases de Gibbs. No es posible llevar a cabo un estudio completo, por lo que haremos sólo una introducción. Para disponer de una recopilación de los diagramas de equilibrio de fases de mezclas binarias a altas presiones, incluyendo una descripción de los métodos experimentales y teóricos, véanse, por ejemplo, Hicks y Young (1974), Rowlinson y Swinton (1982), Sadus (1992) y Schouten (1992).

Interpretación de los diagramas de fases

Para interpretar los diagramas de fase aplicaremos la *regla de las fases de Gibbs* (véase la Sección 2.5). Para sistemas no reactivos, esta regla se expresa por una simple relación.

$$F = m + 2 - \pi \quad (12.1)$$

donde el número de variables independientes (o grados de libertad), F , se relaciona con el número de componentes, m , y el número de fases, π . Sin embargo, en el punto crítico, las propiedades físicas de las fases coexistentes se hacen idénticas. Por consiguiente, se imponen $\pi - 1$ condiciones restrictivas, que reducen el número de grados de libertad dados por la Ecuación (12.1). El número de grados de libertad de un punto crítico gas-líquido es cero en un sistema de un componente; en un sistema de dos componentes, el número de grados de libertad es uno (una línea) y para un sistema de tres componentes es dos (una superficie).

La presión y la temperatura son las variables independientes más convenientes para la medida y el estudio del equilibrio de fases en sistemas fluidos. En sistemas fluidos, los cambios en la presión y en la temperatura producen grandes variaciones del comportamiento de fases y para tener una descripción completa de un sistema de dos componentes se requiere un diagrama tridimensional, en la presión, la temperatura y una tercera variable (véase la Tabla 12.1). Para descripciones y comparaciones cualitativas de diagramas de fases, la elección más conveniente para esta tercera variable es la composición z , donde z es la composición de una fase cualquiera (sólido, líquido o gas). Los diagramas presión-temperatura-composición (P - T - z) proporcionan las bases para el diseño de procesos de separación tales como la destilación o la extracción. Por tanto, los diagramas tridimensionales se utilizan frecuentemente junto con los diagramas bidimensionales correspondientes a cortes del diagrama tridimensional por planos de T o P constantes, o por proyecciones de las líneas y puntos sobre el plano de coordenadas P - T .

Tabla 12.1 Restricciones geométricas que impone la regla de las fases sobre el equilibrio de fases.

Número de componentes	Número de fases en equilibrio				
	3	2	1	—	
1	3	2	1	—	
2	4	3	2	1	
3	5	4	3	2	
Grados de libertad	0	1	2	3	
Representación geométrica	Punto	Línea	Superficie	Volumen	

La regla de las fases es de una gran ayuda a la hora de construir e interpretar los diagramas de fases; impone restricciones definidas sobre las características geométricas que describen la existencia y coexistencia de un número fijo de fases¹. Por ejemplo, la Ecuación (12.1) nos dice que para un sistema de dos componentes con tres fases en equilibrio, el equilibrio de fases se representa por líneas; el equilibrio de fases en un sistema de un componente se representa perfectamente en un diagrama bidimensional que contiene puntos, líneas y superficies, que se corresponden con el equilibrio de 3 fases, 2 fases y 1 fase, respectivamente. La Tabla 12.1 resume la aplicación de la regla de las fases para diferentes tipos de sistemas.

Esta tabla indica que un sistema de n fases en equilibrio es descrito por n características geométricas del tipo adecuado: un sistema de un componente con tres fases es descrito por tres puntos; un sistema de dos componentes con tres fases es descrito por tres líneas; etc. La interpretación de los diagramas de fases (a alta presión) es un aspecto importante para el diseño y la operación de muchos procesos en ingeniería química.

¹ Un concepto útil en el análisis de los diagramas de fases es la distinción entre dos tipos de variables: las variables de campo y las variables de densidad. *Variables de campo* son aquellas que adoptan valores idénticos en cada fase, cuando dos (o más) fases están en equilibrio, como la presión, la temperatura y el potencial químico. *Variables de densidad* son aquellas que tienen valores distintos en cada fase, como la densidad, la entalpía y la composición.

Clasificación de los diagramas de fases de mezclas binarias

Como muestra la Tabla 12.1, la descripción completa de un sistema de dos componentes requiere un diagrama tridimensional P - T - δ (combinación de dos variables *de campo*, P y T , y una variable *de densidad*², la composición δ). En los sistemas de dos componentes, las regiones de dos, tres y cuatro fases en equilibrio se describen en el espacio P - T - δ por pares de superficies, trios de líneas y cuádrupletes de puntos, respectivamente. Sin embargo, las restricciones impuestas por las dos variables de campo requieren (Rowlinson y Swinton, 1982) que estas figuras tengan proyecciones P - T comunes, es decir, que las dos superficies que representan la coexistencia de dos fases se proyecten en una sola superficie, las tres líneas que representan tres fases coexistentes se proyecten en una sola línea, etc.

Van Konynenburg y Scott (1980) demostraron que casi todos los tipos de equilibrio de fases binarios conocidos (equilibrios líquido-vapor, líquido-líquido y gas-gas) se pueden predecir cualitativamente con la ecuación de estado de Van der Waals³ y unas reglas de mezcla cuadráticas. Sus cálculos sugirieron la clasificación de los diagramas de fases binarios en seis tipos, según la forma de la línea crítica de la mezcla y la ausencia o presencia de las líneas de coexistencia de tres fases. Sin embargo, debido a las limitaciones de la ecuación de estado utilizada, estos autores sólo fueron capaces de reproducir cinco de los seis diagramas con la ecuación de estado de Van der Waals. A continuación se presenta una breve descripción de cada uno de estos tipos de comportamientos de fases. Descripciones más completas pueden encontrarse en otras fuentes (Rowlinson y Swinton, 1982; Schneider, 1978; McHugh y Krukons, 1994; Sadus, 1994).

Diagramas de fases del tipo I

Para ilustrar la variedad de comportamientos de fases en mezclas binarias, la Figura 12.6 muestra algunos diagramas esquemáticos presión-temperatura para sistemas binarios. Estos diagramas son proyecciones P - T de la superficie P - T - δ , mostrada esquemáticamente en la Figura 12.5 para una mezcla de tipo I.

En el caso simple de la Figura 12.5, la línea 1, curva de coexistencia líquido-vapor del componente puro 1, termina en C_1 , mientras que la línea 2, curva de coexistencia líquido-vapor del componente

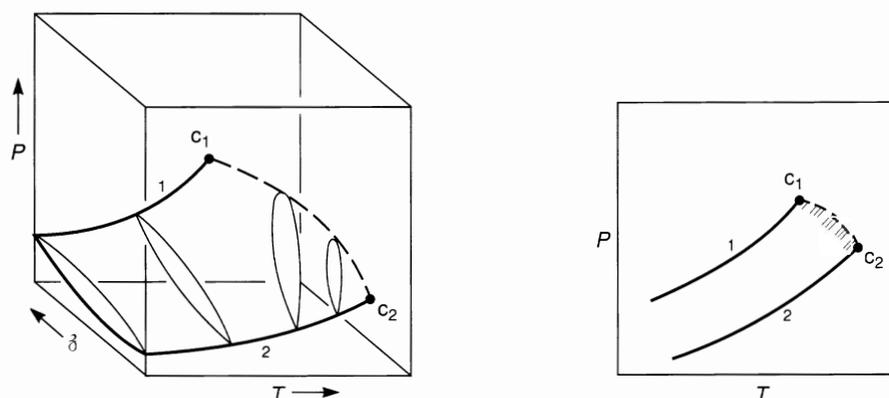


Figura 12.5 Superficie P - T - δ y su proyección P - T que muestra el equilibrio líquido-vapor de una mezcla binaria simple (tipo I).

² Véase la nota 1.

³ Los diagramas de fase de mezclas binarias se han calculado también con otras ecuaciones de estado, concretamente las de Redlich-Kwong (Deiters y Pegg, 1989), Carnahan-Starling-Redlich-Kwong (Kraska y Deiters, 1992), y las basadas en la ecuación simplificada de la cadena de esferas rígidas perturbada (Van Pelt *et al.*, 1991).

puro 2, termina en C_2 ; C_1 y C_2 son los puntos críticos. La línea discontinua que une estos puntos es el locus crítico; cada punto de esta línea es el punto crítico de una mezcla de composición constante. La línea crítica continua líquido-vapor y la ausencia de inmiscibilidad líquido-líquido se observa, a menudo, en mezclas cuyos componentes son químicamente similares y/o tienen propiedades críticas parecidas. Ejemplos típicos pueden ser las mezclas metano/etano, dióxido de carbono/*n*-butano y benceno/tolueno. El locus crítico puede mostrar (aunque no necesariamente) un mínimo o un máximo. Este último es una indicación de grandes desviaciones positivas de la ley de Raoult y, por tanto, de interacciones entre moléculas distintas relativamente débiles; este comportamiento se encuentra en mezclas binarias de, por ejemplo, un fluido polar con uno apolar, como metanol/*n*-hexano.

Diagramas de fases del tipo II

El tipo II es similar al tipo I excepto que, a bajas temperaturas, las mezclas líquidas de componentes 1 y 2 no son miscibles en todas las proporciones. Hay, por tanto, una línea crítica adicional. La línea señalada como LLV es el locus de una línea de tres fases en la que una fase de vapor se encuentra en equilibrio con dos fases líquidas. Este locus termina en una *temperatura crítica final*⁴ (UCEP, siglas de su nombre en inglés, *upper critical end point*) donde las dos fases líquidas se confunden en una sola; la presión de la UCEP varía con la temperatura, como se muestra en la Figura 12.6 mediante una línea discontinua, curvada hacia arriba, y en este caso, con pendiente negativa. Esta pendiente negativa indica que la temperatura crítica superior (véase la Sección 6.13) disminuye al aumentar la presión. El diagrama de fases de una mezcla de tipo II puede complicarse por la presencia de una línea azeotrópica. Sin embargo, la característica esencial de este tipo (y también de las mezclas de tipo IV) es la línea crítica continua líquido-vapor que es distinta de la línea crítica líquido-líquido. Ejemplos de sistemas tipo II son el dióxido de carbono/*n*-octano y el amoníaco/tolueno. Como se muestra en el diagrama, la línea crítica comienza en C_2 y tiene una pendiente inicial negativa, pero no tiene que ser siempre así; la pendiente puede ser positiva al principio

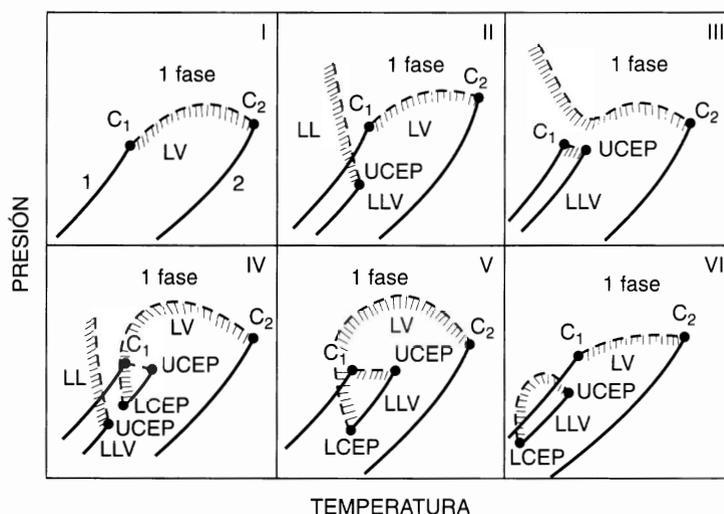


Figura 12.6 Seis tipos de comportamiento de fases en sistemas fluidos binarios. C = punto crítico; L = líquido; V = vapor; UCEP = punto crítico final superior; LCEP = punto crítico final inferior. Las curvas discontinuas son líneas críticas y las zonas sombreadas indican regiones heterogéneas.

⁴ Los puntos críticos finales son límites en donde dos de las tres fases coexistentes se hacen idénticas.

y hacerse negativa a altas presiones. Además, la línea de tres fases LLV puede, en algunos casos, aparecer por encima de la curva de presión de vapor del componente 1, como ocurre en las mezclas de hidrocarburos con sus correspondientes derivados fluorados, completamente o casi completamente sustituidos, como, por ejemplo, metano/trifluorometano.

Diagramas de fases del tipo III

Para mezclas con gran inmiscibilidad como las mezclas agua, *n*-alcano, el locus de las líneas críticas líquido-líquido se mueve hacia temperaturas altas y puede interferir con la curva crítica líquido-vapor. Esto significa que el locus crítico líquido-vapor no es necesariamente una línea continua que conecta C_1 con C_2 , como se ilustra en el tipo III. En este tipo de diagramas, la línea crítica tiene dos ramas. Una rama va desde el punto crítico líquido-vapor del componente más volátil, C_1 , hasta el UCEP, donde la fase gaseosa y la fase líquida (más rica en el componente más volátil) tienen la misma composición. La otra rama empieza en C_2 y después aumenta con la presión, quizás con una pendiente positiva (por ejemplo, helio-agua) o con una pendiente negativa (por ejemplo, metano-tolueno) o con una pendiente que cambia de signo (por ejemplo, nitrógeno, amoníaco y etano, metanol). La línea crítica que comienza en C_2 con una pendiente positiva, indica la existencia del denominado *equilibrio gas-gas*: dos fases en equilibrio a una temperatura superior a la temperatura crítica de cualquiera de los componentes puros. Es conveniente clasificar la inmiscibilidad *gas-gas* en *primera clase* (limitada casi exclusivamente a mezclas con helio como uno de los componentes; por ejemplo, agua, helio y helio-xenón), donde la curva crítica se extiende directamente desde el punto crítico del componente menos volátil con una pendiente positiva; o *segunda clase*, donde la línea crítica pasa primero por un mínimo de temperatura y después va hacia temperaturas y presiones más altas con una gran pendiente (por ejemplo, metano-amoníaco y agua-propano).

Experimentalmente, se consigue distinguir claramente las proyecciones *P-T* de, por ejemplo, un tipo II y un tipo III, determinando por observación visual directa, dos de las tres fases en equilibrio que coalescen en el punto crítico de tres fases LLV. Como muestra la Figura 12.6, si las dos fases líquidas coalescen en presencia de la fase de vapor en equilibrio, entonces la proyección *P-T* es de tipo II; si la fase de vapor y una de las fases líquidas son las que coalescen en presencia de la segunda fase líquida en equilibrio, entonces la proyección *P-T* es de tipo III. Por consiguiente, la observación de la desaparición de uno de los dos meniscos que separan las tres fases en equilibrio, indica el tipo de proyección *P-T*, así como la opalescencia crítica en los puntos críticos finales. Experimentalmente, esta visualización se suele llevar a cabo en una celda de alta presión equipada con ventanas (generalmente de zafiro) que permiten la observación de la separación de fases, el número de fases existentes y la opalescencia crítica⁵.

Diagramas de fases del tipo IV

El tipo IV es similar al tipo V. En ambos, la línea crítica líquido-vapor que comienza en C_2 termina en un LCEP, el punto final de la línea de tres fases LLV. Sin embargo, en el tipo IV, el locus LLV tiene dos partes; esto significa que hay una miscibilidad limitada en la fase líquida a bajas temperaturas, que termina en el UCEP. A medida que aumentan la temperatura y la presión, hay una segunda región de inmiscibilidad desde el LCEP hasta el UCEP. Este comportamiento lo presentan los sistemas etano/1-propanol y dióxido de carbono/nitrobenceno, por ejemplo.

⁵ Véanse, por ejemplo, S. P. Christensen y M. E. Paulaitis, 1992, *Fluid Phase Equilibria*, 7: 63; E. Gomes de Azevedo, H. A. Matos y M. Nunes da Ponte, 1993, *Fluid Phase Equilibria*, 83: 193.

Diagramas de fases del tipo V

En el tipo V, la primera rama de la línea crítica va desde C_1 hasta el UCEP, como en el tipo III, pero la segunda rama empieza en C_2 y termina en el LCEP. Al contrario que en el tipo IV, en las mezclas del tipo V, los líquidos son completamente miscibles por debajo del LCEP. La Figura 12.7 muestra una representación esquemática de lo que se observa visualmente en el LCEP y en el UCEP. Solamente existen dos fases líquidas a temperaturas entre estos dos puntos críticos finales. El menisco entre los dos líquidos desaparece a la temperatura del LCEP, mientras que a la temperatura del UCEP, la interfase que desaparece es la gas-líquido, quedando en ambos casos una fase líquida en equilibrio con una fase gas.

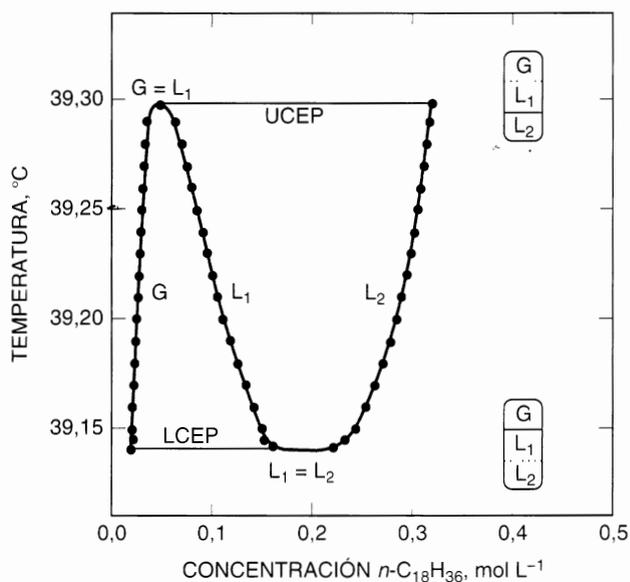


Figura 12.7 Comportamiento de las tres fases para el sistema binario etano/*n*-octadecano y representación esquemática de los puntos críticos finales (Specovius *et al.*, 1985). Las líneas discontinuas representan la desaparición de un menisco, por ejemplo, un punto crítico: líquido-gas en el UCEP (39,30 °C) y líquido-líquido en el LCEP (39,14 °C).

Las mezclas de *n*-alcanos con grandes diferencias de tamaño muestran comportamientos de fase tipo V. Mientras que el metano/*n*-pentano muestra un comportamiento de tipo I, el sistema metano/*n*-hexano muestra un comportamiento de tipo V. De las mezclas con etano como componente más ligero, la mezcla con *n*-octadecano es la primera que exhibe miscibilidad parcial en la fase líquida, sólo 7 °C por encima de la temperatura crítica del etano ($t_c = 32,2$ °C), como ilustra la Figura 12.7. La región de inmiscibilidad para etano/*n*-octadecano se produce en un estrecho intervalo de temperaturas (0,157 °C) y todas las fases son ricas en etano. Este intervalo de temperaturas aumenta a 2,927 °C en el sistema binario etano/*n*-eicosano ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}$), mientras que para el etano/*n*-heptadecano se observa miscibilidad completa.

El comportamiento de fases tipo V se produce también en sistemas binarios que contienen alcoholes. Un ejemplo lo proporciona la mezcla etileno/metanol cuyo comportamiento de fases se muestra en la Figura 12.8.

A partir de la proyección P - T representada en la Figura 12.8(a), se han deducido diagramas P - x a cuatro temperaturas características. A la temperatura T_c , hay un equilibrio gas-líquido normal [Figura 12.8(b)]. Cuando se supera la temperatura del LCEP, aparece una región L_1L_2 creciendo sobre la curva de puntos de burbuja [Figura 12.8(c)]. La fase líquida L_1 es rica en metanol y la fase líquida L_2 es rica en etileno. A la temperatura crítica del etileno puro, la región de dos fases L_2 -V se separa del eje correspon-

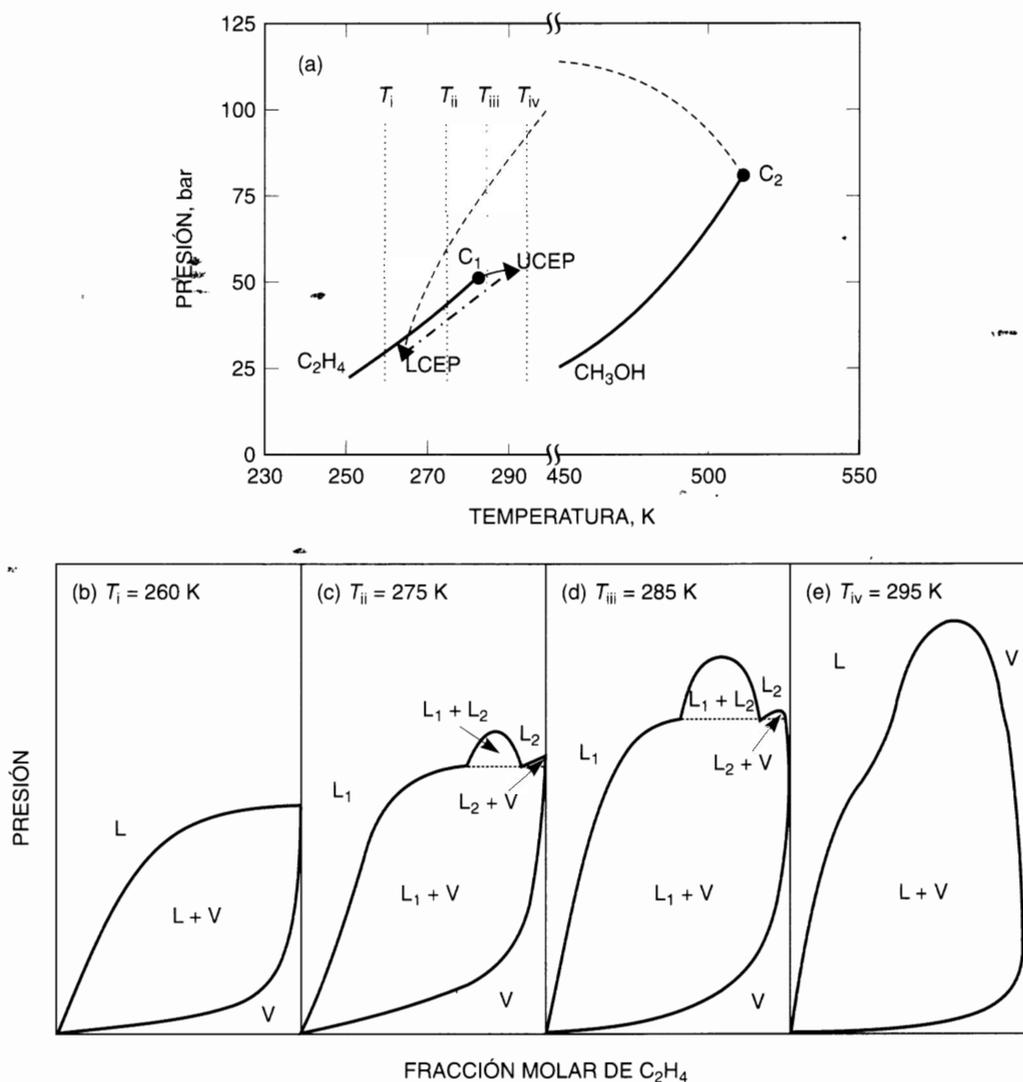


Figura 12.8 Comportamiento del sistema etileno (1)/metanol (2): (a) proyección P - T obtenida experimentalmente (obsérvese el cambio de escala en el eje de temperaturas a aproximadamente 300 K, necesario por la gran diferencia de volatilidades de los dos componentes). (—) curvas de presión de vapor de los componentes puros; (---) líneas críticas; (-·-·-·-) líneas de tres fases LLV; (b)-(e) cortes isotermos P - x a las temperaturas indicadas.

diente a $x_{C_2H_4} = 1$ y se forma un punto crítico adicional [Figura 12.8(d)]. Cuando la temperatura aumenta aún más, la región L_2 - V se hace más pequeña, hasta que desaparece a la temperatura del UCEP (véase la Figura 12.7); las regiones L_1 - V , L_1 - L_2 y L_2 - V se fusionan entre sí y aparece un equilibrio L - V normal, ahora con uno de los componentes supercrítico [Figura 12.8(e)].

Observando los cambios de fase en las sucesivas delimitaciones encontradas en las proyecciones P - T de una mezcla binaria (ilustradas aquí para el sistema etileno/metanol, que es de tipo V), se puede construir el correspondiente diagrama isotérmico P - x (Sadus, 1992). Para que sirva de comparación, la Figura 12.9 muestra las medidas de equilibrio de fases experimentales de la misma mezcla a 260, 273, 284,15 y 298,15 K. La isoterma de 284,15 K, 2,7 K por debajo de la temperatura del UCEP, muestra las tres regiones de dos fases L_1 - V , L_1 - L_2 y L_2 - V . La región L_2 - V es difícil de detectar experimentalmente porque, a esta tem-

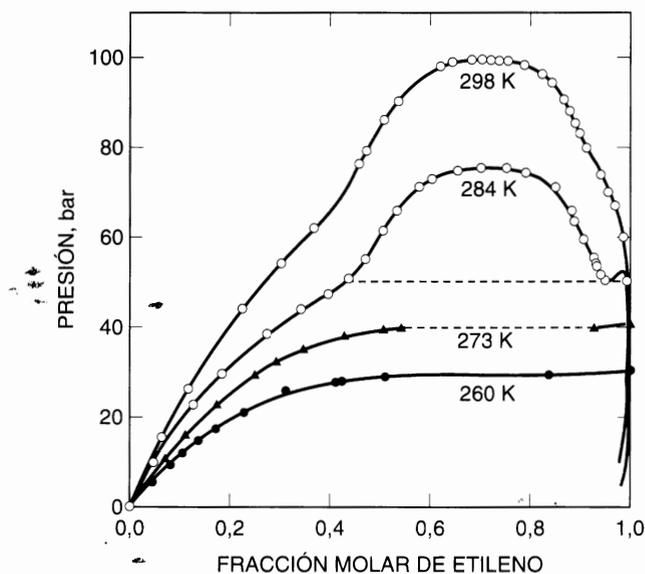


Figura 12.9 Datos presión-composición del equilibrio de fases del sistema etileno/metanol a 260 y 273 K (Zeck y Knapp, 1986) y a 284 y 298 K (Brunner, 1985).

peratura, es muy pequeña (abarca sólo un intervalo de presiones de 0,9 bar y un intervalo de fracciones molares de etileno de 0,04). La isoterma de 298,15 K se encuentra 11,3 K por encima de la temperatura del UCEP; muestra sólo un equilibrio L-V normal con etileno en estado supercrítico. La curva de ebullición plana observada a 260 K sugiere una separación en dos fases líquidas, que comienza a 263,55 K.

Diagramas de fases del tipo VI

Finalmente, las mezclas binarias que muestran comportamiento de fases tipo VI tienen dos curvas críticas: una que conecta C_1 y C_2 y otra que conecta UCEP con LCEP. Lo que distingue al tipo VI del tipo II es la existencia de un LCEP. El lazo cerrado de inmiscibilidad formado por LCEP y UCEP es una consecuencia de los signos opuestos de las pendientes $(dT_{LCEP}/dP)_x$ y $(dT_{UCEP}/dP)_x$. Las dos curvas críticas se unen en una presión crítica máxima; a presiones superiores a ella, los dos líquidos son miscibles. Ejemplos de este comportamiento complejo se encuentran en mezclas en las que uno (o dos) componentes están autoasociados a través de enlaces de hidrógeno. Un ejemplo de tipo VI es el sistema agua/2-butanol.

Fenómenos críticos en mezclas fluidas binarias

El diseño de modelos cuantitativos que reproduzcan el comportamiento de fases fluidas, como el de la Figura 12.6, es todavía difícil, aunque introduzcan solamente algunos (no todos) de los diagramas de fases observados. En principio, es posible calcular estos diagramas con una ecuación de estado. Van Konynenburg y Scott (1980) han mostrado que la ecuación original de Van der Waals (con reglas de mezcla convencionales) puede usarse para calcular cualitativamente casi todos los diagramas de fases observados para sistemas binarios de no electrolitos. Sin embargo, si nos limitamos a las ecuaciones de estado convencionales, el cálculo de estos diagramas concuerda cuantitativamente con los datos experimentales, sólo para los diagramas de tipo I y II, por ahora. A medida que se disponga de mejores ecuaciones de estado

y que mejoren las técnicas de cálculo, es probable que se puedan calcular diagramas de fases de forma precisa, no sólo para todo tipo de mezclas binarias, sino también para sistemas multicomponentes (Sadus, 1992).

Aunque la Figura 12.6 muestra solamente fases fluidas de sistemas binarios, también hay algunos datos experimentales de sistemas binarios a alta presión en los que aparecen fases sólidas además de las fases fluidas, pero éste no es el objetivo del presente capítulo.

La Figura 12.6 muestra diferentes tipos de diagramas presión-temperatura de sistemas binarios de composición variable. Como se muestra en la Figura 12.10, cuando se construye un diagrama presión-temperatura para un sistema binario simple de composición constante, tenemos una curva de puntos de burbuja (ebullición) a la izquierda, y una curva de puntos de rocío (condensación) a la derecha. Estas dos curvas se juntan en el punto crítico. Las líneas discontinuas en la Figura 12.10 son líneas de *calidad*⁶ constante. En la línea de puntos de burbuja, toda la mezcla es líquida, y en la línea de puntos de rocío, toda la mezcla es vapor.

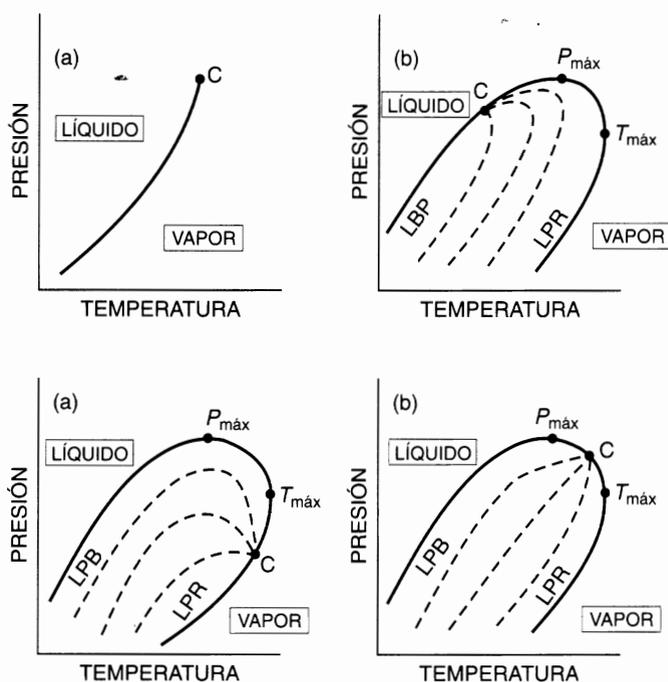


Figura 12.10 Diagramas presión-temperatura de un fluido puro (a) y de una mezcla de composición constante (b, c, d). LPB = línea de puntos de burbuja; LPR = línea de puntos de rocío; C = punto crítico. Las líneas discontinuas son de calidad constante.

Para un fluido puro, las curvas de puntos de burbuja y de rocío coinciden en un solo punto; en este caso, el punto crítico es un máximo en el sentido de ser la temperatura y presión más altas a las que el líquido y el vapor pueden coexistir en equilibrio. Sin embargo, en una mezcla, el punto crítico no es necesariamente un máximo con respecto ni a la temperatura, ni a la presión. En una mezcla, el líquido y el vapor pueden coexistir en equilibrio a temperaturas y presiones superiores a las que corresponden al punto

⁶ En una mezcla de dos fases (líquido-vapor), la calidad se define como la fracción que hay en la fase de vapor.

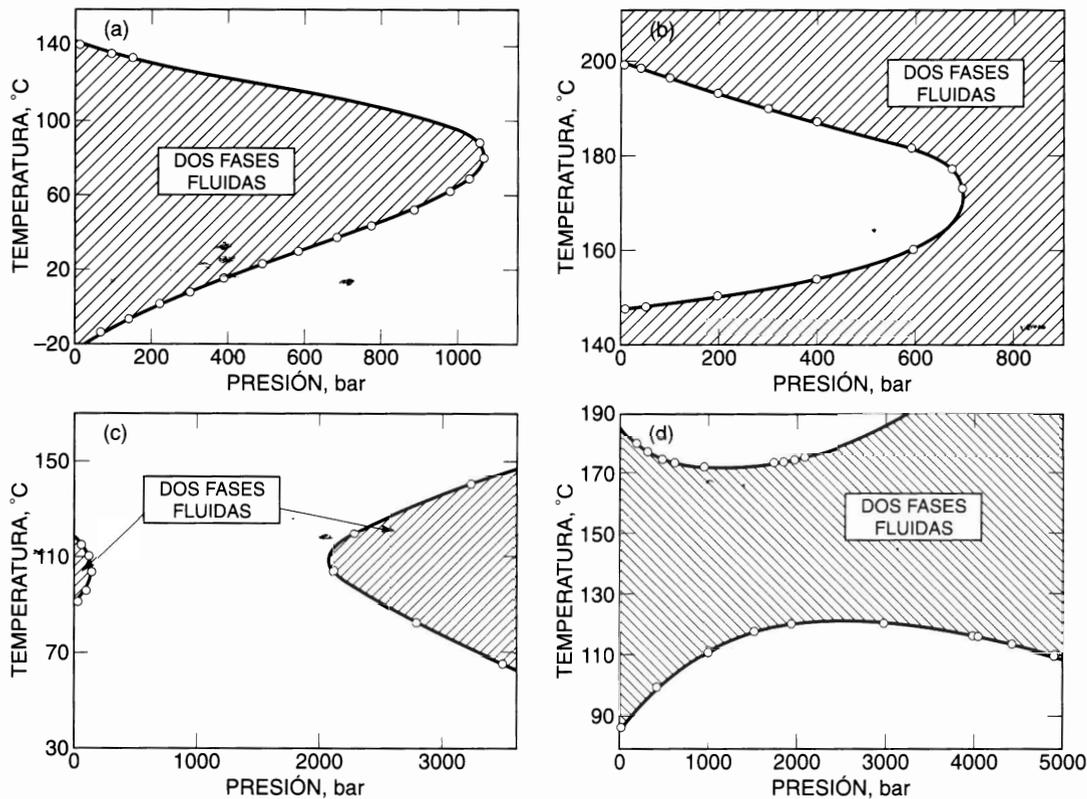


Figura 12.12 Comportamiento de fase líquido-líquido para varias mezclas binarias (Timmermans, 1923; Schneider, 1966). Temperaturas críticas superior e inferior en función de la presión para: (a) metil etil cetona/agua; (b) trifenilmetano/azufre; (c) 2-metilpiridina/óxido de deuterio; (d) 4-metilpiperidina/agua.

altas presiones vuelve a crecer la región de dos fases, después que el aumento inicial de la presión hubiese ocasionado la reducción de esta región. Connolly (1996) ha observado para algunos sistemas agua/hidrocarburo un comportamiento similar al mostrado en la Figura 12.12(c).

Las Figuras 12.2 a 12.12 ilustran solamente algunos de los tipos de comportamientos de fases a altas presiones; se han observado muchos otros fenómenos de fases en sistemas binarios y, cuando se consideran sistemas ternarios, pueden aparecer otros nuevos fenómenos de fases, como se estudia en otros textos (Rowlinson y Swinton, 1982; Sadus, 1992; Schneider, 1993; de Swaan Arons y de Loos, 1994).

12.3 Equilibrios líquido-líquido y gas-gas

Antes de examinar los equilibrios a altas presiones en sistemas con una fase líquida y una fase de vapor, consideremos brevemente el efecto de la presión sobre los equilibrios entre dos fases líquidas y, posteriormente, entre dos fases gaseosas.

Equilibrio líquido-líquido

Para ilustrar el efecto de la presión sobre los equilibrios líquido-líquido, la Figura 12.13 muestra los resultados experimentales para el sistema tetrafluoruro de carbono/propano. En este caso, aumentando la

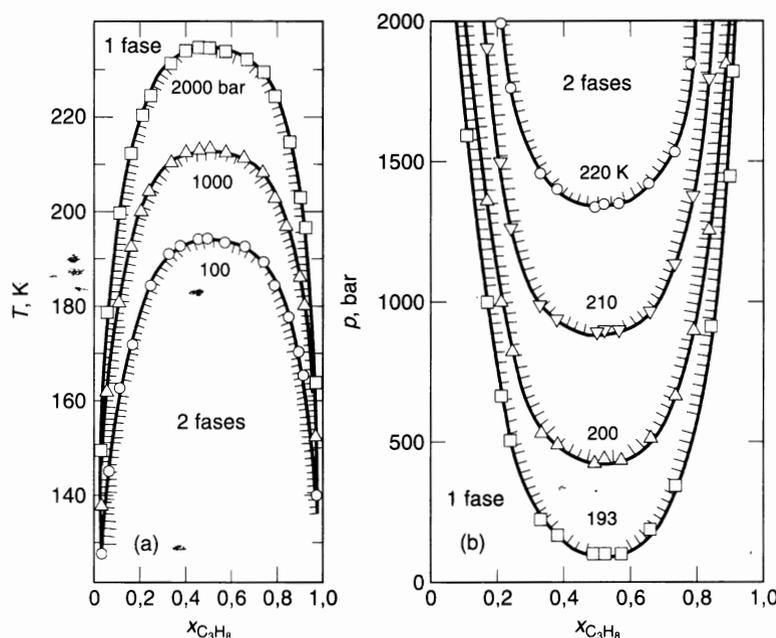


Figura 12.13 Dependencia del equilibrio líquido-líquido en el sistema tetrafluoruro de carbono/propano, con la presión (a) y la temperatura (b) (Jeschke y Schneider, 1982).

presión aumenta el tamaño de la región de dos fases; en otras palabras, el aumento de presión no favorece la miscibilidad. La termodinámica puede ayudar a interpretar resultados como los de la Figura 12.13. En particular, queremos estudiar cómo puede utilizarse la presión para inducir la miscibilidad o la inmiscibilidad en un sistema binario.

Cuando los líquidos son miscibles en todas proporciones $\Delta_{\text{mix}}g$, la energía Gibbs molar de mezcla, a temperatura y presión constantes, satisface las relaciones

$$\Delta_{\text{mix}}g < 0 \quad (12.2)$$

y

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta_{\text{mix}}g}{\partial x^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (12.3)$$

para todos los valores de x . Como $\Delta_{\text{mix}}g$ es una función de la presión, se deduce que, en ciertas condiciones, un cambio de presión puede producir inmiscibilidad en un sistema completamente miscible, y al contrario, el mismo cambio puede producir miscibilidad completa en un sistema parcialmente miscible. El efecto de la presión sobre la miscibilidad en mezclas líquidas binarias está íntimamente relacionado con el cambio de volumen durante la mezcla, como indica la siguiente relación exacta:

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}}g}{\partial P} \right)_{T,x} = \Delta_{\text{mix}}v \quad (12.4)$$

donde $\Delta_{\text{mix}}v$ es el cambio de volumen durante mezcla, a temperatura y presión constantes.

Para fijar ideas, consideremos una mezcla líquida binaria que, a presión normal, es completamente miscible, y cuya energía Gibbs de mezcla, isoterma, viene dada por la curva *a* de la Figura 12.14. Supon-

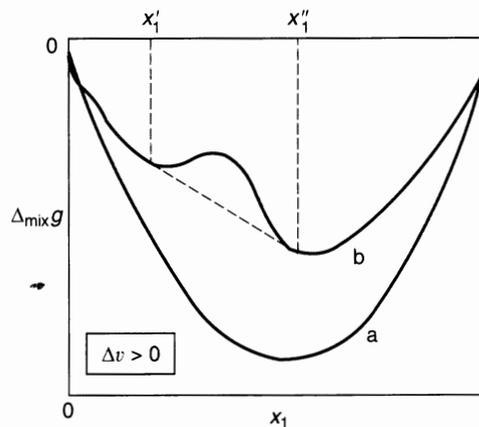


Figura 12.14 Efecto de la presión sobre la miscibilidad: (a) baja presión, no hay inmiscibilidad; (b) alta presión, inmiscibilidad para $x_1' < x_1 < x_1''$.

gamos que para este sistema, $\Delta_{\text{mix}}v$ es positivo; un aumento en la presión hace aumentar $\Delta_{\text{mix}}g$, y a una cierta presión alta, la variación de $\Delta_{\text{mix}}g$ con x_1 puede describirse por la curva *b*. Como indica la Figura 12.14, $\Delta_{\text{mix}}g$ a alta presión ya no satisface la Ecuación (12.3), y la mezcla líquida ahora tiene una región de inmiscibilidad en el intervalo de composición $x_1' < x_1 < x_1''$.

Al contrario, consideremos una mezcla líquida binaria que, a presión normal, es parcialmente miscible, como muestra la curva *a* en la Figura 12.15. Si $\Delta_{\text{mix}}v$ para este sistema es negativo, un aumento en la presión hace disminuir $\Delta_{\text{mix}}g$, y a una presión alta dada, la variación de $\Delta_{\text{mix}}g$ con x_1 puede representarse por la curva *b*, indicando miscibilidad completa. De estas simples consideraciones se deduce que el efecto cualitativo de la presión sobre la estabilidad de fase de las mezclas binarias líquidas depende de la magnitud y del signo del cambio de volumen de la mezcla. Para hacer cálculos cuantitativos a una determinada temperatura, es necesario disponer de información de la variación de $\Delta_{\text{mix}}v$ con x y P , además de información sobre la variación de $\Delta_{\text{mix}}g$ con x a una sola presión.

Para ilustrarlo, consideremos una mezcla binaria simétrica, simple, a una temperatura constante y a la presión de 1 bar. Suponemos, para esta mezcla líquida, que

$$\Delta_{\text{mix}}g = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + Ax_1x_2 \quad (12.5)$$

$$\Delta_{\text{mix}}v = Bx_1x_2 \quad (12.6)$$

donde *A* y *B* son constantes determinadas experimentalmente. Además, supongamos que la mezcla líquida es incompresible para todos los valores de x ; es decir, supongamos que *B* es independiente de la presión. Para cualquier presión *P*, podremos expresar $\Delta_{\text{mix}}g$ como

$$\Delta_{\text{mix}}g = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + [A + B(P - 1)]x_1x_2 \quad (12.7)$$

donde *P* está en bar. Sustituyendo la Ecuación (12.7) en la Ecuación (12.3), encontramos que la mezcla es parcialmente inmiscible cuando

$$\frac{A + B(P - 1)}{RT} > 2 \quad (12.8)$$

La Ecuación (12.8) indica que si $A/RT < 2$ (miscibilidad completa a 1 bar) y si $B > 0$, entonces, hay una cierta presión *P* (mayor que 1 bar) que induce la inmiscibilidad. Por otra parte, si $A/RT > 2$ (miscibilidad

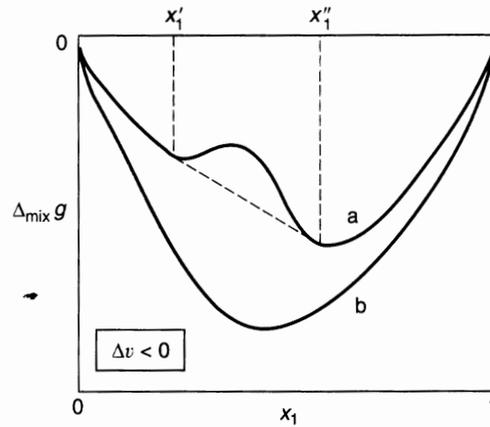


Figura 12.15 Efecto de la presión sobre la miscibilidad: (a) baja presión, inmiscibilidad para $x_1' < x_1 < x_1''$; (b) alta presión, no hay inmiscibilidad.

incompleta a 1 bar) y si $B < 0$, entonces hay una cierta presión P (mayor que 1 bar) a la que se alcanza miscibilidad completa.

Cuando existen dos fases líquidas, las composiciones de las dos fases α y β están gobernadas por la igualdad de las fugacidades de ambos componentes:

$$f_1^\alpha = f_1^\beta \quad (12.9)$$

$$f_2^\alpha = f_2^\beta \quad (12.10)$$

Si se utilizan las mismas fugacidades en el estado estándar, en ambas fases, las Ecuaciones (12.9) y (12.10) se pueden escribir utilizando el coeficiente de actividad γ :

$$(\gamma_1 x_1)^\alpha = (\gamma_1 x_1)^\beta \quad (12.11)$$

$$(\gamma_2 x_2)^\alpha = (\gamma_2 x_2)^\beta \quad (12.12)$$

Los coeficientes de actividad de la mezcla simple descrita por las Ecuaciones (12.5) y (12.6) se pueden calcular como se estudió en el Capítulo 6; sustituyendo en las Ecuaciones (12.11) y (12.12) se obtiene

$$x_1^\alpha \exp \left[\frac{[A + B(P - 1)](1 - x_1^\alpha)^2}{RT} \right] = x_1^\beta \exp \left[\frac{[A + B(P - 1)](1 - x_1^\beta)^2}{RT} \right] \quad (12.13)$$

$$x_2^\alpha \exp \left[\frac{[A + B(P - 1)](1 - x_2^\alpha)^2}{RT} \right] = x_2^\beta \exp \left[\frac{[A + B(P - 1)](1 - x_2^\beta)^2}{RT} \right] \quad (12.14)$$

La resolución simultánea de estas relaciones de equilibrio (junto con las ecuaciones de conservación $x_1^\alpha + x_2^\alpha = 1$ y $x_1^\beta + x_2^\beta = 1$) nos proporciona la curva de coexistencia de las dos fases del sistema, en función de la presión⁷.

⁷ Debido a la simetría, las Ecuaciones (12.13) y (12.14) se satisfacen siempre por la solución trivial $x_1^\alpha = x_2^\alpha = x_1^\beta = x_2^\beta = 1/2$. Un método útil para resolver las Ecuaciones (12.13) y (12.14) se puede encontrar en Van Ness y Abbott, 1982, *Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions*, New York: McGraw-Hill.

Los estudios experimentales del equilibrio líquido-líquido a alta presión, comenzaron ya hace muchos años con Roozeboom (1918), Timmermans (1923) y Poppe (1935), y, recientemente, Schneider y colaboradores (Dahlmann, 1989; Becker, 1993; Ochel *et al.*, 1993; Wallbruch, 1995; Grzanna, 1996), y el grupo termodinámico de Delft (Bijl *et al.*, 1983; Gregorowicz *et al.*, 1993; de Loos *et al.*, 1996) han publicado trabajos experimentales similares.

Winnick y Powers (1963, 1966) realizaron un estudio detallado del sistema acetona/disulfuro de carbono a 0°C. A presión normal, este sistema es completamente miscible. El aumento de volumen durante la mezcla para una mezcla equimolar es del orden de $1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, que representa, en términos relativos, el 1,5 por ciento. Winnick y Powers midieron el cambio de volumen de mezcla en función de la presión y de la composición; estas medidas, junto con los coeficientes de actividad a baja presión medidos experimentalmente, fueron utilizados para calcular el diagrama de fases a altas presiones, utilizando un procedimiento termodinámico similar al que se acaba de describir. Los cálculos muestran que la inmiscibilidad debe observarse a presiones superiores a 3800 bar. Winnick y Powers también midieron experimentalmente el comportamiento de fases de este sistema a altas presiones, y encontraron que los resultados observados sólo concuerdan de forma aproximada con los calculados a partir de datos volumétricos, como muestra la Figura 12.16. La concordancia cuantitativa es difícil de conseguir porque los cálculos son extraordinariamente sensibles a pequeños cambios de $\Delta_{\text{mix}}g$, la energía Gibbs de mezcla, como muestra la parte superior de la Figura 12.16. Como indican las Ecuaciones (12.3) y (12.4), un pequeño cambio en el volumen de mezcla tiene un gran efecto en la segunda derivada de $\Delta_{\text{mix}}g$ respecto a la fracción molar.

Aunque el equilibrio gas-gas es raro, los equilibrios líquido-líquido son frecuentes. Como se describió en la Sección 6.13, los fenómenos críticos pueden ocurrir en los sistemas líquido-líquido lo mismo que en los sistemas líquido-vapor. En un sistema binario, la temperatura crítica líquido-vapor depende de la presión, como muestra la Figura 12.3. De la misma forma, en un sistema binario con miscibilidad limitada en la fase líquida, la temperatura crítica líquido-líquido depende también de la presión, como muestra la Figura 12.13.

Muchas mezclas líquidas binarias tienen regiones de inmiscibilidad que dependen de la temperatura; aunque la mayor parte de estas mezclas tienen una temperatura crítica superior de disolución, algunas tienen temperatura crítica inferior, y unas pocas tienen ambas. Cuando se somete a presión una mezcla líquida, la temperatura crítica de disolución cambia⁸, pudiendo aumentar o disminuir. (Para sistemas con temperaturas críticas superiores, aumentando la presión, generalmente, aumenta esta temperatura.) Para mezclas líquidas de no electrolitos, el cambio de la temperatura crítica de disolución es significativo sólo si se aplican presiones grandes, al menos 100 bar. En muchos casos, a temperaturas ordinarias, un aumento de 100 bar puede producir un cambio en la temperatura crítica de la disolución, de 2 a 6°C.

A la hora de obtener una ecuación útil para calcular el efecto de la presión sobre la temperatura crítica de disolución, T^c , debemos recordar una característica fundamental de la termodinámica clásica: la esencia de la termodinámica consiste en relacionar unas propiedades macroscópicas con otras, simplificando de esta forma el trabajo experimental; cuando ya se han medido unas propiedades, no tienen por qué medirse otras, pueden calcularse. En ocasiones, sin embargo, la magnitud que debe ser calculada, requiere datos experimentales que no pueden medirse fácilmente. En este caso, a veces es posible utilizar otras propiedades experimentales que estén más fácilmente disponibles.

El efecto de la presión P sobre la temperatura crítica de disolución, T^c , se expresa como dT^c/dP . El análisis termodinámico conduce a⁹

$$\frac{dT^c}{dP} = T^c \left[\frac{(\partial^2 v / \partial X^2)_{T,P}}{(\partial^2 h / \partial X^2)_{T,P}} \right]_x \quad (12.15)$$

donde v es el volumen molar y h es la entalpía molar, ambos a la fracción molar x .

⁸ Véase la proyección P - T para mezclas tipo II en la Figura 12.6.

⁹ Véase la página 288 de Prigogine y Defay (1954).

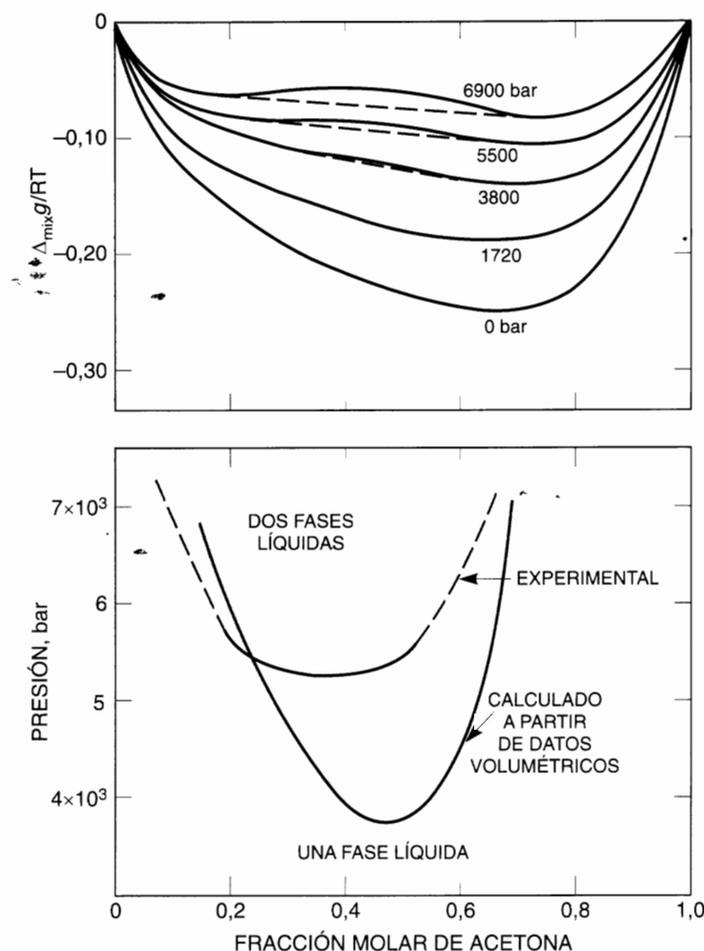


Figura 12.16 Equilibrio líquido-líquido para un sistema completamente miscible a presión normal (Winnick y Powers, 1966). Comportamiento experimental y calculado del sistema acetona/disulfuro de carbono a 0°C.

La Ecuación (12.15) no es muy útil porque es difícil medir las segundas derivadas de v y de h , con respecto a x . Además, estas dos derivadas se hacen cero en el punto crítico; por tanto, la Ecuación (12.15) debe escribirse como

$$\frac{dT^c}{dP} = \lim_{\substack{T \rightarrow T_c \\ x \rightarrow x_c}} \left[\frac{T(\hat{c}^2 v / \hat{c} x^2)_{T,P}}{(\hat{c}^2 h / \hat{c} x^2)_{T,P}} \right] \quad (12.16)$$

Para evaluar el segundo miembro de la Ecuación (12.16) es necesario un gran esfuerzo experimental; sería más fácil medir dT^c/dP directamente. Sin embargo, la Ecuación (12.16) sugiere una aproximación, adecuada para mezclas simples, que nos permite utilizar magnitudes disponibles experimentalmente, para estimar dT^c/dP . Esta aproximación, sugerida por Scott y colaboradores (Myers *et al.*, 1996), se basa en una hipótesis de similaridad: supongamos que v y h , representados frente a x , tienen formas similares. Es decir, supongamos que el volumen molar de exceso, v^E , y la entalpía molar de exceso, h^E , pueden expresarse en función de x y de T como

$$v^E = v_c^E F(x, T) \quad (12.17)$$

$$h^E = h_c^E F(x, T) \quad (12.18)$$

donde $F(x, T)$ es una función arbitraria de la fracción molar, x , y la temperatura, T . Esta suposición, sustituida en la Ecuación (12.16), conduce a

$$\frac{dT^c}{dP} \approx \frac{T^c v_c^E}{h_c^E} \quad (12.19)$$

donde v_c^E y h_c^E son el volumen molar de exceso y la entalpía molar de exceso a la composición crítica, x_c , y a la temperatura crítica de la disolución, T^c .

Como v_c^E y h_c^E no son muy sensibles a T y a x (es decir, no muestran a T^c y x_c un comportamiento anómalo o «catastrófico»), se pueden estimar sus valores a partir de datos dilatométricos y calorimétricos en la región crítica, sin necesidad de medidas directas en el punto crítico.

La Tabla 12.2 muestra una comprobación de la Ecuación (12.19). Se comparan los valores experimentales de v_c^E y h_c^E con los valores experimentales y calculados de dT^c/dP . La comparación se limita a cinco sistemas para los que se dispone de datos experimentales. La concordancia es sorprendentemente buena, incluso para estos sistemas que distan mucho de ser mezclas simples.

Tabla 12.2 Efecto de la presión sobre la temperatura crítica de la disolución, valores calculados y medidos para sistemas binarios (Myers *et al.*, 1966; Clerke y Sengers, 1981).

Componentes (1)/(2)	T^c (K)	x_{2c}	v_c^E ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)	h_c^E (J mol^{-1})	$10^3 dT^c/dP$ (K bar $^{-1}$)	
					Calculado	Medido
Disulfuro de carbono/ acetona	222	0,34	0,5	1050	11	10
Trietilamina/agua	292	0,90	-1,30	1590	24	21
<i>n</i> -Perfluorheptano/ isooctano	296	0,62	4,33	2010	65	65
1-Hidro- <i>n</i> -perfluor- heptano/dioxano	308	0,82	1,10	986	35	28
3-Metilpentano/ nitroetano	300	0,50	0,218	1626	4,0	3,67

La Ecuación (12.16), una relación puramente termodinámica, no es útil por sí misma, pero combinada con la intuición física, se transforma en la Ecuación (12.19) (aproximada) que es mucho más útil.

En los párrafos precedentes se ha indicado cómo, en ciertas condiciones, se puede utilizar la presión para inducir inmiscibilidad en mezclas líquidas binarias que, a presiones normales, son completamente miscibles. Para concluir esta Sección, consideraremos brevemente cómo la introducción de un tercer componente puede hacer aparecer inmiscibilidad en una mezcla binaria que es completamente miscible en ausencia del tercer componente. En particular, consideremos una mezcla líquida binaria donde el (tercer) componente añadido es un gas; en este caso, se necesitan presiones elevadas para conseguir que el componente añadido se disuelva apreciablemente en el disolvente líquido binario. En esta situación, la inestabilidad de fase no es consecuencia del efecto de la presión sobre los potenciales químicos, como sucedía en las secciones previas, sino que se debe al tercer componente, que modifica los potenciales químicos de los otros componentes y les hace separarse. La alta presión entra en juego sólo indirectamente, porque se ha querido utilizar una sustancia muy volátil como componente adicional.

