

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

ZARAGOZA

TRABAJO DE INVESTIGACIÓN EN TERMODINÁMICA

112 200 212
TRATAMIENTO TERMODINÁMICO DE MEZCLAS
AZEOTRÓPICAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA :

ANGEL ANGELES LÓPEZ

ASESOR: FÍSICO CARLOS MARTÍNEZ GÓMES

MÉXICO, FES ZARAGOZA

MAYO 2005

m 350393



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/011/05

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: ANGELES LÓPEZ ANGEL
P r e s e n t e .

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

PRESIDENTE	M. en I. Rafael Sánchez Dirzo
VOCAL	Fis. Carlos Javier Martínez Gómez
SECRETARIO	M. en C. Andrés Aquino Canchola
SUPLENTE	I.Q. Ana Lidia Tlapanco Godar
SUPLENTE	I.Q. Dominga Ortiz Bautista

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A t e n t a m e n t e
“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”
México, D.F., 21 de Febrero del 2005.

EL JEFE DE LA CARRERA

M. EN C. ANDRES AQUINO CANCHOLA

A Dios, quien me ha dado la vida para disfrutar de todo,

A mis padres, Pablo Angeles y Francisca López, quienes me dieron su cariño y comprensión, para vivir

A mis hermanos Lucía , Pablo y Rosa, quienes con su ejemplo me han dado la clave de muchas cosas en la vida.

Al Doctor Sergio Trejo, quien me inspiró y guió en un principio en mi trabajo de tesis, y con su ejemplo me ha mostrado lo interesante de la ingeniería química.

Al físico Carlos Martínez Gómez, quien con su apoyo he logrado llegar a un punto importante de mi vida, y me ha mostrado ser un gran profesor, y mejor amigo.

A mis profesores desde la primaria, secundaria, prepa, y en la carrera, que me han dado mucho.

A mis amigos a lo largo de mi vida que me han brindado su compañía, su consejo, y su ejemplo.

A quienes me hacen ver lo malo en mi, y me ayudan a cambiar mis actitudes frente a la vida

A Alicia, mi novia y esposa, quien me ha brindado un gran complemento en mi vida, y que es exactamente la respuesta de Dios a mis necesidades como hombre y sobre todo como ser humano.

A toda la gente en general, que directa o indirectamente ha influido en mi vida.

INDICE

CAPITULO I CONCEPTOS GENERALES

1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 ANTECEDENTES TERMODINÁMICOS	2
1.3 SELECTIVIDAD Y COEFICIENTES DE DISTRIBUCIÓN	6
1.4 DESTILACIÓN	7

CAPITULO II ANTECEDENTES TEÓRICOS

2.1 EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR	
A) ESTADO ESTANDAR DE FUGACIDADES PARA COMPONENTES SUPERCRÍTICOS	8
B) ALCANCE TEÓRICO	8
C) CONCLUSIONES Y SIGNIFICADO	10

CAPITULO III CONSISTENCIA TERMODINÁMICA

3.1 ECUACIONES DE GIBBS-DUHEM Y LA CONSISTENCIA TERMODINÁMICA	20
3.2 RELACIONES TERMODINÁMICAS DONDE INTERVIENEN LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD	23
3.3 DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD	27

CAPITULO IV EQUILIBRIO DE FASES

4.1 EQUILIBRIO ENTRE FASES DE SISTEMAS BINARIOS	29
4.2 PRESIÓN DE VAPOR DE LOS SISTEMAS BINARIOS	31
4.3 PRESIÓN DE VAPOR DE LAS SOLUCIONES NO IDEALES	34
4.4 LEY DE HENRY	36
4.5 SOLUBILIDAD DE LOS GASES EN LOS LÍQUIDOS	37
4.6 TERMODINÁMICA DE LAS SOLUCIONES IDEALES	38
4.7 ACTIVIDAD Y COEFICIENTES DE ACTIVIDAD	41

CAPITULO V DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL	43
5.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS	46
5.3 CONCLUSIONES	48
5.4 SISTEMA BENCENO-TOLUENO (ANÁLISIS)	50
5.5 SISTEMA BENCENO-CICLOHEXANO (ANÁLISIS)	55
5.6 SISTEMA TOLUENO-CICLOHEXANO (ANÁLISIS)	60

APÉNDICE

A1.FORMULACIÓN MATEMÁTICA DE LA TERMODINÁMICA	i
A2.DIFERENCIALES EXACTAS Y FUNCIONES DE ESTADO	ii
A3. RELACIONES DE TRANSFORMACIÓN PARA SISTEMAS DE 2 VARIABLES INDEPENDIENTES	v
A4. TRANSFORMACIONES DE LEGENDRE	vii
A5. RELACIÓN DE LAS PROPIEDADES FUNDAMENTALES PARA LOS SISTEMAS PVT DE COMPOSICIÓN VARIABLE	x
A6. FORMULACIONES ALTERNATIVAS Y TRANSFORMACIONES DE LEGENDRE	xv
A7.POTENCIALES TERMODINÁMICOS	xxix
A8.FUNCIONES DE MASSIEU GENERALIZADAS	xxxiii
A9. FUNCIÓN DE GIBBS	xxxiv
A10. LOS PRINCIPIOS DE MÁXIMO DE LAS FUNCIONES DE MASSIEU	xxxvi

NOMENCLATURA

μ	potencial químico
G	energía libre de Gibbs
V	volumen
P	presión
R	constante universal de los gases ideales
T	temperatura
f	fugacidad de los gases
Ψ	constante de integración en función de la temperatura
f°	fugacidad en estado estandar
a_{ij}	actividad del componente i
γ	coeficiente de actividad
z_i	fracción del componente i en la mezcla
α	selectividad
k	distribución de equilibrio
$(^\infty)$	valor a dilución infinita
G^E	energía libre de Gibbs en exceso
g	coeficiente de actividad basado en los ln de f_i
$(^\circ)$	condiciones de la especie pura
f_i^L	fugacidad parcial del componente l
A	constante simétrica de Margules
X_i	fracción del componente i en fase líquida
Y_i	fracción del componente i en fase gaseosa
S	entropía
H	entalpía
U	energía interna
n_i	numero de moles del componente i
d	diferencial total
∂	diferencial parcial
Σ	sumatoria
Φ	función de Planck
$(^{id})$	ideal
$(^{ex})$	exceso
λ	constante en función de la temperatura
l	fracción mol del tolueno en fase líquida (cap IV)
v	composición de las diferentes fases vapor en equilibrio con las fases líquidas (fig 4.1)
p_n	presión de vapor parcial del componente n
p_n°	presión de vapor del componente n puro a la temperatura del sistema
k	constante de la ley de Henry
a_i	actividad del componente i
γ_i	coeficiente de actividad de componente i
τ	función de transformación
c,x,y,z	parámetros de transformadas de Legendre

RESUMEN

En el presente trabajo se realizaron experimentos en termodinámica para la recuperación de solventes orgánicos, haciendo uso de mezclas orgánicas que se generan en diversos procesos y operaciones industriales, donde se obtienen mezclas azeotrópicas, las cuales son deshechos problemáticos, se busca dar un tratamiento adecuado a dichas mezclas, rompiendo la azeotropía y recuperando los solventes para reutilizarlos en nuevos procesos, al hacer los cálculos correspondientes, se obtuvieron condiciones de presión alta para lograr el objetivo, sin embargo, el equipo dentro del laboratorio no es el adecuado para manipular éste tipo de presiones, por lo que los resultados obtenidos no son satisfactorios, sin embargo, en éste trabajo se sugiere técnicas y se analiza bibliografía, para llevar a cabo éste tipo de trabajos.

En general, se hizo un tratamiento de destilación binaria para las mezclas binarias formadas por tres componentes, los cuales son benceno, tolueno y ciclohexano. El tratamiento se hizo en parejas, para conocer el comportamiento de dichos componentes entre sí, y a través de estas pruebas, buscar la ruta del proceso mas adecuada para realizar la separación, ya que en sí la mezcla problema es ternaria, y el objeto es la separación efectiva de dichos componentes por medios físicos, manipulando las condiciones de destilación en una torre para dicho proceso.

CAPITULO I

CONCEPTOS GENERALES

1.1 INTRODUCCIÓN

En la formación de los ingenieros químicos se requiere el conocimiento de la separación y estudio de mezclas azeotrópicas, conocimiento que los ingenieros químicos en la FES Zaragoza se aborda en diferentes semestres. El presente trabajo, se considera que puede ser una contribución práctica sobre la separación y estudio de mezclas azeotrópicas, bajo condiciones normales de separación, además de permitir una aplicación teórico-práctica de las ecuaciones de estado en función del análisis profundo del estudio de experimentos realizados al intentar explicar el comportamiento termodinámico de especies químicas que constituyen los azeótropos y los cuales presentan una gran dificultad técnico-experimental para poder separarlos bajo condiciones normales de presión y temperatura, añadiendo que se usará instrumental básico de laboratorio, pero que sin embargo proporcionan un antecedente en el estudio y control de dichos sistemas, los cuales representan un problema real en la industria para la purificación y separación de diversos componentes de uso común tanto en la empresa como en la industria en general.

Aquí nos referiremos al estudio preliminar de mezclas azeotrópicas en cuanto al problema inicial que presentan en un sistema de destilación común a presiones y temperaturas en condiciones atmosféricas a la altura del Distrito Federal ($P = 564$ mm Hg a 2200 m sobre el nivel del mar), para los componentes benceno, ciclohexano y tolueno, los cuales forman una mezcla azeotrópica. Es decir, que al tratar de purificar las mezclas formadas por las diferentes combinaciones de tales componentes, existe el problema de que éstos por su cercanía en el punto de ebullición, así como sus características termodinámicas, destilan simultáneamente bajo tales condiciones.

En primera instancia, solo se darán a conocer los resultados bajo las condiciones de presión y temperatura ambiente que imperan en la ciudad de México, bajo las predicciones termodinámicas de la teoría utilizada (ver bibliografía), y el uso de aparatos diseñados para determinar el comportamiento de éstas mezclas, tomando esto como un precedente para el diseño y mejora de

un destilador que cumpla al menos con las condiciones adecuadas para lograr la recuperación y refinamiento de solventes utilizados en la industria.

El propósito de obtener éste antecedente es simplemente lograr una mejora en la calidad para la recuperación de solventes y materia prima para poder ser reutilizada en los diferentes procesos químicos que requieren del uso de tales componentes, como ocurre generalmente en la industria farmacéutica, de alimentos, aceites y pinturas, etc. Bajo la premisa inicial de hacer uso de los diversos solventes en la extracción de componentes iniciales en materias primas utilizadas en la sociedad, con diversos fines.

Esta investigación tiene el propósito de lograr ahorros en el uso y recuperación de solventes, así como en la necesidad de obtener una industria limpia, y ecológicamente aceptable, siendo una alternativa a favor de conservar el equilibrio ecológico evitando la contaminación química del entorno con la máxima recuperación de desechos químicos, tratándolos y recuperándolos, para evitar en cierto margen la contaminación, proponiendo así, la reutilización de los recursos.

Aplicando las ecuaciones de estado en el diseño de equipo para destilación que opere a presiones altas o bajas, para lograr romper el azeótropo y de esta manera llevar a cabo la recuperación de solventes con un alto grado de pureza.

1.2 ANTECEDENTES TERMODINÁMICOS

Un gas ideal es, por definición, aquel que sigue a la ley de los gases ideales. Las condiciones bajo las cuales un componente o mezcla determinada, se aproxima al comportamiento ideal, depende de la temperatura y la presión críticas. Por lo regular, la suposición del comportamiento ideal se cumple para la fase vapor debajo de una presión de 50 psia.

Dos principios generales para el comportamiento gaseoso son la ley de presiones aditivas de Dalton y la ley de volúmenes aditivos de Amagat, ambas son correctas cuando las condiciones son tales que cada uno de los componentes de la mezcla obedecen a la ley de los gases ideales

Las velocidades de transferencia de masa se gobiernan por el desplazamiento del equilibrio, indicado por las diferencias del potencial químico (μ) dentro de una sola fase. Por medio de la termodinámica, el equilibrio entre las fases se puede relacionar con la igualdad del potencial químico para cada una de las especies en todas las fases. El potencial químico se define en términos de la energía libre de Gibbs, empleando la relación termodinámica entre la energía libre de Gibbs, la temperatura y la presión, manteniendo la temperatura constante,

$$dG = VdP \quad 1.1$$

Donde G es la energía libre de Gibbs, y V es el volumen molar, considerando un flujo puro e introduciendo la ley de los gases ideales,

$$dG = RT \frac{dP}{P} = RT d \ln P \quad 1.2$$

La predicción de la energía libre a partir de la ecuación anterior se restringe a los gases ideales pero se puede modificar para incluir a los gases reales al introducir una nueva función que se define como la fugacidad, obteniéndose.

$$dG = RT d \ln f \quad 1.3$$

dónde f es la fugacidad del componente puro con unidades de presión, para completar esta definición, la fugacidad llega a ser igual a la presión cuando esta se acerca a cero.

Para un solo componente en una mezcla a temperatura constante, la fugacidad se define como,

$$dG_i = RT d \ln f_i \quad 1.4$$

y

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f_i}{P} \right) = 1.0 \quad 1.5$$

donde f_i es la fugacidad de i en la solución. Al fijar la condición de estado de referencias a presión cero, el valor numérico de la fugacidad para cualquier componente también se fija. La elección de la presión cero es puramente arbitraria, pero es, con mucho la elección mas adecuada utilizada para establecer la relación entre la presión y la fugacidad, la ecuación integrada es.

$$\mu_i = RT \ln f_i + \psi_i \quad 1.6$$

donde la constante de integración ψ_i es una función de la temperatura solamente. Ya que el criterio para el equilibrio también requiere de que la temperatura y la presión de las fases existentes sean iguales.

El criterio para el equilibrio también se puede expresar en términos de la actividad, que es la relación de la fugacidad de i en la mezcla con la fugacidad del estado estándar. Al integrar la ecuación de energía libre desde un estado estándar hasta el estado de i en la mezcla, se obtiene

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} = RT \ln a_i \quad 1.7$$

donde a_i es la actividad y f_i° es el valor en el estado estándar de la fugacidad. El criterio para el equilibrio que se expresa en términos de la actividad de esta manera pasa a,

$$a_i^\delta f_i^{\circ\delta} = a_i^\beta f_i^{\circ\beta} \quad 1.8$$

La diferencia entre el estado estándar y el estado de referencia se debe comprender con claridad. El estado de referencia indica a aquella parte de la definición de la fugacidad donde se considera que esta es igual numéricamente a la presión. El estado estándar se usa en la definición de la actividad. El estado estándar se fija como una cuestión de conveniencia, y el estado específico que se elige será diferente en ciertas instancias.

La desviación de la idealidad no es rara para soluciones líquidas y sólidas. Una indicación de la no idealidad se describe en términos del coeficiente de actividad. Para el componente i en una mezcla, éste se define mediante

$$\gamma_i = \frac{a_i}{z_i} = \frac{f_i^0}{z_i f_i^0} \quad 1.9$$

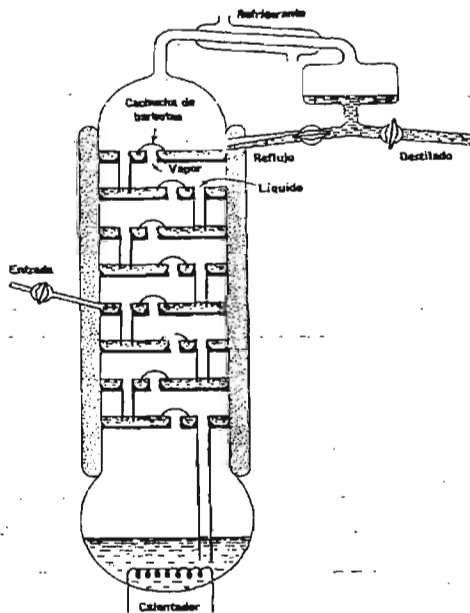
donde γ_i = coeficiente de actividad del componente i

z_i = fracción mol del componente i en la mezcla

En el equilibrio se tiene

$$(\gamma_i z_i f_i^0)^S = (\gamma_i z_i f_i^0)^B \quad 1.10$$

La no idealidad en la fase gaseosa por lo general se toma en cuenta al usar coeficiente de fugacidad en lugar del coeficiente de actividad.



Columna de destilación por barboteo

1.3 SELECTIVIDAD Y COEFICIENTES DE DISTRIBUCIÓN

El último punto de la separación para cualquier proceso de separación de fases se puede describir en términos de un factor de separación o selectividad. La selectividad se relaciona con las composiciones en las diferentes fases, y se puede expresar mediante la siguiente relación

$$\alpha_{ij} = \frac{z_i^\delta / z_j^\delta}{z_i^\beta / z_j^\beta} = \frac{z_i^\delta / z_i^\beta}{z_j^\delta / z_j^\beta} \quad 1.11$$

donde los componentes se denotan por i y j y las fases se representan por δ y β . Para un proceso de separación en el que $\alpha_{ij} = 1$, la relación de i a j será la misma en ambas fases. Obviamente la separación no es posible cuando ocurra la destilación, ya que la fuerza impulsora para la transferencia de masa es cero, si $\alpha_{ij} > 1$ más del componente i se acumula en la fase δ que en la fase β y la concentración de j en la fase β será mayor que en la fase δ , evidentemente se concluye que la magnitud de la selectividad se relaciona con la fuerza impulsora para la transferencia de masa y es una medida de la facilidad de separación para el proceso. De lo anterior se observa que la selectividad se puede reorganizar para dar la proporción de cada componente en cada fase. Esta proporción se denota como la relación de distribución de equilibrio, y se define

$$K_i = \frac{z_i^\delta}{z_i^\beta} \quad 1.12$$

Si se introduce la última ecuación de equilibrio en ésta expresión, se obtiene la distribución entre dos fases en equilibrio en términos de los coeficientes de actividad así como de las fugacidades en el estado estándar,

$$K_i = \frac{z_i^\delta}{z_i^\beta} = \frac{\gamma_i^\beta f_i^{o\beta}}{\gamma_i^\delta f_i^{o\delta}} \quad 1.13$$

El modelo de cálculo que se usa para predecir el comportamiento para la mayor parte de las operaciones de separación de equilibrio es la etapa teórica y que está relacionada con el equilibrio. Una etapa teórica se define como aquella en la cual las dos corrientes que abandonan la etapa se encuentran en equilibrio termodinámico. Las corrientes pueden ser diferentes en

composición, pero la relación entre estas dos composiciones se puede predecir a partir de los coeficientes de distribución que se aplican en el equilibrio. Por ésta razón, los datos termodinámicos para el sistema que se consideran deben estar disponibles antes de que se pueda predecir el comportamiento de fases y completar el diseño de operación por etapas.

1.4 DESTILACIÓN

En la práctica industrial, la separación de dos componentes volátiles por lo general se realiza sobre una base continua. Esto se logra mediante el uso de una columna de destilación o fraccionadora. La alimentación se introduce de forma continua en algún punto intermedio de la columna. El calor que se adiciona al rehervidor vaporiza una parte del líquido que desciende. Se proporcionan etapas en la columna para permitir contacto íntimo del vapor y el líquido. Los platos de una columna fraccionadora se construyen en diversas configuraciones, pero desde el punto de vista de este estudio su importancia radica en que permite al líquido fluir hacia abajo, a través de la columna y al vapor ascender por la misma, realizando de éste modo la acción conjunta de un mezclado y una separación periódicos. El vapor que entra a una etapa desde la etapa anterior, se encuentra a una temperatura más alta que el líquido que desciende a ese plato desde el plato de arriba. El vapor se enfría lentamente, con alguna condensación que ocurra de los materiales mas pesados; en el caso del líquido, éste se calienta con alguna vaporización correspondiente a los componentes más ligeros. El vapor que abandona al plato de la parte superior de la columna entra al condensador, donde el calor se remueve por enfriamiento con agua o algún otro medio de enfriamiento. Una parte del líquido se condensa y regresa a la columna como reflujo líquido y el restante se convierte en el producto destilado.

CAPITULO II

ANTECEDENTES TEÓRICOS

2.1 EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR

A) ESTADO ESTANDAR DE FUGACIDADES PARA COMPONENTES SUPERCRÍTICOS

INTRODUCCIÓN

Un tratamiento general para las fugacidades de mezclas de líquidos se somete a las propuestas de las funciones termodinámicas para relacionarlas con las no-idealidades de las fases líquidas en equilibrio con las mezclas de vapor conteniendo componentes supercríticos. Los coeficientes de actividad de los componentes supercríticos pueden basarse en fugacidades en estado estandar para líquidos hipotéticamente puros o a través de las constantes de Henry de estos componentes. Una comparación de las ecuaciones termodinámicas que se aplican a la fase líquida por las dos alternativas que demuestra que son equivalentes dichas fugacidades

B) ALCANCE TEÓRICO

Los cálculos de equilibrio líquido-vapor para sistemas en los cuales se incluye uno o más componentes supercríticos (esto es, especies en las cuales sus temperaturas críticas están por debajo de la temperatura del sistema) se complican por el hecho de que dichas especies no existen como líquidos puros a la temperatura del sistema. Por lo que no se conoce la presión de vapor y en consecuencia se desconoce algo más fundamental para nuestro desarrollo, la fugacidad del líquido puro sobre la cual se basa usualmente el coeficiente de actividad. Aún más, las altas presiones son características de dichos sistemas, y la suposición usual de la presión independiente de los coeficientes de actividad no es satisfactoria.

Para un componente supercrítico, se suponen dos fugacidades en estado estandar las cuales se basan en coeficientes de actividad que se han usado: primero, un valor obtenido por extrapolación de un líquido puro hipotético, y segundo, el valor de la constante de Henry. Se da preferencia al segundo debido a que puede medirse. Para sistemas binarios, se encuentran pequeñas dificultades con el tratamiento termodinámico. Para sistemas multicomponentes, por lo tanto, esto crea mucha confusión, debido a la cantidad de cálculos y parámetros a considerar en el sistema.

El tratamiento general que se presenta en éste documento proporciona las relaciones termodinámicas para las dos alternativas que dan acceso a las fugacidades en estado estandar de referencia.

La derivación de las ecuaciones apropiadas para coeficientes de actividad son generadas, progresivamente desde sistemas binarias pasando por los ternarios, hasta llegar a los sistemas multicomponentes.

