

Capítulo 7

Termodinámica de las mezclas

Mezclas y disoluciones

En general, se puede decir que una mezcla termodinámica es un sistema compuesto de varias partes termodinámicamente distinguibles, como p.e. agua caliente y agua fría, agua líquida y su vapor, oxígeno y nitrógeno, oxígeno-16 y oxígeno-17 (isótopos), hierro y carbono (en bloques separados, triturados o en solución sólida), iones y electrones, etc. En este capítulo sólo se van a considerar mezclas de especies distinguibles, también llamados sistemas compuestos (en general, especies químicas, pero también mezclas de isótopos), y no mezclas de una misma especie en diferentes estados.

El término 'mezcla' se utiliza con carácter general para sistemas compuestos en cualquier estado de agregación, es decir, para mezclas sólidas, líquidas, gaseosas o cualquier combinación. Pese a ello, en estado líquido, muchas veces se pone especial énfasis en un subconjunto de los componentes (que se llamará disolvente) de la mezcla, y al resto de los componentes se les denominará solutos, llamándose "disolución" a esa mezcla. En estado sólido, donde la movilidad molecular es pequeñísima, se suele usar la palabra "solución sólida" para designar las mezclas termodinámicas (si cambian la red cristalina se llaman aleaciones), para evitar confundirlas con las mezclas físicas de polvos sólidos sin cohesión.

Dependiendo del estado del sistema y de la resolución espacial elegida por el observador, las mezclas se clasifican en:

- mezclas homogéneas, si, para la resolución elegida (p.e. 0,1 mm), no se detectan variaciones bruscas de las propiedades de un punto a otro (p.e., el aire de la atmósfera, el agua del mar, una barra de hierro); si no se detecta ninguna variación se dice que la mezcla es uniforme.
- mezclas heterogéneas, si, para la resolución elegida, sí se observan saltos en alguna propiedad de un punto a otro (cambia la densidad, o el índice de refracción, etc).

Se llama fase a un sistema homogéneo (mezcla o puro).

En este capítulo se considera el efecto del cambio de composición física (sin reacción química¹ ni disociación iónica²) en sistemas homogéneos (monofásicos) y heterogéneos (multifásicos). La variación de composición tiene siempre lugar por difusión de especies

1. En el Cap. 9 se estudian las mezclas reactivas.
2. En este libro no se estudian las disoluciones electrolíticas.

causada por gradientes en los potenciales químicos; en el Cap. 11 se ven algunos modelos de estos procesos de transporte, pero aquí sólo se consideran estados de equilibrio. A veces la composición no varía en un cierto proceso de un sistema y sin embargo se sigue utilizando la teoría de mezclas para simplificar, ya que muchas mezclas se comportan proporcionalmente a como lo hacen los componentes por separado, y así, bastaría en estos casos conocer las propiedades de los compuestos puros para estudiar cualquier mezcla de ellos.

Para aclarar ideas, consideremos las dos mezclas más corrientes: el aire y el agua. En la mayoría de las aplicaciones ingenieriles ninguna de ellas se estudia como mezcla sino como sistema monocomponente: aire puro y agua pura. Primero se especifica qué es aire puro y agua pura, p.e., aire puro es una sustancia gaseosa con una mezcla de 79% de partículas diatómicas de nitrógeno y un 21% de partículas diatómicas de oxígeno, y agua pura es agua destilada (que todavía es una mezcla de H_2O y D_2O , siendo D el átomo de deuterio). Las sustancias de trabajo serán aire impuro (con vapor de agua, argón, dióxido de carbono, polvo, microorganismos, etc) y agua impura (con sales disueltas, gases disueltos, partículas en suspensión, microorganismos, etc), pero a efectos prácticos muchos procesos se describen perfectamente con el modelo de aire puro o de agua pura. Aún más; el comportamiento termodinámico de estas sustancias se suele aproximar por los sencillísimos modelos de gas perfecto y líquido perfecto, respectivamente, con lo que basta medir R y c_p para una muestra de aire estándar y ρ y c_p para una muestra de agua estándar.

Pero con ese modelo tan sencillo no se pueden describir otros fenómenos de gran interés. Por ejemplo, los procesos de combustión (incluyendo la respiración aerobia), de tanto interés práctico, exigen consumir parte del oxígeno del aire y devolver a él vapor de agua, dióxido de carbono y algunos radicales. Al enfriarse el aire natural se condensa uno de sus componentes (el vapor de agua), y si se enfría mucho más y se llega a licuar el aire (aun el aire puro), ni el gas ni el líquido que coexisten tienen la composición inicial. La mayor proporción de agua del mundo es agua salada con cerca del 3% en peso de sales disueltas. El agua pura antes definida (agua destilada) apenas tiene interés en aplicaciones térmicas (ni siquiera es buena para beber). Todos los peces respiran oxígeno diatómico del aire disuelto (en fase líquida) en el agua (y no del oxígeno de la molécula de agua).

La Termodinámica de las mezclas es necesaria para el estudio de los procesos: fraccionamiento, destilación, purificación, humidificación y saturación del aire, cambios de fase en mezclas, solubilidad, combustión, compresión y expansión de gases frescos y gases quemados, etc.

Medida de la composición

No se va a tratar aquí el problema de la medida experimental de composiciones, basada en la variación de alguna propiedad física, como los puntos de cambio de fase, la conductividad eléctrica, el índice de refracción, la velocidad de difusión a través de medios porosos (cromatografía), la inercia de los iones (hay que ionizar la muestra) en un campo electromagnético (espectrografía de masas), o bien basado en las reacciones químicas con ciertas sustancias características, o basado en la espectrometría de absorción, emisión o dispersión. Se trata aquí de definir las variables usadas para especificar la composición de una mezcla.

Desde el punto de vista termodinámico, la variable idónea para especificar la composición es la fracción molar x_i de cada una de las especies químicas presentes en la mezcla, $x_i \equiv n_i/n$, siendo n_i la cantidad de sustancia i , y n la cantidad total de sustancia. La razón de que sea la cantidad de sustancia y no su masa la variable idónea es debida al hecho experimental que muestra que, al menos para sistemas muy dispersos (gases a bajas presiones, disoluciones muy diluidas), el comportamiento termodinámico (físicoquímico) es directamente proporcional a la cantidad de sustancia (número de partículas) e independiente del tamaño, forma, masa y demás atributos de las partículas. Pese a ello, también se usa a veces para definir la mezcla la fracción másica, $y_i \equiv m_i/m$, siendo m_i la masa de sustancia i , y m la masa total. También se usa la concentración, $c_i \equiv n_i/V_{mezcla}$, pese a que no es adimensional (suele darse en mol/dm³) e incluso varía con la temperatura y la presión a composición fija (antiguamente a esta concentración también se la denominaba molaridad). De modo parecido a la concentración c_i se define la densidad ρ_i de la especie i en la mezcla como $\rho_i \equiv m_i/V_{mezcla}$. Por último, también se utiliza la molalidad del soluto, $m_i \equiv n_i/m_{disolvente}$, normalmente expresada en mol/kg, por la facilidad que presenta esta descripción en la preparación de disoluciones. La relación entre ellas son:

$$\left. \begin{aligned} x_i &\equiv \frac{n_i}{\sum n_i} \\ y_i &\equiv \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{n_i M_i}{\sum n_i M_i} = \frac{x_i M_i}{\sum x_i M_i} \\ \rho_i &\equiv \frac{m_i}{V_{mezcla}} = \frac{y_i \sum m_i}{V_{mezcla}} = y_i \rho \\ c_i &\equiv \frac{n_i}{V_{mezcla}} = \frac{\rho_i}{M_i} = \frac{x_i}{\sum x_i M_i} \rho \end{aligned} \right\} \quad (7.1)$$

donde $\sum x_i M_i$ es la masa molar de la mezcla.

