

207<sup>A</sup>  
12



# Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Elaboración y Caracterización del  
Sistema Sólido - Gas  $\text{CaCl}_2 : \text{NH}_3$   
para su aplicación en Refrigeración  
Solar

T E S I S  
Que para obtener el Título de  
F I S I C O  
P r e s e n t a

Adolfo Genaro Finck Pastrana



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## I N D I C E

Introducción.....	1
Capítulo 1.- Desarrollo Teórico.....	3
(1-I) Difusión.....	3
(1-II) Difusión de Gases en Sólidos.....	7
(1-III) Generalidades de los Sistemas Sales Metálicas-Amoniacó.....	12
Capítulo 2.- Elaboración y Caracterización del Compuesto Cloruro de Calcio-Amoniacó.....	29
(2-I) Diseño del Sistema Experimental.....	29
(2-II) Proceso de Elaboración.....	39
(2-III) Proceso de Caracterización.....	50
Discusión.....	66
Conclusiones.....	71
Referencias.....	73
Bibliografía.....	74

## INTRODUCCION

El desarrollo de la ciencia y la tecnología ha afrontado desde el siglo pasado el problema del aprovechamiento correcto de los energéticos. Como todos sabemos, el problema se ha agudizado a partir de que éste gira alrededor de un solo energético: el petróleo, un recurso no renovable y, por tanto, agotable.

La producción eléctrica también sufre dificultades, no sólo con los problemas de contaminación y daños ecológicos que acarrea la instalación de plantas hidro-eléctricas y termo-eléctricas, sino también con la problemática de distribuir esa energía hacia los lugares apartados, generalmente rurales. Ni que decir de las plantas nucleo-eléctricas, cuya producción eléctrica en México está, por el momento, prácticamente fuera de toda perspectiva a corto plazo.

Dentro de toda esta problemática surge el uso de la Energía Solar, tal vez no como un sustituto pleno de los energéticos convencionales, pero sí como un complemento para propiciar el ahorro de los mismos. Las aplicaciones de la energía solar son muy variadas: la elaboración de agua caliente y vapor para uso doméstico o industrial por medio de colectores solares; la producción de energía eléctrica directamente de la energía solar a través de celdas foto-voltaicas; o bien, y aquí entra nuestro estudio, la refrigeración solar cuya base son los tratamientos termoquímicos.

La refrigeración solar tiene como ejemplos de aplicación: La producción de aire acondicionado para casas habitación, fábricas, oficinas, etc.; y también, la instalación de refrigeradores para la conservación de productos perecederos, con la

gran ventaja de que estos refrigeradores se pueden instalar en lugares donde no se cuente con energía eléctrica: bodegas rurales de granos, pescado, carne, etc.

El funcionamiento de estos refrigeradores tiene como elemento fundamental el refrigerante utilizado, pues éste debe tener una respuesta termo-química adecuada, esto es, la cinética de esa sustancia debe desarrollarse dentro del rango de temperaturas proporcionado por el sol. De aquí la fundamental importancia de caracterizar no uno, sino varios refrigerantes para conocer las ventajas y desventajas de cada uno de ellos.

En general, los refrigerantes requeridos son compuestos de una sal (en nuestro caso Cloruro de Calcio,  $\text{CaCl}_2$ ) y amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) o alguna metilamina. Como se notará, el compuesto a estudiar se forma de un sólido y un gas, y podemos afirmar que el desarrollo que lleva a formar el refrigerante no es sencillo ni del todo claro. Sin embargo, el primer contacto del sólido y el gas nos lleva a considerar el primer capítulo de esta tesis.

Capítulo 1.- Desarrollo Teórico.

(1-I) Difusión.

Se entiende por difusión un proceso en el cual se tiende a igualar y estabilizar la concentración de una sustancia en una mezcla con otras sustancias. Se define el "flujo de una sustancia" dada, como la cantidad de sustancia que pasa a través de una superficie de referencia unitaria en la unidad de tiempo. La "concentración de una sustancia" es la cantidad de la misma en una unidad de volumen.

Supóngase que se tiene una cierta sustancia en la parte izquierda de un cierto volumen dividido por una pared impermeable a dicha sustancia y del otro lado de la pared se tiene vacío (Fig. I-1).

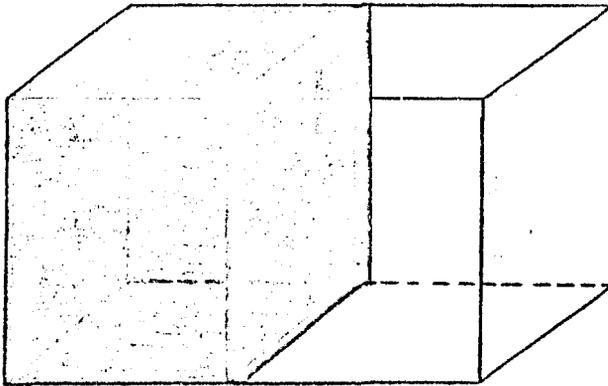


Fig. I-1.

Si se quita la pared, esta sustancia comenzará a desplazarse hacia el lado derecho estableciendo así un flujo de izquierda a derecha a través del área que ocupaba la pared inicialmente.

La razón de este desplazamiento se basa en suponer, por ahora, que la forma de movimiento de las partículas que compo-

nen la sustancia es únicamente aleatorio. A causa de este movimiento aleatorio, que establece choques múltiples entre partículas, es más probable que éstas se muevan hacia donde hay menos obstáculos pues, si alguna lleva una dirección de desplazamiento neta hacia la derecha, su camino libre medio será mayor, por haber menos partículas con que chocar, que hacia la izquierda. Por lo tanto existe una evidente variación de la concentración, de más a menos, en la dirección perpendicular al área establecida y el flujo de partículas se lleva a cabo de mayor concentración a menor concentración. Suponiendo que la dirección perpendicular al área es X, se tiene que el flujo generado  $J_x$  y el cambio de la concentración C respecto a la posición X son directamente proporcionales, es decir:

$$J_x \propto \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (I-1)$$

que en el límite, cuando las variaciones son infinitesimales respecto a X, se tiene que:

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (I-2)$$

donde el signo "menos" indica que el flujo es generado en la dirección de menor concentración y D es la constante denominada "constante de difusión". A esta ecuación se le conoce como la Primera Ley de Fick.

Si el flujo se realiza a través de todas las paredes del volumen, se tiene una componente análoga a la ecuación (I-2) para cada dirección:

$$J_y = -D \frac{\partial C}{\partial y} \quad ; \quad J_z = -D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (I-3)$$

por lo que finalmente se tiene que:

$$\vec{J} = (J_x, J_y, J_z) = \left(-D \frac{\partial c}{\partial x}, -D \frac{\partial c}{\partial y}, -D \frac{\partial c}{\partial z}\right) = -D \vec{\nabla} c$$

$$\boxed{\vec{J} = -D \vec{\nabla} c}$$

(I-4)

Supóngase ahora que hay un flujo de partículas que fluyen dentro y fuera de una región dada (Fig. I-2).

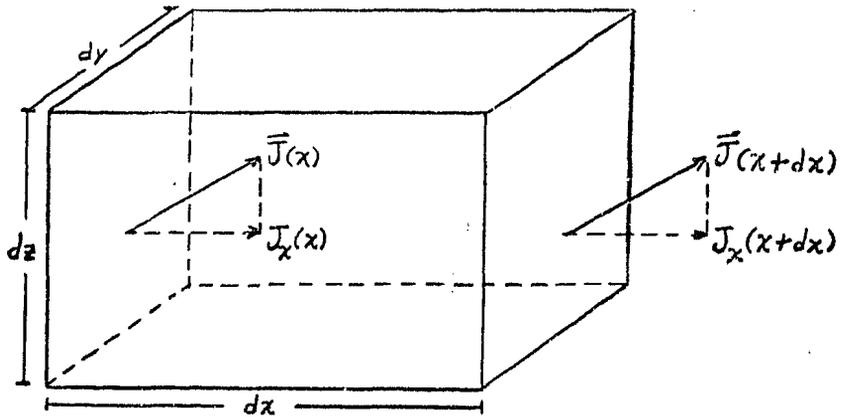


Fig. I-2.

La variación sufrida por  $J_x$  al ir del punto  $X$  al  $X+dX$  se puede establecer por medio de una expansión en Serie de Taylor de  $J_x(X+dX)$  alrededor del punto  $a=X$ , ya que:

$$f(x) = f(a) + f'(a)(x-a) + \frac{1}{2!} f''(a)(x-a)^2 + \dots + \frac{1}{(n-1)!} f^{(n-1)}(a)(x-a)^{n-1} + R_n$$

Por tanto:

$$J_x(x+dx) = J_x(x) + \frac{\partial J_x(x)}{\partial x} [(x+dx) - x] + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 J_x(x)}{\partial x^2} [(x+dx) - x]^2 + \dots \quad (I-5)$$

En el límite, donde  $dX$  se hace pequeño, sólo los dos primeros términos son importantes, de donde:

$$J_x(x) - J_x(x+dx) = - \frac{\partial J_x(x)}{\partial x} dx \quad (I-6)$$

La diferencia de componentes en la ecuación anterior refleja el incremento neto en el número de partículas dentro de la región considerada, por unidad de tiempo, en la dirección X. En consecuencia la variación de la concentración de partículas en el tiempo para la dirección X está dada por:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = J_x(x) - J_x(x+dx) = - \frac{\partial J_x(x)}{\partial x} dx \quad (I-7)$$

Es claro que también existe la posibilidad de incrementos del flujo en las direcciones Y y Z, por lo que sumando las tres contribuciones se obtiene la variación neta de la concentración en el tiempo, esto es:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= - \frac{\partial J_x(x)}{\partial x} - \frac{\partial J_y(y)}{\partial y} - \frac{\partial J_z(z)}{\partial z} = \\ &= - \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \cdot (J_x(x), J_y(y), J_z(z)) = \\ &= - \bar{\nabla} \cdot \bar{J} = - \bar{\nabla} \cdot (-D \bar{\nabla} c) \end{aligned}$$

y finalmente:

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = \bar{\nabla} \cdot (D \bar{\nabla} c)} \quad (I-8)$$

que se conoce como la Segunda Ley de Fick.

Las Leyes de Fick se pueden expresar en diferentes sistemas coordenados, tales como el esférico o el cilíndrico. Para tal efecto, se expresa el Operador Nabla  $\left[ \bar{\nabla} = \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \right]$  en cada uno de dichos sistemas para después aplicarlo.

(I-II) Difusión de Gases en Sólidos.

Es sabido que los gases pueden permearse a través de los sólidos o de membranas coloidales. Si el sólido presenta poros, esta permeabilidad es esencialmente un flujo a través de capilares. La difusión "real" se define como un proceso muy específico que depende de la solubilidad y de la movilidad de las moléculas del gas o de los átomos en el sólido, mientras que el flujo sobre capilares no presenta diferencias en su proceso para gases distintos a menos que las moléculas del gas sean de dimensiones comparables con aquellas de los capilares. Por otro lado, la difusión "real" presenta una dependencia considerable con la temperatura, no así el flujo a través de capilares donde esa dependencia es un poco menor debido a la variación de la viscosidad con la temperatura y el cambio en la densidad del gas que varía en dirección opuesta al de la viscosidad.

Las medidas experimentales de la difusión se basan en lecturas de presión relativas a uno y otro lado de delgadas láminas de un elemento considerado sólido. De un lado de la lámina, la presión debe ser tan baja comparada con la del otro lado que prácticamente sea cero. Otras condiciones experimentales necesarias son la uniformidad del grueso de la lámina y la evaluación del área de la misma.

Por otra parte, Por la Primera Ley de Fick se tiene que:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{y} \quad \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\Delta c}{\delta} \quad (I-27)$$

donde  $\delta$  = grosor de la membrana. Si  $D \neq D(c)$  ( $D$  no depende de la concentración); y  $C = \sigma p$  "Ley de Henry" donde  $\sigma$  = solubilidad,  $p$  = presión del gas, entonces:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\sigma \Delta p}{\delta} \quad \Rightarrow \quad \boxed{J = -D \frac{\sigma \Delta p}{\delta}} \quad (I-28)$$

definiendo:  $P$  = constante de permeabilidad

$$P = -D\sigma \quad \Rightarrow \quad \boxed{J = P \frac{\Delta P}{\delta}} \quad (\text{I-29})$$

Por supuesto, este proceso algebraico es bajo la base de aplicar en un estado estacionario que, por otro lado, tarda un cierto tiempo en establecerse. Este tiempo viene dado aproximadamente por:

$$\boxed{L = \frac{h^2}{6D}} \quad (\text{I-30})$$

donde  $h$  = grosor de la pared.

Para medir permeabilidades se utiliza la relación:

$$\boxed{P = P_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \quad (\text{I-31})$$

Análogamente los coeficientes de difusión obedecen a:

$$\boxed{D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \quad (\text{I-32})$$

Existen diferentes analogías entre los fenómenos de difusión real y el flujo a través de capilares también llamado flujo viscoso. Una de estas analogías es por ejemplo la formación de cavidades en la estructura de un polímero. El calor (o energía) de activación en ambos procesos es aproximadamente la misma, esto es, el coeficiente de temperatura de la viscosidad en la formación de cavidades se aproxima al valor del calor de activación de la difusión. En un polímero como el hule, el calor de activación relacionado con el flujo viscoso es de aproximadamente 10 000 cal. mientras que aquel correspondiente a la difusión real varía entre 8 100 y 11 900 cal.

Las diferencias entre los valores teóricos y experimentales obligan a tomar en cuenta una entropía de activación considerable que, bajo la teoría de estados de transición, transcrita a

lenguaje termodinámico, influye de la siguiente manera:

$$D = \frac{kT}{h} d^2 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \quad (\text{I-33})$$

donde  $d$ =camino libre medio, que en el caso de cristales es igual a la constante de la red. Y dado que:  $E = \Delta H - RT$  la ecuación (I-33) se puede escribir como:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{I-34})$$

Por otro lado, cuando el fenómeno de permeabilidad no obedece la Segunda Ley de Fick, se puede deber a las siguientes causas:

- i) La movilidad es una función de la concentración.
- ii) Desviaciones de las Leyes ideales de solución.

Por tanto deberemos escribir la Segunda Ley como:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial x} \left( \mu c \frac{\partial \mu}{\partial x} \right) \quad (\text{I-35})$$

siendo  $\mu$ =movilidad de las partículas difundidas.

$$d\mu = RT d \log a = RT d \log \gamma' c$$

$c$ =actividad;  $\gamma'$ =coeficiente de actividad.

En el caso de que la movilidad no dependa de la concentración tendremos:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\mu}{N} \frac{\partial}{\partial x} \left( c \frac{\partial \mu}{\partial x} \right) \quad (\text{I-36})$$

que para el caso estacionario:

$$c \frac{\partial \mu}{\partial x} = \text{cte.}$$

o bien:

$$C \frac{\partial \mu}{\partial x} = C \frac{RT \, d \log a}{dx} = C \frac{RT \, d \log \gamma' C}{d \log C} \cdot \frac{d \log C}{dx}$$

por tanto:

$$C \frac{d \log a}{dx} = \left[ 1 + \frac{d \log \gamma'}{d \log C} \right] \frac{dC}{dx} = \text{cte.} \quad (I-37)$$

Para cuando la movilidad si dependa de la concentración la única variación será:

$$D_0 \left[ 1 + \frac{d \log \gamma'}{d \log C} \right] \frac{dC}{dx} = \text{cte.} \quad (I-38)$$

donde:  $D_0 = D_0(C)$ .

Un aspecto por demás importante en la difusión de gases en sólidos es aquel de la difusión en Zeolitas. Las Zeolitas son compuestos de silicato que presentan un marcado sistema de intersticios conteniendo moléculas de agua. Estos compuestos, por otro lado, pueden ser deshidratados sin peligro de que la estructura de la red se colapse, por lo que son capaces de absorber otras moléculas de gases o vapores. Por todo esto, la difusión en compuestos como las Zeolitas es del tipo intersticial sin dependencia alguna de la movilidad o de las partículas constituyentes de los cristales. Una característica importante de este tipo de difusión es que ésta es bastante alta ya que, por ejemplo, la difusión intersticial de agua en Heulandita resulta con coeficientes de difusión del orden de  $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ , cuando lo normal en este caso sería de  $D \approx 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Se debe hacer notar que la difusión tiene una marcada dependencia con los planos cristalográficos, por ejemplo para Heulandita (simetría cúbica):

$$\frac{D_{100}}{D_{001}} = 1/4$$

También depende del porcentaje de agua contenida en el sólido, aunque la relación no es enteramente creciente; esto es, se alcanza un máximo (en 18%) y después el coeficiente de difusión comienza a disminuir.

(1-III) Generalidades de los Sistemas Sales Metálicas-Amónico.

Se han realizado numerosos estudios (1) sobre la fijación del amoníaco por las sales metálicas cristalinas. Las observaciones indican que el amoníaco reacciona de la misma forma con las sales dobles o con las soluciones sólidas, el gas es fijado por estos elementos como si sus constituyentes estuvieran yuxta puestos. Sin embargo, después de la completa eliminación del amoníaco, las características cristalográficas del compuesto inicial quedan intactas. También se ha encontrado (2) que la formación de un amoniacato requiere, por una parte, del establecimiento de una ligazón entre un elemento de la red inicial y las moléculas del gas y, por otro lado, de una dilatación de dicha red para permitir la ligazón.