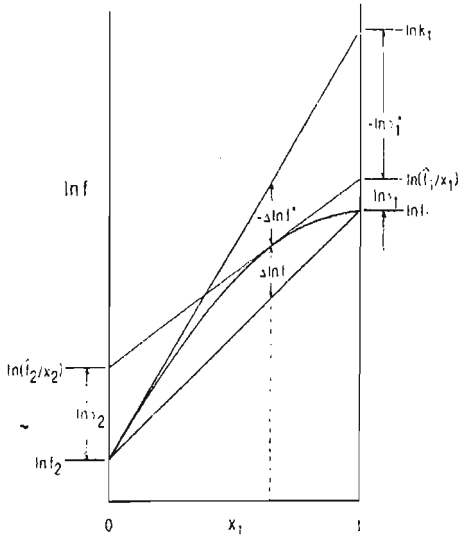
C) CONCLUSIONES Y SIGNIFICADO

Las fugacidades en estado estandar para componentes supercríticos para sistemas líquido-vapor en equilibrio pueden ser muy parecidos si se toman de la ley de Henry o de la extrapolación de un líquido puro hipotético (Phase Equilibria in Chemical Engineering, Stanley M. Wallas, capítulo 6). El tratamiento termodinámico en fase líquida no-ideal basado en coeficientes de actividad para los dos casos, proporciona resultados equivalentes. Sin embargo, el uso de las constantes de Henry es preferible, en la práctica, para ecuaciones complejas. El método de Prausnitz y Chueh (1968), corregido por Abrams (1975) es un ejemplo, a las que se les incorporaron adicionalmente problemas innecesarios, Los coeficientes de actividad basados en líquidos puros hipotéticos como valores en estado estandar se prefieren para simples ecuaciones alejadas y tienen la desventaja adicional de simetría. En las fugacidades de componentes supercríticos en estado estandar de un líquido puro hipotético es determinado tan rápidamente como en el caso de las constantes de Henry.

Con los procedimientos termodinámicos sobre fundamentos teóricos firmes, está claro que el tratamiento mediante coeficientes de equilibrio líquido-vapor en sistemas donde existen componentes supercríticos está muy limitada debido a la incapacidad de tener cuidado con lo que sucede por los efectos de la presión en los coeficientes de actividad y de la dependencia del modelo con la composición. Debido a la complejidad y con el propósito de hacer más explícito el procedimiento haremos uso de una explicación gráfica.

En la figura 2.1 se muestra un diagrama esquemático de $\ln f$ trazado contra x_1 para un sistema binario a T y P constantes, donde f es la fugacidad de la mezcla líquida. Si los valores de f se han determinado de datos de equilibrio líquido-vapor a T constante, entonces la P representa una presión fijada para lo cual el dato se ha proporcionado correctamente. Así, fuera de este tratamiento, se presume que f es función de la composición solamente y no direcciona el análisis de como eliminar el problema de la dependencia de la presión. Simplemente se asume que este no existe..

Fig 2.1 Diagrama esquemático que muestra la relación de $\ln f$ con sus propiedades parciales, coeficientes de actividad, y cantidades relacionadas para un sistema binario.



Las propiedades parciales correspondientes al $\ln f$ son $\ln(\hat{f}_1/x_1)$ y $\ln(\hat{f}_2/x_2)$ y se dan por las intercepciones de la tangente, como se ilustra en la figura 2.1. La tangente limitante, dibujada a $x_1=0$, proporciona la constante de Henry k_1 . Por definición,

$$k_1 = \lim_{x \rightarrow 0} (\hat{f}_1/x_1) = (\hat{f}_1/x_1)^\infty \quad 2.1$$

donde ($^\infty$) significa un valor a dilución infinita. Así,

$$\lim_{x \rightarrow 0} \ln(\hat{f}_1/x_1) = \ln(\hat{f}_1/x_1)^\infty = \ln k_1 \quad 2.2$$

Se ha escogido para medir $\ln f$ de algunas líneas de referencia arbitrariamente, la cual se ha tenido el cuidado de dibujar en la figura 2.1, como desde la línea base. De esta manera se han creado nuevas funciones termodinámicas.

$$\Delta \ln f = \ln f - \ln f^{\text{ref}} \quad 2.3$$

En la práctica, existe un número muy limitado de referencias, como son las tablas para determinadas mezclas, en este estudio sólo se considerarán dos.

$$\ln f^{\text{ref}} = x_1 \ln f_1 + x_2 \ln f_2 \quad 2.3$$

Esta es la ecuación de la línea estrecha en la figura 2.1 dibujada entre $\ln f_1$ y $\ln f_2$. Combinandola con la ecuación 2.3, se tiene

$$\Delta \ln f = \ln f - x_1 \ln f_1 - x_2 \ln f_2 \quad 2.4$$

Desde el $\ln f$ se relaciona con sus propiedades parciales mediante

$$\ln f = \sum x_i \ln(\hat{f}_i/x_i) \quad 2.5$$

La ecuación 2.4 queda como

$$\Delta \ln f = x_1 \ln(\hat{f}_1/x_1) + x_2 \ln(\hat{f}_2/x_2) - x_1 \ln f_1 - x_2 \ln f_2$$

ó

$$\Delta \ln f = x_1 \ln(\hat{f}_1/x_1 f_1) + x_2 \ln(\hat{f}_2/x_2 f_2) \quad 2.6$$

Los argumentos de los logaritmos en la parte derecha son por definición los coeficientes de actividad; la ecuación 2.6 puede escribirse como,

$$g \equiv \Delta \ln f = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad 2.7$$

donde $g \equiv G^E/RT$. Estos coeficientes de actividad se basan en (o se normalizan con respecto a) las fugacidades de los líquidos puros tomándolos como estado estándar. Tratando ambos componentes de la misma manera, los coeficientes de actividad de la ecuación 2.7 se obtienen para ser normalizados simétricamente. Este tratamiento es aplicado generalmente para la descripción de las no-idealidades de la fase líquida para sistemas en equilibrio líquido vapor (ELV) a una temperatura por debajo de las temperaturas críticas de todos los constituyentes. Las especies son entonces caracterizadas como subcríticas.

Una línea de referencia alternativa es la que se dibuja tangente a la curva del $\ln f$ en la figura 2.1 para $x_1 = 0$. La ecuación para esta línea recta entre $\ln f_2$ y $\ln k_1$ es

$$\ln f^{ref} = x_1 \ln k_1 + x_2 \ln f_2$$

Junto con la ecuación 2.3, se obtiene,

$$\Delta \ln f^\circ = \ln f - x_1 \ln k_1 - x_2 \ln f_2 \quad 2.8$$

donde (°) simplemente identifica a esta función en particular. La sustitución del $\ln f$ por la ecuación 2.5, conduce a

$$\Delta \ln f^\circ = x_1 \ln (^{\wedge}f_1/x_1k_1) + x_2 \ln (^{\wedge}f_2/x_2f_2)$$

Nuevamente se identifica que el argumento de los logaritmos en el lado derecho son los coeficientes de actividad y se puede escribir

$$g^\circ \equiv \Delta \ln f^\circ = x_1 \ln \gamma_1^\circ + x_2 \ln \gamma_2 \quad 2.9$$

donde $g^\circ \equiv (G^E/RT)^\circ$. Aquí el coeficiente de actividad para el componente 1 se basa en la fugacidad de la especie pura 1, lo cual es equivalente a la constante de Henry. Así el estado estándar es el hipotético estado de pureza de la especie 1 que puede obtenerse cuando la relación $\ln f$ vs. x_1 de la figura 2.1 provista por la línea tangente cuando $x_1 = 0$. Un coeficiente de actividad así definido se denota con (°), y este símbolo en los términos de la izquierda del símbolo de igualdad de la ecuación 2.9, simbolizan una normalización asimétrica de los coeficientes de actividad.

La segunda línea de referencia, representando a la tangente de la curva $\ln f$ vs x_1 cuando $x_1=0$ y conduciendo a una normalización asimétrica de los coeficientes de actividad, se ha utilizado cuando la fase líquida no existe para algún intervalo de valores de x_1 adyacentes para $x_1 = 1$. Este problema se acentúa cuando T es mucho mayor que la temperatura crítica del componente 1, el cual es entonces un soluto no-condensable en el componente 2, el solvente. El componente 1 es caracterizado como supercrítico. En estas situaciones la curva para $\ln f$ debe basarse en un rango limitado de datos disponibles, como se ilustra en la figura 2.2, cuando la limitada porción de la curva representa una extrapolación.

Las tangentes dibujadas para la curva del $\ln f$ de la figura 2.2 dan intercepciones, las cuales son valores de $\ln(\hat{f}_1/x_1)$ y $\ln(\hat{f}_2/x_2)$. Las curvas representativas para estas cantidades se muestran en la figura 2.2; también se indican los segmentos de líneas, los cuales representan a varios coeficientes de actividad como resultado de sus definiciones. Note que la porción extrapolada de la curva para $\ln(\hat{f}_1/x_1)$ debe tener una pendiente de cero para $x_1 = 1$, debido a que $\ln(\hat{f}_1/x_1)$ es una propiedad parcial con respecto al $\ln f$.

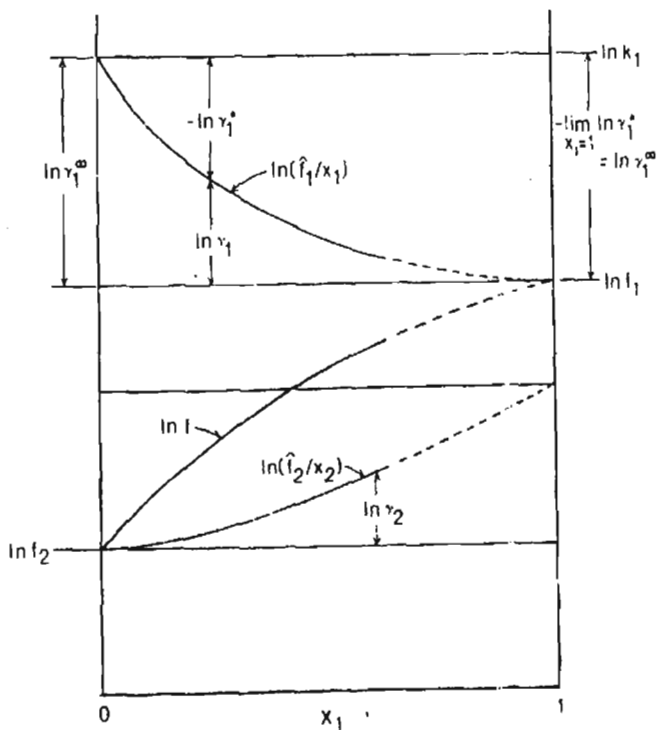


Fig 2.2 Diagrama esquemático de $\ln f$ y cantidades derivadas como una función de composición para un sistema binario. El componente 1 es un soluto supercrítico, y la zona punteada de la curva representa una extrapolación.

Puede observarse inmediatamente de la figura 2.2 que

$$\ln k_1 = \ln f_1 + \ln \gamma_1^{\infty} \quad 2.10$$

y

$$\ln \gamma_1^{\circ} = \ln \gamma_1 - \ln \gamma_1^{\infty} \quad 2.11$$

donde

$$\ln \gamma_1^{\infty} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln \gamma_1 = -\lim_{x_1 \rightarrow 1} \ln \gamma_1^{\circ} \quad 2.12$$

Aunque solo se ilustra para el componente 1, una ecuación análoga aplica para el componente 2 en un sistema binario. Estas ecuaciones permiten una completa interconvertibilidad entre expresiones analíticas para normalización simétrica y asimétricamente de coeficientes de actividad.

Para un ejemplo elemental, se asume que se dispone de datos que pueden ser correlacionados por la sencilla expresión

$$g = Ax_1x_2 \quad 2.13$$

donde el parámetro A es constante para valores de T y P dados. los coeficientes de actividad son entonces

$$\ln \gamma_1 = Ax_2^2 \quad 2.14$$

$$\ln \gamma_2 = Ax_1^2 \quad 2.15$$

por la ecuación 2.12

$$\ln \gamma_1 = A \quad 2.16$$

y la ecuación 2.10 y 2.11 dan

$$\ln k_1 = \ln f_1 + A \quad 2.17$$

$$\ln \gamma_1^{\circ} = \ln \gamma_1 - A = Ax_2^2 - A = A(x_2^2 - 1) \quad 2.18$$

Adicionalmente, por la ec 2.9

$$g^{\circ} \equiv \Delta \ln f^{\circ} = x_1 A(x_2^2 - 1) + x_2 A x_1^2 = -A x_1^2 \quad 2.19$$

Un valor para A puede determinarse por diversos métodos para el tratamiento de los datos obtenidos. Debido al gran error en la determinación de los valores experimentales de k_1 , se sugiere un método que evite su uso. Tomando

$$g = x_1 \ln (\hat{f}_1/x_1) - x_1 \ln f_1 + x_2 \ln (\hat{f}_2/x_2) - x_2 \ln f_2 = A x_1 x_2 \quad 2.20$$

se tiene

$$x_1 \ln (\hat{f}_1/x_1) + x_2 \ln (\hat{f}_2/x_2) = x_1 \ln f_1 + x_2 \ln f_2 + A x_1 x_2 \quad 2.21$$

Los datos proporcionan un valor para f_2 y valores de \hat{f}_1 y \hat{f}_2 para varias fracciones molares (x_1, x_2) sobre el intervalo en que existe la fase líquida. Los valores de f_1 y A óptimos para el mejor ajuste de datos se encuentran mediante regresión. Cuando mayor complejidad se requiere para la ecuación de correlación de los componentes, pueden encontrarse parámetros adicionales simultáneamente que intervienen en el fenómeno de separación.

Una vez obtenidos los valores de f_1 y los parámetros de correlación, los datos pueden ser igualmente representados por una expresión analítica para g° con un normalizado asimétrico para coeficientes de actividad ó mediante una expresión para g con normalizado simétrico de coeficientes de actividad. Dado que en cualquiera de las expresiones, el valor de γ_1^{∞} se obtiene por la ecuación 2.12, y las ecuaciones 2.11 y 2.12 relacionan a k_1 con f_1 y a γ_1 con γ_1° . La extrapolación mostrada en la figura 2.2, conforme a las ecuaciones con los parámetros encontrados mediante el arreglo de los datos disponibles como se representan en las líneas de sólidos.

Debido a que la interconvertibilidad entre las ecuaciones se basa en las diferencias de los estados estandar, esto no significa una ventaja inherente al uso de estados estandar basados en la ley de Henry o en la normalización asimétrica para coeficientes de actividad. La ley de Henry puede por si misma, por supuesto, aplicarse prescindiendo de la selección de los estados estandar. La ley

de Henry y el estado estandar se basan en la constante de Henry, sin embargo, estos son dos conceptos separados y distintos. La ley de Henry es un simple estado que,

$$\hat{f}_i = k_i x_i \quad 2.22$$

Dado el valor de f_i y una expresión para γ_i , se puede evaluar siempre la constante de Henry mediante la ecuación 2.10;

$$k_i = f_i \gamma_i^\infty \quad 2.23$$

Así, una expresión alternativa de la ley de Henry es,

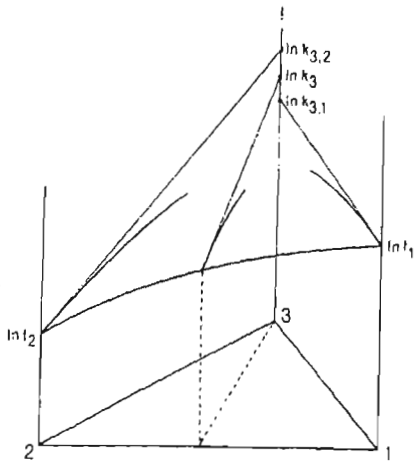
$$\hat{f}_i = f_i x_i \gamma_i^\infty \quad 2.24$$

conociendo que la expresión exacta es

$$\hat{f}_i = f_i x_i \gamma_i \quad 2.25$$

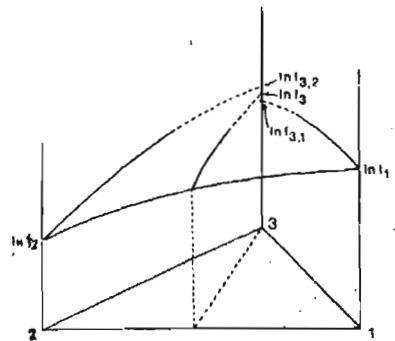
La ley de Henry es inexacta ya que los valores obtenidos de γ_i difieren de los de γ_i^∞ .

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, se espera que en el experimento realizado en el laboratorio, se encuentre con compuestos de estas características, por lo que el tratamiento inicial debe ser cuidadoso, y observar el comportamiento en el punto de equilibrio termodinámico, así como observar los elementos físicos del sistema para poner cuidado especial en la temperatura de ebullición y cuidar el cambio de temperatura para detectar en cuanto la separación se realice, hasta donde sea posible, y hasta donde el aparato detecte tal separación, en caso de efectuarse ésta.



2.3 Representación esquemática de la superficie de $\ln f$ para un sistema ternario en el cual el componente 3 es supercrítico. Las intersecciones con el eje $x_3 = 1$ de las tangentes trazadas de la superficie $x_3 = 0$ proporciona las constantes de Henry para el componente 3.

Fig 2.4 Extrapolación de las curvas en la superficie de $\ln f$ para un sistema ternario



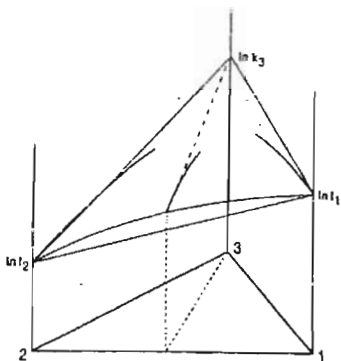
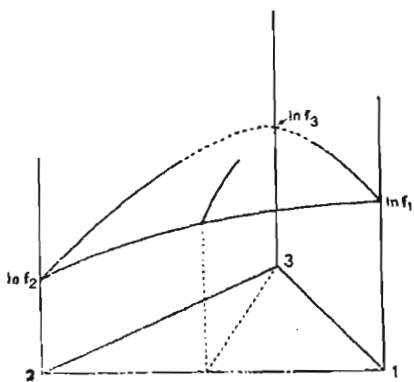


Fig 2.5 Plano de referencia para la superficie de $\ln f$ pasando a través de los puntos $\ln f_1$, $\ln f_2$ y k_3 . Sólo la línea punteada es una tangente a la superficie de $\ln f$.

Fig 2.6 Diagrama esquemático de la superficie de $\ln f$ mostrando las extrapolaciones de las curvas de los sistemas binarios 1-3 y 2-3 para una intersección común con el eje $x_3 = 1$



CAPITULO III

CONSISTENCIA TERMODINÁMICA

3.1 ECUACIÓN DE GIBBS-DUHEM Y LA CONSISTENCIA TERMODINÁMICA

La energía interna de un sistema es función de la entropía, el volumen así como de las composiciones,

$$U = (S, V, n_1, n_2, \dots) \quad 3.1$$

Un arreglo de esta ecuación es el siguiente,

$$(dU - TdS + PdV - \sum \mu_i dx_i)n + (U + TS + PV - \sum x_i \mu_i)dn = 0 \quad 3.2$$

El teorema de la función homogénea se usa para introducir una variación en el análisis expuesto aquí, acorde a éste teorema,

$$U = (\delta U / \delta S)_{Vn} S + (\delta U / \delta V)_{Sn} V + \sum \mu_i n_i = T\underline{S} - P\underline{V} + \sum \mu_i x_i \quad 3.3$$

o de otra forma,

$$-U - T\underline{S} + P\underline{V} - \sum \mu_i x_i = 0 \quad 3.4$$

De acuerdo con la primera ecuación de éste desarrollo, igualandola a cero,

$$dU - Td\underline{S} + Pd\underline{V} - \sum \mu_i dx_i = 0 \quad 3.5$$

la diferencial de la ecuación 3.4 se convierte en,

$$dU - Td\underline{S} - SdT + Pd\underline{V} - \sum \mu_i dx_i - \sum x_i d\mu_i = 0 \quad 3.6$$

igualando y reorganizando las dos últimas ecuaciones, queda lo siguiente,

$$-SdT + VdP - \sum x_i d\mu_i = 0 \quad 3.7$$

o de otra manera,

$$(\delta G/\delta T)_{P,x}dT + (\delta G/\delta P)_{T,x}dP - \sum x_i dG_i = 0 \quad 3.8$$

Se pueden escribir ecuaciones similares para alguna función de energía, para lo cual la ecuación genérica es,

$$(\delta M/\delta T)_{P,x}dT + (\delta M/\delta P)_{T,x}dP = \sum x_i d(\delta nM/\delta n_i)_{T,P,n_j} \quad 3.9$$

Esta fórmula general de la ecuación de Gibbs-Duhem relaciona algunas propiedades en función de T y P, y las composiciones como un potencial químico. Conociendo que G está en función de T y P, ésta es una ecuación fundamental, y tiene una aplicación muy amplia, donde la forma básica es,

$$SdT + VdP = \sum x_i dG_i = \sum x_i \mu_i \quad 3.10$$

La versión en términos de la función de Planck, $\Phi = G/RT$, a temperatura y presión constantes, la ecuación anterior se convierte simplemente en,

$$\sum x_i d\mu_i = 0 \quad 3.11$$

Esta ecuación es muy utilizada en cálculos para mezclas binarias para los arreglos siguientes,

$$d\mu_2 = -x_1 d\mu_1 / (1 - x_1), \quad 3.12$$

de forma integrada,

$$\mu_2 = G_2 - \int_0^{x_1} \frac{x_1}{1-x_1} d\mu_1 \quad 3.13$$

la cual permite la evaluación de un potencial químico, o la propiedad molal parcial de un par de componentes, cuando uno de ellos es conocido en función de la composición. La ecuación anterior también se utiliza mucho en la siguiente forma,

$$x_1 \frac{\delta\mu_1}{\delta x_1} + x_2 \frac{\delta\mu_2}{\delta x_1} = 0 \quad 3.14$$

Existen 3 características de ésta ecuación que pueden ser empleadas para verificar la consistencia termodinámica de datos experimentales,

- I. La ecuación predice que las pendientes, $d\mu/dx_1$, son de signos opuestos, para ambos componentes a la misma composición.
- II. La pendiente de μ_1 es cero, si $x_1 = 1$, y para μ_2 es igual a cero, si x_1 es igual a cero.
- III. La prueba del área desarrollada por ésta ecuación debe satisfacerse, esto es que el área bajo la curva presentada a lo largo de un diagrama para ésta prueba debe ser igual a cero. Sujetándose a ciertos errores de cálculo, tanto isotérmicos como isobáricos, éstos pueden deberse a ciertos efectos de la presión con respecto a la temperatura normalizada, presentándose como un pequeño efecto en la fase condensada.

La evaluación de la consistencia termodinámica es de gran importancia desde el punto de vista teórico. Esta prueba es necesaria, pero no suficiente, debido a que los datos pueden tener formas diferentes de compensación diferente, debido a las composiciones de las muestras tratadas.