Propiedades molares parciales

Recordamos que como consecuencia del estado de equilibrio termodinámico de un sistema aislado en ausencia de campos externos, se definen (2.10) la temperatura T , la presión p y el potencial químico μ_i de cada especie i , que son compartidos por todos los subsistemas en equilibrio. Esa definición da lugar a la ecuación entrópica fundamental, $dS = (1/T)dU + (p/T)dV - \sum (\mu_i/T)dn_i$, o su equivalente, la ecuación energética fundamental, $dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$, e incluso la transformada de Legendre en variables p y T (Cap. 4), $dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$, todas ellas equivalentes. La diferencial segunda de $G(T, p, n_i)$ será (Cap. 4):

$$d^2G = \begin{bmatrix} dT & dp & dn_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{c_p}{T} & \alpha_v & -s_i \\ \alpha_v & -\kappa_v & v_i \\ -s_i & v_i & \mu_{ij} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dT \\ dp \\ dn_i \end{bmatrix} \quad (7.2)$$

donde³:

$$\left. \begin{aligned} s_i &\equiv \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_{T,p,n_j} = - \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{p,n_i} \\ v_i &\equiv \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T,p,n_j} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right|_{T,n_i} \\ \mu_{ij} &\equiv \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right|_{T,p,n_k} = \mu_{ji} \end{aligned} \right\} \quad (7.3)$$

son llamadas funciones o propiedades molares parciales (la derivada parcial de cualquier función aditiva respecto a una cantidad de sustancia). No hay que confundir p.e. el volumen molar $v=V/n$ con el volumen molar parcial $v_i=\partial V/\partial n_i$, que sólo coincidirá, en general, si sólo hay un componente; p.e., el primero es siempre positivo y el segundo no tiene por qué. Para medir v_i puede hacerse así: se representa el volumen molar v en función de la fracción molar x_i de la especie de interés para T , p y n_j constantes, como en la Fig. 7.1, y entonces v_i está relacionado con la pendiente $\partial v/\partial x_i$ (que no coincide con $\partial V/\partial n_i$) en la forma:

$$\text{pendiente} = \left. \frac{\partial v}{\partial x_i} \right|_{T,p,n_j} = \left. \frac{\partial \left(\frac{V}{n} \right)}{\partial \left(\frac{n_i}{n} \right)} \right|_{T,p,n_j} = \left. \frac{Vdn - n dV}{n_i dn - n dn_i} \right|_{T,p,n_j} = \frac{\frac{V}{n} - \frac{\partial V}{\partial n_i}}{\frac{n_i}{n} - 1} = \frac{v - v_i}{x_i - 1} \quad (7.4)$$

de donde se despeja v_i (nótese que $dn|_{T,p,n_j} = dn_i|_{T,p,n_j}$).

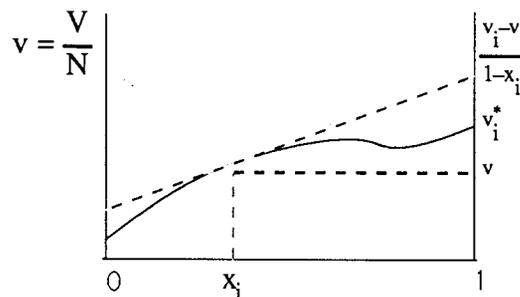


Fig. 7.1. Relación entre el volumen molar parcial v_i y el volumen molar de la mezcla v ; v_i^* es el volumen molar del componente puro.

De igual manera se puede proceder para medir cualquier variable molar parcial, como la entalpía y la entropía, las cuales serán de gran utilidad para el estudio del comportamiento termodinámico de las mezclas. Entre ellas existen las relaciones:

3. Se hace notar que cuando se deriva respecto a n_i manteniendo n_j constante, i se refiere a una especie concreta y j al resto.

$$\left. \begin{aligned} \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,p,n_j} &= g_i = \mu_i = h_i - Ts_i \\ \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{T,p,n_j} &= h_i = u_i + pv_i = \mu_i + Ts_i \end{aligned} \right\} \quad (7.5)$$

y de esta última y la primera de (7.3) se deduce la interesante relación directa:

$$h_i = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial \frac{1}{T}} \right|_{p,n_i} \quad (7.6)$$

De (7.6) y la segunda de (7.3) se obtienen las variaciones del potencial químico con la temperatura y la presión en función de las entalpías y volúmenes molares parciales, que son fácilmente medibles.

Por otra parte, por el teorema de Euler de las funciones homogéneas de grado uno (Apéndice 2): $v = \sum x_i v_i$, $h = \sum x_i h_i$, $s = \sum x_i s_i$, etc. La ecuación de Gibbs-Duhem (2.20) será $-sdT + vdp - \sum x_i d\mu_i = 0$, que si $T = \text{cte}$ y $p = \text{cte}$ pasa a ser:

$$\sum_i x_i d\mu_i = \sum_i \sum_j x_i \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} dn_j = 0 \Rightarrow \sum_i x_i d\mu_i = 0 \quad \forall j \quad (7.7)$$

Al igual que para las sustancias puras se introducían los modelos de gas y líquido perfecto y luego se interpolaba entre ambos límites desarrollando el factor de compresibilidad en potencias de alguna variable intermedia, de la misma manera conviene modelizar el comportamiento real de las mezclas a partir de comportamientos límite, lo cual se hace de la manera siguiente.

1. La experimentación muestra y la teoría de las mezclas ideales enseña (se demostrará en (7.19)) que la variación del potencial químico con la fracción molar a temperatura constante es tal como se representa en la Fig. 7.2⁴.
2. A la vista de ese comportamiento, se define un modelo de mezcla ideal (sólo será bueno en los casos límite descritos) del modo siguiente:
 - para cualquier especie i en estado gaseoso (Fig. 7.2b), sea o no gas su fase natural (es decir, en estado puro) a esa presión y temperatura, en presencia de otras especies j , se utiliza el siguiente modelo de mezcla ideal:

$$\mu_i^{id}(T, p, x_i, x_j) = \mu_i^\oplus(T, p^\oplus, 1, 0) + RT \ln \frac{p}{p^\oplus} + RT \ln x_i \quad (7.8)$$

4. Se advierte al lector que se va a usar el símbolo R tanto para la constante propia de un gas como para la constante universal en los gases, entendiéndose que esta ambigüedad queda aclarada por el contexto.

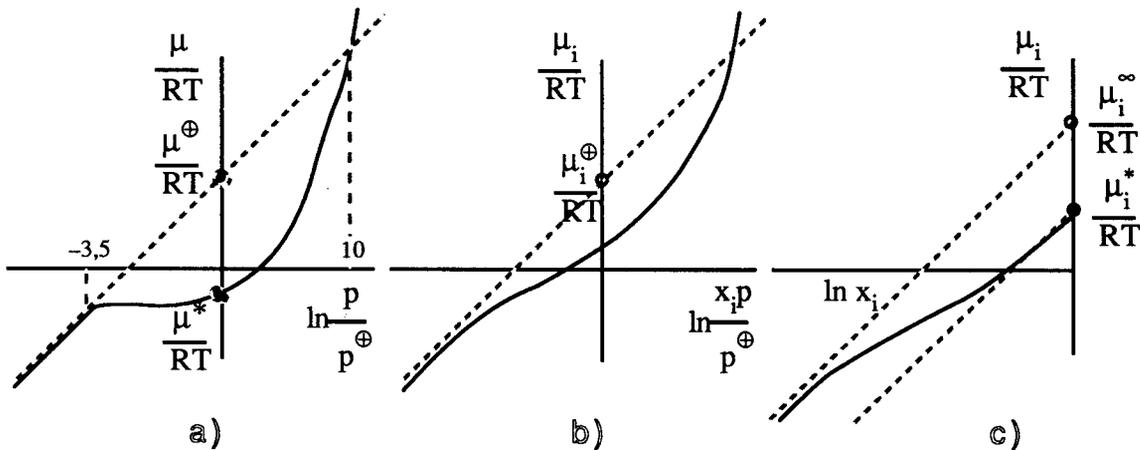


Fig. 7.2. Variación del potencial químico μ_i con la presión y la concentración a temperatura constante, $T^\oplus=298\text{ K}$, $p^\oplus=100\text{ kPa}$: a) para el agua pura, b) para una sustancia en una mezcla gaseosa, c) para una sustancia en una mezcla condensada. Las rectas a puntos tienen pendiente unidad.

que, como se ve, no depende de la presencia de las demás especies x_j . El símbolo \oplus se refiere a un estado normalizado de referencia dado, que aquí se toma para $x_i=1$, $p=p^\oplus$ y la temperatura de interés T ; en la Fig. 7.2b se ha señalado ese estado y se ve que no es un estado real sino una extrapolación del comportamiento de gas ideal hasta $p=p^\oplus$. En la Fig. 7.2a se ha dibujado la variación del potencial químico del agua pura con la presión a partir de la expresión general $\partial(\mu/(RT))/\partial \ln(p/p^\oplus)=Z$.