La situación que estamos estudiando es similar al ya familiar *efecto de desplazamiento salino* en líquidos, donde una sal, añadida a una disolución acuosa, sirve para precipitar uno o más solutos orgánicos. Ahora, en lugar de una sal, hemos añadido un gas; para disolver una cantidad apreciable de gas, el sistema debe estar a presión elevada.

Consideremos una mezcla líquida binaria de componentes 1 y 3; para ser consistentes con la notación anterior, reservaremos el subíndice 2 para el componente gaseoso. Los componentes 1 y 3 son completamente miscibles a la temperatura ambiente; la temperatura crítica (superior) de la disolución, T^c , está muy por debajo de la temperatura ambiente, como indica la curva inferior de la Figura 12.17. Supongamos ahora que disolvemos una pequeña cantidad de componente 2 en la mezcla binaria. ¿Qué sucede a la temperatura crítica de la disolución? Este problema fue estudiado por Prigogine (1943), que supuso que para cualquier binario formado por dos de los tres componentes, 1, 2 o 3, la energía Gibbs de exceso (criterio simétrico) puede expresarse como

$$g_{ij}^E = \alpha_{ij} x_i x_j \quad (i, j = 1, 2; 1, 3; \text{o } 2, 3) \quad (12.20)$$

donde α_{ij} es un coeficiente empírico (Margules) determinado por las propiedades del binario i - j . Prigogine ha demostrado que al añadir una pequeña cantidad de componente 2; la velocidad de cambio de la temperatura crítica viene dada por

$$\frac{\partial T^c}{\partial x_2} = -\frac{1}{2R} \frac{(x_{13} - x_{12} + x_{23})(x_{13} - x_{23} + x_{12})}{x_{12}} \quad (\text{para } x_2 \ll 1) \quad (12.21)$$

Si deseamos inducir la inmiscibilidad en el binario 1-3 a temperatura ambiente, $\partial T^c / \partial x_2$ debe ser positivo y grande.

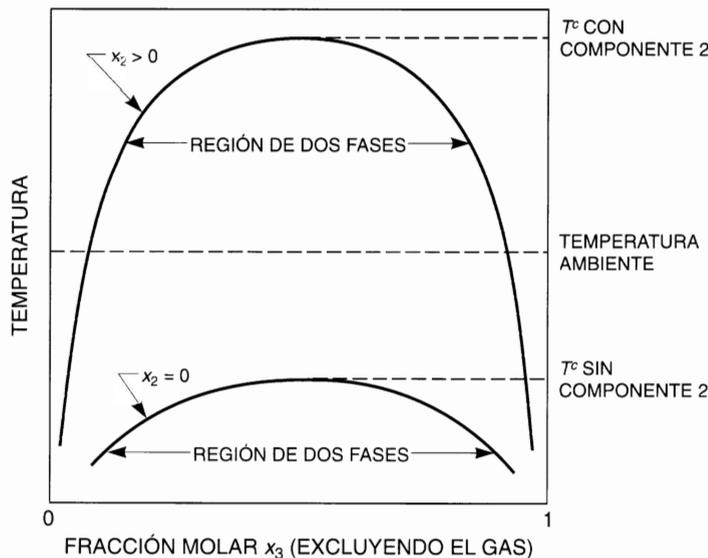


Figura 12.17 Efecto del componente gaseoso (2) sobre la solubilidad mutua de los líquidos (1) y (3).

Fijemos nuestra atención en el caso frecuente en que los tres binarios presentan desviaciones positivas de la ley de Raoult, es decir, $\alpha_{ij} > 0$ para todos los pares i - j . Si T^c para el binario 1-3 está lejos de la temperatura ambiente, entonces este binario presenta desviaciones moderadas de la idealidad, y α_{13} es pequeña. Ahora debemos escoger un gas que forme una disolución con grandes desviaciones de la idealidad

con uno de los componentes líquidos (por ejemplo, el componente 3) mientras que con el otro componente (componente 1) forma una disolución moderadamente no ideal. En tal caso,

$$\alpha_{23} \gg \alpha_{12} \quad (12.22)$$

y

$$\alpha_{23} \gg \alpha_{13} \quad (12.23)$$

Las Ecuaciones (12.21), (12.22) y (12.23) indican que, en las condiciones descritas, $\partial T^c / \partial x_2$ es grande y positivo, como era deseable; es decir, la disolución de una pequeña cantidad de componente 2 en la mezcla 1-3 aumenta la temperatura crítica de la disolución como se muestra en la curva superior de la Figura 12.17. A partir del análisis de Prigogine, se puede concluir que eligiendo adecuadamente el componente 2, puede inducirse en las mezclas binarias miscibles de componentes 1 y 3 a temperatura ambiente, una separación en dos fases líquidas de composiciones diferentes.

Balder (1966) ha puesto de manifiesto que pueden utilizarse consideraciones termodinámicas para establecer el diagrama de fases de un sistema ternario formado por dos componentes líquidos miscibles y un gas supercrítico a alta presión. Estos diagramas se han obtenido experimentalmente (Elgin y Weinstock, 1959; Francis, 1963; Chappellear y Elgin, 1961) para una serie de sistemas ternarios y han permitido elaborar propuestas de separaciones utilizando un gas a alta presión como agente de separación de fases.

Equilibrio gas-gas

El análisis termodinámico de la inmiscibilidad en mezclas líquidas a altas presiones [Ecuaciones (12.2), (12.3) y (12.4)] también se puede aplicar a mezclas gaseosas a alta presión. Desde los comienzos de la historia se conoce que no todos los líquidos son completamente miscibles unos en otros, pero hasta la segunda mitad del siglo XX no se ha sabido que los gases también pueden presentar miscibilidad limitada, en ciertas condiciones. La posible existencia de dos fases gaseosas en equilibrio fue predicha teóricamente por Van der Waals en 1894, y de nuevo por Onnes y Keesom (1907). La verificación experimental, sin embargo, no se ha conseguido hasta 40 años después.

La inmiscibilidad de gases se observa sólo a altas presiones, cuando los gases tienen densidades similares a las de los líquidos, como se muestra en la Sección 12.2. El término *equilibrio gas-gas* es, por tanto, confuso, porque se refiere a fluidos cuyas propiedades son similares a las de los líquidos, que son muy diferentes a las de los gases en condiciones normales. Para nuestros propósitos, definiremos un equilibrio gas-gas entre dos componentes como la existencia de dos fases fluidas, estables, en equilibrio, a una temperatura superior a la temperatura crítica de ambos componentes puros; ambas fases están a la misma presión pero tienen diferente composición.

La Figura 12.8 muestra los resultados experimentales para el sistema helio/xenón. Como se ha descrito en la Sección 12.2, la mezcla helio/xenón es del tipo III y forma equilibrio gas-gas de primera clase. A varios grados de temperatura por encima de la temperatura crítica del xenón¹⁰, las composiciones de las dos fases son significativamente diferentes, incluso a presiones tan bajas como 200 bar. Sin embargo, para tener el mismo grado de separación a temperaturas más altas, es preciso aumentar mucho la presión.

Zandbergen *et al.* (1967) han realizado un análisis teórico del sistema helio/xenón basándose en la teoría de estados correspondientes de Prigogine-Scott para mezclas (Prigogine, 1957; Scott, 1956). Zandbergen *et al.* utilizaron la teoría de *tres líquidos* para obtener una expresión de los volúmenes de las mezclas helio/xenón en función de la temperatura, la presión y la composición.

Otros autores (Kleintjens y Koningsveld, 1980; Trappeniers *et al.*, 1971, 1974) han utilizado diferentes modelos para describir la inmiscibilidad gas-gas observada en otros sistemas.

¹⁰ La temperatura crítica del xenón es 16,6 °C.

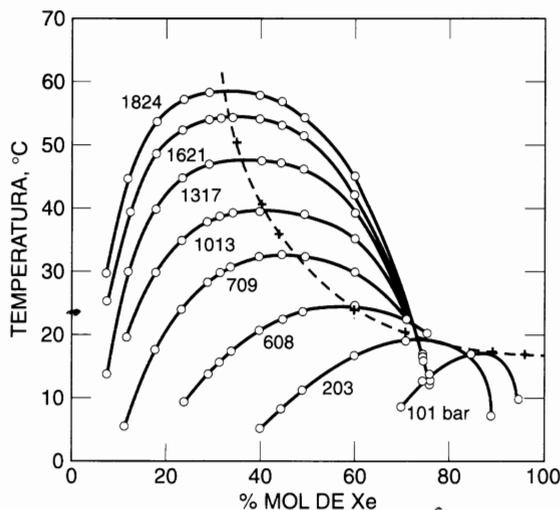


Figura 12.18 Equilibrio gas-gas en el sistema helio/xenón (tomado de Swaan Arons y Diepen, 1966).

Las ecuaciones de estado proporcionan un modelo lógico para los cálculos del equilibrio gas-gas. Si se dispone de una ecuación de estado adecuada para una mezcla, es posible calcular las líneas críticas de esa mezcla. Es decir, al menos en principio, es posible calcular los diagramas de fases como los mostrados en la Figura 12.6. Pittion-Rossillon (1980) utilizó una ecuación de estado válida para mezclas de esferas rígidas combinada con la parte atractiva de la ecuación de Van der Waals, para predecir la inmiscibilidad de mezclas binarias a alta presión, y obtuvo buena concordancia con los datos experimentales. Scott y Van Konynenburg publicaron sus cálculos con la ecuación de Van der Waals original, y Deiters y colaboradores con la ecuación de estado de Redlich-Kwong (Deiters y Pegg, 1989) o con la de Carnahan-Starling-Redlich-Kwong (Kraska y Deiters, 1992). Los diagramas de fases como los de la Figura 12.6 pueden predecirse cualitativamente utilizando las reglas de mezcla convencionales. Como era de esperar, la ecuación de Van der Waals no es suficientemente precisa para conseguir una concordancia cuantitativa con los datos experimentales; pero es suficientemente realista para reproducir cualitativamente la mayor parte de los diagramas de fases binarios que se han observado.

Los cálculos cuantitativos de líneas críticas requieren no solamente una buena ecuación de estado para mezclas, sino también sofisticadas técnicas de computación, como han puesto de relieve, por ejemplo, Stockfleth y Dohrn (1998), Michelsen (1980, 1981), Heidemann (1980) y Peng y Robinson (1977). Estos cálculos se basan en la teoría de estabilidad termodinámica para sistemas multicomponentes. Tester y Modell (1997) y Prigogine y Defay (1954) proporcionan una buena introducción a esta teoría. No discutiremos en esta obra la teoría de estabilidad, pero mostraremos algunos de sus resultados para casos simples.

Supongamos que tenemos una mezcla gaseosa binaria formada por los componentes 1 y 2, tales que la temperatura crítica T_{c2} es mayor que T_{c1} . Ahora nos preguntamos: ¿a qué temperatura, ligeramente mayor que T_{c2} , aparecerá el equilibrio gas-gas? Siguiendo a Temkin (1959), suponemos que las propiedades de la mezcla vienen dadas por la ecuación de Van der Waals original con las constantes b y a expresadas como una función lineal y como una función cuadrática de la fracción molar, respectivamente. ¿Qué condiciones deben cumplir las constantes a y b de los componentes puros y la constante binaria a_{12} para que se produzca el equilibrio gas-gas? Temkin demostró que el equilibrio gas-gas puede existir, siempre que

$$b_1 \geq 0,42b_2 \quad (12.24)$$

y que

$$\frac{1}{2}(a_1 + a_2) - a_{12} > \frac{8}{27} a_2 \quad (12.25)^{11}$$

Como el componente 2 es el componente más pesado, la Ecuación (12.24) nos dice que el equilibrio gas-gas cerca de T_{c_2} es poco probable si hay mucha diferencia de tamaños moleculares, es decir, b_1 puede ser más pequeño que b_2 pero no mucho menor. La Ecuación (12.25) nos dice que las fuerzas atractivas entre moléculas distintas (representadas por a_{12}) deben ser bastante menores que las calculadas por la media aritmética de a_1 y a_2 . Estas conclusiones son consistentes con nuestras ideas intuitivas sobre las mezclas. Podemos imaginar que al agitar una caja que contiene naranjas y pomelos [que satisface la Ecuación (12.24)], el contenido de la caja pueda preferir segregarse en dos regiones separadas, una rica en naranjas y otra rica en pomelos. Sin embargo, si la caja contiene pomelos y nueces [que no satisfacen la Ecuación (12.24)], la separación es menos probable, porque las nueces, al contrario que las naranjas, se adaptan bien a los huecos que los pomelos dejan entre sí.

La Ecuación (12.25) también es fácil de entender. Dice que para que haya miscibilidad parcial, las fuerzas de atracción entre moléculas distintas deben ser débiles; si las moléculas 1 y 2 no se atraen entre sí, tienen poca tendencia a mezclarse, porque prefieren rodearse de vecinos de su misma naturaleza.

Si suponemos que para sistemas no polares $a_{12} = (a_1 a_2)^{1/2}$, la Ecuación (12.25) se reduce a

$$a_1 < 0,053a_2 \quad (12.26)$$

En otras palabras, el parámetro de fuerzas intermoleculares a_1 debe ser menor que un 5 por ciento (aproximadamente) del parámetro a_2 . Ésta es una condición muy restrictiva. Por ejemplo, si el componente 2 es el dióxido de carbono, la Ecuación (12.26) se satisface sólo para el helio. Para el sistema binario helio/dióxido de carbono, la Ecuación (12.24) también se satisface y, por tanto, se puede observar equilibrio gas-gas para este sistema, a temperaturas un poco por encima de la temperatura crítica del dióxido de carbono.

12.4 Análisis termodinámico

En las Secciones precedentes, ya ha sido utilizado el análisis termodinámico para deducir las ecuaciones de los equilibrios líquido-líquido y gas-gas. Ahora volveremos a este mismo tema para un estudio más general.

Como se ha visto en los capítulos anteriores, la relación fundamental de equilibrio para sistemas multifásicos y multicomponentes se expresa, de modo más conveniente, por medio de las fugacidades: la fugacidad de cualquier componente i debe ser la misma en todas las fases en equilibrio. Sin embargo, esta relación de equilibrio es de poca utilidad mientras no podamos relacionar la fugacidad de un componente con propiedades directamente medibles. El objetivo principal de la termodinámica del equilibrio de fases es describir los efectos de la temperatura, de la presión y de la composición en la fugacidad de cada componente en cada fase, para el sistema en estudio. Para el componente i en un sistema de m componentes, la diferencial total del logaritmo de la fugacidad f_i puede expresarse como

$$d \ln f_i = \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{P, X} dT + \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T, X} dP + \sum_{j=1}^{m-1} \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial X_j} \right)_{T, P, X} dX_j \quad (12.27)$$

$$k = 1, \dots, j-1, j+1, \dots, m-1$$

¹¹ Tomando en consideración las relaciones entre los parámetros de Van der Waals, a y b , con las constantes críticas, las Ecuaciones (12.24) y (12.25) pueden también escribirse como $v_c \geq 0,42v_c^*$ y $T_c v_c < 0,052T_c^* v_c^*$, respectivamente.

La termodinámica nos proporciona una información limitada sobre cada uno de los tres coeficientes que aparecen en el segundo miembro de la Ecuación (12.27). El primer coeficiente se puede relacionar con la entalpía molar parcial, y el segundo con el volumen molar parcial; el tercer coeficiente se puede relacionar con la energía Gibbs, y ésta, a su vez, puede ser descrita mediante un modelo para la disolución o una ecuación de estado. Para describir por completo el comportamiento de fases, debemos especificar cada uno de estos tres coeficientes, para cada componente, en cada fase. En trabajos a alta presión, es importante prestar atención al segundo coeficiente, que expresa el efecto de la presión sobre el comportamiento de fases.

Cuando se analizan los datos experimentales, suele ser difícil aislar el efecto de la presión, porque, con mucha frecuencia, un cambio de presión suele ir acompañado de un cambio de temperatura o de composición, o de ambas. Un ejemplo sorprendente de estos cambios simultáneos lo proporcionan los resultados experimentales de la Figura 12.19 que muestra el efecto de la presión sobre la temperatura de fusión del argón sólido (Mullins y Ziegler, 1964). La línea *A* representa la línea de fusión del argón puro descrita por Clusius y Weigand (1940); la temperatura de fusión aumenta con la presión, como predice la ecuación de Clapeyron, porque el argón se expande durante la fusión. La línea *B* indica los resultados de Mullins y Ziegler para las temperaturas de fusión del argón en presencia de helio gas a alta presión; estos resultados son similares a los del argón puro, y de nuevo, la temperatura de fusión aumenta con la presión. Finalmente, la línea *C* da las temperaturas de fusión del argón en presencia de hidrógeno gas a alta presión; Mullins y Ziegler también obtuvieron estos datos. Podemos estar sorprendidos y quizás confundidos por el comportamiento de la línea *C*: ahora, la temperatura de fusión disminuye cuando aumenta la presión.

El análisis termodinámico permite explicar la diferencia cualitativa entre las líneas *B* y *C*, si observamos que la temperatura de equilibrio de tres fases está determinada por dos efectos separados: primero,

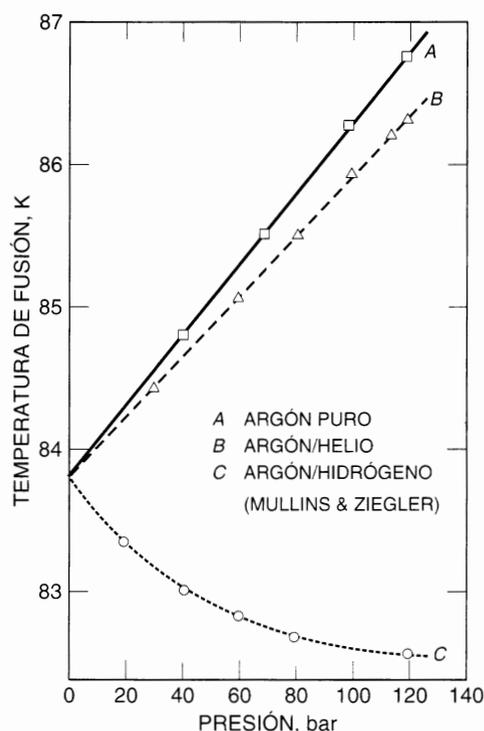


Figura 12.19 Efecto de la presión sobre la temperatura de fusión del argón. La diferencia cualitativa entre las líneas *B* y *C* es debida al efecto de la composición sobre la fugacidad del argón en la fase líquida.

el efecto de la presión sobre las fugacidades del argón sólido y del argón líquido, que es esencialmente el mismo en los tres casos, *A*, *B* y *C*; y segundo, el efecto de la composición del líquido sobre las fugacidades del argón líquido. Es este efecto de la composición el que es muy diferente en el caso *B* y en el caso *C*. A una presión dada, la solubilidad del hidrógeno en el argón líquido es mucho mayor que la del helio; como la presión y la composición influyen simultáneamente sobre la fugacidad del argón líquido, resulta que la presencia de hidrógeno altera la temperatura de equilibrio de forma diferente a la observada en presencia de helio. La fugacidad del argón líquido aumenta al aumentar la presión, pero disminuye por la solubilidad de otro componente. Para el helio (solubilidad baja), el efecto de la presión domina; para el hidrógeno (solubilidad alta), el efecto de la composición es más importante. No vamos a entrar en un análisis más detallado de este sistema en particular. Sólo resaltaremos que la fugacidad de un componente está determinada por las tres variables, temperatura, presión y composición; que en una situación experimental típica, estas influencias actúan de forma simultánea; y que el éxito que podamos esperar al explicar el comportamiento de un sistema multifásico y multicomponente, está directamente relacionado con el grado de conocimiento que tengamos de los tres coeficientes que aparecen en la Ecuación (12.27).

Actualmente, tenemos menos información acerca del primer coeficiente, rigurosamente relacionado con la entalpía por

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{P,x} = -\frac{\bar{h}_i - h_i^\ominus}{RT^2} \quad (12.28)^{12}$$

donde \bar{h}_i es la entalpía molar parcial de *i* y h_i^\ominus es la entalpía molar de *i* en el estado de gas ideal a la misma temperatura. Aunque sería deseable calcular f_i utilizando la información sobre \bar{h}_i , casi nunca podemos hacerlo por la escasez de datos de entalpías de mezclas fluidas a altas presiones. (En los trabajos de ingeniería química, es frecuente invertir el procedimiento, es decir, diferenciar los datos de fugacidad con respecto a la temperatura, para estimar las entalpías.) En consecuencia, el mejor procedimiento para la mayor parte de los casos es analizar los datos experimentales de equilibrio de fases en función de la presión y la composición, a lo largo de una isoterma, y permitir a los parámetros empíricos obtenidos en este análisis variar con la temperatura al dictado de los resultados experimentales.

Aunque el análisis termodinámico formal es igualmente útil para predecir el efecto de la presión, de la temperatura o de la composición sobre el comportamiento de fases, el efecto de la presión suele ser más fácil de entender porque está directamente relacionado con los datos volumétricos a través de la relación fundamental de la energía Gibbs molar, *g*

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_{T,x} = v \quad (12.29)$$

que, a su vez, conduce a

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{\bar{v}_i}{RT} \quad (12.30)$$

En la Sección 10.3 se discutió brevemente el efecto de la presión sobre la solubilidad de un gas poco soluble en un líquido. Continuamos en este capítulo la discusión para mostrar cómo el análisis termodinámico puede predecir un comportamiento de fases inesperado: al representar la solubilidad de un gas poco soluble frente a la presión, el gráfico puede mostrar un máximo.

Para ilustrarlo, consideremos la solubilidad del nitrógeno en agua a 18 °C (Krichevsky y Kasarnovsky, 1935). Asignemos el subíndice 2 al nitrógeno. En el equilibrio,

$$f_2^V = f_2^L \quad (12.31)$$

¹² La Ecuación (12.28) es la misma que la Ecuación (6.3).

Tomando logaritmos y diferenciando, la Ecuación (12.31) se transforma en

$$d \ln f_2^V = d \ln f_2^L \quad (12.32)$$

A temperatura constante,

$$d \ln f_2^V = \left(\frac{\partial \ln f_2^V}{\partial P} \right)_{y_2} dP + \left(\frac{\partial \ln f_2^V}{\partial \ln y_2} \right)_P d \ln y_2 \quad (12.33)$$

y

$$d \ln f_2^L = \left(\frac{\partial \ln f_2^L}{\partial P} \right)_{x_2} dP + \left(\frac{\partial \ln f_2^L}{\partial \ln x_2} \right)_P d \ln x_2 \quad (12.34)$$

Como el nitrógeno es poco soluble en agua a 18 °C, se cumple la ley de Henry. Por consiguiente, a temperatura constante,

$$\left(\frac{\partial \ln f_2^L}{\partial \ln x_2} \right)_P = 1 \quad (12.35)$$

A 18 °C, la volatilidad del agua es muy baja: $y_2 \approx 1$, y, por tanto, puede despreciarse el último término de la Ecuación (12.33).

Sustituyendo las Ecuaciones (12.33), (12.34) y (12.35) en la Ecuación (12.32), obtenemos a temperatura constante,

$$\frac{d \ln x_2}{dP} = \left(\frac{d \ln f_2^V}{dP} \right)_{y_2} - \left(\frac{d \ln f_2^L}{dP} \right)_{x_2} = \frac{\bar{v}_2^V - \bar{v}_2^L}{RT} \quad (12.36)$$

Como $y_2 \approx 1$, podemos hacer el volumen molar parcial del nitrógeno en la fase vapor, igual al volumen molar del nitrógeno gaseoso puro, $v_{N_2}^G$. Como la solubilidad $x_2 \ll 1$, podemos establecer que

$$\bar{v}_2^L = \bar{v}_2^G \quad (12.37)$$

Aunque $v_{N_2}^G$ depende mucho de la presión, \bar{v}_2^G es prácticamente independiente de la presión en un disolvente (en este caso, agua) lejos de su temperatura crítica. Los datos experimentales (Moors *et al.*, 1985; Angus *et al.*, 1979) de $v_{N_2}^G$ y \bar{v}_2^G se muestran en la parte inferior de la Figura 12.20, en función de la presión. Como indica la Ecuación (12.36), puede esperarse un máximo en la solubilidad x_2 cuando $\bar{v}_2^G = v_{N_2}^G$.

La parte superior de la Figura 12.20 muestra los datos experimentales de solubilidad (Basset y Dode, 1936) para el nitrógeno en agua a altas presiones. Como predice la Ecuación (12.36), la solubilidad observada pasa por un máximo cerca de 2700 bar, que es consistente con los datos volumétricos experimentales.

La Ecuación (12.30) pone de manifiesto el importante papel que juega el volumen molar parcial en el equilibrio de fases a alta presión. Para mezclas de líquidos ordinarios lejos de sus condiciones críticas, el volumen molar parcial del componente i suele estar muy próximo al volumen molar del líquido i puro a la misma temperatura; en otras palabras, en estos casos la ley de Amagat es una buena aproximación. Sin embargo, para disoluciones concentradas de gases en líquidos, esta aproximación no es muy adecuada; y en condiciones próximas a la crítica, resulta muy mal. Los volúmenes molares parciales pueden ser positivos o negativos, y cerca de las condiciones críticas, dependen mucho de la composición. Por ejemplo, para el sistema dióxido de carbono/*n*-butano a 71,1 °C, en la fase líquida saturada, \bar{v} para el butano es 112,4 cm³ mol⁻¹ cuando la fracción molar de CO₂ es pequeña, y es -149,8 cm³ mol⁻¹ a la composición crítica, $x_{CO_2} = 0,71$.

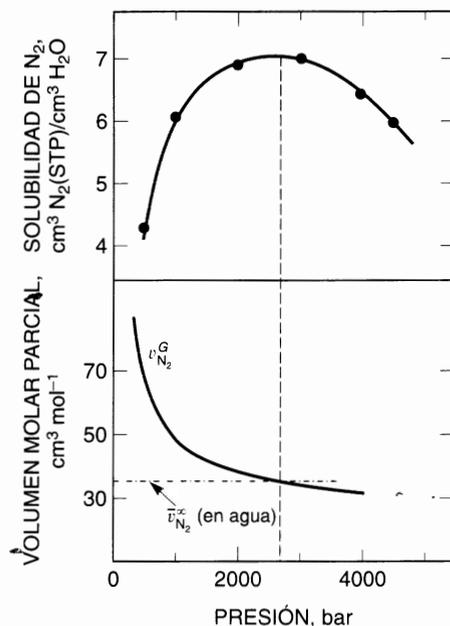


Figura 12.20 Solubilidad del nitrógeno en agua a 18°C. Cálculo del máximo de solubilidad según la ecuación de Krichevsky-Kasarnovsky.

Es difícil medir los volúmenes molares parciales y, por desgracia, muchos estudios experimentales de equilibrio líquido-vapor a alta presión no incluyen datos volumétricos de ningún tipo; en la mayoría de los casos, las medidas experimentales se limitan a la presión total, la temperatura y la composición de las fases. Incluso en los raros casos en que se miden densidades líquidas a lo largo de la curva de saturación, se presenta una dificultad fundamental a la hora de calcular los volúmenes molares parciales a partir de las relaciones exactas entre los volúmenes molares parciales, \bar{v}_1 y \bar{v}_2 , y el volumen molar saturado, v^s , en un sistema binario¹³:

$$\bar{v}_1 = v^s - x_2 \left[\left(\frac{\partial v^s}{\partial x_2} \right)_T + v^s \kappa_T \left(\frac{\partial P}{\partial x_2} \right)_T \right] \quad (12.38)$$

$$\bar{v}_2 = v^s + x_1 \left[\left(\frac{\partial v^s}{\partial x_2} \right)_T + v^s \kappa_T \left(\frac{\partial P}{\partial x_2} \right)_T \right] \quad (12.39)$$

¹³ Para deducir la Ecuación (12.38) debemos tener en cuenta que, a temperatura constante, v^s es función de, ambos, x_2 y P :

$$dv^s = \left(\frac{\partial v^s}{\partial x_2} \right)_{P,T} dx_2 + \left(\frac{\partial v^s}{\partial P} \right)_{T,x_2} dP \quad (12.38a)$$

Por consiguiente,

$$\left(\frac{\partial v^s}{\partial x_2} \right)_T = \left(\frac{\partial v^s}{\partial x_2} \right)_{T,P} + \left(\frac{\partial v^s}{\partial P} \right)_{T,x_2} \left(\frac{\partial P}{\partial x_2} \right)_T \quad (10.38b)$$

El volumen molar parcial \bar{v}_1 se relaciona con v^s por

$$\bar{v}_1 = v^s - x_2 \left(\frac{\partial v^s}{\partial x_2} \right)_{P,T} \quad (12.38c)$$

Una simple sustitución nos da la Ecuación (12.38).

donde la compresibilidad κ_T se define como

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{v^s} \left(\frac{\partial v^s}{\partial P} \right)_{T, \lambda} \quad (12.40)$$

Los datos experimentales de v^s pueden estar disponibles, pero las compresibilidades experimentales de mezclas son escasas.

Para disoluciones diluidas, la bibliografía contiene algunas medidas directas (dilatometría) de \bar{v}_2 , el volumen molar parcial del componente más volátil, pero la precisión de estas medidas no suele ser alta. Una recopilación de Lyckman *et al.* (1965) estableció la correlación que se muestra en la Figura 12.21. En ordenadas, el volumen molar parcial se ha reducido a una magnitud adimensional con la temperatura y la presión críticas del componente 2; la abscisa también se ha hecho adimensional y se incluye a c_{11} , la densidad de energía de cohesión en el disolvente, componente 1 (véase la Sección 7.2). La Figura 12.21 es útil para una primera aproximación en sistemas lejos de las condiciones críticas. Para disolventes dilatados, esto es, para disolventes a temperaturas próximas a T_c , el volumen molar parcial del soluto tiende a ser mucho mayor que el dado por la correlación, como indica la Figura 12.22. Brelvi y O'Connell (1972) propusieron una correlación alternativa para \bar{v}^s .

Si podemos escribir una ecuación de estado para las mezclas líquidas, podemos calcular los volúmenes molares parciales directamente por diferenciación. Para una ecuación explícita en la presión, el procedimiento más conveniente es utilizar la relación exacta

$$\bar{v}_i \equiv -\frac{(\partial P / \partial n_i)_{T, V, n_j}}{(\partial P / \partial V)_{T, n_j}} \quad (12.41)$$

donde V es el volumen total de la mezcla que contiene n_1 moles de componente 1, etc.

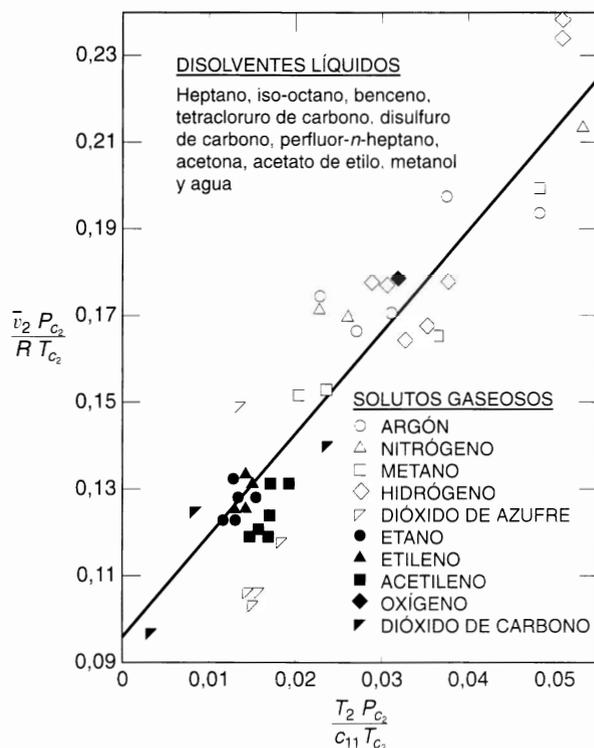


Figura 12.21 Volúmenes molares parciales de gases en disoluciones líquidas diluidas.

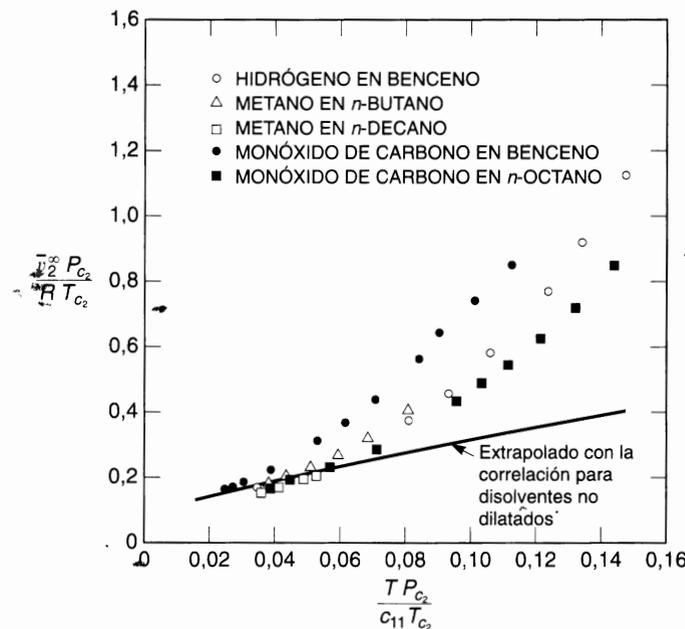


Figura 12.22 Volúmenes molares parciales de solutos gaseosos a dilución infinita en disolventes dilatados.

12.5 Extracción supercrítica

Para ilustrar la importancia de los volúmenes molares parciales, volveremos a la discusión de la solubilidad de un sólido en un gas comprimido (Sección 5.14). Esta solubilidad puede ser sorprendentemente alta cuando el gas comprimido está cerca de su punto crítico, propiciando una operación de separación denominada *extracción supercrítica*. Sin entrar en detalles¹⁴, mostraremos cómo el fundamento de la extracción supercrítica está directamente relacionado con el volumen molar parcial del soluto en el gas comprimido. Bajo ciertas condiciones, este volumen molar parcial puede ser negativo y muy grande, mucho mayor que el volumen molar del soluto puro.

Consideremos la solubilidad de un componente pesado (2) en un gas denso (1) a la temperatura T y presión P . Por sencillez, supongamos que el componente 2 es un sólido, de tal forma que la solubilidad del componente 1 en la fase sólida es despreciable. La ecuación de equilibrio es

$$f_2^{\text{sólido}} = \phi_2 y_2 P \quad (12.42)$$

donde y es la fracción molar en la fase de vapor y ϕ es el coeficiente de fugacidad de la fase de vapor.

Cuando la densidad de la fase gaseosa se acerca a la crítica, la solubilidad y_2 es sensible a pequeños cambios de T y P porque, en la región crítica, estos cambios pueden producir grandes efectos en la densidad de la fase gaseosa. Esta sensibilidad tiene aplicaciones en tecnología de la separación (extracción su-

¹⁴ Véanse, por ejemplo, McHugh y Krukoni (1994); E. Kiran y J. F. Brennecke (eds., 1993), *Supercritical Fluid Engineering Science*, American Chemical Society Symposium Series 514, Washington: ACS; T. J. Bruno y J. F. Ely (eds., 1991), *Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications*, Boston: CRC Press; K. P. Johnston y J. M. Penninger (eds., 1989), *Supercritical Fluid Science and Technology*, American Chemical Society Symposium Series 406, Washington: ACS.

percrítica)¹⁵, donde la recuperación del disolvente tiene una importancia económica considerable. La Figura 12.23 muestra un diagrama esquemático de un proceso de separación por extracción supercrítica, que es particularmente sencillo. Supongamos que el componente 2 está en una mezcla de sólidos mutuamente insolubles; supongamos también que el gas denso 1 (el disolvente) disuelve selectivamente al sólido 2 a T y P próximas al punto crítico del disolvente. Una vez separado el disolvente saturado de soluto, se expande lentamente (o se calienta, o ambas cosas a la vez), reduciéndose significativamente la densidad del disolvente. Esta reducción hace disminuir a y_2 ; el sólido 2 precipita y el disolvente libre de soluto es reciclado a la unidad de extracción una vez que haya sido re-comprimido (o enfriado, o ambas cosas a la vez). La ventaja de este proceso de separación es que, en circunstancias favorables, el consumo de energía para la recuperación del disolvente puede ser menor que el correspondiente a un proceso de extracción convencional, utilizando disolventes líquidos¹⁶.

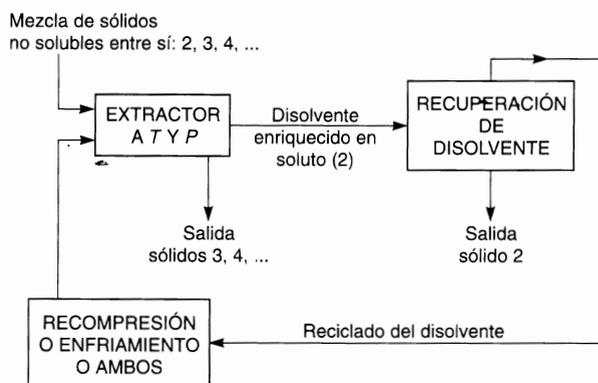


Figura 12.23 Aplicación idealizada de la extracción supercrítica. La temperatura T y la presión P están un poco por encima del punto crítico del disolvente. En la etapa de recuperación, una pequeña caída en la presión (o un pequeño incremento en la temperatura) hacen disminuir apreciablemente la solubilidad del sólido 2 en el disolvente gaseoso. (En este ejemplo idealizado, el disolvente es totalmente selectivo para el sólido 2.)

La extracción con fluidos supercríticos es potencialmente útil en muchas industrias, en particular para la extracción de sustancias bioactivas a partir de productos naturales (para una recopilación, véanse King, 1993, y Rizvi, 1994). En general, un extracto obtenido por extracción supercrítica de productos naturales es una mezcla de distintas sustancias bioactivas (tales como isómeros y derivados sustituidos). Por ejemplo, cuando se desea aislar la cumarina (conocida por sus propiedades antibióticas y anticoagulantes) para aplicaciones farmacéuticas por extracción con CO_2 supercrítico de plantas naturales, el extracto contiene también cantidades apreciables de isómeros y derivados de la cumarina (Yoo, 1997; Choi, 1998). El diseño de un proceso con fluidos supercríticos requiere las solubilidades de todos los componentes en el fluido supercrítico. La Figura 12.24 compara las solubilidades a 308,15 K de la cumarina y sus derivados metoxi e hidroxilo en CO_2 supercrítico. Como muestra la Figura 12.24, la cumarina tiene la solubilidad más alta

¹⁵ Los disolventes supercríticos proporcionan también un medio de reacción excepcional por la gran dependencia con la presión, de su densidad y sus propiedades como disolvente (tales como la viscosidad, los coeficientes de transferencia de masa, etc.). Esta dependencia con la presión ofrece la posibilidad de controlar las propiedades del disolvente, las velocidades de reacción y las selectividades a través de un simple regulador de presiones.

¹⁶ Aunque la discusión está limitada a una mezcla de sólidos mutuamente insolubles, la extracción supercrítica también puede ser aplicada a mezclas condensadas de sólidos o líquidos solubles (o parcialmente solubles). Los principios son los mismos, pero el análisis termodinámico molecular es más complicado porque, además de la fugacidad del componente puro en la fase condensada, se necesitan, primero, los coeficientes de actividad en la fase condensada y, segundo, las solubilidades del disolvente gaseoso en la fase condensada si es líquido. Para una recopilación sobre este tema, véase M. E. Paulaitis, V. J. Krukonis y R. C. Reid, 1983, *Rev. Chem. Eng.*, 1: 179.

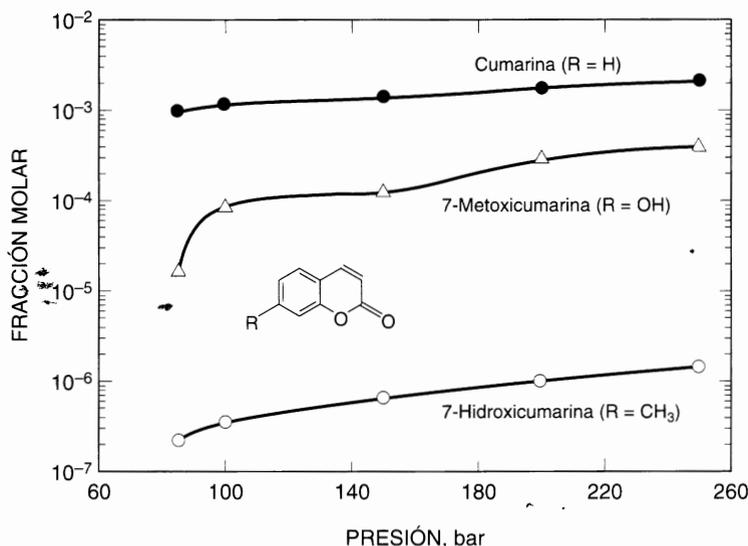


Figura 12.24 Solubilidad de la cumarina, 7-metoxicumarina y 7-hidroxycumarina en CO₂ supercrítico a 308,15 K (Yoo *et al.*, 1997). Las líneas son ajustes de los datos experimentales.

en CO₂; su solubilidad es dos órdenes de magnitud mayor que la de sus derivados. Estas diferencias de solubilidad son necesarias para la viabilidad de un proceso de extracción basado en fluidos supercríticos.

La Figura 12.25 presenta una ilustración de una aplicación práctica de los fluidos supercríticos en la industria oleícola. Esta figura muestra los coeficientes de distribución (factores *K*) del ácido oleico y la trioleína (un componente mayoritario de los aceites vegetales como el aceite de soja o de oliva) en dióxido de carbono supercrítico a 40 °C (Bharath *et al.*, 1992). El dióxido de carbono es un disolvente adecuado para la extracción supercrítica. Entre otras ventajas, permite hacer la extracción a temperaturas próximas al ambiente (la temperatura crítica del CO₂ es 31,1 °C), circunstancia particularmente útil para las sustancias naturales térmicamente inestables tales como los ácidos grasos poliinsaturados como el ácido oleico. La principal ventaja del CO₂ se desprende de sus propiedades medioambientales: no es tóxico, no arde y no explosiona; es fácilmente evacuado a la atmósfera y es barato.

La Figura 12.25 muestra que los coeficientes de distribución de ambos, ácido oleico y trioleína, varían con la presión y con la composición. Sin embargo, *K* para el ácido oleico es diez veces mayor que para la trioleína, sugiriendo que la extracción con CO₂ puede ser una alternativa (Gonçalves *et al.*, 1991) a los procesos de fraccionamiento convencionales como la extracción con disolventes (en la que se utilizan disolventes orgánicos tóxicos) y destilación a baja presión (que requiere temperaturas relativamente altas).

Otra área donde la tecnología de los fluidos supercríticos está desarrollando rápidamente sus posibilidades es en distintos aspectos del control medioambiental (Abraham y Sunol, 1997), como la eliminación de pesticidas (por ejemplo, DDT y piretrina), hidrocarburos poliaromáticos, compuestos aromáticos policlorados (PCB), dioxinas, etc., de los suelos contaminados. Se han desarrollado tecnologías para la extracción de compuestos orgánicos de matrices medioambientales sólidas y acuosas. Lo atractivo de este proceso es la fácil separación del soluto extraído y del fluido supercrítico que reduce el volumen de residuos de los concentrados orgánicos, mejorando la eficacia del siguiente proceso de tratamiento de residuos, como la incineración. La Figura 12.26 muestra los resultados de la eliminación de hidrocarburos de un suelo contaminado con un 5 por ciento, en masa, de alcanos de cadena larga, 4 por ciento, en masa, de hidrocarburos monoaromáticos y 2 por ciento, en masa, de hidrocarburos poliaromáticos (Firus *et al.*, 1997). La Figura 12.26 muestra que el agua supercrítica (a 653 K y 25 MPa) elimina prácticamente todos los contaminantes del terreno. Sin embargo, utilizando CO₂ supercrítico (a 353 K y 20 MPa) se consigue.

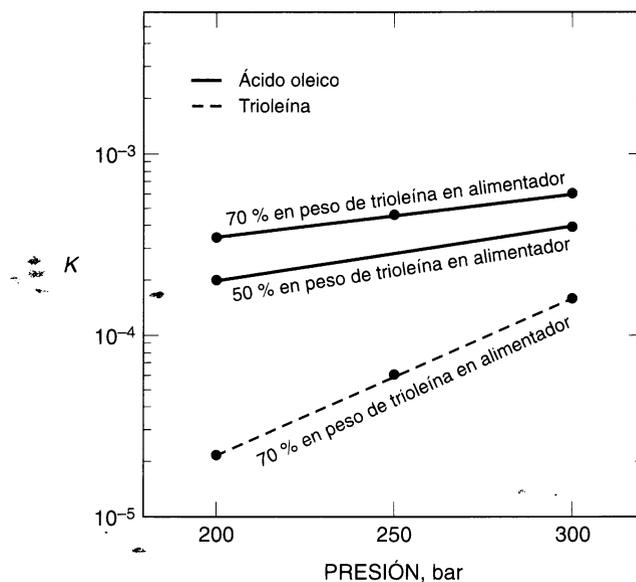


Figura 12.25 Factores K del ácido oleico (—) y la trioleína (---) con CO_2 supercrítico a 40°C (Bharath *et al.*, 1992) en función de la presión (para mezclas del 50 y del 70 por ciento, en masa, de trioleína, libre de CO_2), obtenidos a partir de datos de equilibrio líquido-vapor.

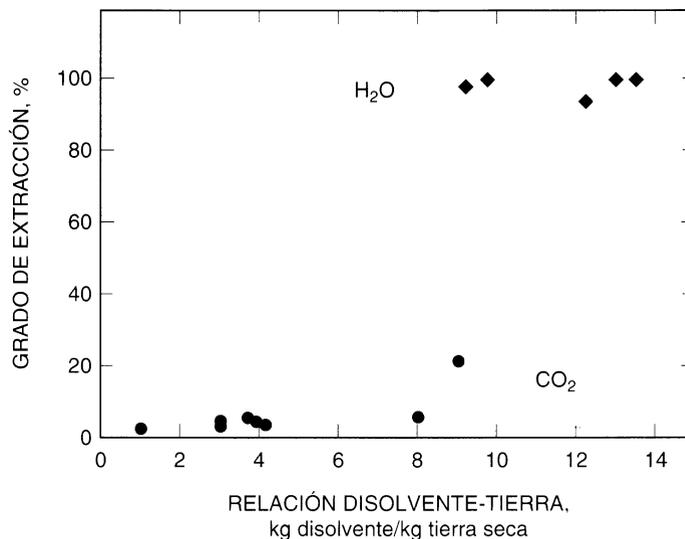


Figura 12.26 Extracción de hidrocarburos del suelo con CO_2 y H_2O supercríticos en función de la relación disolvente/suelo. \blacklozenge : H_2O a 653 K y 25 MPa ; \bullet : CO_2 a 353 K y 20 MPa . La temperatura crítica del CO_2 es 304 K y la del agua es 647 K .

como máximo, el 21 por ciento de extracción (incluso con altas relaciones disolvente/suelo) debido a la menor temperatura del proceso.

Al modelar el comportamiento de fases (por ejemplo, con una ecuación de estado) de productos naturales como los indicados en las Figuras 12.24 y 12.25, se presenta una dificultad adicional: debido a la naturaleza compleja de la mayoría de los productos naturales, se desconocen sus propiedades físicas bá-

sicas (como los datos críticos) y constantes (como las constantes de Antoine para la presión de vapor). Estos datos se suelen estimar con métodos semiempíricos como los descritos por Reid *et al.* (1987) y Lyman *et al.* (1990).

Cuando el componente 2 es mucho más pesado que el componente 1, a temperaturas y presiones ligeramente por encima de los valores críticos del disolvente 1, el coeficiente de fugacidad ϕ_2 es casi siempre muy pequeño comparado con la unidad. Como indica Ecuación (12.42), a presión y temperatura constantes, la solubilidad y_2 es inversamente proporcional a ϕ_2 . La ventaja de la extracción supercrítica es consecuencia de la gran dependencia de ϕ_2 con la presión (y, en menor grado, con la temperatura) cuando la densidad del disolvente está cerca de su valor crítico.

Los resultados experimentales han mostrado que, cerca del estado crítico del disolvente, $\phi_2 \ll 1$, conduciendo a una solubilidad y_2 mucho mayor que la calculada suponiendo comportamiento de gas ideal. Los resultados experimentales muestran también que, cerca del estado crítico del disolvente, una pequeña disminución de la presión produce un gran cambio en ϕ_2 ; esta variación es la que facilita la recuperación del disolvente.

El efecto de la presión P sobre el coeficiente de fugacidad ϕ_2 está relacionado directamente con el volumen molar parcial \bar{v}_2 :

$$\left(\frac{\partial \ln \phi_2}{\partial P}\right)_{T, y_2} = \frac{\bar{v}_2}{RT} - \frac{1}{P} \quad (12.43)$$

Cuando $y_2 \ll 1$, y cuando T y P están cerca del punto crítico del disolvente, \bar{v}_2 es grande y negativo. Para ilustrarlo, supongamos que el componente 2 es el naftaleno y que el componente 1 es el dióxido de carbono. (La temperatura crítica del dióxido de carbono es 31,1 °C; la presión crítica es 73,8 bar.) Para calcular \bar{v}_2 a partir de una ecuación de estado explícita en la presión, se utiliza la Ecuación (12.41).

Los volúmenes molares parciales para el naftaleno en dióxido de carbono se ha calculado utilizando la ecuación de estado de Redlich-Kwong modificada por Chueh (Chueh y Prausnitz, 1967). Los resultados se muestran en la Figura 12.27. Como la presión de vapor del naftaleno sólido es muy pequeña entre 35 y 50 °C, y_2 también es pequeña comparada con la unidad; sin embargo, los valores calculados en la Figura 12.25 son para disoluciones infinitamente diluidas en naftaleno ($y_2 = 0$). Los cálculos fueron realizados utilizando las reglas de mezcla clásicas (cuadrática en la fracción molar para a y lineal en la fracción molar para b) con el parámetro binario $k_{12} = 0,0626$ determinado a partir de datos de solubilidad. Las densidades de la fase de vapor para el dióxido de carbono puro se tomaron de las tablas IUPAC (Angus *et al.*, 1976).

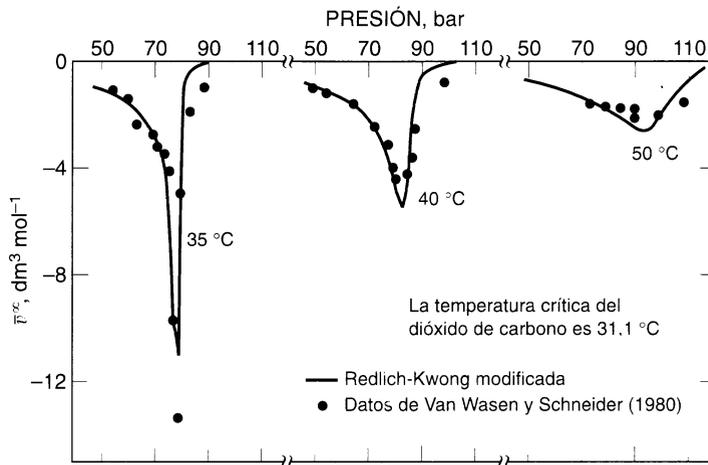


Figura 12.27 Volúmenes molares parciales del naftaleno infinitamente diluido en dióxido de carbono comprimido. Los volúmenes molares parciales son grandes y negativos en la región crítica.

La Figura 12.27 muestra que, a temperatura constante, los valores de \bar{v}_2^x son negativos y cuando se representan en función de la presión, pasan a través de un mínimo muy acusado, resultados que están de acuerdo con los datos de Van Wassen (1980). Además, \bar{v}_2^x es extremadamente grande, especialmente a 35 °C y 78 bar (aproximadamente). A esta temperatura, el valor calculado para el mínimo en \bar{v}_2^x es $-10,8 \text{ L mol}^{-1}$; que puede compararse con el volumen crítico del dióxido de carbono, $+0,0944 \text{ L mol}^{-1}$.

La Figura 12.27 y la Ecuación (12.43) indican que a presiones próximas a 78 bar y a 35 °C, un pequeño descenso en la presión produce un gran aumento en ϕ_2 y, por tanto, reduce considerablemente la solubilidad y_2 . La eficiente recuperación del soluto en la extracción con fluidos supercríticos se basa en este cambio brusco de ϕ_2 con la presión.

12.6 Cálculo del equilibrio líquido-vapor a altas presiones

Si una mezcla líquida a temperatura T está en equilibrio con un vapor a alta presión, generalmente ocurre que uno de los componentes es supercrítico; es decir, la mezcla probablemente contiene, al menos, un componente i cuya temperatura crítica es $T_{ci} > T$. Esto es debido a que las presiones de vapor de la mayor parte de los líquidos no son altas (las presiones críticas de los líquidos puros normales están en el intervalo de 30 a 100 bar) y, por tanto, con pocas excepciones, el equilibrio líquido-vapor a altas presiones tal como se presenta en la naturaleza y en la industria química, se aplica a mezclas en las que al menos un componente es subcrítico y al menos un componente es supercrítico.

La termodinámica del equilibrio líquido-vapor a altas presiones es, en principio, similar al equilibrio de solubilidad de gases en líquidos, estudiado en el Capítulo 10. Sin embargo, los conceptos del Capítulo 10 no son, generalmente, útiles para nuestros propósitos actuales porque ahora tenemos que considerar un amplio intervalo de concentraciones en la fase líquida, no solamente las disoluciones diluidas.

Se puede representar analíticamente el equilibrio líquido-vapor a altas presiones utilizando las funciones termodinámicas habituales para la fase líquida: la constante de Henry, el coeficiente de actividad y el volumen molar parcial. Pero la experiencia demuestra que, en los casos normales, estas funciones no son útiles, especialmente en mezclas multicomponentes. Un camino más adecuado para describir cuantitativamente el equilibrio líquido-vapor a altas presiones consiste en utilizar el coeficiente de fugacidad, aplicado a ambas fases, como se indica en la Sección 3.6.

Consideremos una mezcla líquida binaria con fracciones molares x_1 y x_2 a temperatura T y presión P ; en equilibrio con esta mezcla líquida hay un vapor con fracciones molares y_1 y y_2 . Las ecuaciones del equilibrio son

$$f_1^V = f_1^L \quad \text{o} \quad \phi_1^V y_1 = \phi_1^L x_1 \quad (12.44)$$

y

$$f_2^V = f_2^L \quad \text{o} \quad \phi_2^V y_2 = \phi_2^L x_2 \quad (12.45)$$

donde f es la fugacidad y ϕ es el coeficiente de fugacidad. Las relaciones de equilibrio (factores K) pueden expresarse como

$$K_1 \equiv \frac{y_1}{x_1} = \frac{\phi_1^L}{\phi_1^V} \quad (12.46)$$

$$K_2 \equiv \frac{y_2}{x_2} = \frac{\phi_2^L}{\phi_2^V} \quad (12.47)$$

12.7 Equilibrio de fases a partir de ecuaciones de estado

Para calcular los coeficientes de fugacidad podemos utilizar una función de partición (véase Apéndice B) o, lo que es equivalente para nuestros propósitos actuales, una ecuación de estado. Los métodos basados en ecuaciones de estado proporcionan una de las técnicas más útiles para representar los equilibrios de fases de sistemas multicomponentes en ingeniería química¹⁷.

En el método basado en ecuaciones de estado se utiliza la misma ecuación de estado para representar todas las fases fluidas; para el equilibrio líquido-vapor, la ecuación se supone válida para ambas fases, la mezcla en la fase de vapor y la mezcla en la fase líquida.

Como se estudió en el Capítulo 3, para cada componente i en la fase de vapor, podemos escribir

$$\ln \phi_i^V = \frac{1}{RT} \int_{V^V}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \frac{PV^V}{n_T RT} \quad (12.48)$$

Ahora n_i es la cantidad de sustancia de i y n_T es la cantidad de sustancia total en la fase de vapor. De la misma forma, para cada componente i en la fase líquida, podemos escribir

$$\ln \phi_i^L = \frac{1}{RT} \int_{V^L}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \frac{PV^L}{n_T RT} \quad (12.49)$$

donde n_i y n_T se refieren ahora a la fase líquida.

Para utilizar las Ecuaciones (12.48) y (12.49) se necesita una ecuación de estado adecuada en todo el intervalo de fracciones molares posibles x e y a la temperatura del sistema, T , y para el intervalo de densidades entre 0 y $(n_T/V)^L$. Esta última condición es necesaria porque la integral en la Ecuación (12.49) se extiende desde el estado de gas ideal (volumen infinito) hasta la densidad del líquido saturado. Hasta ahora, no existen ecuaciones de estado que cumplan estos requisitos con generalidad. Sin embargo, para muchas mezclas, disponemos de ecuaciones de estado aproximadas y razonables que proporcionan resultados útiles.