3.2 RELACIONES TERMODINÁMICAS DONDE INTERVIENEN LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

Los coeficientes de actividad se relacionan íntimamente a varias propiedades de exceso. Las fórmulas representantes de estas interrelaciones se pueden escribir basándose en la energía libre de Gibbs, acorde a los estados correspondientes

$$G = RT \ln f_i + \lambda_i(T) \quad 3.15$$

y

$$F_i^{id} = x_i f_i^o \quad 3.16$$

De acuerdo con

$$G_i^{ex} = G_i - G_i^{id} = RT \ln f_i - RT \ln x_i f_i^o = RT \ln (a_i/x_i) = RT \ln \gamma_i \quad 3.17$$

Donde el término $\lambda_i(T)$ se cancela, en el caso de mezclas determinadas.

$$G^{ex} = RT \sum x_i \ln \gamma_i \quad 3.18$$

Obviamente el $\ln \gamma_i$ es una propiedad molar parcial y se puede representar de la siguiente manera,

$$RT \ln \gamma_i = G^{ex} - \sum_{k \neq i} \left(\frac{\delta G^{ex}}{\delta X_k} \right)_{TP, X_j \neq ik} \quad 3.19$$

y para el componente 1 en una mezcla binaria

$$RT \ln \gamma_1 = G^{ex} + (1 - x_1) \left(\frac{\delta G^{ex}}{\delta x_1} \right) \quad 3.20$$

ésta es una ecuación lineal diferencial, cuya solución es la energía de Gibbs en exceso,

$$G^{ex} = (1 - x_1) \int_0^{x_1} \frac{RT \ln \gamma_1}{(1 - x_1)^2} dx_1 \quad 3.21$$

Por ejemplo, si $RT \ln \gamma_1 = a (1 - x_1)^n$, la solución es,

$$G^{\text{ex}} = \frac{a}{N-1} x_2 (1 - x_2^{n-1}) \quad 3.22$$

La cual es la culminación de este análisis, sin embargo, también es usada para determinar coeficientes de actividad, así como energía en exceso de Gibbs.¹

Los coeficientes de actividad dependen de T y P tanto como de la composición. Estas dependencias se encuentran con la ayuda del desarrollo de las siguientes ecuaciones,

$$\left(\frac{\delta(G^{\text{ex}}/T)}{\delta T} \right)_P = -H^{\text{ex}}/T^2 \quad 3.23$$

$$\left(\frac{\delta G^{\text{ex}}}{\delta P} \right)_T = V^{\text{ex}} \quad 3.24$$

la cual precede a las relaciones deseadas, conocidas como

$$\left(\frac{\delta \ln \gamma_i}{\delta T} \right)_{P,x} = - \frac{H^{\text{ex}}}{RT^2} \quad 3.25$$

$$\left(\frac{\delta \ln \gamma_i}{\delta P} \right)_{T,x} = - \frac{V^{\text{ex}}}{RT} \quad 3.26$$

$$\left(\frac{\delta \ln \gamma_i}{\delta x_k} \right)_{PT,x_j \neq ik} = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\delta G^{\text{ex}}}{\delta x_k} \right)_{PT,x_j \neq ik} \quad 3.27$$

$$\left(\frac{\delta \ln \gamma_i}{\delta x_k} \right) = - \frac{1}{RT} = \int_0^P \left(\frac{\delta V^{\text{ex}}}{\delta x_k} \right)_{PT,x_j \neq ik} dP \quad 3.28$$

¹ Phase Equilibria in Chemical Engineering, Stanley M. Wallas, pp. 168

Ya que los coeficientes de actividad se miden usualmente en función de la composición, la derivada se obtiene directamente a partir de los datos, así que la expresión en términos del volumen en exceso, es usada muy poco

Los coeficientes de actividad en términos de T y P, son

$$d \ln \gamma_i = \frac{H^{ex}}{RT^2} dT + \frac{V^{ex}}{RT} dP \quad 3.29$$

Y el resultado de la sumatoria de todos los componentes es,

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = - \frac{H^{ex}}{RT^2} dT + \frac{V^{ex}}{RT} dP \quad 3.31$$

Esta ecuación es una forma de la ecuación de Gibbs Duhem para sistemas binarios, donde

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = - \frac{H^{ex}}{RT^2} dT + \frac{V^{ex}}{RT} dP \quad 3.30$$

y especialmente a T y P constantes,

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad 3.32$$

éstas son las bases para un amplio uso de la prueba de consistencia para datos experimentales, los cuales se derivan de la siguiente manera, de acuerdo con la ecuación diferencial de la energía de Gibbs,

$$d(G^{ex} / RT) = d(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \quad 3.33$$

$$= d(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) + \ln \gamma_1 dx_1 - \ln \gamma_1 dx_1$$

El grupo de términos en el paréntesis es cero, debido a que la energía libre de Gibbs tiende a desaparecer, integrando la ecuación anterior, resulta,

$$\int_0^1 d(G^{ex}/RT) = \int_0^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 = 0 \quad 3.34$$

Algunas aplicaciones de ésta ecuación son para verificar la consistencia termodinámica de los coeficientes de actividad. Cuando los efectos de T y P se mantienen, se utiliza la siguiente expresión,

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 - \int_{T_0}^{T_1} \frac{H^{ex}}{RT^2} dT + \int_{P_0}^{P_1} \frac{V^{ex}}{RT} dP = 0 \quad 3.35$$

Sin embargo, usualmente solo se debe tomar en cuenta el efecto de la temperatura. En ausencia de datos de entalpía de mezcla, se debe desarrollar aproximaciones por medio de las ecuaciones conocidas para éste fin, las cuales proveen de una mejora sobre los efectos de la temperatura en los experimentos. En éste estudio se considera la prueba de consistencia dato por dato, evitando la cancelación de datos debido a errores individuales del diseño del equipo que permite depender mucho de la experiencia del laboratorio.

3.3 DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

La medida del equilibrio de fases, es la forma más adecuada de conocer y determinar los coeficientes de actividad de las mezclas, generalmente en el equilibrio líquido-vapor o para el equilibrio líquido-líquido. Existen varios métodos para este fin, y a su vez, éstos dependen de la determinación de,

1. Presión osmótica
2. Reducción del punto de fusión
3. Elevación del punto de ebullición
4. Reducción de la presión de vapor

Este tipo de fenómenos se estudia y determina por medio de las ecuaciones de estado conocidas, posterior a un estudio de consistencia termodinámica, como el descrito anteriormente, aunque no es necesariamente una condición que deba cumplirse, para ciertos casos, en que la azeotropía impide determinar con exactitud la veracidad de los datos obtenidos experimentalmente.

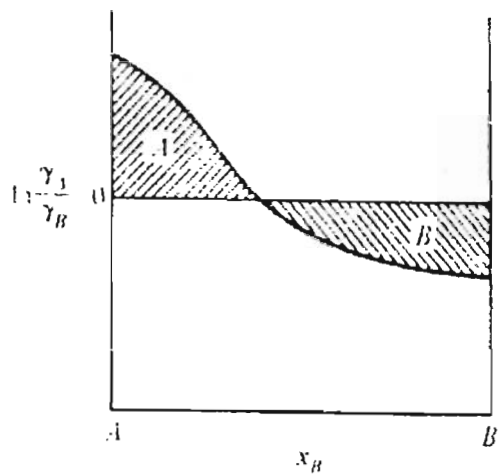
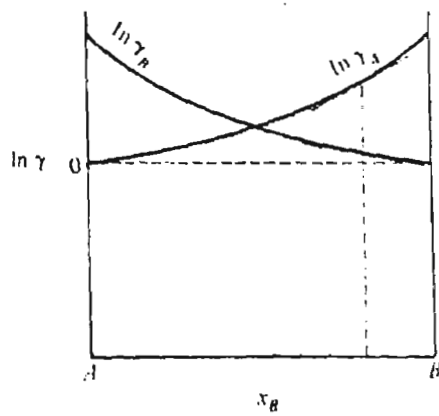


Fig 3.1 Prueba de consistencia integral para datos de equilibrio líquido-vapor.

Fig 3.2 Prueba de consistencia diferencial para datos de equilibrio líquido-vapor



CAPÍTULO IV

EQUILIBRIO DE FASES

4.1 EQUILIBRIO ENTRE FASES DE SISTEMAS BINARIOS

El comportamiento de las fases de un sistema binario puede representarse por medio de una gráfica tridimensional de la temperatura, la presión y la fracción molar. Como el gráfico de la figura 4.1 para un sistema binario, aplicado a la región donde existe sólo vapor y una fase líquida. El diagrama completo para este sistema debe incluir la región donde se encuentran en equilibrio las fases sólida y líquida, así como quizá una región donde ambos líquidos sean parcialmente miscibles. La proyección sobre el lado derecho de la figura 4.1, representa simplemente una gráfica de la presión de vapor del tolueno con respecto a la temperatura, y la que está proyectada sobre el lado izquierdo corresponde a la presión de vapor del benceno, también con respecto a la temperatura. La superficie superior, ligeramente curva, dentro del paralelepípedo indica la presión de vapor total en función de la temperatura y de la fracción molar del tolueno en el líquido. Está marcada con una *l*. La superficie curva inferior, que parece escondida en su mayor parte indica la composición de las diferentes fases de vapor, en equilibrio con las fases líquidas. Está indicada con la letra *v*.

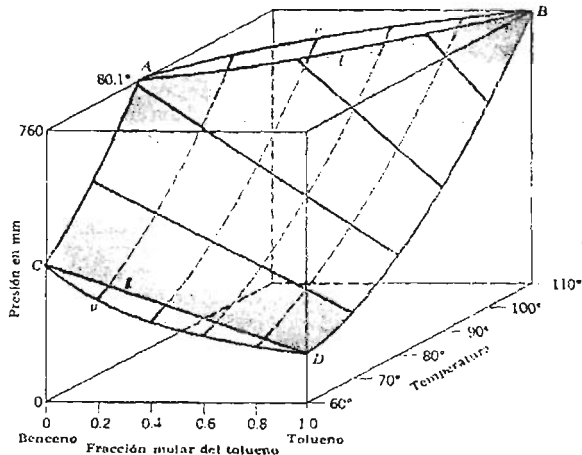


Diagrama tridimensional del sistema benceno-tolueno

figura 4.1

La regla de las fases correspondiente a los sistemas binarios será igual a $v=2-p+2=4-p$ si T y P son variables, $v=2-p+1=3-p$ si únicamente P o Y son variables y $v=2-p$ si ni P ni T son variables. Las diferentes variancias v se indican a continuación.

Variancia v de un sistema binario

No. de fases	T y P variables	T o P variables	T y P constantes
1	3	2	1
2	2	1	0
3	1	0	-
4	0	-	-

Si se considera el sistema representado en la figura 4.1 en condiciones de que exista solamente una fase, el sistema es de tres variables; y debe especificarse la temperatura, la presión y la fracción molar, X de uno de los componentes para poder describir completamente el sistema. Si existen dos fases, la condición de equilibrio estará representada por medio de una superficie en una gráfica P-T-X y sólo necesitarán ser especificadas dos variables para poder describir completamente el sistema. Si están presentes tres fases, el sistema es univariable, si se encuentran presentes cuatro fases, el sistema es invariable, esto es, sólo hay una temperatura, presión y composición con los cuales las cuatro fases pueden existir juntas en equilibrio en un sistema de dos componentes.

Para simplificar la descripción de los sistemas binarios haremos uso extensivo de las secciones a través del diagrama tridimensional completo. Considerando primero las secciones de temperatura constante como la cara frontal de la fig. 4.1.

4.2 Presión de vapor de Los sistemas binarios. Las presiones de vapor de tres soluciones binarias a temperatura constante, se muestran en las figuras 4.2, 4.4 y 4.6. En cada caso la presión de vapor total de la solución se indica mediante la línea sólida superior. Las presiones parciales de los dos componentes están indicadas también por líneas sólidas. La determinación de la presión de vapor de una solución es similar a la de un líquido puro, pero deben tomarse precauciones para evitar cualquier cambio significativo en la concentración durante la medición. Las presiones parciales de los componentes en el vapor pueden calcularse basándose en la composición del vapor al alcanzar el equilibrio y en la presión de vapor total. La composición del vapor en el equilibrio puede obtenerse como sigue: el aire o cualquier otro gas se pasa lentamente a través de la solución para que se sature con vapor a determinada temperatura. El vapor se condensa entonces en una trampa y se analiza determinando, por ejemplo, el índice de refracción. La presión parcial de un componente del vapor es igual a su fracción molar en el vapor por la presión de vapor total, suponiendo un comportamiento ideal del gas.

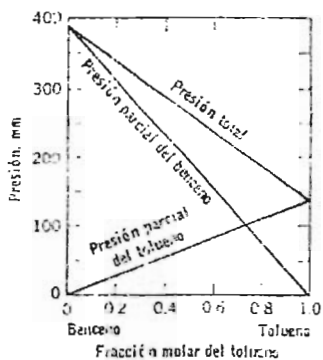
Es evidente por la figura 4.2 que la presión de vapor del benceno sobre soluciones de benceno y tolueno es directamente proporcional a la fracción molar del benceno, y la constante de proporcionalidad es la presión de vapor del benceno puro. Esta generalización, descubierta por Raoult en 1884, es conocida por la ley de Raoult.

Los componentes de una solución binaria pueden conocerse como 1 y 2, de modo que p_1 representa la presión parcial del componente 1 sobre la solución y p_2 la presión parcial del componente 2. La ley de Raoult puede escribirse como,

$$p_1 = X_1 p_1^\circ \quad 4.1$$

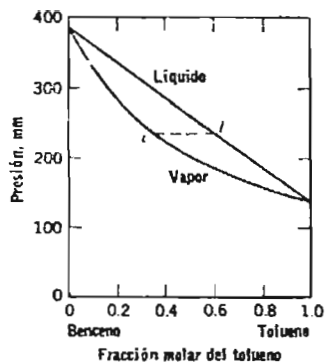
$$p_2 = X_2 p_2^\circ \quad 4.2$$

donde p_1° y p_2° son las presiones de vapor del componente puro 1 y del componente puro 2, respectivamente, a la temperatura de la solución.



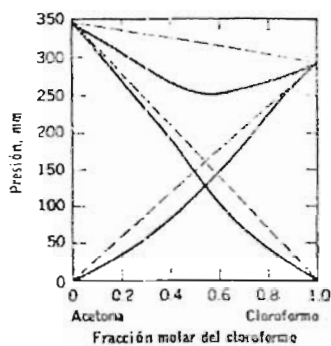
Benceno-tolueno; presiones totales y parciales a 60°

figura 4.2



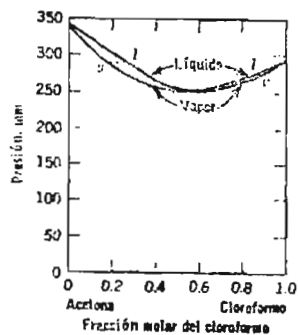
Benceno-tolueno; composición del líquido y del vapor a 60°

figura 4.3



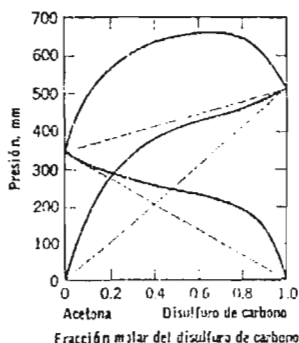
Acetona-cloroformo; presiones totales y parciales a 35.2°

figura 4.4



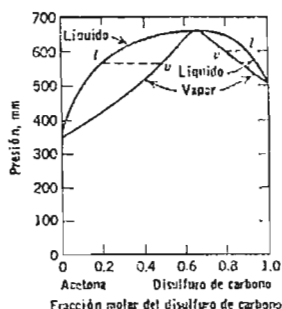
Acetona-cloroformo; composición del líquido y del vapor a 35.2°

figura 4.5



Acetona-disulfuro de carbono;
presiones totales y parciales a 35.2°

figura 4.6



Acetona-disulfuro de carbono;
composición del líquido y del vapor a
35.2°

figura 4.7

Las soluciones cuyo comportamiento sigue la ley de Raoult, se conocen como soluciones ideales. Aunque aun con soluciones no ideales se puede aplicar la ley de Raoult a uno de los componentes cuando la fracción molar se aproxima a uno.

La fracción molar de un componente en el vapor es igual a su fracción de presión en el vapor. Por lo tanto, para las soluciones ideales, las presiones parciales de los componentes en el vapor se pueden calcular fácilmente usando las ecuaciones 4.1 y 4.2; la fracción molar de cualquier componente en el vapor puede calcularse aplicando la fórmula

$$X_{1,vap} = \frac{P_1}{P_1 + P_2} = \frac{X_1 p_1^o}{X_1 p_1^o + X_2 p_2^o} \quad 4.3$$

La fig. 4.3 está construida , tomando la presión total y la composición del vapor con respecto a la fracción molar del benceno. Se notará que el límite o la línea "líquida" de la fig 4.3 es la misma que en la fig 4.2. Esta línea "líquida" indica la presión total de vapor que existe en equilibrio con el líquido que tiene la composición indicada en el eje horizontal. La curva de "vapor" se obtiene por medio de una gráfica formada, tomando la presión total del vapor en el eje vertical y la fracción molar del vapor en el eje horizontal . La curva de "vapor" expresa las presiones a las

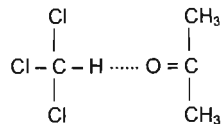
cuales los vapores de determinada composición muestran primero una tendencia a formar una fase líquida cuando se aumenta la presión.

El punto v en la curva de vapor se ha calculado. La línea horizontal que une la fracción molar del líquido con la fracción molar del vapor, en equilibrio con ella a determinada presión total, se conoce como línea de enlace.

4.3 Presión de vapor de las soluciones no ideales. Para las soluciones no ideales, las cuales son mucho más comunes que las ideales, la presión de vapor de un componente no es directamente proporcional a su concentración en la escala de fracciones molares. Se encuentran desviaciones negativas de la ley de Raoult, como se ilustra en la fig. 4.4 para soluciones de acetona y cloroformo, y desviaciones positivas, también, como se ilustra en la fig. 4.6 para las soluciones de acetona y disulfuro de carbono. Los valores de las presiones parciales y de la presión total, calculadas utilizando la ley de Raoult se indican en las figs. 4.4 y 4.6 como líneas punteadas. Debe tomarse en cuenta que para ambas soluciones la presión de vapor del componente presente en mayor concentración se aproxima a los valores dados por la ley de Raoult al acercarse a la unidad su fracción molar.

Utilizando las interacciones entre las moléculas presentes en la solución, se puede describir una solución ideal compuesta por A y B como una, en la cual las interacciones entre las moléculas A y B son las mismas que entre las moléculas de A y otras moléculas de A o moléculas de B y otras moléculas de B. En una solución no ideal, la interacción entre las moléculas de A y B es diferente de la existente entre las moléculas de A y otras moléculas de A o entre las moléculas de B y otras moléculas de B. Si la energía de la interacción de A-B es mayor que las energías de interacción de A-A y B-B, la tendencia de cada componente de pasar a la fase de vapor se reduce, y aparecen desviaciones negativas de la ley de Raoult como se muestra en el caso de las soluciones de acetona-cloroformo.

La interacción entre la acetona y el cloroformo, que conducen a desviaciones negativas de la ley de Raoult se debe a la formación de un enlace de hidrógeno muy débil entre el oxígeno de la acetona y el hidrógeno del cloroformo. Un enlace de hidrógeno es una unión entre dos moléculas o dos partes de una misma molécula que resulta de compartir un protón entre dos átomos, uno de los cuales es generalmente flúor, oxígeno o nitrógeno.



Si la interacción de A-B es más débil que las interacciones A-A y B-B, la tendencia de cada uno de los componentes de pasar a la fase de vapor aumenta y hay desviaciones positivas de la ley de Raoult, como lo muestran las soluciones de acetona-disulfuro de carbono. Si las desviaciones positivas de la ley de Raoult son lo suficientemente grandes, se presenta la inmiscibilidad de dos líquidos. Si la presión de vapor de un componente en una solución bastante diluida se aproxima a la del componente puro, las condiciones son favorables para la separación de las fases. La separación de las fases ocurre cuando la energía libre de Gibbs del sistema de dos fases es inferior a la del sistema homogéneo.

La curva de vapor de la fig 4.5 tiene un mínimo y en la fig 4.7 tiene un máximo. A las composiciones correspondientes con estos extremos, las fases líquida y de vapor tienen la misma composición. La fig 4.7 muestra que el vapor en equilibrio con una solución formada con una fracción molar de disulfuro de carbono de 0.65 tiene la misma composición que el líquido. En las soluciones que contengan una fracción molar menor de disulfuro de carbono, la fase de vapor será más rica en disulfuro de carbono, pero en las soluciones que contengan una fracción molar mayor de disulfuro de carbono, la fase de vapor será más rica en acetona.

Las pendientes de las curvas de la presión de vapor para los dos componentes de una solución binaria están relacionadas.

$$\frac{\partial \mu_1 / \partial X_1}{\partial \mu_2 / \partial X_2} = - \frac{X_2}{X_1} \quad 4.4$$

En las soluciones no ideales el potencial químico de un componente puede calcularse a partir de la presión de vapor, considerando el vapor como ideal,

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln p_i \quad 4.5$$

Así la ec. 4.4 puede escribirse,

$$\frac{\partial \ln p_1 / \partial X_1}{\partial \ln p_2 / \partial X_2} = - \frac{X_2}{X_1} \quad 4.6$$

o

$$\frac{\partial p_1 / \partial X_1}{\partial p_2 / \partial X_2} = \frac{p_1 / X_1}{p_2 / X_2} \quad 4.7$$

ya que $dX_1 = -dX_2$ (de $X_1 + X_2 = 1$). Así las pendientes de las dos curvas de presión de vapor están relacionadas y puede calcularse fácilmente una de la otra.

4.4 Ley de Henry

Aunque las soluciones de acetona-cloroformo y acetona-disulfuro de carbono, no siguen la ley de Raoult, es evidente, partiendo de las figs 4.4 y 4.6, que la presión parcial de vapor del componente presente en menor concentración, es directamente proporcional a su fracción molar, X_2 , en el caso de soluciones diluidas.

$$p_2 = X_2 K_2 \quad 4.8$$

El subíndice 2 indica que se está considerando el soluto (en éste caso simplemente el componente a concentración inferior). Esta ecuación se conoce como ley de Henry y la constante K_2 como la constante de la ley de Henry. En soluciones diluidas, la composición del modelo alrededor de las moléculas del componente menor es constante y su tendencia a evaporarse es proporcional a su fracción molar. En las soluciones no ideales la ley de Henry se aplica al soluto, en el mismo sentido que la ley de Raoult se aplica para el disolvente. Para soluciones ideales $K_2 = p_2^0$, y la ley de Henry se vuelve idéntica a la de Raoult.

El valor de la constante K_2 de la ley de Henry, se obtiene al construir una gráfica entre la relación p_2/X_2 vs. X_2 y extrapolando hasta $X_2 = 0$.

4.5 Solubilidad de los gases en los líquidos

Es conveniente expresar la solubilidad de los gases en los líquidos por medio de las constantes de la ley de Henry. En la tabla 4.1 se resumen de este modo algunas solubilidades de los gases a 25°. Hasta una presión de 1 atm la ley de Henry se aplica dentro de 1-3 % para la mayoría de los gases ligeramente solubles.