Considérese p.e. la especie agua en una mezcla de aire húmedo; su estado natural puro a $T^\oplus=298\text{ K}$, $p^\oplus=100\text{ kPa}$ es líquido y su $\mu_i^*(T^\oplus, p^\oplus)$ corresponde al punto señalado en la Fig. 7.2a. Pero su $\mu_i^*(T^\oplus, p^\oplus)$, y su $\mu_i(T^\oplus, p^\oplus, x_i)$ en la mezcla se obtendría de la Fig. 7.2b sabiendo el x_i . Como modelo ideal conviene utilizar el del límite de gas ideal, que corresponde a la recta a trazos en la Fig. 7.2b, y al elegir $p^\oplus=100\text{ kPa}$ resulta ese estado estándar ficticio, pero si se piensa en una $p^\oplus \rightarrow 0$, entonces sí que sería $\mu_i^\oplus = \mu_i^*$.

- para una especie i en fase condensada cuya fase natural (pura) sea la misma a esa p y T (zona donde $x_i \rightarrow 1$ en la Fig. 7.2c) se utiliza el siguiente modelo de mezcla ideal:

$$\mu_i^{id}(T, p, x_i, x_j) = \mu_i^*(T, p, 1, 0) + RT \ln x_i \quad (7.9)$$

que, como se ve, tampoco depende de la presencia de las demás especies. El símbolo $*$ se refiere al estado puro de esa especie a esa p y T .

Considérese p.e. la especie agua en una disolución acuosa de sacarosa (azúcar) con aire disuelto en equilibrio con el aire atmosférico. El $\mu_i(T^\oplus, p^\oplus, x_i)$ se obtendría en la Fig. 7.2c sobre la curva continua para el valor de $x_i=1-x_{\text{solutos}}$ adecuado, y el $\mu_i^*(T^\oplus, p^\oplus)$ es el así indicado en dicha figura, luego se comprende que el modelo ideal propuesto (7.9) será suficientemente bueno al menos cerca de $x_i=1$. Pero si se considera la especie sacarosa, o las especies del aire disuelto, resulta que a esas T^\oplus, p^\oplus no estarían en fase líquida si estuviesen solas, la sacarosa sería un sólido y el aire un gas, con unos potenciales químicos muy diferentes de los que presenta en disolución, por lo que interesa elegir otro modelo ideal distinto del (7.9).

- para una especie i en fase condensada cuya fase natural (pura) no sea la misma a esa p y T , es decir, será un soluto i entre otros solutos j en un disolvente 'dis' cuya fase natural sí será esa (este caso corresponde a la zona donde $x_i \rightarrow 0$ en la Fig. 7.2c), se utiliza el siguiente modelo, llamado de disolución ideal:

$$\mu_i^{id}(T, p, x_{dis}, x_i, x_j) = \mu_i^\infty(T, p, 1^-, 0^+, 0) + RT \ln x_i \quad (7.10)$$

donde el símbolo $^\infty$ se refiere a una disolución infinitamente diluida del soluto i en el disolvente "dis" (μ_i^∞ dependerá del tipo de soluto y, por supuesto, de la naturaleza del disolvente, y su relación con μ_i^* es:

$$\mu_i^\infty(T, p, 1^-, 0^+) = \mu_i^*(T, p, 1, 0) + RT \ln k \quad (7.11)$$

como se desprende de la Fig. 7.2c, ya que ambas rectas a trazos tienen la misma pendiente, la unidad, como se demostrará con la relación de Gibbs-Duhem (7.31). La constante k depende de cada pareja disolvente-soluto.

3. la desviación del comportamiento real respecto al ideal se contabiliza con una nueva función de estado, que puede ser el coeficiente de actividad γ (adimensional), o bien la actividad a_i (adimensional), o bien la fugacidad f_i (dimensiones de presión), definidas así:

$$\begin{aligned} \mu_i(T, p, x_i, x_j) &= \mu_i^{id}(T, p, x_i, x_j) + RT \ln \gamma_i(T, p, x_i, x_j) = \\ &= \mu_i^{id}(T, p, x_i, x_j) + RT \ln \frac{a_i(T, p, x_i, x_j)}{x_i} = \\ &= \mu_i^{id}(T, p, x_i, x_j) + RT \ln \frac{f_i(T, p, x_i, x_j)}{x_i f_i(T, p, 1, 0)} \end{aligned} \quad (7.12)$$

donde la fugacidad de una especie pura $f(T, p)$, introducida por Lewis en 1901, se define como:

$$\mu(T, p) = \mu^{id}(T, p) + RT \ln \frac{f(T, p)}{p} = \mu^\oplus(T, p^\oplus) + RT \ln \frac{f(T, p)}{p^\oplus} \quad (7.13)$$

Recordando que $\partial(\mu - \mu^{id})/\partial p = v - RT/p$, se tendrá que $\partial \ln(f/p)/\partial \ln p = Z - 1$, lo que permite calcular la fugacidad en función del factor de compresibilidad integrando desde presiones bajas (en que la sustancia estará en estado gaseoso) hasta la presión de interés (en que la sustancia puede estar en estado gaseoso, líquido o sólido):

$$\ln \frac{f}{p} = \int_0^p \frac{Z-1}{p} dp \quad (a \ T = cte) \quad (7.14)$$

Mezclas ideales: entropía de mezclado

Se llama mezcla ideal a aquélla en la que no hay interacción entre sus partes y por tanto cualquier magnitud conservativa y aditiva será igual a la media ponderada de los valores que corresponden a cada especie en su estado estándar de referencia en esas condiciones de p y T (para gases el estado de gas ideal puro, para disolventes el de su fase pura, y para solutos el de dilución infinita), aunque aquí se va a usar el símbolo * para designar cualquiera de estos estados estándar. Nótese que sólo se consideran como mezclas ideales gaseosas las mezclas ideales de gases ideales, por lo que realmente la única inconsistencia al utilizar el símbolo de especie pura * ocurrirá al considerar los solutos, y entonces se harán las precisiones pertinentes.

Recordando que para las sustancias puras los datos termodinámicos del equilibrio se resumían en la ecuación de estado $v(T,p)$ y el $c_p(T,p \rightarrow 0)$, el modelo para mezclas ideales se construye así:

$$v^{id}(T,p,x_i) = \sum x_i v_i^*(T,p) \quad \text{y} \quad c_p^{id}(T,p,x_i) = \sum x_i c_p^*(T,p) \quad (7.15)$$

siendo v el volumen molar y c_p la capacidad térmica molar. Para cualquier otra variable de tipo conservativo será igual; p.e. para la entalpía molar $h_i^{id}(T,p,x_i) = \sum x_i h_i^*(T,p)$. Nótese que (7.15) valdría igual para valores específicos si el promedio se hace con las fracciones másicas.