Los amarres químicos que se establecen entre los elementos del cristal y el amoníaco presentan ciertas analogías con aquellos que pueden existir entre los mismos elementos y agua. En primer lugar ambas moléculas de  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$  tienen un momento dipolar permanente que propicia el establecimiento de un amarre de tipo electrostático con los iones del cristal. Sin embargo, las diferencias entre los valores del momento dipolar permanente del agua y del amoníaco: 1.89 y 1.48 Debye respectivamente ( 1 Debye =  $1 \text{ e} \cdot \text{Å} = 1.60219 \times 10^{-29} \text{ G} \cdot \text{m}$  ), del cual depende la intensidad de las ligazones ion-dipolo, acarrearán diferencias notables entre la estabilidad relativa de los amoniacatos y los hidratos. En el estado cristalino, esta diferencia vuelve a aumentar por la existencia de hidratos de ligazón hidrógena entre las moléculas de agua y el anión, y entre las propias moléculas de agua; tales uniones son muy débiles en la mayor parte de los amoniacatos. En los casos más simples, la ligazón entre el sólido iónico (por ejemplo un halógeno alcalino ó alcalino-térreo) y el amoníaco resulta de una atracción electrostática: catión--

dipolo  $\text{NH}_3$ . Los amoniacatos múltiples dan origen a la adición del amoníaco sobre una sal metálica formando así una serie de sistemas equilibrados monovariantes.

En la búsqueda de los valores termodinámicos de estos sistemas convertidos en constantes físico-químicas y en la composición de sales metálicas puras se consideran los calores  $A'n$  y  $E_n$ , que corresponden respectivamente a la fijación exotérmica de  $n$  moléculas de  $\text{NH}_3$  sobre el catión y a la dilatación endotérmica propiciada por la introducción de dichas moléculas sobre la red inicial. El calor de reacción  $Q_n$  emitido por la formación del amoniacato a partir de la sal sólida pura y el gas, es igual a la suma algebraica:  $Q_n = A'n + E_n$ ; esto debido a la formación de hidratos. Conociendo, por la medida de presiones de disociación, los calores experimentales de reacción  $Q_n$  y las energías de la red de sales puras, se pueden deducir las energías de los amoniacatos y, paralelamente, por el cálculo aproximado de los calores de dilatación de la red  $E_n$ , obtener los calores de fijación  $A'n$  del  $\text{NH}_3$  sobre el catión. La condición necesaria de existencia de un amoniacato conteniendo  $n$  moléculas de amoníaco es, por tanto,  $A'n > E_n$  obligando a que  $Q_n < 0$ . La experiencia muestra que esto no es suficiente. En efecto, para todos los sistemas de sales metálicas-amoníaco conteniendo una serie de amoniacatos, a cada uno de los cuales corresponden valores discretos de  $n$ , la razón  $Q_n/n$ , que no es otra cosa que el calor molar global de fijación del amoníaco, decrete en valor absoluto cuando  $n$  se aproxima a valores cada vez mayores. En otras palabras, al introducir amoníaco en una red cristalina sólida (por ejemplo aumentando la presión del gas a temperatura constante) crece el calor molar global originado por esta reacción. Es posible esperar, por otra parte, un valor mínimo cercano al calor de licuefacción del amoníaco si la temperatura permanece inferior a la

temperatura crítica del gas.

A la condición de existencia de los amoniacatos  $Qn < 0$  surge una restricción /  $Qn/n$  / originando un decremento para  $n$  creciente. Estas dos condiciones permiten darnos cuenta de la existencia de los amoniacatos de ciertas sales. Es bien conocido, - que ciertos fluoruros metálicos anhídridos no se combinan con el amoniaco, esto se debe a la gran compactación de su red a la que corresponde un calor de dilatación muy importante que puede ser superior a /  $A'n$  / de donde  $Qn > 0$ ; pero, por otra parte, si en una primera etapa el fluoruro pudo fijar una molécula de agua, se observa que este monohidrato puede fijar hasta cinco moléculas de  $NH_3$ . El agua de momento dipolar permanente muy elevado - sirve de molécula pionera y dilata suficientemente la red de -- fluoruro anhidro pues el calor de dilatación ulterior es más débil que /  $A'n$  /; la fijación de moléculas de amoniaco es entonces posible. Por otra parte, el sistema se puede comportar como divariante ya sea por la razón de su carácter zeolítico en la estructura del sólido, por la inserción en el cristal de moléculas gaseosas ó aún por la solubilización mutua con el compañero de reacción de manera análoga a ciertos casos de sistemas sal-agua.

En el estudio de las ecuaciones de presión de vapor se asume como condición, la de tratar al vapor como un gas ideal de calor específico invariable y, que la densidad y el calor específico a presión constante de líquidos ó sólidos sean constantes. Así mismo, las ecuaciones aplicables a sólidos suponen que los calores específicos sólo son función de la temperatura. Una de estas ecuaciones deducida por Kirchoff y Gibbs (3) es:

$$\log p = A - B \log T - \frac{C}{T}$$

(I-39)

donde A, B y C son constantes.

Se ha encontrado que los datos experimentales en presiones de descomposición pueden correlacionarse satisfactoriamente -- cuando la constante B es cero, lo que significa que el incremento en la capacidad calorífica durante la evaporación es nulo.

Las ecuaciones generales de presión de vapor, en nuestro caso, se deducen al considerar un sistema de dos compartimientos separados por una pared sólida e impermeable ó sólo permeable al gas y suponer que el sólido es  $\text{CaCl}_2$ , el gas es amoníaco puro y su compuesto es  $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ . Se asume que el  $\text{CaCl}_2$  se encuentra en uno de los compartimientos y en el otro el amoníaco. Cuando la membrana es impermeable, se pueden cambiar las condiciones del gas variando independientemente la temperatura T y la presión p. El cambio en el potencial químico  $\mu$  del gas está dado -- por:

$$d\mu = -s dT + v dp \quad (\text{I-40})$$

donde s es la entropía y v el volumen de una mol de gas. La ecuación similar para el potencial químico del componente gaseoso en el compartimiento del sólido es:

$$d\mu = -\bar{s} dT + \bar{v} d\bar{p} \quad (\text{I-41})$$

donde  $\bar{s}$  y  $\bar{v}$  se refieren al componente gaseoso en los sólidos y se llamarán la entropía molar parcial y el volumen molar parcial.

La ecuación química para la formación del compuesto está --

dada por:



donde S es el símbolo químico para el sólido, G el del gas y SG el del compuesto. Tomando  $\mu_S$ ,  $\mu$  y  $\mu_{SG}$  como los potenciales -- respectivos, la ecuación de Gibbs es de la siguiente forma:

$$V\mu_S + \mu = V\mu_{SG} \quad (I-44)$$

Cada uno de estos potenciales son función de T y p, por lo cual:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V\left(\frac{\partial \mu_{SG}}{\partial p}\right)_T - V\left(\frac{\partial \mu_S}{\partial p}\right)_T \quad (I-45)$$

pero de la ecuación (I-40) se tiene que:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V \quad (I-46)$$

por tanto, la ecuación (I-45) será:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V(v_{SG} - v_S) \quad (I-47)$$

Donde  $v_S$  y  $v_{SG}$  son los volúmenes de una mol de sólido y de compuesto respectivamente. El segundo factor de la ecuación (I-47) es el incremento del volumen del sólido involucrado en la reacción de la ecuación (I-43), y puede considerarse como el volumen parcial molar del componente gaseoso en el condensado\*, ya que, si V es el volumen total del condensado,  $n_1$  el número de moles del componente gaseoso y  $n_2$  el número de moles del sólido S que contiene, el volumen parcial del componente gaseoso se puede --

\* se define como "condensado" a los sólidos en una fase simple.

definir como  $(\partial V/\partial n_1)$ , donde la variación se realiza a  $T, p$  y  $n_2$  constantes, por tanto, de la ecuación (I-43) se tiene que:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right) = V(\bar{v}_{Sg} - \bar{v}_S) \quad (\text{I-48})$$

por lo que:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -V(\bar{S}_{Sg} - \bar{S}_S) = -\bar{S} \quad (\text{I-49})$$

en consecuencia,

$$\boxed{V(\bar{S}_{Sg} - \bar{S}_S) = -\bar{S}} \quad (\text{I-50})$$

El concepto del potencial de amoniaco en un compuesto como el  $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$  es inconveniente al trabajar puesto que el volumen parcial de amoniaco en éste es apenas un buen punto a discutir, así como la composición de un compuesto químico no es susceptible de una variación continua indicada por  $\partial R/\partial n_1$  o  $\partial V/\partial n_1$ . El volumen parcial del amoniaco en el condensado es interpretado físicamente a través de la ecuación (I-48). El potencial de amoniaco en el condensado se interpreta usando la ecuación (I-44). La dificultad debida a la ley de proporciones definidas es tratada en forma similar en el caso de otras cantidades termodinámicas parciales, como la capacidad calorífica. Tales consideraciones se aplican a los sólidos de cualquier sistema univariante y, son útiles cuando el sistema considerado tiene una variación mayor que la unidad. La proporción de la variación extra es debida a la presencia de otros gases que son inertes y no reaccionan con los sólidos.

Puesto que  $d\mu$  es una diferencial exacta, el incremento del potencial  $\Delta\mu$  del gas pasando de un estado normal definido por los valores  $T_0$  y  $p_0$  a un estado variable dado por  $T$  y  $p$  puede deducirse al integrar la ecuación (I-40) sobre cualquier trayectoria. El estado dado por  $T_0$  y  $p_0$  es arbitrario, y usualmente -

se considera en las condiciones de temperatura experimental más baja posible. En ésta situación:

$$dQ = C_p dT - V dp \quad (I-51)$$

$$y \quad \frac{dQ}{T} = C_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dp = S \quad (I-52)$$

por lo que la variación de la entropía a presión constante está dada por (4):

$$S = \int_{T_0}^T C_p \frac{dT}{T} \quad (I-53)$$

Si  $s_0$  es la entropía molar del gas en  $T_0, p_0$ , la entropía - en  $T, p_0$  será:

$$S = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{n} d \ln T + S_0 = \int_{T_0}^T \kappa_p d \ln T + S_0$$

donde  $\kappa_p$  es el calor específico molar a presión constante en  $p_0$  y  $T$ . El incremento del potencial  $\Delta \mu$  del gas es:

$$\begin{aligned} \Delta \mu &= - \int_{T_0}^T S dT + \int_{p_0}^p v dp = \\ &= - \int_{T_0}^T \left[ \int_{T_0}^T \kappa_p d \ln T + S_0 \right] dT + \int_{p_0}^p v dp \end{aligned} \quad (I-54)$$

que en términos molares es:

$$\Delta \mu = - \int_{T_0}^T \left[ \int_{T_0}^T \kappa_p d \ln T + S_0 \right] dT + \int_{p_0}^p \left( v - \frac{RT}{p} \right) dp + RT \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) \quad (I-55)$$

y que coincide con la expresión para los sólidos. Por lo cual - la curva  $\mu$  de presión de vapor es la misma tanto para el gas - como para el sólido y por tanto  $\Delta \mu$  también; más aún,  $T$  y  $p$  son las mismas para ambos, incluyendo los valores particulares de  $T_0$  y  $p_0$ . Por lo tanto, la ecuación de presión de vapor para el sistema sólido-gas es:

$$RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \int_{T_0}^T \int_{T_0}^T (c_p - \bar{\epsilon}) d \ln T dT$$

$$+ \frac{T\lambda_0}{T_0} - \lambda_0 - \int_{p_0}^p \left( v - \frac{RT}{p} - \bar{v} \right) dp$$

donde  $\lambda_0 = T_0(\bar{s}_0 - \bar{s}_0)$  es el calor latente de vaporización a  $T_0$  y  $p_0$ .

En consecuencia:

$$\ln p = \ln p_0 + \frac{1}{RT} \int_{T_0}^T \int_{T_0}^T (c_p - \bar{\epsilon}) d \ln T dT$$

$$+ \frac{\lambda_0}{RT_0} - \frac{\lambda_0}{RT} - \frac{1}{RT} \int_{p_0}^p \left( v - \frac{RT}{p} - \bar{v} \right) dp \quad (I-56)$$

En esta ecuación  $(c_p - \bar{\epsilon})$  es para la presión constante  $p_0$ , y  $(v - \frac{RT}{p} - \bar{v})$  es para la temperatura  $T$ , que se considera constante para la última integración. Esta es la ecuación general de presión de vapor, es exacta y depende de las 2 primeras leyes de la Termodinámica; funciona no solamente para compuestos sólidos que despiden un gas, sino también para líquidos, al considerarse que  $\bar{\epsilon}$ ,  $\bar{s}$  y  $\bar{v}$ , son el calor específico, la entropía y el volumen de 1 mol de líquido, respectivamente.

El valor de la integral simple ( $J_1$ ) en la ecuación (I-56) depende evidentemente de  $T$  y  $p$ . Pero esta integral no influye demasiado en el cálculo del  $\ln p$ , en comparación con la influencia del término  $\frac{\lambda_0}{RT}$ , de modo que un valor aproximado de  $p$  es útil para evaluar la integral en forma satisfactoria y poder encontrar un muy buen valor de  $\ln p$ .

La integral simple ( $J_1$ ) de la ecuación (I-56) se puede analizar en dos partes:  $(v - \frac{RT}{p}) dp$  y  $\bar{v} dp$ . Observando la segunda,  $\bar{v}$  es el volumen del componente gaseoso en el sólido a temperatura  $T$  y la integración se extiende de  $p_0$  a  $p$ , de modo que, desde un

punto de vista físico, la fase condensada estará sobresaturada con vapor hasta alcanzar el límite superior de la integración. Teóricamente ésto no es de consecuencias, como cualquier diferencial perfecta ( $d\mu$ ) puede integrarse a lo largo de cualquier trayectoria, independientemente de las condiciones de equilibrio. Prácticamente, la compresibilidad puede ser determinada -de ser necesario- a presiones altas y extrapolar dentro del intervalo deseado con suficiente precisión.

La integral de  $(v - \frac{RT}{p})$  se puede resolver por el método -- planteado por Gillespie (3) de forma volumétrica, esto es:

$$v = \frac{RT}{p} + \frac{\beta}{RT} + \frac{\gamma p}{R^2 T^2} + \frac{\delta p^2}{R^3 T^3} \quad (I-57)$$

donde:  $\beta = RTB_0 - A_0 - R^2 c / T^2$

$$\gamma = -RTB_0 b + A_0 a - RB_0 c / T^2 \quad (I-58)$$

$$\delta = RB_0 b c / T^2$$

sustituyendo (I-57) en la integral  $(v - \frac{RT}{p}) dp$  se obtiene:

$$\int_{p_0}^p (v - \frac{RT}{p}) dp = \frac{\beta}{RT} (p - p_0) + \frac{\gamma}{2R^2 T^2} (p^2 - p_0^2) + \frac{\delta}{3R^3 T^3} (p^3 - p_0^3) \quad (I-59)$$

y se ha demostrado (3) que las constantes determinadas por la ecuación de presión pueden usarse en la ecuación de volumen con buenos resultados, para aquellos gases que se encuentran por -- encima de sus temperaturas críticas. Los resultados no son tan buenos para gases cuya temperatura esté cerca de la crítica y -- de la línea de saturación, aunque se consideran mejores que aquellos obtenidos con la ley de gases ideales.

La integral doble ( $J_2$ ) de la ecuación (I-56) sólo es función de la variable T y representando a  $(c_p - \bar{c})$  como una serie de potencias, se encuentra que:

$$J_2 = \int_{T_0}^T \int_{T_0}^T (A + BT + CT^2 + DT^3) d \ln T dT = \int_{T_0}^T J_2' dT \quad (\text{I-60})$$

con:

$$J_2' = \int_{T_0}^T (A + BT + CT^2 + DT^3) d \ln T \quad ; \quad (\text{I-61})$$

pero  $T = e^{\ln T}$  por lo cual:

$$J_2' = A(\ln T - \ln T_0) + B(T - T_0) + \frac{C}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{D}{3}(T^3 - T_0^3) \quad (\text{I-62})$$

y en consecuencia:

$$\begin{aligned} J_2 &= AT \ln T - AT_0 \ln T_0 \\ &\quad - (A + A \ln T_0 + BT_0 + \frac{C}{2}T_0^2 + \frac{D}{3}T_0^3)(T - T_0) \\ &\quad + \frac{B}{1.2}(T^2 - T_0^2) + \frac{C}{2.3}(T^3 - T_0^3) + \frac{D}{3.4}(T^4 - T_0^4) \end{aligned} \quad (\text{I-63})$$

De modo que la ecuación (I-56) queda:

$$\ln p = \ln p_0 + \frac{1}{RT} J_2 + \frac{z_0}{RT_0} - \frac{z_0}{RT} - \frac{1}{RT} J_1 = \quad (\text{I-64})$$

$$\begin{aligned} &= \ln p_0 + \frac{1}{RT} \left[ AT \ln T - AT_0 \ln T_0 \right. \\ &\quad - (A + A \ln T_0 + BT_0 + \frac{C}{2}T_0^2 + \frac{D}{3}T_0^3)(T - T_0) \\ &\quad \left. + \frac{B}{1.2}(T^2 - T_0^2) + \frac{C}{2.3}(T^3 - T_0^3) + \frac{D}{3.4}(T^4 - T_0^4) \right] \\ &\quad + \frac{z_0}{RT_0} - \frac{z_0}{RT} - \frac{1}{RT} \left[ \frac{B}{RT}(p - p_0) + \frac{V}{2R^2T^2}(p^2 - p_0^2) + \frac{S}{3R^3T^3}(p^3 - p_0^3) \right] \\ &\quad + \frac{1}{RT} \int_{p_0}^p \frac{p}{v} dp \end{aligned} \quad (\text{I-65})$$

Para aplicar la ecuación de presión de vapor a datos experimentales se tiene que especificar el conjunto de datos conocidos. Por ejemplo, cuando se conocen suficientemente los calores específicos, los volúmenes y el calor latente, la ecuación (I-56) se utiliza para verificar la consistencia de los datos.