Constantes para diversos gases a 25°, según la ley de Henry

Gas	Disolvente	
	Agua	Benceno
H ₂	5.34×10^7	2.75×10^9
N ₂	6.51×10^7	1.79×10^9
O ₂	3.30×10^7	
CO	4.34×10^7	1.22×10^9
CO ₂	1.25×10^4	8.57×10^4
CH ₄	31.4×10^6	4.27×10^9
C ₂ H ₂	1.01×10^7	
C ₂ H ₄	8.67×10^6	
C ₂ H ₆	23.0×10^6	

Tabla 4.1

La solubilidad de los gases en los líquidos disminuye generalmente al aumentar la temperatura puesto que hay emisión de calor durante la disolución. Sin embargo, hay bastantes excepciones, especialmente con disolventes como el amoníaco líquido, la plata fundida y muchos líquidos orgánicos. Es un hecho común que cuando se deja un vaso de agua fría en una habitación, y adquiere la temperatura ambiente, muestra la presencia de muchas burbujas de aire.

La solubilidad de un gas que no reacciona, se debe a fuerzas de atracción intermoleculares entre soluto y solvente. Hay una buena correlación entre las solubilidades de los gases en los disolventes a temperatura ambiente y sus temperaturas de ebullición. Las sustancias con puntos de ebullición bajos (He, H₂, N₂, Ne, etc.) tienen atracciones intermoleculares débiles y son, por lo mismo, muy poco solubles en los líquidos.

La solubilidad de los gases en el agua disminuye generalmente por la adición de otros solutos, particularmente electrólitos, la magnitud de ésta "expulsión salina" varía considerablemente con diferentes sales, pero en una sal determinada el descenso relativo de la solubilidad es casi el

mismo en los diferentes gases. La solubilidad de los líquidos y los sólidos en el agua muestran también éste fenómeno de "expulsión salina".

4.6 Termodinámica de las soluciones ideales

La condición termodinámica necesaria para el equilibrio de un componente i entre la solución y las fases de vapor a una temperatura y a una presión total determinadas es que el potencial químico para este componente sea el mismo en ambas fases,

$$\mu_{i, \text{sol}} = \mu_{i, \text{vap}} \quad 4.9$$

Para una mezcla gaseosa ideal, el potencial químico de un componente i , en la fase gaseosa, se obtiene por medio de la ecuación,

$$\mu_{i, \text{vap}} = \mu_i^\circ + RT \ln p_i \quad 4.10$$

donde p_i es la presión parcial de i y μ_i° es una función que depende únicamente de la temperatura, y es igual al potencial químico de i cuando $p_i = 1 \text{ atm}$.

Si la solución es ideal, se cumple la ley de Raoult y el potencial químico del componente i del vapor se puede expresar en función de su fracción molar X_i en el líquido sustituyendo la ley de Raoult en la ec 4.10

$$\mu_{i, \text{vap}} = \mu_i^\circ + RT \ln X_i p_i^\circ = \mu_i^\circ + RT \ln p_i^\circ + RT \ln X_i \quad 4.11$$

$$\mu_{i, \text{vap}} = \mu_i^* + RT \ln X_i \quad 4.12$$

donde $\mu_i^* = \mu_i^\circ + RT \ln p_i^\circ$ es una constante para una temperatura determinada y cierta presión total. La ec. 4.12 indica el potencial químico del componente i en el vapor en función de su fracción molar en una solución líquida ideal. Puesto que $\mu_{i, \text{vap}} = \mu_i^*$ cuando $X_i = 1$, μ_i^* es el potencial químico del componente i en el estado vapor cuando su fracción molar en el estado líquido puro es igual a uno. Conforme en la ec. 4.9, la ec. 4.12 indica también el potencial químico del componente i , en la solución.

Ahora que tenemos una ecuación para el potencial químico de un componente en una solución ideal, pueden calcularse otras propiedades termodinámicas utilizando las ecuaciones ya deducidas.

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = V_i \quad 4.13$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_P = -S_i \quad 4.14$$

$$\left[\frac{\partial(\mu/T)}{\partial(1/T)} \right]_P = H_i \quad 4.15$$

El volumen molar parcial V_i de un componente, en una solución líquida ideal se obtiene diferenciando la ecuación 4.11, lo cual se indica en la ecuación 4.13,

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln P_i^o}{\partial P} \right)_T \quad 4.16$$

El término de la derecha depende del efecto de la presión total aplicada P sobre la presión de vapor del componente i en el líquido puro. Se sabe que la cantidad del lado derecho de ésta ecuación es igual al volumen molar del líquido puro. Así las ecuaciones 4.13 y 4.16 muestran que el volumen molar parcial V_i de un componente en una solución ideal es igual al volumen molar del líquido puro. Consecuentemente no hay cambio de volumen al mezclar para formar una solución líquida ideal.

La entropía molar parcial de un componente en una solución líquida ideal se obtiene diferenciando la ecuación 4.12, lo cual se muestra en la ecuación 4.14:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right) + R \ln X_i \quad 4.17$$

$$-S_i = -S_i^* + R \ln X_i \quad 4.18$$

Así, la entropía molar parcial de un componente en una solución ideal es igual a la entropía molar de un líquido puro menos $R \ln X_i$. El cambio de entropía para la formación de un mol de una solución líquida ideal es igual a la entropía de la solución menos las entropías de las mismas cantidades de los componentes puros, designados por (*).

$$\begin{aligned} \Delta S &= X_1 S_1 + X_2 S_2 - (X_1 S_1^* + X_2 S_2^*) \\ &= X_1 (S_1 - S_1^*) + X_2 (S_2 - S_2^*) \end{aligned} \quad 4.19$$

Sustituyendo la ecuación 4.18 tenemos, para cada componente,

$$\Delta S = -R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \quad 4.20$$

Esta ecuación es idéntica a la deducción de una mezcla gaseosa ideal.

La entropía molar parcial se obtiene diferenciando la ecuación 4.11, lo cual se indica en la ecuación 4.15. y nos dá,

$$H_i = H_i^\circ - \Delta H_{\text{vap}} \quad 4.21$$

Ya que $\Delta H_{\text{vap}} = H_i^\circ - H_{i,\text{liq}}$,

$$H_i = H_{i,\text{liq}}, \quad 4.22$$

Así. La entalpía molar parcial de un componente en una solución líquida ideal es igual a la entalpía molar del componente líquido puro. Consecuentemente, no se desprende ni absorbe calor en la forma de la solución líquida ideal.

La ecuación 4.12 puede utilizarse también para calcular el cambio en la energía libre de Gibbs para la mezcla de componentes para formar una solución ideal. Consideremos la formación de una mol de solución mezclando X_1 mol del componente 1 y X_2 mol del componente 2;

$$\Delta G_{\text{mez}} = X_1 G_1 + X_2 G_2 - X_1 G_1^\circ - X_2 G_2^\circ \quad 4.23$$

Como el potencial químico es igual a la energía molar parcial, entonces

$$G_i - G_i^\circ = RT \ln X_i \quad 4.24$$

Sustituyendo la ecuación 4.24 en la ecuación 4.23, se obtiene

$$\Delta G_{\text{mez}} = RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \quad 4.25$$

Puede verse que la formación de una solución ideal es siempre espontánea a T y P constantes ya que $\ln X_1$ y $\ln X_2$ son necesariamente negativos. La energía libre de mezcla puede calcularse también a partir de $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ utilizando la ecuación 4.20 y sabiendo que $\Delta H = 0$.

En la figura 4.8 están representadas las gráficas de la energía libre de Gibbs de mezcla y de la entropía de mezcla para la formación de soluciones binarias ideales.

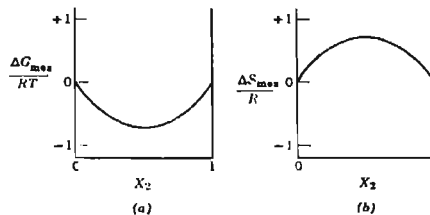


figura 4.8 Energía libre de Gibbs de mezcla y entropía de mezcla para la formación de soluciones binarias ideales

4.7 Actividad y coeficientes de actividad

El concepto de soluciones ideales constituye una base tan útil para las comparaciones, que es conveniente al tratar de soluciones no ideales, usar ecuaciones de la misma forma que para las soluciones ideales, introduciendo la actividad a_i y el coeficiente de actividad γ_i , definidos por medio de:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad 4.26$$

$$= \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i X_i \quad 4.27$$

donde μ_i es el potencial químico del componente i .

El potencial químico μ_i° , en el estado de referencia donde $a_i = 1$, es una función de la temperatura y la presión exclusivamente, mientras que γ_i está en función de la concentración así como de la temperatura y de la presión. La actividad a_i para un no electrólito es simplemente igual al producto del coeficiente de actividad por la concentración.

$$a_i = \gamma_i X_i \quad 4.28$$

Es necesaria una relación más complicada en el caso de los electrólitos. Para completar la definición del coeficiente de actividad γ_i es necesario especificar las condiciones bajo las cuales γ_i tiene un valor igual a la unidad. Hay dos maneras de hacer esto debido a que su comportamiento obedece a la ley de Raoult a medida que $X_i \rightarrow 1$ y la ley de Henry cuando $X_i \rightarrow 0$,

Norma I. Si los componentes de la solución son líquidos, el coeficiente de actividad de cada componente se aproximará a la unidad cuando su fracción molar se acerque también a la unidad

$$\gamma_i \rightarrow 1 \text{ cuando } X_i \rightarrow 1 \quad 4.29$$

Puesto que el término logarítmico de la ec. 4.27 desaparece bajo estas condiciones límite, μ_i° es igual a la energía libre de Gibbs de 1 mol de i puro, a la temperatura y presión en consideración. Si ambos componentes siguen la ley de Raoult en el intervalo de las concentraciones seleccionadas (como lo hacen en las soluciones ideales), sus coeficientes de actividad serán iguales a la unidad sobre este mismo margen de concentraciones.

Norma II. Es conveniente aplicarla cuando no es posible variar las fracciones molares de ambos componentes hasta hacerlas igual a la unidad. Por ejemplo, uno de los componentes puede ser un gas o un sólido. En estos casos se aplican tratamientos diferentes para el disolvente y para el soluto. La actividad del solvente se define según se determinó por medio de la Norma I.

$$\gamma_{\text{disolvente}} \rightarrow 1 \text{ conforme } X_{\text{disolvente}} \rightarrow 1$$

Generalmente al componente presente en la concentración más alta se le considera como el disolvente. El coeficiente de actividad para el soluto, se aproxima a la unidad cuando su fracción molar se aproxima a cero,

$$\gamma_{\text{solute}} \rightarrow 1 \text{ conforme } X_{\text{disolvente}} \rightarrow 0 \quad 4.30$$

Si el coeficiente de actividad del soluto se aproxima a la unidad a dilución infinita, μ_1^* para el soluto, en la ec. 4.27, debe ser el potencial químico del soluto puro en su estado normal hipotético, en el cual el soluto a una concentración igual a la unidad, tiene las propiedades que tendría a dilución infinita.

CAPÍTULO V

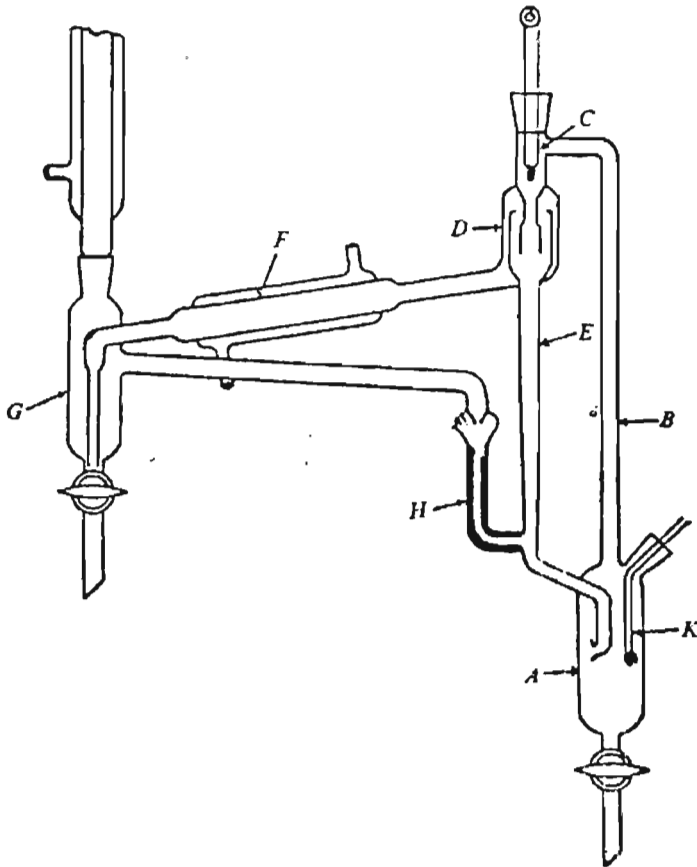
DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Mediante el uso de un aparato llamado "ebullometro", se realiza el siguiente estudio, de el cual se anexa un diagrama. El principio de este aparato es sencillo, y se basa en realizar el cambio de fase de un liquido, bajo condiciones controladas de temperatura y cantidad de material, la presión en este aparato es la presión atmosférica, ya que el material de construcción de éste no resiste las bajas o las altas presiones.

En un extremo del aparato se vierte la mezcla a ser estudiada, la cual es calentada mediante una resistencia, los vapores obtenidos mediante este calentamiento, ascienden hacia un punto donde se encuentra un condensador, con la finalidad de enriquecer el destilado, antes de llegar al condensador, se encuentra un punto de muestreo, este con la finalidad única, de conocer si hay algun grado de separación en la mezcla. Después de atravesar el condensador, el fluido pasa hacia un segundo condensador, en donde éste se encuentra abierto a la atmósfera, y de acuerdo con las suposiciones iniciales, la muestra ya enriquecida queda depositada en un colector, donde es tomada la muestra a ser estudiada, es en este punto donde según los cálculos de diseño del aparato, y de acuerdo a los platos teóricos del destilador, la mezcla debe estar pura en el compuesto más volátil, después de ser tomada la muestra, se lleva a analizar por un cromatógrafo de gases, el cuál, nos dá los resultados analíticos de la muestra, el porcentaje mol de cada compuesto presente en dicha muestra.

Se lleva una minuciosa recolección de datos, encontrados mediante el análisis cromatográfico de éstos, llevando una bitácora en cada corrida para cada par de compuestos analizados cromatograficamente, y entonces toda esta corrida y recolección de datos es tratado minuciosamente, para conocer si existe consistencia termodinámica, y dar validez a cada corrida realizada en el aparato, haciendo uso de las ecuaciones y procedimientos recomendados teóricamente por los autores consultados para el marco teórico de éste trabajo.



Equilibrio líquido-vapor con recirculación de ambas fases

- A: calentador
- B: Bomba Cotrell
- C: termómetro
- D: separador líquido-vapor
- E: retorno de líquido entrante
- F: condensador
- G: Condensador de condensados
- H: retorno del sobreflujo condensado
- K: elemento de calentamiento

Pueden obtenerse lecturas incorrectas de la temperatura como un resultado erróneo en la operación del ebullometro, y en estos casos, se han mejorado los diseños incorporando una bomba Cottrell. El primer instrumento de este tipo fue el de Gillespie (1946), que es el que se muestra en la figura. Su operación es muy sencilla, como en los casos de sus antecesores, con la excepción de que el termómetro se empapa en el vapor de la mezcla.

A lo largo de los años, se han realizado mejoras sobre este tipo de aparatos, donde se pretende estudiar el fenómeno del equilibrio líquido-vapor, y donde dichas mejoras dependen de las necesidades y descubrimientos que se han realizado en cuanto a la manipulación del tratamiento de las mezclas, principalmente binarias, como es el caso de temperaturas y presiones extremas. Se tienen cerca de 30 diseños de ebullometros hasta antes de los 80's,

Un método sencillo, en principio, para determinar el equilibrio líquido-vapor está en mantener la mezcla bajo condiciones de presión y temperatura a la cual el vapor y el líquido coexisten, para mezclarlos a fondo continuando con el equilibrio establecido, y entonces para ejemplificar y analizar ambas fases sin ocasionar disturbios en el equilibrio. Uno de los problemas que se puede presentar a bajas o moderadas presiones es la medición de la masa de vapor en la muestra, necesaria para su análisis, la cual puede ser lo suficientemente grande como para salirse del equilibrio cuando esta es retirada del volumen total. Con equipos de este tipo, es necesario emplear cromatografos o espectrografos de masa para realizar análisis con muestras milimétricas o menores, las cuales sean suficientes para obtener buenos resultados en el análisis.

5.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los datos recolectados en el estudio, fueron tratados termodinámicamente, para conocer si existe consistencia termodinámica, así como la tendencia del comportamiento de las mezclas propuestas. De acuerdo con el análisis de consistencia termodinámica, ésta no existe en el tratamiento experimental realizado, ya que al integrar el comportamiento de los datos en su comportamiento termodinámico, no converge, esto es que la curva trazada por los puntos realizados su integral no es igual a cero.

Las técnicas del análisis de muestras se ha hecho a partir de la ecuación de Margules, la cual cumple con las expectativas del análisis y tratamiento con las transformadas de Legendre, las cuales tienen un sustento en base a la conservación de materia y energía como se demuestra en el capítulo correspondiente a dicho análisis, en el cual se demuestra la eficiencia y la consistencia de las variables (temperatura y presión) matemáticamente, a lo largo de un estudio exhaustivo en el tratamiento de tales ecuaciones, lo que nos da una certeza muy alta para realizar los análisis de los resultados experimentales.

La confianza en la credibilidad de tales resultados para el tratamiento de los datos obtenidos durante los experimentos y las corridas realizadas en este caso particular, nos debe dar una eficiencia prácticamente del 100%, y confiando en que el tratamiento de los datos es completamente el adecuado, es que se realiza ésta prueba para conocer la eficiencia termodinámica en la recolección de los datos, así como el tratamiento de los datos obtenidos a partir de las diferentes corridas realizadas para conocer el comportamiento de las mezclas analizadas.

Basándonos en los estudios físicos y matemáticos para el tratamiento de los resultados arrojados por los experimentos, y encontrando que dichas ecuaciones termodinámicas se han sometido a diferentes estudios matemáticos, los cuales avalan la certeza en su consistencia tanto de energía como en materia, es por lo que existe la confianza de los resultados experimentales.

En cada uno de los análisis realizados, no se encontró la convergencia esperada, ya que de una u otra manera, el comportamiento a lo largo de la destilación es irregular, tiene tendencias a ser una curva regular, integrable, y a ser una integral igual a cero, sin embargo, ésta es diferente de cero, por una cuantas décimas.

Al repetir éstas corridas por una cantidad de veces considerable, siempre se encontró la misma tendencia de los datos, se ha dado tratamiento estadístico a las corridas de los datos, para trabajar con la media de éstos, y tener una base estadística en cuanto al comportamiento de las muestras tratadas, y finalmente se ha dado un reporte final, bajo el tratamiento exhaustivo de dichas muestras.

Debido a que no se encuentra una consistencia termodinámica en el análisis de los datos obtenidos experimentalmente, no se puede dar una conclusión plena acerca del comportamiento de las mezclas problema, simplemente se puede saber con certeza y concluir que un tratamiento a presión atmosférica no es suficiente para romper el azreotropo formado por una mezcla de éste tipo, puesto que, independientemente del tratamiento de los datos, no se encontró separación alguna de las mezclas en ningún momento de las corridas, siendo por el contrario, una simple repetición de los experimentos bajo las mismas condiciones de laboratorio, en las cuales solo se tuvo la oportunidad de controlar las cantidades de materia, pero no así de la presión.

5.3 CONCLUSIONES

Finalmente, al hacer un análisis exhaustivo acerca de los datos termodinámicos del experimento realizado en el laboratorio, y al conocer la no existencia de consistencia termodinámica en los resultados, se ha llegado a la conclusión de que el equipo utilizado para conocer el comportamiento de las mezclas gaseosas, formen azeotropos o no, no es adecuado, ya que existe una pequeña fuga de materia, la cual se pierde y disipa en la atmósfera, debido a que el calentamiento de la mezcla, la hace muy volátil, existiendo una mínima pérdida de material, y así es como se concluye que no hay consistencia termodinámica para cualquier tipo de experimento que se realice en éste equipo, sin embargo, esto simplemente apoya para el conocimiento y comprobación de las diferentes familias de ecuaciones analizadas a lo largo de este estudio, comprobando simplemente que la eficiencia y confiabilidad en éstas es más que probada para cualquier tipo de mezclas que se tenga que sujetar a este tipo de tratamiento,

Las conclusiones finales acordadas después de éste estudio para éste tipo de mezclas que representan un gran problema para la industria y para el impacto ecológico, es el diseño correcto de un equipo en laboratorio para hacer un estudio preliminar en este tipo de mezclas, que representan un problema muy grande para su tratamiento, de ésta manera, al conocer las condiciones de tratamiento eficaces, se puede hacer un tratamiento a mayor escala en éste tipo de problemas, controlando y verificando las diferentes variables, pero sobre todo, tener en cuenta que en el diseño de un equipo eficiente, se debe hacer hincapié en dichas condiciones de diseño, acorde con las necesidades y condiciones de éste, para tener una buena corrida experimental, que nos arroje los resultados confiables y exactos, para obtener conclusiones consistentes y acordes con la teoría desarrollada en el pasado, la cual a su vez se encuentra sustentada en el desarrollo teórico tanto físico como matemático, lo cual nos proporciona la seguridad de que cada experimento desarrollado, planteado, o expuesto en la teoría, tiene un nivel de confiabilidad muy alto en la realidad, y es factible de llevarse a cabo, para obtener los resultados planteados antes de hacerlo a gran escala.

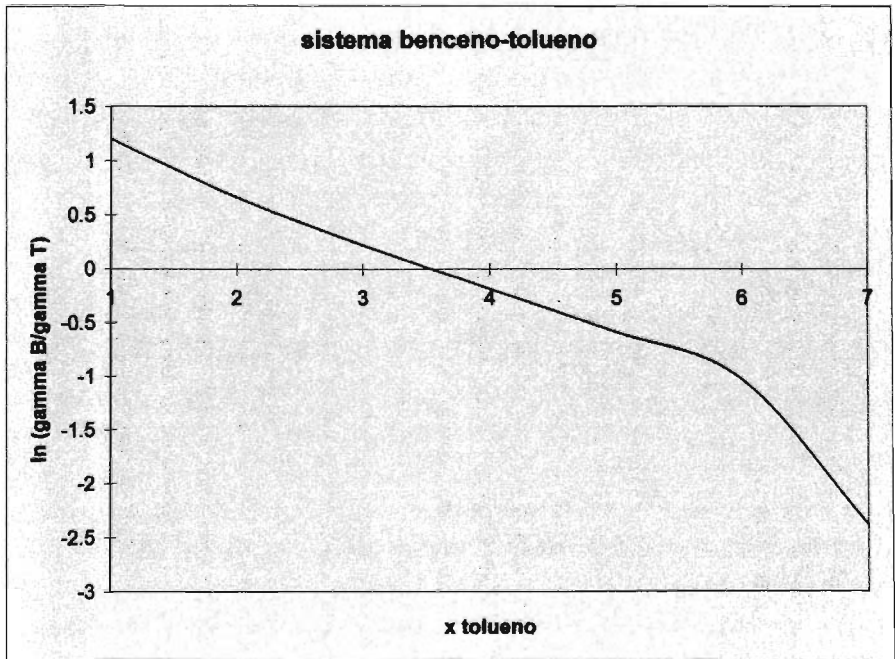
De ésta manera, se propone el desarrollo de plantas piloto para el tratamiento de este tipo de desechos, los cuales representan un problema cada vez mayor en la ecología así como el asinamiento humano, en los alrededores de lugares industriales, para un correcto desarrollo del estudio formal de éste tipo de mezclas, para lo cual es muy importante contar con equipo más adecuado en el estudio de éstas, ya que hasta el momento el poco equipo con el que se cuenta, está demasiado limitado, dejando los estudios limitados a condiciones muy básicas, en las cuales, no hay la posibilidad de romper el azeótropo, para lograr así la purificación de mezclas problema, como en éste caso particular.