La entropía, sin embargo, aunque es aditiva y por tanto $s(T,p,x_i) = \sum x_i s_i(T,p,x_i)$, no es conservativa y no será la misma si se considera el sistema (la mezcla) o la suma de los componentes antes de mezclarse (ocupando cada especie una fracción del volumen a la misma p y T). Para calcular el incremento de entropía de cada especie en el proceso de mezclado a presión y temperatura constantes, recordemos que en el equilibrio la entropía depende del número de estados cuánticos accesibles Ω en la forma $S = k \ln \Omega$ (Cap. 2), y que el cálculo combinatorio⁵ conduce a:

$$\Omega = \frac{(\sum N_i)!}{\prod (N_i!)} \approx \frac{(\sum N_i)^{\sum N_i}}{\prod (N_i^{N_i})} = \prod \frac{(\sum N_i)^{N_i}}{N_i^{N_i}} = \prod \left(\frac{\sum N_i}{N_i} \right)^{N_i} = \prod \left(\frac{1}{x_i} \right)^{N_i} \quad (7.16)$$

siendo N_i el número de partículas (indistinguibles) de cada especie (distinguible) i , y habiendo usado la aproximación de Stirling (Apéndice 2). Por tanto, $\ln \Omega = -N \sum x_i \ln x_i$ y, como $kN = Rn$, el aumento de entropía será:

$$\Delta S_{mezclado}^{id} = -Rn \sum x_i \ln x_i \quad (7.17)$$

Como se ve, la entropía de mezclado de un sistema ideal es un término eminentemente geométrico (estérico) y sólo depende de las proporciones de mezclado y no de la naturaleza de las sustancias. La interpretación de (7.17) a partir de la definición de entropía (2.3) resulta

5. Según el modelo clásico de Maxwell-Boltzman; véase (21.13).

intuitiva e inmediata, mientras que la interpretación tradicional en términos de presiones parciales de gases ideales (una mezcla en un volumen V a presión p y temperatura T se comporta igual que la suma de sus componentes a una temperatura T y una presión $x_i p$), o su equivalente en términos de volúmenes parciales, resultan cuando menos artificiosas: la presión real es p y no $x_i p$, conduce a la paradoja de Gibbs, y para mezclas líquidas carece de significado.

Aunque sólo se van a estudiar aquí en detalle las mezclas ideales, conviene dejar claro cómo se calcularía la entropía de mezclado de mezclas no ideales, lo cual se hace en función de las entropías absolutas (Cap. 9) de los componentes y de la mezcla:

$$\Delta S_{mezclado}(T, p, x_i) \equiv S_{mezcla}^{abs}(T, p, x_i) - n \sum x_i s_i^{abs}(T, p) \quad (7.18)$$

donde $S_{mezcla}^{abs}(T, p, x_i)$ se calcula también con (9.8) manteniendo $x_i = cte$.

Entonces, para las variables no conservativas se puede poner:

$$\left. \begin{aligned} s^{id} &= \sum x_i s_i^{id} = \sum x_i s_i^* - R \sum x_i \ln x_i \\ g^{id} &= \sum x_i \mu_i^{id} = \sum x_i \mu_i^* + RT \sum x_i \ln x_i \\ \mu_i^{id} &= \mu_i^* + RT \ln x_i \end{aligned} \right\} \quad (7.19)$$

habiendose deducido la expresión del potencial químico de una mezcla ideal a partir de la segunda de (7.19), que ya se había introducido antes.

Las ecuaciones generales que gobiernan la evolución de los sistemas simples (sin cambio de composición) compresibles se vieron en el Cap. 5 para el caso general de un volumen de control, pero, por la utilidad en la resolución de problemas de separación de mezclas, conviene revisar los balances de exergía para sistemas multicomponentes. Para una masa de control, de (3.8) se tiene que:

$$\Delta \Phi \equiv \Delta(E + p_o V - T_o S)_{n_i} + \sum_{especies} n_i (\mu_i - \mu_{i,o})_{T_o, p_o} = W_u + \int \left(1 - \frac{T_o}{T}\right) dQ - T_o S_{gen} \quad (7.20)$$

siendo T la temperatura del sistema en la frontera. Análogamente, para un volumen de control, de (5.18) y (5.19) se tiene, análogamente, que:

$$\begin{aligned} \Delta \Phi &\equiv \Delta(E + p_o V - T_o S)_{n_i} + \sum_{especies} n_i (\mu_i - \mu_{i,o})_{T_o, p_o} = \\ &= W_u + \int \left(1 - \frac{T_o}{T}\right) dQ - T_o S_{gen} + \sum_{aberturas} \int \phi_e \dot{n}_e dt \end{aligned} \quad (7.21)$$

siendo ϕ :

$$\phi \equiv (h_i - T_o s)_{n_i} + \sum_{\text{aberturas}} x_i (\mu_i - \mu_{i,o})_{T_o, p_o} \quad (7.22)$$

la exergía molar de la corriente que entra. Tanto en (7.20) como en (7.22), es el último término el que contiene la exergía de mezclado con la atmósfera (el otro término se evalúa sin cambio de composición).

Como ejemplo de esta exergía de mezclado, considérese el trabajo mínimo necesario para separar uno de los componentes del aire (la atmósfera infinita de referencia). Sea x_o la fracción molar p.e. de oxígeno, y $1-x_o$ la del resto (nitrógeno, vapor de agua, argón, etc., cuya composición relativa entre ellos no variará). Si se toma una masa de control inicialmente mezclada y se procesa hasta su total separación a la misma p y T , el coste será $W_{\text{mín}} = \sum n_i (\mu_{i,o} - \mu_i) = nRT_o \sum x_i (\ln x_{i,o} - \ln x_i) = nRT_o \sum x_{i,o} \ln x_{i,o}$, ya que en el estado totalmente separado es $x=1$ y $\ln x=0$; es decir $W_{\text{mín}} = nRT_o [x_o \ln x_o + (1-x_o) \ln(1-x_o)]$. Considerando el aire como x_o (oxígeno) = 0,21, el resultado es $\Delta \Phi/n = 1228$ J/mol de aire, obteniéndose 0,21 moles de oxígeno y 0,79 de nitrógeno.

Pero en la práctica resulta más apropiado considerar un proceso estacionario en un volumen de control como el esquematizado en la Fig. 7.3, donde, de una corriente de aire 1 se extrae una corriente de oxígeno puro 2 (una fracción f del gasto molar que entra por 1), evacuando por 3 la corriente residual. En general, llamando x_1 , x_2 y x_3 a las fracciones molares de oxígeno en los flujos 1, 2 y 3, respectivamente, el trabajo mínimo por unidad de cantidad de sustancia entrante será:

$$\begin{aligned} w_{\text{mín}} = f\phi_2 + (1-f)\phi_3 - \phi_1 = & -RT_o [f\Delta s_2 + (1-f)\Delta s_3 - \Delta s_1] = \\ & -RT_o \left\{ -f [x_2 \ln x_2 + (1-x_2) \ln(1-x_2)] \right. \\ & - (1-f) [x_3 \ln x_3 + (1-x_3) \ln(1-x_3)] \\ & \left. + [x_1 \ln x_1 + (1-x_1) \ln(1-x_1)] \right\} \quad (7.23) \end{aligned}$$



Fig. 7.3. Esquema de fraccionamiento de una corriente 1 en dos flujos, uno rico f y otro pobre $1-f$ en el componente deseado de la mezcla inicial que entra por 1.

