

1
2



Universidad Nacional Autónoma
de México

Facultad de Estudios Superiores
Cuautitlán

"ANÁLISIS DE LOS ELEMENTOS FUNDAMENTALES DEL
EQUILIBRIO DE FASES PARA LA ASIGNATURA DE
FISICOQUÍMICA II DE LA CARRERA DE INGENIERÍA
EN ALIMENTOS"

T E S I S

Que para obtener el título de
Ingeniero en Alimentos
presentan

**ANTONIO ALVARADO LARA
ARTURO HERRERA TREJO**



V N A M

Director de Tesis: Q Armando Sánchez Martínez



Cuautitlán Izcalli, Estado de México 1989



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.

INDICE

	pag.
INDICE.....	1
CAPITULO 1.	
INTRODUCCION.....	3
CAPITULO 2.	
REVISION BIBLIOGRAFICA.....	6
CAPITULO 3.	
GUIA DIDACTICA.....	31
CAPITULO 4.	
PROBLEMARIO.....	51
CONCLUSIONES.....	79
ANEXOS.....	81
BIBLIOGRAFIA.....	92

CAPITULO 1

I N T R O D U C C I O N

Es muy frecuente que dentro de la carrera del Ingeniero en Alimentos se recurra a los principios fisicoquímicos para una comprensión que facilite la resolución de problemas.

Con el presente estudio se pretende mejorar el nivel de comprensión del equilibrio de fases y las soluciones electrolíticas, analizando los textos avocados para ello, para posteriormente exponer una metodología que sirva, tanto al profesor como a los alumnos.

Debido a que la cantidad y calidad de información científica de cualquier área es tan extensa que rebasa la capacidad individual, para ser asimilada y acumulada, es posible justificar la pretensión de contrarrestar esas deficiencias brindando una guía didáctica en particular para la asignatura de Fisicoquímica II de la carrera de Ingeniería en Alimentos, que comprenda el equilibrio de fases de acuerdo al programa de la materia (ver anexo 1) y además las soluciones electrolíticas.

El contenido de este estudio comprende una clasificación de los textos analizados que revisan los temas antes señalados, con objeto de tener presente que los principios fisicoquímicos son de aplicación específica, de acuerdo al lineamiento del autor; es decir, con orientación a las ciencias de la vida, eminentemente química, o fisicoquímica, etc.

En la parte de la revisión bibliográfica se plantean elementos para el análisis de los temas; éste se lleva a cabo de acuerdo a los puntos más importantes del programa del curso; por ejemplo, para el equilibrio de fases no todos los textos tratan el tema

después del equilibrio químico, como recomienda Guevara y Jimenez (20). La información obtenida de los textos se sistematizó con el uso de las tablas en las que se resume el análisis de los elementos fundamentales.

Como producto de la revisión bibliográfica se propone una guía didáctica para la enseñanza y comprensión de los temas de la asignatura de Fisicoquímica II.

En esta parte del estudio se pretende acercar al lector a los procesos de la Ingeniería en Alimentos mediante los principios fisicoquímicos, introduciendo anexos relacionados.

Los fenómenos involucrados en el procesamiento y preservación de los alimentos están relacionados con los principios fisicoquímicos, por ejemplo: la obtención de café soluble por medio de operaciones de lixiviación, donde es aplicada una extracción sólido-líquido; la obtención de vinos y licores a partir de una destilación; la aplicación de la actividad del agua que es de gran ayuda en la ciencia y tecnología de los alimentos, tanto para obtener propiedades organolépticas, como para predecir el tiempo de deterioro, así como para conocer el tipo de microorganismos que pudieran desarrollarse en los alimentos. Queda clara pues la importancia del estudio de la fisicoquímica como parte fundamental de la carrera.

El capítulo destinado al problemario didáctico se realizó con la idea de reforzar los conocimientos adquiridos, dando el enfoque hacia la Ingeniería en Alimentos.

Para finalizar se exponen las conclusiones del estudio, los anexos y la bibliografía consultada.

CAPITULO 2

REVISION BIBLIOGRAFICA

2.1 INTRODUCCION.

El presente capítulo contiene la revisión bibliográfica de los textos consultados en la biblioteca de la FES-Cuautitlan.

El equilibrio entre fases y las soluciones electrolíticas son abordados por textos que tienen diferente orientación, por lo que este capítulo da inicio con la clasificación de todos los textos analizados. La clasificación se basó en la orientación general y en el título de la obra.

El programa para la asignatura de Fisicoquímica II de la carrera de Ingeniería en Alimentos comprende como temas centrales: equilibrio químico y equilibrio de fases (ver anexo I). Puesto que el primero fue analizado por Guevara y Jiménez (20), este estudio abarcará además del equilibrio de fases a las soluciones electrolíticas.

Los temas en los que se centra el análisis son: el equilibrio entre fases para un componente, la regla de las fases, equilibrio en sistemas de dos componentes con soluto no volátil, las propiedades coligativas, equilibrio en sistemas de dos componentes con soluto volátil, equilibrio en sistemas multicomponentes y soluciones electrolíticas. Mediante el uso de tablas se conjuntó la información de: condiciones, aplicaciones, conceptos, etc. de los temas analizados.

En el transcurso del capítulo se van desglosando los temas en subtemas, para su posterior análisis de acuerdo a los criterios que se proponen.

2.2 CLASIFICACION DE LOS TEXTOS ANALIZADOS.

El presente trabajo fue realizado con los textos existentes en la biblioteca de la FES-Cuautitlan y algunos externos relacionados con el equilibrio de fases y las soluciones electroliticas. La investigación sera util para aquellos que cursen o impartan la asignatura de Fisicoquimica (I para la carrera de Ingenieria en Alimentos o similares de otras carreras.

Una meta del trabajo es lograr la seleccion de la bibliografia que cubra el temario de la asignatura. A menudo el titulo de los textos nos sugiere algo respecto al contenido de la obra, cuando no es asi el lector tendra que revisar para conocer si ese texto cumple con sus necesidades. El propósito de una clasificacion de los libros de Fisicoquimica, Termodinámica y Química General es ubicar a los interesados de manera que sin previo analisis conozcan la corriente o lineamiento que sigue el autor. La clasificación va de acuerdo al contenido y titulo de la obra:

	FISICOQUIMICA
CLASIFICACION	FISICOQUIMICA PARA LAS CIENCIAS DE LA VIDA
	TERMODINAMICA QUIMICA
	QUIMICA GENERAL.

En la tabla 2.1 se muestran los textos analizados para este trabajo, de acuerdo a la clasificacion anterior.

De acuerdo al analisis se hace evidente que la fisicoquimica puede sentar las bases a las diferentes areas con diversos puntos de vista.

Los textos de Fisicoquímica para la Ciencias de la Vida se hallan orientados para carreras como M.V.Z., G.F.B., Medicina, etc. en donde es importante la aplicación directa a sistemas biológicos; mientras que los de Fisicoquímica y Termodinámica Química se orientan a carreras como Ingeniería Química, Ingeniería en Alimentos y Química. Los de Química General se consideran intermedios entre los antes mencionados, ya que no tratan con mayor profundidad los temas analizados.

2.3 EQUILIBRIO DE FASES PARA UN COMPONENTE.

El análisis de los diversos textos consultados se basó en los siguientes puntos:

- Ubicación del equilibrio de fases (antes o después de equilibrio químico).
- Expresión para la condición de equilibrio.
- Utilización de la ecuación de Clapeyron.
- Definición de presión de vapor.

Como se ve en la tabla 2.2 no existe un criterio homogéneo para ubicar antes o después del equilibrio químico al equilibrio de fases. Ya que el equilibrio material se divide en equilibrio químico y equilibrio de fases de acuerdo a Levine (24).

De acuerdo a la mayoría de los textos de Fisicoquímica como Atkins (4), Castellan (9 y 10), Levine (24), Barrow (5), Guerasimov (19), Maron y Lando (15), Farnington (16), Diaz Peña (13) y Barrow (6), se puede ver primero el equilibrio químico.

A partir de la condición general de equilibrio químico, que se expresa:

TABLA 2.2

EQUILIBIO DE FASES

PRDP	ANTES O DESPUES DE EQ. UNICA	CONDICION DE EQUILIBIO	UTILIZACION DE EQ. CUALITATIVA	EQ. CLAPEYRON CANTITATIVA	DEFINE PRESION DE VAPOR
ALCANT	0	$\mu = \mu^0$	X	X	X
BARBON	0	$\mu = \mu^0$	-	-	-
CASTELLAN	0	$\mu = \mu^0$	X	X	X
CASTELLAN *	0	$\mu = \mu^0$	X	X	X
CAPOSTOLAO	0	$\mu = \mu^0$	-	-	-
LEONE	0	$\mu = \mu^0$	-	-	-
MASON Y P.	0	$\mu = \mu^0$	X	X	X
GLASTONE	0	$\mu = \mu^0$	X	-	X
EGGERS	0	$\mu = \mu^0$	X	X	X
ROBBINSON	0	$\mu = \mu^0$	X	X	X
BRAND Y LORAN	0	$\mu = \mu^0$	X	X	X
HARRISON	0	$G_1 = G_1^0$ $G_2 = G_2^0$	X	X	X
HARZ PEAR	0	$\mu = \mu^0$	X	-	-
BARBON *	0	$G_1 = G_1^0$ $G_2 = G_2^0$	X	-	-
BRIDE	0	$\mu = \mu^0$	X	X	-
BRIDE *	0	$\mu = \mu^0$	-	-	-
BRIZ	0	$\mu = \mu^0$	-	-	-
BRUPPE	0	$\mu = \mu^0$	-	-	-
COLEH	0	$\mu = \mu^0$	X	-	-
COLEH Y PARADIL	0	$\mu = \mu^0$	-	-	-
GLASTONE	0	$F_1 = F_1^0$ $F_2 = F_2^0$	X	-	X
GRULLER	0	$\mu = \mu^0$	-	-	X
GRULLER NEG.	0	$G_1 = G_1^0$ $G_2 = G_2^0$	-	X	-
GRIPS	-	$\mu = \mu^0$	-	X	-
SIBBOLD	0	$\mu = \mu^0$	-	-	-
GRING	0	$G_1 = G_1^0$ $G_2 = G_2^0$	X	X	X
GRUPE	-	$\mu = \mu^0$	X	X	X
GRUBBERS	0	$\mu = \mu^0$	X	X	X
HARRON	0	$\mu = \mu^0$	-	X	X
HARTH	0	$\mu = \mu^0$	X	X	X
KAUCHTOD	0	$\mu = \mu^0$	X	-	X
LESENBERG	0	$\mu = \mu^0$	X	X	X
LINDERZ	-	$\mu = \mu^0$	-	-	-
LINDH	-	$\mu = \mu^0$	-	-	X
ELLING	0	$\mu = \mu^0$	X	-	X
BRIDE Y SIBBOLD	0	$G_1 = G_1^0$	X	-	-
BRITEN	-	$\mu = \mu^0$	-	-	-

$$\left[\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \right]_{eq}$$

donde:

- ν = coeficiente estequiometrico
- μ = potencial quimico
- i = denota al componente
- eq = en el equilibrio.

Se puede tomar al equilibrio de fases:



es decir, representar el equilibrio de fases como una reaccion simple en donde alfa y beta representan fases diferentes.

Para textos de Fisicoquimica con orientacion a las Ciencias de la Vida no existe homogeneidad pues unos lo ven antes, como por ejemplo, Crockford (11), Saunders (34), Martin (27); y otros despues, como Chang (12) y Tinoco (36).

En los textos de Termodinamica por lo general es visto primero el equilibrio de fases como en Aguirre (2), Callen (8), Sandler (33) y otros, siendo comprensible en estos textos pues se considera que para la Termodinamica es necesario un curso introductorio de Fisicoquimica.

Considerando lo anterior, el planteamiento mas adecuado es tratar primero el equilibrio quimico; se expondran las razones en el capitulo siguiente.

Para la condicion de equilibrio entre fases, existen diferencias en cuanto a la expresion de esta pues los autores manejan su propia nomenclatura, excepto Crockford (11), Jimenez (22), Knight

(23) y Morris (31) que no la expresan. Lo anterior provoca confusión en un principio al estudiante al pasar de un texto a otro; por ejemplo, Maron y Frutton (26) utilizan la expresión:

$\bar{F}_\alpha = \bar{F}_\beta$, mientras Maron y Lando (25): $G'_\alpha = G'_\beta$. La mayoría expresa la condición de equilibrio con potenciales químicos: $\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}$, diferenciándose Tinoco (26), quien además de usar los potenciales, emplea la actividad del componente: $a_\alpha^g = a_\alpha^l$.

En cuanto a la utilización de la ecuación de Clapeyron se consideraron dos modalidades: la cualitativa y la cuantitativa.

En la utilización cualitativa la explicación de la ecuación es a partir del lugar geométrico en un diagrama presión-temperatura, es decir, en las curvas de equilibrio.

En la utilización cuantitativa, mediante ejemplos numéricos, se explica como influye la variación de la temperatura con respecto a la variación en la presión. Se considera necesario que el estudiante comprenda ambas modalidades, aclarándose este punto en la metodología propuesta.

Al analizar si los textos enunciaban las aproximaciones necesarias para llegar a la ecuación de Clausius-Clapeyron, como son la aplicación de la segunda ley, la aproximación del volumen del gas, prácticamente igual al volumen del gas y del líquido y el comportamiento de tal gas como ideal (estas tres aproximaciones para el equilibrio líquido-gas), se encontró que todos los autores las mencionan, por lo que tal columna en la tabla se omitió.

Cabe mencionar que Lewis y Randall (32) cuando revisan el proceso de vaporización no siguen las tres aproximaciones mencionadas,

ellos introducen la fugacidad y la actividad en forma de cociente en una ecuación, con lo cual se puede calcular el calor de vaporización tomando en cuenta el volumen del líquido y la imperfección del gas. (Ver anexo 2).

El concepto de presión de vapor, muy empleado en el equilibrio entre fases, requiere de una definición que textos como Eggers (14), Guerasimov (19), Diaz Peña (13), entre otros, no la incluyen.

2.4 REGLA DE LAS FASES.

El análisis de este tema se basó en:

- Definiciones de los conceptos que intervienen en la regla de las fases enunciada por Gibbs.
- Aplicación de la regla en diagramas de fase.
- Deducción de la regla de las fases, para un componente y/o en forma general.