La propuesta de éste estudio, es que se involucre a la comunidad de ingeniería, para el diseño y desarrollo de equipo y aparatos para el tratamiento de desechos industriales de éste tipo, en convenio con empresas que tengan físicamente el problema, así, de ésta forma, se pueden diseñar prácticas en la plante piloto, donde tanto los docentes, como el alumnado, pueden llevar a cabo este proceso, haciendo prácticas físicamente en cuanto al tratamiento de residuos, y el conocimiento y desarrollo de la teoría termodinámica.

Sistema Benceno - Tolueno

Tb Benceno. 341.5°K
 Tb Tolueno. 370.4°K
 P sistema. 564 mm Hg.

	X_B	X_T	Y_B	Y_T	% mol B	% mol T	γ_B	γ_T	T sist
1	0.005665	0.04234	0.003106	0.04490	0.00470025	0.9352998	0.8474138	1.133822	369.5
2	0.01133	0.03764	0.006984	0.04196	0.1426937	0.8573063	4.319859	1.300309	367.3
3	0.01699	0.03293	0.01073	0.03919	0.2149439	0.7850561	2.938199	1.515943	365.2
4	0.02266	0.02823	0.01500	0.03589	0.2947534	0.7052466	2.245808	1.802692	363.7
5	0.02832	0.02352	0.01892	0.03292	0.3649691	0.6350309	1.830509	2.204082	362.6
6	0.03399	0.01882	0.02393	0.02888	0.4531339	0.5468661	1.553692	2.806057	358.
7	0.03965	0.01411	0.03013	0.02363	0.5604539	0.4395461	1.355864	3.810064	354.5
8	0.04532	0.09409	0.03480	0.01993	0.6358488	0.3641513	1.207635	0.5816772	350.5
9	0.05098	0.004705	0.04479	0.01089	0.8044181	0.1955819	1.092193	11.83422	343.6



PARAMETROS BINARIOS OPTIMOS.

COMPUESTO 1= Benceno

COMPUESTO 2= Tolueno

PARAMETROS DEL MODELO NRTL

Dg ES ADIMENSIONAL

Dg12 = 1.159288006134685

Dg21 = -1.382246879425668

alfa21= 3.330000000000000E-001

FUNCION OBJETIVO:

(PDAT(I)-PEXP(I))/PDAT(I)

NUMERO DE PUNTOS EXPERIMENTALES: 9

X	T	Pexp	Pcal	error%
.11800D+00	.3726000000D+03	.7519378398D+00	.7652650840D+00	.17724D+01
.23130D+00	.3692000000D+03	.7519378398D+00	.7361551570D+00	-.20989D+01
.34030D+00	.3659000000D+03	.7519378398D+00	.7216555151D+00	-.40272D+01
.44530D+00	.3628000000D+03	.7519378398D+00	.7221637326D+00	-.39597D+01
.54630D+00	.3598000000D+03	.7519378398D+00	.7331227069D+00	-.25022D+01
.64360D+00	.3568000000D+03	.7519378398D+00	.7493896917D+00	-.33888D+00
.73750D+00	.3540000000D+03	.7519378398D+00	.7718279448D+00	.26452D+01
.82810D+00	.3513000000D+03	.7519378398D+00	.7934565759D+00	.55216D+01
.91550D+00	.3487000000D+03	.7519378398D+00	.8086197253D+00	.75381D+01

ERROR MAXIMO %= 7.538107874870070

ERROR PROMEDIO %= 3.378239741958159

ERROR ESTANDAR %= 3.945855983641735

TENDENCIA DE LOS ERRORES %= 5.055910688052285E-001

PARAMETROS BINARIOS OPTIMOS.
 COMPUESTO 1= Benceno
 COMPUESTO 2= Tolueno
 PARAMETROS DEL MODELO UNIQUAC RESIDUAL
 DU ES ADIMENSIONAL

DU12 = 7.659234331931282E-001
 DU21 = -7.659240502413269E-001
 q1 = 2.400000000000000
 q2 = 2.968000000000000

FUNCION OBJETIVO:
 (PDAT(I)-PEXP(I))/PDAT(I)

NUMERO DE PUNTOS EXPERIMENTALES: 9

X	T	Pexp	Pcal	error%
.11800D+00	.3726000000D+03	.7519378398D+00	.7691941180D+00	.22949D+01
.23130D+00	.3692000000D+03	.7519378398D+00	.7413387684D+00	-.14096D+01
.34030D+00	.3659000000D+03	.7519378398D+00	.7257614396D+00	-.34812D+01
.44530D+00	.3628000000D+03	.7519378398D+00	.7234812656D+00	-.37844D+01
.54630D+00	.3598000000D+03	.7519378398D+00	.7308466162D+00	-.28049D+01
.64360D+00	.3568000000D+03	.7519378398D+00	.7439089774D+00	-.10678D+01
.73750D+00	.3540000000D+03	.7519378398D+00	.7647604351D+00	.17053D+01
.82810D+00	.3513000000D+03	.7519378398D+00	.7873315131D+00	.47070D+01
.91550D+00	.3487000000D+03	.7519378398D+00	.8057219521D+00	.71527D+01

ERROR MAXIMO %= 7.152733834535326
 ERROR PROMEDIO %= 3.156419164946262
 ERROR ESTANDAR %= 3.635123640646839
 TENDENCIA DE LOS ERRORES %= 3.680051120647156E-001

*** WARNING ERROR 1 from DUNLSF. RELATIVE FUNCTION CONVERGENCE - Both the
 *** scaled actual and predicted reductions in the function are less
 *** than or equal to the relative function convergence tolerance
 *** RFTOL = 3.666852862501036D-11.

PARAMETROS BINARIOS OPTIMOS.

COMPUESTO 1= Benceno

COMPUESTO 2= Tolueno

PARÁMETROS DEL MODELO UNIQUAC RESIDUAL+COMBINATORAL

DU ES ADIMENSIONAL

DU12 = 7.556909041038405E-001

DU21 = -7.556915664595720E-001

q1 = 2.4000000000000000

q2 = 2.9680000000000000

r1 = 3.1878000000000000

r2 = 3.9228000000000000

FUNCION OBJETIVO:

(PDAT(I)-PEXP(I))/PDAT(I)

NUMERO DE PUNTOS EXPERIMENTALES:

9

X	T	Pexp	Pcal	error%
.11800D+00	.3726000000D+03	.7519378398D+00	.7685523736D+00	.22096D+01
.23130D+00	.3692000000D+03	.7519378398D+00	.7405427376D+00	-.15154D+01
.34030D+00	.3659000000D+03	.7519378398D+00	.7251665659D+00	-.35603D+01
.44530D+00	.3628000000D+03	.7519378398D+00	.7232961707D+00	-.38090D+01
.54630D+00	.3598000000D+03	.7519378398D+00	.7311277066D+00	-.27675D+01
.64360D+00	.3568000000D+03	.7519378398D+00	.7445596909D+00	-.98122D+00
.73750D+00	.3540000000D+03	.7519378398D+00	.7655601194D+00	.18116D+01
.82810D+00	.3513000000D+03	.7519378398D+00	.7879935867D+00	.47950D+01
.91550D+00	.3487000000D+03	.7519378398D+00	.8060223439D+00	.71927D+01

ERROR MAXIMO %= 7.192682852573210

ERROR PROMEDIO %= 3.182494028118240

ERROR ESTANDAR %= 3.666582484046048

TENDENCIA DE LOS ERRORES %= 3.750418898658812E-001

*** WARNING ERROR 1 from DUNLSF. RELATIVE FUNCTION CONVERGENCE - Both the
 *** scaled actual and predicted reductions in the function are less
 *** than or equal to the relative function convergence tolerance
 *** RFTOL = 3.666852862501036D-11.

PARAMETROS BINARIOS OPTIMOS.
 COMPUESTO 1= Benceno
 COMPUESTO 2= Tolueno
 PARAMETROS DEL MODELO DE WILSON
 LAMDA ES ADIMENSIONAL (NOTACION DE INDICES: DECHEMA)
 LAMDA12= -1.070165047524465
 LAMDA21= 1.070163991583864
 v1 [mL/mol]= 89.410000000000000
 v2 [mL/mol]= 106.850000000000000

FUNCION OBJETIVO:
 (PDAT(I)-PEXP(I))/PDAT(I)
 NUMERO DE PUNTOS EXPERIMENTALES: 9

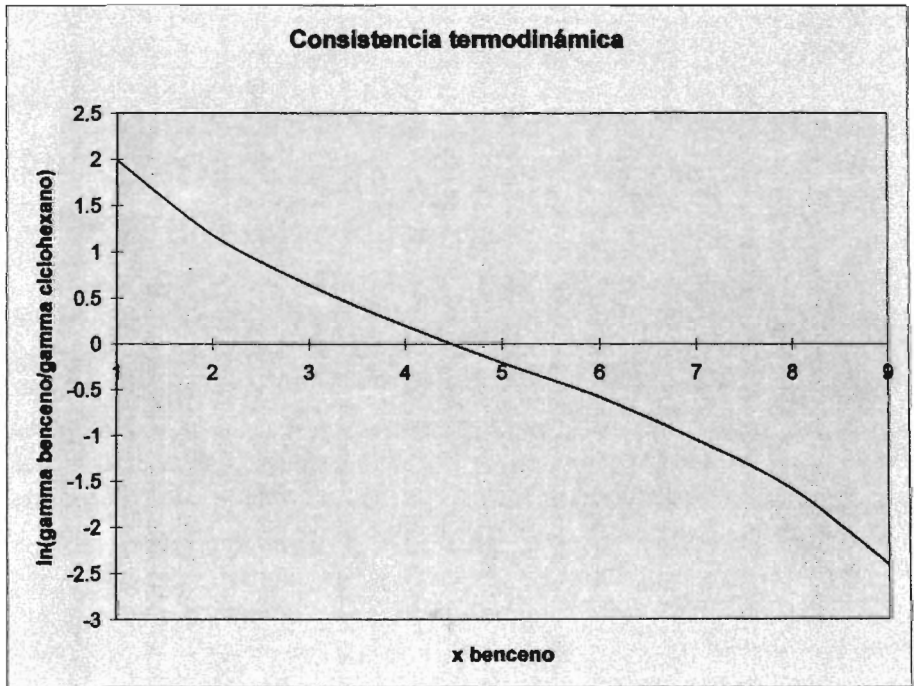
X	T	Pexp	Pcal	error%
.11800D+00	.3726000000D+03	.7519378398D+00	.7711040303D+00	.25489D+01
.23130D+00	.3692000000D+03	.7519378398D+00	.7439094862D+00	-.10677D+01
.34030D+00	.3659000000D+03	.7519378398D+00	.7278258025D+00	-.32067D+01
.44530D+00	.3628000000D+03	.7519378398D+00	.7240743956D+00	-.37056D+01
.54630D+00	.3598000000D+03	.7519378398D+00	.7293637098D+00	-.30021D+01
.64360D+00	.3568000000D+03	.7519378398D+00	.7403341196D+00	-.15432D+01
.73750D+00	.3540000000D+03	.7519378398D+00	.7598518265D+00	.10525D+01
.82810D+00	.3513000000D+03	.7519378398D+00	.7827024515D+00	.40914D+01
.91550D+00	.3487000000D+03	.7519378398D+00	.8033195394D+00	.68332D+01

ERROR MAXIMO %= 6.833237649677236
 ERROR PROMEDIO %= 3.005688369553214
 ERROR ESTANDAR %= 3.457439473055335
 TENDENCIA DE LOS ERRORES %= 2.223115676905841E-001

Sistema Benceno – Ciclohexano

Tb Benceno. 344.915°K
 Tb Ciclohexano 345.36°K
 P sistema. 564 mm Hg

	X_B	X_C	Y_B	Y_C	% mol B	% mol C	γ_B	γ_C	T sist
1	0.005665	0.04138	0.003095	0.04395	0.06578808	0.9342119	8.304501	1.136902	345.3316
2	0.01133	0.03679	0.006794	0.04132	0.1412063	0.8587938	4.246602	1.307801	345.2972
3	0.01699	0.03219	0.01067	0.03851	0.2169581	0.7830419	2.894644	1.527804	345.2635
4	0.02266	0.02759	0.01464	0.03561	0.2913433	0.7086568	2.217564	1.821312	345.2304
5	0.02832	0.02294	0.01924	0.03202	0.3753414	0.6246586	1.810028	2.234525	345.193
6	0.03399	0.01893	0.02469	0.02823	0.4665533	0.5334467	1.556929	2.795563	345.1524
7	0.03965	0.01379	0.02977	0.02367	0.5570734	0.4429267	1.347793	3.875271	345.1121
8	0.04532	0.009196	0.03524	0.01927	0.6464869	0.3535131	1.20278	5.927577	345.0723
9	0.05098	0.004598	0.04253	0.01305	0.7652033	0.2347967	1.090231	12.08786	345.0195



*** WARNING ERROR 1 from DUNLSF. RELATIVE FUNCTION CONVERGENCE - Both the
 *** scaled actual and predicted reductions in the function are less
 *** than or equal to the relative function convergence tolerance
 *** RFTOL = 3.666852862501036D-11.

PARAMETROS BINARIOS OPTIMOS.
 COMPUESTO 1= Benceno
 COMPUESTO 2= Ciclohexano

PARÁMETROS DEL MODELO NRTL
 Dg ES ADIMENSIONAL
 Dg12 = 7.494301066381059E-001
 Dg21 = -8.467070014364113E-001
 alfa21= 3.330000000000000E-001

FUNCION OBJETIVO:
 (PDAT(I)-PEXP(I))/PDAT(I)

NUMERO DE PUNTOS EXPERIMENTALES: 9

X	T	Pexp	Pcal	error%
.12040D+00	.3453000000D+03	.7519378398D+00	.7575388154D+00	.74487D+00
.23550D+00	.3454000000D+03	.7519378398D+00	.7445974822D+00	-.97619D+00
.34550D+00	.3455000000D+03	.7519378398D+00	.7360603643D+00	-.21115D+01
.45090D+00	.3456000000D+03	.7519378398D+00	.7323423277D+00	-.26060D+01
.55250D+00	.3457000000D+03	.7519378398D+00	.7337497622D+00	-.24188D+01
.64230D+00	.3458000000D+03	.7519378398D+00	.7398893270D+00	-.16023D+01
.74190D+00	.3459000000D+03	.7519378398D+00	.7520035280D+00	.87359D-02
.83130D+00	.3460000000D+03	.7519378398D+00	.7682680473D+00	.21717D+01
.91730D+00	.3461000000D+03	.7519378398D+00	.7883849230D+00	.48471D+01

ERROR MAXIMO %= 4.847087253721383
 ERROR PROMEDIO %= 1.943037238903273
 ERROR ESTANDAR %= 2.342521059730866
 TENDENCIA DE LOS ERRORES %= -2.158272543381886E-001

*** WARNING ERROR 1 from DUNLSF. RELATIVE FUNCTION CONVERGENCE - Both the
 *** scaled actual and predicted reductions in the function are less
 *** than or equal to the relative function convergence tolerance
 *** RFTOL = 3.666852862501036D-11.

PARAMETROS BINARIOS OPTIMOS.
 COMPUESTO 1= Benceno
 COMPUESTO 2= Ciclohexano
 PARAMETROS DEL MODELO UNIQUAC RESIDUAL

DU ES ADIMENSIONAL
 DU12 = 4.776406982261358E-001
 DU21 = -4.776431530194225E-001
 q1 = 2.400000000000000
 q2 = 3.240000000000000

FUNCION OBJETIVO:
 (PDAT(I)-PEXP(I))/PDAT(I)

NUMERO DE PUNTOS EXPERIMENTALES: 9

X	T	Pexp	Pcal	error%
.12040D+00	.3453000000D+03	.7519378398D+00	.7592634546D+00	.97423D+00
.23550D+00	.3454000000D+03	.7519378398D+00	.7471813353D+00	-.63257D+00
.34550D+00	.3455000000D+03	.7519378398D+00	.7385652350D+00	-.17784D+01
.45090D+00	.3456000000D+03	.7519378398D+00	.7339093555D+00	-.23976D+01
.55250D+00	.3457000000D+03	.7519378398D+00	.7337632593D+00	-.24170D+01
.64230D+00	.3458000000D+03	.7519378398D+00	.7383045551D+00	-.18131D+01
.74190D+00	.3459000000D+03	.7519378398D+00	.7489715597D+00	-.39448D+00
.83130D+00	.3460000000D+03	.7519378398D+00	.7648812152D+00	.17213D+01
.91730D+00	.3461000000D+03	.7519378398D+00	.7860421583D+00	.45355D+01

ERROR MAXIMO %= 4.535523644836303
 ERROR PROMEDIO %= 1.851586970713655
 ERROR ESTANDAR %= 2.187831481433779
 TENDENCIA DE LOS ERRORES %= -2.446778817657841E-001

*** WARNING ERROR 1 from DUNLSF. RELATIVE FUNCTION CONVERGENCE - Both the
 *** scaled actual and predicted reductions in the function are less
 *** than or equal to the relative function convergence tolerance
 *** RFTOL = 3.666852862501036D-11.

PARAMETROS BINARIOS OPTIMOS.
 COMPUESTO 1= Benceno
 COMPUESTO 2= Ciclohexano
 PARÁMETROS DEL MODELO UNIQUAC RESIDUAL+COMBINATORAL

DU ES ADIMENSIONAL
 DU12 = 4.761747927540596E-001
 DU21 = -4.761774438203758E-001
 q1 = 2.4000000000000000
 q2 = 3.2400000000000000
 r1 = 3.1878000000000000
 r2 = 4.0464000000000000

FUNCION OBJETIVO:
 (PDAT(I)-PEXP(I))/PDAT(I)

NUMERO DE PUNTOS EXPERIMENTALES: 9

X	T	Pexp	Pcal	error%
.12040D+00	.3453000000D+03	.7519378398D+00	.7591591478D+00	.96036D+00
.23550D+00	.3454000000D+03	.7519378398D+00	.7470298949D+00	-.65271D+00
.34550D+00	.3455000000D+03	.7519378398D+00	.7384206084D+00	-.17977D+01
.45090D+00	.3456000000D+03	.7519378398D+00	.7338144074D+00	-.24102D+01
.55250D+00	.3457000000D+03	.7519378398D+00	.7337434854D+00	-.24197D+01
.64230D+00	.3458000000D+03	.7519378398D+00	.7383564804D+00	-.18062D+01
.74190D+00	.3459000000D+03	.7519378398D+00	.7490832807D+00	-.37963D+00
.83130D+00	.3460000000D+03	.7519378398D+00	.7650048443D+00	.17378D+01
.91730D+00	.3461000000D+03	.7519378398D+00	.7861246966D+00	.45465D+01

ERROR MAXIMO %= 4.546500387970362
 ERROR PROMEDIO %= 1.856744065469229
 ERROR ESTANDAR %= 2.194457353448352
 TENDENCIA DE LOS ERRORES %= -2.468246639757170E-001

PARAMETROS BINARIOS OPTIMOS.
 COMPUESTO 1= Benceno
 COMPUESTO 2= Ciclohexano
 PARÁMETROS DEL MODELO DE WILSON
 LAMDA ES ADIMENSIONAL (NOTACION DE INDICES: DECHEMA)
 LAMDA12= -5.983229525056649E-001
 LAMDA21= 5.983168566820749E-001
 v1 [mL/mol]= 89.410000000000000
 v2 [mL/mol]= 108.750000000000000
 FUNCION OBJETIVO:
 (PDAT(I)-PEXP(I))/PDAT(I)
 NUMERO DE PUNTOS EXPERIMENTALES: 9

X	T	Pexp	Pcal	error%
.12040D+00	.3453000000D+03	.7519378398D+00	.7585652913D+00	.88138D+00
.23550D+00	.3454000000D+03	.7519378398D+00	.7461202771D+00	-.77368D+00
.34550D+00	.3455000000D+03	.7519378398D+00	.7374884396D+00	-.19216D+01
.45090D+00	.3456000000D+03	.7519378398D+00	.7331250115D+00	-.25019D+01
.55250D+00	.3457000000D+03	.7519378398D+00	.7334896656D+00	-.24534D+01
.64230D+00	.3458000000D+03	.7519378398D+00	.7385661609D+00	-.17783D+01
.74190D+00	.3459000000D+03	.7519378398D+00	.7497332767D+00	-.29318D+00
.83130D+00	.3460000000D+03	.7519378398D+00	.7658021134D+00	.18438D+01
.91730D+00	.3461000000D+03	.7519378398D+00	.7866935010D+00	.46221D+01

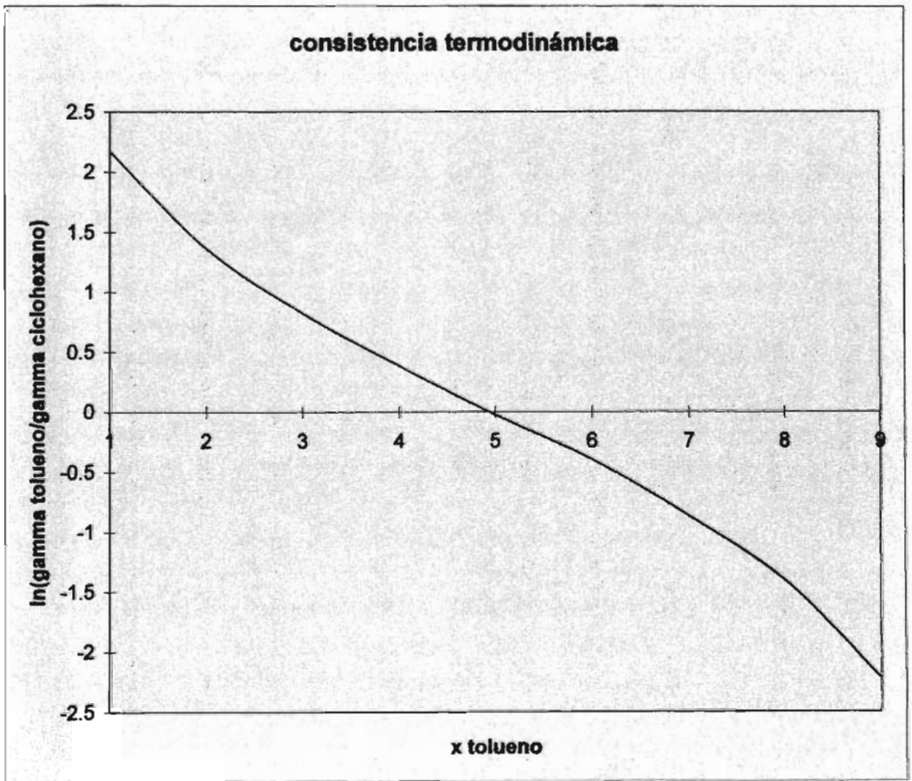
ERROR MAXIMO % = 4.622145520039008
 ERROR PROMEDIO % = 1.896604668440274
 ERROR ESTANDAR % = 2.244969842742486
 TENDENCIA DE LOS ERRORES % = -2.638637286184489E-001

ESTA TESIS NO SALI
 DE LA BIBLIOTECA

Sistema Tolueno – Ciclohexano

Tb Tolueno. 374.45°K
 Tb Ciclohexano. 345.36°K
 P sistema 564 mm Hg

	X_T	X_C	Y_T	Y_C	% mol T	% mol C	γ_T	γ_C	T sist
1	0.004705	0.04138	0.006774	0.03931	0.1469925	0.8530076	9.794689	1.113678	349.6362
2	0.009409	0.03679	0.01163	0.03457	0.2517316	0.7482684	4.910192	1.255776	352.682
3	0.01411	0.03219	0.01591	0.03039	0.3436285	0.6563715	3.281361	1.438335	355.3553
4	0.01882	0.02759	0.02058	0.02583	0.4434389	0.5565611	2.465994	1.682131	358.2585
5	0.02352	0.02294	0.02509	0.02137	0.5400345	0.4599656	1.97534	2.025283	361.0686
6	0.02823	0.01893	0.03000	0.01716	0.6361323	0.3638677	1.670563	2.491284	363.8641
7	0.03293	0.01379	0.03427	0.01245	0.7335188	0.2664812	1.418767	3.387962	366.6975
8	0.03764	0.009196	0.03910	0.007737	0.8348101	0.1651899	1.244341	5.093193	369.6444
9	0.04234	0.004598	0.04370	0.003239	0.9309956	0.06900442	1.108621	10.20857	372.4428



*** WARNING ERROR 1 from DUNLSF. RELATIVE FUNCTION CONVERGENCE - Both the
 *** scaled actual and predicted reductions in the function are less
 *** than or equal to the relative function convergence tolerance
 *** RFTOL = 3.666852862501036D-11.