donde existe la ligadura (balance de especies) $x_1 = fx_2 + (1-f)x_3$. Si fijamos x_1 y x_2 (entra aire con $x_1=0,21$ y queremos que salga oxígeno puro $x_2=1$) todavía queda un grado de libertad: la fracción separada f puede variar desde $f=0$ hasta $f=x_1/x_2$; el primer límite se da cuando se extrae oxígeno de una corriente mucho mayor de aire que prácticamente permanece inalterado en su composición, mientras que el segundo caso corresponde a la separación total o fraccionamiento de la corriente de aire en una de oxígeno puro (2) y otra de nitrógeno puro (3). Además, si el objetivo es separar el O_2 , la figura de mérito será $\Delta \phi/f$ (coste por unidad separada) y no ϕ (coste por unidad de entrada). Es fácil demostrar que:

$$w_{\min} = \frac{f\phi_2 + (1-f)\phi_3 - \phi_1}{f} \Big|_{f \rightarrow 0} = -RT_o \left[x_2 \ln \frac{x_1}{x_2} + (1-x_2) \ln \frac{1-x_1}{1-x_2} \right] = -RT_o \ln x_1 \quad (7.24)$$

que con $x_1=x_o=0,21$ da $w_{\min}=3730$ J/mol de oxígeno separado, mientras que $w_{\min}(x_3=0)=-RT_o[x_1 \ln x_1 + (1-x_1) \ln(1-x_1)]/x_1$, que da $\Delta w_{\min}=5850$ J/mol de oxígeno (obviamente, resulta más barato separar oxígeno sólo que separarlos todos); si este último valor se refiere a la unidad de cantidad de sustancia a la entrada, sale 1228 J/mol de aire, como ya se vio en el análisis de masa de control.

Se habrá notado que la hipótesis de que se obtenía una fracción de gas puro a la misma T y p de entrada no es válida para componentes licuables, como el vapor de agua, ya que, o bien se obtendría gas a esa temperatura T_o y a la presión de vapor correspondiente $p^*(T_o)$, o bien se obtendría agua líquida a T_o y p_o , y en ambos casos es fácil comprobar que el trabajo mínimo requerido es:

$$w_{\min} = -RT_o \ln \frac{x_i p}{p^*(T)} \quad (\text{para una especie que condensa}) \quad (7.25)$$

Así, obtener agua a partir de una atmósfera a $T_o=288$ K, $p_o=100$ kPa y humedad relativa del aire del 60%, costaría como mínimo (véase (8.1) $\Delta \phi/f|_{f \rightarrow 0} = -RT_o \ln \phi_o = 1,2$ kJ/mol de agua = 67,8 kJ/kg de agua.

De forma parecida se pueden estudiar otros procesos de interés, como el enriquecimiento en uranio fisionable de una corriente gaseosa de hexafluoruro de uranio natural; si se trata de pasar del 0,72% en U^{235} al 3% en U^{235} , que es lo normal, el coste mínimo viene dado por (7.24) y es de 48,5 J/mol de UF_6 enriquecido.

Mezcla de gases reales

Recordemos las expresiones generales de las funciones termodinámicas de una sustancia pura en función del factor de compresibilidad (4.39); p.e. para la entalpía (Fig. 4.4):

$$\begin{aligned} h_2(T_2, p_2) - h_1(T_1, p_1) &= -RT_1^2 \int_{T_1, p_1}^{T_1, 0} \frac{\partial Z}{\partial T} \Big|_p \frac{dp}{p} + \int_{T_1, 0}^{T_2, 0} c_p(T, 0) dT - RT_2^2 \int_{T_2, 0}^{T_2, p_2} \frac{\partial Z}{\partial T} \Big|_p \frac{dp}{p} = \\ &= \Delta h^{id}(T_2, T_1) - \Delta h_2^{cc}(T_2, p_2) + \Delta h_1^{cc}(T_1, p_1) \end{aligned} \quad (7.26)$$

es decir, se contabiliza la variación como la correspondiente a un gas ideal más los términos de corrección por compresibilidad (cc) en cada estado. Como se ve, los datos necesarios son la ecuación de estado (en este caso $Z(T, p)$) y la capacidad térmica a presiones bajas $c_p(T, p \rightarrow 0)$. Pues bien, si la mezcla va a mantener su composición constante para muchos procesos de interés (p.e. el aire), conviene determinar experimentalmente $Z(T, p)$ y $c_p(T, p \rightarrow 0)$ y dejarse de teorías de mezclas. Pero si son de interés muchas posibles composiciones de las especies de interés (caso típico de las sustancias obtenidas por destilación fraccionada, como los derivados del petróleo), entonces se requeriría realizar un sin fin de ensayos

experimentales y se hace necesario tratar de predecir el comportamiento de las múltiples mezclas (determinar $Z(T,p)$ y $c_p(T,p \rightarrow 0)$ de la mezcla) en función de la composición (x_i) y los datos de cada uno de los componentes ($Z(T,p)$ y $c_p(T,p \rightarrow 0)$ de las especies puras).

Debido a las condiciones de definición, está claro que en cualquier modelo de mezcla se tendrá:

$$c_p(T, p \rightarrow 0, x_i) = \sum x_i c_{p_i}(T, p \rightarrow 0) \quad (7.27)$$

y además, como la masa molar será $M = \sum x_i M_i$, la constante del gas de la mezcla será $R = R_u / (\sum x_i M_i)$. Para las correcciones por compresibilidad se han propuesto varias aproximaciones, como las de Amagat, Dalton y Kay:

$$\text{Amagat} \quad Z(T, p, x_i) = \sum x_i Z\left(\frac{T}{T_{cr_i}}, \frac{p}{p_{cr_i}}\right) \quad \Delta h^{cc}(T, p, x_i) = \sum x_i \Delta h^{cc}\left(\frac{T}{T_{cr_i}}, \frac{p}{p_{cr_i}}\right) \quad (7.28)$$

$$\text{Dalton} \quad Z(T, p, x_i) = \sum x_i Z\left(\frac{T}{T_{cr_i}}, \frac{x_i p}{p_{cr_i}}\right) \quad \Delta h^{cc}(T, p, x_i) = \sum x_i \Delta h^{cc}\left(\frac{T}{T_{cr_i}}, \frac{x_i p}{p_{cr_i}}\right) \quad (7.29)$$

$$\text{Kay} \quad Z(T, p, x_i) = Z\left(\frac{T}{\sum x_i T_{cr_i}}, \frac{p}{\sum x_i p_{cr_i}}\right) \quad \Delta h^{cc}(T, p, x_i) = \Delta h^{cc}\left(\frac{T}{\sum x_i T_{cr_i}}, \frac{p}{\sum x_i p_{cr_i}}\right) \quad (7.30)$$

Esta última, propuesta por Kay en 1936 y también conocida como método del punto pseudocrítico, es muy utilizada para mezclas de hidrocarburos. A presiones bajas todos los métodos coinciden, pero el método de Amagat va mejor que el de Dalton a presiones elevadas. Un problema que surge en los métodos de Amagat y Dalton es qué pasa cuando a la presión y temperatura correspondiente alguna especie tiene un estado natural (gas o líquido) distinto del de la mezcla. La experiencia enseña que se obtienen resultados aceptables si se consideran prolongadas artificialmente las isotermas más allá de la curva de saturación, como si se tratara de los estados metastables descritos al estudiar los cambios de fase.

Sin embargo, para mezclas de especies de estructura atómico-molecular muy distinta, no hay más remedio que recurrir a la experimentación y establecer correlaciones para las magnitudes termodinámicas en función de la composición.

Mezclas condensadas reales

Tal vez la característica más distintiva de las mezclas condensadas (aparte de su baja compresibilidad) sea la posibilidad de presentar estados de equilibrio con interfases delgadas que separan fases homogéneas, condensadas, de distinta composición (en las mezclas gaseosas sólo existen interfases con fases condensadas).