Si se desea conocer  $\lambda$ , el calor latente, se necesitan conocer previamente los calores específicos y los volúmenes para poder utilizar la ecuación (I-64) en su forma:

$$\ln p - \frac{J_2}{RT} + \frac{J_1}{RT} = \frac{\lambda_0}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \ln p_0 \quad (I-66)$$

Esto es, graficando  $\left( \ln p - \frac{J_2}{RT} + \frac{J_1}{RT} \right)$  contra  $\left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$  se obtiene que la pendiente de esa recta es  $\left( \frac{\lambda_0}{R} \right)$  de donde se obtiene  $\lambda_0$ .

En el caso de los sólidos que despiden un gas, la precisión lograda en mediciones de presiones de descomposición, no es tan alta como en el caso de los líquidos, probablemente debido (3) a las tensiones en los sólidos, que no están completamente exentos de efectos termodinámicos. La presión de descomposición de los sólidos, a cualquier temperatura, es siempre menor que la presión de vapor normal del líquido y a menudo mucho menor. De modo que existe una demanda menor de la ecuación de estado para el gas, y la ecuación (I-59) es suficiente cuando las constantes usadas son aquellas determinadas para la presión de la ecuación de estado. En particular, la cantidad  $\bar{V}$  se conoce para muchos Sólidos a ciertas presiones y temperaturas, no varía demasiado en series de compuestos similares, y cuando se desconoce para algún compuesto, el valor de otro similar se puede usar (3) y se puede considerar como constante respecto a cambios en presión y temperatura.

En lo que se refiere a los calores específicos, la cantidad  $(c_p - \bar{c})$  se considera constante como sucede en la mayoría

de los casos, aunque en muchos de ellos se debe considerar como una constante ajustable que se ignora debido a la falta de datos para calcular  $\bar{c}$  (3). Utilizando  $(c_p - \bar{c})$  y  $\bar{v}$  como constantes, y usando la ecuación de volumen (I-59) para el gas, la ecuación de presión de vapor (I-56) adquiere la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \ln p &= \ln p_0 - \frac{(c_p - \bar{c})}{R} \left[ 1 - \frac{T_0}{T} + \ln \frac{T_0}{T} \right] \\ &+ \frac{\lambda_0}{R} \left[ \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right] + \frac{1}{RT} \left[ \bar{v} - \frac{\beta}{RT} \right] (p - p_0) \\ &- \frac{\delta'}{2R^3T^3} (p^2 - p_0^2) - \frac{\delta}{3R^4T^4} (p^3 - p_0^3) \end{aligned} \quad (I-67)$$

donde  $\beta$ ,  $\delta'$  y  $\delta$  se calculan de la ecuación (I-58) para el valor de T correspondiente. La ecuación (I-67) se analiza de la forma siguiente:

$$\begin{aligned} \ln \frac{p}{p_0} - \frac{(p - p_0)}{RT} \left[ \bar{v} - \frac{\beta}{RT} \right] + \frac{\delta'(p^2 - p_0^2)}{2R^3T^3} + \frac{\delta(p^3 - p_0^3)}{3R^4T^4} = \\ = - \frac{(c_p - \bar{c})}{R} \left[ 1 - \frac{T_0}{T} + \ln \frac{T_0}{T} \right] + \frac{\lambda_0}{R} \left[ \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right] \end{aligned}$$

de tal manera que si:

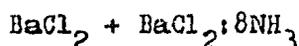
$$Y = \frac{1}{\frac{1}{p_0} - \frac{1}{T}} \left[ \ln \frac{p}{p_0} - \frac{(p - p_0)}{RT} \left( \bar{v} - \frac{\beta}{RT} \right) + \frac{\delta'(p^2 - p_0^2)}{2R^3T^3} + \frac{\delta(p^3 - p_0^3)}{3R^4T^4} \right] \quad (I-68)$$

$$X = \frac{1}{\frac{1}{p_0} - \frac{1}{T}} \left[ 1 - \frac{T_0}{T} + \ln \frac{T_0}{T} \right] \quad (I-69)$$

al graficar Y vs. X se obtiene una recta cuya pendiente será  $-\frac{(c_p - \bar{c})}{R}$  y la ordenada al origen valdrá  $\frac{\lambda_0}{R}$ . La constante  $p_0$  se encuentra mediante un tratamiento previo de los datos, - graficando la p vs. 1/T y de esta manera las constantes  $\lambda_0$  y  $(c_p - \bar{c})$  han sido determinadas de la ecuación (I-67) para cal-

cular la presión de descomposición correspondiente a la temperatura  $T$ . Los últimos tres términos pueden determinarse utilizando un valor aproximado de  $p$ , obtenido por ejemplo, de la gráfica de donde se calculó  $p_0$ .

La ecuación (I-67) fué aplicada (3) por Gillespie y Lurie en las presiones de descomposición del sistema:



cuyo estudio se extendió de  $0^\circ\text{C}$  a cerca de  $50^\circ\text{C}$  y alrededor de 9 atmósferas. En realidad, los últimos dos términos nunca excedieron el 0.03 por ciento de la presión. La cantidad  $\bar{\epsilon}$  fué de cerca de 16 calorías por mol de amoníaco en los sólidos, que puede ser comparado con las 11 calorías por mol encontradas para el compuesto  $\text{AlCl}_3 + \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  cerca de los  $0^\circ\text{C}$ .

Por todo lo anterior, es probable eliminar de la ecuación (I-67) los términos en donde aparecen  $p^2$  y  $p^3$ . Si a ésto se agrega la sustitución de  $\beta$  por su valor marcado por la ecuación (I-58), se tiene:

$$\ln p = \ln p_0 - \frac{(\bar{\epsilon} p - \bar{\epsilon})}{R} \left[ 1 - \frac{T_0}{T} + \ln \frac{T_0}{T} \right] + \frac{\lambda_0}{R} \left[ \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right] + \left[ \frac{\bar{v} - B_0}{RT} + \frac{A_0}{R^2 T^2} + \frac{C}{RT^4} \right] (p - p_0) \quad (I-70)$$

que es la ecuación que se utiliza como la aproximación más cercana a la ecuación (I-39) con  $B=0$ . Evidentemente, la ecuación (I-39) se aplica con mayor facilidad, conociendo  $A, B$  y  $C$ , que la propia ecuación (I-70), pero esta última cuenta con una exactitud mayor en sus resultados.

Si se requiere calcular el calor latente a alguna otra temperatura  $T$ , se tiene que  $\lambda = T(p - \bar{p})$ . Para calcular esta diferencia de entropías molares, se usa normalmente la llamada (5)

"Segunda Ecuación Tds", o sea:

$$T dS = C_p dT - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \quad (I-71)$$

que para cada uno de los componentes se desglosa como:

$$S = S_0 + \int_{T_0}^T C_p d \ln T - \int_{p_0}^p \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp ; \quad (I-72)$$

$$\bar{S} = \bar{S}_0 + \int_{T_0}^T \bar{C} d \ln T - \int_{p_0}^p \left( \frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_p dp ) \quad (I-73)$$

por lo cual:

$$\lambda = \frac{T}{T_0} \lambda_0 + T \int_{T_0}^T (C_p - \bar{C}) d \ln T - T \int_{p_0}^p \left[ \frac{d(v - \bar{v})}{dT} \right]_p dp . \quad (I-74)$$

Para calcular esta integral se suponen  $(C_p - \bar{C})$  y  $\bar{v}$  constantes. Específicamente, para la segunda integral se usa la forma volumétrica de  $v$  planteada en las ecuaciones (I-57) y (I-58) esto es:

$$v = \frac{RT}{p} + B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{c}{T^3} - \frac{B_0 b p}{RT} + \frac{A_0 a p}{R^2 T^2} - \frac{B_0 c p}{RT^4} + \frac{B_0 b c p^2}{R^2 T^5}$$

por tanto:

$$\lambda = \frac{T}{T_0} \lambda_0 + T(C_p - \bar{C}) \ln \frac{T}{T_0} - RT \ln \frac{p}{p_0} - \left[ \frac{A_0}{RT} + \frac{3c}{T^3} \right] (p - p_0) - \left[ \frac{B_0 b}{2RT} - \frac{A_0 a}{R^2 T^2} + \frac{2B_0 c}{RT^4} \right] (p^2 - p_0^2) + \frac{5B_0 b c}{3R^2 T^5} (p^3 - p_0^3) \quad (I-75)$$

La ecuación que surge al eliminar los dos últimos términos de la ecuación (I-75), junto con la ecuación (I-70), se recomiendan por Gillespie para la aplicación de datos específicos en -- una reacción sólido-gas dada.

Los resultados obtenidos por investigadores como Gillespie

y Gerry (6) demuestran que no es necesario trabajar con aminas puras. Las curvas de presión de vapor indican que existen dos - fases sólidas en el equilibrio entre una sal y amoniaco; puede haber sal-amoniaco y una amina o bien una mezcla de dos aminas. Considérese el caso de una sal MX formando dos aminas:  $MX \cdot aNH_3$  con un volumen molar  $V_1$ , y  $MX \cdot bNH_3$  con un volumen molar  $V_2$ , donde  $b$  es mayor que  $a$  y por análisis se tienen  $N$  moles de amoniaco por mol de sal MX, donde  $N$  se halla entre  $a$  y  $b$ . Entonces, - la fracción molar de  $MX \cdot aNH_3$  en la mezcla de los dos sólidos es  $(b-N)/(b-a)$ ; y de  $MX \cdot bNH_3$  es de  $(N-a)/(b-a)$ .

Sea  $V$  el volumen de las dos fases por mol de MX. Entonces, el volumen parcial molar de amoniaco en los sólidos será  $\partial V/\partial N$ . Esta es la cantidad que debe usarse en la ecuación (I-48) para de ahí calcular el efecto de la presión sobre la presión de des- composición de sólidos que emiten un gas (3). De modo que:

$$\begin{aligned} V &= V_1(b-N)/(b-a) + V_2(N-a)/(b-a) = \\ &= N(V_2-V_1)/(b-a) + (bV_1-aV_2)/(b-a) \end{aligned} \quad (I-76)$$

De tal manera que el volumen medido por mol de sal es función lineal del número de moles de amoniaco por mol de sal. La pendiente, es el volumen parcial molar en la región entre los - dos compuestos. Si se tiene el equilibrio entre las dos fases, se requiere empezar sólo con un peso definido de sal y agregar amoniaco en porciones sucesivas por lo que el volumen total y - la cantidad de amoniaco combinada se determinan después de cada adición. Graficando  $V$  vs.  $N$ , los volúmenes molares de los dos compuestos puros se determinan como ordenadas al origen, y el - volumen parcial molar como la pendiente.

En el sistema  $CaCl_2-NH_3$  se tienen los siguientes anteceden- tes: El cloruro de calcio forma (6) una serie de cuatro aminas:

$\text{CaCl}_2:\text{NH}_3$ ,  $\text{CaCl}_2:2\text{NH}_3$ ,  $\text{CaCl}_2:4\text{NH}_3$  y  $\text{CaCl}_2:8\text{NH}_3$ . Las primeras dos tienen bajas presiones de vapor aún a temperaturas altas; para la monoamina la presión de vapor es de 3.1 mmHg a  $109^\circ\text{C}$ , y para la diamina es de 28.2 mmHg a la misma temperatura. Mientras tanto, para la tetramina y la octamina se tienen presiones de vapor de 305 mmHg y 540 mmHg respectivamente a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Los resultados obtenidos por Gillespie y Gerry (6) se ilustran en la Tabla I.

Tabla I.

Resultados Experimentales a  $25^\circ\text{C}$ .

Compuesto	Densidad	Volumen molar	Volumen molar $\text{NH}_3$ (c.c./mol)	Volumen molar parcial $\text{NH}_3$
$\text{CaCl}_2$	2.1741	51.05		
$\text{CaCl}_2:\text{NH}_3$	1.8049	70.93	19.88	19.88
$\text{CaCl}_2:2\text{NH}_3$	1.6060	90.32	19.63	19.39
$\text{CaCl}_2:4\text{NH}_3$	1.3816	129.65	19.65	19.66
$\text{CaCl}_2:8\text{NH}_3$	1.1877	208.16	19.64	19.63

Existen métodos para obtener densidades de aminas sin tener que separar la amina pura. Estos métodos se recomiendan para compuestos que tengan presiones de descomposición muy altas.

Por otra parte, Hart y Partington (7) usaron la ecuación:

$$\log p = \frac{A}{T} + B \quad (\text{I-77})$$

que es una variante de la ecuación (I-39), para el cálculo de presiones de disociación. La misma ecuación puede escribirse como:

$$\log_{10} p = \frac{f}{4.576T} + B \quad (\text{I-78})$$

donde  $q$  es el calor de disociación absorbido por mol. de  $\text{NH}_3$ . ---  
Obviamente,  $q$  es la pendiente de la recta obtenida al graficar  $\log_{10} p$  vs.  $1/4.576T$ . Los valores de  $q, A$  y  $B$  se indican en la Tabla II.

Tabla II.

Sistema	$q(\text{cal})$	$-A(\text{cmHg} \cdot ^\circ\text{K})$	$B(\text{cmHg})$
$\text{CaCl}_2:(8/4)\text{NH}_3$	10950	2303	9.79
$\text{CaCl}_2:(4/2)\text{NH}_3$	11160	2440	9.65

--- Valores de los coeficientes  $A$  y  $B$  de las ecuaciones (I-77) y (I-78) obtenidos por Hart y Partington (7).

Capítulo 2.- Elaboración y Caracterización del Compuesto  
Cloruro de Calcio - Amoníaco.

(2-I) Diseño del Sistema Experimental.

En la elaboración del Sistema Sólido-Gas ( $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$ ) se deben indicar los elementos y propiedades que el compuesto debe cumplir, esto es, el Sistema en sus diferentes fases estará sujeto, principalmente, a variables termodinámicas como Presión y Temperatura, y éstas; dados los antecedentes, deben tener -- ciertos valores para poder asegurar que tenemos el compuesto -- deseado (7).

La Presión y la Temperatura intervienen directamente en -- las condiciones de estabilización y equilibrio del Sistema, -- puesto que todas las fases se rigen por la ecuación (I-77) donde las constantes A y B tienen distintos valores según la fase deseada (7) (Ver Tabla II).

Otras propiedades importantes del compuesto son: el tamaño del grano antes y después de la reacción, el tamaño del poro bajo las mismas condiciones y la coloración que adquiere el compuesto en sus diferentes fases y a lo largo del proceso.

Para esto fin se pensó en la construcción de una cámara en la que se pudiera establecer la reacción y al mismo tiempo observar, en base a fotografías, las propiedades antes mencionadas. Esta cámara debería contar con válvulas de entrada y salida del amoníaco, válvula para producción de vacío y drenaje, así como un acceso para la observación de la reacción, inclusive, tomando en cuenta que la reacción es reversible, el dispositivo experimental debería contar con un sistema para calentar la muestra y así poder establecer las características del proceso secundario.

Finalmente se pensó en una cámara rectangular de acceso -- frontal, válvulas laterales y ventanilla de observación en la parte superior; finalmente el diseño fué el siguiente:

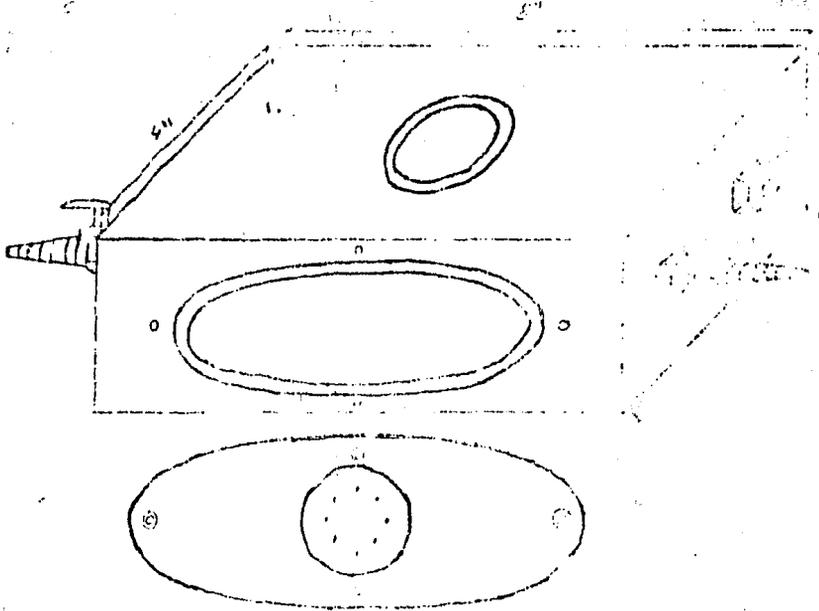


Fig. II-1.- Esquema de la Cámara de Tratamientos Termoquímicos.