Como muestra la tabla 2.3, existe clara diferencia entre los textos de Fisicoquímica, Termodinámica, Fisicoquímica para las Ciencias de la Vida y Química General, en cuanto a la definición de los conceptos como fase, componente y grados de libertad. Los primeros, por ejemplo, Atkins (4), Levine (24) y Castellan (10) revisan todos los conceptos en el mismo capítulo de regla de las fases, como conceptos básicos, mientras que los orientados a las Ciencias de la Vida como Chang (12), Morris (31) y Tinoco (36) no lo hacen. Se considera importante analizar la diferencia entre definición general de componente, con aquella definición que implica una reacción química en donde se presenta la dificultad

de definir o diferenciar el número de componentes; sobresale Levine (24) y Castellan (9 y 10) quienes plantean una ecuación para resolver tal confusión.

Para analizar si el texto aplica la regla de las fases en el diagrama, se tomó en consideración si el autor va describiendo las diferentes regiones del diagrama, con la regla de las fases, es decir, explicando cuántos grados de libertad existen en cada región del diagrama. De acuerdo con la tabla 2.3 tratándose de los textos de Fisicoquímica solo Farrington (16) no aplica la regla mientras en los de Termodinámica Lewis y Randall (32), Aguirre (2) y Glasstone (18) no lo hacen tampoco. Los textos enfocados a las Ciencias de la Vida que analizan las reglas de las fases, si la aplican, como Eisenberg (15), Saunders (34) y Martin (27).

En cuanto a la deducción de la regla de las fases se presentaron dos modalidades: la deducción para un componente y la deducción general.

Textos como Atkins (4), Levine (24) y Castellan (9) entre otros, hacen ambas deducciones. Por otro lado, se presentaron textos como Metz (28), Lewis y Randall (32), Chang (12) y Tinoco (36) que postulan la regla de las fases. Cabe señalar que se considera postulación a la sola exposición, de una propiedad o una relación en este caso de la regla de las fases sin dar explicación previa. Quevara y Jimenez (20).

2.5 SOLUCIONES: GENERALIDADES.

En esta parte se analizan los puntos que se consideran necesarios para abordar de manera más completa los sistemas bicomponentes y multicomponentes:

- Definición de solución.
- Clasificación de soluciones.
- Formas de exponer la composición y factores de conversión entre ellas.
- Importancia de usar una u otra forma para la composición.

Como muestra la tabla 2.4, para la definición de solución se presentan diferencias. Autores como Castellan (9 y 10) y Guerasimov (19) la definen de forma similar:

"...una solución es una mezcla homogénea de especies químicas dispersas en escala molecular." Maron y Prutton (26) diferencian tres tipos de mezclas y especifican que en un tipo de ellas se encuentran a las soluciones.

A pesar de que muchos autores dan su definición de solución y algunos la refuerzan con alguna clasificación (ver tabla 2.4) pocos, como ejemplo Whitten (39) manejan su definición con base en el tamaño de la partícula o soluto disuelto, dando ejemplos que mantienen relación con los alimentos.

La mayor parte de los textos revisados utiliza la fracción molar, la concentración molar y la molalidad, pero pocos son los que exponen los factores de conversión para estas formas de composición como Levine (24), Aguirre (2) o Eisenberg (15). Pocos son, también, los textos que revisan la importancia de usar una u otra forma, de acuerdo a la precisión en cálculos, etc;

entre éstos se tiene a Diaz Peña (13), Levine (24) y Eisenberg (15) entre otros.

2.6 EQUILIBRIO EN SISTEMAS BICOMPONENTES.

Para este tema se consideran importantes los siguientes puntos:

- Ley de Raoult.
- Ley de Henry.
- Fugacidad y actividad.
- Cálculo del coeficiente de actividad.

Para el análisis de la ley de Raoult, ley de Henry y los conceptos de actividad y fugacidad se consideraron tres formas de acuerdo al planteamiento desarrollado en el texto: postulación, descripción lógica e inducción histórica. De acuerdo a Guevara y Jimenez (20):

- Se denominará postulación a la forma de establecer la existencia de una propiedad, sin dar explicación previa.
- Cuando el planteamiento surge como la necesidad de establecer una propiedad que explique ciertos fenómenos, sin mencionar el desarrollo histórico de la misma, se llamará descripción lógica.
- Inducción histórica, cuando se repase el desarrollo histórico del origen de conceptos y leyes.

Como se puede observar en la tabla 2.5, todos los textos de Físicoquímica plantean la ley de Raoult a partir de una descripción lógica, excepto Barrow (6) y Metz (28) quienes postulan, mientras que Glasstone (17) hace una inducción histórica para esta ley.

Para la ley de Henry solo Eggers (14), para los enmarcados en Físicoquímica, la postula; todos los textos restantes hacen una descripción lógica. Los textos de Físicoquímica para las Ciencias de la Vida tienden a postular más que los de Físicoquímica en ambas leyes, p.ej. Morris (31) y Crociford (11). Existe otra discrepancia en cuanto a la separación de una u otra ley, es decir, si la ley de Raoult antecede a la de Henry o estas se hallan alejadas, una de la otra. Para fines didácticos se considerarían solo aquellos textos que traten la ley de Henry en seguida de la ley de Raoult, aclarando este punto en el siguiente capítulo.

En cuanto a la fugacidad y la actividad, la descripción lógica es la forma de exposición con la cual, la mayoría de los textos coinciden, aunque existen excepciones como Castellan (9 y 10) Guerasimov (19), Eggers (14) entre otros que postulan ya sea fugacidad o actividad. Solo Maron y Frutton (26) las inducen históricamente.

2.7 EQUILIBRIO EN SISTEMAS BICOMPONENTES CON SOLUTO VOLATIL.

Para este análisis se consideraron importantes los siguientes puntos:

- Aplicación de la regla de las fases para este tipo de equilibrio.
- Desviaciones positivas y negativas del comportamiento ideal.
- Definición de azeótropo.
- Regla de la palanca.

TABLA 2-6

EQUILIBRIO EN SISTEMAS BICOMPONENTES CON SOLUTO VOLATIL

AUTOR	APLICA REGLA DE FASES	DIAGRAMAS DE		DESTILACION FRACCIONADA	EJEMPLO DE SIST. CON DESVIACIONES POSIT. Y NEGAT.	DEFINICION DE AZERTHOPO	REGLA DE LA PALANCA
		P-X	T-X				
ATKINS	X	X	X	X	-	X	X
BARRON	X	X	X	X	X	X	X
CASTELLAN	X	X	X	X	X	X	X
CASTELLAN >	X	X	X	X	X	X	X
GUERASTHOV	-	X	X	X	X	X	X
LEVINE	X	X	X	X	X	X	X
MARON Y P.	-	X	X	X	X	X	X
GLYSTONE	X	X	X	X	X	X	X
EGGERS	X	X	X	X	X	X	X
FARRINGTON	X	-	X	X	X	X	X
BARRON Y LANDO	-	X	X	X	X	X	X
ROBINSON	-	X	X	X	X	X	X
DIJZ PATA	-	X	X	X	X	X	X
BARRON >	X	X	X	X	X	X	X
HUMPL	-	X	X	X	X	X	X
MOORE >	X	X	X	X	X	X	X
NETZ	-	X	-	X	X	X	X
RAULPE	X	X	X	X	X	X	X
GALLEN	X	-	X	-	-	-	X
LEWIS Y RANDALL	-	-	-	-	-	-	X
GLYSTONE	-	X	-	X	X	-	X
DALZISER	-	X	X	X	X	-	X
WATH VAN NESS	X	X	X	X	X	X	-
SEARS	-	-	-	-	-	-	-
STANLEY	-	X	X	X	X	X	-
CHANG	-	-	X	-	-	X	-
MORFIC	-	-	X	X	X	X	-
SAUNDERS	-	-	X	X	-	-	-
TINOCO	-	-	X	X	-	X	-
MOETIN	-	X	X	-	X	X	-
CROSTFORD	-	X	X	X	X	X	X
FISCHBERG	-	-	-	-	-	-	X
JIMENEZ	-	-	-	-	-	-	-
KNIGHT	-	X	X	X	-	-	-
HALLMARK	-	X	X	X	X	X	X
HANDER Y SONESER	-	X	X	X	X	X	X
WILTTEN	-	-	-	-	-	-	X

En la tabla 2-6 se aprecia como los 17 textos revisados de Fisicoquímica, cumplen de manera satisfactoria y similar los puntos analizados, exceptuando a Farrington (16) que no utiliza diagramas presión-composición y tampoco hace mención de la regla de la palanca.

Cabe mencionar que cinco textos de Fisicoquímica para las Ciencias de la Vida, de nueve que fueron analizados, revisan algunos puntos, por ejemplo Chang (12), Saunders (34) y Crockford (11); ninguno de ellos completa el análisis, mientras que los textos restantes no tienen dentro de sus objetivos este tema.

2.8 PROPIEDADES COLIGATIVAS

Para el siguiente análisis se tomó en cuenta:

- Las condiciones con las que parte el autor para obtener las expresiones de las propiedades coligativas.
- Propiedades coligativas para sistemas ideales y reales.

Los textos revisados manejan dos alternativas para la obtención de las expresiones que permiten el cálculo del descenso en el punto de congelación, aumento en el punto de ebullición y la presión osmótica; todas ellas propiedades coligativas. Una alternativa es partir de la condición de igualdad de potenciales como lo hace Atkins (4), Castellan (9), Levine (24), Eggers (14), Farrington (16), entre otros. La otra alternativa es mediante la combinación de la ley de Raoult y la ecuación de Clausius-Clapeyron como lo hace Guerasimov (19), Glasstone (17 y 18), Maron y Lando (25), entre otros.

Dentro del grupo de los textos clasificados como de Físicoquímica no hay homogeneidad al tratar el tema; es decir, dependiendo del autor se maneja una u otra opción; cabe destacar a Barrow (5) el cual desarrolla ambas formas para llegar a las ecuaciones de las propiedades coligativas. Para los textos de Termodinámica y los orientados a las Ciencias de la Vida es notoria una inclinación hacia la alternativa de combinar la ley de Raoult y la ecuación de Clausius-Clapeyron.

La conveniencia de una u otra alternativa se verá en el siguiente capítulo.

Las propiedades coligativas reales, aquellas que introducen en su expresión el concepto de actividad, no son tratadas por todos los autores salvo Castellan (10), Guerasimov (19), Farrington (16), Adamson (1), Barrow (5), Metz (28), Chang (12), Tinoco (36) y Eisenberg (15). De los textos anteriores (19) y (16) no abordan todas las propiedades, considerándolos incompletos en cuanto al tema. Metz por ser un texto esencialmente de problemas solo postula, escribiendo las ecuaciones sin explicación previa. Castellan tiene la particularidad de ser excesivamente repetitivo, pues desarrolla el tema en sistemas ideales, sistemas no ideales y en soluciones electrolíticas, además de que son analizadas en capítulos distantes entre sí, no manteniendo una secuencia didáctica adecuada.

Se considera a textos como Eisenberg (15), Chang (12) y Adamson (1) apropiados para tratar este tema (ver tabla 2.7).

2.9 EQUILIBRIO EN SISTEMAS DE VARIOS COMPONENTES.

Los puntos por analizar en este tema son:

- Equilibrio líquido-líquido
 - i) Diagramas de miscibilidad.
- Equilibrio sólido-líquido
 - i) Diagramas con punto eutéctico simple
 - ii) Análisis térmico
 - iii) Diagramas con punto de fusión congruente.
- Equilibrio en sistemas con más de dos componentes
 - i) Diagrama general.

Como se puede apreciar en la tabla 2.8, existe gran diferencia entre los textos de Fisicoquímica y Fisicoquímica para las Ciencias de la Vida. Esta diferencia refuerza las bases para la clasificación de los textos (tabla 2.1) y en lo que se ha venido haciendo hincapié, que textos de Fisicoquímica para las Ciencias de la Vida son útiles en carreras ingenieriles como libros de consulta.

Son menos los textos de Fisicoquímica que no tratan los temas en su totalidad, como Metz (28) que no aborda el análisis térmico, Moore (29) que tampoco hace mención del diagrama general para tres componentes. Díaz Peña (13) se distingue, debido a su particular forma de exponer estos temas, pues además de tratarlos todos, lo hace de manera muy didáctica, comparado con los demás autores.

2.10 SOLUCIONES ELECTROLITICAS.

En este tema se consideran importantes para el análisis los puntos siguientes:

- El concepto de actividad iónica.
- Teoría de Debye-Hückel.
- Fuerza iónica.
- Determinación del coeficiente de actividad media.
- Cálculo del coeficiente de actividad media en soluciones concentradas.
- Propiedades coligativas para electrólitos.

El concepto de actividad iónica es manejado por los autores Atkins (4), Barrow (5), Levine (24), etc. como contraparte a la actividad de las soluciones no electrolíticas; son pocos como Guerasimov (19), Saunders (34) entre otros, los que no manejan el concepto por considerarlo menos importante que el coeficiente de actividad media.

De acuerdo a la tabla 2.9, para la teoría de Debye-Hückel se consideraron las modalidades de postulación, descripción lógica e inducción histórica. La mayor parte de los textos analizados utilizan la descripción lógica; textos como Metz (28), Aguirre (2), Sandler (33) y Morris (31) la postulan, mientras que Adamson (1) y Crockford (11) utilizan la inducción histórica. Cabe mencionar que los textos que revisan la teoría de Debye-Hückel dan la expresión para calcular la fuerza iónica por lo que se omitió tal punto en la tabla 2.9.

La determinación del coeficiente de actividad media se puede obtener con la ecuación del modelo de Debye-Hückel o por

mediciones de fuerza electromotriz, solubilidad, disociación de electrolito débil, de alguna propiedad coligativa y mediante la ecuación de Gibbs-Duhem. Maron y Lando (25), Metz (26) y Farrington (16) sólo emplean el modelo de Debye-Hückel, en tanto la mayoría utiliza el modelo y alguna otra medición de las antes mencionadas. Cabe destacar a Knight (23) quien mediante un nomograma obtiene el coeficiente de actividad. (ver anexo 3). En soluciones más concentradas el coeficiente puede calcularse con modificaciones al modelo de Debye-Hückel, que es para soluciones diluidas; de acuerdo con la tabla 2.9 no todos los autores contemplan tal expresión. En cuanto a las propiedades coligativas para este tipo de soluciones, los textos que las abordan lo hacen por medio de la ecuación de van't Hoff.