Se van a estudiar aquí los sistemas constituidos por mezclas condensadas monofásicas, como p.e. las de alcohol y agua; los cambios de fase en mezclas se estudiarán después, pero se

observará que aquí se hace mención frecuente de la presión de vapor, pese a que el sistema es una única fase condensada que, mientras no se especifique, supondremos líquida. La razón de este aparente contrasentido es la siguiente. La presión no tiene mucha influencia en las sustancias condensadas (lejos de la región crítica) y, como el estudio de las propiedades suele hacerse a través de correlaciones que tienen como base el modelo de gas ideal (p.e., desarrollo en potencias del factor de compresibilidad), muchas veces se considera que las propiedades del líquido a una p y T dadas coinciden con las de ese líquido a esa temperatura, pero a la presión de saturación, es decir, a la de equilibrio con sus vapores, lo cual es fácil de controlar experimentalmente. Además, como ya se ha indicado, el mayor interés práctico de la termodinámica de mezclas condensadas va a estar ligado a los procesos de cambio de fase (p.e. destilación).

La experiencia muestra (y se justifica teóricamente a continuación) que la representación de μ_i en función de x_i a presión y temperatura constantes es como se muestra en la Fig. 7.2b. En efecto, considerando la variación del potencial de Gibbs con la concentración de soluto en una mezcla binaria muy diluida para que no varíe apreciablemente la energía de mezclado y sólo sea importante la variación de entropía, será $G \approx G_o - T k \ln \Omega$, siendo Ω el número de estados cuánticos accesibles en el equilibrio, que si todas las partículas (disolvente más soluto) pudieran suponerse no interactivas desembocaría en la expresión $\partial \mu_i^{id} / \partial \ln x_i = RT$, (7.19), tanto para el disolvente como para el soluto, pero que, aunque la disolución no se comporte como ideal, si se admite que las partículas de soluto no interaccionan entre sí (por estar diluido están muy separadas unas de otras), puede desarrollarse en la forma: $\Omega = \Omega_o N_2! \approx \Omega_o N_2^{N_2}$, de donde se deduce $\partial \mu_2 / \partial \ln x_2 = cte$, que coincidiría con RT si la disolución fuese ideal.

Nótese que ambos límites en la $\partial \mu / \partial \ln x$ están ligados por la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$0 = -s dT + v dp + \sum x_i d\mu_i \xrightarrow{T,p} x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (7.31)$$

ya que al dividir ésta por dx_1 y como $dx_1 + dx_2 = 0$, queda:

$$\frac{d \frac{\mu_1}{RT}}{d \ln x_1} = \frac{d \frac{\mu_2}{RT}}{d \ln x_2} \quad (\text{para todo tipo de mezcla a } T = cte, p = cte) \quad (7.32)$$

que se llama ecuación de Duhem-Margules. Es decir, si en una región (p.e. $x_1 \rightarrow 1$ y $x_2 \rightarrow 0$) la pendiente de un potencial químico es constante, la del otro también e igual (en el límite de mezcla ideal ha de ser la unidad, como se representa en la Fig. 7.2). Posteriormente, al estudiar el equilibrio multifásico se verá que estos límites dan lugar a las leyes de Raoult y Henry, respectivamente. De (7.32) se deduce que ambas leyes están ligadas; si se cumple una, con la misma aproximación se ha de verificar la otra.

A diferencia de lo que ocurría para las mezclas gaseosas, donde el modelo ideal es suficientemente aproximado para la mayoría de las mezclas de interés (aire, incluyendo aire húmedo, combustibles gaseosos, gases de escape, etc.), para la mayoría de las mezclas condensadas el modelo ideal sólo da suficiente aproximación para mezcla de sustancias muy

parecidas (hidrocarburos de la misma familia) o en el límite de disoluciones muy diluidas, por lo que cuando se requiere el comportamiento a composiciones intermedias se necesita recurrir a la experimentación, determinándose la densidad y la entalpía en función de la temperatura y la composición (la influencia de la presión no suele ser importante), pudiendo calcularse a partir de ellas, p.e. el exceso de volumen de mezclado y el exceso de entalpía de mezclado. Por ejemplo, al mezclar isotérmicamente metanol y agua el volumen total disminuye y se evacúa calor (y en presencia de la gravedad se estratifica). En general, cuando se mezclan sustancias a presión y temperatura constante, varían el volumen total (aumenta o disminuye) y la entalpía total (aumenta o disminuye). A esta segunda variación, cambiada de signo para que sea positiva si el sistema pierde energía, se le llama calor de mezcla (o de disolución).

Una aplicación muy interesante del calor de mezcla tiene lugar cuando éste es negativo (mezclas endotérmicas), pues si se aísla térmicamente el sistema se obtendrá un efecto refrigerante. Antiguamente, en la producción y transporte de helados se usaban contenedores con dos paredes entre las cuales se echaba una mezcla de hielo y sal; si la pared externa era poco conductora del calor, se podía mantener durante un cierto tiempo el contenido a $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$, como se desprende del diagrama de fases de la Fig. 7.4. Otra aplicación corriente del mismo fenómeno es la fusión del hielo de aceras y calzadas en invierno echando sal encima.

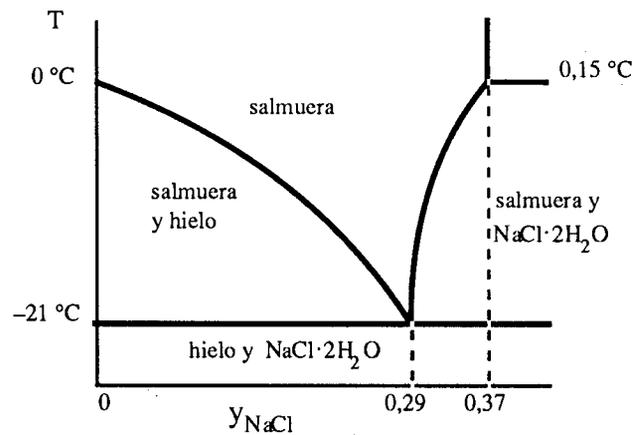


Fig. 7.4. Detalle del diagrama de fases (temperatura vs. fracción másica) de las mezclas de sal (NaCl) y agua (la salmuera es la solución salina concentrada).

Como muestra la experiencia, al disolverse un sólido cristalino la $\Delta h_{\text{disolución}} \approx \Delta h_{\text{fusión}}$, ya que en ambos casos se han de destruir los enlaces cristalinos.

Solubilidad

Las mezclas condensadas ideales son totalmente solubles, es decir, se pueden mezclar en cualquier proporción formando un sistema monofásico. Sin embargo, las mezclas condensadas reales pueden presentar límites de solubilidad, de tal modo que si se va disolviendo (a T y p constantes) una sustancia en otra, a partir de una cierta concentración (dicha de saturación) aparece una nueva fase y las adiciones ulteriores no hacen más que variar la proporción relativa de ambas fases (manteniéndose la composición de cada una de ellas constante) hasta que llega a desaparecer la primera de ellas y vuelve a haber un sistema

monofásico. A este comportamiento se le denomina solubilidad parcial. Existen muchas mezclas cuyo margen de solubilidad es despreciable y se dicen inmiscibles. La condición termodinámica que marca la separación de fases es $\partial^2 G / \partial x^2|_{T,p} = 0$, es decir, que aparezca un punto de inflexión en el potencial de Gibbs al ir añadiendo soluto.

La solubilidad parcial (los límites de solubilidad) dependen de la temperatura (la presión no influye mucho), y lo normal es que al elevar la temperatura aumente el margen de solubilidad y se alcance una temperatura a partir de la cual la solubilidad sea total (se mezclen en todas las proporciones). Dicho punto (temperatura-concentración) se llama estado crítico o consoluto superior. Aunque más raramente, la solubilidad podría volver a aumentar a bajas temperaturas y aparecer un punto consoluto inferior. La solubilidad en fase sólida suele ser despreciable (aparecen fases separadas, aunque sea finamente dispersas), ya que, salvo para átomos casi iguales (latones Cu-Zn y bronce Cu-Sn), al ir formándose la red cristalina se segregan.