El sistema para calentar la muestra es una resistencia de Tugsteno sujeta entre dos micas de 12cm X 8cm ; esta parrilla se coloca en dos soportes internos de la cámara y su conexión al exterior, así como la de los dos termopares que controlan su temperatura, se realiza por medio de un atravesador múltiple en la tapa.

Esta cámara se construyó con lámina de Acero Inoxidable de 1/8 " en todas sus partes; Las tres válvulas requeridas son de paso de 3/4" especiales para conexión a mangueras de hule y por último, la ventanilla fué cubierta con vidrio Pyrex de dimensiones adecuadas, sellando con Resina de Epoxy.

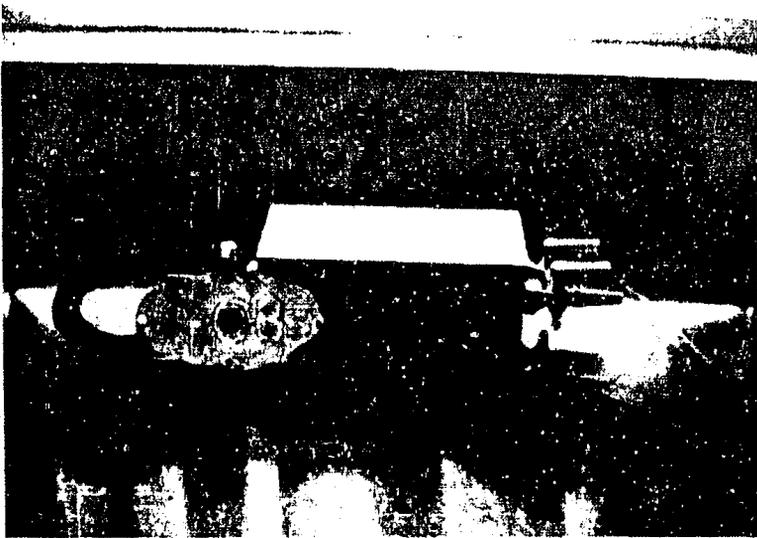


Fig. II-2.- Cámara para tratamientos termoquímicos.

Si bien es cierto que con esta cámara se pueden establecer ciertas características particulares del Sistema Sólido-Gas en sus diferentes fases (grano, poro, coloración, etc.), sólo quedaba por resolver el problema de la correcta elaboración de las muestras, y ésto, en efecto, era un verdadero problema, porque el único antecedente con que se contaba era la relación entre la

temperatura de la mezcla y su presión. Tal vez medir la temperatura de un grano de compuesto pudiera realizarse si lográramos colocar un fino termopar sobre dicho grano pero, medir la presión exactamente en un sólo grano era algo prácticamente imposible. Era evidente que la forma de medir la presión sería elaborando una cantidad de mezcla bastante mayor y en un dispositivo especial para medirla. Este nuevo dispositivo experimental debería garantizar la correcta elaboración de la mezcla en base a medidas de presión y temperatura.

Se pensó entonces, en un reactor en el que se pudieran elaborar alrededor de 100 ó 150 gramos de mezcla que se consideró una cantidad suficiente para luego obtener pequeñas muestras y proceder a caracterizarlas.

Se optó entonces por un recipiente de cavidad cilíndrica de acero inoxidable de 1/4", para evitar corrosiones y oxidaciones provocadas por el Amoniaco. Este reactor debería contar con conductos de alimentación y salida de Amoniaco cuyo acceso sería controlado por válvulas de aguja. Así mismo, el sistema debería contar con un manómetro, que se colocaría en el conducto de salida del Amoniaco, para poder medir la presión, principal causa de este nuevo dispositivo; el manómetro es especial para trabajar con Amoniaco.

Por otra parte, el reactor debería contar con un sistema de calentamiento para dos objetivos principales: el primero sería la deshidratación del Cloruro de Calcio, que garantice un mínimo de moléculas intersticiales de Agua y, en consecuencia, una máxima absorción del Amoniaco; el segundo objetivo sería variar la temperatura del compuesto ya realizado para, junto con las medidas de presión simultáneas, establecer los puntos de equilibrio del sistema. En cuanto a las características particulares de este reactor, se tiene que la forma de medir la temperatura de la mez-

cia será por medio de termopares de Sobre-Constantan colocados dentro de la misma. Para realizar ésto, se diseñaron y construyeron los termopares dentro de tubos de acero inoxidable muy delgados y cerrados de un extremo. De esta manera, se facilitaría la tarea de colocarlos dentro de la mezcla sin riesgo a que el Kerosiaco los dañe. De la misma forma, se colocaron termopares en diferentes partes del reactor para poder medir la cantidad de calor absorbida por el reactor en sí y también la cantidad de calor -- perdida hacia el medio ambiente exterior. Finalmente, el reactor debe contar con un sistema de enfriamiento sobre la tapa y la base; primero, para garantizar que éstas no sufrieran daño, sobre todo en el sello de la tapa que es hule Neopreno y, segundo, para controlar la cantidad de calor necesaria que debería recibir la mezcla. En estas circunstancias, el diseño fué el siguiente:

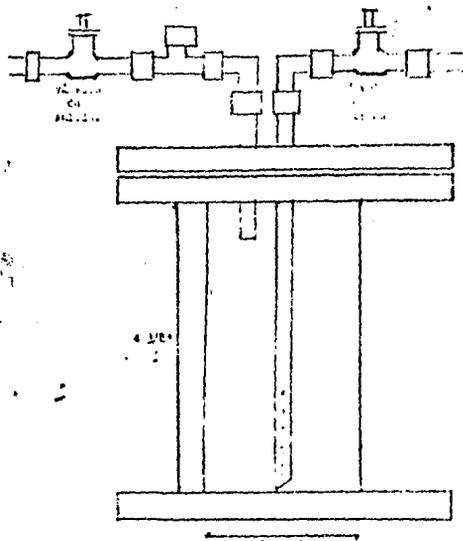
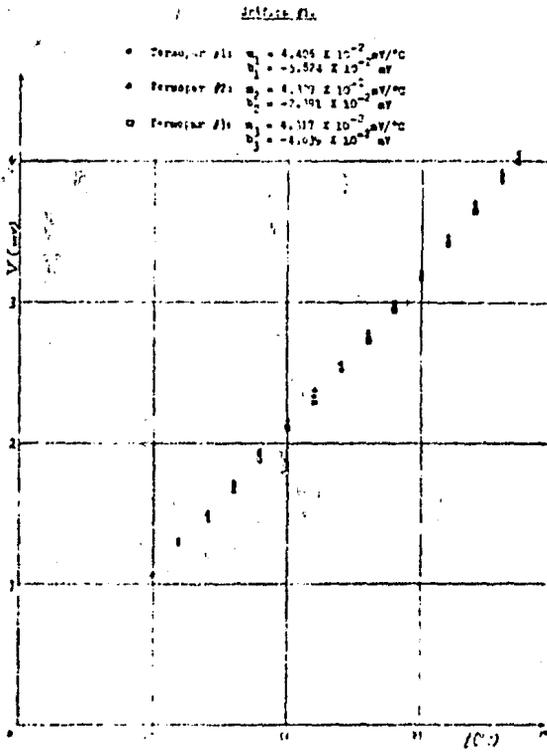


Fig. II-3.- Esquema del Reactor de Tratamientos Termoquímicos.

Se realizaron los pesos de pruebas y calibración, obteniéndose la Gráfica #1 donde se establecen las rectas para cada uno de los termopares que medirán la temperatura de la mezcla. Como ecuación representativa de esta calibración se obtuvo:

$$V = \left[ 4.35 \times 10^{-2} \frac{mV}{^{\circ}C} \right] T - 4.28 \times 10^{-2} mV \quad (II-1)$$

donde V es el voltaje en milivolts dado por los termopares y medido por medio de un Multímetro Digital Hewlett-Packard modelo 3435A.



Gráfica #1.- Rectas de calibración para los termopares que medirán la temperatura del compuesto dentro del reactor.

La fuente de calentamiento mereció una atención especial. Esta fuente consta de dos partes principales: Una resistencia -

flexible y aislada con tela de asbesto con una longitud de 17.5 cm y un ancho de 1.3 cm. Para controlar esta resistencia fue necesario usar un Variac que trabaja bajo porcentajes de voltaje en su salida. Por tanto, es evidente que la potencia, y por ende las calorías que la resistencia proporciona al reactor, dependen del voltaje aplicado a ésta por el Variac.

Se lograron colocar 6 vueltas de resistencia alrededor del cilindro del reactor, cuyas dimensiones son:

DI = diámetro interior = 5.3 cm.

h = grueso de la lámina = 0.635 cm.

DE = diámetro exterior = DI + 2h = 6.57 cm.

P = perímetro =  $\pi$ (DE) = 20.64 cm.

L<sub>o</sub> = largo de la resistencia en contacto = 6(P) = 123.84 cm.

El valor de la resistencia es proporcional a su longitud, esto es:

$$\frac{R_o}{L_o} = \frac{R}{L} \Rightarrow R_o = \frac{L_o}{L} R \quad (\text{II-2})$$

donde: L es la longitud total de la resistencia y R es la resistencia total igual a 25.5  $\Omega$  (valor medido experimentalmente), por tanto, el valor de la resistencia en contacto es:

$$R_o = \frac{L_o}{L} R = \frac{123.84 \text{ cm}}{176 \text{ cm}} (25.5 \Omega) = 17.94 \Omega$$

la potencia emitida por una resistencia es:

$$P = \frac{V^2}{R_o} = \frac{\Delta W}{\Delta t} = \frac{\Delta Q}{4.18 \Delta t} \Rightarrow \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{4.18}{R_o} V^2$$

finalmente:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \left[ 0.233 \frac{\text{cal}}{\text{seg} \cdot \text{volt}^2} \right] V^2$$

(II-3)

El voltaje real que proporcionaba el Variac dado el porcentaje marcado se calibró previamente con lo cual se obtuvieron los - datos de la Tabla III.

Tabla III.

Porcentaje	Volts	Calorías/segundo
30 %	40.6	384.06
40 %	53.5	666.90
50 %	66.2	1021.10
60 %	78.8	1446.80
70 %	91.2	1937.96
80 %	104.3	2534.68
90 %	117.6	3222.33
100 %	130.5	3968.04

El calentamiento de la resistencia no es un proceso instantáneo, por tanto, estas calorías serán proporcionadas al sistema en el momento en que la temperatura de la resistencia se estabilize.

La resistencia en contacto se aisló del exterior por medio de un forro de fibra de vidrio de 3 cm. de ancho que la cubría en su totalidad. Sobre este forro se colocó papel de aluminio para poder medir sobre éste la temperatura con la cual se calcula el calor disipado al exterior. Por último, el sistema de enfriamiento del reactor tiene las siguientes características: Consta de un serpentín hecho con tubo flexible de cobre de 1/8" soldado al cilindro del reactor en las zonas de la tapa y la base. Por este serpentín circulará agua para disipar el exceso de calor. Consta de termopares tanto a la salida como a la entrada del flujo de agua ya que, midiendo la diferencia entre estas temperaturas y la cantidad de agua circulando en el serpentín por unidad de tiempo, se puede calcular la cantidad de calor disipado en esas zonas del reactor. Otros termopares se colocaron en diferentes zonas tanto de la mezcla como del reactor bajo la secuencia numérica:

- 1) Termopar en Pared Exterior del cilindro.
- 2) " " " Interior " " .
- 3) 1o. en la Mezcla (cerca de la pared del cilindro).
- 4) 2o. " " " (en medio).
- 5) 3o. " " " (cerca de la entrada del Amoniaco).
- 6) Termopar en el Tubo de Entrada del Amoniaco.
- 7) " " la parte Superior de la Tapa.
- 8) " " " " Inferior " " " .
- 9) " " " " Superior " " Base.
- 10) " " " " Inferior " " " .
- 11) " " " Entrada de Agua al serpentín.
- 12) " " " Salida " " del " " .
- 13) " " " Lámina Externa del aislamiento de la resistencia.

El aspecto final del dispositivo experimental se muestra en

la Fig. II-4.

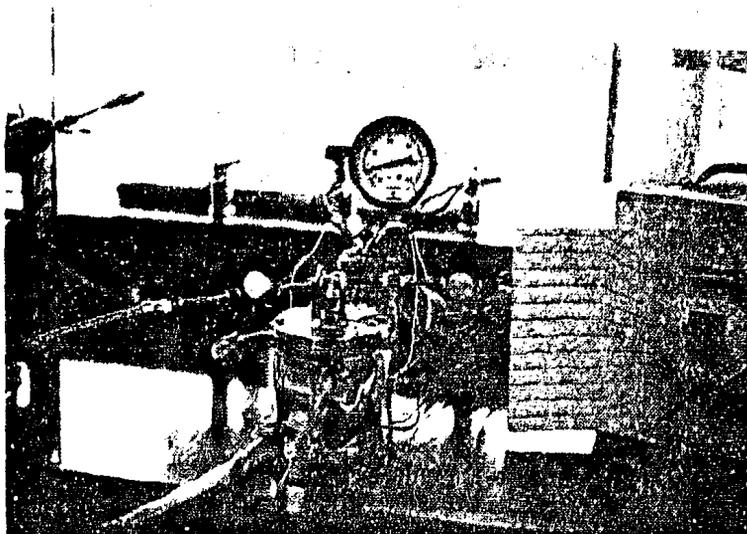


Fig. II-4.- Dispositivo experimental general.

Dos aspectos sumamente importantes del dispositivo son la forma para deshidratar el Cloruro de Calcio y como se proporciona el Amoniaco al  $\text{CaCl}_2$  para la obtención de la mezcla. ¿Cuál es el porque' de la deshidratación del Cloruro de Calcio?. Se sabe que este material es sumamente porozo y que presenta un marcado sistema de intersticios conteniendo, presumiblemente, moléculas de Agua, que es lo que pudo absorber del medio ambiente al momento de ser envasado. Este compuesto, por otro lado, puede deshidratarse sin peligro de que la estructura de su red se colapse, por lo que es capaz de absorber otras moléculas de gases o vapores, en este caso Amoniaco. De aquí la necesidad de deshidratar el producto antes de proporcionarle Amoniaco para la realización de la mezcla. La deshidratación se efectuó así: Se colocó el producto dentro del reactor y se calentó el sistema al tiempo que una bomba de vacío le era conectada al conducto de salida del reactor. Los datos específicos de la deshidratación donde se estable

ce, entre otras cosas, la duración del proceso, se describen en las Tablas VI y VIII.

Por último, el sistema de alimentación del Amoniaco consta de un tanque cilíndrico de acero inoxidable con capacidad de 1100 cm<sup>3</sup>. Este tanque tiene dos válvulas: una es para cargar el recipiente de otro mayor (es una válvula de seguridad) y la otra es tipo aguja, similar a las del reactor; sirve para controlar la salida del Amoniaco. Al llenar el cilindro con el Amoniaco, se tiene una presión en las paredes de aproximadamente 8 atmósferas. Esto facilita su descarga hacia el reactor posteriormente. La conexión del tanque de Amoniaco y el reactor se hizo por medio de una manguera flexible de acero inoxidable de 1/2" de diámetro. El aspecto final de todo el sistema se muestra en la Fig. II-5.

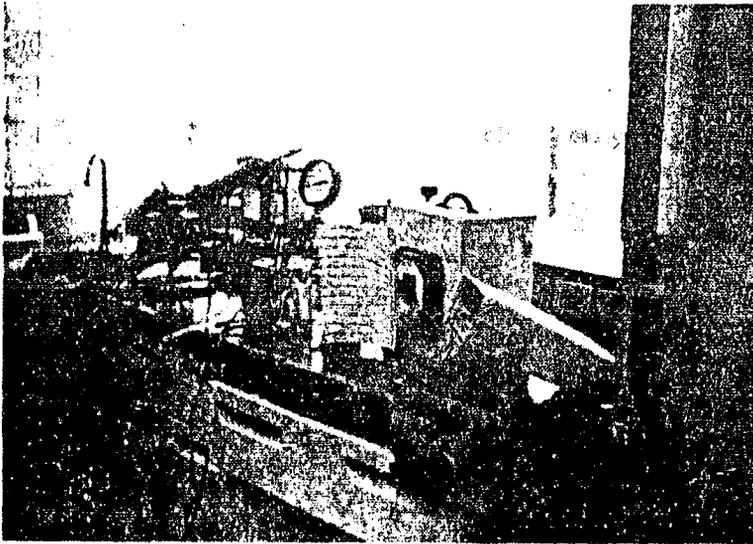
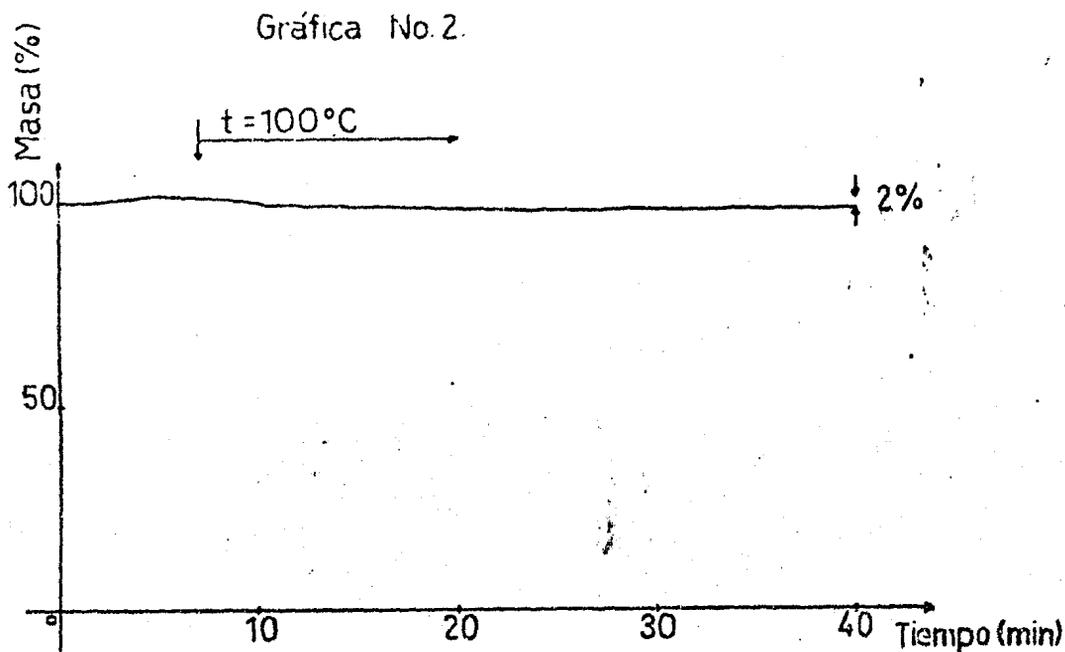


Fig. II-5.- Aspecto total del sistema.