TABLA 2.3

SOLUCIONES ELECTROLITICAS

GRUPO	ACTIVIDAD DIFUSION	TEORIA DEBYE- HÜCKEL	DE DEBYE- HÜCKEL MODIFICADO	MODELO DE HÜCKEL	DETERMINACION DEL COEF. DE ACT. DEBYE- HÜCKEL MODIFICADO	COEF. DE ACT. DEBYE- HÜCKEL	ACT. DE ACT. EN SOL. DIFUS.	PROPIEDADES CALCULADAS
101105	X		X		X	F ₀₀₁		-
101106	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁	X	-
101110	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101111	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101112	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁		X
101113	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101114	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101115	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101116	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101117	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101118	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101119	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101120	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101121	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101122	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101123	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101124	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101125	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101126	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101127	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101128	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101129	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101130	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101131	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101132	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101133	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101134	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101135	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101136	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101137	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101138	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101139	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101140	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101141	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101142	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101143	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101144	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101145	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101146	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101147	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101148	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101149	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101150	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101151	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101152	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101153	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101154	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101155	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101156	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101157	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101158	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101159	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101160	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101161	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101162	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101163	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101164	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101165	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101166	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101167	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101168	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101169	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101170	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101171	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101172	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101173	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101174	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101175	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101176	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101177	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101178	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101179	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101180	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101181	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101182	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101183	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101184	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101185	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101186	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101187	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101188	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101189	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101190	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101191	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101192	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101193	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101194	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101195	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101196	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101197	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101198	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101199	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X
101200	X		X		X	F ₀₀₁ , G ₀₀₁ , G ₀₀₂		X

NOTAS : F₀₀₁ = FUERZA ELECTROSTATICA G = SOLVILITACION d₀₁ = DISOCIACION DE EL ELECTROLITO DEBIL

pe = PROPIEDADES CALCULADAS

gd = GRUPO - DIFUSION

CAPITULO 3

G U I A D I D A C T I C A

3.1 INTRODUCCION

El curso de Fisicoquímica I para la carrera de Ingeniería en Alimentos debe de comprender, de acuerdo con Guevara y Jimenez (20):

Termoquímica

Primera ley de la Termodinámica.

Segunda ley de la Termodinámica.

Equilibrio químico

Con objeto de mantener una secuencia lógica para el curso de Fisicoquímica II de la carrera de Ingeniería en Alimentos, se propone la siguiente guía didáctica para la enseñanza del equilibrio de fases: regla de las fases, equilibrio en sistemas de un componente, equilibrio en sistemas bicomponentes con soluto no volátil y con soluto volátil, equilibrio en sistemas de varios componentes y soluciones electrolíticas.

De acuerdo al planteamiento anterior se proponen los siguientes objetivos:

- Ubicar el equilibrio de fases enseñada del equilibrio químico.
- Establecer una secuencia lógica para los temas del equilibrio de fases.
- Lograr que el alumno aplique los elementos esenciales del equilibrio de fases a procesos como destilación, extracción, adsorción, etc.
- Lograr que el alumno comprenda cómo surgen conceptos como actividad, coeficiente de actividad, fugacidad y los aplique.

3.2 EQUILIBRIO DE FASES PARA UN COMPONENTE.

Las razones por las que se pretende ubicar al equilibrio de fases enseguida del equilibrio químico es debido a que es más fácil retomar algunos aspectos relevantes del equilibrio químico, del curso anterior como son, las expresiones para el potencial químico en mezclas ideales y reales hasta llegar a la generalización, es decir, a la condición general del equilibrio químico, a temperatura y presión constantes:

$$\left[\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \right]_{T,P}$$

donde:

ν = coeficiente estequiométrico

μ = potencial químico

i = denota el componente A, B, C, etc.

Tomando el equilibrio de fases del componente A como una reacción simple de la forma:



donde alfa y beta representan fases diferentes, llegamos a:

$$\mu_{A(\alpha)} = \mu_{A(\beta)}$$

que es la condición de equilibrio entre dos fases para un solo componente.

Es importante resaltar que la nomenclatura para la energía libre molar o potencial químico puede cambiar de un autor a otro, siendo lo más recomendable el denotar a G como la energía libre y a μ como la energía libre molar o potencial químico, siendo:

$$\mu = G/n$$

donde n es el número de moles.

La ecuación de Clapeyron puede obtenerse si consideramos el equilibrio entre las fases α y β a condiciones de P y T de equilibrio.

$$\mu_{\alpha}(T, P) = \mu_{\beta}(T, P)$$

si la presión se incrementara de P a $P+dP$, entonces la T del nuevo estado de equilibrio sería $T+dT$ y los potenciales $\mu+d\mu$, entonces:

$$\mu_{\alpha}(T, P) + d\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}(T, P) + d\mu_{\beta}$$

Restando las dos ecuaciones quedaría:

$$d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta}$$

Si se expresa $d\mu$ explícitamente en términos de dP y dT , aplicando la ecuación fundamental:

$$d\mu_{\alpha} = -\bar{S}_{\alpha} dT + \bar{V}_{\alpha} dP$$

$$d\mu_{\beta} = -\bar{S}_{\beta} dT + \bar{V}_{\beta} dP$$

donde \bar{S} es entropía molar y \bar{V} el volumen molar.

Si $d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta}$ y reordenando:

$$\begin{aligned} (\bar{S}_{\beta} - \bar{S}_{\alpha}) dT &= (\bar{V}_{\beta} - \bar{V}_{\alpha}) dP \\ \frac{dT}{dP} &= \frac{\Delta V}{\Delta S} \quad \text{ó} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \end{aligned}$$

Ecuación de Clapeyron.

Se considera adecuado el planteamiento que hace Atkins (4) cap 7, pags 161-167 y Castellan (9) cap 12, pags 263-267, para este tema, así como las aplicaciones que hacen con la ecuación de Clapeyron.

3.3 REGLA DE LAS FASES.

Para el estudio de la regla de las fases es necesario primeramente definir algunos conceptos como: fase, componente y grados de libertad.

Como se menciona en el capítulo anterior, es importante tener bien claro cada uno de los conceptos anteriores, ya que se hace indispensable para el manejo de la regla de las fases.

De acuerdo a Guerasimov (19) "...se llama fase al conjunto de todas las partes homogéneas del sistema, iguales en todos los puntos por su composición y por todas las propiedades químicas y físicas, (que no dependen de la cantidad) y separadas de las demás partes por cierta superficie visible." Como se puede ver la definición no es fácil de aplicar y se debe tener cuidado al tratar de deducir el número de fases de un sistema. Un ejemplo sencillo sería un sistema que contenga agua en estado líquido y aceite; a simple vista el sistema se consideraría como monofásico, ya que tanto el agua como el aceite están en forma líquida, pero de acuerdo a la definición son dos fases, es decir, el sistema es bifásico ya que tienen diferentes propiedades físicas y químicas.

Lo mismo ocurre con la definición de componente químicamente, algunos autores tratan simplemente como el número de sustancias independientes y otros como Htkins (4), Levine (24), Guerasimov (19) y Castellan(9) dan una definición más profunda. De acuerdo a Guerasimov (19) pag. 354 "...el número componentes es igual al número de sustancias integrantes del sistema, menos el número de

ecuaciones que ligan las concentraciones de estas sustancias en el sistema en equilibrio." La definición se sigue aplicando cuando no existen sustancias reaccionantes, siendo el número de componentes igual al número de especies químicas presentes.

Para la deducción de la regla de las fases se recomienda partir de la igualdad de potenciales, apoyándose paralelamente con los diagramas de fases como en Atkins (4) pag 251, presentando así una mejor exposición y fácil asimilación por parte de los alumnos. Se recomienda a lo largo del tema se realicen ejercicios numéricos, utilizando la regla de las fases y el diagrama de fases.

3.4 SOLUCIONES. GENERALIDADES.

Para abordar el tema de soluciones se recomienda iniciar con la definición de mezcla como lo hace Whitten (39) cap 1, pag 6 "...las mezclas son combinaciones de dos o más sustancias y en ellas cada sustancia conserva su propia identidad y propiedades. Una determinada mezcla será: disolución (o solución), dispersión coloidal o suspensión, según el tamaño de la partícula, la solubilidad y la miscibilidad." Con objeto de reafirmar la diferencia entre los tipos de mezclas, se puede recurrir al mismo Whitten (39) cap 10, pag 288 en sus tablas 10-4 y 10-5. La tabla 10-5 que se muestra a continuación, aborda la clasificación de mezclas en función del tamaño de las partículas.

DISPERSION	EJEMPLO	TAMARO DE LA PARTICULA
Suspensión	arena en agua	mayor que 10,000 angstroms
Dispersión coloidal	almidón en agua	10-10,000 angstroms
Disolución	azúcar en agua	1-10 angstroms

Whitten (39) pag 288, tabla 10-5

En la tabla 10-4, se clasifican los distintos tipos de coloides según los estados de agregación de sus componentes. Aunque el tema de coloides no forma parte del programa, se considera importante como una introducción a mezclas y de mucha utilidad para los sistemas alimenticios. (ver anexo 4).

La definición de solución que más se acerca a la secuencia didáctica de esta guía es la dada por Díaz Peña (13) cap 20, pag 857, "...una disolución es una mezcla homogénea de varios componentes y por lo tanto, monofásica."

Se considera importante que el alumno conozca por qué es de mayor utilidad el uso de las mediciones en fracción mol y molaridad, desde un punto de vista termodinámico, por lo que se recomienda la explicación realizada por Eisenberg (15) cap 7, pags 272-273. Otro aspecto importante, sobre el cual se debe hacer énfasis es en la forma de exponer la concentración para soluciones diluidas, tal como se muestra en las siguientes tablas extraídas del Díaz Peña (13) cap 20, pag 858-859:

Relacion entre diferentes unidades de concentracion en una mezcla binaria

	Fracción mol	Molaridad	Molalidad
Fracción mol	x_2	$\frac{M_1 C_2}{1000 \rho - C_2 (M_2 - M_1)}$	$\frac{M_1 m_2}{1000 + M_1 m_2}$
Molaridad	$\frac{1000 x_2 \rho}{M_1 + x_2 (M_2 - M_1)}$	C_2	$\frac{m_2 \rho}{1000 + \frac{m_2}{M_2}}$
Molalidad	$\frac{1000 x_2}{M_1 (1 - x_2)}$	$\frac{1000 C_2}{1000 \rho - M_2 C_2}$	m_2

En disoluciones diluidas $\rho = \rho_1$ y la concentracion del componente 2 se hace muy pequeña, por lo que en los denominadores de la tabla anterior, el sumando en donde aparece la concentracion del componente 2 es muy pequeño frente al otro y en este caso la tabla se puede escribir:

Relacion entre las distintas unidades de concentracion en una disolucion diluida

	Fracción mol	Molaridad	Molalidad
Fracción mol	x_2	$\frac{M_1 C_2}{1000 \rho_1}$	$\frac{M_1 m_2}{1000}$
Molaridad	$\frac{1000 \rho_1 x_2}{M_1}$	C_2	$\rho_1 m_2$
Molalidad	$\frac{1000 x_2}{M_1}$	$\frac{C_2}{\rho_1}$	m_2

3.5 SISTEMAS BICOMPONENTES CON SOLUTO VOLATIL Y NO VOLATIL.

Para el tema de sistemas bicomponentes se sugiere abordar la solución ideal, llegando a la ley de Raoult mediante una descripción lógica; en seguida tratar la solución ideal diluida que nos llevara a la definición de la ley de Henry. Se considera importante que el alumno conozca la diferencia entre estas leyes tan parecidas en su expresión, pero de diferente zona de aplicación. Para reafirmar la diferencia entre la ley de Raoult y la ley de Henry se sugiere abordar los sistemas bicomponentes con soluto volátil con el tema de desviaciones positivas y negativas a ambas leyes, es decir, llegar al concepto de azeotropía. Se sugiere analizar el problema de separación de azeótropos; revisar el proceso de destilación mediante diagramas presión-composición y temperatura-composición, así como la utilización de la regla de la palanca. El texto que se recomienda para el planteamiento anterior es el Díaz Peña (13).

Un aspecto relevante para las expresiones del potencial químico, es la utilización de conceptos como la fugacidad, la actividad y sus respectivos coeficientes, como medios para transformar las expresiones de los sistemas ideales (potenciales químicos ideales), de manera que describan el comportamiento real de los sistemas, para lo cual se puede utilizar a Atkins (4) cap 6, págs 216-217 en su recuadro B.1.

Se le debe hacer mención al alumno que el concepto de actividad, no solo tiene un significado meramente teórico y abstracto, pues

encuentra su aplicación práctica, como parámetro en la conservación de los alimentos, cuando se habla de la actividad de agua, ya que es un índice de la disponibilidad de agua (en los alimentos), para las reacciones químicas y el crecimiento microbiano. (Ver anexo 5).

A continuación se resumen las expresiones para los potenciales químicos (de acuerdo a Castellan Cap.14 a 16) según el caso. Cabe hacer notar al alumno que el estado de referencia o estado estándar que se fije puede ser real o hipotético.

CASO: Solución con soluto no volátil (solvente volátil)

Para el solvente A en solución:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln x_A$$

Explicación del estado estándar: debido a que el vapor está constituido de solvente puro A, el potencial químico (μ) del vapor es igual al μ del solvente en estado puro.

CASO: Solución con soluto volátil (solvente y soluto volátiles)

Para el solvente A en solución:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln x_A$$

Para el soluto B en solución:

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln x_B$$

Explicación del estado estándar: cuando todos los componentes son volátiles (solvente y solutos), se obtienen los μ 's para cada componente, utilizando su propio estado estándar como referencia.

CASO: Solución ideal diluida.

Para el solvente A en solución:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln x_A$$

Explicación del estado estándar: el estado de referencia es el del solvente puro.

Para el soluto B en solución:

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln x_B$$

Explicación del estado estándar: μ_B^* es el potencial químico que el soluto B tendría en un estado hipotético (extrapolado) en el cual $x_B = 1$, si la ley de Henry se cumpliera en todo el intervalo desde $x_B = 0$ hasta $x_B = 1$.

CASO: Soluciones reales.

Para el solvente A en solución:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A$$

Explicación del estado estándar: todos los solventes obedecen de manera cercana la ley de Raoult cuando $x=1$, es decir, en estado puro por lo tanto la actividad de A (a_A) se vuelve igual a x_A . Por lo que el estado estándar será el del solvente en estado puro.

Para el soluto B en solución:

$$\mu_B = \mu_B^{**} + RT \ln a_B$$

Explicación del estado estándar: μ_B^{**} es el potencial químico que el soluto B tendría en una solución 1 molar, si la solución se comportase como idealmente diluida. Este estado estándar se

denomina solución ideal de molalidad unitaria. En esta ecuación se mide con la actividad, la diferencia entre el μ real de la sustancia en relación al μ de la solución ideal hipotética de molalidad unitaria.

3.6 PROPIEDADES COLIGATIVAS.

Para el estudio de este tema se tienen las siguientes recomendaciones en cuanto a su exposición, ya que los autores analizados abordan de manera indistinta a las propiedades coligativas para soluciones ideales. Para estas se parte de la combinación de la ley de Raoult y ecuación de Clausius-Clapeyron o de igualdad de potenciales; la forma de exposición queda a criterio del profesor, aunque se considera importante presentar las dos.