Las interfases entre líquidos parcialmente miscibles se comportan de manera similar a las existentes entre un líquido y su vapor, existiendo una tensión interfacial (que tiende a cero al acercarse al punto consoluto) y unos efectos de curvatura, fenómenos de nucleación, opalescencia en la región crítica, etc., similares, con la problemática adicional de que en el caso de las mezclas el problema se complica todavía más por la difusión de especies a través de la interfase.

La solubilidad (concentración de la disolución saturada) de un soluto en un disolvente depende de la presencia de otros solutos (además de depender de la p y la T), y para bajas concentraciones la variación de la solubilidad es igual para todos los solutos. Es decir, si un disolvente está saturado de un soluto 1, y si al añadir un soluto 2 también hasta la saturación la concentración (de saturación) del 1 varía en Δx_1 , entonces, si se repitiese el proceso de doble saturación cambiando el orden de adición de los solutos, se comprobaría que $\Delta x_2 = \Delta x_1$.

En el límite de mezcla ideal, en el estado de equilibrio saturado será:

$$\begin{aligned} \mu_{sól,soluto}(T,p) &= \mu_{líq,soluto}(T,p,x_{líq,soluto}) = \mu_{líq,soluto}(T,p) + RT \ln x_{líq,soluto} \\ \rightarrow \ln x_{líq,soluto} &= \frac{(\mu_{sól,soluto} - \mu_{líq,soluto})}{RT} \end{aligned} \quad (7.33)$$

y en particular eso se verificará para la concentración de saturación, por lo que las variaciones de la solubilidad con la temperatura y la presión serán $\partial \ln x_{líq,soluto} / \partial T = \Delta h_{fusión,soluto} / RT^2$ y $\partial \ln x_{líq,soluto} / \partial p = -\Delta v_{fusión,soluto} / RT$, la primera es siempre positiva, pero la segunda es negativa para las sustancias que dilatan al fundir y positiva para las sustancias que contraen al fundir.

Mezclas heterogéneas

El problema básico de la termodinámica de los sistemas multifásicos multicomponentes es: dada la proporción global de especies y la presión y temperatura de la mezcla, determinar la distribución en fases, sus composiciones respectivas, y en general calcular las funciones

termodinámicas del estado de equilibrio. Por ejemplo, si en un recipiente se introducen 2 kg de propano y 3 de isobutano, a temperatura ambiente, ¿en qué intervalo de presiones habrá mezcla bifásica?, ¿qué composición tendrá cada fase?

Las mezclas multifásicas han de tener al menos una fase condensada (no puede haber interfases en una mezcla gaseosa en equilibrio) y lo más normal es que sólo presenten dos fases. De entre ellas, las de mayor interés son las líquido-vapor y líquido-líquido, ya que cuando intervienen sólidos la movilidad en la interfase es tan pequeña que la suposición de equilibrio no es buena y hay que estudiar la cinética de la adsorción (por deposición o por mojado).

Como se hizo al estudiar los sistemas multifásicos de una sustancia pura, los efectos interfaciales se suponen despreciables (la termodinámica de las interfases se ha visto por separado en el Cap. 6).

Para describir la composición se utiliza la fracción molar $x_{i,j}$ (o a veces la másica) que en cada fase i tiene cada componente j . Además, se denomina $x_{o,j}$ a la fracción global de componente j (todas las fases) y $x_{i,o}$ a la fracción de partículas de todo componente en la fase i . El resumen de definiciones y relaciones entre ellas es:

Definiciones	Relaciones	
$x_{i,j} \equiv \frac{n_{i,j}}{n_{i,o}}$	$\left\{ \begin{array}{l} \sum_i x_{i,j} = \text{nada concreto, pero } \sum_i x_{i,o} x_{i,j} = x_{o,j} \\ \sum_j x_{i,j} = 1 \end{array} \right.$	} (7.34)
$x_{i,o} \equiv \frac{n_{i,o}}{n}$	$\sum_i x_{i,o} = 1$	
$x_{o,j} \equiv \frac{n_{o,j}}{n}$	$\sum_j x_{o,j} = 1$	

Análisis térmico: diagramas

De modo análogo al caso de una sustancia pura, si se comunica energía a velocidad constante a una mezcla líquida (ya se ha dicho que las fases sólidas tienen menos interés termodinámico) a presión y composición global constante, tras un cierto grado de calentamiento, empezarán a producirse burbujas de vapor hasta que finalmente todo el sistema sea gaseoso y no se observen ulteriores cambios de fase. Limitándonos a los casos extremos de mezcla binaria ideal (total miscibilidad y comportamiento ideal) y de mezcla binaria de líquidos inmiscibles, la representación de la temperatura del sistema (supuesto proceso cuasiestático) es como se ve en la Fig. 7.5.

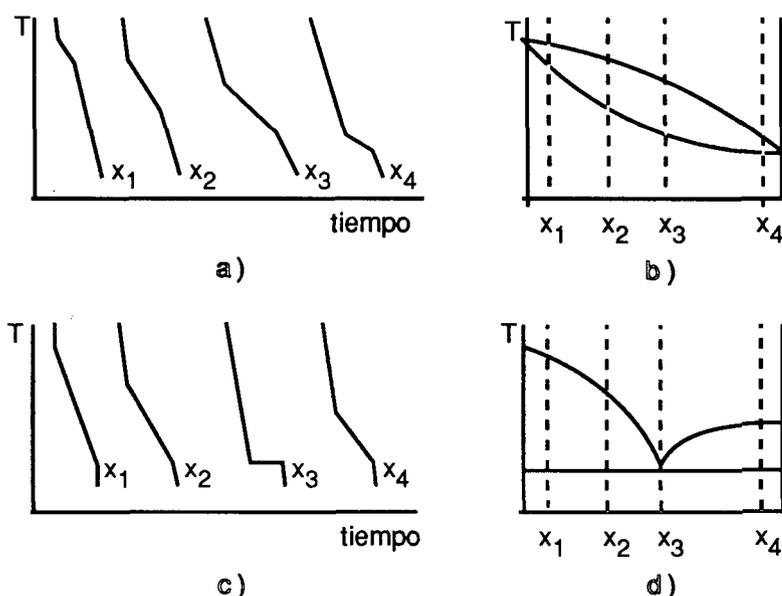


Fig. 7.5. Esquema de análisis térmico a presión constante de una disolución: a) caso ideal, que da un diagrama de fases como el b), c) caso inmisible, que da un diagrama de fases como el d).

A la temperatura en la que aparecen las primeras burbujas se le llama temperatura de vaporización o ebullición, y a la que desaparece la última gota (sería a la que aparecería la primera gota en enfriamiento) se le llama temperatura de condensación o de rocío. Para sustancias puras ambas temperaturas son iguales.

Si se representan los puntos de ebullición y de condensación en función de la composición para los casos descritos en el apartado anterior se obtienen los diagramas $T-x$ de la Fig. 7.5 b y d. Nótese que es mucho mejor representar los estados de equilibrio a presión constante (diagrama $T-x$ para una mezcla binaria) que hacerlo en un diagrama $p-x$ a temperatura constante (Fig. 7.6), ya que en las fases condensadas la presión apenas influye. Las curvas de líquido en ambos diagramas de la Fig. 7.6 son rectas: en el caso a) $p = \sum x_{vapor,i} p_i^* = \sum x_{liquido,i} p_i^*(T) = p_2^* - (p_2^* - p_1^*) x_{liquido,1}$, y en el caso b) $p = p_1^* + p_2^*$.