### (2-II) Proceso de Elaboración.

La primera etapa consistió en el proceso de deshidratación del CaCl<sub>2</sub>. Para esto se midió el porcentaje de agua que el producto traía de fábrica. Esta medición, así como todas aquellas

que requirieron de una medida porcentual de masa, se llevaron a cabo por medio de un sistema termogravimétrico que se describirá en detalle posteriormente. Así, el  $\text{CaCl}_2$  de fábrica trae alrededor de un 2% de agua, tal como se detectó en la Gráfica #2. Se establecieron dos procesos de desecado para 100 gr. de  $\text{CaCl}_2$ , -- uno de una hora y otro de dos horas (Tablas IV y V respectivamente). En ambos casos lo máximo que se logró fué reducir al 1% el contenido de agua (Gráficas #3 y #4 respectivamente). Por tal motivo se optó por un desecado de aproximadamente 1.5 horas previo a la incorporación de Amoniaco (Tablas VI y VIII).

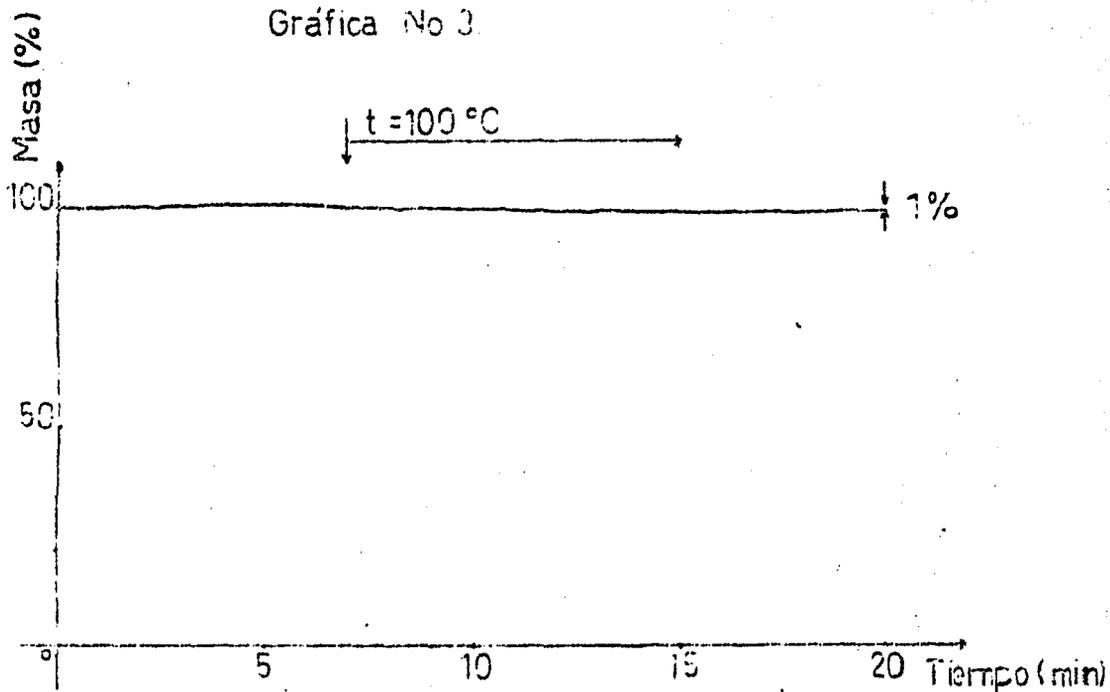


Análisis:  
 $\text{CaCl}_2$  de fábrica.

$m_o = 16.07$  mg.  
 $m_f = 15.74$  mg.

Gráfica #2.- Análisis termogravimétrico de una muestra de  $\text{CaCl}_2$  con deshidratar que indica un porcentaje del 2% de agua dentro de la misma.

Gráfica No 3.



Análisis:

$\text{CaCl}_2$  deshidratado  
1 hora.

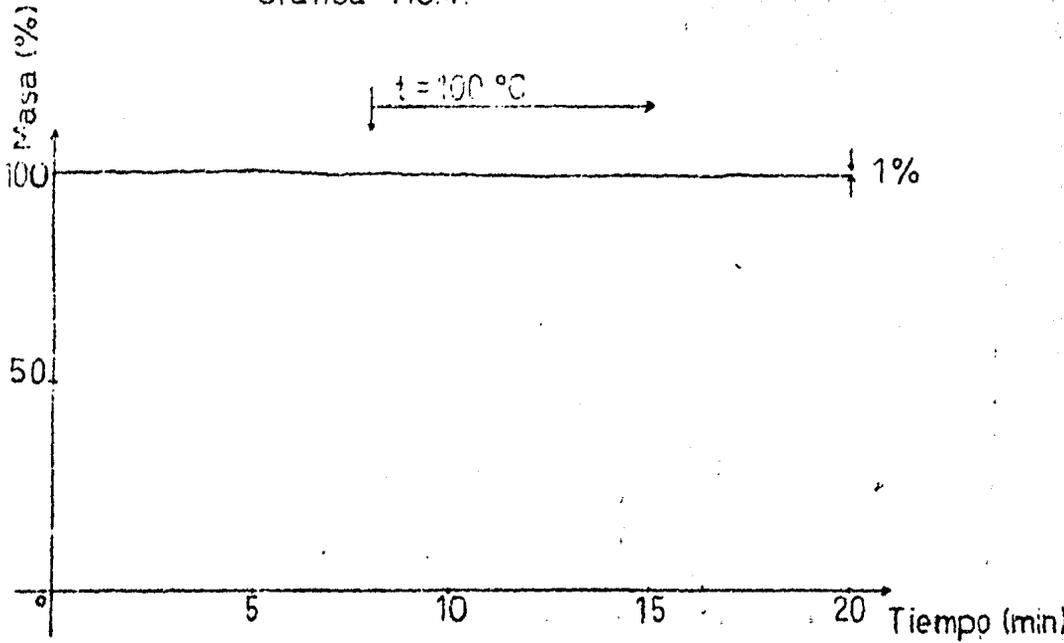
$m_0 = 31.30$  mg.

$m_f = 30.98$  mg.

---

Gráfica #3.- Análisis termogravimétrico para una muestra de  $\text{CaCl}_2$  deshidratado durante una hora - que establece un porcentaje del 1% aún dentro de la misma.

Gráfica No.4.



Análisis:

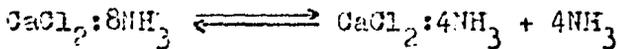
$\text{CaCl}_2$  deshidratado  
2 horas.

$m_o = 39.00\text{ mg.}$

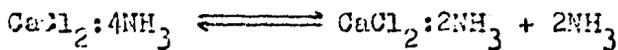
$m_f = 38.61\text{ mg.}$

Gráfica #4.- Análisis termogravimétrico de una muestra de  $\text{CaCl}_2$  deshidratado durante dos horas sin lograr reducir el porcentaje de agua dentro de la sal.

El proceso de incorporación del  $\text{NH}_3$  al  $\text{CaCl}_2$  se establece bajo las condiciones marcadas por la ecuación (I-77). Dado que es preferible trabajar a temperatura ambiente ( $\approx 300^\circ\text{K}$ ) las presiones de equilibrio para las dos fases quedan predefinidas para el sistema. Como se sabe (3), estas fases son:



y



para las cuales la ecuación de equilibrio, con sus respectivas constantes (ver Tabla II), establece que:

$$\log p_8^4 = -2303/300 + 9.79 \quad \therefore p_8^4 = 129.81 \text{ cmHg.}$$

$$\log p_4^2 = -2440/300 + 9.65 \quad \therefore p_4^2 = 32.86 \text{ cmHg.}$$

Por lo tanto, las dos condiciones para la correcta elaboración de la mezcla en sus diferentes fases son: garantizar una temperatura aproximada de  $300^\circ\text{K}$  y, que las presiones de equilibrio no sobrepasen las encontradas anteriormente. Para la primera condición lo único que se hizo fué proporcionar un flujo constante de 50 ml/seg. de agua por el serpentín de enfriamiento -- del reactor. Este flujo fué suficiente para extraer el calor de la reacción y obligar a que la temperatura de la mezcla se mantuviera alrededor de los  $300^\circ\text{K}$  tal como se observa en las Tablas VII y IX. Además a ésto se provocó que el amoniaco entrara al reactor lentamente, lo que obligaba a que la temperatura de reacción con el cloruro de calcio no subiera abruptamente.

que el  $\text{NH}_3$  entrara al reactor lentamente se podía hacer -- gracias a las válvulas de aguja que estaban, una a la salida del tanque de  $\text{NH}_3$ , y otra a la entrada del reactor. Se requería de

estas válvulas para poder garantizar la segunda condición, esto es, que la presión de elaboración se mantuviera alrededor de los valores encontrados para cada una de las fases. El amoniaco se proporcionaba entonces en forma casi-discreta y no en un flujo continuo, conforme el cloruro de calcio lo iba absorbiendo. Si en algún momento se notaba que la cantidad de  $\text{NH}_3$  era excesiva, se desalojaba lo necesario por la válvula de salida del reactor hacia un recipiente con agua donde el gas pudiera reaccionar -- sin ocasionar molestias.

Cada fase de la mezcla fué elaborada por separado y no una a partir de la otra. Los detalles de la elaboración que constan de las temperaturas del sistema a lo largo del proceso así como la duración del mismo, se indican, para las diferentes fases, - en las Tablas VII y IX.

Ya elaboradas las mezclas, se sometieron al análisis termo gravimétrico para establecer la cantidad de amoniaco que contenían cada una y así determinar la confiabilidad del proceso de elaboración.

Tabla IV.

t min	P cmHg	T = Temperatura (°C)												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
5	50	175.8	123.6	100.4					23.3	20.5	34.3			
		144.3	112.8						23.8	20.8	31.2			
10	50	177.2	126.8	99.4					23.3	20.5	34.1			
		142.4	110.9						23.8	20.3	31.4			
15	50	178.8	126.8	99.9					23.5	19.9	34.6			
		142.7	110.9						24.0	20.5	22.6			
75	50	182.9	130.5	102.0					23.3	19.6	34.8			
		145.4	113.9						23.5	20.5	22.4			

Mo=100gr.; bomba(+); voltaje:50%; enfriamiento:12.5ml/seg.  
 Desecado de 1hr. para evaluar cantidad de H<sub>2</sub>O

Tabla V.

t min	P cmHg	T = Temperatura (°C)												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
5	50	97.8	36.6	31.1	19.4	19.2	18.9	22.4						
		53.7	31.4						18.5	18.3	20.1			
15	50	164.1	99.0	71.4	20.5	21.2	18.9	33.9						
		121.3	81.3	56.7	20.5	19.6	21.2							
30	50	174.0	118.5	87.0	21.5	21.9	18.3	34.1						
		134.4	100.6	77.4	21.9	20.1	21.7							
60	50	184.8	123.9	96.7	21.7	21.9	18.3	32.1						
		143.8	111.2	89.8	22.4	19.9	21.5							
90	50	185.7	131.6	98.7	21.9	22.2	18.3	38.9						
		145.4	113.7	92.8	22.4	20.1	21.9							
120	50	188.9	134.6	100.8	21.9	22.2	18.3	39.2						
		148.2	116.2	94.8	22.6	19.9	21.7							
150	50	187.8	135.1	100.8	21.9	21.5	18.0	38.7						
		148.0	116.2	95.1	22.6	19.9	21.2							

Mo=100gr.; bomba(+); voltaje:50%; enfriamiento:12.5ml/seg.  
 Desecado de 2hrs. para evaluar cantidad de H<sub>2</sub>O

Table VI.

t min	P cm/Hg	-----T = Temperatura (°C)-----												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0	50	18.7		20.0		20.5		20.8		19.4		18.5		20.3
			18.9		20.3		19.6		18.0		17.3		20.1	
5	50	85.0		34.1		29.5		20.8		19.6		18.2		21.7
			49.1		31.1		24.2		18.2		17.8		21.2	
10	50	143.1		78.0		56.4		21.0		20.8		18.2		26.5
			104.3		66.6		44.9		19.4		18.5		21.7	
25	50	173.7		116.5		87.9		22.4		22.2		17.8		35.7
			136.2		103.8		71.6		21.5		19.2		22.4	
55	50	176.3		123.0		94.8		22.8		21.5		16.9		36.6
			139.2		110.5		----		21.5		19.2		22.2	
85	50	178.3		123.0		93.6		22.8		21.5		16.4		36.2
			138.5		110.2		----		21.0		18.9		21.9	
115	50	179.2		123.8		94.8		22.2		21.9		16.6		35.5
			139.2		110.7		90.0		21.2		19.4		22.2	
130	50	179.9		123.6		95.1		22.4		21.9		17.1		35.3
			139.9		112.3		91.0		21.5		19.2		22.2	

Mo=100gr.; bomba(+); voltaje:50%; enfriamiento:12.5ml/seg.

Desecado para la fase:  $\text{CaCl}_2:4\text{NH}_3$  ----  $\text{CaCl}_2:2\text{NH}_3 + 2\text{NH}_3$

Tabla VII.

t min	P cmHg	-----T = Temperatura (°C)-----												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	31.03			42.2		29.1								-2.1
			19.6		45.4		----							-2.1
15	25.85			21.9		15.3								-2.6
			12.3		23.1		8.8							-2.6
35	25.85			9.7		7.2								-3.8
			5.6		10.9		-1.7							-3.8
75	20.68			5.1		6.3								-4.0
			3.5		8.6		1.2							-4.2
105	20.86			9.5		9.7								3.5
			6.3		10.2		7.7							3.5
130	25.85			20.8		22.2								18.7
			17.1		19.2		16.6							15.9
145	25.85			18.7		19.4								19.9
			16.6		16.9		16.9							15.3
170	25.85			17.8		17.8								17.6
			16.9		16.2		16.6							16.9
190	25.85			18.5		17.8								18.3
			16.9		18.0		15.7							16.4
205	31.03			20.3		21.7								16.2
			17.8		21.2		17.3							16.4
230	31.03			18.3		18.9								16.9
			16.6		18.7		17.1							17.1
290	25.85			16.9		17.1								16.2
			15.7		16.6		15.7							16.9

Mo=100gr.; bomba(-); voltaje:0%; enfriamiento:50ml/seg.  
 Proporción de Amoniaco al Desecado de la Tabla VI.