El procedimiento más simple para utilizar las Ecuaciones (12.48) y (12.49) es escoger una ecuación de estado que se cumpla bien para el fluido puro 1 y para el fluido puro 2 y suponer que la ecuación de estado se cumple también para la mezcla de 1 y 2 por interpolación. Para fijar ideas, consideremos, por ejemplo, la ecuación de estado de Redlich-Kwong modificada por Soave (1972):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (12.50)$$

donde $a(T)$ depende de la temperatura según

$$a(T) = a(T_c)\alpha(T) \quad (12.51)$$

$$a(T_c) = 0,42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (12.52)$$

¹⁷ Para una recopilación, véase A. Anderko, 1990. *Fluid Phase Equilibria*, 6: 145.

donde, para fluidos normales, $\alpha(T)$ viene dada por

$$\alpha(T) = [1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2)(1 - \sqrt{T/T_c})]^2 \quad (12.53)^{18}$$

expresión válida para factores acéntricos $0 < \omega < 0,5$.

La constante b viene dada por

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (12.54)$$

como en la ecuación de Redlich-Kwong.

Ahora viene una etapa importante del cálculo: la aplicación de la Ecuación (12.50) a una mezcla binaria. El procedimiento más simple (pero no el único posible) es aplicar la *teoría de un fluido*, es decir, suponer que la ecuación de estado para la mezcla es la misma que para un fluido hipotético «puro» cuyas constantes características b y $a(T)$ dependen de la composición.

La teoría de un fluido supone que se puede generalizar, para la mezcla, la Ecuación (12.50); es decir, supone que se cumple para las mezclas en ambas fases. Queda por especificar la dependencia de b y $a(T)$ con la composición (reglas de mezcla).

El procedimiento habitual consiste en escribir reglas de mezcla cuadráticas en la fracción molar. Para una mezcla binaria, estas reglas se expresan como

$$b = \bar{y}_1^2 b_{11} + 2\bar{y}_1\bar{y}_2 b_{12} + \bar{y}_2^2 b_{22} \quad (12.55)$$

$$a(T) = \bar{y}_1^2 a_{11}(T) + 2\bar{y}_1\bar{y}_2 a_{12}(T) + \bar{y}_2^2 a_{22}(T) \quad (12.56)$$

donde \bar{y} puede ser x o y .

Las constantes b_{ij} y $a_{ij}(T)$ se refieren a los valores de los componentes puros, mientras que b_{12} y $a_{12}(T)$ son los parámetros binarios. Es conveniente expresar estos parámetros de la siguiente forma:

$$b_{12} = \frac{1}{2} (b_{11} + b_{22})(1 - c_{12}) \quad (12.57)^{19}$$

$$a_{12}(T) = [a_{11}(T)a_{22}(T)]^{1/2}(1 - k_{12}) \quad (12.58)$$

donde los valores absolutos de los parámetros binarios $|c_{12}|$ y $|k_{12}|$ son pequeños comparados con la unidad. Para mezclas simples de componentes no polares, se suele tomar $c_{12} = 0$ y k_{12} se obtiene por ajuste de los datos de composición del equilibrio líquido-vapor binario²⁰. Para sistemas simples, k_{12} suele ser prácticamente independiente de la temperatura. Aunque k_{12} y c_{12} pueden depender de la temperatura, su dependencia con la presión o con la densidad aumenta considerablemente la complejidad de la ecuación resultante para el coeficiente de fugacidad.

¹⁸ Soave (1993, *Fluid Phase Equilibria*, 84: 339) propuso otra expresión para la dependencia con la temperatura del parámetro atractivo de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong. Esta función es una generalización de la forma original que contiene dos parámetros, y puede ser aplicada a fluidos polares y no polares. La nueva expresión (válida para factores acéntricos hasta $\omega = 0,5$) es:

$$\alpha(T) = 1 + m(1 - T/T_c) + n(1 - \sqrt{T/T_c})^2$$

Para fluidos no polares o ligeramente polares, $m = 0,484 + 1,515\omega - 0,044\omega^2$ y $n = 2,756 m - 0,700$. Para fluidos muy polares, m y n deben ajustarse a partir de los datos experimentales.

¹⁹ Si $c_{12} = 0$, la Ecuación (12.55) se reduce a la ecuación lineal $b = \bar{y}_1 b_{11} + \bar{y}_2 b_{22}$.

²⁰ Para mezclas muy asimétricas con respecto al tamaño de sus componentes (por ejemplo, hidrógeno/antraceno), a veces, es mejor ajustar c_{12} con los datos experimentales mientras se toma $k_{12} = 0$. Véase, por ejemplo, A. I. ElTawy y J. M. Prausnitz, 1980, *Chem. Eng. Sci.*, 35: 1765.

El procedimiento computacional para calcular los equilibrios líquido-vapor a alta presión a partir de una ecuación de estado, no es trivial. Normalmente, para una mezcla binaria, las magnitudes conocidas suelen ser P y x_1 (o x_2), y entonces deben utilizarse las Ecuaciones (12.44), (12.45), (12.48) y (12.49) para determinar T , y_1 (o y_2). Sin embargo, para usar las Ecuaciones (12.48) y (12.49), debemos conocer los volúmenes molares v^V y v^L . Para obtenerlos, utilizaremos la ecuación de estado para la mezcla [es decir, la Ecuación (12.50)] dos veces, una para la mezcla en estado de vapor y otra para la mezcla en estado líquido.

En la mezcla binaria considerada, hay cuatro incógnitas: y , T , v^V y v^L . Para determinarlas, es necesario resolver simultáneamente cuatro ecuaciones independientes: son las Ecuaciones (12.44) y (12.45) [utilizando las Ecuaciones (12.48) y (12.49) para los coeficientes de fugacidad] y la Ecuación (12.50) dos veces, una para cada fase. Un procedimiento similar se utiliza para las mezclas multicomponentes. Las técnicas numéricas para estos cálculos se describen en numerosas referencias [véanse, por ejemplo, Anderson (1980, 1980a) y Michelsen (1980); y otros muchos].

Para ilustrar este método de cálculo del equilibrio líquido-vapor a altas presiones, la Figura 12.28 muestra los resultados para el sistema metano/propano. Los cálculos están basados en la ecuación de Redlich-Kwong modificada por Soave con las reglas de mezcla dadas en las Ecuaciones (12.55) y (12.56). En estos cálculos $c_{12} = 0$. Cuando $k_{12} = 0,029$ se obtiene una buena concordancia con los datos experimentales. Un pequeño cambio en k_{12} puede modificar significativamente a los resultados calculados.

La Figura 12.29 muestra los factores K calculados para el nitrógeno/propileno, utilizando $c_{12} = 0$ y $k_{12} = 0,0915$. De nuevo, la concordancia con los valores experimentales es buena.

Otro ejemplo para el sistema sulfuro de hidrógeno/agua se encuentra en la Figura 12.30. En este caso, $c_{12} = 0,08$ y $k_{12} = 0,163$. Aunque la Ecuación (12.53) ha sido obtenida a partir de datos de presión de vapor de las parafinas, esta ecuación junto con las Ecuaciones (12.51) a (12.54) se utilizaron para calcular las constantes de los componentes puros. No es de extrañar el alto valor de k_{12} porque la aproximación de la media geométrica [Ecuación (12.58)] no es buena para mezclas acuosas. Es probable que las constantes binarias (especialmente k_{12}) dependan mucho de la temperatura, para este sistema.

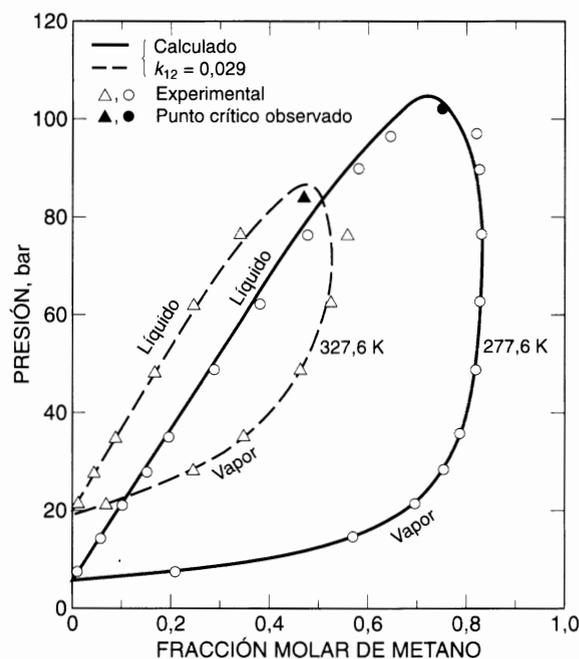


Figura 12.28 Diagrama isoterma presión-composición para el sistema metano/propano. Los cálculos están basados en la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave. Los datos experimentales son de Reamer *et al.* (1950).

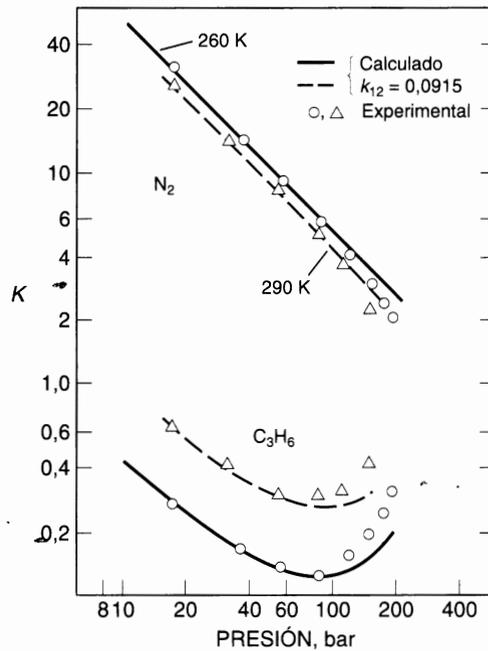


Figura 12.29 Factores K calculados y observados (Grausø *et al.*, 1977) para el sistema nitrógeno/propileno. Los cálculos se han realizado con la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave.

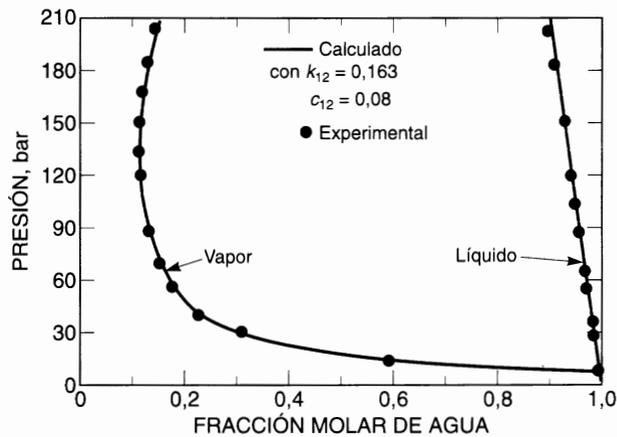


Figura 12.30 Equilibrio de fases experimental (Selleck *et al.*, 1952) y calculado (Evelein *et al.*, 1976) para el sistema sulfuro de hidrógeno/agua a 171 °C.

Se pueden hacer cálculos similares a éstos con cada una de las muchas ecuaciones de estado del tipo de Van der Waals. Muchos de estos cálculos se han publicado, siendo de destacar los trabajos de Peng y Robinson (1976), Ishikawa *et al.* (1980) y Dohrn y Brunner (1995). Aunque la mayor parte de los trabajos se limitan a sistemas binarios, la generalización a ternarios (o superiores) es directa. Si la generalización utiliza reglas de mezcla cuadráticas en la fracción molar [Ecuaciones (12.55) y (12.56)], sólo se necesitan parámetros binarios y de los componentes puros.

Las constantes de los componentes puros no suelen ser suficientes para calcular el equilibrio de fases líquido-vapor de un sistema binario. Para obtener resultados fiables, es necesario utilizar también, al menos, un parámetro binario que, salvo raras excepciones, no puede ser estimado con suficiente precisión a partir de datos de un componente solamente. Sin embargo, para calcular con precisión el equilibrio de fases líquido-vapor de un sistema ternario (o superior), no son necesarios, generalmente, los parámetros ternarios (o superiores). El equilibrio líquido-vapor de un sistema ternario (o superior) se puede predecir, en muchos casos, utilizando sólo parámetros de los componentes puros y parámetros binarios.

Como ejemplo, la Figura 12.31 muestra el equilibrio líquido-vapor obtenido por Sandler y colaboradores a 410,9 K para el sistema ternario N_2/CO_2 /ciclohexano, así como para sus binarios $N_2/c-C_6H_{12}$ y $CO_2/c-C_6H_{12}$. Según la regla de las fases, una mezcla ternaria con dos fases en equilibrio tiene 3 grados de libertad, que son descritos por volúmenes (véase la Tabla 12.1) en el espacio P - T - z . Por tanto, una forma de representar en dos dimensiones los datos del equilibrio de fases en un sistema ternario consiste en utilizar un prisma isotérmico presión-composición²¹ (o isobárico temperatura-composición), con un triángulo en su base. Como indica la Figura 12.31, cada uno de los cuatro triángulos transversales es un diagrama de fases isotérmico-isobárico, y cada lado del prisma es un diagrama binario P - x . A 410,9 K, tanto el N_2 como el CO_2 son supercríticos, y por ello su binario no se muestra en la Figura 12.31.

Además de los datos experimentales, la Figura 12.31 muestra los cálculos utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (12.59)$$

Para un fluido puro, la constante b viene dada por

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (12.60)$$

mientras que $a(T)$, que depende de la temperatura, viene dada por

$$a(T) = a(T_c)\alpha(T) \quad (12.61)$$

$$a(T_c) = 0,45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (12.62)$$

$$\alpha(T) = [1 + \beta(1 - \sqrt{T/T_c})]^2 \quad (12.63)$$

donde T_c es la temperatura crítica y β depende del factor acéntrico, ω , según $\beta = 0,37464 + 1,54226 \omega - 0,26992 \omega^2$ (para $0 \leq \omega \leq 0,5$).

Utilizando, las reglas de mezcla convencionales [Ecuaciones (12.55) y (12.56)], el coeficiente de fugacidad del componente k en una mezcla viene dado por

$$\ln \varphi_k = \frac{b_k}{b} \left(\frac{Pv}{RT} - 1 \right) - \ln \frac{P(v-b)}{RT} - \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \left[\frac{2 \sum_i z_i a_{ik}}{a} - \frac{b_k}{b} \right] \ln \frac{v + (1 + \sqrt{2})b}{v + (1 - \sqrt{2})b} \quad (12.64)$$

donde z_i es la fracción molar del componente i .

²¹ Utilizando una representación isotérmica (o isobárica), los grados de libertad se reducen en uno. Utilizando una representación isotérmica e isobárica, los grados de libertad se reducen en dos.

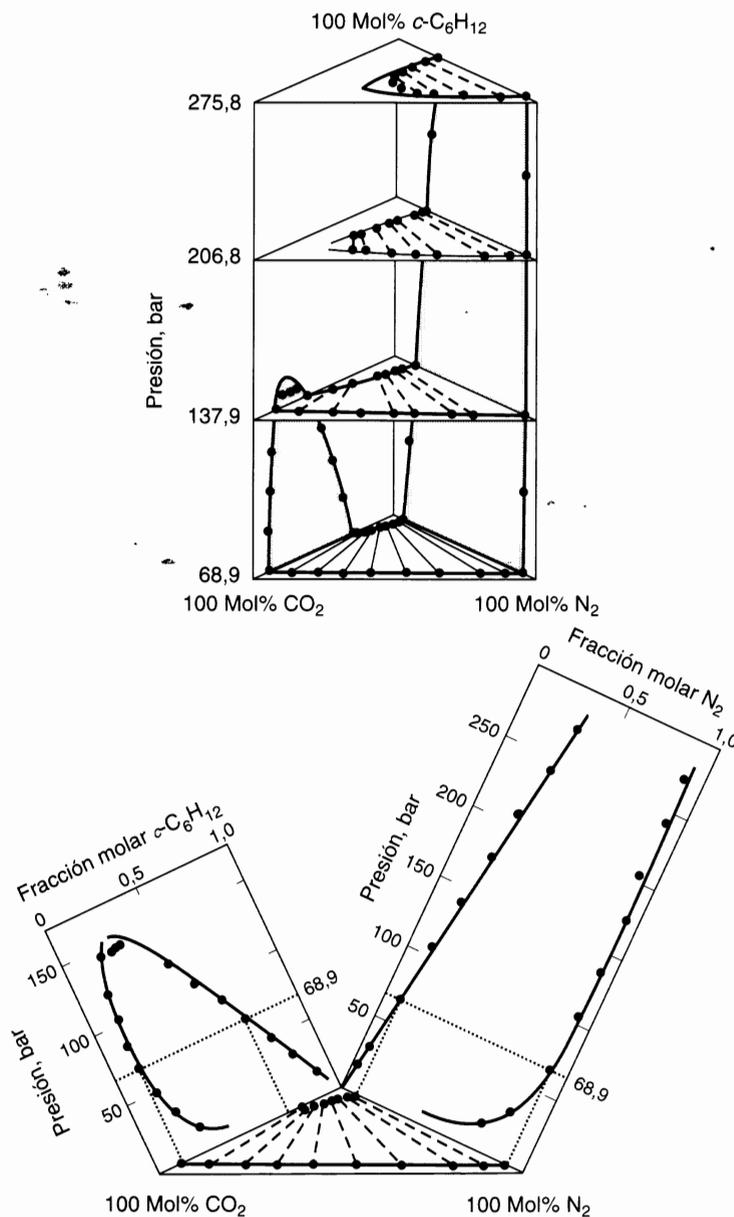


Figura 12.31 Equilibrio líquido-vapor para el sistema $\text{N}_2/\text{CO}_2/c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ a 410,9 K. Los cuatro triángulos de la figura superior son diagramas de fases isotérmicos-isobáricos de la mezcla ternaria a 410,9 K y las presiones indicadas. En la figura inferior se muestran los diagramas de fases de los binarios $\text{CO}_2/c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ y $\text{N}_2/c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ (también a 410,9 K) y su relación con el diagrama triangular a 68,9 bar. ● Experimental; (—) Calculado con la ecuación de estado de Peng-Robinson, utilizando los parámetros binarios de la Tabla 12.3 (Shibata y Sandler, 1989).

El comportamiento de fases del sistema $\text{N}_2/\text{CO}_2/c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ se ha predicho con los parámetros binarios k_{ij} dados en la Tabla 12.3, que se han determinado a partir de datos binarios solamente (para el binario N_2/CO_2 , k_{12} se tomó como cero).

La Figura 12.31 muestra la buena concordancia existente entre los resultados calculados y los experimentales para el ternario $\text{N}_2/\text{CO}_2/c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ a 410,9 K y a 68,9; 137,9; 206,8 y 275,7 bar, y también para

Tabla 12.3 Parámetros binarios, k_{ij} [Ecuación (12.58)] de la ecuación de Peng-Robinson, determinados a partir de datos binarios a 410,9 K.

Sistema	k_{ij}
CO ₂ /c-C ₆ H ₁₂	0,103
N ₂ /c-C ₆ H ₁₂	0,076
N ₂ /CO ₂	0

los binarios N₂/c-C₆H₁₂ y CO₂/c-C₆H₁₂ a la misma temperatura. Sin embargo, en las proximidades de la región crítica la concordancia entre los resultados calculados y los experimentales no es satisfactoria. Como muestra la Figura 12.31, cuando los cálculos se basan en una ecuación de estado del tipo de Van der Waals (por ejemplo, Redlich-Kwong-Soave, Peng-Robinson), se suele comprobar que la región de dos fases calculada es mayor que la experimental. Aunque ahora comprendemos bien por qué fallan en la región crítica las ecuaciones del tipo de Van der Waals, no es nada sencillo «arreglar» estas ecuaciones para que funcionen mejor. En la región crítica, las fluctuaciones de densidad tienen una gran influencia en las propiedades termodinámicas. Estas fluctuaciones, ignoradas en las ecuaciones de estado del tipo de Van der Waals, pueden ser tenidas en cuenta, pero el procedimiento para hacerlo es complejo²².

Reglas de mezcla no cuadráticas

Para aplicar las ecuaciones de estado de fluidos puros a mezclas de componentes no polares (o ligeramente polares), se suele utilizar las reglas de mezcla clásicas de un fluido, como propuso Van der Waals. En la teoría de un fluido, se supone que las propiedades de una mezcla fluida son idénticas a las de un fluido hipotético, a la misma temperatura y presión, cuyos parámetros de la ecuación de estado son funciones de la fracción molar. En la aproximación de Van der Waals, se utilizan funciones cuadráticas de la fracción molar.

Sin embargo, las reglas de mezcla cuadráticas no son adecuadas para mezclas muy alejadas de la idealidad. Se han propuesto distintos procedimientos para modificar las reglas de mezcla originales. En muchos casos, las reglas de mezcla modificadas incluyen parámetros de interacción binarios dependientes de la densidad o de la composición. Las reglas de mezcla que dependen de la densidad se formulan para obtener una correcta representación de las propiedades de la mezcla en las regiones de alta y de baja densidad: en el límite de baja densidad, reproducen correctamente la dependencia con la composición del segundo coeficiente del virial de la mezcla (una función cuadrática de la fracción molar, como se vio en la Sección 5.3), mientras que en el límite de alta densidad (o presión infinita), las reglas de mezcla se formulan para forzar la concordancia con alguno de los modelos de energía Gibbs de exceso para la mezcla líquida (véase, por ejemplo, Dimitrelis y Prausnitz, 1990). Algunos autores han propuesto reglas de mezcla independientes de la densidad, como sugieren los modelos de energía Gibbs de exceso. La mayor parte de estas reglas de mezcla violan la condición de contorno teóricamente establecida, que el segundo coeficiente del virial debe ser una función cuadrática de la fracción molar.

Wong *et al.* (1992, 1992a; Sandler *et al.*, 1994)²³ han propuesto reglas de mezcla muy prometedoras. Sus reglas reproducen el límite correcto a bajas densidades (el segundo coeficiente del virial tiene una dependencia cuadrática de la fracción molar), y el límite a alta densidad es consistente con el experimental

²² L. Lue y J. M. Prausnitz, 1998. *AIChE J.*, 44: 1455; Z. Y. Cheng, M. A. Anisimov, J. V. Sengers, 1997. *Fluid Phase Equilibria*, 128: 67.

²³ Para una descripción de las posibilidades y limitaciones de la regla de mezcla de Wong-Sandler, véanse P. Coutsikos *et al.*, 1995. *Fluid Phase Equilibria*, 108: 59. y M. A. Satyro y M. A. Trebble, 1996. *ibid.*, 115: 135.

(la ecuación de estado predice la misma energía Helmholtz de exceso a presión infinita, a_v^E , en función de la composición, que la obtenida a partir de un modelo de coeficiente de actividad previamente seleccionado). Las reglas de mezcla de Wong-Sandler no dependen de la densidad.

El modelo de Wong-Sandler se aplica a las ecuaciones de estado del tipo de Van der Waals mediante las expresiones

$$b_{mez} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 - \frac{a_v^E}{CRT} - \sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_i RT} \right)} \quad (12.65)$$

y

$$a_{mez} = b_{mez} \left[\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{a_v^E(x_i)}{C} \right] \quad (12.66)$$

donde C es una constante que depende de la ecuación de estado. Para la ecuación de Peng-Robinson, $C = [\ln(\sqrt{2} - 1)]/\sqrt{2} = -0,62322$.

El segundo coeficiente del virial de interacción, independiente de la composición $[b - a_i/(RT)]_{ij}$, obtenido a partir de la ecuación de estado, se relaciona con los de los componentes puros por

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{1}{2} \left[\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right) \right] (1 - k_{ij}) \quad (12.67)$$

donde k_{ij} es el parámetro de interacción binario para el segundo coeficiente del virial. Este parámetro de interacción se suele obtener ajustando datos experimentales del equilibrio líquido-vapor expresados como valores de la energía Gibbs molar de exceso, g^E , en función de la fracción molar, x , a temperatura constante. Para ajustar, es frecuente utilizar los datos de g^E a $x = 0,5$.

En el límite de altas densidades, Wong y Sandler igualan la energía Helmholtz de exceso a presión infinita obtenida de la ecuación de estado con la obtenida a partir de un determinado modelo de coeficiente de actividad en la fase líquida (Van Laar o NRTL, etc.), utilizando la aproximación

$$g^E(T, P = 1 \text{ bar}, x_i) \approx a^E(T, P = 1 \text{ bar}, x_i) \approx a^E(T, \text{presión alta}, x_i) \equiv a_v^E(T, x_i)$$

donde $a_v^E(T, x_i)$ es la energía Helmholtz molar de exceso para la composición x_i y la temperatura T , en el límite de presión infinita. En los cálculos posteriores, es frecuente despreciar el efecto de la temperatura sobre a_v^E .

La Figura 12.32 compara el equilibrio líquido-vapor experimental y calculado para el sistema binario 2-propanol/agua (Wong *et al.*, 1992a). Los cálculos fueron realizados con la ecuación de Peng-Robinson, utilizando los parámetros de los componentes puros obtenidos a partir de la correlación de Stryjek y Vera (1986), y las reglas de mezcla de Wong-Sandler (como se han descrito anteriormente) con a_v^E determinado a partir de la ecuación de Van Laar. Los parámetros de Van Laar se obtuvieron correlacionando datos de equilibrio líquido-vapor experimentales a 4,12 bar, procedentes de la recopilación DECHEMA (Gmehling y Onken, 1977); el parámetro de interacción binario $k_{12} = 0,326$ se determinó ajustando las energías Gibbs de exceso calculadas a partir de la ecuación de estado (a 4,12 bar) a los valores calculados con el modelo de Van Laar. Este parámetro se utilizó posteriormente para predecir el comportamiento de fases a otras presiones y temperaturas. Como muestra la Figura 12.32, utilizando los parámetros obtenidos en condiciones en que todos los componentes son subcríticos, este modelo puede predecir bien el equilibrio líquido-vapor en condiciones en que uno de ellos (2-propanol) se hace supercrítico.

El principal atractivo del método de Wong-Sandler procede de su capacidad para extrapolar datos de equilibrio líquido-vapor a otras (normalmente superiores) temperaturas y presiones.

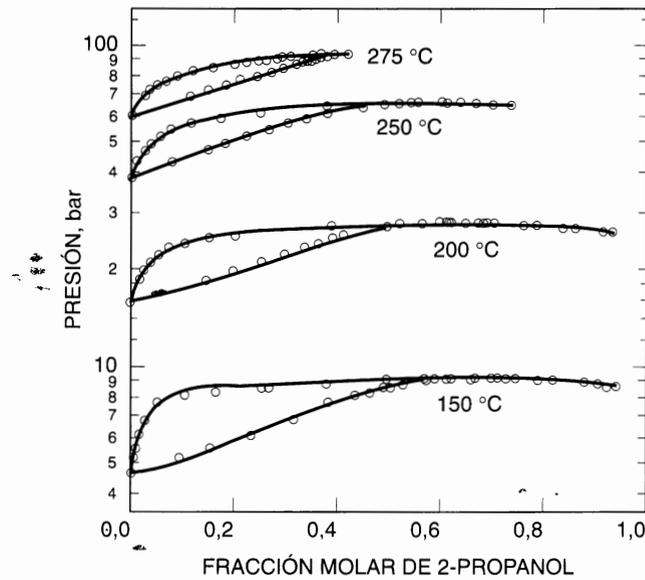


Figura 12.32 Equilibrio líquido-vapor a alta presión del sistema binario 2-propanol/agua. Los cálculos fueron realizados con la ecuación de Peng-Robinson, modificada por Stryjek y Vera (1986), utilizando las reglas de mezcla de Wong-Sandler (1992) con $k_{12} = 0,326$. (—) Calculado; ○ Experimental (Barr-David y Dodge, 1959).

12.8 Equilibrio de fases a partir de correlaciones de estados correspondientes

Las correlaciones de estados correspondientes se pueden utilizar para calcular las fugacidades en las mezclas de fluidos normales (no polares o ligeramente polares); a continuación estas fugacidades se utilizan para calcular el equilibrio de fases. El procedimiento general consiste en escribir, en primer lugar, una ecuación de estado reducida para el factor de compresibilidad, z :

$$z = \frac{Pv}{RT} = F_z \left(\frac{T}{T_c}, \frac{P}{P_c}, X \right) \quad (12.68)$$

o una ecuación de estado reducida de la forma

$$\frac{P}{P_c} = F_p \left(\frac{T}{T_c}, \frac{v}{v_c}, X \right) \quad (12.69)$$

donde T_c , P_c y v_c son la temperatura, la presión y el volumen críticos y donde X es algún parámetro característico adicional como el factor acéntrico²⁴. Las funciones F_z o F_p pueden darse en forma analítica o de tabla o gráfica; para aplicaciones utilizando ordenadores, las funciones analíticas son las más convenientes²⁵. A partir de las Ecuaciones (12.72) o (12.73) se calculan los coeficientes de fugacidad como se estudió en el Capítulo 3 [Ecuaciones (3.14) y (3.53)].

²⁴ Para un valor dado del factor acéntrico (véase la Sección 4.13), v_c no es un parámetro independiente si T_c y P_c han sido fijados.

²⁵ D. R. Schreiber y K. S. Pitzer, 1989. *Fluid Phase Equilibria*, 46: 113, han propuesto ecuaciones analíticas.

Para aplicar las Ecuaciones (12.68) o (12.69) a mezclas, utilizaremos la hipótesis pseudocrítica. La etapa fundamental es suponer unas expresiones (reglas de mezcla) que indican la dependencia con la composición de las propiedades características (T_c , X , P_c o v_c). Después obtendremos por diferenciación el coeficiente de fugacidad para un componente i en la mezcla; para una mezcla binaria, el coeficiente de fugacidad φ_i se obtiene a partir de

$$\ln \varphi_i = \ln \varphi_{mez} + (1 - z_i) \left(\frac{\hat{c} \ln \varphi_{mez}}{\hat{c} z_i} \right)_{T,P} \quad (12.70)$$

donde z es la fracción molar, o bien en la fase líquida, o bien en la fase de vapor. La condición de equilibrio líquido-vapor viene dada por las Ecuaciones (12.44) y (12.45).

La bibliografía presenta muchos ejemplos que utilizan correlaciones de estados correspondientes para calcular equilibrios líquido-vapor a altas presiones. Una de las más exitosas es la correlación de Mollerup (1980) para mezclas del gas natural (metano, nitrógeno, etano, propano y dióxido de carbono). Mollerup utiliza las siguientes reglas de mezcla para la temperatura crítica, el volumen crítico y el factor acéntrico:

$$T_{c_{mez}} = \frac{\sum_i \sum_j z_i z_j v_{c_{ij}} T_{c_{ij}}}{v_{c_{mez}}} \quad (12.71)$$

$$v_{c_{mez}} = \sum_i \sum_j z_i z_j v_{c_{ij}} \quad (12.72)$$

$$\omega_{mez} = \sum_i z_i \omega_i \quad (12.73)$$

con

$$v_{c_{ij}}^{1/3} = \frac{1}{2} (v_{c_i}^{1/3} + v_{c_j}^{1/3}) \quad (12.74)$$

$$T_{c_{ij}} = (T_{c_i} T_{c_j})^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (12.75)$$

donde k_{ij} es un parámetro binario característico de interacción i - j . Como los resultados calculados son muy sensibles a los valores de k_{ij} , Mollerup puso mucho cuidado en obtener estos valores por ajuste de datos binarios experimentales fiables. La Figura 12.33 muestra los factores K para el sistema metano/propano calculados por Mollerup. Para este sistema simple, Mollerup obtiene una excelente concordancia con los datos experimentales en un amplio rango de temperaturas.

Otro ejemplo de la utilización de los estados correspondientes es el cálculo del equilibrio líquido-vapor a altas presiones con la generalización para mezclas desarrollada por Plöcker (Plöcker *et al.*, 1978) a partir de la correlación para fluidos puros realizada por Lee y Kesler (1975) (véase la Sección 4.11). Plöcker estaba interesado en mezclas asimétricas, es decir, mezclas de fluidos que difieren apreciablemente en el tamaño molecular. Para estas mezclas, Plöcker²⁶ encontró buena concordancia con los datos experimentales modificando la Ecuación (12.75) de la forma

$$T_{c_{mez}} = \frac{\sum_i \sum_j z_i z_j v_{c_{ij}}^{1/4} T_{c_{ij}}}{v_{c_{mez}}^{1/4}} \quad (12.76)$$

²⁶ Una descripción similar a la de Plöcker publicada por Plazer y Maurer, 1993, *Fluid Phase Equilibria*, 84: 79, ha sido probada con éxito para un gran número de sistemas.

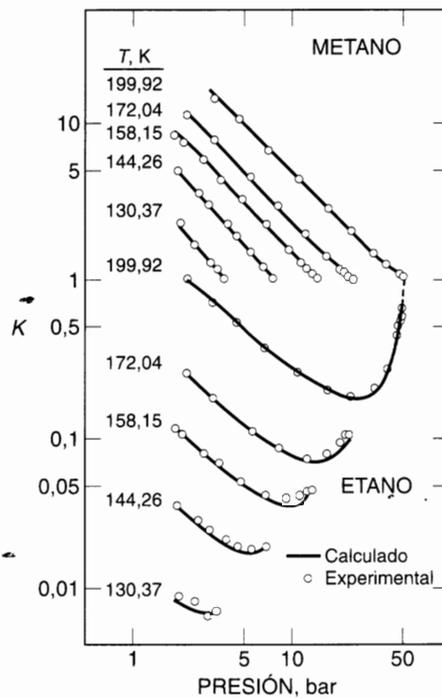


Figura 12.33 Factores K para el sistema metano/propano calculados por Mollerup utilizando la teoría de los estados correspondientes.

El exponente $1/4$ representa un intento empírico de tener en cuenta (aproximadamente) que cuando una molécula pequeña interacciona con una molécula grande, la molécula pequeña «ve» solamente parte de la molécula grande. Promediando las atracciones intermoleculares con la Ecuación (12.71), se atribuye demasiada importancia al tamaño molecular; por otra parte, si el exponente $1/4$ se reemplazase por cero, no se daría peso alguno al tamaño molecular.

Plöcker también replanteó la Ecuación (12.75) en la forma equivalente

$$T_{c_{ij}} = (T_c T_c)^{1/2} K_{ij} \quad (12.77)$$

donde $K_{ij} = 1 - k_{ij}$.

La Figura 12.34 muestra los cálculos de Plöcker y colaboradores utilizando la correlación de Lee y Kesler. Los mismos autores presentan un gran número de parámetros binarios K_{ij} . Además, para los binarios en que se dispone de información experimental limitada, correlacionaron los parámetros K_{ij} en función del grupo adimensional $(T_c r_c)/(T_c r_c)$.

Entre otras aplicaciones de los estados correspondientes en el cálculo del equilibrio de fases a alta presión se encuentra el método del factor de forma de Leland y colaboradores (Leach *et al.*, 1968).

12.9 Equilibrio líquido-vapor a partir de la teoría de la cadena rígida perturbada

La teoría de la cadena rígida perturbada, conocida por sus iniciales en inglés, PHC (*perturbed-hard-chain*), y estudiada en la Sección 7.16, puede ser utilizada para calcular los equilibrios líquido-vapor a altas presiones. Liu *et al.* (1980) demostraron que es particularmente útil para mezclas que contienen moléculas

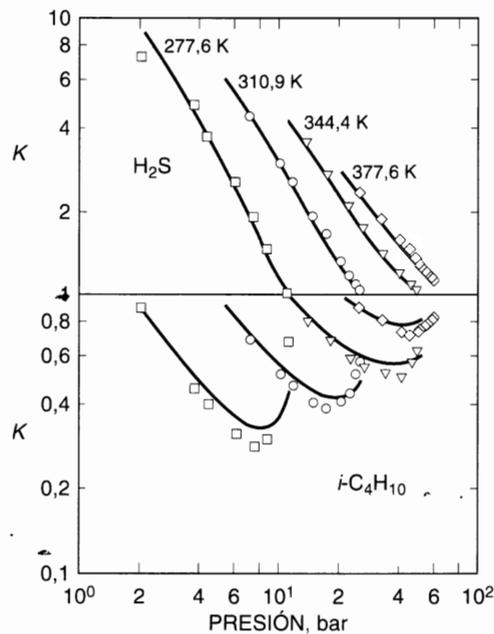


Figura 12.34 Factores K experimentales (Robinson y Besserer, 1972) y calculados (Plöcker *et al.*, 1978) para el sistema binario sulfuro de hidrógeno/isobutano.

grandes y pequeñas (como etileno y polietileno) a altas presiones. Describiremos brevemente algunos modelos simplificados basados en la teoría PHC. La Sección 12.10 presenta un modelo para fluidos con moléculas asociadas.

Kim *et al.* (1982) utilizan para la repulsión molecular, la expresión de esferas rígidas de Carnahan-Starling [Ecuación (7.238)], pero para la parte atractiva utilizan una expresión basada en el modelo de composición local de Lee *et al.* (1985); la ecuación de estado resultante tiene una forma matemática relativamente simple. La contribución atractiva viene dada por

$$\bar{z}_{at} = \frac{-Z_M t^* \left[\exp\left(\frac{1}{2T}\right) - 1 \right]}{t + t^* \left[\exp\left(\frac{1}{2T}\right) - 1 \right]} \quad (12.78)$$

donde Z_M es el número de coordinación máximo de la red. Para un potencial de pozo cuadrado con $R = 1,5$ (véase la Sección 5.5), Kim *et al.* utilizaron el modelo de red de Lee con $Z_M = 18$. Para mezclas, Kim utilizó también reglas de mezcla basadas en la teoría de un fluido de Van der Waals. Las Figuras 12.35 y 12.36 muestran ejemplos de cálculos realizados utilizando estas formas simplificadas de la teoría PHC.

La Figura 12.35 compara los factores K calculados y experimentales para el sistema etano/*n*-hexano a tres temperaturas. Las predicciones de la teoría PHC simplificada concuerdan bien con los valores experimentales. Los factores K mostrados en la Figura 12.35 fueron calculados utilizando solamente parámetros de los componentes puros (T^* , t^* y c); casualmente en este caso, no se precisan parámetros de interacción binarios ajustables. Sin embargo, como muestra la Figura 12.36, para describir los equilibrios líquido-vapor de mezclas de etano con un *n*-alcano pesado²⁷ (eicosano, $n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$) a 350 K, es necesario

²⁷ En estos cálculos, los datos de los componentes puros se obtuvieron por extrapolación lineal de la representación de los parámetros de Kim frente al número de átomos de carbono. El parámetro Z_M se ha hecho igual a 36.

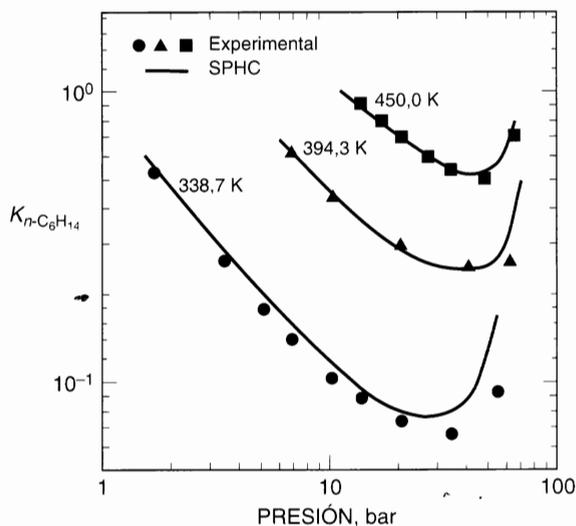


Figura 12.35 Factores K experimentales y calculados (teoría PHC simplificada de Kim) para el n -hexano en el sistema binario etano/ n -hexano a 450,0, 394,3 y 338,7 K (Kim *et al.*, 1986).

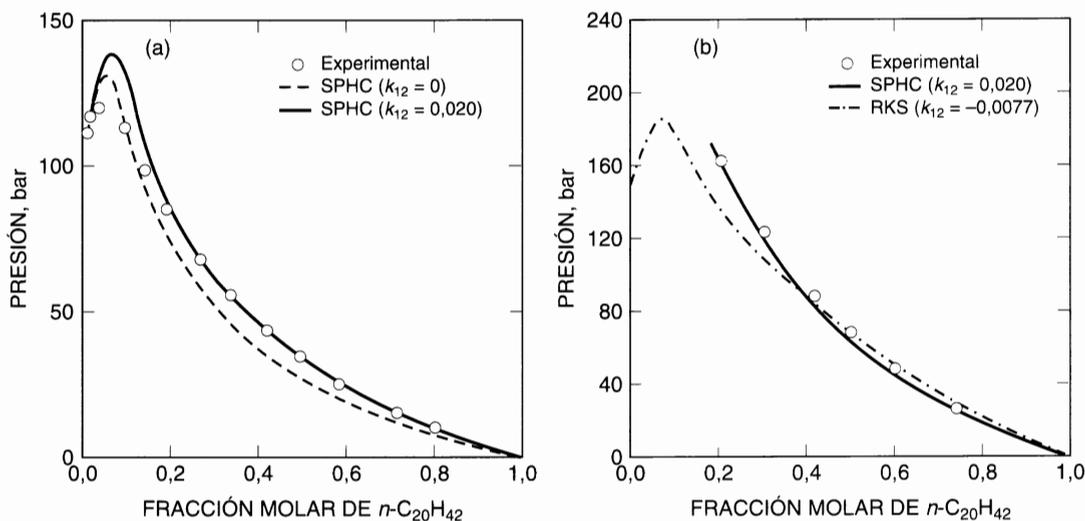


Figura 12.36 Equilibrios líquido-vapor para el sistema etano/eicosano a 350,0 K y 450,0 K (Peters *et al.*, 1988). (a) A 350,0 K: ○ Experimental; (---) Teoría PHC simplificada, $k_{12} = 0$; (—) Teoría PHC simplificada, $k_{12} = 0,020$; (b) A 450,0 K: ○ Experimental; (—) Teoría PHC simplificada, $k_{12} = 0,020$; (- · - · -) Redlich-Kwong-Soave, $k_{12} = -0,0077$.

utilizar un parámetro binario k_{12} ²⁸ obtenido por correlación de los datos del diagrama de fases a 350 K (Peters *et al.*, 1988). Utilizando sólo los parámetros de los componentes puros, $k_{12} = 0$, se obtiene una concordancia aceptable con los datos experimentales (mejor que un 5 por ciento, en la presión). La teoría PHC simplificada representa bien los datos experimentales a 450 K, utilizando el valor de k_{12} obtenido a 350 K. La Figura 12.36 muestra también los resultados calculados con la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave para el mismo binario a 450 K, pero con k_{12} optimizado a esta temperatura.

²⁸ Como de costumbre, el parámetro de interacción k_{12} se define como $\epsilon_{12} = (\epsilon_{11}\epsilon_{22})^{1/2}(1 - k_{12})$, donde ϵ es un parámetro energético.

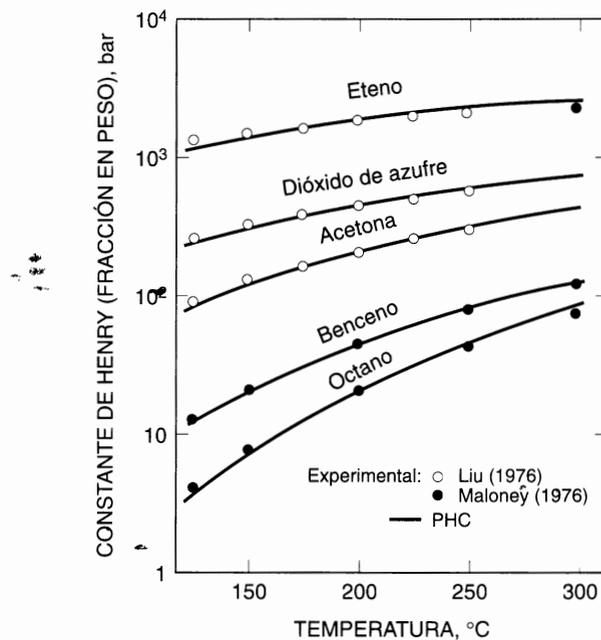


Figura 12.37 Constantes de Henry (fracción en peso) para varios solutos en polietileno de baja densidad. Los símbolos representan los datos experimentales (○ Liu, 1976; ● Maloney, 1976); (—) PHC (Cotterman, 1986) con un parámetro binario k_{12} por sistema binario.

Van Pelt *et al.* (1991) utilizaron la Ecuación PHC simplificada para calcular semicuantitativamente las curvas críticas y el comportamiento de fases de mezclas fluidas binarias, de forma similar a la utilizada por Van Konynenburg y Scott con la ecuación de estado de Van der Waals, y por Deiters con la ecuación de Redlich-Kwong (Deiters y Pegg, 1989) y con la ecuación de Carnahan-Starling-Redlich-Kwong (Kraska y Deiters, 1992). Además de los seis tipos descritos en la Figura 12.6, Van Pelt encontró nuevos tipos de comportamientos de fase.

Cotterman (1986) ha estudiado extensamente la aplicación de la teoría PHC. Para ilustrarlo, la Figura 12.37 muestra las solubilidades (constantes de Henry) observadas y calculadas para cinco solutos en polietileno de baja densidad, y la Figura 12.38 muestra los factores K observados y calculados, a 322 K, para los 12 componentes de un petróleo sintético mezclado con 70 por ciento, en moles, de dióxido de carbono. El petróleo contiene nitrógeno e hidrocarburos desde el metano al tetradecano.

Donohue y colaboradores han publicado extensiones adicionales de la teoría PHC (Ikonomou y Donohue, 1986, 1988; Donohue y Vimalchand, 1988; Elliot *et al.*, 1990), que prestan especial atención al efecto de la polaridad y de los enlaces de hidrógeno.

La bibliografía contiene muchas versiones de la teoría PHC (o de la ecuación similar propuesta por Chao y colaboradores, de cadena de rotores (Chien *et al.*, 1983). Cada una tiene ventajas e inconvenientes pero todas dan, esencialmente, los mismos resultados, más o menos. La clave del éxito es usar un buen parámetro binario que debe ajustarse a los datos binarios experimentales.

12.10 Equilibrio de fases a partir de la teoría química

Un método clásico para describir mezclas con asociación (enlaces de hidrógeno) y con grandes desviaciones de la idealidad, consiste en combinar una ecuación de estado con una teoría química de asociación y

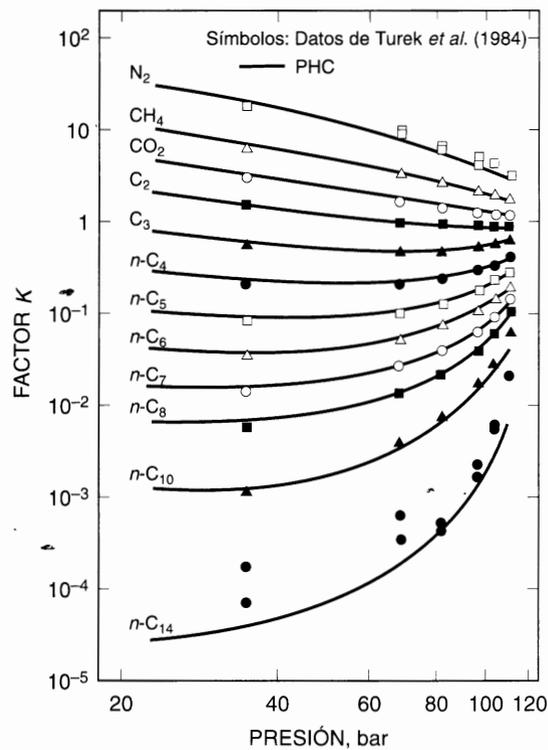


Figura 12.38 Factores K para los 12 componentes de un petróleo sintético con 70 por ciento, en moles, de dióxido de carbono, a 322 K. Símbolos: Experimentales (Turek *et al.*, 1984); — PHC (Cotterman, 1986) con un parámetro binario $k_{1,2}$ por sistema binario.

solvatación, como se indica en la Sección 5.10. Un ejemplo de este método es el modelo de Gmehling basado en la teoría PHC.

Gmehling *et al.* (1979)²⁹ truncaron el desarrollo de perturbación por el término de segundo orden, reduciendo las 21 constantes universales originales, A_{im} , necesarias en la Ecuación (7.224), a 10 constantes sin pérdida importante de precisión. También generalizaron la teoría PHC a mezclas con uno (o más) componentes muy polares, incluyendo el equilibrio químico de dimerización. La generalización tiene en cuenta la existencia de fuerzas polares suponiendo que, además de las propiedades no ideales dadas por la ecuación de estado PHC, las fuerzas polares fuertes pueden causar la formación de dímeros. Por tanto, una mezcla binaria de A y B se considera una mezcla de cinco especies: los monómeros A y B, y además, los dímeros A_2 , B_2 y AB. Las concentraciones de estas cinco especies se calculan mediante balances de materia y equilibrios químicos:

$$K_{A_2} = \frac{\tilde{\gamma}_{A_2} \varphi_{A_2}}{\tilde{\gamma}_A^2 \varphi_A^2 P} \quad (12.79)$$

$$K_{B_2} = \frac{\tilde{\gamma}_{B_2} \varphi_{B_2}}{\tilde{\gamma}_B^2 \varphi_B^2 P} \quad (12.80)$$

$$K_{AB} = \frac{\tilde{\gamma}_{AB} \varphi_{AB}}{\tilde{\gamma}_A \tilde{\gamma}_B \varphi_A \varphi_B P} \quad (12.81)$$

²⁹ Véase también Grenzheuser y Gmehling (1986).

donde z_j representa la fracción molar. Las constantes de equilibrio son sólo funciones de la temperatura. Para una mezcla binaria, los coeficientes de fugacidad φ se calculan a partir de la función de partición (cinco especies). Las constantes de equilibrio K_{A_2} y K_{B_2} se pueden determinar a partir de las propiedades de los componentes puros, pero K_{AB} debe obtenerse a partir de datos binarios. Si solamente A es fuertemente polar, $K_{B_2} = K_{AB} = 0$.

La Figura 12.39 muestra los equilibrios observados y calculados para el sistema metanol/agua. Gmehling redujo el número de parámetros binarios ajustables introduciendo algunas simplificaciones razonables. Los resultados mostrados en la Figura 12.39 requieren sólo dos parámetros binarios para los intervalos indicados de temperatura, presión y composición.

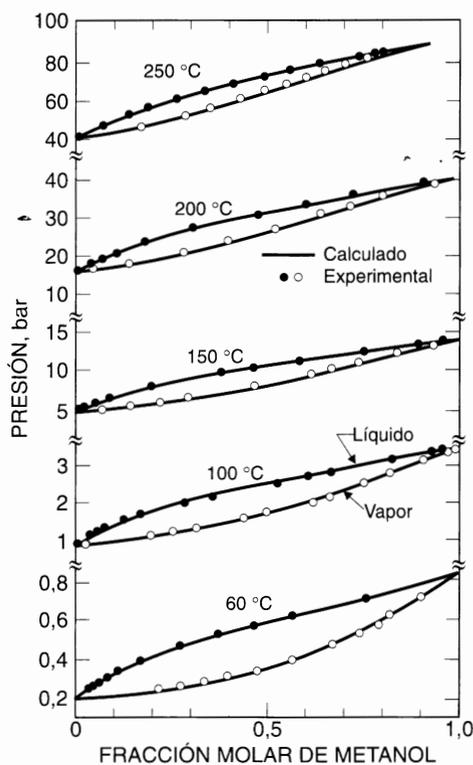


Figura 12.39 Equilibrio líquido-vapor para el sistema metanol/agua (Gmehling *et al.*, 1979).

El modelo de Gmehling considera sólo monómeros y dímeros; los trímeros (y agregados superiores) se desprecian. La ventaja de considerar sólo dímeros es que la extensión a mezclas es directa. Como se muestra en los párrafos siguientes, es posible construir una teoría consistente que incluya trímeros, tetrámeros, etc., pero su aplicación a mezclas es difícil.

En la teoría «química» de mezclas, las moléculas pueden asociarse o solvotarse para formar nuevas especies; los equilibrios químicos están incluidos en la ecuación de estado. Las propiedades termodinámicas de los fluidos polares y sus mezclas se deducen de los equilibrios químicos que conducen a las especies asociadas o solvatadas, y de las interacciones físicas (no específicas) entre todas las especies presentes en la disolución. Los *efectos químicos*, descritos por un modelo de asociación molecular, se combinan con los *efectos físicos* en una ecuación de estado.

Para ilustrar este hecho, consideremos un modelo simple pero representativo presentado por Heidemann y Prausnitz (1976). Este modelo combina una ecuación de estado del tipo de Van der Waals con un

modelo de asociación lineal continua. El fluido puro es considerado como una mezcla de monómeros, dímeros, trímeros, etc. En la definición de la densidad reducida, $\eta = n_T b/V$, la cantidad total de sustancia, n_T , no es una constante sino que depende de la densidad y de la temperatura. Además, el parámetro b de Van der Waals depende de la composición verdadera del fluido; en el límite de baja densidad (cuando todas las moléculas son monómeros), $b = \pi N_A \sigma^3/6$, donde N_A es la constante de Avogadro y σ es el diámetro de colisión³⁰.

La ecuación de estado consta de una contribución atractiva y otra repulsiva,

$$P = P_{\text{rep}} + P_{\text{at}} \quad (12.82)$$

El término repulsivo se expresa en función del factor de compresibilidad z_{rep} ,

$$P_{\text{rep}} = n_T z_{\text{rep}} \frac{RT}{V} \quad (12.83)$$

donde V es el volumen total.

La contribución de las fuerzas atractivas en la ecuación de estado se expresa como

$$P_{\text{at}} = - \frac{\hat{a}}{\hat{b}^2} \pi_{\text{at}}(\eta) \quad (12.84)$$

donde π_{at} es sólo función de la densidad reducida, η . La constante \hat{a} depende de la composición de la mezcla (monómeros, dímeros, trímeros, etc.); en el límite de baja densidad (cuando todas las moléculas son monómeros), la constante \hat{a} es la correspondiente a la ecuación convencional, tipo Van der Waals.

Basándose en la evidencia experimental que indica la existencia de clusters moleculares para las moléculas polares y con enlaces de hidrógeno, Heidemann postuló un modelo de asociación lineal de modo que una molécula de monómero X_1 puede asociarse para formar dímeros, trímeros, etc., según los equilibrios químicos



Las reglas de mezcla clásicas para aplicar la ecuación de estado a mezclas, se expresan como

$$\hat{a} = \sum_i \sum_j \zeta_i \zeta_j (a_i a_j)^{1/2} \quad (12.86)$$

$$\hat{b} = \sum_i \zeta_i b_i \quad (12.87)$$

donde ζ_i ($\zeta_i = n_i/n_T$) es la fracción molar de la especie i (monómeros, dímeros, etc.) en la mezcla, y a y b se refieren al monómero.

Para simplificar el modelo, Heidemann introdujo también las siguientes hipótesis razonables

$$a_i = i^2 a \quad (12.88)$$

$$b_i = i b \quad (12.89)$$

donde a y b se refieren al monómero.

³⁰ En la ecuación de estado clásica de Van der Waals, b es cuatro veces mayor que el b definido en el trabajo de Heidemann.

Las relaciones de conservación de la masa requieren que la cantidad de sustancia total, n_T y la cantidad de sustancia si no existiese asociación, n_0 , cumplan la relación

$$n_T \sum_i i \bar{z}_i = n_0 \quad (12.90)$$

Combinando la Ecuación (12.90) con las Ecuaciones (12.86) a (12.89) se obtiene

$$\hat{a} = \left(\frac{n_0}{n_T} \right)^2 a \quad (12.91)$$

y

$$\hat{b} = \left(\frac{n_0}{n_T} \right) b \quad (12.92)$$

A partir de los anteriores resultados, se obtiene la ecuación de estado

$$P = \frac{n_T}{n_0} \frac{RT\eta}{b} z_{\text{rep}}(\eta) - \frac{a}{b^2} \pi_{\text{at}}(\eta) \quad (12.93)$$

En la Ecuación (12.93), z_{rep} y π_{at} son sólo funciones de la densidad reducida η .

Para obtener la relación n_T/n_0 ³¹ definimos la constante de equilibrio (función de la temperatura solamente) como

$$K_{i+1} = \frac{\bar{z}_{i+1}}{\bar{z}_i \bar{z}_1} \frac{\varphi_{i+1}}{\varphi_i \varphi_1} P = \exp\left(-\frac{\Delta h^0}{RT} + \frac{\Delta s^0}{R}\right) \quad (12.94)$$

donde φ es el coeficiente de fugacidad, obtenido a partir de la ecuación de estado [utilizando, por ejemplo, la Ecuación (3.53)]. Δh^0 es la entalpía estándar de asociación y Δs^0 es la entropía estándar de asociación [véase la Ecuación (5.111)].