Cuando se desarrolle a partir de potenciales se deberá hacer un análisis físico al final con diagrama presión-temperatura, como lo hace Adamson (1), ya que se le da al alumno más herramientas para la resolución de problemas.

El tratamiento de las propiedades coligativas para soluciones reales es poco tratado; tan solo nueve de los textos analizados lo hacen. Se recomienda a Adamson (1) que trata simultáneamente los sistemas ideales y los reales; así, como otros métodos para la determinación de pesos moleculares; además presenta en forma de tablas los tipos más importantes de equilibrios de fases que dan cabida a los fenómenos coligativos:

<u>Fases en equilibrio</u>	<u>Condición</u>	<u>Propiedad coligativa resultante</u>
Disolución líquida /====/ vapor	el soluto debe ser no volátil	decrece de la presión de vapor elevación del punto de ebullición
Sólido /====/ disolución líquida	la fase sólida debe estar formada por disolvente puro	decrece del punto de congelación
Disolución líquida /====/ disolvente líquido	membrana semipermeable evita la entrada de soluto a la fase de disolvente puro.	presión osmótica

Adanson (1) cap 10, pag 468, tabla 10-1.

Siguiendo con una explicación física (diagrama) para la elevación del punto de ebullición y la disminución del punto de congelación, en términos de los cambios de presión de vapor; terminando con una presentación en forma de tabla de las ecuaciones para cuatro de las propiedades coligativas:

Ecuaciones de las propiedades coligativas

Efecto: descenso de la presión de vapor

Ecuación exacta* termodinámicamente:

$$\frac{\Delta P}{P_1^0} = 1 - \alpha_1$$

Disolución ideal:

$$\frac{\Delta P}{P_1^0} = x_2$$

Efecto: elevación del punto de ebullición

Ecuación exacta* termodinámicamente:

$$\ln \alpha_1 = -\frac{\Delta H_{v,1}^0}{R} \left[\left(\frac{1}{T_b} \right) - \left(\frac{1}{T_{b,1}^0} \right) \right]$$

Disolución ideal:

$$\ln x_1 = \frac{\Delta H_{v,1}^0}{R} \left[\left(\frac{1}{T_b} \right) - \left(\frac{1}{T_{b,1}^0} \right) \right]$$

Disolución ideal y diluida:

$$\Delta T_b = K_b m$$

Efecto: descenso del punto de congelación

Ecuación exacta* termodinámicamente:

$$\ln \alpha_1 = \frac{\Delta H_{f,1}^0}{R} \left[\left(\frac{1}{T_{f,1}^0} \right) - \left(\frac{1}{T_f} \right) \right]$$

Disolucion ideal:

$$\ln x_1 = \frac{\Delta H_{f,1}^\circ}{R} \left[\left(\frac{1}{T_{f,1}^\circ} \right) - \left(\frac{1}{T_f} \right) \right]$$

Disolucion ideal y diluida:

$$\Delta T_f = k_f m$$

Efecto: de la presion osmotica

Ecuacion exacta* termodinamicamente:

$$-RT \ln x_1 = \Pi V_1$$

Disolucion ideal:

$$-RT \ln x_1 = \Pi V_1$$

Disolucion ideal y diluida:

$$\Pi = CRT$$

Adamson (1) cap 10, pag 493, tabla 10-5

*Estas ecuaciones no son completamente exactas. Las suposiciones tales como constancia del calor de vaporizacion o calor de congelacion se realizan al integrar ΔT_p o ΔT_f . En el caso de la

presion osmotica se han realizado otras suposiciones analizadas en el texto. Estas no son suposiciones serias y en este texto (Adamson (1)) las ecuaciones definidas se consideran como exactas termodinamicamente para el autor.

3.7 EQUILIBRIO EN SISTEMAS DE VARIOS COMPONENTES.

Para el estudio del presente tema no se hacen sugerencias en cuanto a la metodologia de ensenanza, pues casi todos los textos de Fisicoquimica tratan de manera similar los puntos analizados. Con objeto de simplificar la exposicion de los sistemas binarios se propone su estudio segun los posibles tipos de equilibrios entre fases condensadas, mas utilizadas en el curso:

liquido-liquido y solido-liquido.

Equilibrio liquido-liquido.

Como se sabe existen liquidos como el agua y el alcohol que se mezclan en todas proporciones, denominados como completamente miscibles; en cambio, otros no se mezclan en cantidades apreciables y se dice que son inmiscibles. Los casos de mezclas como fenol y agua, en las que su miscibilidad no es total, son denominadas parcialmente miscibles.

Se propone desglosar los tipos de sistemas liquido-liquido en los que se supone la presion de vapor de los dos liquidos muy baja, de manera que la curva de equilibrio liquido-vapor se encuentre lo bastante alejada de la zona de inmiscibilidad. De esta manera se logra una mejor comprension de los sistemas que presentan temperatura critica de disolucion maxima superior (UCST) o sistemas con temperatura de disolucion inferior (LCST), así como sistemas que pueden presentar ambas temperaturas. Una vez analizados estos sistemas, se abordan aquellos sistemas que presentan interseccion de los equilibrios liquido-liquido con el liquido-vapor.

Equilibrio solido-liquido.

Para el equilibrio solido-liquido se considera necesario que el alumno relacione procesos como la extraccion solido-liquido, muy empleada en la industria alimentaria; como ejemplos tenemos:

- Extraccion de café soluble
- Extraccion de aceite por algun solvente
- Extraccion de esencias aromaticas, etc.

En esta operacion, por medio de un solvente, se extrae soluto

soluble en el solvente, siendo el soluto parte de un sólido. La extracción sólido-líquido también recibe el nombre de percolación cuando es llevada a cabo con solvente caliente o a su punto de ebullición.

Se recomienda clasificar a los sistemas condensados en estudio con base en la miscibilidad de los componentes en la fase sólida y líquida, aclarando que en general los diagramas de fases están formados por combinaciones de los diferentes tipos de diagramas simples (ver anexo o), por lo que se hace necesario revisar los mismos. Finalmente hacer un estudio de los diagramas llamados compuestos para obtener las curvas de equilibrio a partir de un análisis térmico, así como dar a conocer las ecuaciones que describen algunas de las curvas dentro de los diagramas.

Para el estudio de los sistemas ternarios se sugiere que el alumno conozca y haga uso de los diagramas triangulares utilizados para representar sistemas de tres componentes, como lo hace Díaz Peña (13).

Se recomienda que durante el desarrollo de los temas se haga uso de los conocimientos anteriores como:

- aplicación de la regla de las fases
- aplicación de la regla de la palanca
- uso de algunas definiciones como fase, componente, etc.

3.8 SOLUCIONES ELECTROLITICAS.

Cuando se trataron las soluciones acuosas se consideraron

solamente aquellos solutos (no electrolíticos) cuyas moléculas permanecen sin cambio al disolverse en el agua. Se debe enseñar al alumno que no todas las sustancias se comportan de esta manera; un gran número incluyendo ácidos, bases y sales, dan lugar a disoluciones acuosas con propiedades coligativas tan grandes como para sugerir que al disolverse en el agua sus moléculas se subdividen; es decir, muestran marcadas desviaciones respecto del comportamiento ideal, aun a concentraciones menores que una solución ideal diluida: estas son las soluciones electrolíticas.

Para la enseñanza de este tema se propone explicar al alumno que aunque dichas soluciones no se comporten de acuerdo a las leyes ideales, la formulación termodinámica que se ha aplicado es útil para el estudio de los iones en solución.

Conviene mencionar algunas características importantes de estas soluciones:

-Los iones interactúan electrostáticamente a grandes distancias por lo que se desvían del comportamiento aun a bajas concentraciones.

-Las disoluciones de estos compuestos se distinguen por su marcada capacidad para conducir la corriente eléctrica.

-Cuando hay varias fases presentes, cada una puede tener un potencial eléctrico diferente.

Se recomienda manejar el concepto de actividad iónica en las expresiones para potenciales químicos, de soluciones electrolíticas.

Como las propiedades termodinámicas de los iones en solución

solamente aquellos solutos (no electrolíticos) cuyas moléculas permanecen sin cambio al disolverse en el agua. Se debe enseñar al alumno que no todas las sustancias se comportan de esta manera; un gran número incluyendo ácidos, bases y sales, dan lugar a disoluciones acuosas con propiedades coligativas tan grandes como para sugerir que al disolverse en el agua sus moléculas se subdividen; es decir, muestran marcadas desviaciones respecto del comportamiento ideal, aun a concentraciones menores que una solución ideal diluida: estas son las soluciones electrolíticas.

Para la enseñanza de este tema se propone explicar al alumno que aunque dichas soluciones no se comporten de acuerdo a las leyes ideales, la formulación termodinámica que se ha aplicado es útil para el estudio de los iones en solución.

Conviene mencionar algunas características importantes de estas soluciones:

-Los iones interactúan electrostáticamente a grandes distancias por lo que se desvían del comportamiento aun a bajas concentraciones.

-Las disoluciones de estos compuestos se distinguen por su marcada capacidad para conducir la corriente eléctrica.

-Cuando hay varias fases presentes, cada una puede tener un potencial eléctrico diferente.

Se recomienda manejar el concepto de actividad iónica en las expresiones para potenciales químicos, de soluciones electrolíticas.

Como las propiedades termodinámicas de los iones en solución

dependen de su potencial químico, la expresión de éstos será:

$$\mu_i = \mu_i^\theta + RT \ln \frac{m_i}{m^\theta}$$

donde θ denota el estado de referencia.

Si el soluto se comportara como un soluto diluido ideal (en el sentido de que cumpliera la ley de Henry) es decir, cuando

$$m_i = m_i^\theta = 1 \text{ mol/kg}$$

El potencial químico de una solución real, introduciendo la actividad será:

$$\mu_i = \mu_i^\theta + RT \ln a_i$$

la actividad se puede expresar en términos de molalidad introduciendo el coeficiente de actividad (γ) si

$$a_i = \gamma_i m_i / m^\theta$$

Cabe mencionar al alumno que no es posible determinar experimentalmente el coeficiente de actividad de una sola especie iónica; solo se puede obtener un valor para el coeficiente de actividad media de un electrolito, pues si un electrolito binario se disocia para dar iones positivos y negativo por unidad molecular, el coeficiente de actividad media queda definido por:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma^+ \cdot \gamma^-)^{1/2}$$

Generalizando, cuando una sal es $M_p X_q$ y se disuelve para dar una solución que contiene los iones:



en la proporción p:q el coeficiente de actividad media estará dado por:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \cdot \gamma_-^q)^{1/n} \quad \text{donde } n = p+q$$

y el potencial químico de cualquiera de las especies por:

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln \frac{m_i}{m^{\ominus}} + RT \ln \gamma_i^{\pm}$$

Un aspecto importante es la determinación del coeficiente de actividad para cada ion mediante la ley límite, es decir, para soluciones diluidas, desarrollada por Debye-Hückel. Se recomienda hacer notar al alumno que aunque este modelo se cumple solo a bajas concentraciones, su importancia es grande por la complejidad del comportamiento iónico.

Por otro lado es necesario que el alumno conozca los métodos experimentales con los cuales puede determinarse el γ_i^{\pm} , como son: la medición de la fuerza electromotriz, mediciones de solubilidad, así como las propiedades coligativas. Para esta última utilizando la ecuación de van't Hoff. Por ejemplo, para el descenso en el punto de congelación de una solución acuosa, de un electrolito:

valor medido de ΔT_f

$$\frac{\text{valor de } \Delta T_f \text{ calculado a partir de la concentración en mol/dm}^3}{\text{valor de } \Delta T_f \text{ calculado a partir de la concentración en mol/dm}^3} = i$$

donde i es el factor de van't Hoff de la disolución.

Para una disolución ideal de no electrolito $i = 1$ y para una disolución ideal de electrolito fuerte i es múltiplo simple de 1.

CAPÍTULO 4
P R O B L E M A R I O

PROBLEMATARIO

Objetivo General:

Introducir al alumno a los cálculos elementales del equilibrio de fases.

Problema 1.4.

Objetivo: Aplicar la ecuación de Clapeyron en el equilibrio sólido-líquido para un componente.

La densidad (ρ) del agua a 0°C y una atm es de 0.9998 g/cm³ y la del hielo a las mismas condiciones es de 0.917 g/cm³. Estimar el punto de fusión del hielo a 300 atm, bajo la suposición de que la temperatura y la presión no afectan a dichas densidades, ni al calor de fusión (ΔH_f) que tiene un valor de 1435 cal/gmol.

$$P_1 = 1 \text{ atm}$$

$$T_1 = 0 \text{ }^\circ\text{C} = 273 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$\Delta V = (1/\rho_{\text{agua}} - 1/\rho_{\text{hielo}})$$

$$[=] \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\Delta V = (1/0.9998 - 1/0.917)$$

$$\Delta V = -0.0903 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\Delta V = -9.031 \times 10^{-5} \text{ l/g}$$

$$\Delta H_f = 1435 \text{ cal/gmol}$$

$$P.M._{\text{H}_2\text{O}} = 18.02 \text{ g/gmol}$$

$$\Delta H_f = \frac{1435}{18.02 \times 24.23} = 3.286$$

$$[=] \frac{\text{cal}}{\text{gmol}} \cdot \frac{\text{gmol}}{\text{g}} \cdot \frac{\text{atm-l}}{\text{cal}}$$

$$[=] \frac{\text{atm-l}}{\text{g}}$$

$$P_2 = 300 \text{ atm}$$

$$T_2 = ?$$

$$\Delta V (P_2 - P_1) = \Delta H_f \ln T_2/T_1$$

$$\ln T_2/T_1 = \frac{\Delta V}{\Delta H_f} (P_2 - P_1)$$

En las curvas de equilibrio tenemos que:

$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$ y aplicando la segunda ley:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_f}{T \Delta V} \quad \text{rearrreglando}$$

$$\Delta V dP = \Delta H_f \frac{dT}{T}$$

integrando con ΔV y ΔH_f como constantes, de acuerdo al problema tenemos:

$$\Delta V (P_2 - P_1) = \Delta H_f \ln T_2/T_1$$

Se recomienda tener cuidado en el análisis dimensional. 1 atm-l = 24.23 cal.