PARAMETROS BINARIOS OPTIMOS.
 COMPUESTO 1= Tolueno
 COMPUESTO 2= Ciclohexano

PARÁMETROS DEL MODELO NRTL
 Dg ES ADIMENSIONAL
 Dg12 = -1.326368580261762
 Dg21 = 1.117510417801921
 alfa21= 3.340000000000000E-001

FUNCION OBJETIVO:
 (PDAT(I)-PEXP(I))/PDAT(I)

NUMERO DE PUNTOS EXPERIMENTALES: 9

X	T	Pexp	Pcal	error%
.10210D+00	.3492000000D+03	.7519378398D+00	.7947455917D+00	.56930D+01
.20370D+00	.3531000000D+03	.7519378398D+00	.7983102779D+00	.61671D+01
.30470D+00	.3553000000D+03	.7519378398D+00	.7569159300D+00	.66203D+00
.40550D+00	.3583000000D+03	.7519378398D+00	.7371578941D+00	-.19656D+01
.50620D+00	.3613000000D+03	.7519378398D+00	.7239336229D+00	-.37243D+01
.59860D+00	.3641000000D+03	.7519378398D+00	.7207236708D+00	-.41512D+01
.70480D+00	.3673000000D+03	.7519378398D+00	.7275062780D+00	-.32491D+01
.80370D+00	.3703000000D+03	.7519378398D+00	.7454620277D+00	-.86122D+00
.90200D+00	.3732000000D+03	.7519378398D+00	.7724658556D+00	.27300D+01

ERROR MAXIMO %= 6.167057393050413
 ERROR PROMEDIO %= 3.244830887553819
 ERROR ESTANDAR %= 3.720790445205278
 TENDENCIA DE LOS ERRORES %= 1.445242175156844E-001

*** WARNING ERROR 1 from DUNLSF. RELATIVE FUNCTION CONVERGENCE - Both the
 *** scaled actual and predicted reductions in the function are less
 *** than or equal to the relative function convergence tolerance
 *** RFTOL = 3.666852862501036D-11.

PARAMETROS BINARIOS OPTIMOS.
 COMPUESTO 1= Tolueno
 COMPUESTO 2= Ciclohexano
 PARÁMETROS DEL MODELO UNIQUAC RESIDUAL
 DU ES ADIMENSIONAL

DU12 = -6.835322987384833E-001
 DU21 = 6.835315873185235E-001
 q1 = 2.968000000000000
 q2 = 3.240000000000000

FUNCION OBJETIVO:
 (PDAT(I)-PEXP(I))/PDAT(I)

NUMERO DE PUNTOS EXPERIMENTALES: 9

X	T	Pexp	Pcal	error%
.10210D+00	.3492000000D+03	.7519378398D+00	.7968559553D+00	.59736D+01
.20370D+00	.3531000000D+03	.7519378398D+00	.8030091433D+00	.67920D+01
.30470D+00	.3553000000D+03	.7519378398D+00	.7623264492D+00	.13816D+01
.40550D+00	.3583000000D+03	.7519378398D+00	.7412969025D+00	-.14151D+01
.50620D+00	.3613000000D+03	.7519378398D+00	.7252605165D+00	-.35478D+01
.59860D+00	.3641000000D+03	.7519378398D+00	.7190116314D+00	-.43788D+01
.70480D+00	.3673000000D+03	.7519378398D+00	.7229686174D+00	-.38526D+01
.80370D+00	.3703000000D+03	.7519378398D+00	.7399629579D+00	-.15925D+01
.90200D+00	.3732000000D+03	.7519378398D+00	.7683633034D+00	.21844D+01

ERROR MAXIMO %= 6.791958167784539
 ERROR PROMEDIO %= 3.457615377238702
 ERROR ESTANDAR %= 3.938953989942359
 TENDENCIA DE LOS ERRORES %= 1.716294144496067E-001

*** WARNING ERROR 1 from DUNLSF. RELATIVE FUNCTION CONVERGENCE - Both the
 *** scaled actual and predicted reductions in the function are less
 *** than or equal to the relative function convergence tolerance
 *** RFTOL = 3.666852862501036D-11.

PARAMETROS BINARIOS OPTIMOS.

COMPUESTO 1= Tolueno
 COMPUESTO 2= Ciclohexano

PARÁMETROS DEL MODELO UNIQUAC RESIDUAL+COMBINATORAL

DU ES ADIMENSIONAL

DU12 = -6.943709730969669E-001

DU21 = 6.943705924160762E-001

q1 = 2.9680000000000000

q2 = 3.2400000000000000

r1 = 3.9228000000000000

r2 = 4.0464000000000000

FUNCION OBJETIVO:

(PDAT(I)-PEXP(I))/PDAT(I)

NUMERO DE PUNTOS EXPERIMENTALES: 9

X	T	Pexp	Pcal	error%
.10210D+00	.3492000000D+03	.7519378398D+00	.7965946134D+00	.59389D+01
.20370D+00	.3531000000D+03	.7519378398D+00	.8024258474D+00	.67144D+01
.30470D+00	.3553000000D+03	.7519378398D+00	.7616494101D+00	.12915D+01
.40550D+00	.3583000000D+03	.7519378398D+00	.7407753099D+00	-.14845D+01
.50620D+00	.3613000000D+03	.7519378398D+00	.7250980576D+00	-.35694D+01
.59860D+00	.3641000000D+03	.7519378398D+00	.7192482275D+00	-.43474D+01
.70480D+00	.3673000000D+03	.7519378398D+00	.7235864412D+00	-.37704D+01
.80370D+00	.3703000000D+03	.7519378398D+00	.7407163631D+00	-.14923D+01
.90200D+00	.3732000000D+03	.7519378398D+00	.7689290004D+00	.22596D+01

ERROR MAXIMO %= 6.714385805163165

ERROR PROMEDIO %= 3.429838944599296

ERROR ESTANDAR %= 3.907471968230928

TENDENCIA DE LOS ERRORES %= 1.711535150984197E-001

*** WARNING ERROR 1 from DUNLSF. RELATIVE FUNCTION CONVERGENCE - Both the
 *** scaled actual and predicted reductions in the function are less
 *** than or equal to the relative function convergence tolerance
 *** RFTOL = 3.666852862501036D-11.

PARAMETROS BINARIOS OPTIMOS.

COMPUESTO 1= Tolueno

COMPUESTO 2= Ciclohexano

PARÁMETROS DEL MODELO DE WILSON

LAMDA ES ADIMENSIONAL (NOTACION DE INDICES: DECHEMA)

LAMDA12= 1.215085041711898

LAMDA21= -1.215087006807553

v1 [mL/mol]= 106.850000000000000

v2 [mL/mol]= 108.750000000000000

FUNCION OBJETIVO:

(PDAT(I)-PEXP(I))/PDAT(I)

NUMERO DE PUNTOS EXPERIMENTALES: 9

X	T	Pexp	Pcal	error%
.10210D+00	.3492000000D+03	.7519378398D+00	.7893463795D+00	.49750D+01
.20370D+00	.3531000000D+03	.7519378398D+00	.7886313889D+00	.48799D+01
.30470D+00	.3553000000D+03	.7519378398D+00	.7482211364D+00	-.49428D+00
.40550D+00	.3583000000D+03	.7519378398D+00	.7325371005D+00	-.25801D+01
.50620D+00	.3613000000D+03	.7519378398D+00	.7244640596D+00	-.36537D+01
.59860D+00	.3641000000D+03	.7519378398D+00	.7253753470D+00	-.35325D+01
.70480D+00	.3673000000D+03	.7519378398D+00	.7349536015D+00	-.22587D+01
.80370D+00	.3703000000D+03	.7519378398D+00	.7530245899D+00	.14453D+00
.90200D+00	.3732000000D+03	.7519378398D+00	.7775189912D+00	.34020D+01

ERROR MAXIMO %= 4.974951087977983
 ERROR PROMEDIO %= 2.880083579310736
 ERROR ESTANDAR %= 3.299656024980645
 TENDENCIA DE LOS ERRORES %= 9.79991806157901E-002

APENDICE

A.1 FORMULACIÓN MATEMÁTICA DE LA TERMODINÁMICA

Las relaciones cuantitativas expresadas por las leyes termodinámicas son útiles en la solución de dos tipos bastante diferentes de problemas. El primero tiene que ver con los procesos, y las ecuaciones empleadas tienen que ver con las relaciones entre los cambios de propiedades de los sistemas y la cantidad de energía transferida entre el sistema y el medio que lo rodea.

Un segundo uso igualmente importante de la termodinámica es la consideración de relaciones entre propiedades de equilibrio de un sistema. La deducción de estas ecuaciones se inicia con una consideración sobre procesos, debido a que las leyes de la termodinámica involucran las cantidades Q y W , que no son propiedades sino manifestaciones de los procesos. Sin embargo, para procesos reversibles, Q y W pueden sustituirse por expresiones que involucren únicamente propiedades y las ecuaciones que resultan entonces proporcionan relaciones generales entre propiedades de equilibrio, sin que estén limitadas por la clase especial de proceso inicialmente escogido en su deducción. Estas propiedades son función de las variables de estado y se les llama frecuentemente funciones de estado. Mediante consideraciones puramente matemáticas se puede deducir un buen número de ecuaciones que interrelacionan las funciones de estado.

A.2 DIFERENCIALES EXACTAS Y FUNCIONES DE ESTADO

Las descripciones matemáticas de los cambios que tienen lugar en los sistemas físicos frecuentemente deducen a expresiones diferenciales de la forma

$$C_1 dX_1 + C_2 dX_2 + \dots + C_n dX_n = \Sigma(C_i dX_i) \quad (1)$$

En donde los X_i son variables independiente y los C_i son funciones de los X_i . Cuando es posible igualar la expresión diferencial anterior a dY , la diferencial de la una función Y , donde

$$Y = Y(X_1, X_2, \dots, X_n)$$

Entonces se dice que la expresión diferencial 1 es exacta, y se puede escribir de la siguiente manera:

$$dY = C_1 dX_1 + \dots + C_n dX_n = \Sigma(C_i dX_i) \quad (2)$$

La matemática proporciona una definición de la diferencial de tal función;

$$dY = \left[\frac{\partial Y}{\partial X_1} \right]_{X_j} dX_1 + \left[\frac{\partial Y}{\partial X_2} \right]_{X_j} dX_2 + \dots + \left[\frac{\partial Y}{\partial X_n} \right]_{X_j} dX_n = \Sigma \left[\frac{\partial Y}{\partial X_i} \right]_{X_j} dX_i$$

donde el subíndice X_j en las derivadas parciales indica que todos los X_i se mantienen constantes exceptuando aquel que se considere en la derivada. Como los X_i son independientes, ésta última ecuación y la (2) pueden igualarse término a término, lo cual conduce a:

$$C_1 = \left[\frac{\partial Y}{\partial X_1} \right]_{X_1}, \dots, C_n = \left[\frac{\partial Y}{\partial X_n} \right]_{X_j} \text{ o } C_i = \left[\frac{\partial Y}{\partial X_i} \right] \quad (3)$$

como los coeficientes de las diferenciales parciales en la ecuación que define dY , y De donde se puede ver que cuando la expresión diferencial (1) es exacta, los valores de C_i se interpretan cada C_i y su correspondiente X_i se dice que son conjugados entre si.

Si Y y sus derivadas son continuas, entonces para cualquier par de variables independientes X_k y X_l , se debe cumplir matemáticamente que

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial X_k \partial X_l} = \frac{\partial^2 Y}{\partial X_l \partial X_k}$$

de (3) se tiene,

$$C_k = \left[\frac{\partial Y}{\partial X_k} \right]_{X_l} \quad \text{y} \quad C_l = \left[\frac{\partial Y}{\partial X_l} \right]_{X_k}$$

Por consiguiente

$$\left[\frac{\partial C_k}{\partial X_l} \right]_{X_j} = \frac{\partial^2 Y}{\partial X_l \partial X_k} \quad \text{y} \quad \left[\frac{\partial C_l}{\partial X_k} \right]_{X_j} = \frac{\partial^2 Y}{\partial X_k \partial X_l}$$

y como resultado se obtiene la ecuación más importante,

$$\left[\frac{\partial C_k}{\partial X_l} \right]_{X_j} = \left[\frac{\partial C_l}{\partial X_k} \right]_{X_j} \quad (4)$$

Ésta ecuación se cumple para dos parejas cualquiera de variables conjugadas (C_l, X_l) y (C_k, X_k) en una expresión diferencial exacta, y representa una condición que, es tanto necesaria como suficiente de la exactitud de (1).

En la relación de propiedades, $dU = TdS - PdV$, se sabe que U es un función de S y V , así que $TdS - PdV$ debe ser exacta. En tal relación de propiedades no se usa la expresión (4) para probar la exactitud sino más bien para proporcionar relaciones termodinámicas adicionales. De ésta manera,

$$\left[\frac{\partial T}{\partial V} \right]_S = - \left[\frac{\partial P}{\partial S} \right]_V \quad (5)$$

Hay otras características de las diferenciales exactas además del criterio de exactitud (4) que son importantes en la termodinámica. Si $dy = \sum(C_i dX_i)$ es una expresión diferencial exacta, entonces,

- I. El valor de la integral $\Delta Y = \sum(C_i dX_i)$ es independiente de la trayectoria seguida entre los puntos A y B.
- II. La integral a lo largo de cualquier trayectoria cerrada $dY = \sum(C_i dX_i)$ es idénticamente a cero.
- III. La función Y, definida únicamente por $dY = \sum(C_i dX_i)$, puede determinarse sólo involucrada dentro de una constante de suma.

Las propiedades de U y S caracterizadas en I y II, son compartidos por todas las funciones termodinámicas propias, y mediante la experimentación y la práctica se sabe que las diferenciales de tales funciones son exactas. Estas funciones tienen varios nombres, funciones de estado, propiedades de estado, variables de estado, o funciones de punto.

En III se establece un límite para el cual, las consideraciones netamente matemáticas pueden ayudar en la deducción de valores de la función termodinámica, Y definida mediante (2). Esto no descarta la existencia de valores absolutos de Y, sino implica que tales valores deben obtenerse de otra manera.

A 3 RELACIONES DE TRANSFORMACIÓN PARA SISTEMAS DE DOS VARIABLES INDEPENDIENTES

En ésta sección se hace la deducción de algunas relaciones útiles entre las primeras derivadas parciales para el caso termodinámicamente de un sistema que puede especificarse completamente al fijar dos variables de estado. Si se designan estas variables por y y z , entonces cualquier otra función de estado x se relaciona con y y z mediante una ecuación que tiene la forma de la función

$$x = x(y,z) \quad y = y(x,z) \quad z = z(x,y) \quad (6)$$

Escogiendo arbitrariamente las dos primeras de éstas. Se puede escribir expresiones de las diferenciales totales de dx y dy :

$$dx = \left[\frac{\partial x}{\partial y} \right]_z dy + \left[\frac{\partial x}{\partial z} \right]_y dz \quad (7)$$

$$dy = \left[\frac{\partial y}{\partial x} \right]_z dx + \left[\frac{\partial y}{\partial z} \right]_x dz \quad (8)$$

La eliminación de la diferencial dy entre (7) y (8) da

$$\left[\left[\frac{\partial x}{\partial y} \right]_z \left[\frac{\partial y}{\partial x} \right]_z - 1 \right] dx + \left[\left[\frac{\partial x}{\partial y} \right]_z \left[\frac{\partial y}{\partial z} \right]_x + \left[\frac{\partial x}{\partial z} \right]_y \right] dz = 0 \quad (9)$$

Como x y z son variables independientes, los coeficientes dx y dz deben ser idénticamente cero, así es que (9) es válida. Por lo que, como x y z son variables independientes, los coeficientes de dx y dz deben ser idénticamente cero, así que (9) es válida, por consiguiente

$$\left[\frac{\partial x}{\partial y} \right]_z = \left[\frac{\partial y}{\partial x} \right]^{-1} \quad (10)$$

y

$$-\left[\frac{\partial x}{\partial z} \right]_y = \left[\frac{\partial x}{\partial y} \right]_z \left[\frac{\partial y}{\partial z} \right]_x$$

la cual se puede escribir como

$$-\left[\frac{\partial x}{\partial y} \right]_z = \left[\frac{\partial x}{\partial y} \right]_y \left[\frac{\partial y}{\partial z} \right]_x \quad (11)$$

si se divide (7) por la diferencia de una cuarta variable de estado, dw, entonces.

$$\frac{dx}{dw} = \left[\frac{\partial x}{\partial y} \right]_z \frac{\partial y}{\partial w} + \left[\frac{\partial x}{\partial z} \right]_x \frac{dz}{dw}$$

de donde

$$\left[\frac{\partial x}{\partial y} \right]_z = \left[\frac{\partial x}{\partial w} \right]_z \left[\frac{\partial w}{\partial y} \right]_z \quad (12)$$

Si ahora se toma x como función de y y w, entonces

$$dx = \left[\frac{\partial x}{\partial y} \right]_w dy + \left[\frac{\partial x}{\partial w} \right]_y dw$$

La división de ésta ecuación por dy con la restricción de que z sea constante da.

$$\left[\frac{\partial x}{\partial y} \right]_z = \left[\frac{\partial x}{\partial y} \right]_w + \left[\frac{\partial x}{\partial w} \right]_y \left[\frac{\partial w}{\partial y} \right]_z \quad (13)$$

Las ecuaciones de ésta sección, o sus formas modificadas, proporcionan la base de muchas de las transformaciones empleadas en la termodinámica de los sistemas descritos por dos variables independientes.

A.4 TRANSFORMACIONES DE LEGENDRE

La relación de propiedades fundamentales de un sistema PVT cerrado se reduce a la relación

$$dU = TdS + PdV \quad (14)$$

Esta ecuación implica que U siempre es una función de las variables S y V de cualquier sistema cerrado. Sin embargo, no siempre conviene escoger las variables S y V . Se emplean ventajosamente otras parejas de variables. Es por consiguiente, útil definir nuevas funciones cuyas diferenciales totales sean consistentes con (14), pero para las cuales las variables naturales son parejas diferentes de S y V . Así, se encontró inicialmente definir H mediante la ecuación

$$H = U + PV$$

La diferenciación de ésta ecuación da

$$dH = dU + PdV + VdP$$

la que puede ser reacomodada involucrando la temperatura y la entropía para obtener

$$dH = TdS + VdP$$

de la cual puede observarse que S y P son las variables naturales o especiales de la función H cuando ésta se aplica a un sistema PVT cerrado.

En general no pueden definirse nuevas funciones termodinámicas por combinación, al azar, de las variables. Se requiere por ejemplo, la consistencia dimensional. Afortunadamente existe un método matemático estándar para la definición sistemática de funciones del tipo requerido: la transformación de Legendre.

Retomando la diferencial exacta que representa éste tipo de problema,

$$dY = C_1 dX_1 + C_2 dX_2 + \dots + C_n dX_n$$

Las transformaciones de Legendre definen las relaciones con Y para la cual los conjuntos de variables contienen uno o más de los C_i en lugar del conjugado X_i . Para una expresión diferencial total que tenga n variables, hay $2^n - 1$ transformaciones de Legendre posibles, que son,

$$\begin{aligned}
 \tau_1 &= \tau_1(C_1, X_2, X_3, \dots, X_n) = Y - C_1 X_1 \\
 \tau_2 &= \tau_2(X_1, C_2, X_3, \dots, X_n) = Y - C_2 X_2 \\
 &\cdot \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\
 &\cdot \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\
 &\cdot \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\
 \tau_n &= \tau_n(X_1, X_2, X_3, \dots, C_n) = Y - C_n X_n \\
 \tau_{1,2} &= \tau_{1,2}(C_1, C_2, X_3, \dots, X_n) = Y - C_1 X_1 - C_2 X_2 \\
 \tau_{1,3} &= \tau_{1,3}(C_1, X_2, C_3, \dots, X_n) = Y - C_1 X_1 - C_3 X_3 \\
 &\cdot \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\
 &\cdot \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\
 &\cdot \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\
 \tau_{1,\dots,n} &= \tau_{1,\dots,n}(C_1, C_2, C_3, \dots, C_n) = Y - \Sigma(C_i X_i)
 \end{aligned} \tag{15}$$

Cada τ en (15) representa una nueva función y en cada caso las variables independientes, anotadas entre paréntesis, son las variables canónicas (conforman un esquema simple y claro), de aquella función. Por lo que (15) proporciona un método para definir un conjunto de nuevas funciones consistentes con una determinada expresión diferencial exacta, y ésta identifica las variables que son únicas en cada función. Estas tienen la siguiente propiedad especial, cuando se conoce una función de transformación τ en función de sus n variables canónicas, entonces las n variables restantes de las que aparecen en la expresión diferencial exacta original (las X_i y sus

conjugados C_i) pueden obtenerse por diferenciación de τ . En general esto no es verdadero para conjuntos de variables escogidas arbitrariamente.