Heidemann consideró que las constantes de equilibrio, K , son independientes del grado de asociación, es decir, $K_2 = K_3 = \dots = K$. A partir de las ecuaciones del balance de materia se obtiene la expresión para n_T/n_0 ,

$$\frac{n_T}{n_0} = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{4}{v} RTK \exp(g)}} \quad (12.95)$$

Sustituyendo en la Ecuación (12.93), se obtiene la ecuación de estado para fluidos asociados

$$z = \frac{Pv}{RT} = \frac{2z_{\text{rep}}}{1 + \sqrt{1 + \frac{4}{v} RTK \exp(g)}} - \frac{a\pi_{\text{at}}}{b\eta RT} \quad (12.96)$$

³¹ La relación n_T/n_0 es una medida del grado de asociación. A falta de asociación, n_T/n_0 es la unidad, mientras que para las especies fuertemente asociadas n_T/n_0 es siempre menor que la unidad, excepto a muy bajas presiones, donde esta relación tiende a la unidad.

con

$$g = \int_0^{\eta} \left(\frac{z_{\text{rep}} - 1}{\eta} \right) d\eta \quad (12.97)$$

En la Ecuación (12.96), v es el volumen por mol de moléculas no asociadas, es decir, $v = V/n_0$. En el límite, cuando $K \rightarrow 0$ (sin asociación), la Ecuación (12.96) se reduce a la ecuación para fluidos no asociados, como era de esperar. Además, podemos utilizar en la Ecuación (12.96) cualquiera de las formas explícitas para z_{rep} ; por ejemplo, la ecuación de estado de Carnahan-Starling conduce a $g = (4\eta - 3\eta^2)/(1 - \eta)^2$. Para π_{at} podemos utilizar, por ejemplo, la ecuación de estado de Redlich-Kwong: $\pi_{\text{at}} = \eta^2/(1 + 4\eta)$.

El modelo de asociación lineal continua de Heidemann, descrito brevemente en los párrafos anteriores, es un método eficiente para describir el equilibrio de fases de fluidos puros muy polares y con asociación. Sin embargo, la generalización a mezclas de dos o más fluidos asociados no es simple a menos que se introduzcan simplificaciones drásticas.

Utilizando la ecuación de estado de Yu y Lu (1987), Anderko (1989; 1989a) generalizó el formalismo de Heidemann a mezclas formadas por un fluido asociado y uno o más no asociados. Se han propuesto muchos otros modelos de asociación, como el de Anderko (1990) y Economou *et al.* (1991, 1992), pero todos son similares al de Heidemann.

Consideremos, como ejemplo, el método propuesto por Lencka y Anderko (1993) aplicado al cálculo del equilibrio líquido-vapor del sistema fluoruro de hidrógeno/ $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ (Freón-113). Este sistema es de interés técnico porque el HF es un subproducto en la producción de un refrigerante muy frecuente³². Anderko supuso que el factor de compresibilidad de una mezcla asociada consta de una contribución física (tipo Van der Waals) y una química (asociación),

$$z = z_{\text{fis}} + z_{\text{quim}} - 1 \quad (12.98)$$

En la Ecuación (12.98), la contribución z_{fis} se expresa mediante una ecuación de estado normal para las especies monoméricas verdaderas y z_{quim} se define como la relación de la cantidad total de sustancia de todas las especies y la que habría si no existiese asociación (n_0); es decir, $z_{\text{quim}} = n_T/n_0$.

Anderko utiliza para z_{fis} la ecuación de estado de Peng-Robinson. Para obtener una expresión para z_{quim} , Anderko considera que, en la mezcla, HF puede formar multímeros lineales como consecuencia de sucesivas reacciones de autoasociación,



Anderko no supuso que la constante de equilibrio es independiente de j . En su lugar, utiliza una función de distribución $f(j)$:

$$K_{i,j+1} = f(j)K \quad (12.99)$$

donde K es una constante. La función de distribución $f(j)$ depende de la naturaleza del fluido que se asocia. Suponiendo que $f(1) = 1$, entonces K es la constante de dimerización. La constante de equilibrio, K_i , para la reacción de i -merización



está relacionada con las constantes de asociación sucesivas [Ecuación (12.99)] por

$$K_i = \left[\prod_{j=1}^{i-1} f(j) \right] K^{i-1} \quad (12.100)$$

³² Aunque los refrigerantes a base de freón (que contienen cloro) están ahora en desuso por consideraciones medioambientales (descomposición del ozono), la producción de refrigerantes no dañinos para el medio ambiente puede también producir HF como subproducto.

Basándose en datos de simulación para el fluoruro de hidrógeno, Lencka y Anderko propusieron que la función de distribución $f(j)$ cubriese un pequeño intervalo de valores de j con un máximo próximo a $j = 6$, como muestra la Figura 12.40.

Anderko obtuvo su función de distribución ajustando la ecuación de estado a datos termofísicos del HF puro en condiciones isotermas; la ecuación anterior nos proporciona $z_{\text{quím}}$. La Figura 12.41 muestra el equilibrio líquido-líquido-vapor del sistema HF/C₂F₃Cl₃ a 383,15 K. El modelo de Anderko representa

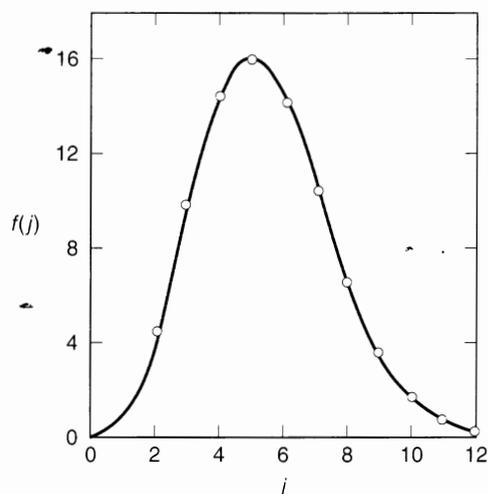


Figura 12.40 Función de distribución $f(j)$ propuesta por Lencka y Anderko (1993) para el fluoruro de hidrógeno. La función de distribución muestra un máximo próximo a $j = 6$, indicando que el HF forma preferentemente hexámeros.

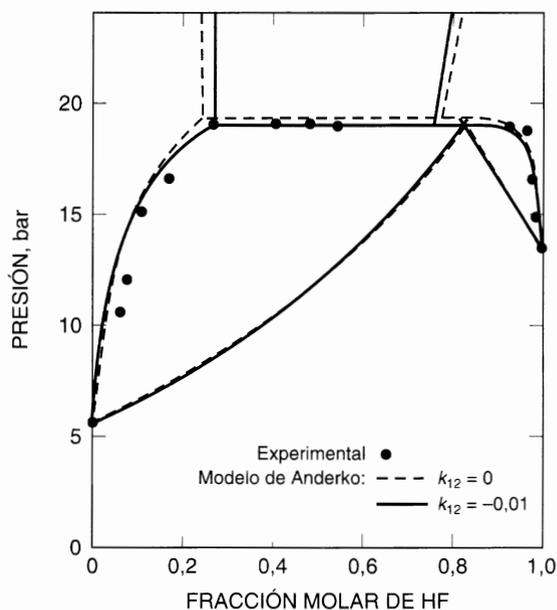


Figura 12.41 Equilibrio líquido-líquido-vapor del sistema HF/C₂F₃Cl₃ a 383,15 K (Lencka y Anderko, 1993). ● Experimental; (—) modelo de asociación de Anderko (con $k_{12} = -0,01$); (---) modelo de asociación de Anderko (con $k_{12} = 0$).

bien los datos experimentales de este sistema extraordinariamente no ideal. Sin utilizar parámetros binarios, el modelo de Anderko proporciona una predicción buena, casi cuantitativa. Sin embargo, la coincidencia entre los datos experimentales y los calculados se mejora introduciendo un parámetro binario ajustable que adopta valores pequeños.

En este caso binario, sólo uno de los componentes (HF) forma dímeros, trímeros, etc.; el otro componente ($C_2F_3Cl_3$) no se asocia. Se necesitan nuevas y drásticas simplificaciones para aplicar el modelo de Anderko a un sistema binario de modo que ambos componentes formen dímeros, trímeros, etc., así como dímeros cruzados, trímeros cruzados, etc.

12.11 Resumen

Cuando las mezclas binarias de fluidos se someten a alta presión, hay un gran número de comportamientos de fases posibles. Los estudios experimentales de muchos sistemas binarios han permitido establecer distintos tipos de *diagramas de fases*; algunos de ellos se muestran en las primeras Secciones del capítulo. Cuando consideramos mezclas ternarias (o superiores) aumenta la variedad de posibles comportamientos de fases, pero para estas mezclas hay pocos datos experimentales.

El análisis de los diagramas de fases a alta presión muestra que, en ciertas condiciones, pueden ocurrir *fenómenos retrógrados*. Tales fenómenos se presentan frecuentemente en los depósitos de petróleo y gas natural; en ciertas condiciones, al contrario de lo intuible, una compresión isoterma puede producir una vaporización en lugar de una condensación. La ecuación termodinámica clave para una descripción termodinámica del equilibrio de fases a altas presiones es la derivada del *potencial químico* o *fugacidad* con la presión; esta derivada está directamente relacionada con el volumen molar parcial. Si el volumen molar parcial es positivo, un aumento de presión hace aumentar la fugacidad. En un sistema isoterma de dos fases, si aumentamos la presión, se modifica la distribución de un componente diluido i entre las dos fases. Cuando aumenta la presión, el componente i se desplaza hacia la fase donde su volumen molar parcial es menor. El aumento de presión aumenta la fugacidad de i (tendencia de fuga); cuando aumenta la presión, la tendencia de fuga de i es mayor en la fase donde i tiene el volumen molar parcial más grande.

No resulta fácil interpretar los datos de equilibrio de fases a alta presión porque (especialmente en sistemas binarios) un cambio de presión suele ir acompañado de un cambio simultáneo de otra propiedad intensiva. Por ejemplo, en un equilibrio líquido-vapor isoterma, como en el sistema metano-tolueno, si aumentamos la presión, no sólo cambiamos las densidades sino también las composiciones de ambas fases. En un sistema de dos fases no es posible, por tanto, estudiar experimentalmente el efecto de la presión por sí solo mientras mantenemos las composiciones de ambas fases constantes. Sin embargo, el análisis termodinámico permite aislar el efecto de la presión de los efectos de otras variables intensivas. Utilizando las derivadas parciales del potencial químico (o fugacidad) se pueden considerar separadamente los efectos de la presión, de la composición y de la temperatura.

El volumen molar parcial de un soluto pesado i , diluido en un gas ligero en las proximidades del punto crítico del gas, suele ser grande y negativo. En estas condiciones, el coeficiente de fugacidad de i es mucho menor que la unidad, y, por tanto, la solubilidad de i en el gas es mucho mayor que en condiciones lejanas al punto crítico del gas. El volumen molar parcial grande y negativo del soluto es la base termodinámica del proceso de *extracción supercrítica*; estos procesos permiten la separación de compuestos poco volátiles, como, por ejemplo, sustancias biológicamente activas en plantas o contaminantes en el suelo. La recuperación del disolvente a partir del extracto es fácil porque la solubilidad del soluto es muy sensible a pequeños cambios de densidad en el disolvente; una pequeña disminución de la presión precipita el soluto disuelto.

Para describir el *equilibrio líquido-líquido* isoterma necesitamos expresiones para la energía Gibbs de exceso y para el volumen de exceso, ambos en función de la concentración. Según sea el signo del volumen de exceso (positivo o negativo), un aumento de presión puede inducir la separación de fases en una mezcla

líquida que es homogénea a la presión normal, o viceversa, un aumento de presión puede homogeneizar una mezcla líquida que es heterogénea a la presión normal.

Para cálculos líquido-vapor a alta presión, necesitamos una ecuación de estado capaz de describir las propiedades de ambas fases. En las aplicaciones más frecuentes, utilizamos una *ecuación de estado* del tipo de Van der Waals junto con la hipótesis de un fluido: las propiedades configuracionales de una mezcla fluida se suponen las mismas que las de un fluido puro hipotético cuyas constantes características (a , b) son un promedio con la composición. El procedimiento para promediarlas viene dado por las *reglas de mezcla* (fundamentalmente empíricas). Se han propuesto muchas reglas de mezcla, pero no hay una conclusión clara para indicar cuál es la mejor. Para obtener una buena concordancia con los valores experimentales, los detalles de las reglas de mezcla suelen ser menos importantes que el número y fiabilidad de los parámetros binarios ajustables que aparecen en las reglas de mezcla.

Cuando la polaridad o la *asociación química* son importantes (por ejemplo, ácidos carboxílicos, alcoholes, fluoruro de hidrógeno), es necesario superponer sobre la ecuación de estado «física» la contribución de las fuerzas «químicas». La contribución principal de los efectos químicos a las propiedades termodinámicas se debe al cambio en el número de partículas; por ejemplo, en la dimerización, dos partículas se juntan para formar una sola partícula produciendo un descenso de entropía. El grado de asociación debido a los equilibrios químicos depende no sólo de la temperatura y la presión, sino también y frecuentemente, de forma muy importante, de la concentración. Como resultado, cuando las fuerzas «químicas» son importantes, suele observarse un comportamiento de fases complejo.

Aunque conocemos bien las relaciones termodinámicas fundamentales que gobiernan el equilibrio de fases a alta presión, estas relaciones no pueden llevarse a la práctica sin buenos *modelos de termodinámica molecular*. Los buenos modelos escasean, especialmente para aplicaciones en las regiones cerca y lejos de las condiciones críticas. El desarrollo de las *simulaciones moleculares* puede mejorar nuestra comprensión de los fluidos y de sus mezclas en distintas condiciones, incluyendo altas presiones. En aplicaciones prácticas, el desafío será traducir este mejor entendimiento en el establecimiento de modelos razonablemente simples y, a la vez, suficientemente precisos que permitan realizar cálculos fiables orientados a la ingeniería.

Referencias

- Abraham, M. A. y A. K. Sunol (eds.), 1997, *Supercritical Fluids: Extraction and Pollution Prevention*, Washington: ACS.
- Anderko, A., 1989, *Fluid Phase Equilibria*, 45: 39.
- Anderko, A., 1989a, *Chem. Eng. Sci.*, 44: 713.
- Anderko, A., 1990, *Fluid Phase Equilibria*, 61: 145.
- Anderson, T. F. y J. M. Prausnitz, 1980, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 19: 1.
- Anderson, T. F. y J. M. Prausnitz, 1980a, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 19: 9.
- Angus, S., B. Armstrong y K. M. de Reuck (eds.), 1976, *IUPAC - International Thermodynamic Tables of the Fluid State — Carbon Dioxide*, Oxford: Pergamon Press.
- Angus, S., B. Armstrong y K. M. de Reuck (eds.), 1979, *IUPAC - International Thermodynamic Tables of the Fluid State — Nitrogen*, Oxford: Pergamon Press.
- Balder, J. R. y J. M. Prausnitz, 1966, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5: 449.
- Barr-David, F. y B. F. Dodge, 1959, *J. Chem. Eng. Data*, 4: 107.
- Basset, J. y M. Dode, 1936, *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 20: 775.
- Becker, P. J. y G. M. Schneider, 1993, *J. Chem. Thermodynamics*, 25: 795.
- Bharath, R., H. Inomata, T. Adshiri y K. Arai, 1992, *Fluid Phase Equilibria*, 81: 307.
- Bijl, H., Th. W. de Loos y R. N. Lichtenthaler, 1983, *Fluid Phase Equilibria*, 14: 157.
- Brelvi, S. W. y J. P. O'Connell, 1972, *AIChE J.*, 18: 1239.
- Brunner, E., 1985, *J. Chem. Thermodynamics*, 17: 985.

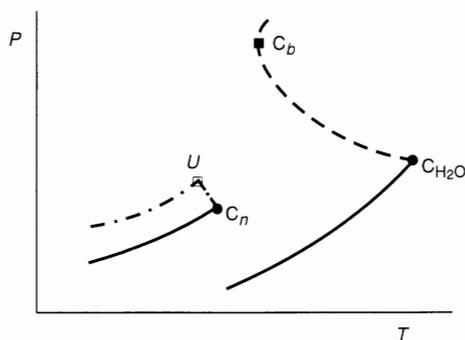
- Chappelear, D. C. y J. C. Elgin, 1961, *J. Chem. Eng. Data*, 6: 415.
- Chien, C. H., R. A. Greenkorn, K. C. Chao, 1983, *AIChE J.*, 29: 560.
- Choi, E. S., M. J. Noh y K.-P. Yoo, 1998, *J. Chem. Eng. Data*, 43: 6.
- Chueh, P. L. y J. M. Prausnitz, 1967, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 6: 492.
- Clerke, E. A. y J. V. Sengers, 1981, *Proc. 8.^o Symp. Thermophys. Properties Am. Soc. Mech. Eng.*, New York.
- Clusius, K. y K. Weigand, 1940, *Z. Phys. Chem.*, B46: 1.
- Connolly, J. F., 1966, *J. Chem. Eng. Data*, 11: 13.
- Cotterman, R. L. y J. M. Prausnitz, 1986, *AIChE J.*, 32: 1799.
- Dahlmann, U. y G. M. Schneider, 1989, *J. Chem. Thermodynamics*, 21: 997.
- De Loos, Th. W., L. J. de Graaf y J. de Swaan Arons, 1996, *Fluid Phase Equilibria*, 117: 40.
- De Swaan Arons, J. y T. W. de Loos, 1994, *Phase Behavior: Phenomena, Significance and Models*, en *Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations* (S. I. Sandler, ed.), New York: Marcel Dekker.
- Deiters, U. K. y I. L. Pegg, 1989, *J. Chem. Phys.*, 90: 6632.
- Dimitrelis, D. y J. M. Prausnitz, 1990, *Chem. Eng. Sci.*, 45: 1503.
- Dohrn, R. y G. Brunner, 1995, *Fluid Phase Equilibria*, 106: 213.
- Donohue, M. D. y P. Vimalchand, 1988, *Fluid Phase Equilibria*, 40: 185.
- Economou, I. G. y M. D. Donohue, 1991, *AIChE J.*, 37: 1875.
- Economou, I. G. y M. D. Donohue, 1992, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31: 1203.
- Elgin, J. C. y J. J. Weinstock, 1959, *J. Chem. Eng. Data*, 4: 3.
- Elliot, J. R., S. J. Suresh y M. D. Donohue, 1990, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29: 1476.
- Evelein, K. A., R. G. Moore y R. A. Heidemann, 1976, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 15: 423.
- Francis, A. W., 1963, *Liquid-Liquid Equilibria*, New York: Wiley-Interscience.
- Gmehling, J. y U. Onken, 1977, *Vapor-Liquid Equilibrium Data Compilation: DECHEMA Data Series*, Frankfurt: DECHEMA.
- Gmehling, J., D. D. Liu y J. M. Prausnitz, 1979, *Chem. Eng. Sci.*, 34: 951.
- Gonçalves, M., A. M. P. Vasconcelos, E. Gomes de Azevedo, H. J. Chaves das Neves y M. Nunes da Ponte, 1991, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 68: 474.
- Gonikberg, M. G., 1963, *Chemical Equilibria and Reaction Rates at High Pressures* (trad. del ruso), Washington: Office of Technical Services, U.S. Dept. of Commerce.
- Grausø, L., Aa. Fredenslund y J. Møllerup, 1977, *Fluid Phase Equilibria*, 1: 13.
- Gregorowicz, J., Th. W. de Loos y J. de Swaan Arons, 1993, *Fluid Phase Equilibria*, 84: 225.
- Grenzheuser, P. y J. Gmehling, 1986, *Fluid Phase Equilibria*, 25: 1.
- Grzanna, R. y G. M. Schneider, 1996, *Z. Phys. Chem.*, 193: 41.
- Heidemann, R. A. y J. M. Prausnitz, 1976, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 73: 1773.
- Heidemann, R. A. y A. M. Khalil, 1980, *AIChE J.*, 26: 769.
- Hicks, C. P. y C. L. Young, 1975, *Chem. Rev.*, 75: 119.
- Ikonomou, G. D. y M. D. Donohue, 1986, *AIChE J.*, 32: 1716.
- Ikonomou, G. D. y M. D. Donohue, 1988, *Fluid Phase Equilibria*, 39: 129.
- Ishikawa, T., W. K. Chung y B. Lu, 1980, *AIChE J.*, 26: 372.
- Jeschke, P. y G. M. Schneider, 1982, *J. Chem. Thermodynamics*, 14: 547.
- Kim, C.-H., P. Vimalchand, M. D. Donohue y S. I. Sandler, 1986, *AIChE J.*, 32: 1726.
- King, M. B. y T. R. Bott (eds.), 1993, *Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents*, London: Chapman & Hall.
- Kleintjens, L. A. y R. Koningsveld, 1980, *J. Electrochem. Soc.*, 127: 2352.
- Kraska, T. y U. K. Deiters, 1992, *J. Chem. Phys.*, 96: 539.
- Krichevsky, I. R. y J. S. Kasarnovsky, 1935, *J. Am. Chem. Soc.*, 57: 2168.
- Leach, J. W., P. S. Chappelear y T. W. Leland, 1968, *AIChE J.*, 14: 568.

- Lee, B. I. y M. G. Kesler, 1975, *AIChE J.*, 21: 510.
- Lee, K.-H., M. Lombardo y S. I. Sandler, 1985, *Fluid Phase Equilibria*, 21: 177.
- Lencka, M. y A. Anderko, 1993, *AIChE J.*, 39: 533.
- Liu, D. D. y J. M. Prausnitz, 1976, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15: 330.
- Liu, D. D. y J. M. Prausnitz, 1980, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 19: 205.
- Lyckman, E. W., C. A. Eckert y J. M. Prausnitz, 1965, *Chem. Eng. Sci.*, 20: 685.
- Lyman, W. J., W. F. Reehl y D. H. Rosenblatt, 1990, *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*, Washington: ACS.
- Maloney, D. P. y J. M. Prausnitz, 1976, *AIChE J.*, 22: 74.
- McHugh, M. A. y V. J. Krukonic, 1994, *Supercritical-Fluid Extraction: Principles and Practice*, 2.^a ed., Boston: Butterworth-Heinemann.
- Mehta, V. S. y G. Thodos, 1965, *J. Chem. Eng. Data*, 10: 211.
- Michelsen, M. L., 1980, *Fluid Phase Equilibria*, 4: 1.
- Michelsen, M. L. y R. A. Heidemann, 1981, *AIChE J.*, 27: 521.
- Mollerup, J., 1980, *Fluid Phase Equilibria*, 4: 11.
- Moors, J. C., R. Battino, T. R. Rettich, Y. P. Handa y E. Wilhelm, 1982, *J. Chem. Eng. Data*, 27: 221.
- Mullins, J. C. y W. T. Ziegler, 1964, *Int. Ad. Cryog. Eng.*, 10: 171.
- Myers, D. B., R. A. Smith, J. Katz y R. L. Scott, 1966, *J. Phys. Chem.*, 70: 3341.
- Ochel, H., H. Becker, K. Maag y G. M. Schneider, 1993, *J. Chem. Thermodynamics*, 25: 667.
- Onnes, H. K. y W. H. Keesom, 1907, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden*, Suppl. 16.
- Peng, D.-Y. y D. B. Robinson, 1976, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15: 59.
- Peng, D.-Y. y D. B. Robinson, 1977, *AIChE J.*, 23: 137.
- Peters, C. J., J. L. de Swaan Arons, J. M. H. Levelt-Sengers y J. S. Gallagher, 1988, *AIChE J.*, 34: 834.
- Pittion-Rossillon, G., 1980, *J. Chem. Phys.*, 73: 3398.
- Plöcker, U., H. Knapp y J. M. Prausnitz, 1978, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17: 324.
- Poppe, G., 1935, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 44: 640.
- Prigogine, I., 1943, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 52: 115.
- Prigogine, I. y R. Defay, 1954, *Chemical Thermodynamics*, London: Longmans & Green.
- Prigogine, I., 1957, *The Molecular Theory of Solutions*, Amsterdam: North-Holland.
- Reamer, H. H., B. H. Sage y W. N. Lacey, 1950, *Ind. Eng. Chem.*, 42: 534.
- Reid, R. C., J. M. Prausnitz y B. E. Poling, 1987, *The Properties of Gases and Liquids*, 4.^a ed., New York: McGraw-Hill.
- Rizvi, S. S. (ed.), 1994, *Supercritical Fluid Processing of Foods and Biomaterials*, London: Blackie Academic y Professional Co.
- Robinson, D. B. y G. J. Besserer, 1972, *Nat. Gas Process. Assoc. Res. Report*, 7.
- Roozeboom, H. W., 1918, *Die Heterogenen Gleichgewichte*, Braunschweig.
- Rowlinson, J. S. y F. L. Swinton, 1982, *Liquids and Liquid Mixtures*, 3.^a ed., London: Butterworths.
- Sadus, R. J., 1992, *High Pressure Phase Behaviour of Multicomponent Fluid Mixtures*, Amsterdam: Elsevier.
- Sadus, R. J., 1994, *AIChE J.*, 40: 1376.
- Sage, B. H. y W. N. Lacey, 1938, *Ind. Eng. Chem.*, 30: 1299.
- Sandler, S. I., H. Orbey y B.-I. Lee, 1994, en *Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations* (S. I. Sandler, ed.), Cap. 2, New York: Marcel Dekker.
- Schneider, G. M., 1966, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 70: 497.
- Schneider, G. M., 1976, *Pure Appl. Chem.*, 47: 277.
- Schneider, G. M., 1978, en *Chemical Thermodynamics. Specialist Periodical Report* (M. L. McGlashan, ed.), Vol. 2, pág. 105, London: Chemical Society.
- Schneider, G. M., 1993, *Pure Appl. Chem.*, 65: 173.
- Schouten, J. A., 1992, *Physics Reports*, 172: 33.

- Scott, R. L., 1956, *J. Chem. Phys.*, 25: 193.
- Selleck, F. T., L. T. Carmichael y B. H. Sage, 1952, *Ind. Eng. Chem.*, 44: 2219.
- Shibata, S. y S. I. Sandler, 1989, *J. Chem. Eng. Data*, 34: 419.
- Soave, G., 1972, *Chem. Eng. Sci.*, 27: 1197.
- Specovius, J., M. A. Leiva, R. L. Scott y C. M. Knobler, 1981, *J. Phys. Chem.*, 85: 2313.
- Stockfleth, R. y R. Dohrn, 1998, *Fluid Phase Equilibria*, 145: 43.
- Stryjek, R. y J. H. Vera, 1986, *Can. J. Chem. Eng.*, 64: 323.
- Temkin, M. I., 1959, *Russ. Phys. Chem.*, 33: 275.
- Tester, J. W. y M. Modell, 1997, *Thermodynamics and Its Applications*, 3.^a ed., Englewood Cliffs: Prentice-Hall.
- Timmermans, J., 1923, *J. Chim. Phys.*, 20: 491.
- Trappeniers, N. J., J. A. Schouten y C. A. Ten Seldam, 1971, *Chem. Phys. Lett.*, 5: 541.
- Trappeniers, N. J., J. A. Schouten y C. A. Ten Seldam, 1974, *Physica*, 73, 556.
- Turek, E. A., R. S. Metcalfe, L. Yarborough y R. L. Robinson, Jr., 1984, *Soc. Pet. Eng. J.*, 24: 308.
- Van Konynenburg, P. H. y R. L. Scott, 1980, *Philos. Trans. R. Soc.*, 298: 495.
- Van Pelt, A., C. J. Peters y J. de Swaan Arons, 1991, *J. Chem. Phys.*, 95: 7569.
- Van Wassen, V. y G. M. Schneider, 1980, *J. Phys. Chem.*, 84: 229.
- Wallbruch, A. y G. M. Schneider, 1995, *J. Chem. Thermodynamics*, 27: 377. Véase también Errata, 1997, *J. Chem. Thermodynamics*, 29: 929.
- Winnick, J., 1963, *Dissertation*, University of Oklahoma.
- Winnick, J. y J. E. Powers, 1966, *AIChE J.*, 12: 460, 466.
- Wong, D. S y S. I. Sandler, 1992, *AIChE J.*, 38: 671.
- Wong, D. S, H. Orbey y S. I. Sandler, 1992a, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31: 2033.
- Yoo, K.-P., Shin, H. Y., M. J. Noh y S. S. You, 1997, *Korean J. Chem. Eng.*, 14: 341.
- Yu, J. M. y B. C.-Y. Lu, 1987, *Fluid Phase Equilibria*, 34: 1.
- Zandbergen, P., H. F. P. Knaap y J. J. M. Beenakker, 1967, *Physica*, 33: 379.
- Zeck, S. y H. Knapp, 1986, *Fluid Phase Equilibria*, 26: 37.

Problemas

1. A continuación se muestra la proyección P - T del diagrama de fases de un sistema agua- n -alcano.

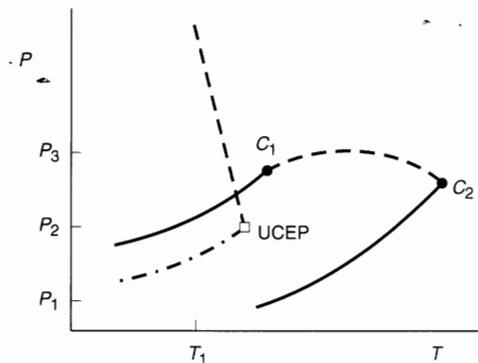


En esta figura, C_n y C_{H_2O} son los puntos críticos del n -alcano y del agua, respectivamente; U es el punto crítico final del equilibrio líquido-líquido-gas; C_b es el punto homogéneo binario (es decir, el punto donde la

región de dos fases se separa en dos partes); las líneas continuas indican las presiones de vapor de saturación de los componentes puros; las líneas discontinuas indican las líneas críticas de la mezcla binaria; y las líneas de trazos y puntos indican el equilibrio líquido-líquido-gas. Dibújense esquemáticamente los diagramas $P-x$ para las temperaturas:

- (i) $T < T_U$;
- (ii) $T = T_U$;
- (iii) $T_U < T < T_{C_u}$;
- (iv) $T_{C_u} < T < T_{C_b}$;
- (v) $T = T_{C_b}$;
- (vi) $T_{C_b} < T < T_{C_{H_2O}}$;
- (vii) $T > T_{C_{H_2O}}$.

2. Considérese el siguiente diagrama de fases de tipo II:



- (a) Dibújese la proyección $P-x$ para las temperatura T_1 .
- (b) Dibújense las proyecciones $T-x$ para las presiones $P_1 < P_{UCEP}$, $P_2 = P_{UCEP}$ y $P_3 > P_{UCEP}$.

3. Un alcohol se distribuye entre dos fluidos inmiscibles, hexano y dimetil sulfóxido. Calcúlese el coeficiente de distribución del alcohol entre las dos fases líquidas a 30°C y 100 bar (cuando la concentración de alcohol es muy pequeña). Se dispone de los siguientes datos binarios, todos ellos a 0°C y 1 bar:

Alcohol/hexano	Alcohol/dimetil sulfóxido
$g^E = 2400x_A'x_H'$, J mol ⁻¹	$g^E = 320x_A''x_D''$, J mol ⁻¹
$h^E = 4800x_A'x_H'$, J mol ⁻¹	$h^E = 600x_A''x_D''$, J mol ⁻¹
$v^E = 16x_A'x_H'$, cm ³ mol ⁻¹	$v^E = -10x_A''x_D''$, cm ³ mol ⁻¹

Enumérense las simplificaciones introducidas, utilizando la notación ' para la fase hexano, y '' para la fase dimetil sulfóxido. El coeficiente de distribución, K , se define como

$$K = \lim_{\substack{x_1 \rightarrow 0 \\ x_1 \rightarrow 0}} \frac{x_1'}{x_1''}$$

donde el subíndice A se refiere al alcohol.

4. En el punto de fusión normal del benceno (5.5°C), la densidad del benceno líquido es 0.891 g cm⁻³ y la del benceno sólido es 1,010 g cm⁻³. Determinar la temperatura de fusión del benceno a la presión de 200 bar.

Se dispone de las siguientes ecuaciones de presión de vapor:

$$\ln P(\text{mm Hg}) = A - \frac{B}{T}$$

	A	B	
Sólido	9.846	2310	$T > 243 \text{ K}$
Líquido	7.9622	1785	$T < 315 \text{ K}$

5. Considérese una mezcla líquida equimolar de los componentes A y B a 300 K, con un volumen molar de $116,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Calcúlese la presión total utilizando la ecuación de estado de Redlich-Kwong y los datos que se dan a continuación.

La constante de Henry para A a dilución infinita en B, a 300 K, es 7.01 bar. El volumen molar del líquido B puro, a 300 K, es $100,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Las constantes de la ecuación de estado de Redlich-Kwong son:

	$a \times 10^{-8} (\text{bar cm}^6 \text{ K}^{1/2} \text{ mol}^{-2})$	$b (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$
A	4.18	100.2
B	4.53	82.8

6. Utilizando la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave, calcúlese los factores K del etano y del benceno en una mezcla binaria a 180°C con una composición, en el líquido, de $x_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0.263$.

Utilizando esta ecuación de estado, se han calculado los coeficientes de fugacidad, a 180°C , para cada componente en la fase de vapor y en la fase líquida. Estos coeficientes de fugacidad se expresan en la forma $\varphi_i(P, z_i) = c^{(0)} + c^{(1)}P + c^{(2)}z_i$ (donde P está en atm y z_i puede ser x o y). Para presiones hasta 75 atm, las constantes son:

	Vapor			Líquido		
	$c^{(0)}$	$c^{(1)} \times 10^4$	$c^{(2)}$	$c^{(0)}$	$c^{(1)} \times 10^2$	$c^{(2)}$
C_2H_6	1.2545	-2.4580	-0.40910	5.3538	-3.1730	-3.443
C_6H_6	0.74265	-70.069	0.50456	0.26926	-0.25430	0.08750

Los valores experimentales (W. B. Kay y T. D. Nevens, 1952, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 48: 108) son $K_{\text{C}_2\text{H}_6} = 2,73$ y $K_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0,41$.

7. Para una mezcla binaria de componentes 1 y 2, g^E a 0°C y 1 atm de presión se expresa en la forma $g^E/RT = 1,877x_1x_2$. Para la misma mezcla binaria, los volúmenes de exceso se calcularon, en función de la presión y la composición, obteniéndose la ecuación (con P en atm).

$$v^E(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}) = x_1x_2(4,026 - 0,233 \ln P) \quad \text{para} \quad 1 < P < 4000 \text{ atm}$$

Esta mezcla es totalmente miscible a 0°C y 1 atm. Calcúlese la presión más baja a la que puede aparecer la separación de fases a 0°C . Cuando la misma mezcla se encuentre a 1500 atm de presión, ¿cuál será la composición de cada una de las dos fases líquidas en equilibrio?

8. Para la mezcla equimolar 2-propanol, *n*-heptano a la presión normal y 333 K, Van Ness *et al.* (1967, *J. Chem. Eng. Data*, 12: 217) han encontrado $h^E = 1445 \text{ J mol}^{-1}$. Utilizando los datos volumétricos de Lichenthaler *et al.* [Instituto de Química Física, Universidad de Heidelberg, Alemania] dados a continuación, calcúlese h^E para

la mezcla equimolar a 333 K y 360 bar. Los datos de v^E para la mezcla equimolar se dan en la forma $v^E \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1}) = 0,25A$, donde A depende de la temperatura y la presión:

P (bar)	T(K)			
	298	323	348	373
100	2,347	3,619	5,483	8,389
250	2,132	3,239	4,779	6,981
500	1,882	2,818	4,057	5,703
	1,594	2,353	3,316	4,527

9. Considérese una mezcla binaria gaseosa de dióxido de carbono con una fracción molar de agua igual a 0,2 a 150 atm. Calcúlese la temperatura a la cual esta mezcla puede ser enfriada isobáricamente sin condensación. Supóngase que la solubilidad del CO_2 en agua líquida, a esta presión, tiene un efecto despreciable.

Puede utilizarse en los cálculos una versión modificada de la ecuación de estado de Redlich-Kwong, donde el parámetro a viene dado por $a = a^{(0)} + a^{(1)}$ siendo $a^{(1)}$ función de la temperatura. Utilícese $a^{(0)}(\text{H}_2\text{O}) = 35 \times 10^6$ y $a^{(0)}(\text{CO}_2) = 46 \times 10^6 \text{ atm (cm}^3 \text{ mol}^{-1}) \text{ K}^{-1,2}$. Las constantes para calcular el valor de $a^{(1)}$ se dan en la tabla siguiente. Útilícese las reglas de mezcla habituales, pero para el término cruzado a_{ij} , introdúzcase la constante de equilibrio K (formación de un complejo agua-dióxido de carbono) de la forma $a_{ij} = [a_i^{(0)} a_j^{(1)}]^{1,2} + 0,5R^2 T^{2,5} \text{ K}$. Las constantes para la dependencia de K con la temperatura (en atm^{-1}) se dan en la tabla siguiente. Para el vapor de agua, $b = 14,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ y para el dióxido de carbono, $b = 29,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Los datos para el agua pura saturada se obtienen de las tablas del vapor de agua.

La dependencia con la temperatura de la función X es de la forma

$$X = c_0 + c_1 T + c_2 T^2 + c_3 T^3$$

donde T está en kelvin.

X	ln K	$a_{\text{H}_2\text{O}} \times 10^{-6}$	$a_{\text{CO}_2} \times 10^{-6}$
c_0	-11,071	93,415	-7,922
$c_1 \times 10^{-3}$	5,953	-19,9798	50,4354
$c_2 \times 10^{-5}$	-27,46	147,3169	-97,7329
$c_3 \times 10^{-6}$	464,6	7471,12	519,402

§ Para calcular $a^{(1)}$, réstese $a^{(0)}$ de a .

10. Para un soluto en un disolvente supercrítico, la solubilidad máxima y mínima con la presión puede relacionarse con el volumen molar parcial del soluto en la fase fluida.

- (a) Demuéstrese que estos extremos de solubilidad pueden deducirse a partir de:

$$\left(\frac{\partial \ln y_2}{\partial P}\right)_T = \frac{\frac{v_2^s - \bar{v}_2^l}{RT}}{1 + \left(\frac{\partial \ln \phi_2}{\partial \ln y_2}\right)_{T,P}}$$

donde el subíndice 2 se refiere al soluto; v_2^s y \bar{v}_2^l son el volumen molar del soluto sólido puro y el volumen molar parcial del soluto en la fase supercrítica, respectivamente; y_2 es la fracción molar en la fase fluida; ϕ_2 es el coeficiente de fugacidad de la fase fluida.

- (b) Kurnik y Reid (1981, *AIChE J.*, 27: 861) han demostrado que para el naftaleno disuelto en etileno, $(\partial \ln \phi_2 / \partial \ln y_2)_{T,P}$ es siempre mayor que -0,4 para presiones hasta 4 kbar. Utilizando la ecuación de estado de Redlich-Kwong y la Ecuación (12.41), calcúlese las presiones de solubilidad máxima y mínima a 318 K. Compárense los resultados con los experimentales.

Para el naftaleno a 318 K, la presión de vapor y la densidad del sólido son 0.54 mmHg y 1.144 g cm^{-3} , respectivamente. Las constantes de la ecuación de estado de Redlich-Kwong son: $\Omega_a = 0.4323$, $\Omega_b = 0.0876$ para el etileno y $\Omega_a = 0.4497$, $\Omega_b = 0.0915$ para el naftaleno. El parámetro binario k_{12} es igual a -0.0182 . Los volúmenes molares del etileno a 318 K, en función de la presión, se encuentran en la tabla siguiente:

P (bar)	$v_{\text{C}_2\text{H}_4}$ ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)	P (bar)	$v_{\text{C}_2\text{H}_4}$ ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)	P (bar)	$v_{\text{C}_2\text{H}_4}$ ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)
10	2520.5	90	137.06	450	63.283
20	1194.3	100	116.35	500	61.994
30	749.27	150	85.441	550	60.878
40	524.10	200	76.817	600	59.897
50	386.41	250	72.135	650	59.022
60	291.65	300	68.992	700	58.234
70	222.56	350	66.654	750	57.518
80	171.72	400	64.805		

$$dV = dV^{(1)} + \dots + dV^{(m)} = 0 \quad (\text{A.5})$$

$$\sum_x dn_i^{(x)} = dn_i^{(z)} + \dots + dn_i^{(m)} = 0, \quad i = 1, \dots, m \quad (\text{A.6})$$

Hay, por tanto, $\pi(m + 2)$ variables independientes en la Ecuación (A.3), y $m + 2$ condiciones restrictivas. La expresión para dU se puede escribir en función de $m + 2$ variables independientes menos, utilizando las condiciones restrictivas para eliminar, por ejemplo, $dS^{(1)}$, $dV^{(1)}$ y las m variables $dn_i^{(1)}$. El resultado es una expresión para dU en función de $(\pi - 1)(m + 2)$ variables realmente independientes: es decir, todas las variaciones expresadas como $dS^{(z)}$, etc., son realmente independientes, porque se han utilizado las condiciones restrictivas para eliminar ciertas variables. La expresión resultante, si se eliminan $dS^{(1)}$, $dV^{(1)}$ y todas las $dn_i^{(1)}$, como se ha indicado anteriormente, es

$$dU = (T^{(2)} - T^{(1)})dS^{(2)} - (P^{(2)} - P^{(1)})dV^{(2)} + (\mu_1^{(2)} - \mu_1^{(1)})dn_1^{(2)} + \dots + (\mu_m^{(2)} - \mu_m^{(1)})dn_m^{(2)} \\ + (T^{(3)} - T^{(1)})dS^{(3)} - (P^{(3)} - P^{(1)})dV^{(3)} + (\mu_1^{(3)} - \mu_1^{(1)})dn_1^{(3)} + \dots + (\mu_m^{(3)} - \mu_m^{(1)})dn_m^{(3)} \quad (\text{A.7})$$

Todas las variaciones $dS^{(2)}$, $dV^{(2)}$, $dn_1^{(2)}$, $dn_2^{(2)}$, etc., son realmente independientes. Por consiguiente, en el equilibrio, para un sistema cerrado donde $dU = 0$, se deduce que¹

$$\frac{\partial U}{\partial S^{(2)}} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial V^{(2)}} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial n_1^{(2)}} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial n_2^{(2)}} = 0, \quad \text{etc.} \quad (\text{A.8})$$

Por tanto, $T^{(2)} - T^{(1)} = 0$, o

$$T^{(2)} = T^{(1)}, \quad T^{(3)} = T^{(1)}, \quad \text{etc.} \quad (\text{A.9})$$

Análogamente,

$$P^{(2)} = P^{(1)}, \quad P^{(3)} = P^{(1)}, \quad \text{etc.} \quad (\text{A.10})$$

y

$$\mu_1^{(2)} = \mu_1^{(1)}, \quad \mu_1^{(3)} = \mu_1^{(1)}, \quad \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(1)}, \quad \mu_2^{(3)} = \mu_2^{(1)}, \quad \text{etc.} \quad (\text{A.11})$$

Las Ecuaciones (A.9), (A.10) y (A.11) indican que, en el equilibrio interno con respecto a los tres procesos (transferencia de calor, desplazamiento de las paredes del sistema y transferencia de masa), la temperatura, la presión y el potencial químico de cada componente son idénticos en cualquier parte del sistema heterogéneo y cerrado. Esta uniformidad se expresa por medio de las Ecuaciones (2.25), (2.26) y (2.27).

Aunque en esta sección se han excluido las reacciones químicas, se puede demostrar que la Ecuación (2.27) no se altera por la presencia de estas reacciones. Para cada componente i en equilibrio, el potencial químico de i es el mismo en todas las fases, independientemente de si el componente i puede participar, o no, en una reacción química, en una de (o todas) estas fases. Esto es cierto siempre que todas las reacciones químicas se encuentren también en equilibrio.

Sin embargo, la existencia de reacciones químicas afecta a la regla de las fases dada en la Ecuación (2.32). En esta ecuación, m es el número de componentes químicos distintos en ausencia de reacciones químicas. Si hay reacciones químicas, entonces m es el número de componentes *independientes*, es decir, el número de componentes químicos distintos menos el número de equilibrios químicos que interrelacionan estos componentes.

¹ F. B. Hildebrand, 1976, *Methods of Applied Mathematics*, 2.^a ed. (Englewood Cliffs: Prentice-Hall).

Introducción a la termodinámica estadística

La mecánica estadística describe el comportamiento de los sistemas macroscópicos en función de las propiedades microscópicas, por ejemplo, las de partículas como átomos, moléculas, iones, etc. La parte de la mecánica estadística que trata los estados de equilibrio se denomina *termodinámica estadística*; este Apéndice aporta una breve introducción con el fin de proporcionar las ecuaciones con que se trabaja en la termodinámica estadística. Para discusiones más detalladas remitiremos al lector a los textos especializados, algunos de ellos mencionados al final de este Apéndice. Este resumen es similar a las discusiones que se encuentran en los textos de Reed y Gubbins (1973) y Everdell (1975).

Estados termodinámicos y estados cuánticos de un sistema

La definición termodinámica de un sistema macroscópico (es decir, el enunciado especificando los valores fijos de la energía, el volumen y la composición del sistema) sólo proporciona una descripción parcial e incompleta desde un punto de vista molecular. Por ejemplo, en un cristal puro, a temperatura y volumen constantes, hay muchas ordenaciones posibles de los átomos en la red que pueden corresponder al mismo estado termodinámico.

Según la mecánica cuántica, la descripción más completa posible de un sistema consiste en especificar su función de onda, la magnitud ψ que aparece en la ecuación de Schrödinger. Cuando se conoce ψ como una función de las coordenadas de las partículas elementales, tenemos la descripción del *estado cuántico* del sistema. Para un sistema macroscópico ($\approx 10^{24}$ electrones y núcleos) muchos de estos estados cuánticos, en realidad muchísimos, pueden ser compatibles con el mismo valor de la energía total, el volumen y la composición del sistema.

Cuando se mide una propiedad macroscópica X (por ejemplo, la presión, la densidad, etc.) el valor obtenido es consecuencia del movimiento caótico y las colisiones de un gran número de moléculas; cuando se observa la propiedad X durante un período breve de tiempo (por ejemplo, 10^{-8} s), su magnitud fluctúa. En la práctica, sin embargo, el tiempo necesario para una medida macroscópica suele ser mucho mayor que 10^{-8} s, por lo que las fluctuaciones no se observan. En otras palabras, las propiedades macroscópicas son *promedios temporales* sobre un gran número de posibles estados cuánticos que un sistema

puede tener, aunque todos estos estados cuánticos son compatibles con los valores observados macroscópicamente.

El objeto de la termodinámica estadística es calcular estos promedios temporales en función de las propiedades moleculares.

Postulados básicos y colectivos

Con el fin de calcular los promedios temporales sobre todos los posibles estados cuánticos, se precisan algunos postulados. Para dar una formulación exacta de los postulados básicos, es útil definir un *colectivo*, que es un gran número de sistemas imaginarios. En el colectivo, cada sistema tiene las mismas propiedades macroscópicas que describen el estado termodinámico del sistema real que nos interesa. Aunque todos los sistemas individuales que componen el colectivo tienen las mismas propiedades macroscópicas, pueden estar en distintos estados cuánticos.

Si, por ejemplo, la energía total del sistema real es E , el volumen es V y el número de moléculas es N , cada sistema del colectivo tiene de energía E , de volumen V y de número de moléculas N . O en otro caso, supongamos que el sistema real tiene N moléculas en el volumen V con paredes conductoras al calor, y está inmerso en un foco calorífico. En este caso, todos los sistemas del colectivo, cada uno de ellos con N moléculas en el volumen V y paredes conductoras, se encontrarán inmersos en el mismo foco calorífico.

Estos dos ejemplos corresponden a los dos tipos de sistemas más frecuentes en termodinámica química. El primero es un *sistema aislado* (N , V y E constantes) y el segundo es un *sistema cerrado isoterma* (N , V y T constantes). Los colectivos correspondientes se denominan *colectivo microcanónico* y *colectivo canónico*, respectivamente.

Una vez explicado brevemente el significado del colectivo, es posible formular el primer postulado de la mecánica estadística:

El promedio temporal de una propiedad dinámica¹ de un sistema real es igual al promedio de esta propiedad en el colectivo.

Para calcular el promedio de un colectivo, es necesario conocer las probabilidades de los diferentes estados cuánticos de los sistemas del colectivo. Estas probabilidades se enuncian en el segundo postulado de la mecánica estadística:

Todos los estados cuánticos accesibles y distinguibles de un sistema cerrado, de energía constante (colectivo microcanónico), son igualmente probables.

Estos postulados se expresan mediante las siguientes ecuaciones:

$$X = \sum_i p_i X_i \quad (\text{B.1})$$

y

$$p_1 = p_2 = p_3 = \dots = p_i = \dots \quad (\text{B.2})$$

donde X es la propiedad macroscópica, dinámica, medida en el sistema real y X_i es el valor de esta propiedad en el sistema del colectivo que se encuentra en el estado cuántico i . La probabilidad p_i es la probabilidad del estado cuántico i de los sistemas del colectivo, normalizada de tal forma que $\sum_i p_i = 1$. La notación \sum_i indica que el sumatorio se extiende a todos los posibles estados cuánticos.

Para comprender mejor los términos «colectivo» y «promedio de un colectivo», consideremos el siguiente ejemplo. En una caja (que es el sistema real) hay seis esferas, todas del mismo tamaño; una es

¹ Una propiedad *dinámica* (por ejemplo, la presión) es aquella que fluctúa en el tiempo; por el contrario, propiedad *estática* (por ejemplo, la masa) es aquella que es constante en el tiempo.

blanca, dos son rojas y tres, azules. Sin mirar al interior de la caja, tomamos una esfera, tomamos nota de su color y la devolvemos al interior de la caja. Si repetimos esta operación suficiente número de veces, por ejemplo 1000 veces, encontramos que los números totales de apariciones de bolas blancas, rojas y azules, están en la relación 1 : 2 : 3, respectivamente. Imaginemos ahora que tenemos 1000 cajas de este tipo, cada una con seis esferas como la descrita anteriormente; el conjunto de 1000 cajas es el colectivo. Si tomamos una esfera de cada caja y anotamos el color, de nuevo, las relaciones del número total de blancos, rojos y azules será 1 : 2 : 3.

Este ejemplo pone de manifiesto que el resultado de un experimento repetido en una caja es idéntico al que se obtiene con un solo experimento repetido en un colectivo de muchas cajas (sistemas). En otras palabras, se postula que el promedio en el tiempo es igual al promedio en el colectivo. Esta suposición se denomina *hipótesis ergódica*.

Colectivo canónico

El *colectivo canónico* está formado por un gran número de sistemas cerrados, cada uno con un volumen fijo y un número de moléculas fijado, que se encuentran inmersos en un foco calorífico. Para calcular el promedio del colectivo, debemos conocer la distribución de estados cuánticos, es decir, la probabilidad de encontrar a un sistema cualquiera del colectivo canónico en un estado cuántico determinado. Para realizar el cálculo, visualizaremos los K sistemas del colectivo canónico como celdas de volumen V que contienen cada una de ellas N moléculas. Todas las celdas están en contacto térmico entre sí pero el colectivo está térmicamente aislado del exterior, como se ilustra en la Figura B.1.



Figura B.1 Colectivo canónico formado por K sistemas; cada uno de ellos está en contacto térmico con los restantes $K - 1$ sistemas, permitiendo el intercambio de energía.

El colectivo canónico es un sistema aislado de volumen KV con KN moléculas y energía total E_T . Los K sistemas pueden estar en diferentes estados de energía y pueden intercambiar energía entre sí. Cada sistema está en contacto con un foco calorífico formado por los otros $(K - 1)$ sistemas.

Si hay $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$ sistemas que se encuentran en los estados cuánticos 1, 2, ..., i , ..., con valores propios de la energía $E_1, E_2, \dots, E_i, \dots$, respectivamente, los valores $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$ determinan la distribución de estados cuánticos en el colectivo canónico. Hay muchas distribuciones que satisfacen las relaciones:

$$\sum_i n_i = K \tag{B.3}$$

$$\sum_i n_i E_i = E_i \quad (\text{B.4})$$

Sea n una distribución *determinada* de estados cuánticos que se compone de n_1 sistemas en el estado cuántico 1, n_2 sistemas en el estado cuántico 2, etc. Hay un gran número de estados, $\Omega(n)$, del colectivo canónico compatibles con esta determinada distribución. El valor de $\Omega(n)$ es el número que tenemos que calcular.

Podemos formular el problema en términos combinatorios: queremos encontrar el número de posibles ordenaciones diferentes de un total de n elementos, de manera que n_1, n_2, \dots elementos sean indiscernibles. El resultado es (véase Apéndice B.1)

$$\Omega(n) = \frac{(n_1 + n_2 + n_3 + \dots)!}{n_1! n_2! n_3! \dots} = \frac{K!}{\prod_i n_i!} \quad (\text{B.5})$$

La *probabilidad* de encontrar un sistema determinado en un estado cuántico i , dentro de una distribución dada n , viene dada por

$$(p_i)_n = \frac{n_i(n)}{K} \quad (\text{B.6})$$

El índice n indica que la Ecuación (B.6) se aplica a la distribución n . Sin embargo, hay un gran número de distribuciones compatibles con las Ecuaciones (B.3) y (B.4) y, por consiguiente, la probabilidad dada por la Ecuación (B.6) no es suficiente. Necesitamos una probabilidad promediada sobre todas las posibles distribuciones. Como el colectivo es un sistema aislado de energía constante, todos los estados cuánticos accesibles y discernibles son igualmente probables. En consecuencia, el peso de cada distribución n es proporcional a $\Omega(n)$. La *probabilidad media* $\langle p_i \rangle$ viene dada por

$$\langle p_i \rangle = \frac{\sum_n (p_i)_n \Omega(n)}{\sum_n \Omega(n)} = \frac{1}{K} \frac{\sum_n n_i(n) \Omega(n)}{\sum_n \Omega(n)} \quad (\text{B.7})$$

donde K es el número total de sistemas en el colectivo canónico; $n_i(n)$ es el número de sistemas de la distribución n que están en el estado cuántico i con un valor propio de la energía, E_i ; $\Omega(n)$ es el número de estados del colectivo canónico de la distribución n ; y \sum_n indica la suma sobre todas las distribuciones compatibles con las condiciones de contorno, Ecuaciones (B.3) y (B.4).

En principio, la Ecuación (B.7) permite calcular cualquier propiedad dinámica de un sistema cerrado con volumen, V , constante y número de moléculas, N , constante. Por razones prácticas, sería deseable no tener que llevar a cabo todos los sumatorios. Afortunadamente, cuando el número de sistemas en el colectivo se hace muy grande ($K \rightarrow \infty$), puede aplicarse el método del término máximo (véase Apéndice B.2), y el sumatorio puede ser sustituido por la *distribución más probable*, es decir, la distribución del colectivo canónico con el número máximo de estados cuánticos. La probabilidad media de la Ecuación (B.7) puede ser sustituida por su valor *más probable*, p_i^* :

$$p_i^* = \frac{1}{K} \frac{\Omega(n^*) n_i(n^*)}{\Omega(n^*)} = \frac{n_i(n^*)}{K} \quad (\text{B.8})$$

donde $n_i(n^*)$ es el número de sistemas en la distribución n^* , que están en el estado cuántico i , con un valor propio para la energía, E_i y donde $\Omega(n^*)$ es el número de estados de la distribución más probable del colectivo canónico.

Para calcular $\Omega(n^*)$, valor máximo de $\Omega(n)$, la Ecuación (B.5) se escribe como

$$\ln \Omega(n) = \ln(K!) - \sum_i \ln(n_i!) \quad (\text{B.9})$$

La condición del máximo es [obsérvese que $\ln(K!) = \text{constante}$]:

$$\delta \ln \Omega(n^*) = 0 = \sum_i \delta \ln(n_i!) \quad (\text{B.10})$$

Utilizando la fórmula de Stirling (véase Apéndice B.3), se obtiene

$$\sum_i \delta \ln(n_i!) = \sum_i \ln n_i \delta n_i = 0 \quad (\text{B.11})$$

Como K y E_i son constantes, las Ecuaciones (B.3) y (B.4) pueden escribirse como

$$\delta K = \sum_i \delta n_i = 0 \quad (\text{B.12})$$

$$\delta E_i = \sum_i E_i \delta n_i = 0 \quad (\text{B.13})$$

Ahora aplicamos el método de los *multiplicadores indeterminados*, de Lagrange². Multiplicando la Ecuación (B.12) por α y la Ecuación (B.13) por β , y sumando ambas a la Ecuación (B.11), se obtiene

$$\sum_i \alpha \delta n_i + \sum_i \beta E_i \delta n_i + \sum_i \ln n_i \delta n_i = \sum_i (\alpha + \beta E_i + \ln n_i) \delta n_i = 0 \quad (\text{B.14})$$

Como las variaciones de δn_i son independientes, la Ecuación (B.14) se cumple para cualquier valor de i , solamente cuando

$$\alpha + \beta E_i + \ln n_i = 0 \quad (\text{B.15})$$

o

$$n_i = e^{-\alpha} e^{-\beta E_i} \quad (\text{B.16})$$

El multiplicador α puede eliminarse utilizando la Ecuación (B.3). Se deduce entonces

$$n_i = K \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad (\text{B.17})$$

y utilizando la Ecuación (B.8),

$$p_i^* = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad (\text{B.18})$$

donde p_i^* es la probabilidad de encontrar un sistema dado del colectivo canónico en el estado cuántico i , con el valor propio de la energía, E_i . El sumatorio \sum_i se extiende a todos los posibles estados cuánticos.