Tabla VIII.

t min	P cmHg	-----T = Temperatura (°C)-----												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0	50	17.3	18.9	18.9	18.5	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1	18.0
			17.8	17.8	17.3	16.9	17.1	16.9	17.1	16.9	17.1	16.9	16.9	
5	50	75.1	27.5	26.5	18.3	17.1	16.4	18.9						
			39.9	24.9	25.1	16.9	17.1	17.3						
10	50	146.4	76.4	60.3	18.7	17.8	15.9	24.9						
			106.1	52.7	57.6	18.0	17.6	17.8						
15	50	161.5	95.2	76.4	16.9	14.6	15.0	30.4						
			122.4	61.0	68.2	15.0	16.9	13.9						
20	50	163.2	106.6	82.9	18.3	15.3	15.0	34.1						
			130.5	66.1	76.4	17.8	17.6	14.8						
25	50	174.9	112.2	87.9	19.2	18.0	15.5	36.9						
			136.7	70.5	81.7	19.9	17.8	17.1						
30	50	178.3	116.5	91.9	19.9	18.9	15.9	37.3						
			140.1	73.2	84.7	20.3	18.5	18.3						
45	50	179.5	122.0	94.6	20.1	19.2	15.7	37.8						
			142.2	74.8	87.5	20.5	18.5	18.0						
60	50	179.3	122.2	94.8	19.9	18.9	15.7	36.9						
			141.5	74.8	87.5	20.1	18.3	18.3						
75	50	176.3	122.4	94.6	20.5	19.2	15.7	39.2						
			141.3	74.4	87.5	21.0	18.7	18.0						
90	50	178.6	123.8	95.8	20.5	20.3	15.7	39.6						
			143.1	77.1	93.5	22.4	19.2	18.0						
105	50	176.7	122.9	95.1	20.5	19.9	15.9	40.1						
			141.6	75.7	93.2	22.2	18.9	18.0						
120	50	176.7	122.7	94.6	20.5	19.6	15.9	39.2						
			141.8	75.5	93.0	21.7	18.9	17.8						

Mo=100gr.; bomba(+); voltaje:50%; enfriamiento:12.5ml/seg.

condo para la fase:  $\text{CaCl}_2:8\text{NH}_3$  -----  $\text{CaCl}_2:4\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3$

Tabla IX.

t min	P cmHg	T = Temperatura (°C)												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0	50.00	16.2	17.8	18.0	17.3	16.9	-----	19.6						
		16.6	16.9	16.6	16.9	16.4	15.5							
10	31.03	53.7	33.6	27.9	16.6	17.6	-----	19.4						
		58.7	32.5	22.2	15.9	17.6	15.5							
20	31.03	36.9	46.3	22.9	16.4	16.9	-----	19.4						
		37.3	24.7	19.4	15.9	16.9	15.3							
30	25.85	36.4	50.9	10.9	16.2	16.6	-----	19.4						
		40.8	19.2	-2.8	15.9	16.9	15.3							
50	25.85	25.1	23.3	9.7	16.2	16.2	-----	19.2						
		25.4	14.1	4.5	15.5	16.2	15.3							
70	25.85	24.0	25.1	4.7	15.7	16.2	-----	18.9						
		24.9	10.9	-----	15.7	15.9	15.0							
90	31.03	21.5	18.7	7.0	15.9	15.9	-----	18.5						
		20.3	11.6	-----	15.5	15.7	15.3							
110	36.20	16.6	18.7	20.3	15.9	15.5	-----	15.5						
		17.6	17.8	18.7	14.6	15.5	15.9							
130	36.20	14.8	14.8	12.0	15.3	15.5	-----	15.7						
		13.9	12.3	12.0	14.1	15.0	15.5							
140	41.37	12.3	10.4	6.5	14.6	15.0	-----	15.5						
		9.5	8.1	6.5	13.9	14.8	15.0							
150	46.54	9.5	6.7	6.3	14.6	15.0	-----	15.5						
		7.0	9.0	4.5	13.7	14.8	15.3							
160	46.54	12.7	10.4	12.7	15.5	15.3	-----	15.5						
		11.8	13.9	10.7	14.6	15.0	15.3							

Mo=100gr.; bomba(-); voltaje:0%; enfriamiento:50ml/seg.

Proporción de Amoniaco al Desecado de la Tabla VIII.

(2-III) Proceso de Caracterización.

El sistema termogravimétrico utilizado fué la Termobalanza Perkin-Elmer modelo TGS-2. Este, es un sistema digitalizado de alta precisión que se utiliza para medir, en una muestra dada, la pérdida de peso o bien su ganancia cuando tal muestra se somete a un medio ambiente cuya atmósfera y temperatura son controladas con gran precisión.

El sistema TGS-2, que se indica en la Fig. II-6., está constituido por los siguientes componentes: (1) analizador general, (2) control de balanza electrónico, (3) control de temperatura -- programable, (4) control de calibración del horno, (5) computador para monitoreo de la primera derivada, (6) sistema de control de atmósfera (Fig. II-7.) y (7) un graficador de alta rapidez. Estas componentes se interconectan eléctricamente entre ellas y la línea de alimentación a A.C., según el diagrama de la Fig. II-8.

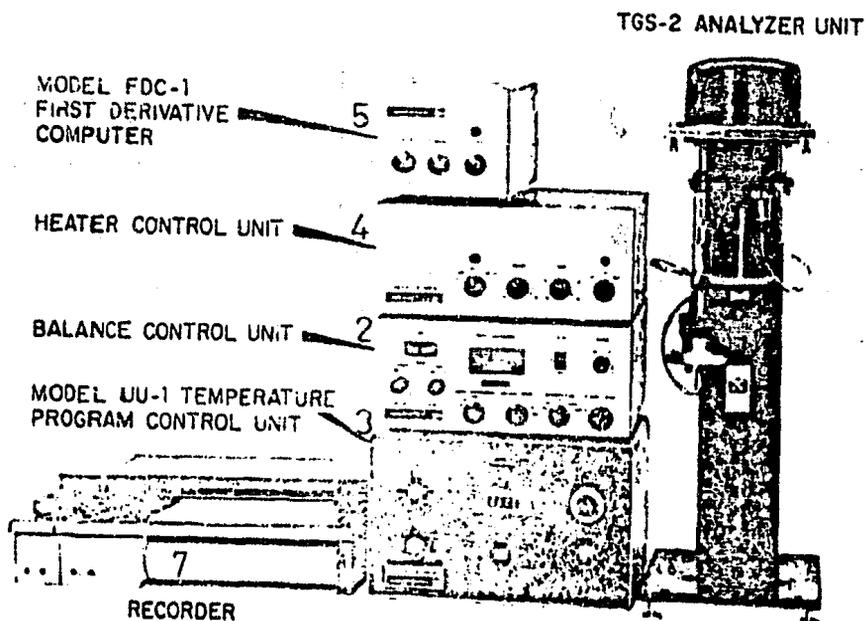


Fig. II-6.- Componentes del Sistema Termogravimétrico TGS-2.

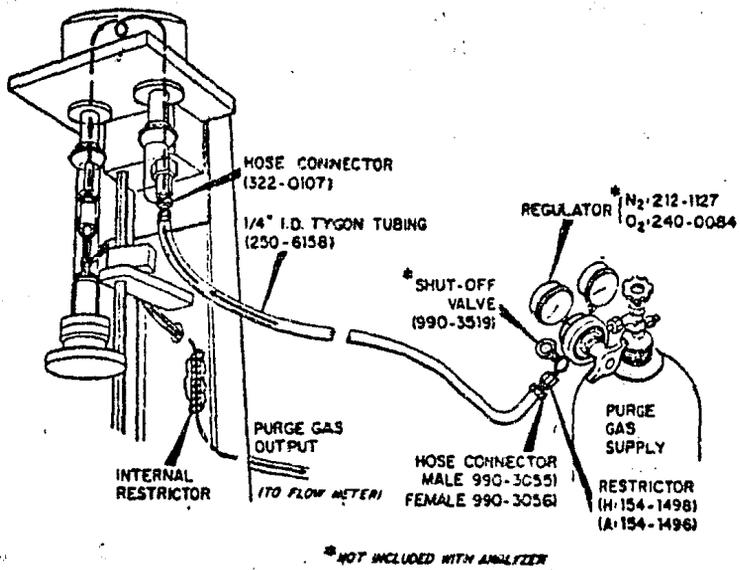


Fig. II-7.- Conexiones para el sistema de control de atmósfera.

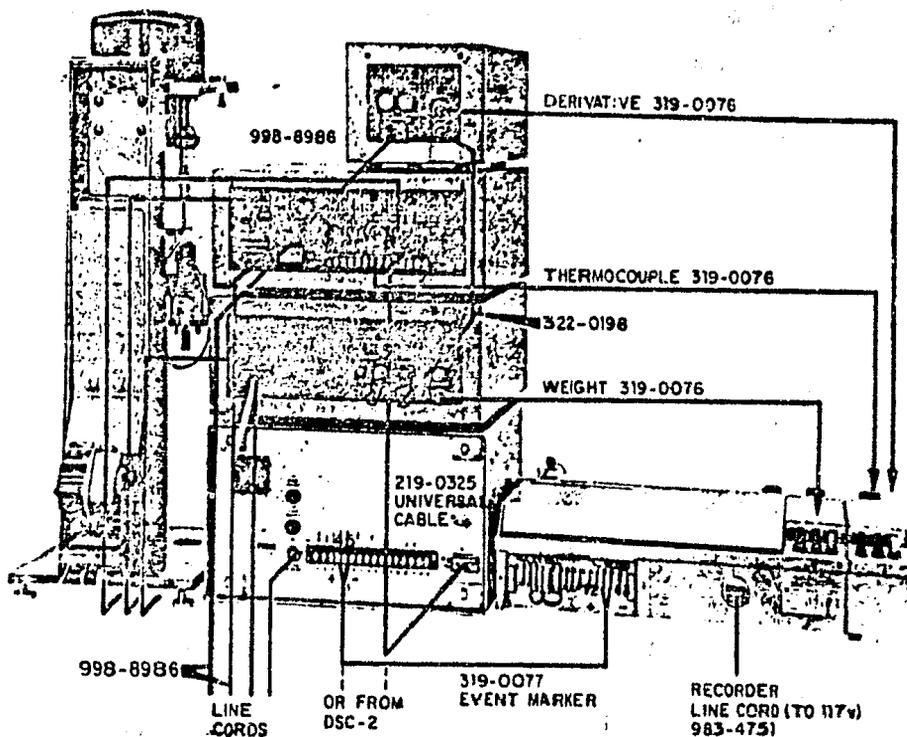


Fig. II-8.- Conexiones eléctricas entre los componentes del Sistema Termogravimétrico TGS-2.

La muestra se coloca dentro del horno que se encuentra en el analizador general cuyos detalles se pueden observar en las figuras: Fig. II-9., Fig. II-10., Fig. II-11. El horno del modelo TGS-2 (ver Fig. II-12.) está hecho de un filamento de platino inserto en un recipiente cilíndrico de alúmina de pared delgada de alta resistencia a la corrosión y a los impactos.

El filamento está enrollado en la parte superior del recipiente de alúmina. Los dos extremos inferiores del filamento de platino que sobresalen, se insertan a través de un tubo muy delgado, también de alúmina, hasta llegar y soldarse con dos conectores de bronce ubicados en el soporte, ensamblándose en la base de la cual se extraen los conectores tipo "pin" para la consola de control (Fig. II-12.).

Los dos extremos del filamento de platino funcionan como un termómetro de resistencia metálica y a la vez, como la unidad calefactora del horno. El filamento está diseñado especialmente para manejar una razón de calentamiento ó de enfriamiento rápida, debido a un óptimo acoplamiento térmico entre sus partes.

De acuerdo a la Fig. II-12., el sistema contiene un termopar externo del tipo unión bimetalica, acoplado con un cable coaxial a la base que se inserta junto a los conectores de bronce. Así mismo, para evitar pérdidas de calor por radiación y desequilibrio térmico, el sistema contiene un protector antirradiativo de platino modelo 319-1628.

Por último, en la Fig. II-13. se muestra un corte longitudinal del horno, colocado dentro del analizador general, donde se observa la posición guardada por la muestra dentro de la vasija sujeta a la balanza.

La termogravimetría se usa principalmente para dos propósitos: primero, para caracterizar la cinética de una reacción (descomposición, evaporación, deshidratación) y, segundo, como

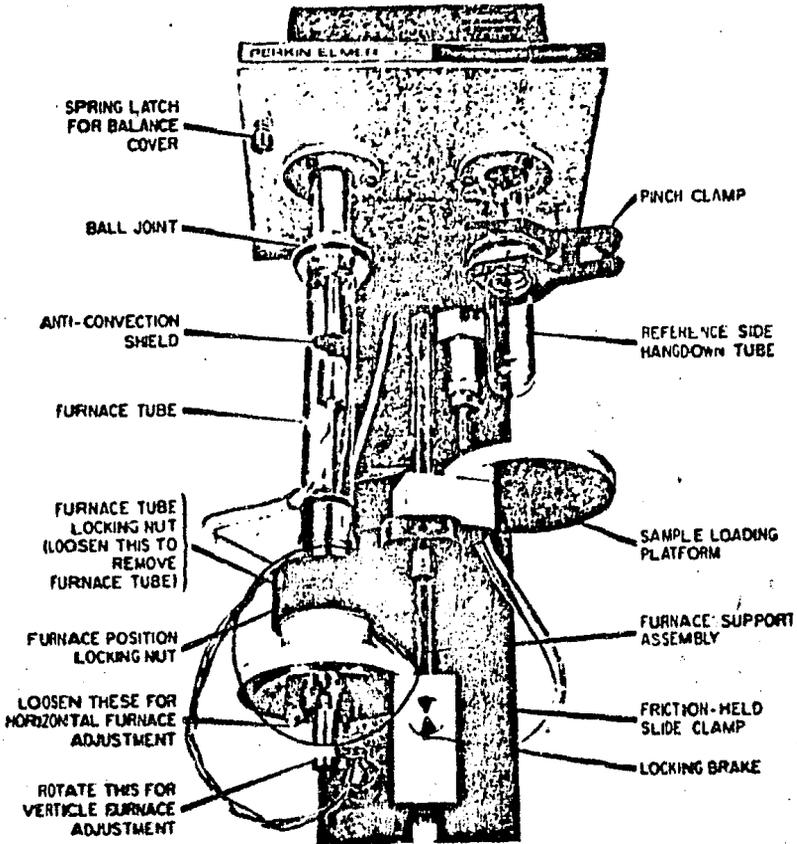


Fig. II-9.- Ensamblaje de los componentes del Analizador General del Sistema.

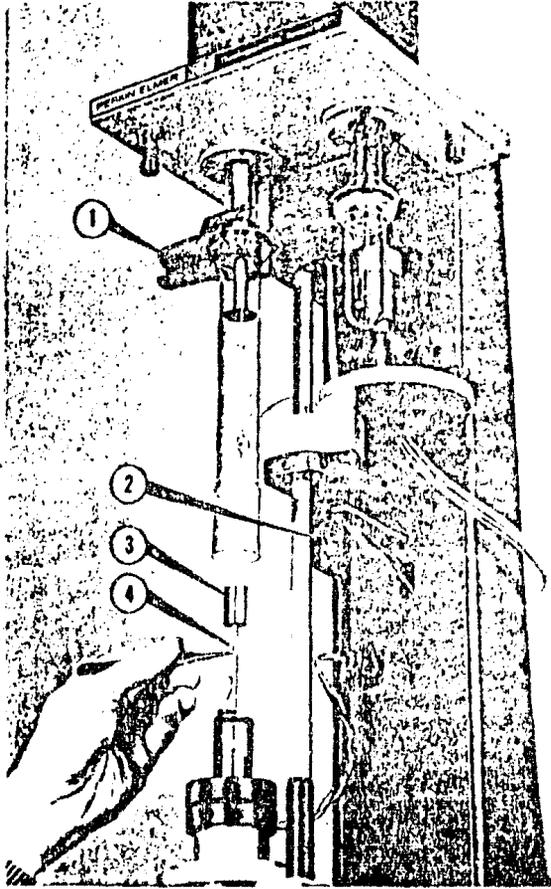


Fig. II-10.- Ajuste del termopar de unión metálica dentro del horno del Sistema.

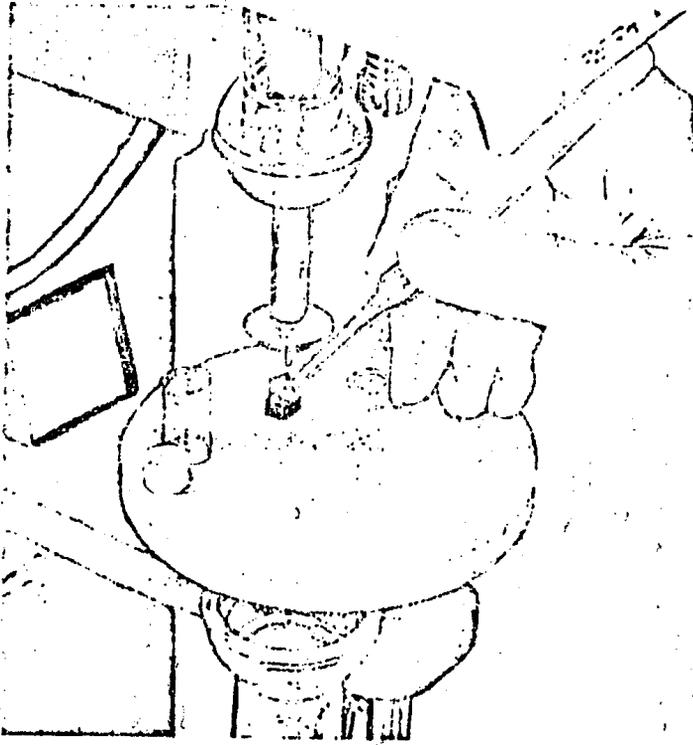


Fig. II-11.- Colocación de la muestra a calibrar.

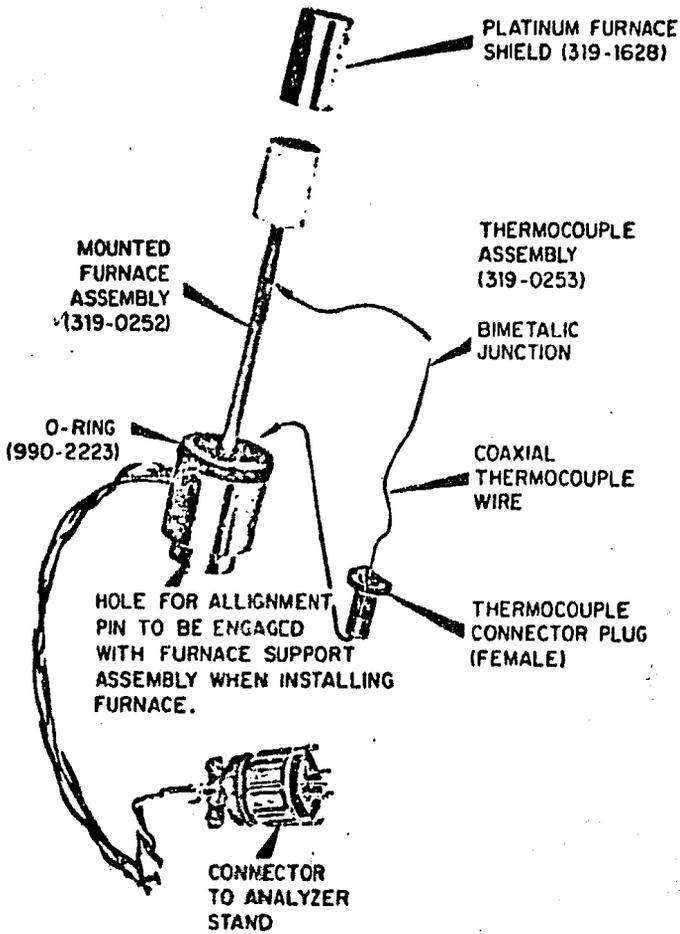


Fig. II-12.- Montaje de las partes constitutivas del horno del Sistema.