Por ejemplo, si $Y = Y(X_1, X_2, X_3)$ entonces,

$$dY = C_1 dX_1 + C_2 dX_2 + C_3 dX_3 \quad (A)$$

de (15), $\tau_1(C_1, X_2, X_3) = Y - C_1 X_1$. Para simplificar las notaciones, llamaremos a esta función Z .

De ésta manera,

$$Z = Y - C_1 X_1. \quad (B)$$

Diferenciando $Z = Z(C_1, X_2, X_3)$, se tiene

$$dZ = \left[\frac{\partial Z}{\partial C_1} \right]_{X_2, X_3} dC_1 + \left[\frac{\partial Z}{\partial X_2} \right]_{C_1, X_3} dX_2 + \left[\frac{\partial Z}{\partial X_3} \right]_{C_1, X_2} dX_3 \quad (C)$$

La diferencial dZ también puede obtenerse a partir de (B):

$$dZ = dY - C_1 dX_1 - X_1 dC_1$$

y sustituyendo dY por (A) se obtiene:

$$dZ = -X_1 dC_1 + C_2 dX_2 + C_3 dX_3 \quad (D)$$

Al comparar (C) y (D) se demuestra que

$$X_1 = - \left[\frac{\partial Z}{\partial C_1} \right]_{X_2, X_3} \quad C_2 = \left[\frac{\partial Z}{\partial X_2} \right]_{C_1, X_3} \quad C_3 = \left[\frac{\partial Z}{\partial X_3} \right]_{C_1, X_2}$$

Por tanto, a partir de las variables originales X_1, X_2, X_3 y de sus conjugados, C_1, C_2 y C_3 en la expresión diferencial (A), se tiene a Z como a una función de C_1, X_2 y X_3 y las variables restantes X_1, C_2 y C_3 están expresadas por las derivadas de Z.

A.5 RELACIONES DE LAS PROPIEDADES FUNDAMENTALES PARA LOS SISTEMAS PVT DE COMPOSICIÓN VARIABLE

Como una aplicación importante de la aplicación de los estudios anteriores, considerando un sistema PVT homogéneo que contiene m especies químicas presentes en número de moles n_1, n_2, \dots, n_m . La energía interna, la entropía y el volumen son propiedades extensivas, de modo que las propiedades totales del sistema son U, S y V son las propiedades molares y n es el número total de moles de todas las especies químicas. Para el caso particular de un proceso reversible en el cual todos los n_i son constante, se tiene,

$$\partial Q_{rev} = Td(nS) \quad \partial W_{rev} = Pd(nV)$$

de donde

$$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV) \quad (16)$$

La ecuación (16) es una expresión diferencial exacta y de acuerdo con (3)

$$\left[\frac{\partial(nU)}{\partial(nS)} \right]_{nV,n} = T \quad (17)$$

$$\left[\frac{\partial(nU)}{\partial(nV)} \right]_{nS,n} = -P \quad (18)$$

El subíndice adicional n indica que todos los n_i se mantienen constantes.

Sin embargo, para el caso general nU debe considerarse como función de n_i como también de nS y de nV . Se puede escribir formalmente la diferencial total de nU como,

$$d(nU) = \left[\frac{\partial(nU)}{\partial(nS)} \right]_{nV,n} d(nS) + \left[\frac{\partial(nU)}{\partial(nV)} \right]_{nS,n} d(nV) + \sum_{i=1}^m \left[\frac{\partial(nU)}{\partial n_i} \right]_{nS,nV,n_i} dn_i \quad (19)$$

donde el subíndice n_i significa que todos los números molares son constantes a excepción de n_i .

Combinando (16), (17) y (18), se obtiene,

$$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV) + \sum \mu_i dn_i \quad (20)$$

donde μ_i es el potencial químico definido por,

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nU)}{\partial n_i} \right]_{nS,nV,n_j}$$

y el paréntesis cuadrado significa sumatoria sobre todas las especies químicas.

La ecuación (20) es la relación de propiedades fundamentales de un sistema PVT homogéneo de composición variable, y es la base de todas las relaciones de propiedades deducidas para tales sistemas. El sistema puede ser cerrado o abierto y pueden ocurrir cambios de composición bien sea por reacciones químicas, por transporte de materia o ambos. La ecuación (16) es un caso especial de (20), válida para los sistemas con números de moles fijos. Además, (16) es válida separadamente para todos los procesos que relacionan estados de equilibrio en cualquier sistema PVT cerrado, sea homogéneo o heterogéneo e independiente de los cambios de los números de moles en la reacción química.

Las ecuaciones en éste estudio y aquellas que de aquí se deducen pueden basarse también de modo semejante en las propiedades de unidad de masa (específicas) en lugar de las propiedades molares. El símbolo n , entonces podría representar masa en lugar del número de moles.

Hay $m+2$ variables en (20) y por consiguiente $2^{m+2} - 1$ transformaciones de Legendre posibles que relacionen U . Sin embargo, solo tres de éstas se usan ampliamente. Que son la entalpía, la función de Helmholtz y la función de Gibbs, las que se definen como.

$$(nH) = (nU) + P(nV) \quad (21)$$

$$(nA) = (nU) - T(nS) \quad (22)$$

$$(nG) = (nU) + P(nV) - T(nS) \quad (23)$$

Tomando las diferenciales totales de (21), (22) y (23) y empleando (20) para eliminar $d(nU)$, se obtienen expresiones diferenciales de $d(nH)$, $d(nA)$ y $d(nG)$ que presentan sus variables canónicas:

$$d(nH) = Td(nS) + (nV)dP + \sum \mu_i dn_i \quad (24)$$

$$d(nA) = -(nS)dT - Pd(nV) + \sum \mu_i dn_i \quad (25)$$

$$d(nG) = -(nS)dT + (nV)dP + \sum \mu_i dn_i \quad (26)$$

Varias relaciones útiles se deducen del hecho de que (20), (24), (25) y (26) son expresiones diferenciales exactas. De acuerdo con la expresión (3),

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,n} = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{P,n} \quad (27)$$

$$P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,n} = - \left. \frac{\partial A}{\partial V} \right|_{T,n} \quad (28)$$

$$V = \left[\frac{\partial H}{\partial P} \right]_{S,n} = \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_{T,n} \quad (29)$$

$$S = - \left[\frac{\partial A}{\partial T} \right]_{V,n} = - \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_{P,n} \quad (30)$$

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nU)}{\partial n_i} \right]_{nS,nV,nj} = \left[\frac{\partial(nH)}{\partial n_i} \right]_{nS,P,nj} = \left[\frac{\partial(nA)}{\partial n_i} \right]_{nV,T,nj} = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T,P,nj} \quad (31)$$

Las ecuaciones (27) a (30) están escritas en términos de propiedades molares en lugar de totales. Esto se puede hacer debido a que todos los n_i y, por consiguiente, n se mantiene constante en las definiciones de los coeficientes de las diferenciales parciales. El subíndice n se mantiene para hacer énfasis en que (27 a (30) son válidas para soluciones de composición constante.

Aplicando el criterio de exactitud (4) a (20), (24),(25) y (26), para obtener

$$\left[\frac{\partial T}{\partial V} \right]_{S,n} = - \left[\frac{\partial P}{\partial S} \right]_{V,n} \quad (32)$$

$$\left[\frac{\partial T}{\partial P} \right]_{S,n} = \left[\frac{\partial V}{\partial S} \right]_{V,n} \quad (33)$$

$$\left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_{V,n} = \left[\frac{\partial S}{\partial V} \right]_{T,n} \quad (34)$$

$$\left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_{P,n} = - \left[\frac{\partial S}{\partial P} \right]_{T,n} \quad (35)$$

$$\left[\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right]_{P,n} = - \left[\frac{\partial(nS)}{\partial n_i} \right]_{T,P,nj} \quad (36)$$

$$\left[\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right]_{T,n} = \left[\frac{\partial(nV)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (37)$$

$$\left[\frac{\partial \mu_i}{\partial n_k} \right]_{T,P,n_j} = \left[\frac{\partial \mu_k}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (38)$$

Las ecuaciones (32) a (35) se conocen como ecuaciones de Maxwell, y se han expresado en términos de las propiedades molares; así como (27) a (30), se aplican a soluciones de composición constante. De las 12 ecuaciones posibles de la forma de (4) que involucran μ_i , se han escrito solo 3, las numeradas con (36), (37) y (38) que resultan de (26) tienen un significado especial en el tratamiento de las propiedades de las soluciones.

4.6 FORMULACIONES ALTERNATIVAS Y TRANSFORMACIONES DE LEGENDRE

Principio de energía mínima

El principio de entropía máxima, que es el principio fundamental de la termodinámica ha sido desarrollado en gran parte de su contenido basándose en los principios básicos de la termodinámica, respetando la condición de equilibrio, $dS = 0$. Otras deducciones de gran importancia se siguen del criterio de estabilidad $d^2S < 0$ del postulado de Nernst (según el cual $S=0$ para $T=0$), pero el criterio general de la deducción de la termodinámica se ha aclarado bastante.

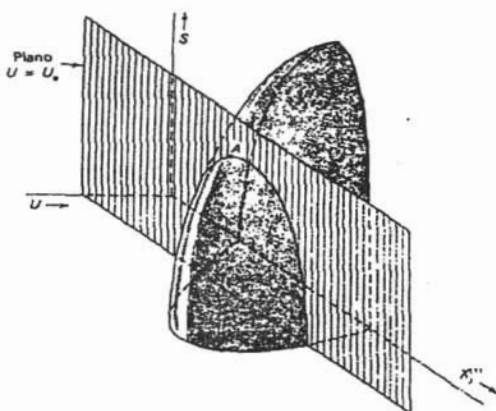
La peculiar multiplicidad de formulaciones y reformulaciones del formalismo termodinámico básico es la responsable de la aparente complejidad de la materia que en su forma mas simple es absolutamente sencilla. La estructura teórica desarrollada es realmente sencilla, y es conveniente tener presente que los desarrollos subsecuentes es simplemente rehacer la estructura teórica básica.

La ecuación fundamental de un sistema termodinámico puede escribirse tanto con la entropía como con la energía como variable dependiente. Esta posibilidad de intercambiar los papeles de la energía y de la entropía sugieren la primer reformulación del formulismo termodinámico. En ésta nueva exposición se demuestra que el principio de entropía máximo es equivalente a un principio de energía mínima y queda reemplazado por éste, mientras que el principio de entropía máxima caracteriza el estado de equilibrio como aquel que posee la entropía máxima para una energía total dada, el principio de energía mínima lo caracteriza como el estado que posee la energía mínima para una entropía total dada.

En la figura A1 se representa una parte del espacio de configuración termodinámico correspondiente a un sistema compuesto, donde los ejes identificados por S y U corresponden a la entropía y energía totales del sistema compuesto, y el eje identificado por $x_j^{(1)}$ corresponde a un

parámetro extensivo particular del primer subsistema. Otros ejes, no presentados explícitamente en la figura, son $U^{(1)}$, X_j , y otros pares $X_k^{(1)}$, X_k .

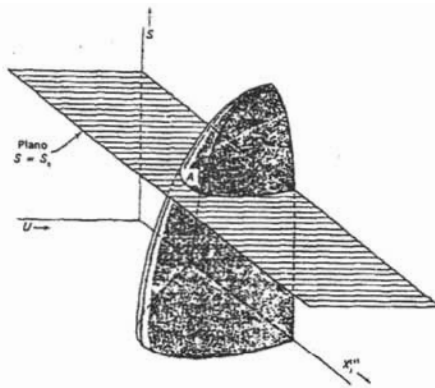
La energía total del sistema compuesto es una constante determinada por la condición de cierre. La representación geométrica de ésta condición de cierre es el requerimiento de que el estado del sistema se encuentre en el plano $U = U_0$ de la figura A1. La ecuación fundamental del sistema está representada por la superficie que se muestra, y el punto representativo del sistema tiene que encontrarse, por tanto, en la curva de intersección del plano y la superficie. Si el parámetro $X_j^{(1)}$ no está sometido a ninguna ligadura, el estado de equilibrio de aquel estado particular que maximiza la entropía a lo largo de la curva permitida; esto es, el estado identificado por el punto A en la figura A1.



El estado de equilibrio A interpretado como punto de S máximo para U constante

Figura A.1

La representación alternativa del estado de equilibrio A como un estado de energía mínima para una entropía dada se ilustra en la figura A2. Se hace pasar por el punto de equilibrio A el plano $S = S_0$, que determina una curva de intersección con la superficie fundamental. Esta curva ésta constituida por una familia de estados de entropía constante, y el estado de equilibrio A es el estado que minimiza la energía a lo largo de esta curva.



El estado de equilibrio A interpretado como punto de U mínima para S constante.

Figura A.2

La equivalencia de los principios de entropía máxima y de energía mínima se basa evidentemente en el hecho de que la forma geométrica de la superficie fundamental es en general como la que se muestra en las figuras A1 y A2. Se sabe que la forma de las superficies representadas en las figuras viene determinada por los postulados de que $\partial S/\partial U > 0$ y de que U es una función continua y uniforme de S; estos postulados analíticos, por consiguiente, son las condiciones fundamentales para la equivalencia de los dos principios.

En resumen, se remarca la equivalencia de los dos principios siguientes,

Principio de entropía máxima. El valor de equilibrio de cualquier parámetro interno sin ligadura es tal que hace máxima la entropía para el valor dado de la energía interna total.

Principio de energía mínima. El valor de equilibrio de cualquier parámetro interno sin ligadura es tal que hace mínima la energía para el valor dado de la entropía total.

Para demostrar la equivalencia de los dos criterios extremales, simplemente se demostrará que si la energía no fuese mínima, la entropía no podría ser máxima en el equilibrio.

Suponiendo que la energía no tuviese el valor mínimo posible compatible con la entropía dada. Retirando energía del sistema en forma de trabajo, manteniendo la entropía constante. Enseguida se devuelve ésta energía al sistema en forma de calor. La entropía del sistema aumentará necesariamente, de acuerdo con la relación cuasiestática $dQ = TdS$. El sistema recuperará su energía original, pero con una entropía mayor. Como esto es incompatible con el requerimiento de que el estado original sea el estado de entropía máxima, se ha llegado a una inconsistencia que demuestra que el estado de equilibrio original es el estado de energía mínima para la entropía dada.

Como ya se ha indicado, el hecho de que formalmente la misma situación pueda describirse por los dos criterios extremales es análogo al problema isoperimétrico en geometría. Así, un círculo puede identificarse, bien como la figura bidimensional de área máxima para un perímetro dado, o bien como la figura bidimensional de perímetro mínimo para un área dada.

Los criterios extremales alternativos que caracterizan un círculo son completamente equivalentes, y cualquiera de ellos es aplicable a todos los círculos. Sin embargo, dichos dos criterios sugieren dos maneras diferentes de generar un círculo. Suponiendo que se tiene un cuadrado y se puede deformar continuamente hasta obtener un círculo, se puede mantener su área constante dejando que su curva límite se contraiga como si se tratara de una banda de caucho. De ésta forma se generará un círculo de perímetro mínimo para un área dada. Recíprocamente, se puede mantener el perímetro del cuadrado dado constante dejando que el área aumente, obteniendo así un círculo (diferente), como figura de área máxima para el perímetro dado. Después de obtenerse cada uno de estos círculos, ambos satisfacen las dos condiciones extremales para sus valores finales de área y perímetro.

La situación física relativa a un sistema termodinámico guarda una estrecha analogía con la situación geométrica descrita. Todo estado de equilibrio puede describirse como el estado de entropía máxima para una energía dada, o como el estado de energía mínima para una entropía dada. Pero, a pesar de su equivalencia, estos dos criterios sugieren dos formas diferentes de

alcanzar el equilibrio. Como ilustración específica de estas dos vías de acceso al equilibrio, consideremos un pistón originalmente fijo en un punto de un cilindro aislado. Se quiere llevar al sistema en equilibrio eliminando la ligadura impuesta sobre la posición del pistón. Se puede eliminar simplemente la ligadura y dejar que el equilibrio se establezca espontáneamente por sí mismo; la entropía aumentará y la energía se mantendrá constante por la condición de clausura. Este es el proceso sugerido por el principio de entropía máxima. Pero también se puede permitir que el pistón se mueva muy lentamente, realizando trabajo sobre un agente externo hasta que aquel haya llegado a la posición que iguala la presión de sus dos caras. Durante éste proceso se extrae energía del sistema, pero su entropía permanece constante (el proceso es cuasiestático y sin intercambio calorífico). Este es el proceso sugerido por el principio de energía mínima. El hecho esencial a remarcar es que con independencia de que el equilibrio se alcance por uno u otro de éstos procesos, o por cualquier otro posible, el estado de equilibrio final satisface ambas condiciones extremas.

Considerando un sistema compuesto aislado provisto de una pared interna diatérmica impermeable y rígida. El calor puede fluir libremente entre los dos subsistemas, y se quiere encontrar el estado de equilibrio. La ecuación fundamental en la presentación energética es

$$U = U^{(1)}(S^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots) + U^{(2)}(S^{(2)}, S^{(2)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots) \quad (39)$$

Todos los parámetros de volumen y números de moles son constantes y conocidos. Las variables a calcular son $S^{(1)}$ y $S^{(2)}$. Ahora bien, a pesar del hecho de que el sistema está realmente aislado y de que la energía total está fijada, el estado de equilibrio puede caracterizarse como aquel estado que haría mínima la energía si estuvieran permitidos los cambios energéticos. El cambio virtual de energía total asociado con los intercambios caloríficos virtuales que se verifican en los dos subsistemas es, por diferenciación de la ecuación (39)

$$dU = T^{(1)}dS^{(1)} + T^{(2)}dS^{(2)} \quad (40)$$

La condición de energía mínima estable que $dU = 0$, sometida a la condición de constancia de la entropía total:

$$S^{(1)} + S^{(2)} = \text{constante} \quad (41)$$

de donde

$$dU = (T^{(1)} - T^{(2)}) dS^{(1)} = 0 \quad (42)$$

llegando a la conclusión de que

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad (43)$$

El principio de energía mínima permite llegar así a la misma condición de equilibrio térmico que se encontró anteriormente usando el principio de entropía máxima.

La ecuación (43) es una ecuación en $S^{(1)}$ y $S^{(2)}$. Como segunda ecuación puede resultar muy conveniente la (39), en la que la energía total U es conocida y solo son incógnitas $S^{(1)}$ y $S^{(2)}$. Las ecuaciones (39) y (43), en principio, permiten una solución completamente explícita del problema.

Transformaciones de Legendre

En las dos representaciones, energética y entrópica, los parámetros extensivos son las variables matemáticamente independientes, en tanto que los parámetros intensivos aparecen como conceptos derivados. Esta situación está en contraste directo con la situación práctica dictada por la comodidad en el laboratorio. El experimentador encuentra frecuentemente que los parámetros intensivos son los que se pueden medir y controlar más fácilmente, por consiguiente es verosímil pensar en los parámetros intensivos como variables operativamente independientes y en los parámetros extensivos como magnitudes operativamente derivadas. El ejemplo extremo de esta situación está representado por las variables conjugadas entropía y temperatura. No existen

instrumentos prácticos para la medida y el control de la entropía, mientras que los termómetros y los termostatos para la medida y control de la temperatura, son equipos comunes en los laboratorios. Por esta razón se presenta la interrogante de si es posible replantear el formalismo matemático de tal manera que los parámetros intensivos reemplacen a los extensivos como variables matemáticamente independientes. Se puede observar que en efecto, tal replanteo es posible y que conduce a varias otras representaciones termodinámicas.

Por lo que se insiste en que la termodinámica es lógicamente completa y autoconsistente en cualquiera de las representaciones, entrópica o energética, y que la introducción de representaciones transformadas es simplemente cuestión de utilidad. Es ésta, una comodidad sin la cual la termodinámica sería extraordinariamente difícil, pero en principio es más un lujo que una necesidad lógica.

Los aspectos puramente formales del problema a estudiar son los siguientes. Dada una ecuación (la relación fundamental) de la forma

$$Y = Y(X_0, X_1, \dots, X_i) \quad (44)$$

Se desea encontrar un método por el que las derivadas

$$P_k \equiv \frac{\partial Y}{\partial X_k} \quad (45)$$

puedan considerarse variables independientes sin sacrificar nada del contenido matemático de la relación fundamental (44) dada. Este problema formal tiene su contrapartida en geometría y en otros capítulos de la física. Su solución, empleando la técnica matemática de las transformaciones de Legendre, es sumamente intuitiva cuando se da su interpretación geométrica.

Para simplificar, se considera en primer lugar el caso matemático en que la relación fundamental es función de una sola variable independiente X,

$$Y = Y(X) \quad (46)$$

Geoméricamente, la relación fundamental se representa por la curva en un espacio de coordenadas cartesianas X e Y, y la derivada

$$P \equiv \frac{\partial Y}{\partial X} \quad (47)$$

es la pendiente de esta curva. Ahora, si queremos considerar P como variable independiente en lugar de X, se pensaría inmediatamente en eliminar X entre las ecuaciones (46) y (47), obteniéndose de este modo Y en función de P

$$Y = Y(P) \quad (48)$$

Una breve reflexión indica, sin embargo, que con ello se sacrifica algo del contenido matemático de la relación fundamental (46) dada, puesto que, desde el punto de vista geométrico, es evidente que el conocimiento de Y en función de la pendiente dY/dX no permitiría reconstruir la curva $Y=Y(X)$. En efecto, cualquiera de las curvas de la figura A4 satisface la relación $Y=Y(P)$. Desde el punto de vista analítico, la relación $Y=Y(P)$ es una ecuación diferencial de primer orden, y su integración da una $Y=Y(X)$ en la que queda indeterminada una constante de integración, así pues, se observa que la aceptación de $Y=Y(P)$ como ecuación básica en lugar de $Y=Y(X)$ implicaría el sacrificio de parte de la información contenida originalmente en la relación fundamental. A pesar de la conveniencia de disponer de P como variable matemáticamente independiente, este sacrificio del contenido informativo del formalismo es completamente inaceptable

La solución aceptable del problema viene aportada por la dualidad entre la geometría convencional del punto y la geometría de Pluecker de las líneas. El concepto esencial en la geometría de líneas es que una curva dada puede representarse igualmente bien como envolvente de una familia de líneas tangente (fig A5) o como lugar geométrico de los puntos que satisfacen la relación $Y=Y(X)$. Por consiguiente, cualquier ecuación que permita construir la familia de líneas tangentes determina la curva tan satisfactoriamente como la relación $Y=Y(X)$.