² El método de Lagrange es conveniente para evaluar los extremos de una función de varias variables a la que se imponen relaciones adicionales (restricciones) entre esas variables.

Análogos estadísticos de las propiedades termodinámicas en el colectivo canónico. Utilizando el primer postulado de la termodinámica estadística [Ecuación (B.1)], se puede calcular con la Ecuación (B.18) cualquier propiedad dinámica de un sistema cerrado e isotermo. Por ejemplo, la energía E , que en termodinámica clásica es la energía interna, U , viene dada por

$$U = E = \sum_i p_i^* E_i = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad (\text{B.19})$$

El sumatorio en el denominador se denomina *función de partición canónica*, Q :

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i(V, N)} \quad (\text{B.20})$$

$E_i(V, N)$ es la energía del sistema del colectivo que se encuentra en el estado cuántico i ; el término entre paréntesis, (V, N) , indica el colectivo canónico. La función de partición, Q , depende de β , V y N . Por diferenciación parcial de la Ecuación (B.20) se obtiene otra forma de expresar la Ecuación (B.19):

$$U = E = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{V, N} \quad (\text{B.21})$$

A continuación establecemos el significado físico del coeficiente β , introducido formalmente en la Ecuación (B.14); β es una propiedad intensiva cuyo valor debe ser el mismo para todos los sistemas del colectivo canónico porque todos estos sistemas están en equilibrio térmico con el mismo foco calorífico. La única propiedad que posee esta característica es la temperatura. Sin embargo, las dimensiones de β son las de la inversa de la energía, diferentes de las de la temperatura termodinámica. Para establecer la conexión entre la temperatura termodinámica, T , y el parámetro mecano-estadístico, β , utilizaremos una simple proporcionalidad

$$T = \frac{1}{k\beta} \quad (\text{B.22})$$

donde k es una constante universal conocida como *constante de Boltzmann*; si T se expresa en kelvin, $k = 1,38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$.

Se pueden obtener otros análogos estadísticos de las funciones termodinámicas mediante operaciones matemáticas. En primer lugar, la diferenciación de la Ecuación (B.19) conduce a

$$dU = dE = \sum_i E_i dp_i^* + \sum_i p_i^* dE_i \quad (\text{B.23})$$

Para un sistema con el número de moléculas constante, dE_i viene dado por

$$dE_i = \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_N dV \quad (\text{B.24})$$

Además, se puede demostrar que

$$\sum_i E_i dp_i^* = \beta^{-1} d \left(- \sum_i p_i^* \ln p_i^* \right) = T d \left(-k \sum_i p_i^* \ln p_i^* \right) \quad (\text{B.25})$$

Sustituyendo las Ecuaciones (B.24) y (B.25) en la Ecuación (B.23), se obtiene

$$dU = Td\left(-k \sum_i p_i^* \ln p_i^*\right) + \sum_i p_i^* \left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)_N dV \quad (\text{B.26})$$

A partir de la termodinámica clásica, podemos escribir

$$dU = TdS - PdV \quad (\text{B.27})$$

Comparando las Ecuaciones (B.26) y (B.27), se obtiene la expresión estadística de la entropía S :

$$S = -k \sum_i p_i^* \ln p_i^* \quad (\text{B.28})$$

que puede escribirse como

$$S = k \left[\ln Q + \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T}\right)_{V,N} \right] \quad (\text{B.29})$$

Con ayuda de las relaciones fundamentales de la termodinámica clásica, la Ecuación (B.29) puede utilizarse para deducir otros análogos (véase la Tabla 2.1). La Tabla B.1 presenta algunos análogos termodinámico-estadísticos en función de la función de partición canónica, Q .

Tabla B.1 Análogos estadísticos de las funciones termodinámicas.

Termodinámica clásica	Termodinámica estadística	
	Colectivo canónico	Colectivo gran canónico
U	$kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T}\right)_{V,N}$	$kT \left[\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \mu}\right)_{T,V} + \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln T}\right)_{V,\mu} \right]$
S	$k \left[\ln Q + \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T}\right)_{V,N} \right]$	$k \left[\ln \Xi + \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln T}\right)_{V,\mu} \right]$
PV	$kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V}\right)_{T,N}$	$kT \ln \Xi$
H	$kT \left[\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T}\right)_{V,N} + \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V}\right)_{T,N} \right]$	$kT \left[\ln \Xi + \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \mu}\right)_{T,V} + \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln T}\right)_{V,\mu} \right]$
A	$-kT \ln Q$	$kT \left[\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \mu}\right)_{T,V} - \ln \Xi \right]$
G	$-kT \left[\ln Q - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V}\right)_{T,N} \right]$	$kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \mu}\right)_{T,V}$

Para ilustrar el significado estadístico de la entropía, consideremos el caso especial de un colectivo donde todos los posibles estados cuánticos son igualmente probables (colectivo microcanónico):

$$p_1 = p_2 = \dots = p_i = \dots = \frac{1}{W} \quad (\text{B.30})$$

donde W es el número de estados cuánticos posibles del sistema. En este caso, recordando que $\sum_i p_i = 1$, la Ecuación (B.28) se reduce a la *relación de Boltzmann*

$$S = -k(-\ln W) \sum_i p_i = k \ln W \quad (\text{B.31})$$

donde W es la *probabilidad termodinámica*. Aunque la Ecuación (B.31) es solamente un caso particular de las Ecuaciones (B.28) y (B.29), podemos utilizarla para deducir una conclusión importante: si un sistema se encuentra en su único estado cuántico posible (por ejemplo, un cristal perfecto en el cero absoluto de temperatura), $W = 1$ y

$$S = k \ln W = 0 \quad (\text{B.32})$$

La Ecuación (B.32) es la versión estadística del *tercer principio de la termodinámica*.

Colectivo gran canónico

En algunas aplicaciones, es conveniente utilizar un colectivo donde los sistemas puedan intercambiar materia, además de energía. Éste es el *colectivo gran canónico*, constituido por un gran número de sistemas *abiertos*, cada uno con un volumen V constante, que están en equilibrio interno y que son capaces de intercambiar materia (moléculas) y energía con sus alrededores. Para describir el estado termodinámico de este colectivo, es conveniente utilizar como variables independientes la temperatura T , el volumen V , y los potenciales químicos μ_1, μ_2, \dots , de los componentes 1, 2, ... de los sistemas. Por sencillez, consideraremos un sistema de un solo componente. La generalización a sistemas multicomponentes es sencilla, como puede verse en muchos textos de mecánica estadística.

Para el cálculo de los promedios del colectivo, debemos conocer la distribución de los estados cuánticos de los sistemas. Además, es necesario conocer las probabilidades de los estados cuánticos para los sistemas del colectivo gran canónico.

El procedimiento es similar al utilizado para calcular las propiedades del colectivo canónico. Supongamos que cada uno de los K sistemas del colectivo gran canónico es una celda de volumen V . Cada celda puede intercambiar materia y energía con otras celdas, pero el colectivo en su conjunto está completamente aislado, como ilustra la Figura B.2. Las líneas discontinuas indican que, al contrario que en la Figura B.1, se permite el intercambio de materia y de energía.

El colectivo es un sistema aislado de volumen KV , energía total E y número total de moléculas N . Los K sistemas pueden estar en diferentes estados de energía, pero pueden intercambiar energía y materia entre sí porque cada uno de ellos está en contacto con un gran reservorio de calor y materia formado por los restantes $(K - 1)$ sistemas.

El estado cuántico de todo el colectivo está determinado si se conocen el número de moléculas, N , y los valores propios de la energía, $E_j(N, V)$ de todos sus sistemas. Si cada uno de los sistemas $n_1(N)$, $n_2(N)$, ..., $n_j(N)$, ... contiene N moléculas y los valores propios de la energía son $E_1(N, V)$, $E_2(N, V)$, ..., $E_j(N, V)$, ..., respectivamente, los valores $n_1(N)$, $n_2(N)$, ..., $n_j(N)$, ... determinan la distribución de los sistemas del colectivo gran canónico con respecto a los estados de energía para unos valores dados de V y N . Al contrario que en el colectivo canónico, N no es constante. El número total de estados cuánticos $\Omega(n)$ para una distribución n es

$$\Omega(n) = \frac{[\sum_j n_j(N)]!}{\prod_j n_j(N)!} \quad (\text{B.33})$$

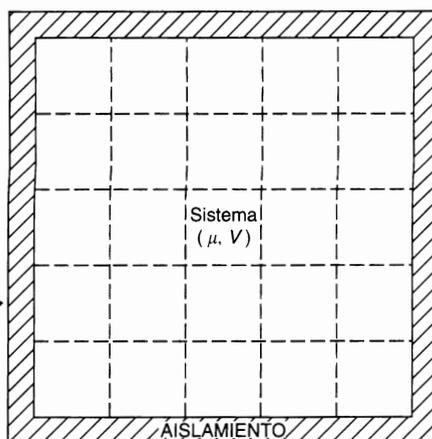


Figura B.2 Colectivo canónico formado por K sistemas; cada uno de ellos está en contacto térmico con los restantes $K - 1$ sistemas, permitiendo el intercambio de energía.

Hay muchas de estas distribuciones, pero todas tienen que cumplir las siguientes condiciones:

$$\sum_j n_j(N) = K \tag{B.34}$$

$$\sum_j n_j(N) E_j(N) = E_t \tag{B.35}$$

$$\sum_j n_j(N) N = N_t \tag{B.36}$$

La probabilidad de que, en una distribución dada, un sistema contenga N moléculas y se encuentre en un estado cuántico j , es

$$p_j(N) = \frac{n_j(N)}{K} \tag{B.37}$$

La probabilidad tiene que estar promediada sobre todas las posibles distribuciones. Cuando el número de sistemas en el colectivo se hace muy grande ($K \rightarrow \infty$), se puede utilizar el método del término máximo (véase el Apéndice B.2) y la probabilidad media puede sustituirse por el valor más probable $p_j^*(N)$:

$$\langle p_j(N) \rangle = p_j^*(N) = \frac{n_j^*(N)}{K} \tag{B.38}$$

donde $n_j^*(N)$ es el número de sistemas en el colectivo gran canónico que tiene la distribución más probable. Cada uno de estos sistemas contiene N moléculas y está en el estado cuántico con el valor propio de la energía $E_j(N)$.

Para calcular $\Omega(n^*)$, el valor máximo de $\Omega(n)$, la Ecuación (B.33) se escribe como

$$\ln \Omega(n) = \ln \left[\sum_j n_j(N) \right]! - \sum_j \ln n_j(N)! \tag{B.39}$$

La condición de máximo viene dada por

$$\delta \ln \Omega(n^*) = \delta \ln \left[\sum_j n_j^*(N) \right]! - \delta \sum_j \ln n_j^*(N)! = 0 \tag{B.40}$$

Utilizando la fórmula de Stirling (véase el Apéndice B.3) y recordando que K es una constante, la Ecuación (B.40) se transforma en

$$\delta \ln \Omega(n^*) = 0 = - \sum_j \ln n_j^*(N) \delta n_j(N) \quad (\text{B.41})$$

Como K , E , y N son constantes, las Ecuaciones (B.34), (B.35) y (B.36) se pueden escribir como

$$\delta K = \sum_j \delta n_j(N) = 0 \quad (\text{B.42})$$

$$\delta E_t = \sum_j E_j(N, V) \delta n_j(N) = 0 \quad (\text{B.43})$$

$$\delta N_t = \sum_j N \delta n_j(N) = 0 \quad (\text{B.44})$$

Utilizando el método de Lagrange, es decir, multiplicando la Ecuación (B.42) por α , la Ecuación (B.43) por β , y la Ecuación (B.44) por γ , y sumando las tres a la Ecuación (B.41) se obtiene

$$\begin{aligned} \sum_j \alpha \delta n_j(N) + \sum_j \beta E_j(N, V) \delta n_j(N) + \sum_j \gamma N \delta n_j(N) + \sum_j \ln n_j^*(N) \delta n_j(N) \\ = \sum_j [\alpha + \beta E_j(N, V) + \gamma N + \ln n_j^*(N)] \delta n_j(N) = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.45})$$

Como las variaciones de $\delta n_j(N)$ son independientes, la Ecuación (B.45) se cumple para cualquier valor de j , cuando

$$\alpha + \beta E_j(N, V) + \gamma N + \ln n_j^*(N) = 0 \quad (\text{B.46})$$

o

$$n_j^*(N) = e^{-\alpha} e^{-\beta E_j(N, V)} e^{-\gamma N} \quad (\text{B.47})$$

Utilizando la Ecuación (B.34), se elimina el multiplicador α , y

$$n_j^*(N) = K \frac{e^{-\beta E_j(N, V)} e^{-\gamma N}}{\sum_j e^{-\beta E_j(N, V)} e^{-\gamma N}} \quad (\text{B.48})$$

Combinando esta ecuación con la Ecuación (B.38), resulta

$$p_j^*(N) = \frac{e^{-\beta E_j(N, V)} e^{-\gamma N}}{\sum_j e^{-\beta E_j(N, V)} e^{-\gamma N}} \quad (\text{B.49})$$

donde $p_j^*(N)$ es la probabilidad de que un sistema del colectivo gran canónico, elegido al azar, contenga N moléculas y se encuentre en el estado cuántico con el valor propio de la energía $E_j(N, V)$.

Análogos estadísticos de las propiedades termodinámicas en el colectivo gran canónico. Utilizando la Ecuación (B.49) junto con el primer postulado, podemos calcular cualquier propiedad dinámica de un sistema abierto e isoterma. Por ejemplo, la energía E , que se corresponde con la energía interna U en termodinámica clásica, viene dada por

$$U = E = \sum_j p_j^*(N) E_j(N, V) = \frac{\sum_j E_j(N, V) e^{-\beta E_j(N, V)} e^{-\gamma N}}{\sum_j e^{-\beta E_j(N, V)} e^{-\gamma N}} \quad (\text{B.50})$$

El sumatorio en el denominador se denomina *gran función de partición*, Ξ :

$$\Xi = \sum_j e^{-\beta E_j(N, V)} e^{-\gamma N} \quad (\text{B.51})$$

donde Ξ depende de β , γ , V y N .

El número de moléculas del sistema abierto e isotermo se obtiene a partir de

$$\bar{N} = \sum_j p_j^*(N) N \quad (\text{B.52})$$

El sumatorio \sum_j se extiende a todos los valores de N y a todos los estados cuánticos con un valor dado de N . El significado físico del multiplicador β es el mismo dado en la Ecuación (B.22).

Diferenciando la Ecuación (B.50) se obtiene

$$dU = dE = \sum_j E_j(N, V) dp_j^*(N) + \sum_j p_j^*(N) dE_j(N, V) \quad (\text{B.53})$$

El primer término del segundo miembro de la Ecuación (B.53) se puede escribir como

$$\sum_j E_j(N, V) dp_j^*(N) = \beta^{-1} d[-\sum_j p_j^*(N) \ln p_j^*(N)] - \gamma \beta^{-1} d\bar{N} \quad (\text{B.54})$$

Para un sistema abierto e isotermo que puede realizar solamente trabajo mecánico (PV), el segundo término del segundo miembro de la Ecuación (B.53)³ se puede escribir como

$$\sum_j p_j^*(N) dE_j(N, V) = \sum_j p_j^*(N) \frac{\partial E_j(N, V)}{\partial V} dV \quad (\text{B.55})$$

Sustituyendo las Ecuaciones (B.54) y (B.55) en la Ecuación (B.53), y utilizando la Ecuación (B.22), se obtiene

$$dU = Td[-k \sum_j p_j^*(N) \ln p_j^*(N)] + \sum_j p_j^*(N) \frac{\partial E_j(N, V)}{\partial V} dV - \gamma kTd\bar{N}e \quad (\text{B.56})$$

La correspondiente relación de la termodinámica clásica es

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (\text{B.57})$$

donde, de nuevo, N es el número de moléculas (no moles) y μ es el potencial químico de una molécula. Comparando las Ecuaciones (B.56) y (B.57) se obtienen los análogos estadísticos para la entropía y el potencial químico:

$$S = -k \sum_j p_j^*(N) \ln p_j^*(N) \quad (\text{B.58})$$

y

$$\mu = -\gamma \beta^{-1} = -\gamma kT \quad (\text{B.59})$$

³ En un grupo de sistemas del colectivo con un número dado N , $E_j(N, V)$ puede variar solamente con el volumen.

Utilizando las Ecuaciones (B.22) y (B.59), la gran función de partición [Ecuación (B.51)] puede escribirse como

$$\Xi = \sum_j e^{-E_j(N,V)/kT} e^{N\mu/kT} \quad (\text{B.60})$$

Por diferenciación parcial de la Ecuación (B.60) se obtiene otra forma de escribir la Ecuación (B.50):

$$U = kT \left[\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \mu} \right)_{T,V} + \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln T} \right)_{V,\mu} \right] \quad (\text{B.61})$$

y la Ecuación (B.58) se transforma en

$$S = k \left[\ln \Xi + \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln T} \right)_{V,\mu} \right] \quad (\text{B.62})$$

Los análogos estadísticos de otras propiedades termodinámicas se pueden deducir en función de la gran función de partición utilizando las Ecuaciones (B.61) y (B.62) y las relaciones de la termodinámica clásica (véase la Tabla 2.1). Los resultados se encuentran en la Tabla B.1.

Función de partición semiclásica

Cuando se calcula la función de partición canónica, es conveniente examinar separadamente las contribuciones a la energía de los distintos grados de libertad moleculares. La factorización más importante consiste en separar la contribución *traslacional* Q_{tras} (debida a la posición y movimiento de los centros de masa moleculares) de las demás contribuciones, debidas a los otros grados de libertad tales como la rotación y la vibración. A estos otros grados de libertad se les denomina grados de libertad *internos*, aunque son internos solamente en las moléculas esféricas pequeñas. En este contexto, interno significa independiente de la densidad.

La función de partición factorizada tiene la forma

$$Q = Q_{\text{int}}(N, T) Q_{\text{tras}}(N, T, V) \quad (\text{B.63})$$

donde Q_{int} se supone independiente del volumen, es decir, Q_{int} tiene el mismo valor para un fluido denso o un sólido que para un gas ideal. La Ecuación (B.63) es estrictamente válida, solamente, para fluidos monoatómicos (por ejemplo, argón), pero proporciona una buena aproximación para moléculas de simetría esférica o casi esférica como CCl_4 y $\text{C}(\text{CH}_3)_4$. No es válida, por tanto, para sistemas formados por moléculas grandes y asimétricas o moléculas que interaccionen con fuerzas dipolares intensas o enlaces de hidrógeno, como sucede, por ejemplo, en los alcoholes. Puesto que las fuerzas polares dependen de la orientación, la rotación de un dipolo depende de las posiciones de los centros de masas.

En la aproximación clásica, la función de partición traslacional, Q_{tras} , se desdobra en el producto de dos factores, uno procedente de la *energía cinética* y otro de la *energía potencial*. En un sistema de un componente formado por N moléculas, Q_{tras} viene dada por

$$Q_{\text{tras}} = Q_{\text{cin}}(N, T) Z_N(N, T, V) \quad (\text{B.64})^4$$

donde

$$Q_{\text{cin}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2 N} \frac{1}{N!} \quad (\text{B.65})$$

⁴ Para la deducción de las Ecuaciones (B.65) y (B.66), véase alguna de las referencias al final de este Apéndice.

y

$$Z_N = \int \cdots \int_V \exp \left[-\frac{\Gamma_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{kT} \right] d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (\text{B.66})$$

En estas ecuaciones, m es la masa de una molécula, k es la constante de Boltzmann y h es la constante de Planck; $\Gamma_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ es la energía potencial de todo el sistema formado por N moléculas cuyas posiciones se describen por $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$. Para un número dado de moléculas, el primer factor de la Ecuación (B.64), Q_{cin} , depende sólo de la temperatura. El segundo factor, la *función de partición configuracional*, Z_N , depende de la temperatura y el volumen. Por tanto, la parte configuracional proporciona la única contribución que depende de las fuerzas intermoleculares. Sin embargo, hay que mencionar que Z_N no es la unidad para el gas ideal ($\Gamma_i = 0$) porque en ese caso,

$$Z_N^{\text{id}} = V^N \quad (\text{B.67})$$

La función de partición canónica completa puede ser escrita como

$$Q = Q_{\text{int}}(N, T) Q_{\text{cin}}(N, T) Z_N(N, T, V) \quad (\text{B.68})$$

La Ecuación (B.68) es la relación básica en la termodinámica estadística de fluidos densos y diluidos cuyas moléculas interactúan con fuerzas centrales.

Propiedades residuales y configuracionales. A partir de la Ecuación (B.68), puede expresarse $\ln Q$ como la suma de las partes cinética, interna y configuracional:

$$\ln Q = \ln Q_{\text{int}} + \ln Q_{\text{cin}} + \ln Z_N \quad (\text{B.69})$$

Sustituyendo la Ecuación (B.69) en una de las ecuaciones de la Tabla B.1, se obtienen contribuciones separadas a las propiedades termodinámicas. Así, para una propiedad X ,

$$X = X^{\text{int}}(N, T) + X^{\text{cin}}(N, T) + X^{\text{conf}}(N, T, V) \quad (\text{B.70})$$

donde los superíndices indican la parte de la función de partición de donde procede cada término. Las partes interna y cinética son idénticas a las de un gas ideal. El término X^{conf} , denominado *propiedad configuracional*, procede del $\ln Z_N$, la parte configuracional de la función de partición. Las ecuaciones para X^{conf} se obtienen sustituyendo Q por Z_N en las ecuaciones de la Tabla B.1. Así, la presión, la energía interna y la energía Helmholtz configuracionales vienen dadas por

$$P^{\text{conf}} = P = kT \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (\text{B.71})$$

$$U^{\text{conf}} = kT \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \ln T} \right)_{V, N} \quad (\text{B.72})$$

$$A^{\text{conf}} = -kT \ln Z_N \quad (\text{B.73})$$

Las propiedades configuracionales son las únicas contribuciones que dependen de las fuerzas intermoleculares, como se indica en la Sección anterior. Hay que hacer notar que estas contribuciones no son cero para los gases ideales (ausencia de fuerzas intermoleculares) porque en ese caso, Z_N viene dado por la Ecuación (B.67).

Z_N tiene dimensiones de V^N . Por consiguiente, el valor calculado para propiedades como A^{conf} o S^{conf} , proporcional a $\ln Z_N$, depende de las unidades escogidas para Z_N . Éstas no son arbitrarias sino que deben ser las mismas que las utilizadas para $(Q_{\text{cin}})^{-1}$ porque la función de partición completa, Q , es adimensional. Por tanto, cuando se escriben valores de la entropía, o la energía Gibbs, o la energía Helmholtz configuracionales, es necesario indicar las unidades de Z_N . Esta dificultad no afecta a P^{conf} , U^{conf} y H^{conf} porque $d \ln Z_N = d Z_N / Z_N$; y en este caso, las dimensiones de Z_N se cancelan.

A veces, es conveniente introducir una propiedad alternativa (pero equivalente) denominada *propiedad residual*⁵. Las funciones residuales se definen de manera que proporcionen una medida directa de la contribución de las fuerzas intermoleculares a la propiedad, en un estado determinado. Para cualquier propiedad X de una sustancia, para unos valores dados de temperatura, volumen y número de moléculas, la propiedad *residual* X se define como⁶

$$X^R(T, V, N) = X(T, V, N) - X^{\text{id}}(T, V, N) \quad (\text{B.74})$$

donde el superíndice R significa residual. Por tanto, la propiedad residual X se obtiene sustrayendo la propiedad del gas ideal a la del fluido real, ambos a la misma T , V y N . Como X^{id} es el valor en un fluido a T , V y N en ausencia de fuerzas intermoleculares, X^R representa la contribución a X por la «aparición» de las fuerzas intermoleculares. Las ecuaciones para las propiedades residuales se pueden obtener a partir de las expresiones de la Tabla B.1 junto con la Ecuación (B.67). Por tanto,

$$P^R = kT \left[\frac{\partial \ln(Q/Q^{\text{id}})}{\partial V} \right]_{T, N} = kT \left[\frac{\partial \ln(Z_N/Z_N^{\text{id}})}{\partial V} \right]_{T, N} = kT \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{T, N} - \frac{NkT}{V} = P^{\text{conf}} - P^{\text{id}} \quad (\text{B.75})$$

$$U^R = kT \left[\frac{\partial \ln(Q/Q^{\text{id}})}{\partial \ln T} \right]_{V, N} = kT \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \ln T} \right)_{V, N} = U^{\text{conf}} \quad (\text{B.76})$$

$$A^R = -kT \ln \frac{Q}{Q^{\text{id}}} = -kT \ln \frac{Z_N}{Z_N^{\text{id}}} = -kT \ln Z_N + kT \ln V^N = A^{\text{conf}} - A^{\text{conf, id}} \quad (\text{B.77})$$

Los valores de las propiedades residuales son independientes de las unidades de Z_N siempre que éstas sean consistentes con las de V^N .

B.1 Dos relaciones combinatoriales básicas

La combinatoria se ocupa de la ordenación de elementos según las condiciones restrictivas impuestas. Por elemento se entiende una partícula (esfera, molécula, etc.) que es el objeto de la ordenación.

⁵ Las propiedades residuales estudiadas ahora son *diferentes* de las propiedades de mezcla residuales analizadas en la Sección 8.2.

⁶ Algunos autores definen una propiedad de exceso como el valor de X para la sustancia real a temperatura T y presión P , menos X^{id} para el gas ideal a la misma temperatura y presión:

$$X^E(T, P, N) = X(T, P, N) - X^{\text{id}}(T, P, N)$$

Esta propiedad X^E difiere de la propiedad X^R definida en la Ecuación (B.74).

1. El número de ordenaciones diferentes $W(n)$ de n elementos distinguibles de un conjunto es

$$W(n) = n! \quad (\text{B.78})$$

2. El número de ordenaciones diferentes de un conjunto de $n = n_1 + n_2 + \dots + n_k$ elementos en donde n_1, n_2, \dots, n_k elementos *no* son distinguibles, es

$$W(n_1, n_2, \dots, n_k) = \frac{(n_1 + n_2 + \dots + n_k)!}{n_1! n_2! \dots n_k!} = \frac{n!}{\prod_i n_i!} \quad (\text{B.79})$$

B.2 Método del término máximo

En mecánica estadística, el logaritmo de una suma se suele reemplazar por el *término máximo* de esa suma. Esta aproximación es muy buena porque, para un número de elementos grande, la distribución más probable tiene un peso tan superior al de las demás distribuciones, que es prácticamente idéntica a la distribución media.

Para fijar ideas, consideremos el siguiente ejemplo: Un conjunto de 2×10^7 elementos consta de 2×10^4 grupos. Comparemos el número de posibles ordenaciones en dos casos:

- (a) Cada grupo consta de 1000 elementos.
 (b) La mitad de los grupos consta de 1001 elementos y la otra mitad de 999 elementos por grupo.

El número de ordenaciones posibles, W , es [véase el Apéndice B.1]

$$(a) \quad W_a = \frac{(2 \times 10^7)!}{10^3! 10^3! \dots} = \frac{(2 \times 10^7)!}{(10^3!)^{20000}} \quad (\text{B.80})$$

y la relación de las dos distribuciones viene dada por

$$(b) \quad \frac{W_b}{W_a} = \left[\frac{(1001)!(999!)}{(1000!)(1000!)} \right]^{10000} = \left(\frac{1001}{1000} \right)^{10000} \approx 22000 \quad (\text{B.81})$$

La Ecuación (B.81) indica que la distribución (a) es 22000 veces más probable que la distribución (b), aunque las dos son muy parecidas.

En este ejemplo, hemos usado solamente 2×10^7 elementos y 2×10^4 grupos. Para los sistemas de interés en mecánica estadística, el número de elementos (moléculas) y grupos (energías) es significativamente mayor (10^{20} y más). Por consiguiente, está justificado utilizar el método del término máximo en los problemas reales que se encuentran en la termodinámica práctica.

B.3 Fórmula de Stirling

La fórmula de Stirling proporciona una aproximación excelente para factoriales de números grandes. Por definición,

$$n! = 1 \times 2 \times 3 \times \dots \times n \quad (\text{B.82})$$

Tomando logaritmos, se obtiene

$$\ln n! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln n \quad (\text{B.83})$$

Para valores grandes de n , puede sustituirse el segundo miembro de la Ecuación (B.83) por una integral

$$\ln n! = \int_1^n \ln x \, dx \quad (\text{B.84})$$

Esta integral puede evaluarse:

$$\int_1^n \ln x \, dx = [x \ln x]_1^n - \int_1^n x \frac{dx}{x} = n \ln n - n + 1 \quad (\text{B.85})$$

Cuando $n \gg 1$, la Ecuación (B.85) puede aproximarse por

$$\ln n! \approx n \ln n - n \quad (\text{B.86})$$

que es la denominada *fórmula de Stirling*. La Figura B.3 muestra el porcentaje de error de la fórmula para valores de n que no son suficientemente grandes. Obsérvese que el error absoluto $\ln n! - (n \ln n - n)$ aumenta monótonamente con n , mientras que el error porcentual disminuye. Para $n \geq 100$, la fórmula proporciona una aproximación excelente (error menor que el 1 por ciento).

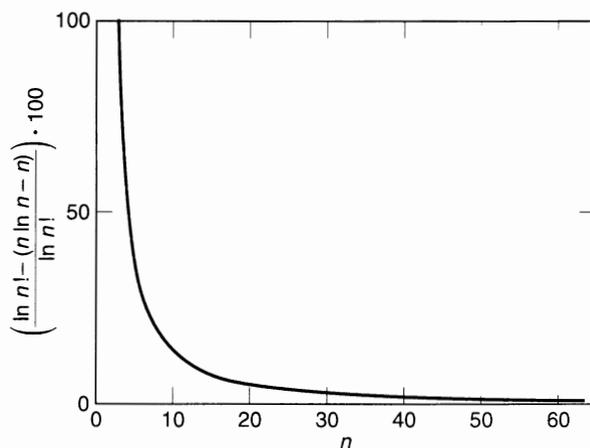


Figura B.3 Porcentaje de error de la fórmula de Stirling para valores bajos de n .

Referencias

- Andrews, F. C., 1975, *Equilibrium Statistical Mechanics*, 2.^a ed., New York: John Wiley & Sons.
- Chandler, D., 1987, *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, New York: Oxford University Press.
- Chao, K. C. y R. A. Greenkorn, 1975, *Thermodynamics of Fluids: An Introduction to Equilibrium Theory*, Cap. 2, New York: Marcel Dekker.
- Denbigh, K., 1981, *The Principles of Chemical Equilibrium*, 4.^a ed., Chaps. 11-14, Cambridge: Cambridge University Press.
- Everdell, M. H., 1975, *Statistical Mechanics and Its Chemical Applications*, New York: Academic Press.
- Garrod, C., 1995, *Statistical Mechanics and Thermodynamics*, Oxford: Oxford University Press.

- Gupta, M. C., 1991, *Statistical Thermodynamics*, New York: John Wiley & Sons.
- Hill, T. L., 1986, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Reading: Addison- Wesley.
- Maczek., A., 1998, *Statistical Thermodynamics*, Oxford: Oxford University Press.
- McQuarrie, D. A., 1976, *Statistical Mechanics*, New York: Harper & Row.
- McQuarrie, D. A., 1985, *Statistical Thermodynamics*, Mill Valley: University Science Books.
- Reed, T. M. y K. E. Gubbins, 1973, *Applied Statistical Mechanics*, New York: McGraw-Hill (reimpreso por Butterworth-Heinemann, 1991).
- Tien, C. L. y J. H. Lienhard, 1988, *Statistical Thermodynamics*, Washington: Hemisphere.

Coeficientes del virial de los gases cuánticos

Este Apéndice presenta la relación entre los coeficientes del virial B y C con B' y C' . Además, presenta datos del segundo y tercer coeficientes del virial para gases cuánticos (hidrógeno, helio y neón) en función de la temperatura.

Desarrollo del virial en serie de potencias de la densidad o de la presión

El factor de compresibilidad de un gas puede expresarse como una serie de potencias de la densidad o de la presión, como variables independientes:

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + \dots \quad (\text{C.1})$$

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (\text{C.2})$$

donde, para un gas puro, los coeficientes del virial B, C, D, \dots y B', C', D', \dots son funciones solamente de la temperatura. Las Ecuaciones (C.1) y (C.2) se denominan, respectivamente, *forma de Leiden* y *forma de Berlin* de la ecuación del virial, en reconocimiento a los investigadores que utilizaron por primera vez estas ecuaciones en dichas ciudades.

Ahora vamos a demostrar las relaciones entre los coeficientes de ambas expresiones. Primero, multiplicamos ambas ecuaciones por $RT\rho$ y obtenemos

$$P = RT\rho + BRT\rho^2 + CRT\rho^3 + DRT\rho^4 + \dots \quad (\text{C.1a})$$

y

$$P = RT\rho + B'RT\rho P + C'RT\rho P^2 + D'RT\rho P^3 + \dots \quad (\text{C.2a})$$

A continuación, sustituimos la Ecuación (C.1a) en la Ecuación (C.2a):

$$\begin{aligned}
 P = & RT\rho + B'RT\rho(RT\rho + BRT\rho^2 + CRT\rho^3 + DRT\rho^4 + \dots) \\
 & + C'RT\rho(RT\rho + BRT\rho^2 + CRT\rho^3 + DRT\rho^4 + \dots)^2 \\
 & + D'RT\rho(RT\rho + BRT\rho^2 + CRT\rho^3 + DRT\rho^4 + \dots)^3 \\
 & + \dots
 \end{aligned} \tag{C.3}$$

Las Ecuaciones (C.3) y (C.1a) son, las dos, series de potencias en ρ . Si comparamos los términos homogéneos en las dos ecuaciones, a partir de los términos en ρ^2 se obtiene:

$$BRT\rho^2 = B'(RT)^2\rho^2 \tag{C.4}$$

o

$$\boxed{\frac{B}{RT} = B'} \tag{C.5}$$

y a partir de los términos en ρ^3 :

$$CRT\rho^3 = B'B(RT)^2\rho^3 + C'(RT)^3\rho^3 \tag{C.6}$$

o

$$\boxed{\frac{C - B^2}{(RT)^2} = C'} \tag{C.7}$$

De la misma forma, a partir de los términos en ρ^4 se obtiene

$$\boxed{D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3}} \tag{C.8}$$

Las Ecuaciones (C.5), (C.7) y (C.8) son exactas si se comparan las dos series *infinitas* dadas por las Ecuaciones (C.1) y (C.2). En otras palabras, estas relaciones son correctas solamente si estimamos los coeficientes en ambas series a partir de datos experimentales isotermos de factores de compresibilidad (z) según las expresiones

$$B = \lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\frac{\hat{c}z}{\hat{c}\rho} \right)_T \quad \text{y} \quad B' = \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{\hat{c}z}{\hat{c}P} \right)_T \tag{C.9}$$

$$C = \frac{1}{2!} \lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\frac{\hat{c}^2 z}{\hat{c}\rho^2} \right)_T \quad \text{y} \quad C' = \frac{1}{2!} \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{\hat{c}^2 z}{\hat{c}P^2} \right)_T \tag{C.10}$$

$$D = \frac{1}{3!} \lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\frac{\hat{c}^3 z}{\hat{c}\rho^3} \right)_T \quad \text{y} \quad D' = \frac{1}{3!} \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{\hat{c}^3 z}{\hat{c}P^3} \right)_T \tag{C.11}$$

En la práctica, no es posible estimar los coeficientes del virial a partir de datos experimentales en condiciones muy próximas a densidad cero o presión cero, porque las medidas experimentales en estas

condiciones son poco precisas, especialmente para la segunda y tercera derivadas. En consecuencia, cuando se utilizan las Ecuaciones (C.5), (C.7) y (C.8) para convertir coeficientes del virial experimentales de una serie a la otra, estas ecuaciones resultan ser solamente aproximaciones. Para ilustrar la naturaleza aproximada de estas ecuaciones, consideremos dos métodos de tratamiento de datos estudiados por Scott y Dunlap (1962).

Supongamos que se desea evaluar B a partir de medidas volumétricas de baja presión de un gas a temperatura constante. Podemos evaluar B , o bien ajustando los datos a la ecuación del virial truncada

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + B\rho \quad (\text{C.12})$$

o bien ajustándolos a la ecuación del virial escrita de la forma

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{RT} P \quad (\text{C.13})$$

En cada caso, obtenemos B ajustando datos experimentales en una región finita de densidad o de presión. Si utilizamos la Ecuación (C.12) estamos, de hecho, suponiendo que en el intervalo de densidad utilizado, $C = 0$. Si utilizamos la Ecuación (C.13) estamos, de hecho, suponiendo que en el intervalo de presión utilizado, $C' = 0$. Como B generalmente no es cero, podemos ver, a partir de la Ecuación (C.7), que si una de estas suposiciones es válida, la otra no lo es. Por consiguiente, no es sorprendente que el valor de B obtenido por correlación de datos reales dependa del método utilizado, y resulta que, en la práctica, la Ecuación (C.5) no puede cumplirse exactamente.

Scott y Dunlap hicieron medidas volumétricas precisas para el n -butano a $29,88^\circ\text{C}$ a bajas presiones. Al utilizar la Ecuación (C.12) para correlacionar los datos encontraron el valor

$$B = (-715 \pm 5) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Sin embargo, al utilizar la Ecuación (C.13) obtuvieron un valor distinto:

$$B = (-745 \pm 6) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Con estos resultados, podemos comprobar que, incluso teniendo en cuenta los errores experimentales, la Ecuación (C.5) es solamente una aproximación.

Un procedimiento para mejorar la determinación de B a partir de los datos experimentales consiste en utilizar una de las dos ecuaciones del virial truncada después del tercer coeficiente del virial. Cuando Scott y Dunlap siguieron este procedimiento con los mismos datos anteriores, obtuvieron con la ecuación en serie de densidades

$$B = (-695 \pm 25) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$C = (-4 \pm 4) \times 10^5 (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})^2$$

y, con la ecuación en serie de presiones,

$$B = (-691 \pm 26) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$C = (-10 \pm 5) \times 10^5 (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})^2$$

Con este método de correlación, las incertidumbres en B son más grandes pero la concordancia de ambos métodos es mucho mejor. Los resultados obtenidos para C son de poco valor, pero para obtener B es preferible incluir, aunque sea, una estimación para C , que no tener en cuenta este coeficiente.

En una investigación similar, Lichtenthaler y Strein (1971) concluyeron que la Ecuación (C.5) puede ser utilizada para muchos sistemas, siempre que los segundos coeficientes del virial se hayan determinado a partir de datos P - V - T de gran precisión, obtenidos a bajas presiones, generalmente por debajo de 1 bar.

Coeficientes del virial para el hidrógeno, helio y neón

La mecánica estadística clásica no describe adecuadamente las propiedades del hidrógeno, helio y neón, debido a su pequeña masa. Como se discute en otras obras (Hirschfelder *et al.*, 1954), es posible escribir una expresión basada en la mecánica cuántica, para el segundo coeficiente del virial de gases ligeros:

$$\frac{B}{b_0} = F\left(\frac{kT}{\varepsilon}, \Lambda^*\right) \quad (\text{C.14})$$

donde

$$b_0 = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3$$

y

$$\Lambda^* = \frac{h}{\sigma \sqrt{m\varepsilon}}$$

Λ^* es la *longitud de onda reducida de De Broglie*; depende de la constante de Planck, h , de la masa de la molécula, m , y de los parámetros del potencial intermolecular, ε y σ .

La Figura C.1 muestra los segundos coeficientes del virial reducidos, experimentales del hidrógeno y del helio a temperaturas muy bajas. Los parámetros utilizados para correlacionar los datos son:

	ε/k (K)	b_0 (cm ³ mol ⁻¹)	Λ^*
Hidrógeno	37,0	31,67	1,73
Helio	10,22	21,07	2,67

A efectos de comparación, la Figura C.1 muestra también los segundos coeficientes del virial reducidos, calculados a partir del potencial de Lennard-Jones utilizando la mecánica estadística clásica.

Los resultados mostrados en la Figura C.1 son útiles para estimar el segundo coeficiente del virial de interacción, B_{12} , cuando el componente 1 o el 2 (o ambos) son gases ligeros (cuánticos). Para estimar B_{12} usaremos las reglas de combinación habituales

$$\varepsilon_{12} = (\varepsilon_1 \varepsilon_2)^{1/2} \quad (\text{C.15})$$

y

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (\text{C.16})$$

y, además, la relación

$$\Lambda_{12}^* = \frac{h}{\sigma_{12} \sqrt{m_{12} \varepsilon_{12}}} \quad (\text{C.17})$$

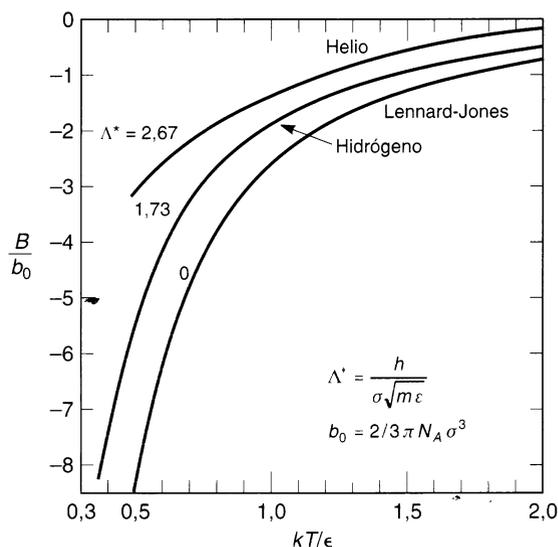


Figura C.1 Segundos coeficientes del virial reducidos para el helio y el hidrógeno, a bajas temperaturas.

donde

$$\frac{1}{m_{12}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \tag{C.18}$$

Para más detalles, véanse Hirschfelder *et al.* (1954) y Prausnitz y Myers (1963).

Resultados experimentales. Dymond y Smith (1980) han recopilado los datos experimentales del segundo coeficiente del virial de gases puros y de mezclas. Para el hidrógeno, encontraron diferentes juegos de datos del segundo coeficiente del virial, procedentes de diversos autores, y todos ellos coincidentes dentro del intervalo de error estimado. La Tabla C.1 muestra los coeficientes del virial obtenidos ajustando una curva al conjunto de los datos. Esta tabla muestra también los valores del tercer coeficiente del virial del hidrógeno publicados por Michels *et al.* (1959).

Goodwin y colaboradores (1964) establecieron correlaciones empíricas para el segundo y el tercer coeficiente del virial del hidrógeno en un amplio intervalo de temperaturas. Para el segundo coeficiente del virial, sus resultados se expresan de la forma

$$B = \sum_{i=1}^4 b_i x^{(2i-1)/4} \tag{C.19}$$

donde

$$x = \frac{109,83}{T} \quad (T \text{ en kelvin}) \quad \begin{matrix} b_1 = +42,464 & b_3 = -2,2982 \\ b_2 = -37,1172 & b_4 = -3,0484 \end{matrix} \quad (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$$

La Ecuación (C.19) cubre el intervalo de temperaturas entre 15 y 423 K y la desviación media de los resultados experimentales es $\pm 0,066 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

El tercer coeficiente del virial (en $\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2}$) viene dado por

$$C = 1310,5 x^{1/2} [1 + 2,1486 x^3] [1 - \exp(1 - x^{-3})] \tag{C.20}$$

Tabla C.1 Segundo y tercer coeficientes del virial del hidrógeno.

T (K)	B (cm ³ mol ⁻¹)	T (K)	C^{\S} (cm ³ mol ⁻¹) ²
14	-254 ± 5	98,15	503
15	-230 ± 5	103,15	511
17	-191 ± 5	113,15	506
19	-162 ± 5	123,15	519
22	-132 ± 5	138,15	516
25	-110 ± 3	153,15	480
30	-82 ± 3	173,15	459
40	-52 ± 2	198,15	414
50	-33 ± 2	223,15	406
75	-12 ± 1	248,15	388
100	-1,9 ± 1	273,15	389
150	+7,1 ± 0,5	298,15	356
200	11,3 ± 0,5	323,15	323
300	14,8 ± 0,5	348,15	295
400	15,2 ± 0,5	373,15	290
		398,15	296
		398,15	296
		423,15	280

[§] La precisión del tercer coeficiente del virial es baja.

La Ecuación (C.20) cubre el intervalo de temperaturas entre 24 y 423 K y la desviación media de los resultados experimentales es $\pm 17,4$ cm⁶ mol⁻².

Para el helio, la concordancia de los datos del segundo coeficiente del virial obtenidos por distintos autores es buena por encima de 15 K. Por debajo de esa temperatura hay discrepancias significativas entre los resultados de los distintos autores. Dymond y Smith recomiendan los coeficientes del virial dados en la Tabla C.2. Los valores del tercer coeficiente del virial son los publicados por Keesom (1942).

A temperaturas altas (300 a 1000 K), los coeficientes del virial del helio se han calculado utilizando datos de experimentos con haces moleculares. Los segundos y terceros coeficientes del virial, publicados por Harrison (1964) pueden representarse por

$$B = 1,3436 \times 10^{-2}(15,8922 - \ln T)^3 - 4,39 \exp(-2,4177 \times 10^{-3}T) \quad (\text{C.21})$$

y

$$C = 9,0263 \times 10^{-5}(15,8922 - \ln T)^6 \quad (\text{C.22})$$

donde las unidades son las mismas que las de la Tabla C.2.

Existe buena concordancia entre los datos del segundo coeficiente del virial del neón, determinados por diferentes autores. Dymond y Smith (1980) obtuvieron los coeficientes del virial dados en la Tabla C.3 a partir de una curva ajustada al conjunto de los datos. Los terceros coeficientes del virial son los publicados por Crommelin *et al.* (1919) y por Michels *et al.* (1960).

Para temperaturas muy bajas, se pueden estimar los valores de B para el neón, utilizando la Figura C.1 con los parámetros $\epsilon/k = 34,9$ K, $b_0 = 27,1$ cm³ mol⁻¹, y $\Lambda^* = 0,593$.

Tabla C.2 Segundo y tercer coeficientes del virial del helio.

T (K)	B ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	T (K)	C° ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})^2$
2,0	-174 ± 8	4,0	-302
2,5	-134 ± 5	4,5	151
2,75	-120 ± 5	5,0	322
3,0	-109 ± 2	6,0	458
3,5	$-92,6 \pm 2$	8,0	513
4,0	$-80,2 \pm 2$	10	518
5,0	$-62,7 \pm 1$	12	508
7,0	$-40,9 \pm 1$	14	498
10,0	$-23,1 \pm 1$	16	488
15,0	$-10,8 \pm 1$	18	478
20,0	$-3,4 \pm 0,5$	20	468
30,0	$+2,5 \pm 0,5$	22	453
50,0	$7,4 \pm 0,5$	30	417
100,0	$11,7 \pm 0,5$	40	382
200,0	$12,1 \pm 0,5$	50	352
400,0	$11,2 \pm 0,5$	60	292
700,0	$10,1 \pm 0,5$	70	327
		80	307
		90	277
		123,15	241
		173,15	201
		223,15	176
		273,15	156
		323,15	136
		373,15	126
		473,15	101
		573,15	101

[§] La precisión del tercer coeficiente del virial es baja.

Tabla C.3 Segundo y tercer coeficientes del virial del neón.

T (K)	B ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	T (K)	C° ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})^2$
60	$-24,8 \pm 1$	55,64	900
70	$-17,9 \pm 1$	60,08	483
80	$-12,8 \pm 1$	65,06	534
100	$-6,0 \pm 1$	73,08	523
125	$-0,4 \pm 1$	90,56	510
150	$+3,2 \pm 1$	273,15	246
200	$7,6 \pm 1$	298,15	233
300	$11,3 \pm 1$	323,15	234
400	$12,8 \pm 1$	348,15	236
600	$13,8 \pm 0,5$	373,15	238
		398,15	217
		423,15	208

[§] La precisión del tercer coeficiente del virial es baja.

Referencias

- Crommelin, C. A., J. P. Martinez y H. Kammerlingh Onnes, 1919, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden*, 151a.
- Dymond, J. H. y E. B. Smith, 1980, *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*, Oxford: Clarendon Press.
- Goodwin, R. D., D. E. Diller, H. M. Roder y L. A. Weber, 1964, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 68A: 121.
- Harrison, E. F., 1964, *AIAA J.*, 2: 1854.
- Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss y R. B. Bird, 1954, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, New York: John Wiley & Sons.
- Keesom, W. H., 1942, *Helium*, Amsterdam: Elsevier.
- Lichtenthaler, R. N. y K. Strein, 1971, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 75: 489.
- Michels, A., T. Wassenaar y P. Louwense, 1960, *Physica*, 26: 539.
- Michels, A., W. de Graaff, T. Wassenaar, J. M. H. Levelt y P. Louwense, 1959, *Physica*, 25: 25.
- Prausnitz, J. M. y A. L. Myers, 1963, *AIChE J.*, 9: 5.
- Scott, R. L. y R. D. Dunlap, 1962, *J. Phys. Chem.*, 66: 639.

Ecuación de Gibbs-Duhem

En la Sección 2.4 se analizó brevemente la ecuación de Gibbs-Duhem y en el Capítulo 6 se vieron algunas aplicaciones. En este Apéndice se presenta la deducción de la ecuación en su forma fundamental y las formas especiales de la ecuación cuando se aplica a los coeficientes de actividad.

Sea M una propiedad extensiva de una mezcla. Para una fase homogénea, M es una función de la temperatura, la presión y la cantidad de sustancia. La diferencial total de M viene dada por

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \bar{m}_i dn_i \quad (\text{D.1})$$

donde

$$\bar{m}_i \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} \quad (\text{D.2})$$

La propiedad extensiva M está relacionada con las propiedades molares parciales $\bar{m}_1, \bar{m}_2, \dots$, por el teorema de Euler:

$$M = \sum_i \bar{m}_i n_i \quad (\text{D.3})$$

Diferenciando la Ecuación (D.3) se obtiene

$$dM = \sum_i \bar{m}_i dn_i + \sum_i n_i d\bar{m}_i \quad (\text{D.4})$$

Las Ecuaciones (D.1) y (D.4) conducen a la forma general de la *ecuación de Gibbs-Duhem*¹:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP - \sum_i n_i d\bar{m}_i = 0 \quad (\text{D.5})$$

¹ Obsérvese que, como se estudió en la sección 2.4, la forma general de la ecuación de Gibbs-Duhem se aplica a cualquier propiedad extensiva, no sólo a la energía Gibbs.

Supongamos que M es la energía Gibbs, G . Como se ha indicado en el Capítulo 2,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S \quad (\text{D.6})$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V \quad (\text{D.7})$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} = \mu_i \quad (\text{D.8})$$

donde μ es el potencial químico. La Ecuación (D.5) se transforma en

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{D.9})$$

La Ecuación (D.9) puede expresarse en términos de las funciones de exceso de un mol de mezcla,

$$s^E dT - v^E dP + \sum_i x_i d\mu_i^E = 0 \quad (\text{D.10})$$

El potencial químico de exceso del componente i está relacionado con el coeficiente de actividad, γ_i , por

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (\text{D.11})$$

Entonces, a temperatura y presión constantes, tenemos

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (\text{D.12})$$

La regla de las fases nos dice que en un sistema binario, bifásico, **no es posible cambiar la composición de ninguna de las fases, manteniendo la temperatura y presión constantes. Además, en un sistema binario, los datos experimentales utilizados para calcular los coeficientes de actividad pueden ser isotermos o isobáricos, pero no ambas cosas a la vez.** Por tanto, la Ecuación (D.12) no es estrictamente aplicable a los coeficientes de actividad de un sistema binario. Para obtener una ecuación similar, pero menos restrictiva que la Ecuación (D.12), consideremos cómo puede reescribirse la Ecuación (D.9) en función de los coeficientes de actividad. En primer lugar, trataremos el caso de presión constante y temperatura variable y, a continuación, el caso de temperatura constante y presión variable.

Caso isobárico, no isoterma. La Ecuación (D.9), aplicada a un mol de sustancia, puede escribirse como

$$\sum_i x_i d\mu_i = -s dT \quad (\text{D.13})$$

donde s es la entropía por mol de mezcla. Introduciendo el coeficiente de actividad, se obtiene

$$\frac{\mu_i}{T} - \frac{\mu_i^0}{T} = R \ln \gamma_i x_i \quad (\text{D.14})$$

donde el superíndice 0 se refiere al estado estándar, en que

$$a_i = \gamma_i x_i = 1$$

Diferenciando la Ecuación (D.14) y reordenando, se obtiene

$$d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = d\left(\frac{\mu_i^0}{T}\right) + R d \ln \gamma_i + R d \ln x_i \quad (D.15)$$

A continuación, utilizamos la ecuación de Gibbs-Helmholtz,

$$d\left(\frac{\mu_i^0}{T}\right) = -\frac{h_i^0}{T^2} dT \quad (D.16)$$

y la identidad matemática

$$d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = \frac{d\mu_i - \frac{\mu_i}{T} dT}{T} \quad (D.17)$$

Sustituyendo las Ecuaciones (D.16) y (D.17) en la Ecuación (D.15) y despejando se obtiene una expresión para $d\mu_i$

$$d\mu_i = -\frac{h_i^0}{T} dT + R T d \ln \gamma_i + R T d \ln x_i + \frac{\mu_i}{T} dT \quad (D.18)$$

Para simplificar este resultado, recordemos que

$$\frac{\mu_i}{T} = \frac{\bar{h}_i}{T} - \bar{s}_i \quad (D.19)$$

Sustituyendo las Ecuaciones (D.18) y (D.19) en la Ecuación (D.13) y usando las relaciones

$$s = \sum_i x_i \bar{s}_i \quad \text{y} \quad \sum_i x_i d \ln x_i = 0$$

se obtiene, finalmente,

$$\boxed{\sum_i x_i d \ln \gamma_i = -\frac{h^E}{RT^2} dT} \quad (D.20)$$

donde $h^E = h - \sum_i x_i h_i^0$ y h es la entalpía molar de la mezcla. La Ecuación (D.20) es el resultado buscado. Esta ecuación indica que los coeficientes de actividad de un sistema multicomponente a presión constante se relacionan entre sí a través de una ecuación diferencial en la que aparece la entalpía de mezcla.

El estado estándar para el componente i se toma, en muchos casos, como el líquido i puro a la temperatura y presión del sistema. En ese caso, h^E es la variación de entalpía que resulta al mezclar isotérmica e isobáricamente los líquidos puros para formar la disolución. Sin embargo, en algunos casos, cuando uno de los componentes es un soluto gaseoso (o sólido), la fugacidad del soluto en el estado estándar se suele tomar como la constante de Henry evaluada a la temperatura y presión del sistema. En este caso, para el

soluto, $h_i^0 = h_i^x$, la entalpía molar parcial de i en una disolución infinitamente diluida a la temperatura y presión del sistema.

Caso isotermo, no isobárico. La Ecuación (D.9), aplicada a un mol de sustancia, puede escribirse como

$$\sum_i x_i d\mu_i = v dP \quad (\text{D.21})$$

donde v es el volumen molar de la mezcla.

Introducimos, de nuevo, el coeficiente de actividad

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \gamma_i x_i \quad (\text{D.22})$$

Diferenciando la Ecuación (D.22) a temperatura constante,

$$d\mu_i = d\mu_i^0 + RT d \ln \gamma_i + RT d \ln x_i \quad (\text{D.23})$$

Para especificar $d\mu_i^0$ debemos distinguir entre dos casos que designaremos A y B. Estos dos casos corresponden a distintas elecciones de la presión para el estado estándar.

Caso A. Tomemos el estado estándar para el componente i , a la temperatura del sistema, a composición definida, y a una presión constante que no varía con la composición. En este caso, $d\mu_i^0 = 0$ y combinando las Ecuaciones (D.21) y (D.23) se obtiene

$$\boxed{\sum_i x_i d \ln \gamma_i = \frac{v dP}{RT}} \quad (P^0 = \text{constante}) \quad (\text{D.24})$$

Caso B. Tomemos el estado estándar para el componente i , a la temperatura del sistema, a composición definida, y a la presión total, P , del sistema, que no es constante sino que varía con la composición. En este caso,

$$d\mu_i^0 = v_i^0 dP \quad (\text{D.25})$$

donde v_i^0 es el volumen molar del componente i , en su estado estándar.