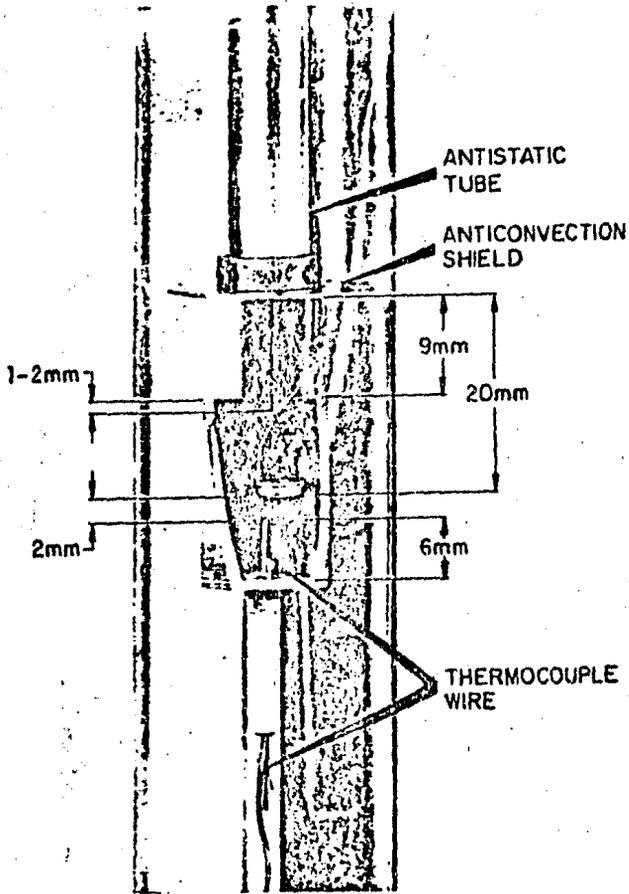


Fig. II-13.- Posiciones relativas del horno y sus partes dentro del Analizador General del Sistema.

una técnica para evaluar la cantidad de componentes en una mezcla separándolos térmicamente. En ambos casos, el análisis es inmediato a condición que cada paso de la descomposición se complete antes de que los otros pasos comiencen. Un ejemplo de este caso se puede ver en la Fig. II-14. La humedad y la masa que la contenía pueden ser determinadas fácilmente por medio de la pérdida porcentual de peso.

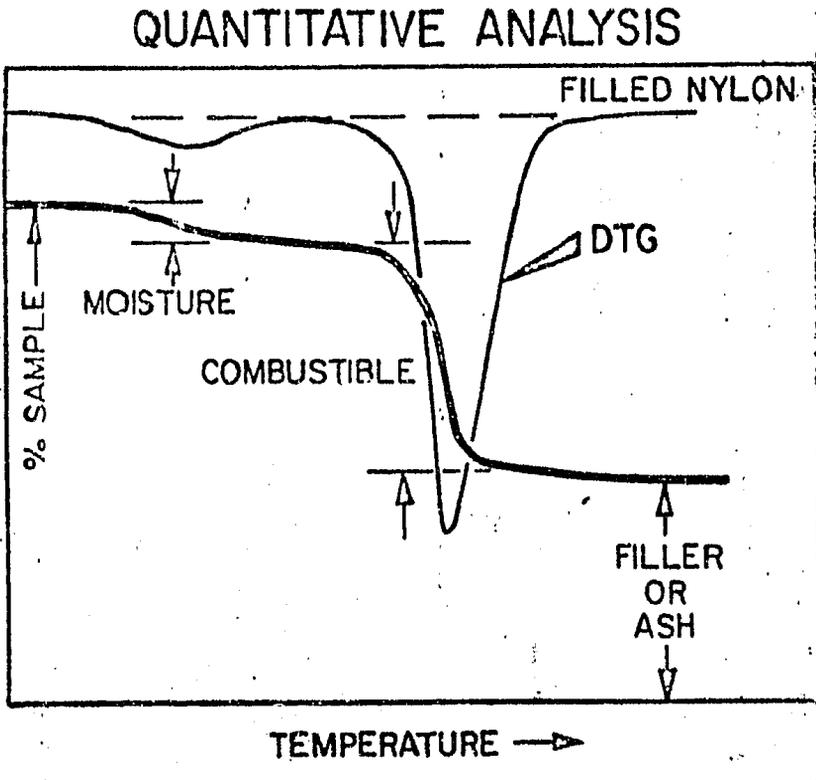


Fig. II-14.- Ejemplo de un Análisis Cuantitativo de una muestra cuya descomposición es por pasos.

La dificultad surge cuando dos ó más reacciones involucrando cambios de peso ocurren a temperaturas suficientemente similares que sus curvas de pérdida de peso se sobreponen. Bajo estas condiciones, el único recurso es seleccionar condiciones experimentales que produzcan la mejor separación y entonces anali

zar los resultados usando las suposiciones más razonables.

Las únicas variables que se deben ajustar son las mencionadas anteriormente: tamaño de la muestra, velocidad de calentamiento, atmósferas, y tiempo de equilibrio. La mejor manera para analizar los datos es guiarse por la velocidad de la pérdida de peso conforme lo marque la derivada de la función, obtenida precisamente, de la computadora que monitorea la primera derivada.

Esto es, en el graficador aparecen dos curvas: una (TG) -- que marca la pérdida porcentual de peso conforme la temperatura y/o el tiempo transcurren, y la otra, la derivada (DTG), que -- marca la rapidez de esta pérdida de peso.

La Fig. II-15., ejemplifica una muestra que continuamente pierde peso desde la temperatura ambiente hasta los 1000°K. La curva normal de pérdida de peso (TG) es difícil de analizar ya que no presenta mesetas horizontales. Usando la curva de la derivada (DTG), las pérdidas relativas de peso asociadas con la descomposición de los elementos de la mezcla (actualmente deshidratados) se pueden estimar de las áreas relativas. En este caso, el área total (dibujo vertical) está obligada a ser el -- 22.6% del peso total. Las pérdidas individuales de peso se pueden determinar por medio de la razón entre las áreas conforme -- al método de extrapolación que se haya seleccionado. Por tanto, en este ejemplo tendremos que:

$$\%A = (22.6\%) \times (\text{área A} / \text{área total})$$

$$\%B = (22.6\%) \times (\text{área B} / \text{área total}).$$

CEMENT

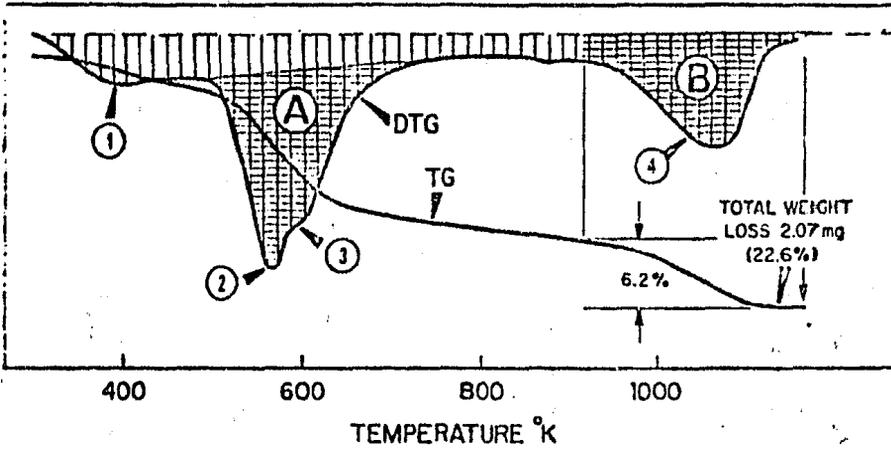


Fig. II-15.- Uso de la curva de primera derivada para el cálculo de pérdidas relativas de peso.

Antes de pasar al cálculo de los resultados obtenidos se estimarán teóricamente los porcentajes de  $\text{NH}_3$  en cada una de las fases de nuestra mezcla. Esto es, debemos establecer los resultados que esperamos.

Empezemos por indicar las masas atómicas de los elementos asociados con la mezcla:

$$\text{Ca: } 40.08 \text{ a.m.u.} = 6.653 \times 10^{-23} \text{ gr.} = 40.07 \text{ gr./mol}$$

$$\text{Cl: } 35.45 \text{ a.m.u.} = 5.885 \times 10^{-23} \text{ gr.} = 70.88 \text{ gr./mol}$$

$$\text{N: } 14.00 \text{ a.m.u.} = 2.324 \times 10^{-23} \text{ gr.} = 27.99 \text{ gr./mol}$$

$$\text{H: } 1.00 \text{ a.m.u.} = 1.660 \times 10^{-24} \text{ gr.} = 1.99 \text{ gr./mol}$$

Por tanto, la masa de las moléculas será:

$$\text{CaCl}_2: 110.98 \text{ a.m.u.} = 1.842 \times 10^{-22} \text{ gr.} = 110.93 \text{ gr./mol}$$

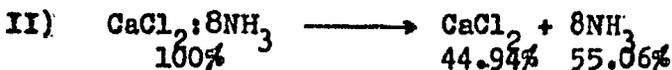
$$\text{NH}_3: 17.00 \text{ a.m.u.} = 2.822 \times 10^{-23} \text{ gr.} = 16.99 \text{ gr./mol}$$

La masa del compuesto en sus dos fases principales son:

$$\text{CaCl}_2:4\text{NH}_3 : 178.98 \text{ a.m.u.} = 2.971 \times 10^{-22} \text{ gr.} = 178.93 \text{ gr./mol}$$

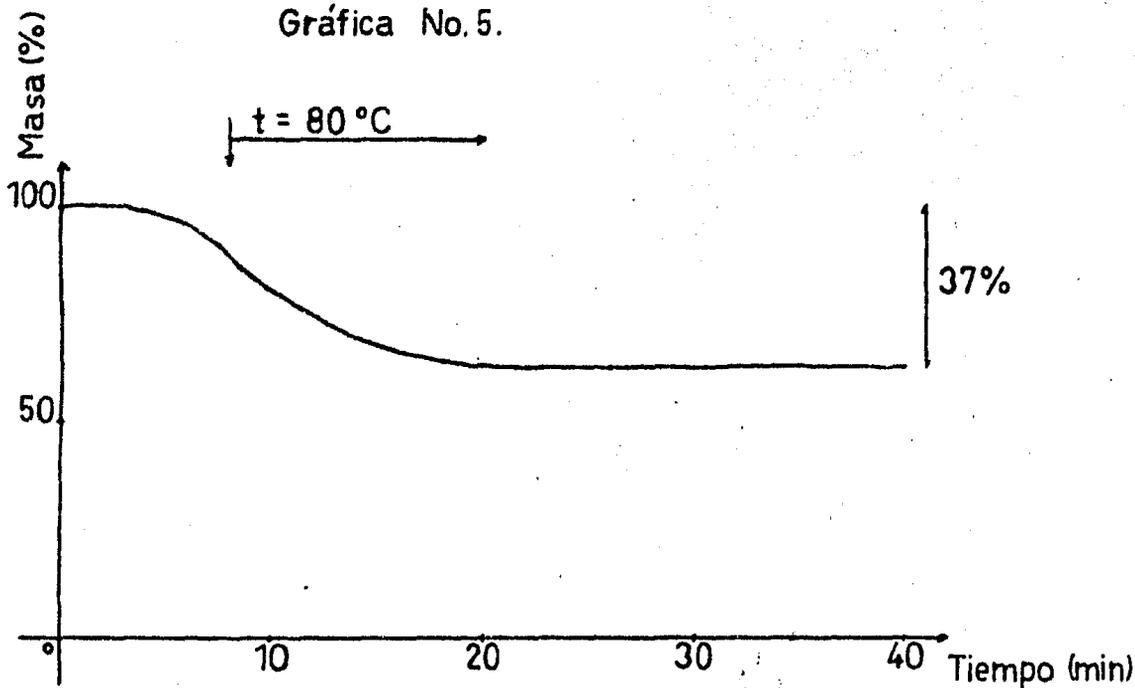
$$\text{CaCl}_2:8\text{NH}_3 : 246.98 \text{ a.m.u.} = 4.100 \times 10^{-22} \text{ gr.} = 246.92 \text{ gr./mol}$$

Si en ambos casos se lograran desprender todas las moléculas de Amoniaco, tal como se pretende, se tendría:



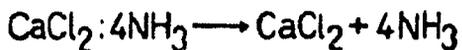
Al someter la primera muestra (que es probablemente  $\text{CaCl}_2:4\text{NH}_3$ ) al análisis termogravimétrico se obtuvo la Gráfica #5 don-

Gráfica No.5.



Análisis:

Fase No.1.



$m_o = 30.80 \text{ mg.}$

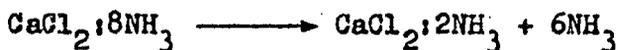
$m_f = 19.40 \text{ mg.}$

Gráfica #5.- Análisis termogravimétrico de una muestra del compuesto en su primera fase. El porcentaje de 37% indica la pérdida de 4 moléculas de amoníaco.

de podemos observar una pérdida de masa del 37%.

De la misma manera, la segunda muestra (probablemente  $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ ) tuvo el siguiente resultado al análisis: pérdida de masa - del 41% (ver Gráfica #6).

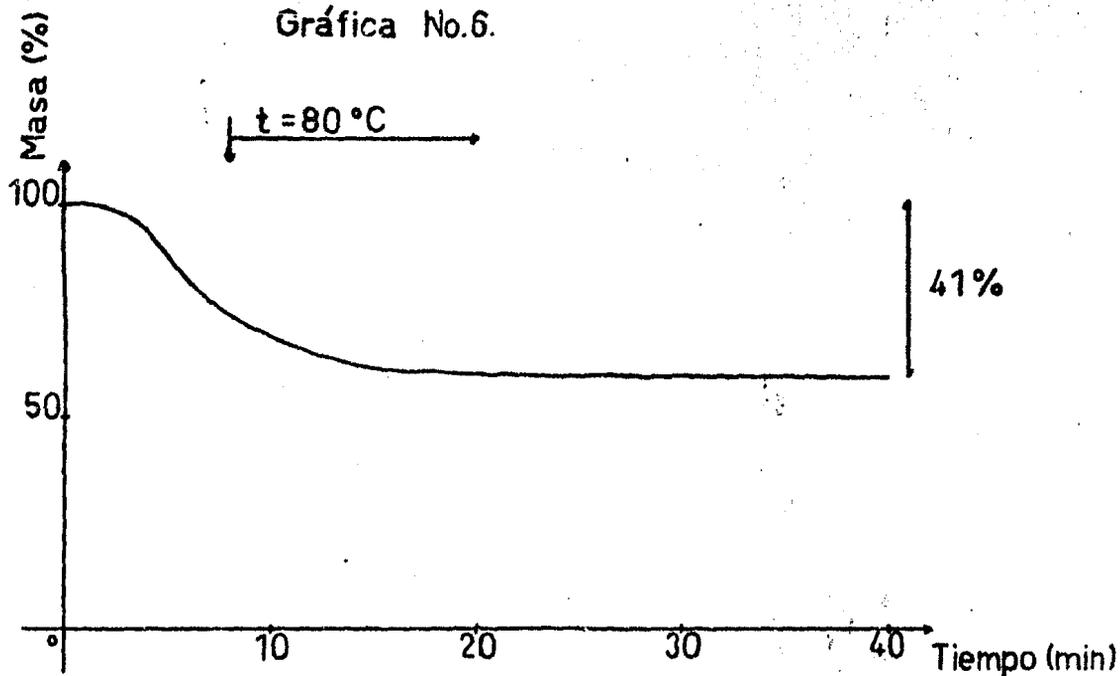
El resultado de 37% de masa perdida en la primera fase coincide, dentro de lo razonable, con los números previstos teóricamente (37.99%) para el compuesto  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ . No así el resultado de 41% del análisis de la segunda fase. Este debería ser alrededor del 55% como indican los cálculos teóricos. Esta diferencia se puede deber a que, de las 8 moléculas de  $\text{NH}_3$  por molécula de compuesto, sólo algunas llegaron a evaporarse. Si suponemos que únicamente 6 moléculas escaparon, entonces se tendría la reacción:



El cálculo teórico para esta reacción indica que las 6 moléculas de  $\text{NH}_3$  ocupan el 41.33% del compuesto referente a la fase de 8 moléculas. Está por demás indicar que este resultado coincide con el del análisis termogravimétrico. Por otro lado, la temperatura del horno de la termobalanza fué de 80°C. Esta temperatura fué suficiente para evaporar las 4 moléculas de la primera fase, no así, para evaporar las 8 moléculas de la segunda fase. Esto es, la energía proporcionada al compuesto sólo logró separar de él 6 de sus 8 moléculas. Si la temperatura hubiera sido mayor, tal vez 150°C, nuestro objetivo se hubiera logrado.