Del mismo modo que cualquier punto del plano está descrito por los dos números X e Y , así cualquier recta del plano puede describirse por los dos números P y ψ , donde P es la pendiente de la recta y ψ es su intersección con el eje Y por tanto, del mismo modo que una relación $Y=Y(X)$ selecciona un subconjunto de todos los puntos posibles (X,Y) , una relación $\psi=\psi(P)$ selecciona un subconjunto de todas las rectas posibles (P,ψ) , el conocimiento de las intersecciones ψ de las líneas tangentes en función de las pendientes P permite la construcción de la familia de líneas tangentes, y por consiguiente la curva que constituye su envolvente. Así, la relación,

$$\psi = \psi(P) \quad (49)$$

es completamente equivalente a la relación fundamental $Y=Y(X)$. En ésta relación las variable independiente es P , por lo que la ecuación (49) proporciona una solución completa y satisfactoria al problema. Como la relación $\psi=\psi(P)$ es matemáticamente equivalente a la relación $Y=Y(X)$, aquélla puede considerarse también como una relación fundamental; $Y=Y(X)$ es la relación fundamental en la representación Y , mientras que $\psi=\psi(P)$ es la representación fundamental en la representación ψ

La cuestión que se plantea ahora es como determinar $\psi=\psi(P)$ a partir de $Y=Y(X)$. El procedimiento matemático adecuado es la transformación de Legendre. Considerando la línea tangente que pasa por el punto (X,Y) y tiene una pendiente P . Si la ordenada al origen es ψ se obtiene (fig A6),

$$P = \frac{Y - \psi}{X - 0} \quad (50)$$

Es decir

$$\psi = Y - PX \quad (51)$$

suponiendo ahora que se tiene la ecuación

$$Y = Y(X) \quad (52)$$

por derivación se obtiene

$$P = P(X)$$

Entonces, eliminando X e Y (esto es posible si P no es independiente de X ; es decir, si $d^2Y/dX^2 \neq 0$). En la aplicación termodinámica, éste criterio resultará idéntico al criterio de estabilidad. El criterio falla únicamente en los puntos críticos), entre las ecuaciones (51), (52) y (53), se obtiene la relación deseada entre ψ y P . La igualdad básica de la transformación de Legendre es la ecuación (51), y puede tomarse como la definición analítica de la función ψ . La función ψ se denomina transformada de Legendre de Y .

El problema inverso al considerado en el párrafo anterior es el de retomar a la relación $Y=Y(X)$ partiendo de $\psi=\psi(P)$. Ahora se puede observar que la relación entre (X,Y) y (P,ψ) es simétrica a su inversa, salvo un signo en la ecuación de la transformación de Legendre. Tomando la diferencial de la ecuación (51) y recordando que $dY = PdX$, se tiene

$$\begin{aligned} \psi &= -PdX - XdP + dY \\ &= -XdP \end{aligned} \quad (53)$$

o bien

$$-X = \frac{d\psi}{dP} \quad (54)$$

Si se eliminan las variables ψ y P (la condición para que esto sea posible es que $d^2\psi/dP^2 \neq 0$, lo cual en la aplicación termodinámica, estará garantizado por la estabilidad del sistema en cuestión), entre la ecuación dada, $\psi=\psi(P)$, y las ecuaciones (54) y (51), se vuelve a obtener la relación $Y=Y(X)$. La simetría entre la transformación de Legendre y su inversa viene indicada por la siguiente comparación esquemática,

$$Y=Y(X)$$

$$\psi=\psi(P)$$

$$P = \frac{dY}{DX}$$

$$-X = \frac{d\psi}{dP}$$

$$\psi = -PX + Y$$

$$Y = XP + \psi$$

Eliminando X e Y se obtiene

Eliminando P y ψ se obtiene

$$\psi = \psi(P)$$

$$Y = Y(X)$$

La generalización de la transformación de Legendre a funciones de más de una variable independiente es simple y directa. En tres dimensiones Y es función de X_0 y X_1 , y la ecuación fundamental representa una superficie. Esta superficie puede considerarse como lugar geométrico de dos puntos que satisfacen la ecuación fundamental $Y=Y(X_0, X_1)$, o bien como la envolvente de los planos tangentes. Un plano puede caracterizarse por su intersección ψ con el eje Y , y por las pendientes P_0 y P_1 de sus intersecciones con los planos $Y-X_0$ e $Y-X_1$. La ecuación fundamental seleccionada entonces de entre todos los planos posibles es un subconjunto descrito por $\psi=\psi(P_0, P_1)$.

En general, la relación fundamental dada

$$Y = Y(X_0, X_1, \dots, X_t) \quad (55)$$

Representa una hipersuperficie en un espacio de $(t+2)$ dimensiones con coordenadas cartesianas Y, X_0, X_1, \dots, X_t . La derivada

$$P_k = \frac{\partial Y}{\partial X_k} \quad (56)$$

es la pendiente parcial de esta hipersuperficie. La hipersuperficie puede representarse de modo igualmente satisfactorio como lugar geométrico de los puntos que satisfacen la ecuación (55) o como la envolvente de los hiperplanos tangentes. La familia de los hiperplanos tangentes puede caracterizarse especificando la intersección del hiperplano ψ en función de las pendientes P_0, P_1, \dots, P_t . Entonces,

$$\psi = Y - \sum P_k X_k \quad (57)$$

diferenciando esta ecuación,

$$d\psi = \sum X_k dP_k \quad (58)$$

de donde

$$-X_k = \frac{\partial \psi}{\partial P_k} \quad (59)$$

La transformación de Legendre se efectúa eliminando la Y y las X_k entre $Y = Y(X_1, X_2, \dots, X_t)$, el conjunto de ecuaciones (56) y la ecuación (57). La transformación inversa se efectúa eliminando la ψ y las P_k entre las $\psi = \psi(P_1, P_2, \dots, P_t)$, el conjunto de ecuaciones (59) y la ecuación (57).

Finalmente, puede efectuarse la transformación de Legendre sólo en algún subespacio de $(n+2)$ dimensiones del espacio total $(t+2)$ dimensiones correspondientes a la relación $Y = Y(X_0, X_1, \dots, X_t)$, por supuesto el espacio debe contener la coordenada Y , pero puede implicar cualquier selección de $n+1$ coordenadas del conjunto X_0, X_1, \dots, X_t . Por comodidad de

notación, se ordenan las coordenadas de tal modo que la transformación de Legendre se haga en el subespacio de las primeras coordenadas (y de Y), las coordenadas $X_{n+1}, X_{n+2}, \dots, X_t$ quedan sin transformar. Tal transformación de Legendre parcial se efectúa simplemente considerando las variables $X_{n+1}, X_{n+2}, \dots, X_t$ como constantes en la transformación. La transformación de Legendre resultante tiene que designarse por alguna notación explícita que indique cuáles de las variables independientes han participado en la transformación. Empleando la notación $Y[P_0, P_1, \dots, P_n]$ para designar la función obtenida al realizar una transformación de Legendre de la función de la función $Y(X_0, X_1, \dots, X_t)$ con respecto a X_0, X_1, \dots, X_n . Así, $Y[P_0, P_1, \dots, P_n]$ es función de las variables independientes $P_0, P_1, \dots, P_n, X_{n+1}, X_{n+2}, \dots, X_t$. Las diversas relaciones implicadas en la transformación de Legendre parcial y su inversa se indican a continuación.

$$Y = Y(X_0, X_1, \dots, X_t) \qquad Y[P_0, P_1, \dots, P_n] = \text{función de } P_0, P_1, \dots, P_n, X_{n+1}, X_{n+2}, \dots, X_t. \quad (60)$$

$$P_k = \frac{\partial Y}{\partial X_k} \qquad -X_k = \frac{\partial Y[P_0, P_1, \dots, P_n]}{\partial P_k} \qquad k \leq n$$

$$P_k = \frac{\partial Y[P_0, P_1, \dots, P_n]}{\partial X_k} \qquad k > n \quad (61)$$

La derivada parcial denota la constancia de todas las variables naturales de Y distintas de X_k (es decir de todas las X_j con $j \neq k$)

La derivación parcial denota la constancia de todas las variables naturales $Y[P_0, \dots, P_n]$ distintas de aquella con respecto a la cual se deriva.

$$dY = \sum_0^t P_k dX_k \qquad dY[P_0, \dots, P_n] = - \sum_0^n X_k dP_k + \sum_{n+1}^t P_k dX_k \quad (62)$$

$$Y[P_0, \dots, P_n] = Y - \sum_0^n P_k dX_k \qquad Y = Y[P_0, \dots, P_n] + \sum_0^n X_k P_k \quad (63)$$

Eliminando $Y = Y, X_0, X_1, \dots, X_n$ entre (60), (63) y las $n + 1$ primeras ecuaciones de (61) se obtiene la relación fundamental transformada.

Eliminando $Y[P_0, \dots, P_n]$ y P_0, \dots, P_n entre (60), (63) y las $n + 1$ ecuaciones de (61) se obtiene la relación fundamental original.

En esta sección se han separado los aspectos matemáticos de las transformaciones de Legendre de sus aplicaciones físicas. Antes de proceder a sus aplicaciones termodinámicas, puede ser interesante indicar brevemente la aplicación del formalismo a la mecánica de Lagrange y Hamilton. El principio de Lagrange garantiza que una cierta función lagrangiana, caracteriza completamente la dinámica de un sistema mecánico. La lagrangiana es una función de $2r$ variables, r de las cuales son las coordenadas generalizadas y las r restantes, las velocidades generalizadas. Así, la ecuación

$$L = L(v_1, v_2, \dots, v_r, q_1, q_2, \dots, q_r) \quad (64)$$

Desempeña el papel de una relación fundamental. Los momentos generalizados se definen como derivadas de la función lagrangiana

$$P_k = \frac{\partial L}{\partial v_k} \quad (65)$$

Si se desea reemplazar como variables independientes las velocidades por los momentos, es preciso hacer una transformación de Legendre parcial con respecto a las velocidades. Con ello se obtiene una nueva función, denominada hamiltoniano y definida por

$$(-H) = L - \sum_1^r P_k v_k \quad (66)$$

Un formalismo dinámico completo puede basarse entonces en la nueva relación fundamental

$$H = H(P_1, P_2, \dots, P_r, q_1, q_2, \dots, q_r) \quad (67)$$

Además, según la ecuación (61), la derivada de H con respecto a P_k es la velocidad r_k que es una de las ecuaciones dinámicas de Hamilton. Así, si se considera una ecuación de la forma (64) como ecuación dinámica fundamental en la representación de Lagrange, la ecuación de Hamilton (67) es la ecuación fundamental equivalente expresada en la representación de Hamilton.

A.7 Potenciales termodinámicos

La aplicación del formalismo que antecede a la termodinámica es evidente por sí misma. La relación fundamental $Y = Y(X_0, X_1, \dots)$ puede interpretarse como la relación fundamental en el lenguaje de energía, $U = U(S, X_1, X_2, \dots, X_i)$, ó $U = U(S, V, N_1, N_2, \dots)$. Las derivadas P_0, P_1, \dots , corresponden a los parámetros intensivos $T, -P, \mu_1, \mu_2, \dots$. Las funciones transformadas de Legendre reciben el nombre de potenciales termodinámicos.

El potencial de Helmholtz, o energía libre de Helmholtz, es la transformada de Legendre parcial de U que reemplaza como variable independiente la entropía por la temperatura. El potencial de Helmholtz se indica generalmente por la notación F . En consecuencia, se tendrá en consideración aquí. Las variables naturales del potencial de Helmholtz son T, V, N_1, N_2, \dots . Esto es, la relación funcional $F = F(T, V, N_1, N_2, \dots)$ constituye una relación fundamental. En la notación utilizada,

$$F \equiv U[T] \quad (68)$$

La relación completa entre las representaciones energética y potencial de Helmholtz se resume en el esquema siguiente,

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots) \qquad F = F(T, V, N_1, N_2, \dots) \qquad (69)$$

$$T = \partial U / \partial S \qquad -S = \partial F / \partial T \qquad (70)$$

$$F = U - TS \qquad U = F + TS \qquad (71)$$

Eliminando U y S se obtiene

Eliminando F y T se obtiene

$$F = F(T, V, N_1, N_2, \dots)$$

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots)$$

La diferencial completa dF es

$$dF = -SdT - PdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots \qquad (72)$$

La entalpía es la transformada de Legendre parcial de U que reemplaza como variable independiente el volumen por la presión. Siguiendo la nomenclatura general, se toma el símbolo H para la entalpía. Las variables naturales de éste potencial son S, P, N₁, N₂,... y

$$H = U[P] \qquad (73)$$

La representación esquemática de la relación entre las representaciones energética y entálpica es

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots) \qquad H = H(S, P, N_1, N_2, \dots) \qquad (74)$$

$$-P = \partial U / \partial V \qquad V = \partial H / \partial P \qquad (75)$$

$$H = U + PV \qquad U = H - PV \qquad (76)$$

Eliminando U y V se obtiene

Eliminando H y P se obtiene

$$H = H(S, P, N_1, N_2, \dots)$$

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots)$$

Debe observarse que la inversión de los signos en las ecuaciones (75) y (76) resulta del hecho de que $-P$ es el parámetro asociado a V . La diferencial completa de dH es

$$dH = TdS + VdP + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots \quad (77)$$

La tercera de las transformadas de Legendre comunes de la energía es la función de Gibbs, o energía libre de Gibbs. Este potencial es la transformada de Legendre que reemplaza simultáneamente como variables independientes la entropía por la temperatura y el volumen por la presión. La notación habitual es G , y las variables naturales son T, P, N_1, N_2, \dots , de esta manera,

$$G \equiv U[T, P] \quad (78)$$

y

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots)$$

$$G = G(T, P, N_1, N_2, \dots) \quad (79)$$

$$T = \partial U / \partial S$$

$$-S = \partial G / \partial T \quad (80)$$

$$-P = \partial U / \partial V$$

$$V = \partial G / \partial P \quad (81)$$

$$G = U - TS + PV$$

$$U = G + TS - PV \quad (82)$$

Eliminando U, S y V se tiene

Eliminando G, T y P se obtiene

$$G = G(T, P, N_1, N_2, \dots)$$

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots)$$

La diferencial completa dG es

$$dG = -S dT + V dP + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots \quad (83)$$

Un potencial termodinámico que aparece de forma natural en la teoría de la mecánica estadística de un sistema simple de un solo componente es el potencial gran canónico, $U[T, \mu]$. Para éste potencial, se tiene lo siguiente,

$$U = U(S, V, N) \qquad U[T, \mu] = \text{función de } T, V, \mu \qquad (84)$$

$$T = \delta U / \delta S \qquad -S = \delta U [T, \mu] / \delta T$$

$$\mu = \delta U / \delta N \qquad -N = \delta U [T, \mu] + TS + \mu N \qquad (85)$$

$$U[T, \mu] = U - TS - \mu N \qquad U = U[T, \mu] + TS + \mu N \qquad (86)$$

Eliminando U, S y N se obtiene

Eliminando U[T,μ], T y μ se obtiene

U [T, μ] como función de T, V, μ

$$U = U(S, V, N)$$

$$dU[T, \mu] = -S dT - PdV - Nd\mu \qquad (87)$$

Otras transformadas posibles de la energía para un sistema simple, que se usan con escasa frecuencia y que por consiguiente no reciben denominación específica, son $U[\mu_1]$, $U[P, \mu_1]$, $U[T, \mu_1, \mu_2]$, etc. La transformada completa de Legendre es $U[T, P, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_r] = 0$, el hecho de que $U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r)$ es una función homogénea de primer orden hace que esta última función sea idénticamente nula,

$$U[T, P, \mu_1, \dots, \mu_r] = U - TS + PV - \mu_1 N_1 - \mu_2 N_2 - \dots - \mu_r N_r \qquad (88)$$

Que por la relación de Euler es idénticamente nula,

$$U[T, P, \mu_1, \dots, \mu_r] = 0$$

A.8 Funciones de Massieu generalizadas

Si bien las funciones más comunes y más útiles definibles en términos de transformaciones de Legendre son las mencionadas anteriormente, pueden definirse otras realizando la transformación de Legendre sobre la entropía en lugar de hacerlo sobre la energía. Esto es, la relación fundamental de la forma $S = S(U, V, N_1, N_2, \dots)$ puede tomarse como relación sobre la cual se efectúa la transformación. Tales transformadas de Legendre de la entropía fueron ideadas por Massieu en 1869, precediendo de hecho a las transformadas de la energía introducidas por Gibbs en 1875. Llamaremos funciones de Massieu a las transformadas de la entropía, para diferenciarlas de los potenciales termodinámicos obtenidos por transformaciones a partir de la energía. Las funciones de Massieu resultarán particularmente útiles en la teoría de la termodinámica irreversible, y aparecen también de forma natural en mecánica estadística y en la teoría de las fluctuaciones térmicas. Tres funciones de Massieu son representativas, $S[1/T]$, en la que la energía interna está reemplazada por la inversa de la temperatura como variable independiente; $S[P/T]$, en la que el volumen se reemplaza por P/T como variable independiente; y $S[1/T, P/T]$ en la que se hacen simultáneamente ambas transformaciones. Evidentemente,

$$S[1/T] \equiv S - \frac{1}{T} U = -F/T \quad (89)$$

$$S[P/T] \equiv S - \frac{P}{T} V \quad (90)$$

$$S[1/T, P/T] \equiv S - \frac{1}{T} U - \frac{P}{T} V = -G/T \quad (91)$$

Así, de las tres funciones, $S[P/T]$ es la única que no está relacionada trivialmente con uno de los potenciales termodinámicos previamente introducidos. Para ésta función,

$$S = S(U, V, N_1, N_2, \dots) \quad S[P/T] = \text{función de } U, P/T, N_1, N_2, \dots \quad (92)$$

$$P/T = \partial S / \partial T \quad -V = \partial S[P/T] / \partial (P/T) \quad (93)$$

$$S[P/T] = S - (P/T) V \quad S = S[P/T] + (P/T) V \quad (94)$$

Eliminando S y V se obtiene $S[P/T]$ como función de $U, P/T, N_1, N_2, \dots$

Eliminando $S[P/T]$ y P/T se obtiene $S = S(U, V, N_1, N_2, \dots)$

y

$$dS[P/T] = (1/T)dU - V d(P/T) - (\mu_1/T)dN_1 - \dots - \frac{\mu_i}{T} dN_i \dots \quad (95)$$

A.9 Función de Gibbs

Para un sistema compuesto interactuando simultáneamente con fuentes de presión y calor el estado de equilibrio minimiza la función de Gibbs respecto a los diversos estados de temperatura y presión constantes (iguales a las de las fuentes).

La función de Gibbs es una función natural de las variables T, P, N_1, N_2, \dots y es particularmente conveniente en el análisis de problemas en los que T y P son constantes. Los procesos químicos se realizan frecuentemente en recipientes abiertos, por lo que se inician y se terminan a temperatura y presión atmosférica. Consecuentemente la función de Gibbs desempeña un papel dominante en la teoría química moderna.

Para un sistema en contacto con un foco de trabajo reversible, y también con fuentes de calor y presión, la función de Gibbs actúa como potencial de trabajo;

$$DW^{(R)} = -dG \quad (96)$$

La función de Gibbs mide pues, el trabajo utilizable en un proceso reversible desde un sistema a T y P constante. Frecuentemente se le denomina energía libre de Gibbs.

La función de Gibbs está relacionada estrechamente con el potencial químico, puesto que

$$G = U - TS + PV \quad (97)$$

e introduciendo la ecuación de Euler,

$$U = TS - PV + \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \dots \quad (98)$$

Se tiene entonces,

$$G = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \dots \quad (99)$$

Para un sistema de un solo componente, la función de Gibbs molar es idéntica a μ ;

$$g \equiv \frac{G}{N} = \mu \quad (100)$$

El potencial químico recibe frecuentemente el nombre de función de Gibbs molar en sistemas de componente único, o de función de Gibbs molar parcial en sistemas de varios componentes.

A.10 Los principios de máximo de las funciones de Massieu

En la representación energética, la energía es mínima para la entropía constante, y de esto se sigue que cada transformada de Legendre de la energía es mínima para valores constantes de las variables (intensivas) transformadas.

Análogamente, en la representación entrópica, la entropía es máxima para energía constante, y de ello se deduce que cada transformada de Legendre de la entropía es máxima para valores constantes de las variables (intensivas) transformadas.

Para dos de las tres funciones de Massieu comunes, los principios de máximo pueden obtenerse muy fácilmente, dado que éstas funciones están relacionadas directamente con potenciales (es decir, con las transformadas de energía). Por la ecuación (89), se tiene

$$S[1/T] = -F/T \quad (101)$$

Y, puesto que F es mínimo a temperatura constante, $S[1/T]$ es evidentemente máximo. Asimismo, por la ecuación (91),

$$S[1/T, P/T] = -G/T \quad (102)$$

y, como G es mínimo a presión y temperatura constantes, $S[1/T, P/T]$ es evidentemente máximo.

En conclusión, estamos ante un sistema en contacto con una fuente que mantiene P/T constante, aunque permitiendo que varíe $1/T$. Se comprende fácilmente que tal fuente es más una ficción matemática que un dispositivo físicamente realizable, y el principio extremal para la función $S[P/T]$ es, por consiguiente artificial. Sin embargo, ayuda a la deducción de éste principio.

Bibliografía

PHASE EQUILIBRIA IN CHEMICAL ENGINEERING

Stanley M. Wallas
Butterworth Publishers
USA 1984

CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS

Richard E. Balzhiser
Michael R. Samuels
John D. Eliassen
Prentice Hall, Inc. International Series
USA 1972

OPERACIONES DE SEPARACIÓN POR ETAPAS DE EQUILIBRIO EN INGENIERÍA QUÍMICA

E.J. Henley
J. D. Seader
Ed. REPLA S.A.
México, 1990

FUNDAMENTOS DE TRANSFERENCIA DE MOMENTO, CALOR Y MASA

James R. Welty
Charles E. Wicks
Robert E. Wilson
Editorial Limusa
México, 1989

TRANSFERENCIA DE MASA, FUNDAMENTOS Y APLICACIONES

Anthony L. Hines
Robert N. Maddox
Prentice hall
México, 1987

TERMODINÁMICA

Eduardo Piña Garza
Editorial Limusa S.A.
México, 1978

FISICOQUÍMICA

Gilbert W. Catellan
Sistema Técnico de Ediciones
México, 1987

FISICOQUÍMICA

Farrington Daniels
Robert A. Alberty
Compañía Editorial Continental S.A.
México, 1976

VAPOR-LIQUID EQUILIBRIA

H. C. Van Ness
M. M. Abbott
Part VI, Estándar State Fugacities for Supercritical Components
AIChE Journal (Vol 25, No 4)
July 1979
pp. 645 a 653