Sustituyendo las Ecuaciones (D.23) y (D.25) en la Ecuación (D.21) se obtiene ahora

$$\boxed{\sum_i x_i d \ln \gamma_i = \frac{v^E dP}{RT}} \quad (P^0 = P_{\text{sistema}}) \quad (\text{D.26})$$

donde

$$v^E = v - \sum_i x_i v_i^0$$

Las Ecuaciones (D.24) y (D.26) son el resultado que buscábamos. Estas ecuaciones demuestran que los coeficientes de actividad de un sistema multicomponente a temperatura constante se relacionan entre sí a través de una ecuación diferencial que contiene las propiedades volumétricas de la mezcla líquida.

Frecuentemente, el estado estándar se escoge como el líquido puro a la temperatura y presión de la mezcla. En este caso, v^E es el cambio de volumen que resulta al mezclar, a temperatura constante y presión constante (del sistema), los líquidos puros. Otra posible aplicación de la Ecuación (D.26) es la disolución

de un gas (o sólido) en un líquido donde la fugacidad del soluto en el estado estándar puede igualarse a la constante de Henry evaluada a la temperatura y presión total del sistema. En ese caso, para el soluto, $v_i^0 = \bar{v}_i^\infty$, el volumen molar parcial de i en una disolución infinitamente diluida a la temperatura y presión total del sistema.

A presiones bajas o moderadas, el segundo miembro de la Ecuación (D.26) suele ser muy pequeño y la Ecuación (D.12) proporciona una excelente aproximación.

Equilibrios líquido-líquido en sistemas binarios y multicomponentes

Muchos líquidos son sólo parcialmente miscibles. En este apéndice examinamos brevemente la termodinámica de los líquidos parcialmente miscibles, prestando atención especial a la relación entre la energía Gibbs de exceso y las solubilidades mutuas¹.

Consideremos un sistema binario formado por dos fases líquidas en equilibrio, a una determinada presión y temperatura. Asignemos el símbolo ' (prima) a una fase, y '' (doble prima) a la otra. La ecuación de equilibrio para el componente 1 es

$$f_1' = f_1'' \quad (\text{E.1})$$

Como ambas fases son líquidas, es conveniente utilizar la misma fugacidad en el estado estándar para ambas fases. La Ecuación (E.1) puede expresarse también como

$$a_1' = a_1'' \quad (\text{E.2})$$

$$\gamma_1' x_1' = \gamma_1'' x_1'' \quad (\text{E.3})$$

donde x_1' y x_1'' son las fracciones molares en el equilibrio, del componente 1 en las dos fases. De la misma forma, para el componente 2,

$$\gamma_2' x_2' = \gamma_2'' x_2'' \quad (\text{E.4})$$

donde x_2' y x_2'' son las fracciones molares en el equilibrio, del componente 2 en las dos fases.

Para un sistema binario dado, a temperatura y presión constantes, podemos calcular las solubilidades mutuas si tenemos información sobre los coeficientes de actividad. Supongamos que se dispone de esa información en la forma

$$g^E = F(x_1, A, B, \dots) \quad (\text{E.5})$$

¹ Para un estudio más detallado, véanse J. M. Sørensen, T. Magnussen, P. Rasmussen y Aa. Fredenslund, 1979, *Fluid Phase Equilibria*, 2: 297; *ibid.*, 3: 47; *ibid.*, 1980, 4: 151; y J. P. Novak, J. Matous y J. Pick, 1987, *Liquid-Liquid Equilibria*, Amsterdam: Elsevier. Para un análisis general de la estabilidad termodinámica en sistemas multicomponentes, véase J. W. Tester y M. Modell, 1967, *Thermodynamics and Its Applications*, 3.^a ed., Englewood Cliffs: Prentice-Hall.

donde g^E la energía Gibbs molar de exceso es una función de la composición, con los parámetros A , B , ... que dependen sólo de la temperatura (y, en menor grado, de la presión). Utilizando la Ecuación (6.25) se pueden obtener las expresiones de los coeficientes de actividad de ambos componentes. Sustituyendo estas expresiones, las Ecuaciones (E.3) y (E.4) toman la forma

$$F_1(x'_1)x'_1 = F_1(x''_1)x''_1 \quad (\text{E.6})$$

$$F_2(x'_2)x'_2 = F_2(x''_2)x''_2 \quad (\text{E.7})$$

donde las funciones F_1 y F_2 se obtienen diferenciando la Ecuación (E.5) como indica la Ecuación (6.25). Hay dos incógnitas, x'_2 y x''_2 , que pueden obtenerse resolviendo las dos ecuaciones de equilibrio, Ecuaciones (E.6) y (E.7). Por ejemplo, supongamos que en la Ecuación (E.5) se utiliza, para la energía Gibbs de exceso, una ecuación de Margules con dos subíndices [Ecuación (6.46)]. Entonces, tendremos para las dos ecuaciones de equilibrio:

$$\left[\exp\left(\frac{A(1-x'_1)^2}{RT}\right) \right] x'_1 = \left[\exp\left(\frac{A(1-x''_1)^2}{RT}\right) \right] x''_1 \quad (\text{E.8})$$

$$\left[\exp\left(\frac{Ax'_1^2}{RT}\right) \right] (1-x'_1) = \left[\exp\left(\frac{Ax''_1^2}{RT}\right) \right] (1-x''_1) \quad (\text{E.9})$$

Para un valor dado de A/RT , las Ecuaciones (E.8) y (E.9) proporcionan una solución para x'_2 y x''_1 . (Para asegurarse que x'_2 y x''_1 están en el intervalo entre cero y uno, es necesario que $A/RT \geq 2$.)

Acabamos de ver cómo pueden determinarse las solubilidades mutuas si se conoce la energía Gibbs de exceso. Sin embargo, lo que se hace más frecuentemente es utilizar el procedimiento inverso (es decir, calcular la energía Gibbs de exceso a partir de las solubilidades mutuas conocidas) porque, generalmente, es más sencillo obtener experimentalmente las solubilidades mutuas.

Para calcular la energía Gibbs de exceso a partir de los valores experimentales de x'_2 y x''_1 , hay que escoger primero una función determinada para la energía Gibbs de exceso [Ecuación (E.5)] que contenga no más de dos parámetros desconocidos, A y B . Así podemos calcular A y B resolviendo simultáneamente las Ecuaciones (E.6) y (E.7). Una vez conocidas A y B , podemos calcular los coeficientes de actividad de ambos componentes en las dos regiones de miscibilidad. Por consiguiente, los datos de solubilidades mutuas se pueden utilizar para calcular el equilibrio líquido-vapor³.

El cálculo de las energías Gibbs de exceso a partir de datos de solubilidades mutuas es tedioso pero directo. La precisión de este cálculo depende de la precisión de los datos de solubilidades mutuas, pero, incluso si éstos son muy precisos, los resultados obtenidos son sólo aproximados porque, si no se dispone de información complementaria, la función que describe la energía Gibbs de exceso no puede contener más de dos parámetros. Además, el resultado obtenido depende mucho de la función algebraica, arbitrariamente escogida, para representar la energía Gibbs de exceso. Esta sensibilidad se pone de manifiesto en los cálculos publicados por Brian (1965)⁴ para cinco sistemas binarios, parcialmente miscibles, que se muestran en la Tabla E.1. Utilizando datos experimentales de solubilidades mutuas, se calcularon los parámetros A y B de la ecuación de Van Laar y de la ecuación de Margules con tres sufijos, para la energía Gibbs de exceso (véase la Sección 6.10). Con estos parámetros, Brian calculó los coeficientes de actividad a dilución infinita de ambos componentes. Aunque se utilizaron los mismos datos experimentales, los

² Por estequiometría, $x'_1 + x'_2 = 1$ y $x''_1 + x''_2 = 1$. Si la fase ' es rica en el componente 1 y la fase '' es rica en el componente 2, las solubilidades mutuas son x'_2 y x''_1 .

³ Sin embargo, A y B son funciones de la temperatura.

⁴ Cálculos similares para sistemas acuosos han sido publicados por D. L. Bergmann y C. E. Eckert, 1991, *Fluid Phase Equilibria*, 63: 141.

Tabla E.1 Coeficientes de actividad a dilución infinita calculados a partir de solubilidades mutuas en cinco sistemas binarios acuosos.

Componente (1)	Temp. (°C)	Límites de solubilidad		log γ_1^{∞}		log γ_2^{∞}	
		x_1''	x_2'	Van Laar	Margules	Van Laar	Margules
Anilina	100	0,01475	0,372	1,8337	1,5996	0,6076	-0,4514
Alcohol isobutílico	90	0,0213	0,5975	1,6531	0,6193	0,4020	-3,0478
1-Butanol	90	0,0207	0,636	1,6477	0,2446	0,3672	-4,1104
Fenol	43,4	0,02105	0,7325	1,6028	-0,1408	0,2872	-8,2901
Óxido de propileno	36,3	0,166	0,375	1,1103	1,0743	0,7763	0,7046

resultados obtenidos con la ecuación de Van Laar son claramente diferentes de los obtenidos con la ecuación de Margules. Brian encontró que las diferencias son importantes, especialmente en los sistemas marcadamente asimétricos, es decir, en sistemas con valores de la relación x_2'/x_1'' muy lejos de la unidad. En el último sistema (óxido de propileno/agua), donde esta relación es aproximadamente 2, los resultados obtenidos con la ecuación de Van Laar son parecidos a los obtenidos con la ecuación de Margules; sin embargo, para el sistema fenol/agua, donde la relación es aproximadamente 35, el valor del coeficiente de actividad a dilución infinita para el agua obtenido con la ecuación de Van Laar es varios órdenes de magnitud mayor que el obtenido con la ecuación de Margules. Brian comprobó que cuando se comparan los coeficientes de actividad a dilución infinita calculados con los resultados experimentales, la ecuación de Margules suele dar malos resultados. La ecuación de Van Laar proporciona resultados razonables pero la coincidencia cuantitativa con los valores experimentales no pasa de ser aceptable.

Renon encontró que la ecuación NRTL puede ser útil para calcular las energías Gibbs de exceso a partir de datos de solubilidad mutua. La ecuación NRTL [Ecuación (6.11.6)] contiene tres parámetros, pero uno de ellos, el parámetro de aleatoriedad, α_{12} , puede ser estimado, para una mezcla binaria, casi siempre, a partir de resultados experimentales obtenidos para otras mezclas del mismo tipo. Una vez escogido el valor de α_{12} ,⁵ los otros dos parámetros pueden obtenerse resolviendo simultáneamente las Ecuaciones (E.6) y (E.7).

Para la separación de fases, α_{12} no puede exceder a α_{crit} , que depende de la fracción molar, x_1 , a la que ocurre la separación, y de β , la relación de parámetros NRTL, τ_{21} y τ_{12} . La Tabla E.2 muestra valores de α_{crit} calculados⁶ para distintos valores de x_1 y β .

En mezclas con regiones de inmiscibilidad, es difícil encontrar una expresión para la energía Gibbs de exceso molar, g^E , que proporcione los coeficientes de actividad correctos, simultáneamente en la región

Tabla E.2 Valores de α_{crit} calculados para distintos valores de x_1 y β .

x_1	$\beta = \tau_{12}/\tau_{21}$		
	0,5	1,0	2,0
0,10	0,6109	0,6177	0,6362
0,50	0,3926	0,4270	0,3926
0,90	0,6362	0,6177	0,6109

⁵ Debido a lo tedioso del cálculo, Renon (1969) ha introducido las ecuaciones del equilibrio en un programa de computador y ha presentado los resultados de forma gráfica.

⁶ Debenedetti y Reid (MIT), comunicación privada.

miscible y en los límites de solubilidad. Como ejemplo, la Tabla E.3 compara los límites de solubilidad experimentales con los calculados a partir de una expresión para g^E , con dos parámetros evaluados a partir de datos experimentales de los coeficientes de actividad a dilución infinita a la misma temperatura. Las solubilidades calculadas con las ecuaciones de Van Laar o de UNIQUAC reproducen mal los valores experimentales. La Tabla E.4 muestra el cálculo inverso: las solubilidades experimentales se utilizan para determinar los dos parámetros de la expresión para g^E , y después se calculan los coeficientes de actividad a dilución infinita a la misma temperatura. De nuevo, los resultados no son buenos.

Tabla E.3 Límites de solubilidad calculados a partir de coeficientes de actividad a dilución infinita utilizando las ecuaciones de Van Laar o de UNIQUAC (Lobien, 1980, 1982).

Componentes	Temp. (°C)	Límites de solubilidad					
		100 x'_1			100 x''_2		
		Van Laar	UNIQUAC	Obs.	Van Laar	UNIQUAC	Obs.
<i>n</i> -Heptano (1)/ 2-metoxietanol (2)	47	27.0	TM	19.2	11.0	TM	26.2
	67	40.0	TM	TM	16.0	TM	TM
	77	50.0	TM	TM	25.0	TM	TM
2,4-Pentanodiona (1)/ agua (2)	70	4.5	7.5	6.3	30.5	53.0	48.0
	80	5.5	8.5	8.5	39.5	59.0	59.9
	90	6.0	10.0	TM	51.5	67.5	TM
<i>n</i> -Butanol (1)/agua (2)	70	1.0	2.0	1.7	45.0	58.0	58.1
	80	2.5	3.0	1.8	49.0	63.0	59.7
	100	5.0	6.0	2.4	58.5	70.5	67.0
Metanol (1)/ ciclohexano (2)	35	2.0	16.0	16.1	7.0	18.0	22.2
	45.1	3.0	23.0	37.7	8.0	23.0	39.6
	60	5.0	30.0	TM	9.0	26.0	TM

* TM = Miscibilidad total.

Parece que, de momento, no es posible describir con precisión los equilibrios líquido-líquido y líquido-vapor de sistemas complejos, utilizando una expresión simple para g^E con sólo dos parámetros binarios ajustables. Para describir ambos tipos de equilibrio, necesitamos probablemente una expresión para g^E que contenga más de dos parámetros binarios y, lo que es más importante, algunos datos experimentales de ambos tipos de equilibrios para evaluar estos parámetros binarios.

Equilibrio líquido-líquido ternario (y superiores). Si se dispone de una expresión que relacione la energía Gibbs de exceso molar, g^E , con la composición, el coeficiente de actividad de cada componente se calcula fácilmente, como se estudió en la Sección 6.3. Para el equilibrio líquido-líquido en un sistema de m componentes, hay m ecuaciones de equilibrio. Suponiendo que la fugacidad del estado estándar de cada componente i en la fase ' es la misma que en la fase '', estas ecuaciones tienen la forma indicada en la Ecuación (E.6), repetida m veces, una por cada componente.

La resolución de estas m ecuaciones simultáneas, partiendo de una expresión adecuada para g^E , no es evidente cuando $m > 2$. Para fijar ideas, consideremos un sistema ternario a temperatura y presión constantes. Queremos conocer las coordenadas x'_1 y x'_2 de la curva binodal que está en equilibrio con las coordenadas x''_1 y x''_2 , también sobre la curva connodal (la línea que une estos dos juegos de coordenadas es la *línea de equilibrio*). Por consiguiente, tenemos cuatro incógnitas⁷. Sin embargo, sólo hay tres ecuaciones.

Tabla E.4 Coeficientes de actividad a dilución infinita calculados a partir de datos de solubilidad utilizando las ecuaciones de Van Laar o de UNIQUAC (Lobien, 1980, 1982).

Componentes	Temp. (°C)	γ_1^∞			γ_2^∞		
		Van Laar	UNIQUAC	Obs.	Van Laar	UNIQUAC	Obs.
<i>n</i> -Heptano (1)/ 2-metoxietanol (2)	47	10,9	17,8	7,32	8,21	25,9	16,1
2,4-Pentanodiona (1)/ agua (2)	70	23,9	30,6	28,6	3,83	5,63	5,47
	80	20,2	25,6	26,1	3,20	4,44	4,60
<i>n</i> -Butanol (1)/agua (2)	70	52,6	76,6	67,8	2,54	3,24	3,27
	80	50,9	74,6	46,5	2,47	3,09	3,12
Metanol (1)/ ciclohexano (2)	35	12,0	75,8	54,2	8,97	17,8	18,9
	45,1	7,86	44,1	38,0	7,45	15,3	17,4

ciones de equilibrio. Para encontrar las coordenadas deseadas no es suficiente considerar solamente las tres ecuaciones indicadas en la Ecuación (E.6). Para obtener las coordenadas, debemos utilizar un balance de materia realizando lo que normalmente se denomina un *cálculo flash isoterma*⁸.

Un mol de un líquido que fluye con composición global x_1, x_2 , se introduce en una cámara flash donde el flujo de líquido se separa isotérmicamente en dos fases líquidas ' y '. La cantidad de sustancia en las fases ' y ' se designa L' y L'' . Podemos escribir tres balances de materia independientes:

$$L' + L'' = 1 \quad (\text{E.10})$$

$$x_1' L' + x_1'' L'' = x_1 \quad (\text{E.11})$$

$$x_2' L' + x_2'' L'' = x_2 \quad (\text{E.12})$$

Ahora tenemos seis ecuaciones a resolver simultáneamente: tres ecuaciones de equilibrio y tres balances de materia. También tenemos seis incógnitas, que son $x_1', x_2', x_1'', x_2'', L'$ y L'' . En principio, el problema está resuelto, aunque el procedimiento numérico para hacerlo correctamente no es necesariamente sencillo. Este cálculo flash para un sistema ternario se puede generalizar fácilmente a sistemas con cualquier número de componentes. Cuando hay m componentes, tenemos un total de $2m$ incógnitas: $2(m - 1)$ composiciones y dos cantidades de sustancia L' y L'' . También hay m ecuaciones independientes de equilibrio y m balances de materia independientes.

Para calcular los equilibrios líquido-líquido ternarios a una temperatura dada, se requiere una expresión para la energía Gibbs de exceso molar, g^E , en función de la composición⁹; en esta expresión aparecen unos parámetros binarios que caracterizan las interacciones 1-2, 1-3 y 2-3. Los equilibrios ternarios calculados son muy sensibles a estos parámetros. El éxito del cálculo depende directamente de la elección cuidadosa de estos parámetros binarios a partir de la correlación de datos.

Desafortunadamente, la correlación realista de los datos para un sistema binario típico no puede conducir a un *único* juego de parámetros binarios. Como ejemplo, consideremos la correlación de datos del sistema acetona (1)/metanol (2) publicada por Anderson *et al.* (1978). Los datos de equilibrio líquido-

⁷ x_3' y x_3'' no son variables independientes porque $\sum_i x_i' = 1$ y $\sum_i x_i'' = 1$.

⁸ Véase Prausnitz *et al.* (1980), para un estudio de los cálculos flash isotermos o adiabáticos.

⁹ A presiones ordinarias y en condiciones lejos de las críticas, los equilibrios líquido-líquido no dependen de la presión.

vapor isobárico fueron obtenidos por Othmer a 1,006 bar; la variación de la temperatura no es grande, desde 55 hasta 65 °C aproximadamente. Utilizando una técnica estadística (el *principio de máxima verosimilitud*), Anderson ajustó los datos de Othmer a la ecuación de Van Laar [Ecuación (7.13)], obteniendo

$$A' = \frac{A}{RT} = 0,85749 \quad B' = \frac{B}{RT} = 0,68083$$

En este análisis de los datos, Anderson tuvo en cuenta el error experimental; a cada magnitud medida le asignó una varianza: 0,003 bar para la presión, 0,2 °C para la temperatura, 0,005 para la fracción molar de la fase líquida, x , y 0,01 para la fracción molar de la fase vapor, y .

Habida cuenta de las incertidumbres experimentales y que, posiblemente, el modelo de Van Laar no sea adecuado para representar los datos, ¿qué confianza podemos tener en los valores de A' y B' ? ¿Habrá otros juegos de parámetros que puedan representar igualmente bien los datos experimentales? De hecho los hay, como ha sido demostrado por Anderson; sus cálculos se resumen en la Figura E.1 que muestra las desviaciones permisibles en A' y B' a dos niveles de confianza distintos. La elipse más pequeña (87 por ciento de confianza) representa una región en el plano $A'B'$ dentro de la cual cualquier punto es un juego «aceptable» de parámetros A' y B' ; en este contexto, «aceptable» significa que el equilibrio líquido-vapor calculado con un juego $A'B'$ aceptable reproduce, al menos, un 87 por ciento de los datos experimentales dentro del intervalo de incertidumbre experimental estimada.

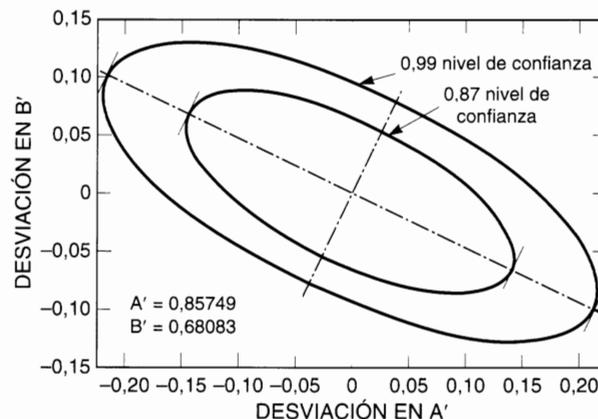


Figura E.1 Correlación de datos del sistema acetona (1)/metanol (2). Elipses de confianza para las constantes de Van Laar.

La forma elíptica del gráfico de las desviaciones indica que los dos parámetros están correlacionados; es decir, los parámetros A' y B' están parcialmente acoplados. Cuando se ha fijado uno de ellos, sólo está permitida una pequeña variación del otro.

En este ejemplo, las elipses de confianza son grandes porque los datos indican un apreciable error experimental accidental. Las elipses se hacen menores cuando aumenta la calidad y/o cantidad de los datos experimentales y cuando aumenta la adecuación del modelo para g^E . Sin embargo, en la práctica, independientemente de la calidad y la cantidad de datos, e independientemente de lo apropiado que sea el modelo para g^E , hay siempre una cierta ambigüedad en los parámetros binarios. De hecho, no hay juego de datos binarios que esté perfectamente libre de error, y no hay modelo que esté perfectamente adaptado. Por consiguiente, no es posible especificar un *único* juego de parámetros binarios.

Para calcular el equilibrio de fases de una mezcla ternaria, es necesario estimar los parámetros binarios de cada uno de los tres binarios que constituyen el ternario. Incluso disponiendo de buenos datos experimentales para los tres binarios, siempre hay alguna incertidumbre en los tres juegos de parámetros

binarios. Para calcular el equilibrio líquido-líquido ternario de forma fidedigna, lo más importante es escoger el mejor juego de parámetros binarios. Esta elección sólo puede llevarse a cabo si se dispone de algún dato líquido-líquido ternario, como han estudiado, por ejemplo, Bender y Block (1975), que utilizaron la ecuación NRTL, y Anderson (1978a), que utilizó la ecuación UNIQUAC.

Como ejemplo, consideremos el sistema ternario agua (1)/TCE (2)/acetona (3)¹⁰ a 25 °C. El agua y el TCE son sólo parcialmente miscibles, pero los otros dos pares son completamente miscibles. Los parámetros binarios para el primer par se obtienen a partir de las solubilidades mutuas y los parámetros para los otros pares, a partir de los equilibrios líquido-vapor. Para los dos pares completamente miscibles, Bender y Block fijaron los parámetros NRTL $\alpha_{13} = \alpha_{23} = 0,3$.

Para optimizar el ajuste de los datos ternarios, Bender y Block ajustaron primero los parámetros NRTL τ_{13} , τ_{31} y τ_{23} , τ_{32} , para los dos pares miscibles. El ajuste se basa en la correlación del coeficiente de distribución de la acetona a dilución infinita. Así, Bender y Block ajustaron α_{12} para obtener buenas líneas de equilibrio ternarias. (Una vez fijado α_{12} , inmediatamente se obtienen τ_{12} y τ_{21} a partir de los datos binarios de solubilidades mutuas.) La Tabla E.5 muestra los parámetros NRTL y la Figura E.2 compara los coeficientes de distribución de la acetona, experimentales y calculados.

Tabla E.5 Parámetros NRTL binarios utilizados para calcular los equilibrios ternarios líquido-líquido (Bender y Block, 1975).

Sistema: Agua (1)/TCE* (2)/Acetona (3) a 25 °C				
Componente				
<i>i</i>	<i>j</i>	τ_{ij}	τ_{ji}	α_{ij}
1	2	5.98775	3.60977	0,2485
1	3	1,38800	0,75701	0,3
2	3	-0,19920	-0,20102	0,3

* TCE = 1,1,2-tricloroetano.

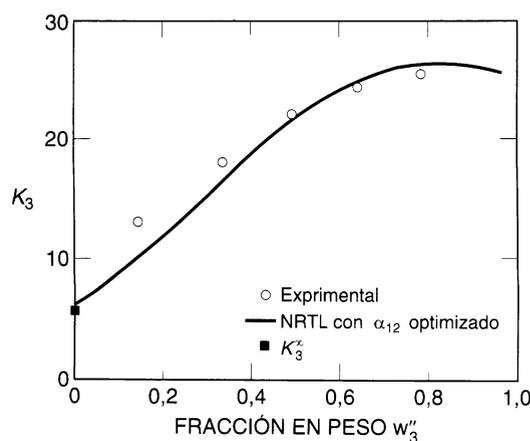


Figura E.2 Coeficientes de distribución de la acetona, experimentales y calculados, en el sistema agua (1)/1,1,2-tricloroetano (2)/acetona (3). Los coeficientes de distribución están definidos en función de las fracciones en peso.

¹⁰ TCE = 1,1,2-tricloroetano.

Anderson (1978) utilizó el principio de máxima verosimilitud para obtener los parámetros binarios UNIQUAC a partir de la correlación de datos. Los datos utilizados eran solubilidades mutuas para los binarios parcialmente miscibles y datos de equilibrio líquido-vapor para los binarios completamente miscibles. Además, utilizó unos pocos (uno o dos) datos ternarios de las líneas de equilibrio. La Figura E.3 muestra los valores experimentales y calculados de cuatro sistemas ternarios; los correspondientes parámetros binarios se muestran en la Tabla E.6. No se precisan parámetros ternarios (o superiores) porque los parámetros binarios han sido escogidos cuidadosamente, es decir, considerando unos pocos datos ternarios.

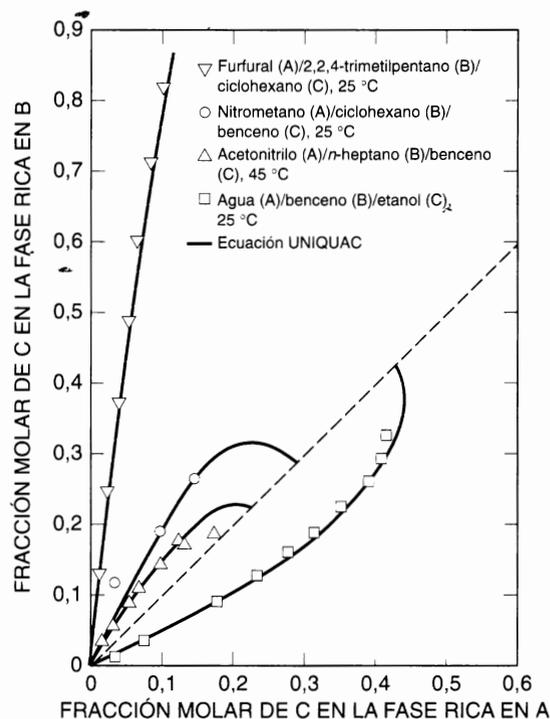


Figura E.3 Distribución de un tercer componente en cuatro sistemas ternarios.

Tabla E.6 Parámetros UNIQUAC binarios utilizados para calcular los equilibrios ternarios líquido-líquido (Anderson, 1978a).

Componentes	Parámetros UNIQUAC* (K)					
	a_{12}	a_{21}	a_{13}	a_{31}	a_{23}	a_{32}
Benceno (1)/agua (2)/etanol (3)	2057,42	115,13	1131,13	-149,34	573,61	-163,72
Acetonitrilo (1)/n-heptano (2) /benceno (3)	23,71	545,71	60,28	89,57	245,42	-135,93
Ciclohexano (1)/nitrometano (2) /benceno (3)	517,19	105,01	335,25	-173,60	73,79	82,20
2,2,4-Trimetilpentano (1) /furfural (2)/ciclohexano (3)	410,08	-4,98	141,01	-112,66	41,17	354,83

* Véanse las Ecuaciones (6.120) y (6.121).

Anderson (1978a) también presentó un método para calcular el equilibrio líquido-líquido en sistemas con cuatro o más componentes. Si se escogen bien todos los parámetros binarios, suele ser posible calcular equilibrios líquido-líquido multicomponentes que concuerdan bien con los resultados experimentales.

Un procedimiento alternativo, presentado por Cha (1985), incluye un factor de corrección ternaria en la expresión de g^E . Al igual que el método de Anderson, el de Cha requiere algún dato del equilibrio líquido-líquido ternario, pero gracias a la utilización de constantes ternarias, los resultados calculados no son tan sensibles a la elección de los parámetros binarios.

Referencias

- Anderson, T. F., D. S. Abrams y E. A. Grens, 1978, *AIChE J.*, 24: 20.
- Anderson, T. F. y J. M. Prausnitz, 1978a, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17: 561.
- Bender, E. y U. Block, 1975, *Verfahrenstechnik*, 9: 106.
- Brian, P. L. T., 1965, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 4: 101.
- Cha, H. y J. M. Prausnitz, 1985, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24: 551.
- Lobien, G., 1980, *Dissertation*, University of California.
- Lobien, G. y J. M. Prausnitz, 1982, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 21: 109.
- Prausnitz, J. M., T. F. Anderson, E. A. Grens, C. A. Eckert, R. Hsieh y J. P. O'Connell, 1980, *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid y Liquid-Liquid Equilibria*, Englewood Cliffs: Prentice-Hall.
- Renon, H. y J. M. Prausnitz, 1969, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 8: 413.

Estimación de coeficientes de actividad

El Capítulo 6 presenta varias ecuaciones para expresar los coeficientes de actividad en función de la composición. Estas ecuaciones contienen parámetros binarios que se obtienen ajustando datos binarios. Se han estudiado experimentalmente muchos sistemas binarios (muchos autores han publicado recopilaciones, por ejemplo, Wichterle *et al.*, 1973; Gmehling y Onken, muchos volúmenes desde 1977; Hirata *et al.*, 1975; Maczynski *et al.*, muchos volúmenes desde 1976; Ohe, 1989, así como otros títulos en «Physical Science Data Series»; y las recopilaciones de DIPPR-AIChE, New York), pero todavía hay muchos otros sistemas binarios para los que sólo se encuentra información parcial o, simplemente, no hay datos.

Cuando se está interesado en una mezcla binaria para la que no hay datos o éstos son incompletos, no se debe descartar la posibilidad de obtener algún dato propio. Aunque la obtención de medidas experimentales de calidad es siempre difícil, la instrumentación moderna suele simplificar el esfuerzo experimental. En una mezcla binaria típica de no electrolitos, unos pocos datos experimentales pueden ser suficientes para obtener unos buenos parámetros binarios. En cualquier caso, hay una gran diferencia entre unos pocos datos fiables y ningún dato, en absoluto.

Estimación a partir de coeficientes de actividad a dilución infinita

Para mezclas binarias parcialmente miscibles, los parámetros binarios pueden obtenerse a partir de datos de solubilidad mutua, como se ha estudiado en el Apéndice E, y para mezclas binarias que formen azeótropos, los parámetros binarios pueden calcularse a partir de datos azeotrópicos (Gmehling *et al.*, 1994). Los parámetros binarios de cualquier mezcla binaria, independientemente de su miscibilidad y de la existencia o ausencia de azeótropos, pueden calcularse a partir de *coeficientes de actividad a dilución infinita*. En muchos casos, cuando los datos experimentales disponibles son escasos, los coeficientes de actividad a dilución infinita proporcionan la información experimental más valiosa (Sandler, 1996). Afortunadamente, existen métodos experimentales adecuados para medir coeficientes de actividad a dilución infinita (Dallinga *et al.*, 1993; Eckert y Sherman, 1996; Kojima *et al.*, 1997).

Para mezclas líquidas de dos componentes que no difieren mucho en su volatilidad, los coeficientes de actividad a dilución infinita de ambos componentes pueden obtenerse por *ebullometría diferencial* (Nicolaidis y Eckert, 1978; Kojima *et al.*, 1997). Para mezclas líquidas en las que un componente es mucho más volátil que el otro, el coeficiente de actividad a dilución infinita del componente más volátil puede obtenerse por *cromatografía gas-líquido* (Laub y Pecsok, 1978; Kojima *et al.*, 1997). En esta técnica, se utiliza el cromatógrafo como celda de equilibrio; el componente pesado es el sustrato, y un gas portador inerte fluye sobre este sustrato. Se inyecta una pequeña cantidad del componente más ligero y se mide el tiempo de retención, es decir, el tiempo que el componente ligero es «retenido» como resultado de su contacto con el componente pesado. Por ejemplo, Comanita *et al.* (1976) midieron tiempos de retención que proporcionan los factores K^1 para el propanol (2) a dilución infinita en *n*-hexadecano, utilizando helio como gas portador; sus resultados se muestran en la Figura F.1. A partir de estos datos, se calcula el coeficiente de actividad, γ_2 , según la expresión

$$\gamma_2 = \frac{\varphi_2 P K_2}{f_{2 \text{ puro}}^L} \quad (\text{F.1})$$

donde P es la presión total, φ_2 es el coeficiente de fugacidad del propanol en el gas portador y $f_{2 \text{ puro}}^L$ es la fugacidad del propanol líquido puro, todos a la temperatura y presión del sistema.

Cuando el componente 2 es mucho más volátil que el componente 1, el coeficiente de actividad a dilución infinita, γ_2^∞ , se determina a partir de un gráfico de γ_2 frente a P , de acuerdo con la expresión

$$\gamma_2^\infty = \lim_{P \rightarrow P_1} \gamma_2 \quad (\text{F.2})$$

Los coeficientes de actividad del propanol a dilución infinita calculados a partir de los datos mostrados en la Figura F.1, son 4,32 (100 °C), 3,24 (120 °C), 2,90 (130 °C) y 2,58 (140 °C).

En este ejemplo, se hicieron medidas para obtener el coeficiente de actividad a dilución infinita del componente más volátil, propanol; el método cromatográfico no puede utilizarse para medir también el coeficiente de actividad a dilución infinita del componente pesado, *n*-hexadecano. Pero, en este caso, los

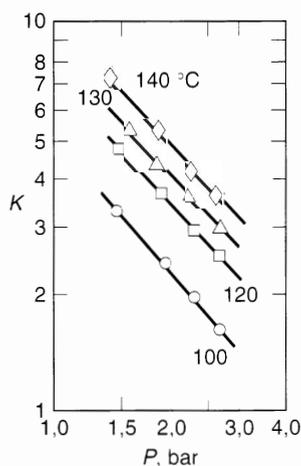


Figura F.1 Factores K para el propanol en *n*-hexadecano a partir de cromatografía gas-líquido (Comanita *et al.*, 1976).

¹ $K \equiv y/x$, donde y es la fracción molar en la fase de vapor y x es la fracción molar en la fase líquida.

datos experimentales se pueden utilizar para obtener solamente un parámetro, por ejemplo, el parámetro χ de la ecuación de Flory-Huggins [Ecuación (8.12)] o una ecuación UNIQUAC con un solo parámetro².

Otro método experimental adecuado para obtener coeficientes de actividad a dilución infinita es el *análisis del espacio de cabeza* (Hackenberg y Schmidt, 1976; Kieckbusch y King, 1979; Kolb y Ettre, 1997). En este procedimiento se utiliza un cromatógrafo como herramienta analítica para determinar la concentración de la fase de vapor de un componente minoritario en equilibrio con una fase líquida de composición conocida. La Figura F.2 muestra los límites de los coeficientes de actividad de algunos solutos orgánicos en disoluciones acuosas de sacarosa, obtenidos por análisis del espacio de cabeza (Chandrasekaran y King, 1971). Este método experimental puede utilizarse para obtener coeficientes de actividad a dilución infinita de los dos componentes de una mezcla binaria si ambos componentes puros tienen presiones de vapor medibles.

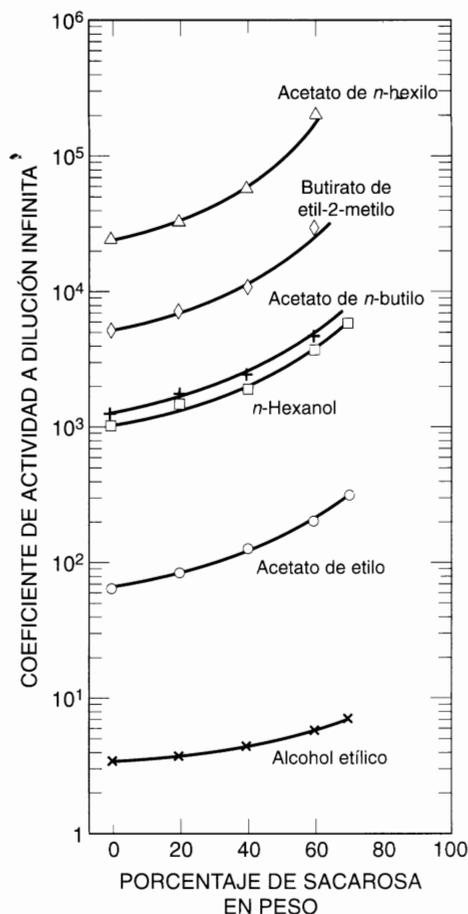


Figura F.2 Coeficientes de actividad a dilución infinita de solutos orgánicos en disoluciones acuosas de sacarosa, a 25 °C, obtenidos por cromatografía gas-líquido (Chandrasekaran y King, 1971).

² En la forma con un solo parámetro se supone que $u_{11} = -\Delta_{v,ap}U_1 q_1$ y $u_{22} = -\Delta_{v,ap}U_2 q_2$, donde $\Delta_{v,ap}U$ es la energía de vaporización completa y q es una constante estructural del componente puro que depende de su tamaño molecular y de su área superficial externa. En condiciones lejanas a las condiciones críticas, $\Delta_{v,ap}U \approx \Delta_{v,ap}H - RT$, donde $\Delta_{v,ap}H$ es la entalpía de vaporización. Además, suponemos que $u_{12} = u_{21} = -(u_{11}u_{22})^{1/2}(1 - c_{12})$, donde c_{12} es el único parámetro binario ajustable (Bruin, 1971).

Todos los métodos analizados anteriormente para determinar coeficientes de actividad a dilución infinita requieren un soluto de volatilidad apreciable. Para componentes poco volátiles, Trampe y Eckert (1993) han desarrollado un método para medir coeficientes de actividad a dilución infinita basado en una determinación precisa del punto de rocío de una mezcla, porque los puntos de rocío son muy sensibles a pequeñas cantidades de componentes de volatilidad baja.

Cuando se dispone de los coeficientes de actividad a dilución infinita de ambos componentes de una mezcla binaria, se pueden estimar fácilmente los coeficientes de actividad a composiciones intermedias. Para una mezcla binaria, se elige una expresión F para la energía Gibbs molar de exceso, g^E , que contenga dos parámetros binarios, A y B ,

$$g^E = F(x, A, B) \quad (\text{F.3})^3$$

donde x es la fracción molar y los parámetros A y B dependen de la temperatura. A partir de la Ecuación (6.25) se obtiene

$$RT \ln \gamma_1 = F_1(x, A, B) \quad (\text{F.4})$$

$$RT \ln \gamma_2 = F_2(x, A, B) \quad (\text{F.5})$$

donde las funciones F_1 y F_2 resultan de la elección de la función F en la Ecuación (F.3).

A dilución infinita,

$$\gamma_1 \rightarrow \gamma_1^\infty \quad \text{cuando} \quad x_1 \rightarrow 0$$

$$\gamma_2 \rightarrow \gamma_2^\infty \quad \text{cuando} \quad x_2 \rightarrow 0$$

Por tanto, los valores experimentales de γ_1^∞ y γ_2^∞ son suficientes para obtener los parámetros A y B por resolución simultánea de las Ecuaciones (F.4) y (F.5). En algunos casos afortunados, no es necesario esta resolución simultánea; por ejemplo, si se utiliza la ecuación de Van Laar³ para la Ecuación (F.3), se obtiene

$$\ln \gamma_1^\infty = \frac{A}{RT} = A' \quad (\text{F.6})$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \frac{B}{RT} = B' \quad (\text{F.7})$$

En el caso general, sin embargo, $\ln \gamma_1^\infty$ y $\ln \gamma_2^\infty$ dependen de *ambos* parámetros A y B , requiriéndose la resolución simultánea. Por ejemplo, si escogemos la ecuación de Wilson⁴

$$\ln \gamma_1^\infty = -\ln \Lambda_{12} + 1 - \Lambda_{21} \quad (\text{F.8})$$

$$\ln \gamma_2^\infty = -\ln \Lambda_{21} + 1 - \Lambda_{12} \quad (\text{F.9})$$

donde los parámetros binarios Λ_{12} y Λ_{21} han reemplazado a A y B . En este caso, $\ln \gamma_1^\infty$ y $\ln \gamma_2^\infty$ dependen de ambos parámetros binarios.

Una vez conocidos los parámetros binarios, se pueden predecir los coeficientes de actividad en todo el intervalo de composiciones líquidas. Estas predicciones tienden a ser muy buenas cuando los valores experimentales de γ_1^∞ y γ_2^∞ son fiables. Como ejemplo, La Figura F.3 muestra que se obtiene una buena concordancia con los valores experimentales, para el sistema acetona/benceno a 45°C (Lobien, 1982), utilizando solamente γ_1^∞ y γ_2^∞ .

³ Véase la Sección 6.10.

⁴ Véanse las Ecuaciones (6.97) y (6.98).

⁵ Véanse las Ecuaciones (6.105) y (6.106).

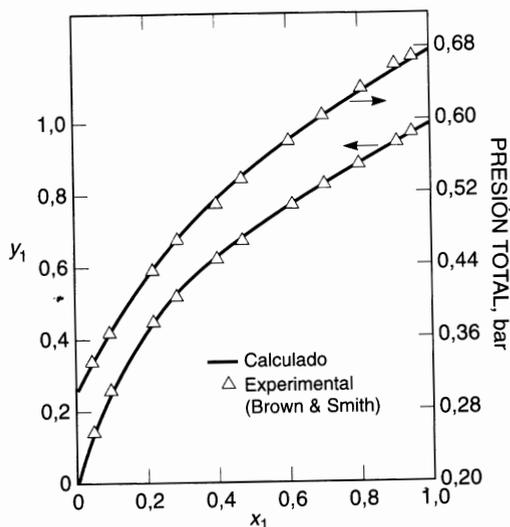


Figura F.3 Equilibrio líquido-vapor para el sistema acetona (1)/benceno (2) a 45°C. Los cálculos se basan en la ecuación de Wilson con $\gamma_1^{\infty} = 1,65$ y $\gamma_2^{\infty} = 1,57$ (Lobien, 1982).

Estimación a partir de métodos de contribución de grupos

Un método atractivo (pero no siempre preciso) para estimar coeficientes de actividad consiste en utilizar las ecuaciones basadas en el concepto de *contribución de grupos* presentado en la Sección 7.8. En un método de contribución de grupos, una molécula está dividida (de modo, hasta cierto punto, arbitrario) en grupos funcionales; las interacciones molécula-molécula se estiman por medio de sumas de interacciones grupo-grupo ponderadas apropiadamente. Fredenslund y Sørensen (1994) y Gmehling (1998) han publicado sendas revisiones de los métodos de contribución de grupos.

De los diferentes modelos propuestos, ASOG y UNIFAC son los de mayor interés práctico. En ambos métodos, se dispone de tablas de parámetros de interacción grupo-grupo, es decir, las tablas de Tochigi *et al.* (1990, 1998) para el ASOG y las de Hansen *et al.* (1991), Gmehling *et al.* (1993) y de Fredenslund y Sørensen (1994) para el UNIFAC. UNIFAC se utiliza con éxito para predicciones semicuantitativas del equilibrio líquido-vapor de una gran variedad de mezclas, incluyendo las que contienen polímeros. También se ha utilizado para predecir coeficientes de actividad a dilución infinita (Voutsas y Tassios, 1996; Möllmann y Gmehling, 1997; Zhang *et al.*, 1998). Algunas generalizaciones de UNIFAC consideran las solubilidades de gases e hidrocarburos ligeros en agua (Li *et al.*, 1997) y las disoluciones acuosas de compuestos bioquímicos, tales como azúcares, aminoácidos y sales orgánicas e inorgánicas (Kuramochi *et al.*, 1997, 1998).

La aplicación más frecuente de UNIFAC es la predicción del VLE de disoluciones comunes. Como ejemplo, la Figura F.4 compara las predicciones UNIFAC con los valores experimentales del equilibrio líquido-vapor para el sistema metanol/agua a 50°C. La coincidencia es muy buena en todo el intervalo de composiciones. Sin embargo, generalmente no se obtiene una coincidencia tan perfecta.

En la Figura F.5 se muestra un segundo ejemplo para el sistema *n*-hexano/metil etil cetona. En este caso, la coincidencia no es buena, lo que significa que, para numerosos sistemas, UNIFAC sólo proporciona una predicción semicuantitativa.

Cuando se utiliza UNIFAC con parámetros basados en datos del equilibrio líquido-vapor no se obtienen buenas predicciones de los equilibrios líquido-líquido. Las estimaciones del equilibrio líquido-líquido sólo son posibles con parámetros UNIFAC determinados expresamente para dicho equilibrio

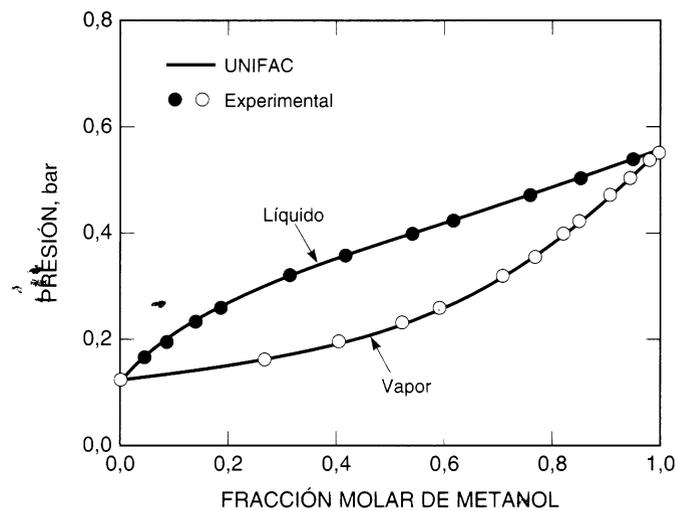


Figura F.4 Equilibrio líquido-vapor a 50°C para el sistema metanol/agua. Los datos experimentales son de McGlashan y Williamson (1976). En este caso, la coincidencia es muy buena pero en muchos otros no lo es tanto.

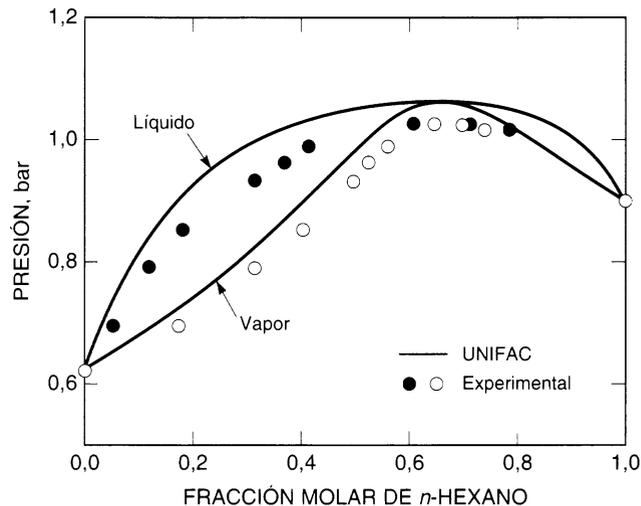


Figura F.5 Equilibrio líquido-vapor a 65°C para el sistema *n*-hexano/metil etil cetona. Los datos experimentales son de Maripuri y Ratcliff (1972). La coincidencia es sólo semicuantitativa.

(Magnussen *et al.*, 1981; Gupte y Danner, 1987). Hooper *et al.* (1988) han publicado una correlación restringida al equilibrio líquido-líquido de sistemas agua-hidrocarburo.

También se ha utilizado UNIFAC para estimar las constantes binarias de una ecuación de estado. Por ejemplo, se puede utilizar UNIFAC para estimar a_{ij} (donde $i \neq j$) en una regla de mezcla cuadrática para la constante a de una ecuación tipo Van der Waals.

Numerosos autores han estudiado las *ecuaciones de estado de contribución de grupos*. Resulta ilustrativo el trabajo de Gmehling y colaboradores (Holderbaum y Gmehling, 1991; Fischer y Gmehling, 1996; Gmehling *et al.*, 1997; Li *et al.*, 1998). Estos autores han desarrollado una ecuación de estado de contribución de grupos basada en la ecuación de Soave-Redlich-Kwong para la predicción de solubilidades de gases y del equilibrio líquido-vapor a presiones bajas y altas.

Oishi (1978) generalizó UNIFAC a disoluciones de polímeros añadiendo una contribución de volumen libre, como sugiere la teoría de Prigogine-Flory-Patterson (Sección 8.3), a fin de tener en cuenta la diferencia de volumen libre entre las moléculas de polímero y de disolvente. Esta diferencia es normalmente insignificante en las mezclas líquidas de moléculas pequeñas, pero es importante en los sistemas polímero/disolvente.

Holten-Andersen *et al.* (1987) han publicado otra generalización de UNIFAC para disoluciones de polímeros, con una contribución de volumen libre obtenida a partir de una ecuación de estado similar a la de la teoría de la cadena rígida perturbada (Sección 7.16). Esta ecuación de estado tiene un término atractivo simplificado que contiene una expresión similar a UNIQUAC para mezclas. Los parámetros se obtienen a partir de una correlación de contribución de grupos. Como ejemplo, la Tabla F.1 muestra los coeficientes de actividad del disolvente a dilución infinita, experimentales y calculados, para varios sistemas polímero/disolvente. Aunque hay algunas excepciones, la coincidencia entre los valores experimentales y los calculados está dentro del intervalo del 10 por ciento.

Goydan *et al.* (1989) han comparado las actividades del disolvente en diferentes disoluciones de polímeros, obtenidas utilizando el modelo de volumen libre UNIFAC de Oishi y la ecuación de estado de Holten-Andersen. Estos autores encontraron que la correlación de Holten-Andersen es algo más precisa, mientras que el modelo de Oishi, también bastante preciso, puede aplicarse con más generalidad. En un estudio similar, High y Danner (1990) encontraron que ambos modelos predicen bastante bien las actividades del disolvente.

Tabla F.1 Coeficientes de actividad a dilución infinita, experimentales y calculados ($\gamma_1 = a_1/w_1$) (Holten-Andersen *et al.*, 1987).

Componente 1*	Componente 2*	T (K)	γ_1^{∞} (Exp.)	γ_1^{∞} (Calc.)	Ref.
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	293	2.40	2.40	(a)
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	<i>n</i> -C ₃₂ H ₆₆	346	3.06	3.10	(a)
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	PIB	298	6.4	5.8	(b)
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	PIB	298	5.8	5.3	(b)
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	PIB	298	5.4	5.1	(b)
Benceno	POE	361	4.7	4.5	(c)
MEC	POE	361	4.6	5.2	(c)
Acetato de butilo	POE	361	5.0	5.7	(c)
Etanol	POE	373	7.1	9.1	(d)
1-Propanol	POE	373	5.5	5.8	(d)
Octano	POE	373	28.0	44.0	(d)
Tolueno	PE	423	5.2	5.1	(e)
Tolueno	PAVC	423	6.4	5.8	(f)
MEC	PAVC	423	6.3	6.2	(f)
Acetato de butilo	PAVC	423	6.9	7.2	(f)
2-Propanol	PAVC	423	7.5	7.9	(f)
1-Butanol	PAVC	423	6.6	6.3	(f)
Hexano	PMAB	423	10.4	9.8	(f)
Benceno	PMAB	423	4.6	4.6	(f)
MEC	PMAB	423	7.4	6.9	(f)
Acetato de butilo	PMAB	423	5.9	5.6	(f)
1-Butanol	PMAB	423	7.8	8.6	(f)

* MEC = metil etil cetona; PIB = poliisobutileno; POE = poli(óxido de etileno); PE = poliestireno; PACV = poli(acetato de vinilo); PMAB = poli(metacrilato de butilo).

(a) P. J. Flory y R. A. Orwoll, 1967, *J. Am. Chem. Soc.*, 89: 76, 6822; (b) Y. Leung y B. E. Eichinger, 1974, *Macromolecules*, 7: 685; (c) Y. L. Cheng y D. C. Bonner, 1974, *Macromolecules*, 7: 687; (d) M. T. Rätzsch, P. Glindemann y E. Hamann, 1980, *Acta Polym.*, 31: 377; (e) F. H. Cowitz y J. W. King, 1972, *J. Polym. Sci., Part A-1*, 10: 689; (f) R. D. Newman y J. M. Prausnitz, 1973, *J. Paint Technol.*, 45: 33.

Elbro *et al.* (1990) propusieron una forma muy simple de incluir las contribuciones de volumen libre a las actividades del disolvente en disoluciones de polímeros. Partiendo de la función de partición de Van der Waals generalizada (Sección 7.15), el término combinatorial y el de volumen libre se combinan en la siguiente expresión para una disolución atérmica:

$$\frac{s^{E, vl}}{R} = -\frac{g^{E, vl}}{RT} = -\sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i^{vl}}{x_i} \quad (\text{F.10})$$

donde el superíndice vl indica volumen libre y Φ_i^{vl} es la fracción de volumen libre del componente i , dada por

$$\Phi_i^{vl} = \frac{x_i(v_i - v_i^*)}{\sum_j x_j(v_j - v_j^*)} \quad (\text{F.11})$$

donde v_i y v_i^* son el volumen molar y el volumen característico del componente puro, respectivamente; x_i es la fracción molar del componente i . Si en la Ecuación (F.11) se sustituyen las diferencias de volúmenes ($v_i - v_i^*$) por los volúmenes característicos, v_i^* , la fracción de volumen libre, Φ_i^{vl} , es idéntica a la fracción de segmentos, Φ_i^* , dada en la Ecuación (8.4). En ese caso, la Ecuación (F.10) se reduce a la entropía de exceso combinatorial de Flory-Huggins, es decir, para una mezcla binaria, la Ecuación (F.10) es idéntica a la Ecuación (8.6).

Elbro obtuvo la siguiente expresión para el coeficiente de actividad de una disolución atérmica:

$$\ln \gamma_i^{vl} = \ln \left(\frac{\Phi_i^{vl}}{x_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i^{vl}}{x_i} \quad (\text{F.12})$$

En la Ecuación (F.12), $\gamma_i^{vl} = a_i^{vl}/x_i$, donde a_i^{vl} es la actividad del componente i debida a los efectos combinatorial y de volumen libre.

La Ecuación (F.12) refleja solamente las contribuciones combinatorial y de volumen libre y, por tanto, para disoluciones de polímeros reales (no atérmicas) hay que añadir un término residual, como se vio en la Sección 8.2. El coeficiente de actividad total viene dado por

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{vl} + \ln \gamma_i^R \quad (\text{F.13})$$

Elbro *et al.* (1990) adoptaron el término residual de UNIQUAC; el coeficiente de actividad residual⁶, γ_i^R , para un par binario ij , se expresa como

$$\ln \gamma_i^R = -q'_i \ln(\theta'_i + \theta'_i \tau_{ij}) + \theta'_i q'_i \left(\frac{\tau_{ij}}{\theta'_i + \theta'_i \tau_{ij}} - \frac{\tau_{ij}}{\theta'_i + \theta'_i \tau_{ij}} \right) \quad (\text{F.14})$$

con

$$\theta'_i = \frac{x_i q'_i}{x_i q'_i + x_j q'_j} = 1 - \theta'_j \quad (\text{F.15})$$

y

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{a_{ij}}{T}\right) \quad \text{y} \quad \tau_{ji} = \exp\left(-\frac{a_{ji}}{T}\right) \quad (\text{F.16})$$

⁶ Véase la Ecuación (6.122).

donde x_i es la fracción molar, los parámetros q' son constantes estructurales de los componentes puros que dependen del tamaño molecular y del área superficial externa de la molécula, y a_{ij} y a_{ji} son parámetros energéticos característicos que dependen de la temperatura, pero esta dependencia suele ser pequeña.

Los parámetros a_{ij} y a_{ji} pueden estimarse a partir de UNIFAC. Para sistemas polímero/disolvente, también pueden obtenerse a partir de datos de equilibrio líquido-vapor para mezclas binarias del mismo disolvente y de una molécula pequeña homóloga a la del polímero. Como ejemplo, la Figura F.6 compara las actividades del disolvente, experimentales y calculadas, en función de la fracción en peso de disolvente para el sistema poliestireno/tetraclorometano. Las curvas se calcularon con parámetros energéticos obtenidos a partir de datos VLE a 293 K del sistema binario etilbenceno/tetraclorometano. El modelo de Elbro proporciona excelentes resultados; cuando se combina el término combinatorial simple de Flory-Huggins (sin la corrección de volumen libre) con la contribución residual de UNIQUAC, los resultados calculados son malos. La Figura F.6 muestra la importancia de los efectos de volumen libre cuando se «proyectan» datos de mezclas de bajo peso molecular para predecir propiedades de la disolución de polímero. En general, el modelo de Elbro tiene una precisión comparable a las de la ecuación de estado de Holten-Andersen y el método de Oishi.