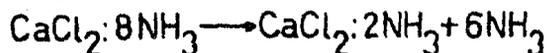
Esto, por supuesto, es una perspectiva para un futuro análisis, pero se puede afirmar que los resultados obtenidos por el método termogravimétrico son enteramente confiables.

Gráfica No.6.



Análisis:

Fase No.2.



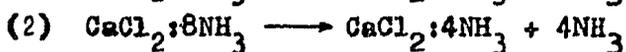
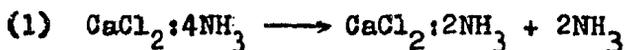
$m_o = 34.50\text{ mg.}$

$m_f = 20.35\text{ mg.}$

Gráfica #6.- Análisis termogravimétrico de una muestra del compuesto en su segunda fase. El porcentaje de 41% indica la pérdida de únicamente 6 de las 8 moléculas de amoníaco involucradas.

### Discusión

Los objetivos primordiales de este trabajo eran encontrar las condiciones de elaboración del Sistema Sólido-Gas  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$  en sus fases principales:



Ambas fases se elaboraron por separado encontrándose las siguientes condiciones:

Para la fase (1) se obtuvo el equilibrio a una presión de 25.85 cmHg y a una temperatura de 16.6 °C después de 290 min. (4 hrs. 50 min.) continuos de proceso bajo las condiciones establecidas en las tablas VI y VII.

Para la fase (2) se obtuvo el equilibrio a una presión de 46.54 cmHg y a una temperatura de 13.9 °C después de 160 min. (2 hrs. 40 min.) continuos de proceso bajo las condiciones de trabajo establecidas en las tablas VIII y IX.

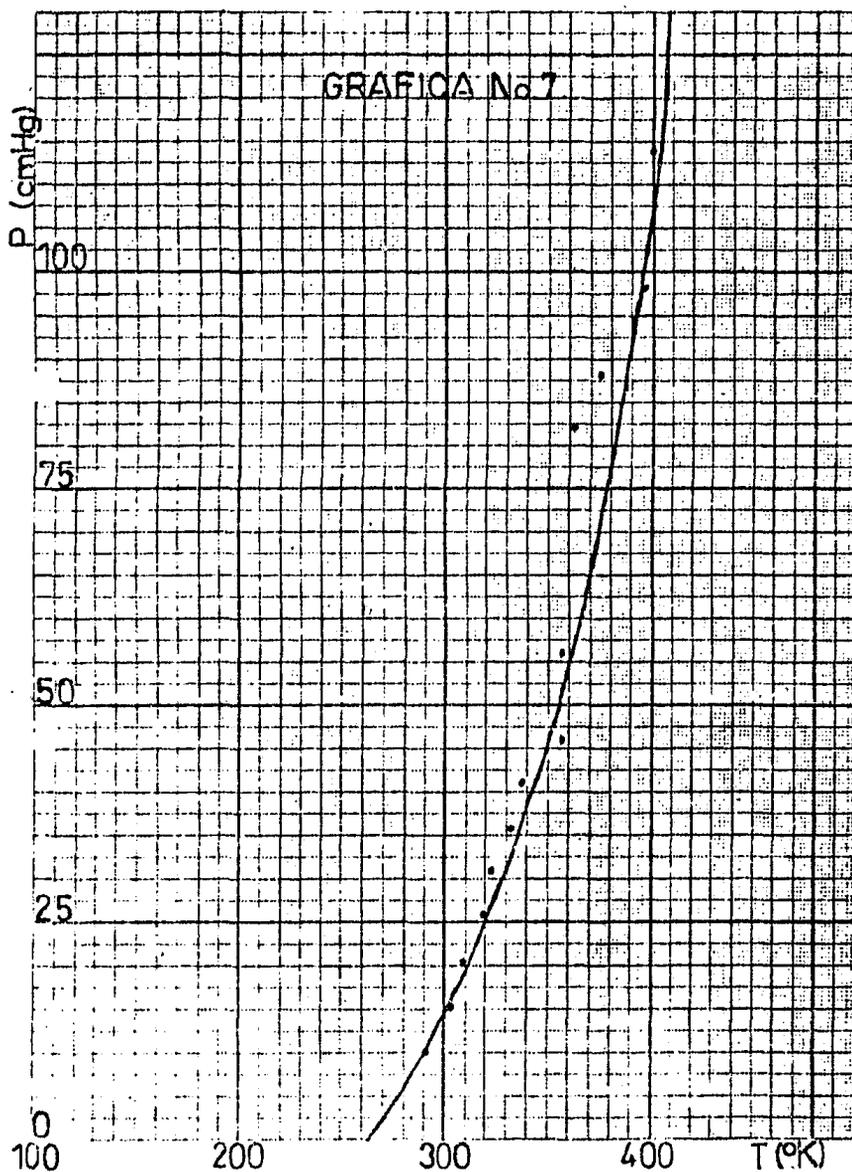
Establecidas las condiciones de elaboración del Sistema, se procedió a realizar medidas de temperatura y presión con el fin de encontrar las constantes de equilibrio que determinan su comportamiento. Para tal efecto se llevó a cabo un proceso de elaboración ininterrumpido cuya característica principal -- fue aumentar, a intervalos regulares, el voltaje del sistema de calentamiento para variar la temperatura de la mezola y, en consecuencia, la presión. Así, después de 144 horas continuas, se establecieron los datos que se observan en la Tabla X, cuyo comportamiento se puede apreciar en la Gráfica #7.

Para realizar el análisis de estos datos se grafica  $\log p$  vs.  $1/T$  (ver Gráfica #8) por cuyo ajuste se encuentra que:

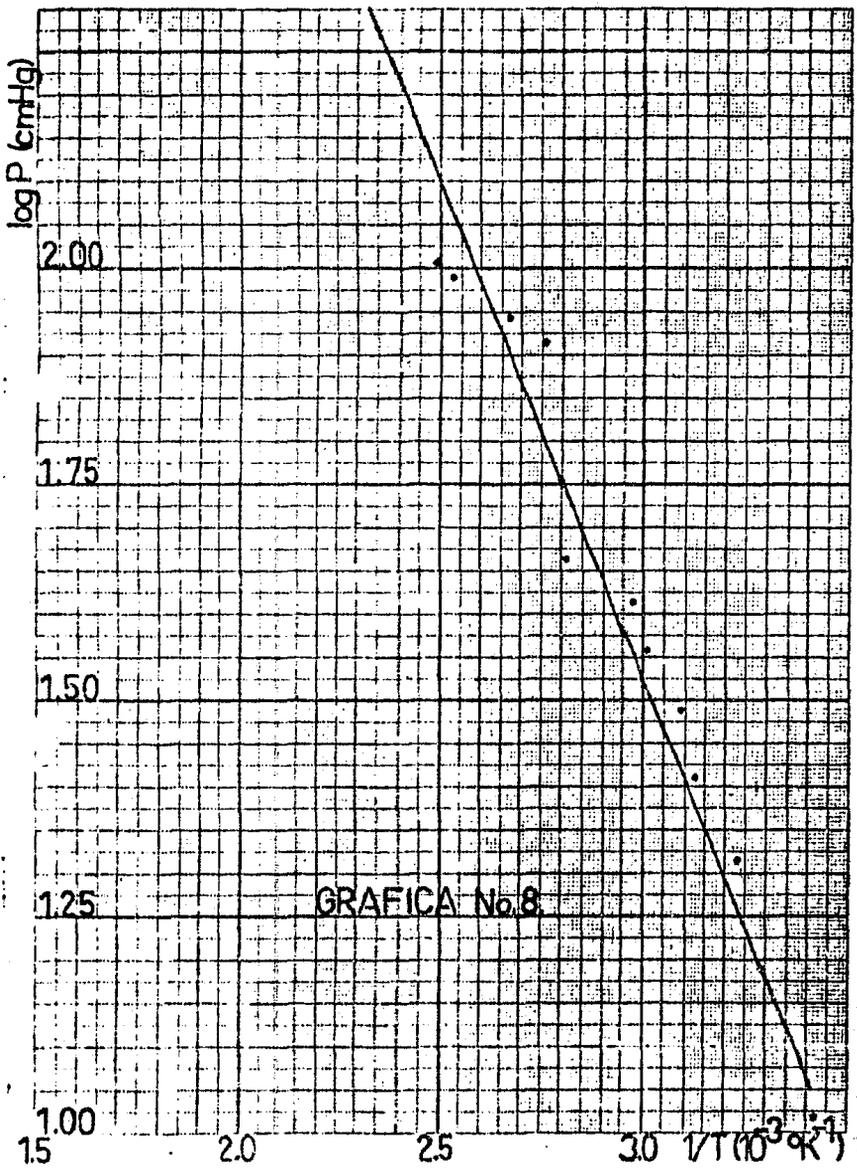
$$a = A = -1092.99 \text{ cmHg} \cdot ^\circ\text{K}$$

$$b = B = 4.82 \text{ cmHg}$$

$$p = (66069.3) 10^{-1092.99/T}$$



Gráfica #7.- Comportamiento termodinámico del compuesto bajo incrementos de temperatura durante un proceso ininterrumpido de 144 horas.



Gráfica #8.- Ajuste por cambios de variable de la curva de la Gráfica #7. Pendiente =  $-1092.99 \text{ cmHg} \cdot \text{K}$ , ordenada al origen =  $4.82 \text{ cmHg}$ .

Comparando estos resultados con los establecidos en la --- Tabla II, se encuentra que para la constante "A" existe una diferencia del 55.20% respecto al sistema  $\text{CaCl}_2 \cdot 4/2 \text{NH}_3$  y una --- del 52.54% al sistema  $\text{CaCl}_2 \cdot 8/4 \text{NH}_3$  . Mientras que para la --- constante "B" las diferencias fueron de 50.05% y 50.76% respectivamente.

Tabla X.

<u>P(cmHg)</u>	<u>log P</u>	<u>T(°K)</u>	<u>1/T(°K<sup>-1</sup>)</u>
10.342	1.014	291.87	$3.42 \times 10^{-3}$
15.513	1.190	303.14	$3.29 \times 10^{-3}$
20.684	1.315	308.89	$3.23 \times 10^{-3}$
25.855	1.412	318.78	$3.13 \times 10^{-3}$
31.026	1.491	322.92	$3.09 \times 10^{-3}$
36.197	1.558	332.35	$3.01 \times 10^{-3}$
41.368	1.616	336.72	$2.97 \times 10^{-3}$
46.539	1.667	355.58	$2.81 \times 10^{-3}$
56.881	1.755	356.50	$2.80 \times 10^{-3}$
82.736	1.917	362.25	$2.76 \times 10^{-3}$
87.907	1.944	374.44	$2.67 \times 10^{-3}$
98.249	1.992	394.68	$2.53 \times 10^{-3}$
<u>113.762</u>	<u>2.056</u>	<u>400.43</u>	<u><math>2.49 \times 10^{-3}</math></u>

--- Valores de Presión y Temperatura durante un proceso de elaboración ininterrumpido de 144 horas.

Por otra parte, debemos establecer un detalle muy importante de este trabajo: Las condiciones de trabajo del refrigerante. Este sistema funciona en base a colectores solares planos cuya temperatura máxima de operación es de alrededor de 80 °C, esta es la razón primordial por la cual la caracterización de las --- muestras en la termobalanza sólo se llevó a cabo hasta los 80 °C precisamente, encontrándose para la fase #1 el desprendimiento de las cuatro moléculas de amoníaco con las que contaba dicha ---

fase y para la fase #2 únicamente el desprendimiento de seis de las ocho moléculas involucradas. . . \*

### Conclusiones.

Las diferencias marcadas entre las constantes de equilibrio "A" y "B" se explican por la combinación de fases diferentes del sistema durante el proceso de elaboración. Aún así, se puede concluir que la relación encontrada entre la presión y la temperatura para los estados de equilibrio del sistema es en extremo similar a la encontrada por Hart y Partington (3). En base a este resultado se afirma que el proceso de elaboración, al igual que el de caracterización, son bastante confiables si se toma en cuenta que el objetivo primordial es conformar una manera no muy complicada de elaborar el refrigerante a utilizar. Esto se debe a que el refrigerante tiene que elaborarse dentro del propio sistema de refrigeración y no fuera de éste.

Por otra parte, debemos establecer que a la temperatura de operación de los colectores solares planos (80°C) sólo tendremos un circulante de 6 moléculas de  $\text{NH}_3$  cuando el compuesto se produzca en su segunda fase. Si los colectores solares del sistema refrigerante fueran del tipo de concentración (parabólicos esencialmente), la temperatura de operación se elevaría considerablemente y se lograrían desprender del sólido las 8 moléculas requeridas, pero con colectores solares planos se tendrán sólo 6 moléculas de amoníaco circulando como refrigerante y 2 atrapadas en la sal.

Para tener una idea más clara de la importancia de nuestro trabajo, calcularemos la Potencia de Refrigeración de 6 moléculas de  $\text{NH}_3$ . La Potencia de Refrigeración se define como:

$$Q_c = M_d (H_{vte} - H_{ltc})$$

donde:  $M_d$  = Razón entre el peso molecular de las moléculas utilizables del refrigerante y el peso molecular de la sal.

$H_{vte}$  = Entalpía del vapor a la temperatura de evaporación del refrigerante.

$H_{ltc}$  = Entalpía del líquido a la temperatura de condensación del refrigerante.

de modo que, utilizando los datos que aparecen en la página #49 tendremos:

$$M_d = \frac{(6 \text{ molec.})(16.99 \text{ gr./mol. NH}_3)}{(1 \text{ molec.})(110.93 \text{ gr./mol. sal})} = 0.919 \text{ Kg NH}_3/\text{Kg sal}$$

por otro lado sabemos que las temperaturas de evaporación y condensación del refrigerante en un sistema de operación normal, - respectivamente,  $-10^\circ\text{C}$  y  $20^\circ\text{C}$ . De modo que, con ayuda de tablas tenemos:

$$H_{vte} = 398.67 \text{ Kcal/Kg NH}_3$$

$$H_{ltc} = 122.38 \text{ Kcal/Kg NH}_3$$

por tanto:

$$Q_o = 0.919 \text{ KgNH}_3/\text{Kgsal} (398.67 \text{ Kcal/KgNH}_3 - 122.38 \text{ Kcal/KgNH}_3) =$$

$$Q_o = 253.91 \text{ Kcal/Kg sal .}$$

Este resultado es mayor que el obtenido por medio de otros gases como  $\text{CO}_2$  ó  $\text{SO}_2$  .

Por último diremos que debido a la abundancia de sistemas refrigerantes termoquímicos, este trabajo se puede considerar - como el principio de una serie de investigaciones tendientes a obtener el Sistema Sólido-Gas óptimo para el cumplimiento de -- nuestros objetivos.

Referencias.

- (1) Rodolphe de Hartoulari et Pierre Barret, "Mise au Point, Etude des réactions entre l'ammoniac et les sels métalliques". Extrait du Bulletin de la Société Chimique de France, (1960), pp 1849-1867.
- (2) Rodolphe de Hartoulari, "Contribution a l'etude de l'evolution des Systemes Solide(1)-Gaz-Solide(2), au Voisinage de l'equilibre". These (Docteur es Sciences Physiques) Université de Dijon, France. (1973), pp 4-8.
- (3) Louis J. Gillespie, "Equations for Vapor Pressures and Latent Heats including Approximate Equations for Solid Compounds containing a Gaseous Component". Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. Vol. 66, No. 3, December (1930), pp 152-165.
- (4) Mark W. Zemansky, "Calor y Termodinámica". Aguilar S.A. de Ediciones, 4<sup>a</sup> edición (1973), pp 228.
- (5) Mark W. Zemansky, "Calor y Termodinámica". Aguilar S.A. de Ediciones, 4<sup>a</sup> edición (1973), pp 291-292.
- (6) Louis J. Gillespie, "Densities and Partial Molal Volumes of Ammonia, for the Amines of Calcium and Barium Chlorides". Contribution from the Research Laboratory of -- Physical Chemistry, M.I.T. Vol. 53, No. 271, November -- (1931), pp 3962-3968.
- (7) A.B. Hart and J.R. Partington, "Dissociation Pressures of Compounds of Ammonia and Trideuterammonia with some Metallic Salts". Queen Mary College, University of London. January (1943), pp 104-118.

Bibliografía.

- "Diffusion in Solids",  
Paul G. Shewmon,  
McGraw-Hill Book Company, Inc., 1963.
- "Diffusion in Solids, Liquids, Gases",  
W. Jost,  
Academic Press, Inc., fifth printing, 1969.
- "Treatise on Solid State Chemistry",  
Volume 4,  
"Reactivity of Solids",  
Edited by N.B. Hannay,  
Bell Telephone Laboratories, Inc., 1976.
- "Calor y Termodinámica",  
Mark W. Zemansky,  
Aguilar S.A. de Ediciones, 4<sup>a</sup> edición, 1973.
- "Contribution a l'etude de l'evolution des Systemes  
Solide(1)-Gaz-Solide(2), au voisinage de l'equilibre",  
Rodolphe de Hartoulari,  
These (Docteur es Sciences Physiques),  
Faculte des Sciences de Mathematiques Informatique,  
Physique Chimie de L'Universite de Dijon, 1973.