Sustituyendo valores

$$\ln T_2/T_1 = \frac{-9.031 \times 10^{-3} (300-1)}{3.286}$$

$$\frac{T_2}{273} = e^{-0.217 \times 10^{-3}}$$

$$\underline{T_2 = 270.4 \text{ } ^\circ\text{K} = -2.2 \text{ } ^\circ\text{C}}$$

despejando T_2

COMENTARIO: Cabe hacer notar al alumno dos cosas, una que el ΔV es negativo (por el ordenamiento molecular del hielo, debido a puentes de hidrogeno) y la otra que con un elevado incremento en la presión (299 atm) solo se disminuyen aprox. 2 $^\circ\text{C}$

Problema 1.B.

Objetivo: Resolver con la ecuación de Clausius-Clapeyron un caso en el equilibrio líquido-gas para un componente.

Un alimento enlatado que ha pasado por un proceso de cocción a 63°C, es sellado y almacenado a 25°C. Calcule la presión dentro de la lata al momento del sellado, si la presión de vapor del agua a 25°C es de 23.76 mm Hg y el calor de condensación para el agua es de 10,205 cal/mol.

$$P_1 = ?$$

$$T_1 = 63^\circ\text{C} = 338 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$T_2 = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$P_2 = 23.76 \text{ mm Hg}$$

$$\Delta H_c = 10,205 \text{ cal/mol}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{10,205}{1.987} \left(\frac{1}{338} - \frac{1}{298} \right)$$

$$= -1.9473$$

$$\frac{23.76}{P_1} = e^{-1.9473}$$

$$P_1 = \frac{23.76}{0.1426} = 166.5 \text{ mm Hg}$$

Suponiendo que el vapor de agua se comporta idealmente y que el calor de condensación es constante en el intervalo de 25 a 63°C; podemos utilizar la ecuación de Clausius-Clapeyron aplicable al equilibrio líquido-gas:

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

COMENTARIO: El vapor de agua a 63°C ocupa mayor volumen (pues tiene mayor presión) que el de 25°C; por lo que si la lata es sellada a 63°C, cuando se condense ese vapor a 25°C se formará un vacío (ausencia de aire dentro de la lata), evitando crecimiento de microorganismos aerobios.

Problema 1.C.

Objetivo: Calcular la temperatura y la presión en el equilibrio sólido-líquido para un componente.

La presión de vapor del arsenico líquido $As_{(l)}$, está dado por la ecuación $\log_{10} P_{mm}^{\circ} = -\frac{2460}{T} + 6.69$ y la del $As_{(s)}$, por:

$$\log_{10} P_{mm}^{\circ} = -\frac{6947}{T} + 10.80$$

Hallar la temperatura a la cual las dos formas de arsenico tienen la misma presión de vapor, y cuanto vale esta presión.

$$-\frac{2460}{T} + 6.69 = -\frac{6947}{T} + 10.80$$

$$-\frac{2460}{T} + \frac{6947}{T} = 10.8 - 6.69$$

$$\frac{4487}{T} = 4.11$$

$$T = 1091.7 \text{ } ^{\circ}\text{K}$$

$$\log_{10} P_{mm}^{\circ} = \frac{-2460}{1091.7} + 6.69 = 4.43$$

$$P_{mm}^{\circ} = 10^{4.43}$$

$$P_{mm}^{\circ} = 27,327 \text{ mm Hg}$$

Recordando las condiciones para la coexistencia de fases, tenemos para el As :

$$\mu_{As(l)} = \mu_{As(s)}$$

$$P_{As(l)}^{\circ} = P_{As(s)}^{\circ}$$

$$T_{As} = T_{As}$$

Por lo tanto si igualamos las expresiones para la presión de vapor del $As_{(l)}$, con las del $As_{(s)}$, calculamos la T de equilibrio entre estas dos fases.

Sustituyendo el valor de T en cualquiera de las dos expresiones, obtenemos el valor de la presión en este equilibrio.

Problema 2.6.

Objetivo: Aplicar la regla de las fases cuando exista reacción química.

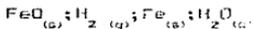
A temperaturas próximas a 1000 °C se establece equilibrio en las dos reacciones de reducción:



a) si en un reactor se introducen $\text{FeO}_{(s)}$ y $\text{H}_{2(g)}$ cuantos componentes, fases y grados de libertad ha de tener este sistema.

b) si en el reactor se introducen $\text{FeO}_{(s)}$, $\text{H}_{2(g)}$ y $\text{CO}_{(g)}$. Cuantos componentes, fases y grados de libertad tendrá ahora este sistema.

a) especies químicas independientes:



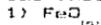
$\rho = 4$
equilibrios entre las especies:



$q = 1$

entonces: $C = 4 - 1 = 3$ componentes

las fases son:



son tres fases, ($P=3$)

Los grados de libertad (F)

$$F = C - P + 2$$

$$F = 3 - 3 + 2$$

$$F = 2$$

Determinando primero el número de componentes (C), recordando que en una reacción el número de componentes es igual al número de especies químicas independientes (ρ), menos el número de equilibrios (q) entre tales especies:

$$C = \rho - q$$

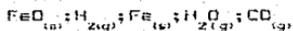
Para poder aplicar la regla de las fases

$$F = C - P + 2$$

determinamos el número de fases recordando que las mezclas de gases se toman como una sola fase homogénea.

Que pueden ser la presión y una composición.

b) especies químicas independientes:



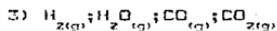
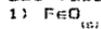
$$e = 6$$

$$q = 2$$

por lo tanto:

$$C = 6 - 2 = 4$$

Las fases son:



$$P = 3$$

$$F = C - P + 2$$

$$F = 4 - 3 + 2$$

$$F = 3$$

Las especies químicas independientes tomando en cuenta los equilibrios posibles son:

como tenemos dos equilibrios entre estas especies:

Las fases presentes:

Los grados de libertad:

Problema 3.A.

Objetivo: Construir el gráfico T-x para determinar el número de platos teóricos en un sistema bicomponente con soluto volátil (solución ideal).

A partir de los siguientes datos cuya presión total fue de 1 atm.

a) construir en diagrama T-x la curva de equilibrio líquido-vapor para el benceno,

b) mencionar el número de platos teóricos necesarios en una columna de destilación para obtener un destilado con $x_B = 0.85$ a partir de una solución con $x_A = 0.15$, suponga comportamiento ideal.

Temperatura (°C)	P_A (benceno) (mm Hg)	P_B (tolueno) (mm Hg)
80.02	760	300.00
84.00	852	333.00
88.0	957	379.50
92.0	1,078	432.00
96.0	1,204	492.50
100.0	1,344	559.00
104.0	1,495	625.50
108.0	1,659	704.50
110.4	1,748	760.00

Para construir la curva necesitamos la composición de A o de B contra la temperatura, ahora: existe un estado de equilibrio entre las fases de vapor y líquida formada por dos componentes, el sistema se describe por medio de las siguientes ecuaciones:

$$P y_A = P_A^{\circ} x_A \dots (1)$$

$$P y_B = P_B^{\circ} x_B \dots (2)$$

$$y_A + y_B = 1 \dots (3)$$

$$x_A + x_B = 1 \dots (4)$$

$$P(y_A + y_B) = P_A^0 x_A + P_B^0 x_B$$

$$P(1) = P_A^0 x_A + P_B^0 x_B$$

$$P = P_A^0 x_A + P_B^0 (1-x_A)$$

$$x_A = \frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0}$$

$$y_A = \frac{P_A^0 x_A}{P}$$

$$x_A = \frac{760 - 760}{760 - 500} = 1$$

$$x_A = \frac{760 - 533}{852 - 533} = 0.8227$$

$$y_A = \frac{852 \times 0.8227}{760} = 0.922$$

T(°C)	x _A	y _A
80.02	1.0	1.0
84.0	0.8227	0.922
88.0	0.6588	0.829
92.0	0.5077	0.730
96.0	0.3760	0.595
100.0	0.2561	0.450
104.0	0.1547	0.304
108.0	0.0581	0.1268
110.4	0.0	0.0

Sumando (1) y (2) y aplicando (3):

de acuerdo a (4):

$$x_B = 1 - x_A$$

x_A = fracción mol de A en fase líquida

para la fase vapor:

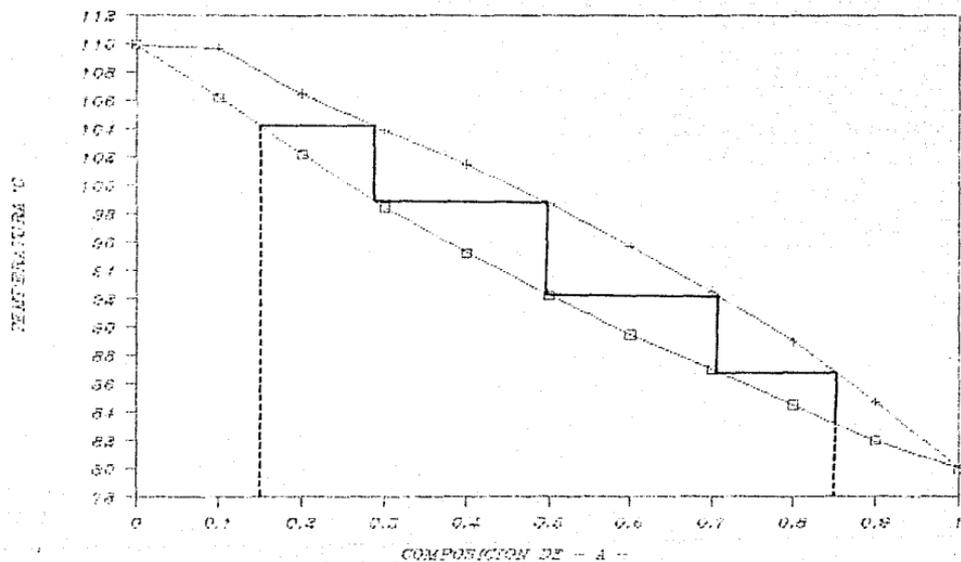
como los datos son obtenidos a una P total de 1 Atm x_A e y_A para 80.02 °C será:

para 84.00 °C :

Tabulando para el componente A

Grificando T vs. x_A y obtenemos que son cuatro platos teóricos, para obtener un destilado con x_A = 0.85 a partir de una solución con x_A = 0.15. (ver grafica).

COMPONENTE -- A --



Problema 3.E.

Objetivo: Construir los gráficos $P-x$ y comentar las desviaciones al comportamiento ideal en un sistema bicomponente con soluto volátil (aplicando ley de Raoult, ley de Henry y a sistema real). Utilizando los datos siguientes haga una curva de P_A y P_{soln} en función de x_B .

P_A (torr)	P_B (torr)	x_B
600	0	0
540	13	0.1
475	25	0.2
411	42	0.3
347	88	0.4
269	179	0.5
160	350	0.6
81	462	0.7
50	455	0.8
25	622	0.9
0	700	1.0

Incluyendo curvas de $P_A = P_A^{\circ} x_A$ y $P_{\text{soln}} = \sum_{i=1}^{\text{comp}} P_i$ en la gráfica. Calcule γ_1 a $x_B = 0.2$ utilizando $\gamma_1 = P_1 / (x_1 P_1^{\circ})$; calcule γ_B usando $\gamma_2 = P_2 / (k_2 x_2)$

$$P_A = P_A^{\circ} (1 - x_B)$$

$$P_{A1} = 600 (1 - 0) = 600$$

$$P_{A2} = 600 (1 - 0.1) = 540$$

⋮

$$P_{An} = P_A^{\circ} (1 - x_{Bn})$$

Utilizando $P_i = P_i^{\circ} x_i$ para calcular P_A y P_B ; y siendo

$$x_A + x_B = 1; \quad x_A = 1 - x_B$$

$$P_A = P_A^{\circ} (1 - x_B)$$

$$P_{H1} = P_{H1}^0 x_{H1}$$

$$P_{H1} = 700 (0) = 0$$

$$P_{H2} = 700 (0.1) = 70$$

⋮

$$P_{Hn} = P_{Hn}^0 x_{Hn}$$

$$P_{soln} = P_A + P_B$$

$$P_{soln, 1} = 600 + 0 = 600$$

$$P_{soln, 2} = 540 + 13 = 553$$

⋮

etc.

Para el componente A

$$y_A = \frac{P_A}{P_A^0} (x_A)$$

$$y_A = \frac{475}{(0.8)(600)} = 0.989$$

Para el componente B

$$y_B = \frac{P_B}{P_B^0} (x_B)$$

$$y_B = \frac{25}{(0.2)(700)} = 0.178$$

$$y_B = \frac{P_B}{k_B} x_B$$

$$y_B = \frac{25}{(0.2)(135)} = 0.926$$

Para calcular la presión total de la solución:

Para calcular el coeficiente de actividad del componente A:

Para calcular el coeficiente de actividad del componente B:

Cálculo de y_B con la constante de la ley de Henry (k_B) donde k_B es el valor de la intersección de la curva con el eje de las ordenadas de la gráfica:

$$P_B / y_B \text{ vs. } x_B$$

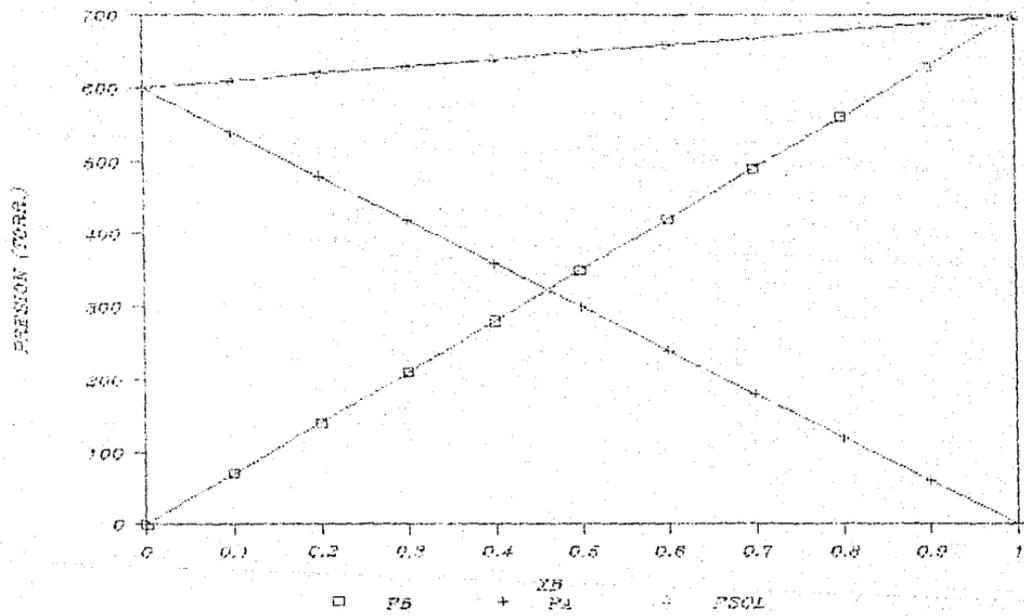
es decir cuando $x_B = 0$.