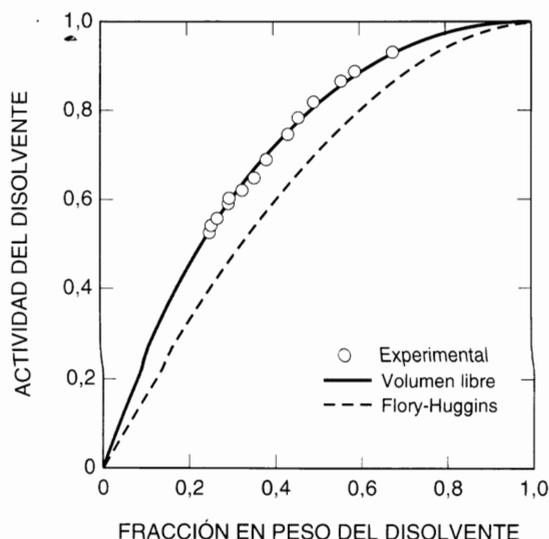


Figura F.6 Actividades experimentales y calculadas, del tetraclorometano en poliestireno a 293 K. En ambos cálculos, la contribución residual se ha calculado con parámetros energéticos obtenidos a partir de datos VLE a 293 K del sistema binario etilbenceno/tetraclorometano (Elbro *et al.*, 1990).

Otros métodos de contribución de grupos para sistemas polímero/disolvente son los de Chen *et al.* (1990), High y Danner (1990a) y Lee y Danner (1996, 1996a, 1996b, 1997). Actualmente, todos los métodos de contribución de grupos publicados proporcionan buenas estimaciones de las actividades del disolvente para los sistemas polímero/disolvente si el polímero se disuelve fácilmente y si ambos componentes son apolares o débilmente polares. Los sistemas con enlaces de hidrógeno suelen requerir modificaciones con parámetros especiales. Por ahora, no hay ningún método fiable para estimar los equilibrios líquido-líquido en sistemas polímero/disolvente.

Los métodos de contribución de grupos son atractivos porque se basan en la hipótesis de independencia de los grupos; esta hipótesis establece que, por ejemplo, las propiedades de un grupo carbonilo (C=O) en una monocetona son las mismas que en una dicetona, y que las propiedades de este grupo carbonilo en una cetona lineal (por ejemplo, hexanona) son las mismas que en una cetona cíclica (por ejemplo, ciclohexanona). Además, un método de contribución de grupos no distingue entre hexanona-1 y

hexanona-3; no se considera la posición del grupo carbonilo dentro de la molécula. Estas hipótesis son, por supuesto, incorrectas. Es posible suavizar estas suposiciones introduciendo más grupos, por ejemplo, distinguiendo entre un grupo carbonilo en una molécula lineal y en una molécula cíclica. La coincidencia entre los valores calculados y los experimentales mejora pero a un coste alto: se precisan más parámetros; y para obtenerlos se precisan más datos experimentales. En el límite, si se definen cada vez más grupos, se pierde la ventaja del método de contribución de grupos. Un método de contribución de grupos útil representa un compromiso entre uno y otro caso, por un lado la utilización de muchos grupos diferentes, tantos como puede sugerir nuestro conocimiento de la estructura molecular, y por otro, la utilización de un número limitado de grupos, como sugieren las limitaciones del banco de datos experimentales.

Un método interesante para mejorar la precisión y para aumentar el intervalo de aplicación de los métodos de contribución de grupos lo proporcionan los cálculos mecano-cuánticos; los parámetros de interacción grupo-grupo se obtienen a partir de los principios de esta disciplina. Los trabajos iniciales en esta línea fueron publicados por Sandler y colaboradores (Wu y Sandler, 1991; Wolbach y Sandler, 1997).

El objetivo de los métodos de contribución de grupos es utilizar los datos existentes de equilibrio de fases para predecir el equilibrio de fases de sistemas para los que no hay datos disponibles. Los métodos de contribución de grupos proporcionan el equilibrio líquido-vapor sólo de forma aproximada, aunque estas predicciones pueden utilizarse en trabajos preliminares de diseño. Siempre que haya datos experimentales fiables, éstos deben ser utilizados con preferencia a las predicciones. Mientras que la ley de Raoult proporciona una aproximación de orden cero para el equilibrio de fases, los métodos de contribución de grupos no suelen proporcionar más que una primera aproximación.

Referencias

- Bruin, S. y J. M. Prausnitz, 1971, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 10: 562.
- Chandrasekaran, S. K. y C. J. King, 1971, *Chem. Eng. Symp. Ser.*, 67: 122.
- Chen, F., Aa. Fredenslund y P. Rasmussen, 1990, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29: 875.
- Comanita, V. J., R. A. Greenkorn y K. C. Chao, 1976, *J. Chem. Eng. Data*, 21: 491.
- Dallinga, L., M. Schiller y J. Gmehling, 1993, *J. Chem. Eng. Data*, 38: 147.
- Eckert, C. A. y S. R. Sherman, 1996, *Fluid Phase Equilibria*, 116: 333.
- Elbro, H. S., Aa. Fredenslund y P. Rasmussen, 1990, *Macromolecules*, 23: 4707.
- Fischer, K. y J. Gmehling, 1996, *Fluid Phase Equilibria*, 121: 185.
- Fredenslund, Aa. y J. M. Sørensen, 1994, *Group-Contribution Estimation Methods*, en *Models for Thermodynamic and Phase-Equilibria Calculations*, (S. I. Sandler, ed.), New York: Marcel Dekker.
- Gmehling, J. y U. Onken, 1977, *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection* (Chemistry Data Series), Frankfurt: DECHEMA. (Series de volúmenes empezando en 1977.)
- Gmehling, J., J. Li y M. Schiller, 1993, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32: 178.
- Gmehling, J., J. Menke, K. Fischer y J. Krafczyk, 1994, *Azeotropic Data*, New York: John Wiley & Sons.
- Gmehling, J., J. Li y K. Fischer, 1997, *Fluid Phase Equilibria*, 141: 113.
- Gmehling, J., 1998, *Fluid Phase Equilibria*, 144: 37.
- Goydan, R., R. C. Reid y H.-S. Tseng, 1989, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28: 445.
- Gupte, P. A. y R. P. Danner, 1987, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26: 2036.
- Hackenberg, H. y A. P. Schmidt, 1976, *Gas Chromatographic Headspace Analysis*, London: Heyden & Son.
- Hansen, H. K., P. Rasmussen, Aa. Fredenslund, M. Schiller y J. Gmehling, 1991, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30: 2352.
- High, M. S. y R. P. Danner, 1990, *Fluid Phase Equilibria*, 55: 1.
- High, M. S. y R. P. Danner, 1990a, *AIChE J.*, 36: 1625.
- Hirata, M., S. Ohe y K. Nagahama, 1975, *Computer-Aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibria*, Amsterdam: Elsevier.
- Holderbaum, T. y J. Gmehling, 1991, *Fluid Phase Equilibria*, 70: 251.

- Holten-Andersen, J., P. Rasmussen y Aa. Fredenslund, 1987, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26: 1382.
- Hooper, H. H., S. Michel y J. M. Prausnitz, 1988, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27: 2182.
- Kieckbusch, T. G. y C. J. King, 1979, *Chromatogr. Sci.*, 17: 273; *ibid.*, *J. Agric. Food Chem.*, 17: 504.
- Kojima, K., S. J. Zhang y T. Hiaki, 1997, *Fluid Phase Equilibria*, 131: 145.
- Kolb, B. y L. S. Ettre, 1997, *Static Headspace-Gas Chromatography: Theory and Practice*, New York: John Wiley & Sons.
- Kuramochi, H., H. Noritomi, D. Hoshino y K. Nagahama, 1997, *Fluid Phase Equilibria*, 130: 117.
- Kuramochi, H., H. Noritomi, D. Hoshino, S. Kato y K. Nagahama, 1998, *Fluid Phase Equilibria*, 144: 87.
- Laub, R. J. y R. L. Pecsok, 1978, *Physicochemical Applications of Gas Chromatography*, New York: John Wiley & Sons.
- Lee, B.-C. y R. P. Danner, 1996, *AIChE J.*, 42: 837.
- Lee, B.-C. y R. P. Danner, 1996a, *Fluid Phase Equilibria*, 117: 33.
- Lee, B.-C. y R. P. Danner, 1996b, *AIChE J.*, 42: 3223.
- Lee, B.-C. y R. P. Danner, 1997, *Fluid Phase Equilibria*, 128: 97.
- Li, J., I. Vanderbeken, S. Ye, H. Carrier y P. Xans, 1997, *Fluid Phase Equilibria*, 131: 107.
- Li, J., K. Fischer y J. Gmehling, 1998, *Fluid Phase Equilibria*, 143: 71.
- Lobien, G. y J. M. Prausnitz, 1982, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 21: 109.
- Maczynski, A., *et al.*, 1976, *Verified Vapor-Liquid Equilibrium Data*, Thermodynamic Data for Technology, Series A. PWN, Polish Scientific Publishers. (Series de volúmenes empezando en 1976.)
- Magnussen, T., P. Rasmussen y A. Fredenslund, 1981, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 20: 331.
- Maripuri, V. C. y G. A. Radcliff, 1972, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 22: 899.
- McGlashan, M. L. y A. G. Williamson, 1976, *J. Chem. Eng. Data*, 21: 196.
- Möllmann, C. y J. Gmehling, 1997, *J. Chem. Eng. Data*, 42: 35.
- Nicolaides, G. L. y C. A. Eckert, 1978, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 17: 331; véase también, C. A. Eckert *et al.*, 1982, *J. Chem. Eng. Data*, 27: 233, 399.
- Ohe, S., 1989, *Vapor-Liquid Equilibrium Data*, Physical Sciences Data Series, Vol. 37, Amsterdam: Elsevier.
- Oishi, T. y J. M. Prausnitz, 1978, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17: 333.
- Panayiotou, C. y J. H. Vera, 1982, *Polymer Journal*, 14: 681.
- Sandler, S. I., 1996, *Fluid Phase Equilibria*, 116: 343.
- Tochigi, K., D. Tiegs, J. Gmehling y K. Kojima, 1990, *J. Chem. Eng. Japan*, 23: 453.
- Tochigi, K., 1998, *Fluid Phase Equilibria*, 144: 59.
- Trampe, D. B. y C. A. Eckert, 1993, *AIChE J.*, 39: 1045.
- Voutsas, E. C. y D. P. Tassios, 1996, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35: 1439; Errata, *ibid.*, 36: 936.
- Wichterle, I., J. Linek y E. Hala, 1973, *Vapor-Liquid Equilibrium Data Bibliography* (y más adelante suplementos), Amsterdam: Elsevier.
- Wolbach, J. P. y S. I. Sandler, 1997, *AIChE J.*, 43: 1589, 1597.
- Wu, H. S. y S. I. Sandler, 1991, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30: 881, 889.
- Zhang, S., T. Hiaki, M. Hongo y K. Kojima, 1998, *Fluid Phase Equilibria*, 144: 97.

Teorema general para mezclas con asociación o solvatación

Muchas mezclas de fluidos de interés práctico contienen moléculas que presentan interacciones fuertes (enlaces de hidrógeno). Frecuentemente, las propiedades de estas mezclas se pueden interpretar suponiendo que las moléculas en la mezcla no son solamente monómeros, como indica la composición (estequiométrica) «aparente», sino también dímeros, trímeros, etc., y complejos formados por componentes distintos. Se supone que todas las especies «verdaderas» se encuentran en equilibrio químico.

Estas atractivas hipótesis conducen a un problema inmediato: ¿cuál es la relación entre el potencial químico del monómero «aparente» y el del monómero «verdadero»? Las medidas termodinámicas estándar nos dan solamente la composición y el potencial químico del monómero «aparente». ¿Cómo están relacionadas estas magnitudes con la composición y el potencial químico del monómero «verdadero», que normalmente no conocemos experimentalmente? El sencillo ejemplo que se da a continuación, muestra que, sin hipótesis adicionales, el potencial químico del monómero «aparente» es siempre igual al del monómero «verdadero».

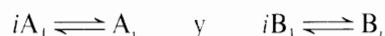
Consideremos una mezcla binaria que contiene n_A moles de componente A y n_B moles de componente B. Los potenciales químicos son μ_A y μ_B . Estas magnitudes (n_A , n_B , μ_A y μ_B) se obtienen en las medidas termodinámicas tradicionales. Supongamos que, debido a una asociación, el componente A existe no sólo como monómero A_1 , sino también como dímero A_2 , trímero A_3 , etc. Supongamos el mismo comportamiento para el componente B.

Supongamos, además, que las moléculas de A y de B se pueden solvatar para formar complejos de tipo $A_i B_j$, donde i y j son enteros y positivos. El balance de materia para cada componente es

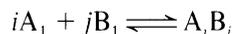
$$n_A = \sum_i n_{A_i} + \sum_i \sum_j n_{A_i B_j} \quad (\text{G.1})$$

$$n_B = \sum_i n_{B_i} + \sum_i \sum_j n_{A_i B_j} \quad (\text{G.2})$$

Suponiendo que todas las especies «verdaderas» están en equilibrio, cada *reacción de asociación*



y cada reacción de solvatación



alcanza su estado de equilibrio cuando:

$$\mu_{A_i} = i\mu_{A_1} \quad (G.3)$$

$$\mu_{B_j} = j\mu_{B_1} \quad (G.4)$$

$$\mu_{A_iB_j} = i\mu_{A_1} + j\mu_{B_1} \quad (G.5)$$

Para relacionar μ_A con μ_{A_1} y μ_B con μ_{B_1} , utilizaremos la diferencial exacta de la energía Gibbs a temperatura y presión constantes. En primer lugar, escribiremos esta diferencial para el caso «aparente» (estequiométrico), es decir, donde solamente consideramos los componentes A y B, sin tener en cuenta las otras formas moleculares de estos componentes:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (G.6)$$

A continuación, escribiremos la misma diferencial para el caso «verdadero», es decir, postulando la existencia de dímeros, trímeros, etc.:

$$dG = \sum_i \mu_{A_i} dn_{A_i} + \sum_i \mu_{B_i} dn_{B_i} + \sum_i \sum_j \mu_{A_iB_j} dn_{A_iB_j} \quad (G.7)$$

Sustituyendo los equilibrios químicos [Ecuaciones (G.3), (G.4) y (G.5)] en la Ecuación (G.7), se obtiene

$$dG = \mu_{A_1} \left(\sum_i i dn_{A_i} + \sum_i \sum_j i dn_{A_iB_j} \right) + \mu_{B_1} \left(\sum_i i dn_{B_i} + \sum_i \sum_j j dn_{A_iB_j} \right) \quad (G.8)$$

Sustituyendo los balances de materia [Ecuaciones (G.1) y (G.2)] en la Ecuación (G.8), se obtiene

$$dG = \mu_{A_1} dn_A + \mu_{B_1} dn_B \quad (G.9)$$

Comparando la Ecuación (G.6) con la Ecuación (G.9), se deduce que sus segundos miembros deben ser idénticos para todos los valores de dn_A y dn_B y, por tanto, debe cumplirse

$$\begin{array}{l} \mu_A = \mu_{A_1} \\ \mu_B = \mu_{B_1} \end{array} \quad (G.10)$$

Por simplicidad, se ha demostrado esta condición para una mezcla binaria, pero se puede generalizar a cualquier número de componentes, con el mismo resultado.

La Ecuación (G.10) es importante porque relaciona una magnitud fácilmente medible (primer miembro) con otra que no es fácil de medir, pero que es útil para la construcción de modelos «químicos» que expliquen las desviaciones de la idealidad. La Ecuación (G.10) proporciona la clave para relacionar magnitudes termodinámicas comunes (como los coeficientes de fugacidad φ_A y φ_B o los coeficientes de actividad γ_A y γ_B) con los modelos de la mezcla que postulan la existencia de moléculas asociadas o solvatadas.

La Ecuación (G.10) *solamente* supone que todas las especies postuladas, monómeros, dímeros, etc., están en equilibrio químico. Es independiente de cualquier otra hipótesis sobre el modo de asociación (lineal o cíclico) o sobre las interacciones físicas entre las especies «verdaderas» postuladas. En particular, la validez de la Ecuación (G.10) *no* se limita a las denominadas mezclas asociadas (o solvatadas) «ideales»

en las que las especies «verdaderas» forman una mezcla ideal, es decir, una mezcla en donde la fugacidad de una especie verdadera, a temperatura y presión constantes, es proporcional a su concentración.

Aunque la Ecuación (G.10) se dedujo a comienzos del siglo XX, su importancia no fue descubierta hasta 1954. En este año, D. H. Everett publicó la traducción del texto *Chemical Thermodynamics* de I. Prigogine y R. Defay (1954)¹, originalmente publicado en francés. El Capítulo 26 de este espléndido libro presenta un estudio excelente de las propiedades de las mezclas líquidas solvatadas y asociadas.

¹ (London: Longmans & Green).

Introducción a la teoría de perturbaciones de fluidos densos

La mecánica estadística proporciona una potente herramienta para representar las propiedades de equilibrio de los fluidos puros y sus mezclas porque establece la conexión entre las propiedades microscópicas y las macroscópicas; si podemos establecer relaciones cuantitativas acerca de las propiedades de un conjunto pequeño de moléculas, la mecánica estadística nos proporciona un método para «proyectar» estas relaciones a un número muy grande de moléculas. Estas relaciones para conjuntos grandes se pueden comparar con las propiedades termodinámicas ordinarias como las medidas en los experimentos clásicos (macroscópicos).

Como no tenemos un conocimiento *físico* satisfactorio de los fluidos densos, no podemos establecer una teoría verdaderamente satisfactoria de estos tipos de fluidos (excepto para muy pocos casos). Esta dificultad se debe, no a las imperfecciones de la mecánica estadística, sino al conocimiento insuficiente de la estructura del fluido y de las fuerzas intermoleculares. Para superar esta dificultad, ha sido frecuente, primero, enfocar la atención a las propiedades de algunos fluidos densos idealizados y, segundo, relacionar las propiedades de un fluido denso real con las del fluido idealizado. Este proceso es la esencia de la *teoría de perturbaciones*.

Las bases filosóficas de la teoría de perturbaciones son muy antiguas; las ideas fundamentales pueden encontrarse en los textos griegos clásicos (por ejemplo, Platón) y han tenido una gran influencia en la ciencia: como no es fácil comprender las propiedades de la naturaleza, resulta útil postular una naturaleza idealizada (cuyas propiedades puedan describirse) y, después, establecer «correcciones» que tengan en cuenta las diferencias entre la naturaleza real y la idealizada. En este contexto, las palabras «corrección» y «perturbación» son equivalentes. Si se escoge una buena idealización, las «correcciones» serán pequeñas; en tal caso, la perturbación de primer orden será suficiente.

En termodinámica estadística, la teoría de perturbaciones mejor conocida es la ecuación del virial para gases reales a densidades moderadas. El sistema de referencia (fluido idealizado) es el gas ideal; el factor de compresibilidad z se escribe como un desarrollo en serie de la densidad ρ en torno a z_0 , donde el subíndice 0 se refiere al sistema de referencia.

Para un fluido a temperatura y composición constantes,

$$z = \frac{P}{\rho RT} = z_0 + z_1 + z_2 + \dots \quad (\text{H.1})$$

donde

$$z_0 = z(\text{gas ideal}) \quad (\text{es decir, } z \text{ para } \rho = 0)$$

$$z_1 = \left(\frac{\partial z}{\partial \rho} \right)_{\rho=0} \rho$$

$$z_2 = \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 z}{\partial \rho^2} \right)_{\rho=0} \rho^2, \text{ etc.}$$

Como se discutió en el Capítulo 5, el primer término de la perturbación (z_1) conduce al segundo coeficiente del virial, el segundo término al tercer coeficiente del virial, y así sucesivamente. Como el sistema de referencia es el gas ideal, la Ecuación (H.1) es útil sólo para gases que no se alejen mucho de las condiciones del gas ideal. Las dos condiciones más importantes de una buena teoría de perturbaciones son que el sistema de referencia esté tan próximo como sea posible al sistema real y que se conozcan con precisión las propiedades del sistema de referencia.

Es obvio que un gas ideal sería un mal sistema de referencia para fluidos densos. Para describir bien los fluidos densos, el problema clave es escoger un fluido de referencia (idealizado) adecuado. Se ha prestado mucha atención a este problema, como se comprueba en numerosas referencias. En esta obra, ofreceremos únicamente una breve introducción indicando las ideas básicas.

Consideremos N moléculas de un fluido puro, a volumen V y temperatura T . Como se estudia en cualquier libro de mecánica estadística y se ha revisado brevemente en el Apéndice B, la energía Helmholtz, A , puede dividirse en dos contribuciones: la primera depende sólo de la temperatura, mientras que la segunda depende además de la densidad. Esta segunda parte, denominada *energía Helmholtz configuracional*, es la que nos interesa ahora, porque las propiedades configuracionales son las que dependen de las fuerzas intermoleculares.

Para ser consistentes con los propósitos de esta introducción, limitaremos nuestra atención a fluidos formados por moléculas esféricas pequeñas¹. La energía Helmholtz configuracional de un fluido clásico² se escribe como³

$$A = -kT \ln \int e^{-U/kT} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (\text{H.2})$$

donde U es la energía potencial total del fluido y \mathbf{r}_i es la posición de la molécula i , etc.

Hay que desarrollar A en una serie de potencias en función de un parámetro de perturbación, λ , tal que a temperatura y densidad constante,

$$A = A_0 + A_1 + A_2 + \cdots \quad (\text{H.3})$$

donde el subíndice 0 se refiere al sistema de referencia y donde

$$A_1 = \left(\frac{\partial A}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0} \lambda \quad (\text{H.4})$$

$$A_2 = \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial \lambda^2} \right)_{\lambda=0} \lambda^2, \text{ etc.} \quad (\text{H.5})$$

¹ En general, los métodos de perturbación no se limitan a moléculas esféricas pequeñas; en principio, son aplicables a fluidos formados por moléculas de cualquier complejidad.

² Un fluido clásico es aquel cuyas propiedades se describen con la mecánica clásica (por oposición a la cuántica).

³ Para simplificar la notación, utilizaremos un único símbolo de integral, que representa la integración múltiple sobre todas las coordenadas.

El parámetro de perturbación, λ , se define a través de la energía potencial, U ,

$$U_\lambda = U_0 + \lambda U_p \quad (\text{H.6})$$

donde el subíndice p se refiere a la perturbación. En esta expresión, U_0 es el potencial de referencia (total) y U_p es el potencial de perturbación total, tal que, cuando $\lambda = 1$, U_λ es el potencial total del fluido real.

Haciendo $\lambda = 1$, se obtiene el desarrollo de la perturbación

$$A = A_0 + \left(\frac{\partial A}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0} + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial \lambda^2} \right)_{\lambda=0} + \dots \quad (\text{H.7})$$

Para obtener la perturbación de primer orden, escribimos

$$A = -kT \ln Z_\lambda \quad (\text{H.8})$$

donde

$$Z_\lambda \equiv \int e^{-U_\lambda/kT} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (\text{H.9})$$

Diferenciando con respecto a λ se obtiene

$$\frac{\partial A}{\partial \lambda} = -kT Z_\lambda^{-1} \int -(kT)^{-1} \frac{\partial U_\lambda}{\partial \lambda} e^{-U_\lambda/kT} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (\text{H.10})$$

Como $\partial U_\lambda / \partial \lambda = U_p$, la Ecuación (H.10) puede escribirse

$$\frac{\partial A}{\partial \lambda} = \langle U_p \rangle_\lambda \quad (\text{H.11})$$

donde los corchetes, $\langle \rangle$, designan un promedio del colectivo:

$$\langle U_p \rangle_\lambda = \int U_p \frac{e^{-U_\lambda/kT}}{Z_\lambda} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (\text{H.12})$$

Para encontrar A_1 , hacemos $\lambda = 0$ porque

$$A_1 = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \left(\frac{\partial A}{\partial \lambda} \right) = \langle U_p \rangle_{\lambda=0} = \int U_p \frac{e^{-U_0/kT}}{Z_0} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (\text{H.13})$$

La Ecuación (H.13) indica que el término de la perturbación de primer orden, A_1 , puede encontrarse calculando un promedio del colectivo de la energía perturbada, U_p , y que este promedio del colectivo se calcula utilizando propiedades del sistema de referencia (U_0 y Z_0). Como ejemplo de esta importante característica de la teoría de perturbaciones, consideremos el caso en que la energía de perturbación total se supone la suma de todos los pares de energías perturbadas:

$$U_p = \sum_{i < j} \Gamma_{ij}(r_{ij}) \quad (\text{H.14})$$

donde r_{ij} es la distancia centro-centro entre las dos moléculas i y j . El potencial de perturbación del par, Γ_{ij} , se define de manera análoga a la Ecuación (H.6).

Para cualquier par de moléculas,

$$\Gamma_\lambda = \Gamma_0 + \lambda \Gamma_p \quad (\text{H.15})$$

Cuando $\lambda = 1$, Γ_λ es el potencial del par en el sistema real. Se puede demostrar que (Smith, 1973)

$$A_1 = 2\pi N\rho \int_0^\infty \Gamma_p(r) g_0(r) r^2 dr \quad (\text{H.16})$$

donde ρ es la densidad en número, $\rho = N/V$, y donde r es la distancia centro-centro entre una molécula cualquiera y otra molécula arbitraria fijada cuyo centro se toma como origen de coordenadas.

Para comprender el significado físico de A_1 comencemos no teniendo en cuenta $g_0(r)$, la *función de distribución radial* del sistema de referencia. Imaginemos una esfera de radio r cuyo centro es el centro de esa molécula tomada como origen arbitrario. El área de esta esfera es $4\pi r^2$. Imaginemos ahora una delgada capa de espesor dr situada sobre la superficie de esa esfera; el volumen de esa capa es $4\pi r^2 dr$. El número de centros en esa capa es el volumen de la capa multiplicado por ρ .

Concentrándonos en la molécula del centro, $\Gamma_p(r)$ es la contribución de la perturbación de una molécula a una distancia r . La integral es la contribución de todas las moléculas, a todas las distancias r . En la Ecuación (H.16) aparece el factor 2 (en vez del 4) debido a que $\Gamma_p(r)$ es el potencial de la perturbación de dos moléculas.

Como las moléculas no son puntuales, el número de centros moleculares en la capa a distancia r no es necesariamente $N\rho$. Por ejemplo, supongamos que r es muy pequeño, menor que el diámetro molecular σ . En ese caso, el número de centros moleculares sobre la capa no es $N\rho$ sino cero. Para un conjunto de moléculas de diámetro σ , donde $\sigma > 0$, el número de centros moleculares en la capa a distancia r debe depender de la distancia adimensional r/σ .

Dado que un centro molecular está a $r = 0$, debemos preguntar: ¿cuál es el número de centros moleculares en una capa de espesor dr en la posición r ? Este número está relacionado con la función de distribución radial, $g(r)$:

N.º de centros moleculares entre r y $r + dr = 4\pi r^2 dr \rho g(r)$ (puesto que hay un centro molecular a $r = 0$)

La función de distribución radial, $g(r)$, da información de la estructura microscópica del colectivo de moléculas⁴. Para un fluido sin estructura (por ejemplo, un gas ideal), $g(r) = 1$ y para una red, $g(r)$ es una función periódica. Para fluidos reales ($\sigma > 0$), $g(r)$ es cero a valores pequeños de r , aumenta por encima de la unidad en la zona donde r es un poco mayor que σ (capa de vecinos más próximos), y después oscila alrededor de la unidad, aproximándose asintóticamente a la unidad cuando $r \gg \sigma$, como muestra la Figura H.1.

El aspecto importante de la Ecuación (H.16) es que la función de distribución radial en la integral, $g_0(r)$, no es la del sistema real, que es desconocida, sino la del sistema de referencia, que es conocida. Esto se deduce directamente de la Ecuación (H.12), donde el procedimiento para promediar y determinar $\langle U_p \rangle$ está basado en las propiedades del sistema de referencia.

Aunque este análisis se ha limitado a fluidos puros de moléculas esféricas, las mismas ideas pueden aplicarse a fluidos puros o mezclas que contienen moléculas complejas, como han estudiado varios autores (Reed y Gubbins, 1973; Gray y Gubbins, 1984; Lucas, 1991). Además, aunque nuestro análisis se ha limitado a la teoría de perturbaciones de primer orden, es posible construir teorías de perturbaciones de segundo, tercero y órdenes superiores. Sin embargo, cuando consideramos las moléculas no esféricas y

⁴ Más exactamente, para un fluido puro $g(r)$ debe escribirse como $g(r, \rho, T)$ porque depende no sólo de r , sino también de la densidad ρ y la temperatura T . Para una mezcla, debe escribirse como $g(r, \rho, T, x)$ porque también depende de la composición x .

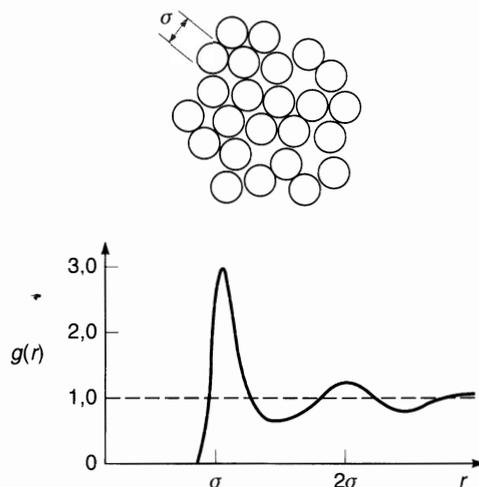


Figura H.1 Función de distribución radial para un fluido denso simple.

cuando consideramos las perturbaciones de segundo orden (o superior), además de aumentar la complejidad matemática, se requiere una información más detallada sobre la estructura del fluido y las fuerzas intermoleculares.

Es probable que las teorías de perturbaciones sean cada vez más útiles en la termodinámica del equilibrio de fases. Sin embargo, cuando se aplican a mezclas de fluidos reales, los cálculos, además de largos, no son analíticos; se necesitan integraciones numéricas para cada temperatura, densidad y composición. Además, cuando se aplica a mezclas reales, se requiere una gran inventiva para establecer un sistema de referencia útil, y hay que caracterizar las fuerzas intermoleculares a través de funciones de potencial creíbles. Gracias a los computadores cada vez más eficientes, y a los avances de la física molecular, es probable que la teoría de perturbaciones de fluidos se convierta en una herramienta cada vez más potente en termodinámica molecular.

Referencias

- Chandler, D., 1987, *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, New York: Oxford University Press.
- Gray, C. G. y K. E. Gubbins, 1984, *Theory of Molecular Fluids*, Oxford: Clarendon Press.
- Lucas, K., 1991, *Applied Statistical Thermodynamics*, Berlin: Springer.
- McQuarrie, D. A., 1976, *Statistical Mechanics*, New York: Harper & Row.
- McQuarrie, D. A., 1985, *Statistical Thermodynamics*, Mill Valley: University Science Books.
- Reed, T. M. y K. E. Gubbins, 1973, *Applied Statistical Mechanics*, New York: McGraw-Hill (reimpreso por Butterworth-Heinemann, 1991).
- Smith, W. R., 1973, en *Statistical Mechanics* (K. Singer, ed.), Specialist Periodical Report, London: The Royal Society of Chemistry.

Modelo de Pitzer para la interacción entre iones en disoluciones de varios electrolitos

En la Sección 9.14 se examina brevemente el modelo de interacciones iónicas de Pitzer y se dan las expresiones para el coeficiente de actividad y el coeficiente osmótico de disoluciones binarias (un solo electrolito). En este Apéndice se dan las expresiones generales de estos coeficientes para disoluciones de multielectrolitos; además se recogen tablas con los parámetros de interacción entre iones y su dependencia con la temperatura para algunos electrolitos frecuentes en disolución acuosa.

Para una disolución de electrolito que contiene w_s kg de disolvente s y solutos i, j, \dots con molalidades m_i, m_j, \dots , Pitzer (1995) supuso que la energía Gibbs de exceso viene dada por

$$\frac{G^{E*}}{RTw_s} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \Lambda_{ijk} + \dots \quad (1.1)^1$$

La función $f(I)$ depende de la fuerza iónica I , de la temperatura y de las propiedades del disolvente; es un término de Debye-Hückel modificado

$$f(I) = -A_\phi \frac{4I}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \quad (1.2)$$

donde

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (1.3)^2$$

La constante universal empírica $b = 1,2 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ se utiliza para todos los electrolitos. A_ϕ es el parámetro de Debye-Hückel para el coeficiente osmótico dado por

$$A_\phi = \frac{1}{3} (2\pi N_A d_s)^{1/2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} \right)^{3/2} \quad (1.4)$$

¹ La Ecuación (1.1) es la misma que la Ecuación (9.58).

² La Ecuación (1.3) es la misma que la Ecuación (9.43).

donde N_A es la constante de Avogadro, d_s es la densidad del disolvente en g cm^{-3} , e es la carga del electrón ($e = 1,60218 \times 10^{-19} \text{ C}$), ϵ_0 es la permitividad en el vacío ($\epsilon_0 = 8,85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$), ϵ_r es la constante dieléctrica o permitividad relativa del disolvente, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta³.

Los parámetros de interacción $\lambda_{ij}(I)$ y Λ_{ijk} son análogos al segundo y al tercer coeficiente del virial; representan los efectos de las fuerzas de corto alcance entre dos y tres iones, respectivamente. Para disoluciones muy concentradas, pueden necesitarse en la Ecuación (I.1) las interacciones de cuarto orden o de orden superior. Las matrices λ_{ij} y Λ_{ijk} son simétricas, con $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$, $\Lambda_{ijk} = \Lambda_{ikj} = \Lambda_{jik}$, etc. Los parámetros λ_{ij} y Λ_{ijk} se utilizan también para las interacciones ion-partícula neutra y partícula neutra-partícula neutra, en el disolvente. Para el caso ion-partícula neutra, la teoría sugiere una dependencia de la fuerza iónica, cuando la especie neutra tiene un momento dipolar considerable. Sin embargo, estos parámetros suelen ser considerados constantes a una temperatura dada, independientes de la fuerza iónica.

Para electrolitos con cationes c, c', \dots y aniones a, a', \dots solamente son medibles algunas combinaciones de λ y de Λ . Las siguientes definiciones permiten simplificar las ecuaciones finales para los coeficientes de actividad:

$$B_{ca} = \lambda_{ca} + \frac{v_c}{2v_a} \lambda_{cc} + \frac{v_a}{2v_c} \lambda_{aa} \quad (\text{I.5})$$

$$\Phi_{cc} = \lambda_{cc'} - \frac{z_{c'}}{2z_c} \lambda_{cc} - \frac{z_c}{2z_{c'}} \lambda_{c'e'} \quad (\text{I.6})$$

$$C_{ca} = \frac{3}{2} \left(\frac{\Lambda_{cca}}{z_c} + \frac{\Lambda_{caa}}{z_a} \right) \quad (\text{I.7})$$

$$\Psi_{cc'a} = 6\Lambda_{cc'a} - \frac{3z_c}{z_{c'}} \Lambda_{cca} - \frac{3z_{c'}}{z_c} \Lambda_{c'e'a} \quad (\text{I.8})$$

Similares expresiones pueden escribirse para $\Phi_{aa'}$ y $\Psi_{aa'c}$. Como los parámetros λ_{ij} son funciones de la fuerza iónica, B_{ca} , $\Phi_{cc'}$ y $\Phi_{aa'}$ también son funciones de I . Sin embargo, por brevedad, se ha omitido la notación explícita de $B(I)$, etc., excepto para $f(I)$.

La energía Gibbs de exceso viene dada por

$$\begin{aligned} \frac{G^{E*}}{RTw_s} = & f(I) + \sum_c \sum_a m_c m_a [B_{ca} + (\sum_c m_c z_c) C_{ca}] + \sum_{c < c'} \sum_c m_c m_{c'} (2\Phi_{cc} + \sum_a m_a \Psi_{cc'a}) \\ & + \sum_{a < a'} \sum_a m_a m_{a'} (2\Phi_{aa'} + \sum_c m_c \Psi_{caa'}) + 2 \sum_n \sum_c m_n m_c \lambda_{nc} \\ & + 2 \sum_n \sum_a m_n m_a \lambda_{na} + 2 \sum_{n < n'} \sum_n m_n m_{n'} \lambda_{nn'} + \sum_n m_n^2 \lambda_{nn} + \dots \end{aligned} \quad (\text{I.9})$$

Los índices de los dobles sumatorios, $c < c'$, $a < a'$ y $n < n'$, indican sumas sobre todos los pares diferentes de cationes, aniones y solutos neutros, respectivamente.

Aplicando las Ecuaciones (9.42) y (9.43) a la Ecuación (I.9), se obtienen expresiones para el coeficiente osmótico y los coeficientes de actividad iónico medios de los distintos electrolitos en la disolución de mul-

³ Si el disolvente es agua ($\epsilon_r = 78,41$), A_ϕ es $0,392 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ a 25°C . A_ϕ aumenta con la temperatura hasta un valor de $0,462$ a 100°C y de $0,962$ a 300°C .

tielectrolitos. Para obtener el coeficiente de actividad iónico medio, $\gamma_{\pm, MX}$, para un electrolito $M_{v_+}X_{v_-}$, es preferible obtener primero las expresiones para los coeficientes de actividad, $\gamma_{+, M}$ y $\gamma_{-, X}$, de los iones individuales $M_M^{z_+}$ y $X_X^{z_-}$; la expresión para $\gamma_{\pm, MX}$ se obtiene a continuación. Los resultados son:

$$\begin{aligned} \phi - 1 = & \frac{2}{\sum_i m_i} \left[\frac{-A_\phi I^{3/2}}{1 + bI^{1/2}} + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^\phi + ZC_{ca}) \right. \\ & + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} (\Phi_{cc'}^\phi + \sum_a m_a \Psi_{cc'a}) + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} (\Phi_{aa'}^\phi + \sum_c m_c \Psi_{caa'}) \\ & \left. + \sum_n \sum_c m_n m_c \lambda_{nc} + \sum_n \sum_a m_n m_a \lambda_{na} + \sum_{n < n'} \sum m_n m_{n'} \lambda_{nn'} + \frac{1}{2} \sum_n m_n^2 \lambda_{nn} + \dots \right] \end{aligned} \quad (I.10)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{+, M} = & z_+^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_c m_c (2\Phi_{Mc} + \sum_a m_a \Psi_{Mca}) \\ & + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \Psi_{Maa'} + z_+ \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + 2 \sum_n m_n \lambda_{nM} + \dots \end{aligned} \quad (I.11)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{-, X} = & z_-^2 F + \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_a m_a (2\Phi_{Xa} + \sum_c m_c \Psi_{cXa}) \\ & + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \Psi_{cc'X} + |z_-| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + 2 \sum_n m_n \lambda_{nX} + \dots \end{aligned} \quad (I.12)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm, MX} = & |z_+ z_-| F + \frac{v_+}{v} \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma} + 2 \frac{v_-}{v_+} \Phi_{Xa}) \\ & + \frac{v_-}{v} \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX} + 2 \frac{v_+}{v_-} \Phi_{Mc}) \\ & + \sum_c \sum_a m_c m_a v^{-1} (2v_+ z_+ C_{ca} + v_+ \Psi_{Mca} + v_- \Psi_{caX}) \\ & + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \frac{v_-}{v} \Psi_{cc'X} + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \frac{v_+}{v} \Psi_{Maa'} \\ & + \frac{2}{v} \sum_n m_n (v_+ \lambda_{nM} + v_- \lambda_{nX}) \end{aligned} \quad (I.13)$$

donde, para las especies neutras, se incluyen los términos del segundo coeficiente del virial y se omiten los correspondientes al tercero. Los términos B y C pueden evaluarse empíricamente a partir de datos de sistemas binarios (un solo electrolito + disolvente). Los términos Φ y Ψ aparecen solamente en disoluciones de multielectrolitos; lo mejor es determinarlos a partir de datos de mezclas con iones comunes. La magnitud F incluye el término de Debye-Hückel y otros términos de la forma siguiente:

$$\begin{aligned} F = & -A_\phi \left[\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} \\ & + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \end{aligned} \quad (I.14)$$

Además,

$$Z = \sum_i m_i |z_i| \quad (I.15)$$

$$B_{ca}^\phi = B_{ca} + IB'_{ca} \quad (I.16)$$

$$\Phi_{cc'}^\phi = \Phi_{cc'} + I\Phi'_{cc'} \quad (I.17)$$

Se utiliza una expresión semejante para $\Phi_{aa'}^\phi$. B' y Φ' son las derivadas de B y de Φ con respecto a la fuerza iónica. Las sumas sobre i incluyen todas las especies soluto; las especies no cargadas, no contribuyen a I o a Z . El parámetro C_{MX} está relacionado con el que suele encontrarse en las tablas, C_{MX}^ϕ , por la expresión

$$C_{MX} = \frac{C_{MX}^\phi}{2|z_+ z_-|^{1/2}} \quad (I.18)$$

La dependencia de los términos B con la fuerza iónica se tiene en cuenta mediante las expresiones

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \quad (I.19)$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} g(\alpha_2 I^{1/2}) \quad (I.19a)$$

$$B'_{MX} = \frac{\beta_{MX}^{(1)} g'(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} g'(\alpha_2 I^{1/2})}{I} \quad (I.19b)$$

donde las funciones g y g' vienen dadas por

$$g(x) = \frac{2[1 - (1+x)\exp(-x)]}{x^2} \quad (I.20)$$

$$g'(x) = \frac{-2[1 - (1+x+x^2/2)\exp(-x)]}{x^2} \quad (I.20a)$$

$\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$ y $\beta_{MX}^{(2)}$ son parámetros específicos del soluto ajustados a datos isotermos o isobáricos para disoluciones de un solo electrolito. $\beta_{MX}^{(2)}$ es importante solamente para electrolitos 2-2 o de valencia superior, que muestran tendencia a formar pares iónicos. Para disoluciones de electrolitos que contienen, al menos, un ion monovalente, α_1 se toma como $2,0 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ y $\alpha_2 = 0$. Para electrolitos 2-2, a 25°C , los valores óptimos de α_1 y α_2 son 1,4 y $12 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$, respectivamente. Para muchas aplicaciones, estos valores pueden suponerse independientes de la temperatura y de la presión, pero hay razones teóricas (Pitzer, 1991) para que α_2 sea proporcional al parámetro de Debye-Hückel, A_ϕ .

Los términos Φ tienen una fuerte dependencia con la fuerza iónica en los casos asimétricos (es decir, Na^+ con Mg^{2+} o Cl^- con SO_4^{2-}), procedente de las interacciones electrostáticas de largo alcance. Las expresiones para Φ_{ij} son

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}(I) \quad (I.21)$$

$$\Phi'_{ij} = {}^E\theta'_{ij} \quad (I.21a)$$

$$\Phi_{ij}^\phi = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}(I) + I{}^E\theta'_{ij}(I) \quad (I.21b)$$

donde ${}^E\theta(I)$ y ${}^E\theta'(I)$ tienen en cuenta los efectos de mezcla asimétricos electrostáticos y dependen sólo de las cargas de los iones i y j , de la fuerza iónica total y de la densidad y constante dieléctrica del disolvente (es decir, de la temperatura y la presión). Se han deducido las ecuaciones para calcular estos términos, y se encuentran en el trabajo de Pitzer (1991). El término θ_{ij} , procedente de las fuerzas de corto alcance, se considera constante para unos cationes c , c' o aniones a , a' determinados, a una temperatura y presión dadas. Los términos ${}^E\theta(I)$ y ${}^E\theta'(I)$ se suelen omitir en los cálculos de solubilidades.

El modelo de interacciones iónicas de Pitzer proporciona las expresiones para los coeficientes de actividad y osmóticos de mezclas de multielectrolitos en función de seis tipos de parámetros empíricos, es decir, $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$, $C_{MX}^{(\phi)}$, θ_{ij} y Ψ_{ijk} . Si se conocen las dependencias con la temperatura y la presión de estos parámetros, se pueden calcular las solubilidades en mezclas binarias, ternarias y de orden superior.

La energía Gibbs de exceso dada por la Ecuación (I.1), por diferenciación, conduce a otras propiedades termodinámicas como las entalpías de exceso y las capacidades caloríficas. Estas otras propiedades de exceso se pueden medir directamente. En la bibliografía hay una gran variedad de datos para obtener los parámetros de interacción iónica y su dependencia con la temperatura y la presión. Las tablas publicadas en otros textos (Pitzer, 1991, 1995; Clegg y Whitfield, 1991; Zemaitis *et al.*, 1986) contienen los parámetros de interacción iónica de numerosas disoluciones acuosas de electrolitos. La Tabla I.1 muestra los parámetros a 25 °C para algunos de los electrolitos en disolución acuosa más frecuentes, y la Tabla I.2 muestra

Tabla I.1 Parámetros de interacción iónica a 25 °C. Estos parámetros se aplican hasta una molalidad máxima de 4-6 mol kg⁻¹ (Pitzer, 1995).

Electrolito	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\beta_{MX}^{(1)}$	$\beta_{MX}^{(2)}$	$C_{MX}^{(\phi)}$
HCl	0,1775	0,2945	—	0,00080
LiCl	0,1494	0,3074	—	0,00359
NaCl	0,0765	0,2664	—	0,00127
KCl	0,0484	0,2122	—	-0,00084
HBr	0,2085	0,3477	—	0,00152
LiBr	0,1748	0,2547	—	0,00530
NaBr	0,0973	0,2791	—	0,00116
KBr	0,0569	0,2212	—	-0,00180
HI	0,2211	0,4907	—	0,00482
LiI	0,2104	0,3730	—	—
NaI	0,1195	0,3439	—	0,00180
NaOH	0,0864	0,2530	—	0,00440
KOH	0,1298	0,3200	—	0,00410
HNO ₃	0,1168	0,3456	—	-0,00539
LiNO ₃	0,1420	0,2780	—	-0,00551
NaNO ₃	0,0068	0,1783	—	-0,00072
KNO ₃	-0,0816	0,0494	—	0,00660
NH ₄ NO ₃	-0,0154	0,1120	—	-0,00003
Na ₂ SO ₄	-0,0187	1,0994	—	0,00555
K ₂ SO ₄	0,4995	0,7793	—	—
MgCl ₂	0,3509	1,6508	—	0,00651
FeCl ₂	0,3359	1,5323	—	-0,00861
NiCl ₂	0,3499	1,5300	—	-0,00471
CaCl ₂	0,3159	1,6140	—	-0,00034
Mg(NO ₃) ₂	0,3671	1,5848	—	-0,02062
MgSO ₄	0,2210	3,3430	-37,23	0,02500
CuSO ₄	0,2340	2,5270	-48,33	0,00440
NiSO ₄	0,1702	2,9070	-40,06	0,03660
AlCl ₃	0,6993	5,8447	—	0,00372

Tabla I.2 Capacidades caloríficas en el estado estándar y dependencia con la temperatura de los parámetros de interacción iónica del NaCl, KCl y Na₂SO₄ en disolución acuosa (Pitzer, 1995).**Parámetros del NaCl(aq)**

Capacidades caloríficas en el estado estándar (ajustadas a datos desde 273 K hasta 573 K y 1 bar o presión de saturación):

$$c_p^0 = -1,848175 \times 10^6 + \frac{4,411878 \times 10^7}{T} + 3,390654 \times 10^5 \ln T - 8,893249 \times 10^2 T + 4,00577 \times 10^{-1} T^2 - \frac{7,244279 \times 10^4}{T - 227} - \frac{4,098218 \times 10^5}{647 - T} \quad (\text{con } c_p^0 \text{ en J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ y } T \text{ en K})$$

Ecuación para $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$ y $C_{MX}^{(\phi)}$, válida hasta 40 bar:

$$f(T) = \frac{a_1}{T} + a_2 + a_3 P + a_4 \ln(T) + (a_5 + a_6 P)T + (a_7 + a_8 P)T^2 + \frac{a_9 + a_{10} P}{T - 227} + \frac{a_{11} + a_{12} P}{680 - T}$$

(con P en bar y T en kelvin).

	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\beta_{MX}^{(1)}$	$C_{MX}^{(\phi)}$
a_1	-656,81518	119,31966	-6,1084589
a_2	24,8691295	-0,48309327	0,40217793
a_3	$5,381275267 \times 10^{-5}$	0	$2,2902837 \times 10^{-5}$
a_4	-4,4640952	0	-0,075354649
a_5	0,01110991383	$1,4068095 \times 10^{-3}$	$1,531767295 \times 10^{-4}$
a_6	$-2,657339906 \times 10^{-7}$	0	$-9,0550901 \times 10^{-8}$
a_7	$-5,307012889 \times 10^{-6}$	0	$-1,53860082 \times 10^{-8}$
a_8	$8,634023325 \times 10^{-10}$	0	$8,69266 \times 10^{-11}$
a_9	-1,579365943	-4,2345814	0,353104136
a_{10}	$2,202282079 \times 10^{-3}$	0	$-4,3314252 \times 10^{-4}$
a_{11}	9,706578079	0	-0,091871455
a_{12}	-0,02686039622	0	$5,1904777 \times 10^{-4}$

la dependencia con la temperatura de los parámetros correspondientes a los electrolitos utilizados en los cálculos con este modelo, en la Sección 9.14. La Tabla I.3 muestra los parámetros para mezclas de electrolitos utilizados en los cálculos a distintas temperaturas.

Con los parámetros del modelo determinados como se ha indicado, y con los productos de solubilidad experimentales, el modelo de Pitzer se puede utilizar para predecir solubilidades de sólidos en sistemas acuosos con mezclas de sales. Es relativamente fácil calcular las solubilidades en disoluciones de dos sales con un ion común. Los cálculos se complican si las dos sales no tienen un ion común, o si hay más de dos sales, porque se requiere la resolución simultánea de numerosas ecuaciones.

La Sección 9.14 presenta dos ejemplos de cómo se puede utilizar la ecuación de Pitzer, junto con productos de solubilidad, para calcular los equilibrios sólido-líquido en sistemas acuosos que contienen dos sales. La Tabla I.4 muestra los potenciales químicos en el estado estándar, las entalpías de formación y las entropías de los iones y sólidos considerados a 25 °C, junto con otras especies de interés. Una característica importante de las ecuaciones del modelo de interacciones iónicas de Pitzer es que todos los parámetros que se utilizan para calcular el equilibrio sólido-líquido, se pueden evaluar a partir de medidas de disoluciones de un solo electrolito y de disoluciones de dos electrolitos con un ion común. No se requieren nuevos parámetros. Por tanto, los cálculos para sistemas de multielectrolitos son realmente predicciones.

Tabla I.2 (Continuación)

Parámetros del KCl(aq)

Capacidades caloríficas en el estado estándar (ajustadas a datos desde 273 K hasta 573 K y 1 bar o presión de saturación):

$$c_p^0 = -991,51 + 5,5645T - 0,00853T^2 - \frac{686}{T - 270} \quad (\text{con } c_p^0 \text{ en J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ y } T \text{ en K})$$

Ecuación para $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$ y $C_{MX}^{(\phi)}$:

$$f(T) = b_1 + b_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + b_3 \ln \left(\frac{T}{T_r} \right) + b_4(T - T_r) + b_5(T^2 - T_r^2) + b_6 \ln(T - 260)$$

(con T en K y $T_r = 298,15$ K)

	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\beta_{MX}^{(1)}$	$C_{MX}^{(\phi)}$
b_1	0,04808	0,0476	$-7,88 \times 10^{-4}$
b_2	-758,48	303,9	91,27
b_3	-4,7062	1,066	0,58643
b_4	0,010072	0	-0,001298
b_5	$-3,7599 \times 10^{-6}$	0	$4,9567 \times 10^{-7}$
b_6	0	0,047	0

Parámetros del Na₂SO₄(aq)

Capacidades caloríficas en el estado estándar (ajustadas a datos desde 273 hasta 573 K y 1 bar o presión de saturación):

$$c_p^0 = -1206,2 + 7,6405T - 1,23672 \times 10^{-2}T^2 - \frac{6045}{T - 263} \quad (\text{con } c_p^0 \text{ en J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ y } T \text{ en K})$$

Ecuación para $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$ y $C_{MX}^{(\phi)}$ (obsérvese que $\alpha = 1,4 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ en vez del valor normal de $2,0 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$):

$$f(T) = c_1 + c_2 \left(T_r - \frac{T_r^2}{T} \right) + c_3 \left(T^2 + \frac{2T_r^3}{T} - 3T_r^2 \right) + c_4 \left(T + \frac{T_r^2}{T} - 2T_r \right) + c_5 \left[\ln \left(\frac{T}{T_r} \right) + \left(\frac{T}{T_r} \right)^{-1} \right] + c_6 \left(\frac{1}{T - 263} + \frac{263T - T_r^2}{T(T_r - 263)^2} \right) + c_7 \left(\frac{1}{680 - T} + \frac{T_r^2 - 680T}{T(680 - T_r)^2} \right) \quad (\text{con } T \text{ en K y } T_r = 298,15 \text{ K})$$

	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\beta_{MX}^{(1)}$	$C_{MX}^{(\phi)}$
c_1	$-1,727 \times 10^{-2}$	0,7534	$1,1745 \times 10^{-2}$
c_2	$1,7828 \times 10^{-3}$	$5,61 \times 10^{-3}$	$-3,3038 \times 10^{-4}$
c_3	$9,133 \times 10^{-6}$	$-5,7513 \times 10^{-4}$	$1,85794 \times 10^{-5}$
c_4	0	1,11068	$-3,92 \times 10^{-2}$
c_5	-6,552	-378,82	14,213
c_6	0	0	0
c_7	-96,90	1861,3	-24,95

Tabla I.3 Parámetros de mezclas de electrolitos para cálculos a distintas temperaturas (T en kelvin) (Pabalan y Pitzer, 1991).

i	j	k	θ_{ij}	Ψ_{ijk}
Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	-0.012	$-6.809 \times 10^{-3} + 1.680 \times 10^{-5}T$
Na ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	0,070	$1.99038 \times 10^{-2} - 9.51213 T$
K ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	0,000	$2.58557 \times 10^{-2} - 14.26819 T$
Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	0,030	$-1.6958 \times 10^{-2} + 3.13544 T + 2.16352 \times 10^{-5}T$ $- 1.31254 \times 10^5 (647 - T)^4$
Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	K ⁺	0,030	5.0×10^{-3}
Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	0,030	$-1,17457 \times 10^{-1} + 32.6347 T$
Cl ⁻	OH ⁻	Na ⁺	-0,050	$7.93217 \times 10^{-2} - 1.89664 \times 10^1 T - 7.28094 \times 10^{-5}T$
SO ₄ ²⁻	OH ⁻	Na ⁺	-0,013	$7.94135 \times 10^{-2} - 19.9387 T - 7.21586 \times 10^{-5}T$ $- 3.649 \times 10^5 (647 - T)^4$

Tabla I.4 Potenciales químicos en el estado estándar, entalpías de formación y entropías de especies acuosas y sales sólidas a 25 °C (Pitzer, 1995). Los valores entre paréntesis están afectados de incertidumbres grandes.

Especies	$-\mu^0/RT = -\Delta_f g^0/RT$	$-\Delta_f h^0/RT$	s^0/R
H ₂ O	95.6635	115.304	8.409
H ⁺	0	0	0
Na ⁺	105.651	96.865	7.096
K ⁺	113.957	101.81	12.33
Mg ²⁺	183.468	188.329	-16.64
Ca ²⁺	223.30	219.0	-6.4
OH ⁻	63.435	95.666	-1.29
Cl ⁻	52.955	67.432	6.778
SO ₄ ²⁻	300.386	366.800	2.42
K ₂ SO ₄	532.39	580.01	21.12
MgCl ₂ · 6H ₂ O	853.1	1008.11	44.03
Na ₂ Mg(SO ₄) ₂ · 4H ₂ O	1383.6	—	—
KMgCl ₃ · 6H ₂ O	1020.3	1184.85	55.53
MgSO ₄ · 7H ₂ O	1157.83	(1366.3)	44.79
CaSO ₄ · 2H ₂ O	725.67	815.9	23.35
NaCl	154.99	165.88	8.676
MgSO ₄ · 6H ₂ O	1061.60	(1244.8)	41.87
MgSO ₄ · H ₂ O	579.80	649.34	(14.99)
K ₂ Mg(SO ₄) ₂ · 4H ₂ O	1403.97	(1592.4)	—
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	1471.15	1475.75	71.21
KCl	164.84	176.034	9.934
Na ₂ SO ₄	512.35	559.55	17.99

Las ecuaciones presentadas en este Apéndice son complicadas pero son todas analíticas. Para su aplicación es recomendable un programa de computador.