Tabulando los datos:

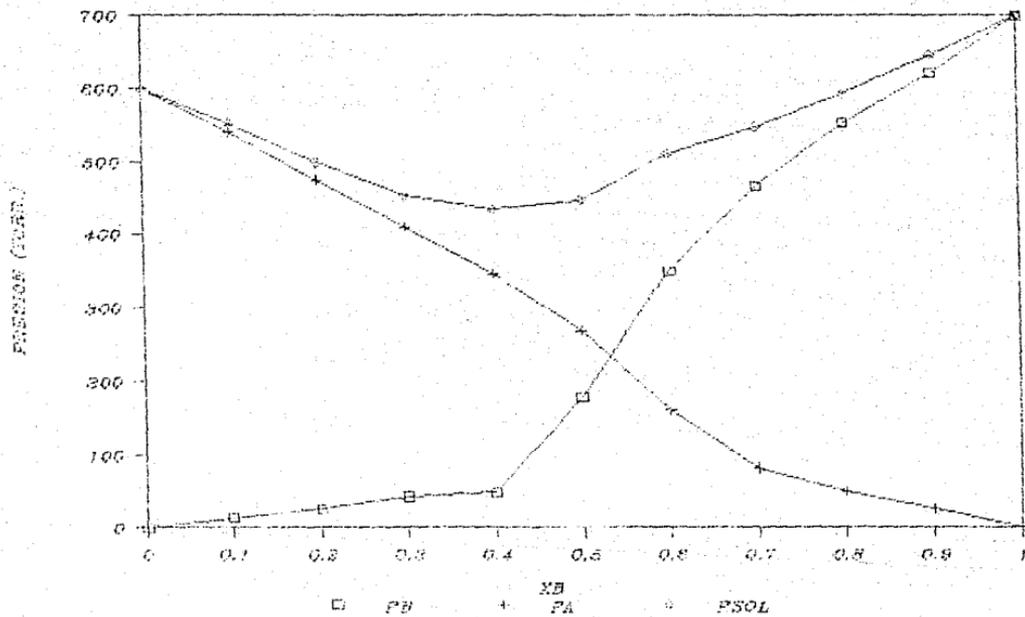
x_B	sistema real			sistema ideal			P_B/x_B
	P_B	P_A	P_{soln}	P_B	P_A	P_{soln}	
0	0	600	600	0	600	600	0
0.1	13	540	553	70	540	610	130
0.2	25	475	500	140	480	620	125
0.3	42	411	453	210	420	630	140
0.4	66	347	405	280	360	640	220
0.5	179	269	448	350	300	650	358
0.6	350	161	511	420	240	660	600
0.7	467	81	548	470	180	670	667.1
0.8	553	50	593	560	120	680	678.7
0.9	622	25	647	630	60	690	691
1.0	700	0	700	700	0	700	700

Se puede apreciar la variación que existe en la presión de B para un sistema real comparado con el sistema ideal, nótese que a medida que x_B tiende a 1, las presiones tienden a igualarse (se cumple la ley de Henry). Caso contrario sucede con la P_A cuando x_B tiende a cero las presiones de A en el sistema ideal se asemejan al sistema real, cumpliéndose así el comportamiento en la zona de validez para la ley de Raoult.

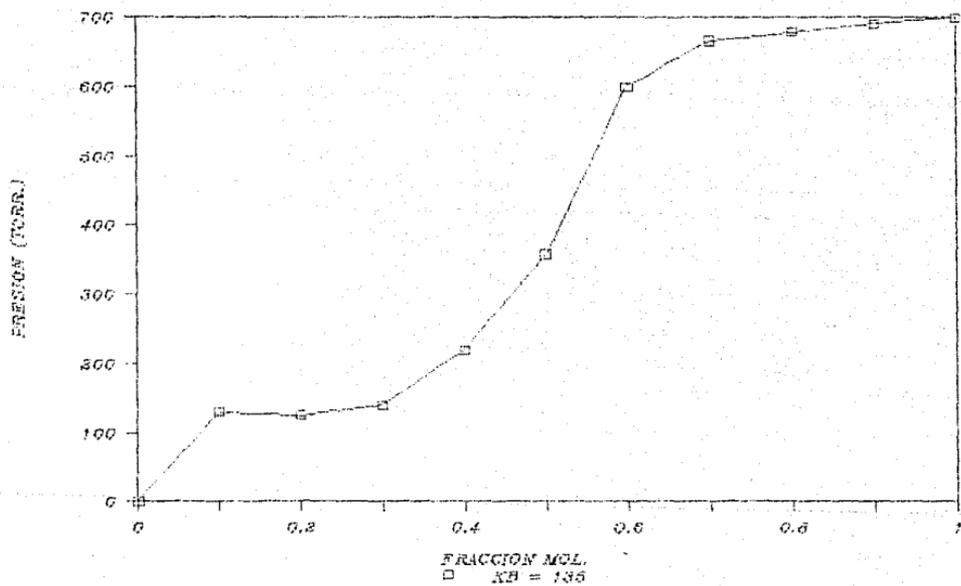
COMPORTAMIENTO IDEAL



COMPORTAMIENTO REAL

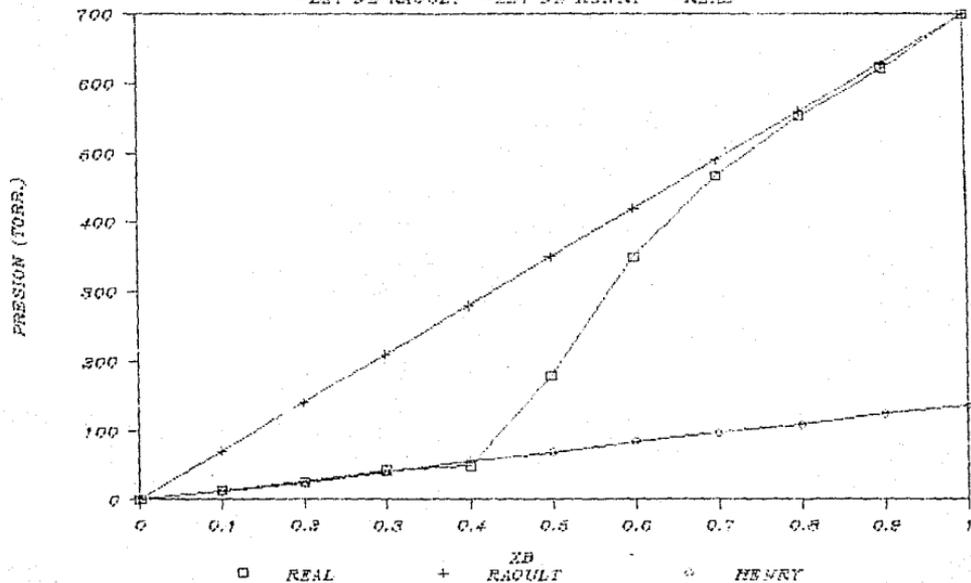


CALCULO DE KB.



PB DE ACUERDO A:

-LEY DE RAULT -LEY DE HENRY -REAL



Problema 4.A.

Objetivo: Derivar una expresión que permita relacionar la fracción mol y la temperatura en el equilibrio liquido-vapor con soluto no volátil (comportamiento ideal).

A partir de la ecuación de Clapeyron derivar una expresión que permita relacionar $\ln(1-x_2)$, T y T_0 suponiendo solamente que la ley de Raoult es válida y que ΔH_v varía según:

$$\Delta H_v = A + BT + CT^2 + DT^3$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T} \cdot \frac{P}{RT} \quad \text{reordenando:}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

siendo ΔH función de T :

$$\frac{dP}{P} = \frac{1}{R} \left(\frac{A}{T^2} + \frac{BT}{T^2} + \frac{CT^2}{T^2} + \frac{DT^3}{T^2} \right) dT$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{1}{R} \left(\frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C + DT \right) dT$$

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = \frac{1}{R} \int_{T_0}^T \left(\frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C + DT \right) dT$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{1}{R} \left[A \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + B \ln \frac{T}{T_0} + C(T - T_0) + \frac{D}{2} (T^2 - T_0^2) \right]$$

sustituyendo:

$$\ln(1-x_2) = -\frac{1}{R} \left[A \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + B \ln \frac{T}{T_0} + C(T - T_0) + \frac{D}{2} (T^2 - T_0^2) \right]$$

La ecuación de Clapeyron combinándola con la segunda ley es:

cuando es proceso de vaporización el volumen mayor corresponde al vapor por lo que ΔV es prácticamente V_{vapor} y este obedece la ley de los gases ideales

Integrando entre los límites P_0 a P y de T_0 a T :

Aplicando la ley de Raoult

$$P = P_0 x_1$$

y como $x_1 + x_2 = 1$ tenemos:

$$\frac{P}{P_0} = (1-x_2)$$

Para el agua las constantes de la ecuación del calor de vaporización (ΔH) del problema anterior son:

$$A = 13,425$$

$$B = -9.81$$

$$C = 7.5 \times 10^{-5}$$

$$D = 4.46 \times 10^{-7}$$

Calcular la fracción molar del soluto en solución cuando la elevación en el punto de ebullición es de 0.5°C .

El punto de ebullición del agua a $P = 1 \text{ atm}$ es igual a $100^\circ\text{C} = 373^\circ\text{K}$ sustituyendo:

$$\ln(1-x_2) = -\frac{1}{1.087} \left[13,425(7.6 \times 10^{-6}) + 9.81 \ln \frac{373.5}{373} + 7.5 \times 10^{-5}(0.5) + \frac{4.46 \times 10^{-7}}{2} (373.5^2 - 373^2) \right]$$

$$\ln(1-x_2) = -0.031$$

$$1-x_2 = e^{-0.031}$$

$$x_2 = 0.0305$$

Problema 4.B.

Objetivo: Aplicar la ecuación de Heldman D. R. en el equilibrio sólido-líquido para sistemas bicomponentes, en el caso de una disminución del punto de congelación.

De acuerdo a Heldman D.R. se puede hallar la relación entre la temperatura de congelación con la fracción de agua sin congelar en un alimento, usando la propiedad coligativa del descenso en el punto de congelación, con la siguiente expresión:

$$\ln \left[\frac{w_A/M_A}{(w_A/M_A) + (w_B/M_B)} \right] = \frac{\lambda_f M_A}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T_i} \right)$$

donde w_A = fracción de agua sin congelar

M_A = peso molecular del agua

w_B = fracción de los solutos

M_B = peso molecular de los solutos

λ_f = calor latente de fusión del agua = 79.69 cal/g

T_o = punto de congelación del agua

T_i = temperatura de congelación de la solución pura

Si la temperatura de congelación del jugo de manzana concentrado con un contenido de 49.8 % de agua es de 11.6 °F (- 11.3 °C).

Calcular las temperaturas de congelación cuando se tenga 10, 20, 40, 60, 80, 90 y 95% de agua congelada; graficar el % de agua sin congelar contra la temperatura calculada.

$$\ln \left[\frac{0.498/18.02}{\frac{0.498}{18.02} + \frac{0.502}{M_B}} \right] = \frac{79.69 (18.02)}{1.987} \left(\frac{1}{273.15} - \frac{1}{261.8} \right)$$

Primero es necesario conocer el peso molecular de los solutos, sabiendo que $T_i = 261.8^{\circ}\text{K}$ con un $w_A = 0.498$; sustituyendo en la ecuación dada por Heldman obtenemos el valor del

$$\ln\left(\frac{0.0276}{0.0276 + \frac{0.502}{M_B}}\right) = -0.1146$$

$$\frac{0.0276}{0.0276 + \frac{0.502}{M_B}} = e^{-0.1146} = 0.8917$$

$$\frac{0.502}{M_B} = 3.36 \times 10^{-3}$$

$$M_B = 0.502 / 3.36 \times 10^{-3}$$

$$M_B = 149.6 \text{ g/gmol}$$

Para 90% de agua no congelada

$$\ln\left[\frac{0.9718 \cdot 0.2}{18.02 + \frac{0.1}{149.6}}\right] =$$

$$\frac{(79.65) \cdot 18.02}{1.987} \left(\frac{1}{273.15} - \frac{1}{T_{100}}\right)$$

$$-0.01329 = 722.7 \left(\frac{1}{273.15} - \frac{1}{T_{100}}\right)$$

$$\frac{1}{T_{100}} = 3.479 \times 10^{-3}$$

$$T_{100} = 271.78 \text{ K} = -1.37 \text{ }^\circ\text{C}$$

% de agua
sin congelar

T_R ($^\circ\text{K}$)

90	271.78
80	270.12
60	265.40
40	257.01
20	237.80
10	213.80
5	188.40

peso molecular de los solutos
(M_B).

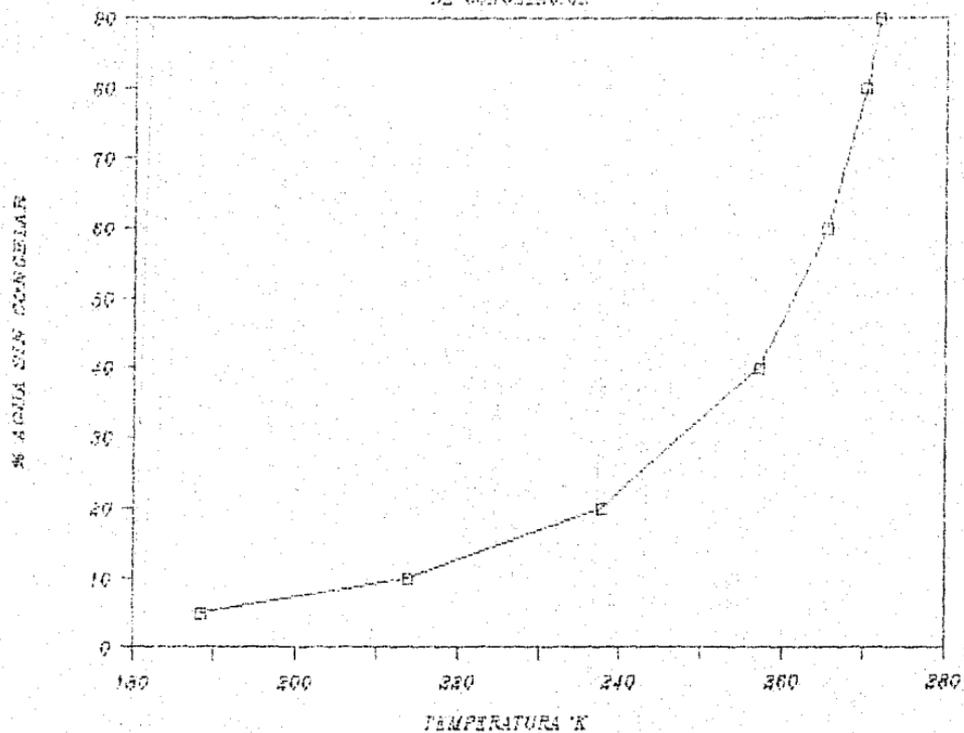
La temperatura de congelación de la solución cuando se tiene 70% de agua sin congelar, es decir 10% congelada es:

Se sigue el mismo procedimiento para los demás % de agua congelada.

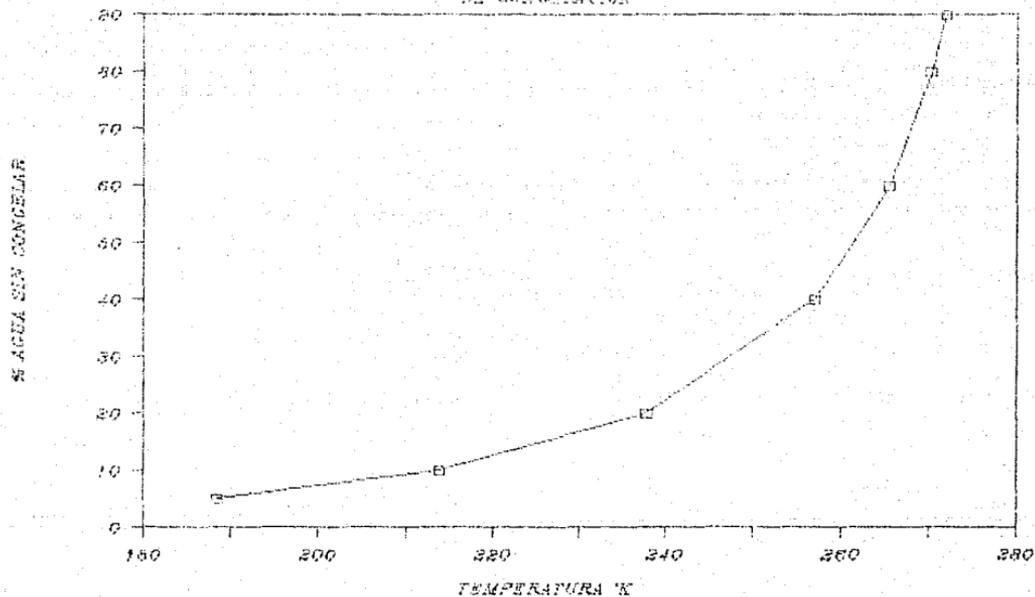
Tabulando los datos:

En esta tabla de datos así como en la gráfica, se puede apreciar como a medida que se congela el agua pareciera que se aumenta el número de solutos. Lo que sucede es que en el agua sin congelar se encontrara el mismo número de solutos que al principio.

ABATIMIENTO DEL PUNTO DE CONGELACION



ABATIMIENTO DEL PUNTO DE CONGELACION



Problema 4.C.

Objetivo: Calcular el peso molecular de una sustancia en el equilibrio sólido-líquido (sistemas bicomponentes) con la manifestación de la presión osmótica.

Los siguientes datos de presión osmótica fueron obtenidos para una proteína disuelta en su punto isoeléctrico y a 278°K (o sea 5°C) en buffer de 0.18 mol/lit.

C (concentración) de proteína g/lit	7.3	18.4	27.6	42.1	57.4
Π atribuible a la proteína (kPa)	0.211	0.533	0.804	1.236	1.701

Calcular el peso molecular de la proteína (M_2).

$$\frac{\Pi}{CRT} = \frac{1}{M_2}$$

Para $\Pi=0.211$; $C=7.3$

$$\frac{0.211}{7.3(8.314)278} = 1.2505 \times 10^{-5}$$

Para $\Pi=0.533$; $C=18.4$

$$\frac{0.533}{18.4(8.314)278} = 1.2533 \times 10^{-5}$$

Tabulando:

Π/CRT	C(g/lit)
1.2505×10^{-5}	7.3
1.2533×10^{-5}	18.4
1.2603×10^{-5}	27.6
1.2702×10^{-5}	42.1
1.2821×10^{-5}	57.4

En la práctica la ecuación para la presión osmótica:

$$\Pi = CRT/M_2$$

se reordena para dar:

$$\Pi/CRT = 1/M_2$$

de manera que con mediciones experimentales de la presión osmótica a diferentes concentraciones de soluto a $T=cte.$ se pueden obtener valores de: Π/CRT que graficados contra la concentración de soluto C , nos da una línea recta que intercepta a la ordenada

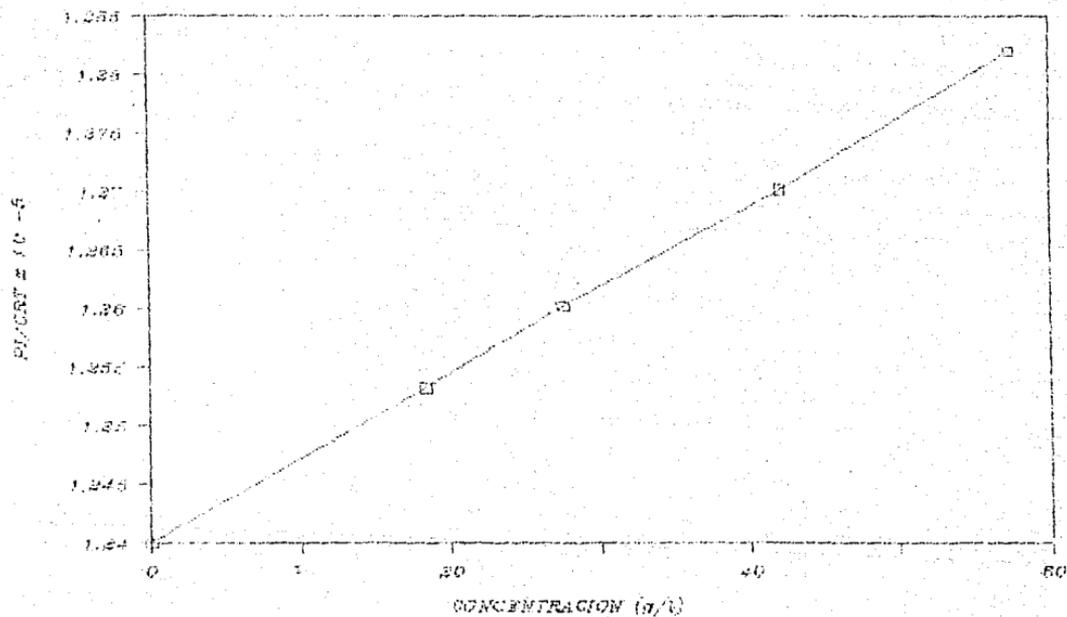
$$\Pi/CRT = 1/M_2$$

que es el inverso del peso molecular de la proteína, siendo esta homogénea. De no serlo obtendremos el número promedio del peso molecular de tales proteínas.

De acuerdo a la gráfica:

$$M_2 = 80,547 \text{ g/gmol}$$

CALCULO DE PESO MOLECULAR



Problema 5.A.

Objetivo: Construir la curva de equilibrio para una extracción sólido-líquido.

Cristalización.- Por medio de esta operación se obtienen sólidos cristalinos a partir de una solución líquida saturada.

En muchos casos es deseable obtener los sólidos en forma de cristales, pues así es más fácil almacenarlos, conservarlos y utilizarlos; además por medio de la cristalización se pueden obtener sustancias puras, las que solo tienen el sólido deseado y el agua de cristalización. El azúcar es el nombre comercial de la sacarosa que se expende en los comercios con distintos grados de pureza. En la etapas finales de purificación del azúcar esta se concentra mediante la cristalización.

Si se hace una solución de glucosa en agua a 60 °C y en una concentración del 60% en peso y si esta se enfría hasta 10 °C, cuanta glucosa y aguas madres se obtendrían; cuál será la concentración de las aguas madres. Suponga 100 kg de solución de glucosa inicialmente.

Datos:

Solubilidad del azúcar de caña en agua	
Temperatura (°C)	% en peso de agua
0.5	35.2
15	44.96
22	49.37
30	54.64
35	58.00
40	62.00
45	65.00
50	71.00
54	76.00
70	78.00
80	81.00

De acuerdo a la grafica.

Primero localizamos el punto
SS (60% ; 70°C)

y recordamos la regla de las
fases para este.

$$F = C - P + 2$$

los componentes:

- 1) sacarosa
- 2) agua

$$C = 2$$

las fases:

- 1) solida (sacarosa)
- 2) liquida (agua)

$$P = 2$$

$$\text{entonces } F = 2 - 2 + 2$$

$$F = 2$$

que son, la temperatura y la
composicion.

Segundo, descendemos vertical-
mente desde el punto señalado
hasta la temperatura $T = 10^\circ\text{C}$
en este punto de manera hori-
zontal llegamos a la linea de
saturación o de equilibrio y
leemos la concentración de so-
lutos (sacarosa) que tienen
las aguas madres (AM)

$$AM (0.42)$$

es decir, que los kg de AM que
se formen tendrán tal composi-
ción de sacarosa.

La concentración de sacarosa en
los cristales (CS) es

$$CS (1.0)$$

es decir, que los cristales
son sacarosa en estado puro o
100% de sacarosa.

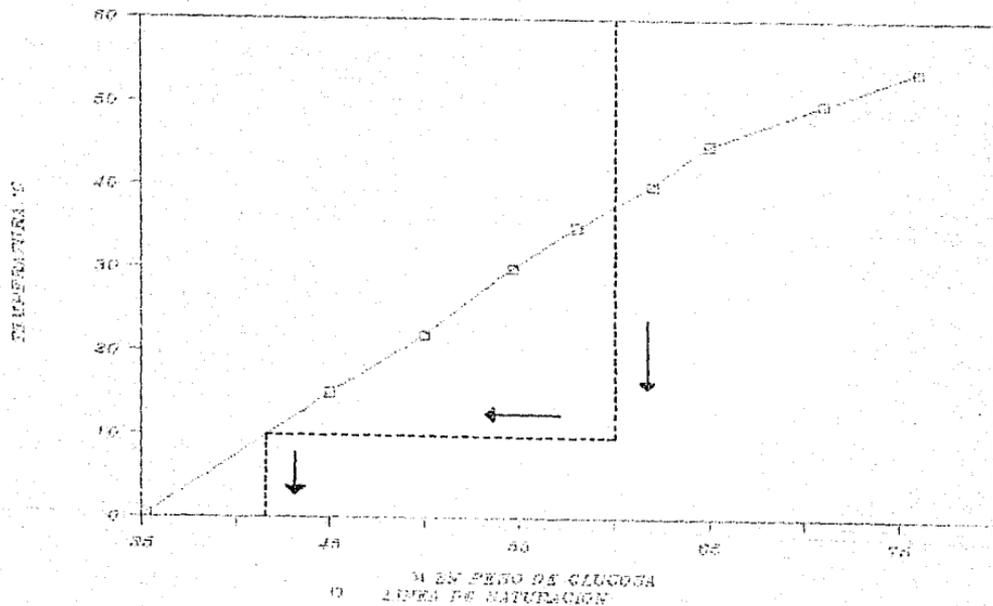
La alimentación (SS) de acuerdo
al problema tenia 0.6 o 60% de
sacarosa y como SS a 10°C se
separa en cristales CS y en AM
aguas madres de acuerdo a sus
respectivas composiciones tene-
mos que:

$$SS = CS + AM \quad \dots (1)$$

$$SS(0.6) + CS(1.0) + AM(0.42) \dots (2)$$

$$100(0.6) + CS + 0.42AM$$

SOLUBILIDAD DE LA GLUCOSA EN AGUA



$$CS = SS - AM \dots (1a)$$

$$60 = (SS-AM) + 0.42AM$$

$$60 = (100-AM) + 0.42AM$$

$$60-100 = -AM + 0.42AM$$

$$-40 = -0.58AM$$

$$AM = 68.9 \text{ kg}$$

$$CS = 100 - 68.9$$

$$CS = 31.1 \text{ kg cristales de sacarosa.}$$

si de (1) despejamos CS y sustituimos su valor en (2); para saber el valor de AM:

Para conocer cuantos kg de CS obtenemos, sustituimos SS y AM en (1a).

C O N C L U S I O N E S

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

CONCLUSIONES

De acuerdo a la revisión bibliográfica se concluye que es necesario:

Iniciar al alumno en las operaciones de la Ingeniería en Alimentos involucradas en los temas tratados, reforzando así la importancia de la Físicoquímica en la carrera.

Partir con el criterio de igualdad de potenciales pues si tal condición es comprendida, se lograra que el alumno asimile casos en los que la igualdad de potenciales sea fundamental.

Abordar los sistemas reales con el concepto de actividad. Debido a que la actividad es manejada como parametro en la ciencia y tecnología de los alimentos.

Dar un enfoque más físicoquímico a la carrera de Ingeniería en Alimentos mediante textos avocados para ello.

El problemario permite ubicar al alumno en la resolución de problemas de su área, mediante objetivos y apoyo teórico, reforzando lo aprendido en el curso.

Debido a que no se conoce una obra específica de Físicoquímica para la carrera, se considera útil la guía didáctica elaborada en el presente trabajo para desarrollar un texto de acuerdo a las necesidades planteadas.

A N E X O S

Anexo 1.- Programa de la asignatura.

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

División de Ciencias Químico-Biológicas
Departamento de Ciencias Químicas
Sección de Físicoquímica

I.- Asignatura: FÍSICOQUÍMICA II

II.- Clave de la asignatura: 1307

III.- Carrera: Ingeniería en Alimentos

IV.- Objetivo de la asignatura:

Comprender el concepto de equilibrio químico y aplicarlo a diferentes sistemas (reacciones químicas, sustancias en diferentes fases y soluciones), así como, analizar la influencia de la presión, temperatura y concentración en las propiedades de sistemas en equilibrio.

V.- Contenidos de la asignatura:

1.-EQUILIBRIO EN SISTEMAS REACCIONANTES

1.1.-Reacciones homogéneas y heterogéneas.

1.2.-Grado de avance de la reacción.

1.3.-Efecto de la temperatura en la conversión de una reacción.

2.-EQUILIBRIO DE FASES.

2.1.-Regla de las fases.

2.2.-Grados de libertad y número de componentes de un sistema.

2.3.-Deducción de la regla de las fases.