Las aplicaciones prácticas del método de Pitzer no están limitadas por su complejidad matemática, sino por la necesidad de grandes bases de datos para la determinación de los parámetros.

Referencias

- Clegg, S. L. y M. Whitfield, 1991, en *Activity Coefficients of Electrolyte Solutions* (K. S. Pitzer, ed.), 2.^a ed., Cap. 6, Boca Raton: CRC Press.
- Pabalan, R. T. y K. S. Pitzer, 1991, en *Activity Coefficients of Electrolyte Solutions* (K. S. Pitzer, ed.), 2.^a ed., Cap. 7, Boca Raton: CRC Press.
- Pitzer, K. S., 1991, en *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions* (K. S. Pitzer, ed.), 2.^a ed., Cap. 3, Boca Raton: CRC Press.
- Pitzer, K. S., 1995, *Thermodynamics*, 3.^a ed., New York: McGraw Hill.
- Zemaitis, R. M., Jr., D. M. Clark, M. Rafal y N. C. Scrivner, 1986, *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*, New York: A.I.Ch.E.

Factores de conversión y constantes

Unidades SI y factores de conversión

La Tabla J.1 muestra las unidades básicas y algunas unidades derivadas del Sistema Internacional de Unidades (SI)¹. La principal ventaja de este sistema es su coherencia interna; es decir, no hay necesidad de usar factores de conversión cuando se utilizan unidades SI básicas o derivadas.

Tabla J.1 Unidades SI básicas y derivadas.

Magnitud	Unidad SI	Símbolo
<i>Básicas</i>		
Longitud	metro	m
Masa	kilogramo	kg
Tiempo	segundo	s
Corriente eléctrica	amperio	A
Temperatura termodinámica	kelvin	K
Cantidad de sustancia	mol	mol
Intensidad luminosa	candela	cd
<i>Derivadas</i>		
Fuerza	newton (kg m s ⁻²)	N
Energía	julio (N m)	J
Presión	pascal (N m ⁻²)	Pa
Potencia	vatio (J s)	W
Volumen	metro cúbico	m ³
Densidad	kilogramo metro cúbico	kg m ⁻³

¹ Una guía del sistema SI puede encontrarse en B. N. Taylor, 1995. NIST Special Publication 811. Washington: U.S. Government Printing Office.

N. de los T.: Una versión en español de las unidades y símbolos SI, traducción de la segunda edición de la publicación de IUPAC, puede encontrarse en: Pérez Masiá, A., Guil, J. M., Herrero, J. E. y Ruiz Paniego, A., 1999. *Magnitudes, Unidades y Símbolos en Química Física*. Centro de Estudios Ramón Areces y Real Sociedad Española de Química, Madrid.

En el sistema SI, la masa se expresa en kilogramos, la fuerza en newtons y la presión en newtons por metro cuadrado (pascal). Normalmente, se añade un prefijo a las unidades SI. Los prefijos SI se muestran en la Tabla J.2.

Tabla J.2 Prefijos SI.

Submúltiplo	Prefijo	Símbolo	Múltiplo	Prefijo	Símbolo
10^{-1}	deci	d	10	deca	da
10^{-2}	centi	c	10^2	hecto	h
10^{-3}	mili	m	10^3	kilo	k
10^{-6}	micro	μ	10^6	mega	M
10^{-9}	nano	n	10^9	giga	G
10^{-12}	pico	p	10^{12}	tera	T
10^{-15}	femto	f	10^{15}	peta	P
10^{-18}	atto	a	10^{18}	exa	E
10^{-21}	zepto	z	10^{21}	zetta	Z
10^{-24}	yocto	y	10^{24}	yotta	Y

Como todavía se utilizan otras unidades, la Tabla J.3 muestra los factores de conversión de algunas de estas unidades a unidades SI.

Tabla J.3 Factores de conversión de algunas unidades a unidades SI.

Para pasar de:	A:	Multiplicar por: ^s
ångstrom	metro	$1.0000000 \cdot E - 10$
atmósfera (estándar)	pascal	$1.0132500 \cdot E + 05$
bar	pascal	$1.0000000 \cdot E + 05$
barril (de petróleo, 42 galones)	metro ³	$1.5898729 \cdot E - 01$
$Btu_{IT}/[\text{libra (masa)} \cdot ^\circ\text{F}]$	julio/(kilogramo · kelvin)	$4.1868000 \cdot E + 03$
$Btu_{th}/[\text{libra (masa)} \cdot ^\circ\text{F}]$	julio/(kilogramo · kelvin)	$4.1840000 \cdot E + 03$
$Btu_{IT}/\text{segundo}$	vatio	$1.0550559 \cdot E + 03$
caballo de vapor [#]	vatio	$7.4569987 \cdot E + 02$
$cal_{IT}/(\text{gramo} \cdot ^\circ\text{C})$	julio/(kilogramo · kelvin)	$4.1868000 \cdot E + 03$
$cal_{th}/(\text{gramo} \cdot ^\circ\text{C})$	julio/(kilogramo · kelvin)	$4.1840000 \cdot E + 03$
caloría (cal_{IT} , Tabla Internacional)	julio	$4.1868000 \cdot E + 00$
caloría (cal_{th} , termoquímica)	julio	$4.1840000 \cdot E + 00$
centímetro de agua (4 °C)	pascal	$9.80638 \cdot E + 01$
centipoise	pascal · segundo	$1.0000000 \cdot E - 03$
cuarto de galón	metro ³	$9.4635295 \cdot E - 04$
dina	newton	$1.000000 \cdot E - 05$
electrón voltio (eV)	julio	$1.602177 \cdot E - 19$
ergio	julio	$1.0000000 \cdot E - 07$
galón EE.UU.	metro ³	$3.7854118 \cdot E - 03$
grado Fahrenheit (°F)	kelvin	$T_K = (T_F + 459.67) 1.8$
grado Rankine (°R)	kelvin	1 1.8
kilogramo (fuerza)	newton	$9.8066500 \cdot E + 00$
kilogramo (fuerza)/cm ²	pascal	$9.8066500 \cdot E + 04$
litro	metro ³	$1.0000000 \cdot E - 03$
libra (fuerza) · segundo/pie ²	pascal · segundo	$4.7880258 \cdot E + 01$
libra (masa) [lbn avoirdupois]	kilogramo	$4.5359237 \cdot E - 01$

Tabla J.3 (Continuación)

Para pasar de:	A:	Multiplicar por: §
libra (masa)/pie ³	kilogramo/metro ³	1,6018463 · E + 01
libra (masa)/(pie · segundo)	pascal · segundo	1,4881639 · E + 00
milímetro de mercurio (0 °C)	pascal	1,3332237 · E + 02
milla/hora	metro/segundo	4,4704000 · E - 01
milla terrestre	metro	1,6093440 · E + 03
onza líquida (U.S.)	metro ³	2,9573530 · E - 05
pie	metro	3,0480000 · E - 01
pie · libra (fuerza)	julio	1,3558179 · E + 00
pinta líquida	metro ³	4,7317647 · E - 04
psia	pascal	6,8947573 · E + 03
pulgada	metro	2,5400000 · E - 02
tonelada (larga, 2240 lbm)	kilogramo	1,0160469 · E + 03
tonelada (corta, 2000 lbm)	kilogramo	9,0718474 · E + 02
torr (mmHg, 0 °C)	pascal	1,3332237 · E + 02
Unidad térmica británica (Btu _{IT} , Tabla Internacional)	julio	1,0550559 · E + 03
Unidad térmica británica (Btu _{th} , termoquímica)	julio	1,0543503 · E + 03
vatio · hora	julio	3,6000000 · E + 03
yarda	metro	9,1440000 · E - 01

§ Un asterisco después del séptimo decimal indica que el factor de conversión es exacto, y todas las demás cifras son cero.

* 1 caballo de vapor = 550 pie · libra (fuerza)/segundo.

Constantes fundamentales en diferentes unidades

Aceleración de la gravedad, g m s ⁻²	9,80665
Unidad de masa atómica, amu kg	1,66054 × 10 ⁻²⁷
Constante de Avogadro, N_A mol ⁻¹	6,02214 × 10 ²³
Constante de Boltzmann, k J K ⁻¹	1,38066 × 10 ⁻²³
erg K ⁻¹	1,38066 × 10 ⁻¹⁶
eV K ⁻¹	8,61739 × 10 ⁻⁵
Carga del electrón, e C	1,60218 × 10 ⁻¹⁹
Constante de los gases, R J mol ⁻¹ K ⁻¹	8,31451
Pa m ³ mol ⁻¹ K ⁻¹	8,31451
atm cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹	82,0578

Constante de los gases, R (continuación)	
atm L mol ⁻¹ K ⁻¹	0,0820578
atm ft ³ lb-mol ⁻¹ °R ⁻¹	0,7302
bar cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹	83,1451
Btu _{IT} lb-mol ⁻¹ °R ⁻¹	1,98592
cal _{th} mol ⁻¹ K ⁻¹	1,98721
erg mol ⁻¹ K ⁻¹	8,31451 × 10 ⁷
hp · h lb-mol ⁻¹ °R ⁻¹	7,805 × 10 ⁻⁴
kW · h lb-mol ⁻¹ °R ⁻¹	5,820 × 10 ⁻⁴
mmHg L mol ⁻¹ K ⁻¹	62,3640
psia ft ³ lb-mol ⁻¹ °R ⁻¹	10,73
Permitividad del vacío, ϵ_0	
C ² N ⁻¹ m ⁻²	8,85419 × 10 ⁻¹²
Constante de Planck, h	
J s	6,62608 × 10 ⁻³⁴

Constantes críticas y factores acéntricos de algunos fluidos

Tabla J.4 Temperaturas, presiones y volúmenes críticos y factores acéntricos de algunos fluidos².

	T_c (K)	P_c (bar)	v_c (cm ³ mol ⁻¹)	ω
<i>Elementos</i>				
Argón	150.8	48.7	74.9	0.001
Bromo	588	103	127.2	0.108
Cloro	416.9	79.8	123.8	0.090
Flúor	144.3	52.2	66.3	0.054
Helio-4	5.19	2.27	57.4	-0.365
Hidrógeno	33.0	12.9	64.3	-0.216
Iodo	819	116.5	155	0.229
Kriptón	209.4	55.0	91.2	0.005
Neón	44.4	27.6	41.6	-0.029
Nitrógeno	126.2	33.9	89.8	0.039
Oxígeno	154.6	50.4	73.4	0.025
Xenón	289.7	58.4	118.4	0.008
<i>Hidrocarburos</i>				
Acetileno	308.3	61.4	112.7	0.190
Benceno	562.1	48.9	259	0.212
<i>n</i> -Butano	425.2	38.0	255	0.199
1-Buteno	419.6	40.2	240	0.191
Ciclobutano	460.0	49.9	210	0.181
Ciclohexano	553.8	40.7	308	0.212
Ciclopropano	397.8	54.9	163	0.130
Etano	305.4	48.8	148.3	0.099

² Tomadas de una relación más completa que puede encontrarse en R. C. Reid, J. M. Prausnitz y B. E. Poling, 1987, *The Properties of Gases and Liquids*, 4.^a ed., New York: McGraw-Hill.

Tabla J.4 (Continuación)

	T_c (K)	P_c (bar)	v_c (cm ³ mol ⁻¹)	ω
<i>Hidrocarburos (cont.)</i>				
Etileno	282,4	50,4	130,4	0,089
<i>n</i> -Heptano	540,3	27,4	432	0,349
<i>n</i> -Hexano	507,5	30,1	370	0,299
Isobutano	408,2	36,5	263	0,183
Isobutileno	417,9	40,0	239	0,194
Isopentano	460,4	33,9	306	0,227
Metano	190,4	46,0	99,2	0,011
Naftaleno	748,4	40,5	413	0,302
<i>n</i> -Octano	568,8	24,9	492	0,398
<i>n</i> -Pentano	469,7	33,7	304	0,251
Propadieno	393	54,7	162	0,313
Propano	369,8	42,5	203	0,153
Propileno	364,9	46	181	0,144
Tolueno	591,8	41,0	316	0,263
<i>m</i> -Xileno	617,1	35,4	376	0,325
<i>o</i> -Xileno	630,3	37,3	369	0,310
<i>p</i> -Xileno	616,2	35,1	379	0,320
<i>Compuestos inorgánicos</i>				
Agua	647,3	221,2	57,1	0,344
Amoniaco	405,5	113,5	72,5	0,250
Cloroformo	536,4	53,7	238,9	0,218
Cloruro de hidrógeno	324,7	83,1	80,9	0,133
Dióxido de azufre	430,8	78,8	122,2	0,256
Dióxido de carbono	304,1	73,8	93,9	0,239
Disulfuro de carbono	552	79,0	160	0,109
Fluoruro de hidrógeno	461	64,8	69,2	0,329
Hidracina	653	147	96,1	0,316
Monóxido de carbono	132,9	35,0	93,2	0,066
Óxido nítrico	180	64,8	57,7	0,588
Óxido nitroso	309,6	72,4	97,4	0,165
Sulfuro de hidrógeno	373,2	89,4	98,6	0,081
Tetracloruro de carbono	556,4	45,6	275,9	0,193
Tetrafluoruro de carbono	227,6	37,4	139,6	0,177
Trióxido de azufre	491,0	82,1	127,3	0,481
<i>Compuestos orgánicos</i>				
Acetaldehído	461	55,7	154	0,303
Acetona	508,1	47,0	209	0,304
Acetonitrilo	545,5	48,3	173	0,278
Ácido acético	592,7	57,9	171	0,447
Alcohol isopropílico	508,3	47,6	220	0,665
Anilina	699	53,1	274	0,384
<i>n</i> -Butanol	563,1	44,2	275	0,593
Clorobenceno	632,4	45,2	308	0,249
Cloruro de metilo	416,3	67,0	138,9	0,153
Diclorodifluorometano (Freón 12)	385,0	41,4	216,7	0,204

Tabla J.4 (Continuación)

	T_c (K)	P_c (bar)	v_c (cm ³ mol ⁻¹)	ω
<i>Compuestos orgánicos (cont.)</i>				
Dietil éter	466.7	36.4	280	0.281
Dimetil éter	400.0	52.4	178	0.200
Etanol	513.9	61.4	167.1	0.644
Fenol	694.2	61.3	229	0.438
Isobutanol	547.8	43.0	273	0.592
Metanol	512.6	80.9	118.0	0.556
Metil etil cetona	536.8	42.1	267	0.320
Óxido de etileno	469	71.9	140	0.202
Piridina	620.0	56.3	254	0.243
1-Propanol	536.8	51.7	219	0.623
Triclorofluorometano (Freón 11)	471.2	44.1	247.8	0.189
Triclorotrifluoroetano (Freón 113)	487.3	34.1	325.5	0.256
Trimetilamina	433.3	40.9	254	0.205

Índice

A

actividad; véase coeficiente de actividad:
definición, 17, 175
disolución ideal, 175
ecuación de equilibrio, 18
estado estándar, 638-639
inestabilidad incipiente, 220, 223
iónica media, 416
residual, teoría de Prigogine-Flory-Patterson, 364
teoría de Flory-Huggins, 343, 345
aditividad, hipótesis de, 104, 122
corrección a, 122-123
Amagat, ley de, 27, 98, 571
área, fracción de; véase fracción de superficie
test de; véase consistencia termodinámica
asociación, 63, 285
en la fase de vapor, 139-142
SAFT, 298
solubilidad de gases en líquidos, 502
ASOG, método, 284, 657
aumento, factor de; véase factor de aumento
Axilrod-Teller, corrección de, 123, 124

B

Barker, método de, 190
Benedict-Webb-Rubin, ecuación de, expresión de Lee-Kesler, 90
Boltzmann, factor de, 50
relación de, 618
Boyle, temperatura de, 22, 87, 112
Buckingham, potencial de; véase potencial exp-6
burbuja; véase punto de burbuja

C

cadena rígida perturbada, teoría de, 313

equilibrio líquido-vapor, 593-594
solubilidad de gases en polímeros, 371
cadenas de esferas rígidas, modelos, 315
perturbada, teoría de, 323, 382
PHSC, 323
SAFT, 316
componentes puros, 319
mezclas, 320
cálculos flash, 647
calidad de la mezcla líquido-vapor, 556
canónica, función de partición: véase, también, función de partición
capacidades caloríficas, definición, 11
coeficiente de actividad:
a dilución infinita:
definición, 654
ecuación de Margules, 181, 205, 476, 480, 523
ecuación de Van Laar, 656
ecuación de Wilson, 656
por análisis del espacio de cabeza, 655
por cromatografía gas-líquido, 346, 654
por ebulometría diferencial, 654
y límites de solubilidad, 646
a partir de datos de otro componente, 186-189
contribución de grupos, 283, 657
definición, 175, 179-180, 189
derivada con respecto a P , 176-177
con respecto a T , 176
desarrollo de Redlich-Kister, 183, 191
disoluciones asociadas, 286-291, 296
disoluciones solvatadas, 298-303
ecuación de Margules, 181, 194
de Scatchard-Hamer, 206
de Van Laar, 203, 252
de Wilson, 208
estado estándar, 171, 198, 412-414
iónica media, 416, 677
dependencia con T y P , 422
molalidad, 413

- normalización de, 178-180
 NRTL, 210
 relación con la energía Gibbs de exceso, 176, 181
 con la longitud media de cadena, 293
 sistemas multicomponentes, 226-239, 263, 499
 teoría de Flory-Huggins, 344-347
 de disoluciones regulares, 255, 492, 523
 modificada, 260, 525
 de red, mezcla al azar, 269
 UNIQUAC, 211
 coeficiente de dilatación térmica, 359
 coeficiente de fugacidad:
 de gas ideal, 5, 25
 definición, 25, 154
 derivada con respecto a P , 578
 ecuación de Peng-Robinson, 584
 de Van der Waals, 28-30, 38
 del virial, 108-109
 en fase condensada, 31
 en función de T y P , 25, 97
 de T y V , 34, 97, 580
 regla de Lewis, 98
 coeficiente de Joule-Thomson; véase Joule-Thomson, coeficiente de
 coeficiente de presión, 359
 coeficiente de reparto, 461
 a dilución infinita, 489
 definición, 306
 coeficiente osmótico, 415, 420, 677
 Debye-Hückel, 427
 relación con la energía Gibbs de exceso, 423
 coeficientes del virial; véase segundo, tercer o cuarto coeficiente del virial
 osmóticos, 79, 104
 colectivo:
 canónico, 613-618
 análogos estadísticos de las propiedades termodinámicas, 616
 gran canónico, 618-622
 análogos estadísticos de las propiedades termodinámicas, 620
 microcanónico, 612, 617
 complejos dador-aceptor, 69, 528
 de transferencia de carga, 69-74, 528
 composición crítica de disolución:
 disoluciones de polímeros, 349
 ecuación de Margules, 223
 ecuación de Van Laar, 224
 composición local, ecuaciones para la energía Gibbs de exceso:
 ecuación de Wilson, 208, 232
 NRTL, 210, 234
 disoluciones de electrolito, 438
 UNIQUAC, 211, 235
 compresibilidad isoterma, 359, 573
 factor de; véase factor de compresibilidad
 configuración, integral de; véase integral de configuración
 configuracional, función de partición; véase función de partición
 consistencia termodinámica, 197
 método de Van Ness, 199
 test del área, 199
 test diferencial (pendiente), 198
 consoluta, temperatura; véase temperatura crítica de disolución
 constante de equilibrio:
 derivada respecto a T , 273, 296
 relación con el segundo coeficiente del virial, 143, 149
 constante de Henry; véase Henry, constante de
 constante de red, 59
 constante dieléctrica, 48
 del agua, 428, 676
 constantes críticas efectivas, gases cuánticos, 138
 contribución combinatorial, 212, 340, 364
 residual, 212, 340, 364
 contribución de grupos, métodos:
 coeficientes de actividad, 283, 657
 ecuaciones de estado, 658
 conversión a unidades SI, factores de, 686
 Coulomb, relación de, 47
 cuadripolos, efecto de la energía de cohesión, 527
 definición, 50
 momento, 51
 representación esquemática, 50
 cuarto coeficiente del virial, definición, 629
 relación entre, 100-101, 630
 cuasiquímica, aproximación; véase teoría de red
- ## D
- De Broglie, longitud de onda de, 310, 357
 reducida, 632
 Debye, longitud de, 425-426
 temperatura de, 60
 Debye-Hückel, constante de, 427, 675
 ley límite de, 424-429
 degeneración, 269
 densidad de energía de cohesión:
 contribuciones polares y no polares, 262
 definición, 254
 reglas de combinación, 255, 260, 263, 264
 relación con el parámetro de solubilidad, 255
 desplazamiento salino, efecto de, 430, 432
 diámetro de colisión, 112
 dimerización; véase asociación
 dipolos inducidos, 52
 momento, 49, 56, 121
 definición, 48
 reducido, 121, 133
 unidades, 51
 representación esquemática, 50
 disociación, solubilidad de gases en líquidos, 509
 en fase de vapor, 139

disolución diluida ideal, 172, 177, 306, 476: véase, también, Henry, ley de

disolución ideal, 5, 19, 172, 175, 178
 actividad, 175
 coeficiente de actividad, 171, 176
 desviaciones, 173-174
 entalpía molar parcial, 173
 entropía de mezcla, 269
 estabilidad de fases, 220
 fugacidad, 172
 funciones de exceso, 173
 teoría química, 286, 291, 299, 303
 volumen molar parcial, 173

disoluciones asociadas:
 modelo de Dolezalek, 286
 asociación múltiple, 290
 modelo de Flory-Scatchard, 295

disoluciones atómicas, 205, 340

disoluciones de electrolito, 411

equilibrio de fases con electrolitos volátiles, 451-459

formalismo de Lewis-Randall, 451
 de McMillan-Mayer, 451

modelos:
 de Chen, 438
 de composición local, 438
 de Debye-Hückel, 424
 de hidratación «química», 447-451
 de Pitzer, 440-447, 675-683
 fundamental, 436
 semi-empírico, 437

propiedades de exceso, 423

solubilidad de una sal, 445

disoluciones de polímeros:
 ecuación de estado, PHSC, 382
 de Prigogine-Flory-Patterson, 357
 de Sanchez-Lacombe, 373
 SAFT, 381

teoría de Flory-Huggins, 340
 correlación de Bae, 351
 modelo de Hino, 353
 modificación de Lichtenthaler, 343
 real, 344

disoluciones regulares, teoría de, 205, 254-264; véase, también, parámetro de solubilidad

Myers, desarrollo de, 525

sistemas multicomponentes, 263

solubilidad de gases en líquidos, 491
 mezclas de disolventes, 494

solubilidad de sólidos en líquidos, 523-528
 mezclas de disolventes, 530

disoluciones sólidas, 534-539

disoluciones solvatadas:
 modelo de Dolezalek, 299-303

DISQUAC, modelo, 298

distribución de un soluto:
 coeficiente de reparto, 306
 ley de distribución de Nernst, 306

líquido en líquidos, teoría química, 306-309

proteínas, 459

donación, número de: véase número de donación

E

ecuación de equilibrio, general, 13, 18

ecuación de estado:
 de asociación, 286
 múltiple, 290-291
 de Prigogine-Flory-Patterson, 359
 de Sanchez-Lacombe, 373
 de solvatación, 299, 303
 definición, 98
 función de partición canónica, 85, 309
 gran canónica, 617

ecuación del virial:
 de vapor dimerizado, 143

forma explícita en P (Leiden), 101, 631
 coeficiente de fugacidad, 108
 comparación con la forma explícita en V , 100, 104, 632

forma explícita en V (Berlin), 100, 631
 coeficiente de fugacidad, 109

intervalo de aplicabilidad, 104

mezclas, 128

solubilidad de líquidos en gases comprimidos, 158
 de sólidos en gases comprimidos, 156

teoría de perturbaciones, 670

electrolito débil, 429; véase, también, disoluciones de electrolito

fuerte, 415

electroneutralidad, 81, 453

energía de intercambio, definición, 268
 método de Kohler, 271-272
 relación con el parámetro de Flory-Huggins, 345
 relación con el parámetro de Prigogine-Flory-Patterson, 363

energía Gibbs:
 de enlace de hidrógeno, 66, 141
 de exceso; véase energía Gibbs de exceso

de mezcla, Flory-Huggins, 341, 344
 derivada con respecto a P , 559
 estabilidad de fases, 219, 275, 559-561
 teoría de red, no al azar, 277

definición, 10, 11

en función de T y P , 25
 de T y V , 34

función de partición canónica, 617
 gran canónica, 617

molar parcial: véase potencial químico

teoría de partículas a escala, 497

energía Gibbs de exceso:
 condiciones de contorno, 181, 198
 definición, 173, 220
 derivada con respecto a P , 174
 con respecto a T , 173

- desarrollo de Redlich-Kister, 182, 225
- desarrollo de Wohl, relativa a la disolución diluida ideal, 202
 - relativa a la disolución ideal, 201
- disoluciones asociadas, modelo de Flory-Scatchard, 295
- disoluciones de electrolito, 423
- ecuación de Margules, 181, 193, 220, 565
 - de Van Laar, 202, 224, 252
 - de Wilson, 208
- estabilidad de fases, 220
- modelo de red, aproximación cuasiquímica, 274
- NRTL, 210
- relación con el coeficiente de actividad, 176, 181
 - disoluciones de electrolito, 423
- relación con la energía Helmholtz de exceso, 264
- sistemas multicomponentes, 226-239
- teoría de disoluciones regulares, 270
- UNQUAC, 211, 283
- energía Helmholtz:
 - configuracional, 86, 623, 670
 - de exceso; véase energía Helmholtz de exceso
 - de mezcla, definición, 269
 - definición, 10, 11
 - en función de T y P , 25
 - de T y V , 34
 - función de partición canónica, 617
 - gran canónica, 617
 - relación con la presión, 264
 - residual, 624
 - residual reducida, 35
- energía Helmholtz de exceso:
 - definición, 173, 265
 - disoluciones atérmicas, 282
 - modelo de red, aproximación cuasiquímica, 272
 - mezclas al azar, 270
 - relación con la energía Gibbs de exceso, 264
 - con la energía interna de exceso, derivada con respecto a T , 278, 282
 - UNQUAC, 283
- energía interna:
 - configuracional, 623
 - de dimerización, 148
 - de enlace de hidrógeno, 66
 - de exceso; véase energía interna de exceso
 - de mezcla; véase energía interna de exceso
 - de solvatación, 148
 - de vaporización de líquidos hipotéticos, 524
 - ecuación de Van der Waals, 251
 - en función de T y P , 25
 - de T y V , 34
 - función de partición canónica, 616-617
 - gran canónica, 617, 620
 - residual, 624
 - teoría de disoluciones regulares, 254
 - sistemas multicomponentes, 263
 - teoría de Van Laar, 250
- energía interna de exceso:
 - definición, 270
 - modelo de red, aproximación cuasiquímica, 272
 - mezclas al azar, 270
 - teoría de disoluciones, 281
 - de disoluciones regulares, 254
- energía potencial; véanse, también, fuerzas intermoleculares; funciones de energía potencial; parámetros de energía potencial
 - de red, 268
 - entre cuadrupolo y cuadrupolo inducido, 53
 - entre cuadrupolos, 51
 - entre dipolo y cuadrupolo, 51
 - entre dipolo y dipolo inducido, 53
 - entre dipolos, 49
 - entre moléculas cargadas, 47
 - entre moléculas no polares:
 - atractiva, 53-56, 123
 - repulsiva, 56
 - reducida, 84, 126
 - relación con la energía de intercambio, 268
 - con las fuerzas intermoleculares, 46
- enlace de hidrógeno, 64-69; véanse asociación; solvatación
- entalpía:
 - configuracional, 280
 - de dimerización, 145
 - de enlace de hidrógeno, 69, 149, 296, 305
 - de exceso; véase entalpía de exceso
 - de mezcla; véase entalpía de exceso
 - definición, 10, 11
 - en función de T y P , 25
 - de T y V , 34
 - función de partición canónica, 617
 - gran canónica, 617
 - molar parcial, 173, 176
 - de disoluciones de gases en líquidos, 484
- entalpía de exceso:
 - disoluciones asociadas, modelo de Flory-Scatchard, 296
 - disoluciones atérmicas, 205
 - disoluciones de electrolito, 424
 - disoluciones regulares, 270
 - disoluciones solvatadas, 305
 - efecto sobre la temperatura crítica de disolución, 564
 - en la ecuación de Gibbs-Duhem isobárica, 638
 - modelo de red, aproximación cuasiquímica, 274
 - relación con la energía Gibbs de exceso, 173, 265, 305
 - teoría de Prigogine-Flory-Patterson, 364
- entropía:
 - de dimerización, 145
 - de enlace de hidrógeno, 149
 - de exceso; véase entropía de exceso
 - de mezcla:
 - combinatorial, teoría de Flory-Huggins, 341
 - de la disolución ideal, 269
 - residual, teoría de Prigogine-Flory-Patterson, 364
 - en función de T y P , 25
 - de T y V , 34
 - función de partición canónica, 617

- gran canónica, 617
 molar parcial, de disoluciones de gases en líquidos, 484
 relación de Boltzmann, 618
- entropía de exceso:
 - combinatorial, disoluciones atérmicas, 282
 - definición, 342
 - modificación de Lichtenthaler, 343
 - teoría de Flory-Huggins, 343
- disoluciones regulares, 270
 modelo de red, aproximación cuasiquímica, 274
- equilibrio de fases, clasificación de sistemas binarios, 550-555
- equilibrio Donnan, 80, 393
- equilibrio gas-gas, 566-568
- equilibrio interno, 9, 13, 609
- equilibrio líquido-líquido:
 - alta presión, 559-566
 - cálculos flash isotermos, 646
 - condición de equilibrio, 217-222, 275, 559
 - desarrollo de Redlich-Kister, 225
 - ecuación de Margules, 220-221
 - parámetro de Flory-Huggins, 349
 - ecuación de equilibrio, 561, 643
 - de Margules, 644
 - de Van Laar, 645-647
 - límites de solubilidad, 644-647
 - NRTL, 645
 - sistemas multicomponentes, 646-651
 - teoría cuasiquímica, 275-277
 - UNIQUAC, 646-647
- equilibrio líquido-líquido-gas, 551, 565
- equilibrio líquido-vapor:
 - a alta presión:
 - correlaciones de estados correspondientes, Lee-Kesler, 589-590
 - Mollerup, 589
 - ecuación de Peng-Robinson, 584-588
 - de Soave-Redlich-Kwong, 580-583
 - teoría de la cadena rígida perturbada, 590
 - teoría química, 593-600
- ecuación de equilibrio, 5, 18, 40, 240-241, 452, 579
 - de Van Laar, 210, 648
 - de Wilson, 210, 234
- efecto salino, 434
- número de ecuaciones e incógnitas, 40
- SAFT, 321
- teoría de disoluciones regulares, 257
- UNIQUAC, 215, 216, 238
- ERAS, modelo, 298
- ergódica, hipótesis, 613
- esferas rígidas perturbada, teoría de, 309, 313
- estabilidad de fase; véanse temperatura crítica de disolución: equilibrio gas-gas; equilibrio líquido-líquido; equilibrio líquido-líquido-gas
 - condiciones de, 217-222, 275, 559
- estado cuántico, 612
- estado de equilibrio, definición, 8
- estado estándar, 16, 412
- estados correspondientes:
 - correlaciones:
 - fugacidad de líquidos hipotéticos, 494
 - gases cuánticos, 136-137
 - método pseudocrítico, 152
 - segundo coeficiente del virial, 126
 - tercer coeficiente del virial, 134
 - teoría:
 - clásica, 83
 - con tres parámetros, 89
 - expresión de Lee-Kesler, 90
 - molecular, 84-86
- Euler, teorema de, 11, 174, 637
- eutéctico, punto; véase punto eutéctico
- extracción supercrítica, 574
- ## F
- factor acéntrico:
 - datos, 89, 688-690
 - definición, 88-89, 130
 - gases cuánticos, 89
 - valor efectivo, 138
 - reglas de combinación, 135, 589
 - relación con el factor de compresibilidad crítico, 131, 138
 - y segundo coeficiente del virial, 131
 - y tercer coeficiente del virial, 134-135
- factor de aumento, 154
- factor de compresibilidad:
 - crítico, característico, 138
 - potencial de Lennard-Jones, 87
 - relación con el factor acéntrico, 138
 - definición, 26
 - generalizado, 588
 - PHSC, 323
 - SAFT, 320
- factor K , 546, 582-583, 654
 - definición, 19, 579
- fase, definición, 2; véanse equilibrio de fases; regla de las fases
- Flory-Huggins:
 - parámetro de interacción:
 - definición, 345
 - dependencia con la composición, 348, 365
 - dependencia con la temperatura, 368
 - estabilidad de fases, 349
 - estimación, 346
 - potencial químico residual reducido, 364
 - relación con el parámetro de solubilidad, 346
 - teoría de:
 - disoluciones atérmicas, 340-342
 - modificación de Lichtenthaler, 343
 - disoluciones reales, 344, 369
 - solubilidad de un gas en una mezcla de disolventes, 501
- fluido normal, 132, 145

- fluidos simples, 88, 486
- fracción de segmentos, 212, 236, 282, 341, 362, 660
- de superficie, 212, 236, 282, 363
 - en volumen, 254, 263, 301, 524
 - efectiva, 201
 - molar verdadera; véanse disolución ideal; teoría química
- Frisch-Van der Waals, ecuación de, 265
- fuerza iónica, definición, 424
- fuerzas:
- de dispersión, 53-56
 - efecto de la densidad de energía de cohesión, 525
 - fórmula de London, 53
 - de inducción, 46, 52
 - de London; véase fuerzas de dispersión
 - de Van der Waals; véase Van der Waals, fuerzas de electrostáticas, 47
 - entre iones, 46
 - específicas:
 - físicas, comparación con fuerzas químicas, 62, 90, 294-298, 503, 511-512
 - químicas, comparación con fuerzas físicas, 62, 303, 503, 511
 - intermoleculares; véanse, también, energía potencial; funciones de energía potencial
 - clasificación, 46
 - efecto de la estructura molecular, 60
 - magnitudes relativas, 56
 - relación con la energía potencial, 46
 - repulsivas, entre moléculas no polares, 55
- fugacidad; véase, también, coeficiente de fugacidad:
- de disolución líquida ideal, 172
 - de gas ideal, 17, 26
 - de líquidos hipotéticos, 494, 516
 - de un componente dimerizado, 140
 - de un componente en una disolución líquida, 158, 171-172
 - definición, 16
 - derivada con respecto a P , 172, 477, 570
 - con respecto a T , 570
 - diferencial total, 568
 - ecuación de Van der Waals, 28-30, 38
 - en fase condensada, 31, 157, 171-172
 - en función de T y P , 25
 - de T y V , 34
 - estado estándar, 23, 171, 241, 516
 - ley de Henry, 158, 306, 475, 478
 - regla de Lewis, 19, 27, 98
- función de distribución radial, 672
- función de estado, 8, 9
- función de partición:
- canónica, 84, 622-623
 - definición, 616
 - de red, 268
 - relación con la ecuación de estado, 85, 309, 617
 - configuracional, 84, 85, 618, 621
 - gas ideal, 85, 618
 - mezclas, 87
 - de Van der Waals generalizada, 309
 - mezclas, 312
 - gran canónica, 618, 621
- funciones de energía potencial:
- de Kihara, 115
 - de Lennard-Jones, 57, 112
 - de Mie, 57
 - de Stockmayer, 115
 - de Sutherland, 112
 - en sistemas condensados, 58
 - esferas rígidas, 111
 - exp-6, 115
 - gas ideal, 111
 - potencial óptimo, 119
 - pozo cuadrado, 114
 - reglas de combinación, 54, 272
- funciones de exceso, definición, 173
- molares parciales, definición, 174
 - relaciones entre ellas, 173
- Furter, ecuación de, 433
- ## G
- gas ideal, ecuación, 16, 26
- gases cuánticos:
- coeficientes del virial, 632
 - constantes críticas efectivas, 138
 - factor acéntrico, 89, 138
- geles poliméricos, 395
- hidrogeles, 397-398
 - modelo de Hino, 398
 - hinchamiento, 396
 - relación de, 400
- Gibbs-Duhem, ecuación de, 14, 186, 414, 421
- consistencia termodinámica, 197-202
- Gibbs-Helmholtz, ecuación de, 174, 265, 305
- grados de libertad:
- externos, 311, 357
 - internos, 311, 622
 - regla de las fases, 14, 549
 - traslacionales equivalentes, 312, 358
- gran canónica, función de partición; véase función de partición
- ## H
- Henry, constante de:
- a partir de constantes de Henry a otra presión, 178
 - a partir de ecuaciones de estado, 481, 495
 - cerca del punto crítico del disolvente, 487
 - datos, 477, 481, 501, 502
 - de exceso, definición, 501
 - definición, 177, 477, 499
 - derivada con respecto a P , 478
 - efecto de la temperatura, correlación de Benson-Krauser, 486
 - correlación de Harvey, 487

en mezclas de disolventes, 498-503
 ley de, 306, 476, 509
 corrección de presión, 158, 478
 teoría de partículas a escala, 495-498
 hilotropo, 535
 homomorfo de molécula polar, 143

I

índice de coordinación, 268, 354, 591
 efecto sobre la temperatura crítica de disolución, 276
 índice de refracción, 54
 inestabilidad incipiente, 219, 275
 integral de configuración, 85, 623, 671
 interacción cuadrupolo-cuadrupolo inducido, energía potencial, 53
 cuadrupolo-cuadrupolo, energía potencial, 51
 dipolo-cuadrupolo, energía potencial, 51
 dipolo-dipolo inducido, energía potencial, 52
 dipolo-dipolo, energía potencial, 49
 dipolo inducido-dipolo inducido; véanse fuerzas de dispersión
 hidrófoba, 74, 76
 efecto, 76
 interacciones ácido-base de Lewis, 285, 491, 504, 506
 ionización, efecto sobre la solubilidad de gases en líquidos, 509-511
 potencial de; véase potencial de ionización

J

Joule-Thomson, coeficiente de, 22
 efecto, 43, 166

K

Kihara, potencial de; véase potencial de Kihara
 Kohler, ecuación de, para propiedades de exceso, 229
 método de, 271-272
 Krichevsky-Ilinskaya, ecuación de, 480-481
 Krichevsky-Kasarnovsky, ecuación de, 478, 572

L

Lagrange, método de los multiplicadores de, 615, 620
 Lambert, teoría química de, 142
 Lee-Kesler, correlación de, 90, 495, 589-590
 Legendre, transformaciones de, 10, 230
 Lennard-Jones, potencial de; véase potencial de Lennard-Jones
 Lewis, interacciones ácido-base; véase interacciones ácido-base de Lewis

regla de la fugacidad, 19, 27; 29, 98, 159
 segundo coeficiente del virial, 130
 ley de Amagat, véase Amagat, ley de
 ley de Henry; véanse Henry, ley de; Krichevsky-Ilinskaya, ecuación de; Krichevsky-Kasarnovsky, ecuación de
 ley de Raoult, véase Raoult, ley de
 LFAS, modelo, 298
 límites de solubilidad; véase equilibrio líquido-líquido
 líquidos hipotéticos, propiedades, 474, 494, 516-517, 535
 London, fuerzas de; véase fuerzas de dispersión
 longitud de cadena media, 293

M

Margules, ecuación de:
 cuatro subíndices, 188, 194, 205
 dos subíndices, 188, 194, 205, 220, 226, 480, 498, 523, 560, 565, 644
 n subíndices, 188
 sistemas multicomponentes, 226, 498
 tres subíndices, 205-206, 228, 644
 masa reducida, 138, 633
 Maxwell, relaciones de, 11
 McMillan-Mayer, teoría de, 77
 media geométrica; véase reglas de combinación
 membranas no porosas, 385
 factor de separación, 388
 modelo de difusión, 387, 394-395
 ósmosis inversa, 386, 390
 permeabilidad, 389
 permeación del vapor, 386
 pervaporación, 386, 387
 proceso de separación, 386
 separación en fase gaseosa, 386, 481
 método de los multiplicadores de Lagrange; véase Lagrange, método de
 del término máximo, 615, 619, 625
 pseudocrítico, 152
 mezclas al azar; véase teoría de red
 no al azar; véanse teoría de red, aproximación cuasi-química; NRTL; UNIQUAC; Wilson, ecuación de
 micelas, 75
 inversas, 75
 Mie, potencial de; véase potencial de Mie
 miscibilidad; véase temperatura crítica de disolución;
 equilibrio líquido-líquido
 parcial; véanse temperatura crítica de disolución;
 equilibrio gas-gas; equilibrio líquido-líquido;
 equilibrio líquido-líquido-gas
 modelo de red, 266-270
 aproximación cuasi-química, 272-277
 mezclas al azar, 268
 temperatura crítica de disolución, 276
 molalidad:
 definición, 412

iónica media, 416
 moléculas polares: véase potencial de Stockmayer
 densidad de energía de cohesión, 261
 energía potencial, 49
 segundo coeficiente del virial, 131-132
 tercer coeficiente del virial, 126

N

Nernst, ley de distribución de, 306
 NRTL, 210
 equilibrio líquido-líquido, 210, 237, 645, 649
 modelo de Chen, 438
 sistemas multicomponentes, 234, 648
 número de donación, 506
 de electrones transferidos, 506

P

parámetro de solubilidad: véase, también, disoluciones regulares, teoría de:
 como medida de no idealidad, 257, 260
 criterio de solubilidad, 348
 datos, 257, 348, 493
 definición, 255, 524
 dependencia con la temperatura, 256
 no polar, 261
 polar, 261
 promedio de fracción en volumen, 263, 494
 relación con el parámetro de Flory-Huggins, 346
 solubilidad de gases en líquidos, 490
 parámetros de energía potencial:
 estimación, 87
 reglas de combinación, 88, 127, 497, 632
 relación con constantes críticas, 87
 pares, aditividad: véase aditividad, hipótesis de Peng-Robinson, ecuación de, 584
 coeficiente de fugacidad, 584
 equilibrio líquido-vapor, 584-586
 parámetros binarios, 586
 solubilidad de sólidos en gases comprimidos, 157
 permitividad:
 absoluta, 48
 en el vacío, 47, 426, 676
 relativa, 47, 426, 676
 perturbaciones, teoría de, 669-673: véase, también, teoría de partículas a escala
 Pitzer, modelo de interacción iónica, 440-447
 disoluciones de varios electrolitos, 675-683
 parámetros, 679-682
 polaridad: véase moléculas polares
 polarizabilidad, 52
 volumen de, 52
 polímeros:
 índice de polidispersidad, 339
 promedios de peso molecular, 339
 propiedades, 338
 temperatura de transición vítrea, 338
 potencial de Buckingham modificado: véase potencial exp-6
 potencial de campo medio, 77, 104
 potencial de esferas rígidas, 111
 representación esquemática, 110
 segundo coeficiente del virial, 111
 potencial de ionización, correlación de volumen de mezcla, 72
 datos, 55
 definición, 54
 potencial de Kihara, 115
 parámetros, 118
 representación esquemática, 111, 117, 120
 segundo coeficiente del virial, 116-117
 tercer coeficiente del virial, 124
 potencial de Lennard-Jones, 57, 112
 parámetros, 114
 dependencia con T , 112-113
 gases cuánticos, 632, 635
 reglas de combinación, 497, 632
 relación con constantes críticas, 88-89
 representación esquemática, 58, 110, 119
 segundo coeficiente del virial, 112, 117-119, 121
 solubilidad de gases en líquidos, 490, 497
 tercer coeficiente del virial, 124
 potencial de Mie, 57, 112
 representación esquemática, 58
 sistemas condensados, 58
 potencial de pozo cuadrado, 114
 representación esquemática, 111, 119, 120
 segundo coeficiente del virial, 115
 tercer coeficiente del virial, 124
 potencial de Stockmayer, 119
 parámetros, 121
 representación esquemática, 110
 segundo coeficiente del virial, 121
 potencial de Sutherland, 112
 representación esquemática, 110
 potencial del gas ideal, 111
 representación esquemática, 110
 potencial eléctrico, diferencia de, 83, 462
 potencial exp-6, 115
 parámetros, 116
 representación esquemática, 111, 119, 120
 tercer coeficiente del virial, 124
 potencial químico:
 a partir de la función de partición canónica, 309
 de exceso, 638
 de un gas ideal puro, 16
 definición, 12, 16
 del monómero en disoluciones solvatadas o asociadas, 666
 derivada con respecto a P , 16
 con respecto a T , 639
 en el colectivo gran canónico, 622
 en función de T y P , 25

- de T y V , 34
 - relación con el coeficiente de actividad, 639
 - con la actividad, 17
 - con la fugacidad, 17
 - residual reducido, 364
 - y estado estándar, 16, 412-413
 - potenciales termodinámicos intensivos, 13, 609-610
 - Poynting, corrección de, 31, 155, 493
 - presión; véase, también, presión parcial
 - a partir de la función de partición, 86, 309, 617
 - configuracional, 623
 - crítica, datos, 138, 688-690
 - efectiva, 137
 - relación con parámetros de energía potencial, 86-87
 - de vapor, de líquidos hipotéticos, 474, 517, 524
 - escala de, naturaleza/procesos químicos, 546
 - osmótica, 77, 391
 - ecuación de Van't Hoff, 78
 - reducida, 84, 152, 314, 359, 374
 - con parámetros moleculares, 86^c
 - relación con la energía Helmholtz, 264
 - residual, 624
 - presión parcial:
 - definición, 473
 - ley de Henry, 475, 509
 - ley de Raoult, 19, 473
 - método de Barker, 190-195
 - método de puntos de ebullición, 195-197
 - Prigogine-Flory-Patterson:
 - parámetro de interacción, 363
 - teoría de:
 - fluidos puros, 314, 357-360
 - mezclas, 360-365
 - principios de la termodinámica, 7, 8, 618
 - probabilidad termodinámica, 618
 - proceso irreversible, 9
 - reversible, 8
 - producto de solubilidad, 444
 - propiedades configuracionales, 46, 623, 670
 - de exceso molares parciales; véase funciones de exceso
 - extensivas, 25
 - intensivas, 2
 - molares parciales, 13, 25, 34, 174, 637
 - residuales, 316, 624
 - proteínas, distribución de, 459-464
 - punto de burbuja, 546, 556
 - de ebullición, método del, 195-197
 - de rocío, 546, 556
 - eutéctico, 68, 522
- R**
- ramificación, efecto sobre:
 - densidad de energía de cohesión, 262
 - entalpía de mezcla, 62
 - puntos de ebullición, 61
 - Raoult, ley de, 18, 193, 249, 473
 - desviaciones, 193, 257, 258
 - Redlich-Kister, desarrollo de, 182, 191, 193, 225
 - clasificación de las disoluciones, 183-185
 - contribución de cada término, 184, 225
 - estabilidad de fases, 225-226
 - Redlich-Kwong, ecuación de:
 - modificación de Soave, 580-583
 - reglas de combinación, 58J
 - reglas de mezcla, 58I
 - volúmenes molares parciales, 578
 - referencia, estado de; véase estado estándar
 - regla de las fases, 2, 15, 548, 610
 - reglas de combinación:
 - coeficientes del virial, 130, 135-136
 - constantes críticas, 127-128, 138, 589
 - Mollerup, 589
 - Plöcker, 589
 - densidad de energía de cohesión, 254, 259, 262, 264
 - energía potencial, 54, 272
 - factor acéntrico, 135, 589
 - parámetros de energía potencial, 88, 127, 321, 325, 383, 497, 632
 - parámetros de la ecuación de estado, 29, 37, 38, 252, 265, 568, 581
 - volumen, 527
 - reglas de mezcla:
 - coeficientes del virial, 105-106, 127, 130, 135, 136
 - parámetros de las ecuaciones de estado, 29, 37, 252, 265, 325, 376, 581
 - volumen, 376, 502
 - Wong-Sandler, 586
 - relaciones combinatoriales, 614, 618, 625
 - retrograda, condensación, 557
 - vitrificación, 379
 - rocío, punto de; véase punto de rocío
- S**
- SAFT, modelo, 298
 - ecuación de estado, componentes puros, 320
 - mezclas, 320, 381
 - Sanchez-Lacombe, ecuación de, 373
 - Scatchard-Hamer, ecuación de, 206
 - Scatchard-Hildebrand, teoría de; véase disoluciones regulares
 - segmentos, fracción de; véase fracción de segmentos
 - segundo coeficiente del virial:
 - a partir de datos P - V - T , 101
 - de la ecuación de Van der Waals, 21, 168
 - de la energía potencial, 104, 105, 127
 - del potencial de campo medio, 104
 - coeficiente de interacción, 105, 111, 130, 146-150
 - contribuciones de fuerzas físicas, 149
 - correlaciones de estados correspondientes:
 - McGlashan, 127-128
 - Pitzer-Tsonopoulos, 130-134

- datos, 128, 192, 477
 gases cuánticos, 634-635
 definición, 101, 629
 potencial de esferas rígidas, 111
 potencial de Kihara, 117, 118
 de Lennard-Jones, 113, 117, 118, 121
 gases cuánticos, 632
 de pozo cuadrado, 115
 de Stockmayer, 121
 reducido, 117
 reglas de mezcla, 105, 127, 130
 relaciones entre, 101, 632
 significado físico, 104
 teoría química, 142-152
 Setchenov, ecuación de, 430
 Shair, correlación de, 493
 mezcla de disolventes, 493
 sistema:
 abierto, definición, 12
 homogéneo, relación fundamental, 12
 aislado, 612
 cerrado:
 heterogéneo, definición, 13
 ecuaciones de equilibrio, 13, 609-610
 homogéneo, definición, 8
 ecuaciones de equilibrio, 8-11
 heterogéneo, 13
 homogéneo, 8-13
 solubilidad de gases en líquidos, 572; véase, también,
 Henry, constante de
 contribuciones de las fuerzas físicas y químicas, 502
 derivada con respecto a P , 571
 con respecto a T , 484
 ecuación de Benedict-Webb-Rubin, expresión de Lee-
 Kesler, 495
 de equilibrio, 473, 570
 efecto de la densidad de energía de cohesión, 486
 la presión; véase Krichevsky-Ilninskaya, ecuación
 de; Krichevsky-Kasarnovsky, ecuación de
 la temperatura, 483-490
 efectos químicos, 503-512
 en las proximidades del punto crítico del disolvente,
 487
 entalpía molar parcial, 485
 entropía molar parcial, 485
 ideal, 473-475
 ley de Henry, 475-477
 mezclas de disolventes, 494, 498-503
 teoría de disoluciones regulares, 494
 teoría de Flory-Huggins, 501
 potencial de Lennard-Jones, 490, 497
 relación con el parámetro de solubilidad, 490
 solubilidad máxima, 572
 teoría de disoluciones regulares, 490
 de la cadena rígida perturbada, 495
 de partículas a escala, 495
 solubilidad de líquidos en gases comprimidos, 153-161,
 577
 ecuación de equilibrio, 154, 574
 de Peng-Robinson, 156-157
 del gas ideal, 159
 del virial, 159-161
 extracción supercrítica, 574
 extremos, 156-158
 factor de aumento, 154
 solubilidad de sólidos en líquidos:
 diagramas de enfriamiento, 521
 ecuación de equilibrio, 515, 528
 en dos líquidos inmiscibles; véase distribución de un
 soluto
 en mezclas de disolventes, 530-534, 539-541
 ideal, 516, 520-522, 531
 teoría de disoluciones regulares, 523
 desarrollo de Myers, 525
 UNIFAC, 528, 539
 solubilidades mutuas; véase equilibrio líquido-líquido
 solubilización salina, efecto de, 432
 solvatación, 63, 77, 285
 en fase vapor, 139
 solubilidad de gases en líquidos, 451-459, 503-512
 Stirling, fórmula de, 269, 625
 Stockmayer, potencial de; véase potencial de Stockmayer
 superficie, fracción de; véase fracción de superficie
 Sutherland, potencial de; véase potencial de Sutherland
- ## T
- temperatura:
 análogo estadístico, 616
 consoluta; véase temperatura crítica de disolución
 crítica, característica, 127, 138, 590
 datos, 688-690
 efectivas, 138
 reglas de combinación, 127, 138, 590
 reglas de mezcla, 589
 relación con parámetros de energía potencial,
 86-87
 crítica de disolución, 219, 223-226
 ecuación de Margules, 223
 de Van Laar, 224
 dependencia con la presión, 558
 derivada con respecto a P , 562
 efecto del tercer componente, 565
 teoría de red, 591
 de Boyle, 22
 de fusión, efecto de la presión y la composición, 569
 de inversión, 22
 reducida, 84, 152, 314, 359, 374
 con parámetros moleculares, 86
 teoría de cadena rígida perturbada; véase cadena rígida
 perturbada, teoría de
 teoría de cadenas de esferas rígidas perturbada; véase ca-
 denas de esferas rígidas perturbada, teoría de

- teoría de disoluciones regulares; véase disoluciones regulares
- teoría de dos fluidos, 278-283
de un fluido, 278, 312, 581
- teoría de esferas rígidas perturbada; véase esferas rígidas perturbada, teoría de
- teoría de partículas a escala, solubilidad de gases en líquidos, 495-498
- teoría química:
disoluciones asociadas, 285-294
disoluciones solvatadas, 298-303
equilibrio de fases a alta presión, 593-600
segundo coeficiente de virial, 142-152
- tercer coeficiente de virial:
a partir de datos P - V - T , 101
de energía potencial, 104, 106
coeficiente de interacción, datos, 126
fórmula de Orentlicher, 135
relación de McGregor, 136
correlaciones de estados correspondientes, 134
Bøsher-Lielmezs, 134-135
Orbey-Vera, 134-135
definición, 101, 632
efecto de la hipótesis de aditividad, 122, 134
gases cuánticos, correlaciones, 633
datos, 634-635
gases polares, 126
potencial de Kihara, 123
de Lennard-Jones, 124
de pozo cuadrado, 124
exp-6, 124
reducido, 135
reglas de mezcla, 106
relaciones entre ellos, 101, 632
significado físico, 104
- termodinámica estadística, 611
- Trouton, constante de, 66
- U**
- unidades SI, 686
factores de conversión, 687
- UNIFAC, coeficientes de actividad, 284, 659
solubilidad de sólidos en líquidos, 528, 539
- UNIQUAC, 211, 283, 538
absorción de vapores en polímeros, 393
deducción, 280
equilibrio líquido-líquido, 214, 646
equilibrio líquido-polímero, 393
sistemas multicomponentes, 235, 646
- V**
- Van der Waals:
ecuación de, 36, 311
coeficiente de fugacidad, 37
equilibrio gas-gas, 566
forma aproximada, 28
coeficiente de fugacidad, 32
forma reducida, 83
parámetros, reglas de combinación, 38, 568
reglas de mezcla, 29, 37, 252, 482
teoría de estados correspondientes, 83
teoría de Van Laar, 251
fuerzas de, 294
función de partición generalizada, 309
mezclas, 312
teoría de; véase teoría de un fluido
- Van Laar:
ecuación de, 202, 224, 252
composición crítica de disolución, 224
equilibrio líquido-líquido, 645
relación con la ecuación de disoluciones regulares, 256
sistemas multicomponentes, 227, 233
temperatura crítica de disolución, 224
teoría de disoluciones, 250
- Van't Hoff, ecuación de, 78
- variables de campo, 549
de densidad, 549
independientes, 2, 14, 610
- virial, ecuación del; véase ecuación del virial
coeficientes; véase segundo, tercer o cuarto coeficiente
- volatilidad relativa, definición, 166
- volumen:
característico, 314, 358, 374, 659
crítico, reglas de combinación, 127, 138, 589
correlación, α -olefinas, 128
datos, 688-690
efectivo, 138
reglas de mezcla, 589
relación con parámetros de energía potencial, 87
de exceso:
definición, 265
disoluciones regulares, 270
efecto sobre la temperatura crítica de disolución, 564
en la ecuación de Gibbs-Duhem isotérmica, 640
teoría de Prigogine-Flory-Patterson, 364
de líquidos hipotéticos, 492, 524, 526
de mezcla; véase volumen de exceso libre:
ecuación de Flory, 358
de Percus-Yevick, 313
de Van der Waals, 311
fracción de, 660
molar parcial, correlación, 573
a dilución infinita, definición, 482
definición, 25, 573
disolución ideal, 172

ecuación de Redlich-Kwong, modificación de
Chueh, 578
en las proximidades del punto crítico, 571
relación con el volumen molar saturado, 572
pseudocrítico, 589
reducido, 84, 359, 374
parámetros moleculares, 86
reglas de combinación, 527
reglas de mezcla, 502

W

Wilson, ecuación de, 208
equilibrio líquido-líquido, 210
sistemas multicomponentes, 232
Wohl, desarrollo de:
relativo a disoluciones diluidas ideales, 202
relativo a disoluciones ideales, 201
sistemas multicomponentes, 226