- 2.4.-Equilibrio entre dos fases de un solo componente.
- 2.5.-Ecuacion de Clapeyron.
- 2.6.-Diagramas de fases.
- 2.7.-Concepto de presion de vapor.
- 2.8.-Ecuacion de Clausius-Clapeyron.
- 2.9.-Procesos de liofilización (equilibrio sólido-vapor)
- 3.-SOLUCIONES.
- 3.1.-Concepto de soluto y disolvente.
- 3.2.-Diferentes formas de exponer la concentración.
- 3.3.-Definición de solución ideal.
- 3.4.-Ley de Raoult.
- 3.5.-Potencial químico de soluciones diluidas.
- 3.6.-Propiedades coligativas.
- 3.6.1.-Abatimiento en la presión de vapor.
- 3.6.2.-Abatimiento en el punto de congelación.
- 3.6.3.-Elevación en el punto de ebullición.
- 3.6.4.-Presión osmótica.
- 3.7.-Aplicaciones de las propiedades coligativas en la industria.
- 3.8.-Concepto de solubilidad.
- 4.-SOLUCIONES CON SOLUTO NO ELECTROLITO Y VOLÁTIL.
- 4.1.-Sistemas líquido-líquido miscibles.
- 4.1.1.-Soluciones ideales miscibles.
- 4.1.2.-Diagramas $P-x$ y $i-x$.
- 4.1.3.-Aplicación de la regla de las fases.
- 4.1.4.-Destilación.
- 4.1.4.1.-Tipos de destilación.

- 4.1.4.2.-Desviaciones de la ley de Raoult.
- 4.1.4.3.-Azeotropía.
- 4.1.4.4.-Separación de azeotropos.
- 4.2.-Sistemas líquido-líquido parcialmente miscibles e inmiscibles.
 - 4.2.1.-Análisis de los diagramas T-x.
 - 4.2.2.-Distribución de un soluto entre dos líquidos inmiscibles.
 - 4.2.3.-Ley de distribución de Nerst. (Extracción fase líquida).
- 4.3.-Sistemas gas-líquido.
 - 4.3.1.-Solubilidad.
 - 4.3.2.-Efecto de la temperatura y la presión.
 - 4.3.3.-Ley de Henry.
 - 4.3.4.-Desviaciones de la idealidad.
- 4.4.-Sistemas líquido-sólido.
 - 4.4.1.-Solubilidad.
 - 4.4.2.-Puntos eutécticos.
 - 4.4.3.-Análisis térmico.

VI.- Conocimientos necesarios para cursar la asignatura:
Fisicoquímica I y Cálculo elemental.

Anexo 2.- Proceso de vaporización.

Considerando el proceso de vaporización en términos de la ecuación de Clapeyron:

$$dP/dT = \Delta H/T\Delta V \dots\dots\dots(1)$$

donde ΔH es el calor de vaporización del vapor real y ΔV es el incremento en el volumen desde el líquido hasta el vapor real. Ambas cantidades se hallan afectadas por la imperfección del gas. Es posible aplicar las correcciones por imperfecciones del gas al ΔH y al ΔV de manera que exprese su dependencia con la temperatura para integrar la ecuación (1) de forma exacta. Para hacer esto posible es conveniente considerar la vaporización como una reacción en la cual la constante de equilibrio está dada por la relación entre la fugacidad del vapor (f_g) a la actividad (a_l) del líquido.

$$d \{ \ln (f_g/a_l) \} / dT = d \{ -\Delta G^\circ / RT \} / dT = \Delta H^\circ / RT^2 \dots(2)$$

De esta manera los efectos de imperfección del gas son incluidos en la relación f_g/P para el gas, y el efecto del volumen del líquido se incluye en a_l . En consecuencia ΔH° es el calor de vaporización para el gas ideal. La dependencia de ΔH° con la temperatura es ahora:

$$\Delta Cp^\circ = Cp_{(g)}^\circ - Cp_{(l)}^\circ$$

donde $Cp_{(g)}^\circ$ es la capacidad calorífica del gas ideal. A bajas presiones se puede tomar a_l igual a 1 cuando no es necesaria una alta precisión.

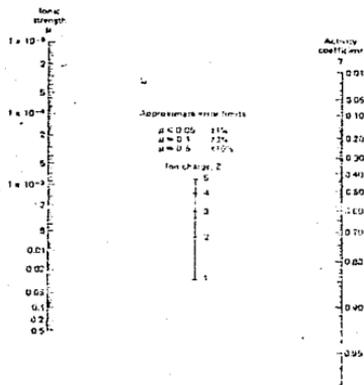
Para aplicar la ecuación (2) a mediciones de presión de vapor de

una sustancia particular se convierte primero cada medición de presión de vapor a fugacidad.

Para el volumen del líquido se calcula fácilmente v_l a la presión de vapor.

Traducción del Lewis y Randall (30) cap 33, pags 532-533.

Anexo I.- Nomograma. Cálculo del coeficiente de actividad.



Nomograma para la estimación de los coeficientes de actividad iónica. Para obtener γ , alinear el valor de la fuerza iónica de la solución con la carga z del ion y leer extrapolando en la línea que une estos dos puntos, el valor del coeficiente de actividad γ sobre el eje (a mano derecha). Reimpreso con permiso de J. N. Butler, Ionic Equilibrium, Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Mass., 1964, pag. 473.

Anexo 4.-

Tabla 10-4. Tipos de coloides y ejemplos

FASE DISPERSA (soluto)		MEDIO DISPERSANTE (disolvente)	NOMBRE COMUN	EJEMPLOS
sólido	en	sólido	sol sólido	muchas aleaciones como aceros, duraluminios, gemas coloreadas, porcelana, pigmentos plásticos, etc.
líquido	en	sólido	emulsión sólida	queso, mantequilla, gelatina, etc.
gas	en	sólido	espuma sólida	esponja, goma, piedra pómez, etc.
sólido	en	líquido	soles y geles	leche de magnesia, pinturas, barro, budín
líquido	en	líquido	emulsión	leche, crema, mayonesa, aderezo de ensaladas.
gas	en	líquido	espuma	crema de afeitarse, crema batida, espuma de cerveza.
sólido	en	gas	aerosol sólido	humo, partículas en suspensión del aire, nieblas, neblinas, sprays, nubes.

Whitten (26) cap 10, pag 299, tabla 10-4.

Anexo 5.- Actividad de agua en alimentos.

La actividad de agua es un índice de la disponibilidad de agua para las reacciones químicas y el crecimiento microbiano. La actividad biológica del agua (a_w) está referida a la humedad relativa en el estado de equilibrio (ERH) o a la presión de vapor (PV). La actividad de agua se define como la proporción de la PV del agua sobre un material y la PV del agua pura a la misma temperatura, o $a_w = P/P^0 = ERH/100$.

En las soluciones no ideales, la a_w calculada por la fracción molar del agua no corresponde a la a_w medida por la PV o por la determinación de la humedad. La a_w calculada y la a_w medida en soluciones electrolíticas se comparan favorablemente por debajo de una concentración molar de 0.6. A un nivel molar de 4, el valor calculado de a_w de una solución de sacarosa es de 0.93, pero el valor medido es de aprox. 0.90.

Actividad de agua de algunos alimentos

Fruta fresca y hortalizas	0.97--1.00
Carnes frescas	0.95--1.00
Huevos	0.97
Queso, mayoría de tipos	0.95--1.00
Harina	0.67--0.87
Miel	0.54--0.75
Leche en polvo entera	0.20
Huevo deshidratado	0.40

Valores de actividad de agua mínima para crecimiento microbiano

Microorganismo	a_w mínima
Aeromonas	0.95--0.98

Microorganismos	$a_{\text{m}}^{\text{m}} \text{ minima}$
<i>Clostridium botulinum</i>	0.90--0.98
<i>Escherichia Coli</i>	0.94--0.97
<i>Lactobacillus</i>	0.90--0.94
<i>Pseudomonas</i>	0.96--0.98
<i>Salmonella</i>	0.93--0.96
Mayoría de las levaduras	0.87--0.94
Mayoría de los hongos	0.70--0.80
Levaduras osmofílicas	0.60--0.78

Extracto "Microbiología de los alimentos" Frazier cap 4, pag 69-72

Anexo 6.- Diferentes tipos de equilibrio sólido-líquido.

MAYOR TIPO DE EQUILIBRIO		TIPO		
SÓLIDO - LÍQUIDO	SÓLIDO	No hay formación de combinaciones intermetálicas	I	
		Los sólidos se funden completamente	II	
		Los componentes se funden completamente intermetálicamente	III	
	TOTAL	TOTAL	Una o más líneas eutécticas	IV
	FASCAL	SÓLIDO - SÓLIDO	Eutéctico	V
	FASCAL		Peritectico	VI
	FASCAL	SÓLIDO - SÓLIDO		VII
	SÓLIDO	SÓLIDO		VIII

Díaz Peña (10), Cap. 21, pag. 888, fig 369

B I B L I O G R A F I A

BIBLIOGRAFIA

<u>CLASIFICACION</u>	<u>Referencia</u>	<u>TEXTO</u>
QD 456 A 33	(1)	Adamsen, Arthur W. Química física Ed. Reverte, S.A. España, 1980.
	(2)	Aguirre Ode, Fernando Termodinámica del equilibrio Ed. Interamericana México, 1980.
QD 453 A 62	(3)	Ander, Paul Química física Ed. Limusa México, 1981.
QD 453.2 A52	(4)	Atkins, P. W. Fisicoquímica Ed. Fondo Educativo Int. México, 1985.
QD 453 B329	(5)	Barrow, Gordon Physical Chemistry Ed. Mc Graw-Hill 3a. edición. Japon, 1974.
QD 453 B 33	(6) *	Barrow, Gordon Physical Chemistry Ed. Reverte, S.A. 4a. edición. España, 1984.

- QD 453.2
B 55 (7) Block, H., A. K. Hollyday
Introducción a la Química
física moderna.
Ed. Acirbia
España, 1977.
- QC 311
C 322 (8) Callen H., B
Termodinámica
Ed. A. C.
Madrid, 1981.
- QD 453
C 372 (9) Castellan, Gilbert W.
Fisicoquímica
Ed. Fondo Educativo Int.
Mexico, 1986.
- QD 453
C 372 (10) * Castellan, Gilbert W.
Fisicoquímica
Ed. Fondo Educativo Int.
México, 1987.
- QD 453
C 815 (11) Crockford, D. Horace
Fundamentos de fisicoquímica
Ed. C.E.C.S.A.
Mexico, 1971.
- QD 453.2
C 43 (12) Chang, Raymond
Physical Chemistry with
applications to biological
systems.
Ed. Mac Millan
New York, 1981.

- QD 453 (13) Diaz Peña, Mateo; A. Roig M
D 52 Química física
Ed. Alhambra, S.A.
España, 1985.
- QD 453 (14) Eggers, David Frank
E 362 Fisicoquímica
V-1 Ed. Limusa-Wiley, S.A.
Mexico, 1967.
- QD 453.2 (15) Eisenberg, David y Donald C.
E 58 Physical Chemistry with
applications to life sciences.
The Benjamin/Cummings Pub.Co.
U.S.A., 1979.
- QD 453 (16) Farrington, Daniels
D 2522 Fisicoquímica
Ed. C.E.C.S.A.
6a. impresion. Mexico, 1985.
- QD 453 (17) Glasstone, Samuel
G 63 Tratado de química física
Ed. Aguilar
4a. edición. España, 1979.
- (18) Glasstone, Samuel
Termodinámica para químicos
Ed. Aguilar
España, 1978.
- (19) Guerasimov, Ya; et. al.
Curso de química física (V-I)
Ed. M.I.R.
Moscu, 1971.

- (20) Guevara S.M. y Jiménez L. L.
Tesis: "Análisis de los
elementos fundamentales de la
termodinámica química..."
F.E.S. Cuautitlan, 1985.
- QD 501 (21) Hill, Terrel
H 542 Thermodynamics for chemists and
biologists
Addison-Wesley Pub. Co., Inc.
U.S.A., 1968.
- QD 453 (22) Jiménez V., Juan y Macarulla
J 522 Físicoquímica fisiológica
Ed. Importécnica, S.A.
España, 1975.
- QD 453.2 (23) Knight, Arthur R.
K 55 Introductory Physical Chemistry
Ed. Prentice-Hall
U.S.A., 1970.
- QD 453.2 (24) Levine, Ira N.
L Físicoquímica
Ed. Mc Graw-Hill
México, 1984.
- QD 453.2 (25) Maron, S.H. y Lando, J.B.
M 36 Fundamentos de fisicoquímica
Ed. Mac Millan Pub. Co. Inc.
New York, 1977.
- QD 453.2 (26) Maron, S.H. y Prutton, F.C.
M 365 Fundamentos de fisicoquímica
Ed. Linosa
México, 1984.

- QD 453 (27) Martin, Alfred
M 36 Química física y teoría
Ed. L.E.A. y Febiger
E.U.A., 1969.
- QD 456 (28) Metz, R. Clyde
M 47 Fisicoquímica
Ed. Mc Graw-Hill
Mexico, 1985.
- QD 453 (29) Moore, Walter J.
M 326 Physical Chemistry.
Ed. Prentice-Hall
U.S.A., 1972.
- (30) * Moore, Walter J.
Fisicoquímica Básica.
Ed. Prentice Hall
México, 1986.
- (31) Morris G, J.
Fisicoquímica para biólogos
Ed. Repla, S.A.
México, 1987.
- QC 311 (32) Newton Lewis, G. y Randall M.
L 4 Thermodynamics
Ed. Mc Graw-Hill
Japón, 1961.
- (33) Sandler, Stanley I.
Termodinámica en la Ingeniería
Química.
Ed. Nueva editorial Int.
México, 1981.

- QD 453 (34) Saunders, Leonard
S 32 Fisicoquímica para estudiantes
de biología, farmacia y medicina
Ed. Manual moderno
México, 1979.
- TP 149 (35) Smith / Van Ness
S 54 Introducción a la Termodinámica
en Ingeniería Química.
Ed. Mc Graw-Hill
México, 1986.
- QD 345 (36) Tinoco, Ignacio
T 55 Fisicoquímica. Principios y
aplicaciones en las ciencias
biológicas.
Ed. Dossat, S.A. España, 1980.
- QD 501 (37) Toral M, Teresa
T 45 Fisicoquímica de superficies
y sistemas diversos
Ed. URMO.
España, 1983.
- QD 452 (38) Wallwork M.A. y D.W., Grant
W 26 Fisicoquímica para estudiantes
de farmacia y biología
Ed. Longman
Londres, 1977.
- QD 31.2 (39) Whitten, Kenneth W; K.D., Gailey
W 4418 Química General
Ed. Interamericana
México, 1985.