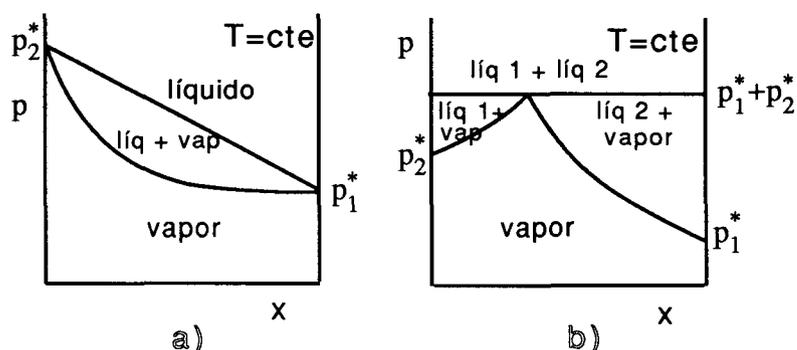


Fig. 7.6. Diagrama de fases de dos mezclas extremas: a) ideales, b) líquidos inmiscibles.

También son útiles las representaciones de los estados de equilibrio multifásico a composición constante en el diagrama $p-T$, como los esquematizados en la Fig. 7.7 para los dos casos extremos descritos anteriormente, donde puede apreciarse que el punto crítico de las sustancias puras ha dado paso a una línea de puntos críticos; el punto crítico líquido-gas

de una mezcla se define como para una sustancia pura: como el límite de la línea de burbuja o de rocío (para sustancias puras coinciden) cuando las propiedades de ambas fases tienden a coincidir.

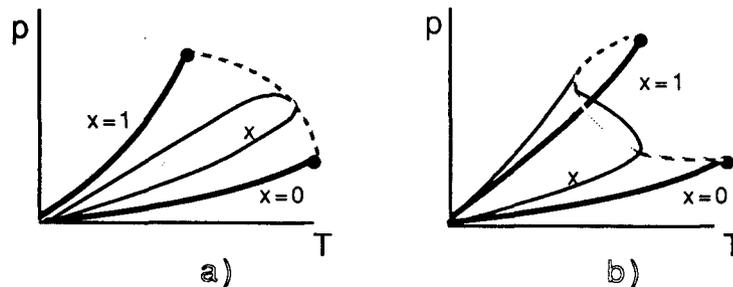


Fig. 7.7. Diagrama de fases líquidas y vapor de mezclas binarias: a) mezcla ideal, b) líquidos inmiscibles. Las líneas gruesas son las curvas de presión de vapor de las especies puras, y la curva a trazos es la línea de puntos triples.

Si se considerasen los casos de mezcla no ideal (aún totalmente miscible), de mezcla con solubilidad parcial, de mezclas ternarias, y se incluyesen también las fases sólidas, la casuística sería realmente compleja (pero de enorme utilidad en las aplicaciones químicas y de ciencia de los materiales en general). A título de ejemplo se representa en la Fig. 7.8 la variación con la presión del diagrama de fases de una mezcla binaria con miscibilidad parcial (en la fase líquida; las fases sólidas no se contemplan).

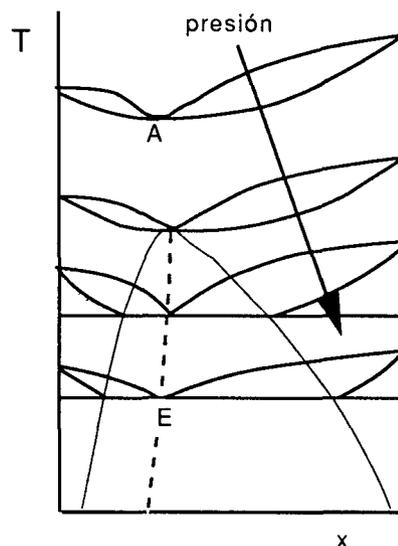


Fig. 7.8. Ejemplo de diagrama de fases, para varias presiones, de una mezcla binaria parcialmente miscible. El punto A se llama aceótropo y el E eutéctico, y en ellos el cambio de fase es congruente (la composición no varía).

Es fácil demostrar que si las líneas de cambio de fase presentan un valor extremo (p.e. punto A en la Fig. 7.8), en él la composición de ambas fases ha de ser la misma (no habrá segregación al cambiar de fase en ese punto). En efecto, la ecuación de Gibbs-Duhem para cada fase será:

$$\left. \begin{aligned} s_{1,0}dT - v_{1,0}dp + x_{1,1}d\mu_{1,1} + x_{1,2}d\mu_{1,2} &= 0 \\ s_{2,0}dT - v_{2,0}dp + x_{2,1}d\mu_{2,1} + x_{2,2}d\mu_{2,2} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (7.35)$$

que con las condiciones de equilibrio $d\mu_{1,1}=d\mu_{2,1}=d\mu_{0,1}$ y $d\mu_{1,2}=d\mu_{2,2}=d\mu_{0,2}$ y las de normalización $x_{1,1}=1-x_{1,2}$ y $x_{2,1}=1-x_{2,2}$ se reduce a:

$$(x_{2,2}s_{1,0} - x_{1,2}s_{2,0})dT - (x_{2,2}v_{1,0} - x_{1,2}v_{2,0})dp + (x_{2,2} - x_{1,2})d\mu_{0,1} = 0 \quad (7.36)$$

que demuestra que, si en un punto es $dT=0$ (a $p=cte$), ambas concentraciones han de ser iguales ($x_{2,2}=x_{1,2}$); y lo mismo si aparece un punto con $dp=0$ en un cambio de fase isotermino.

Condiciones de equilibrio: regla de las fases

Las condiciones de equilibrio son las ligaduras que impone la maximización de la entropía de un sistema aislado, y son: la igualdad de temperaturas, el movimiento como sólido rígido y la igualdad de los potenciales químicos (en ausencia de campos externos). Para determinar el estado de equilibrio de un sistema multifásico multicomponente de composición global conocida n_{0j} , se necesita conocer $2+FC$ variables, que son la temperatura, la presión y las fracciones molares x_{ij} en cada una de las F fases para cada uno de los C componentes. Pero no todas son independientes, pues existen las ligaduras de equilibrio, $\mu_{1,j} = \mu_{2,j} = \mu_{3,j} = \dots = \mu_{f,j} \forall j$; es decir, $F-1$ ecuaciones para cada uno de los C componentes, luego $(F-1)C$ en total; y por otra parte están las ligaduras que se refieren a la definición de las x_{ij} ($\sum x_{ij}=1 \forall i$) que añade F ecuaciones más, por lo que el número de grados de libertad o varianza V del sistema será:

$$V=2+FC-(F-1)C-F=2+C-F \quad (7.37)$$

que es la famosa regla de las fases, deducida por Gibbs en 1875. Puede considerarse a veces que algún componente no está en alguna fase, pero el resultado es el mismo porque desaparece a la vez una incógnita y una ecuación de ligadura. Posteriormente se ampliará esta regla de las fases para sistemas reactantes, en los que aparecen nuevas ligaduras.

Propiedades coligativas

Se llaman propiedades coligativas a aquéllas que sólo dependen de la cantidad de sustancia, pero no de la masa u otros atributos de las partículas. Si se determina la masa de la muestra por otros procedimientos, estas propiedades coligativas permiten calcular la masa molar del soluto (el método más utilizado es la osmometría). Los ejemplos más notables son los siguientes⁶.

Presión de un gas ideal. La presión que ejerce una cierta cantidad de sustancia en estado gaseoso a bajas presiones, a volumen y temperatura dadas, sólo depende del número de partículas total $\sum n_i$ y no de su estructura química, masa, tamaño u otro atributo: $p=\sum n_i RT/V$.

6. Estos temas son básicos en Fisicoquímica y pueden consultarse en detalle en cualquier texto, p.e. en Barrow, G.M., "Química Física", Reverté, 1988.

Tonoscopía. Es la disminución de la presión de equilibrio líquido-vapor (a temperatura constante) de una disolución infinitamente diluida al añadir un soluto no volátil (p.e. sal en agua). La nueva presión de vapor sólo depende del número de partículas de soluto, y es $p=p^*x$, siendo p^* la presión de vapor del disolvente puro y x su fracción molar ($x=1-x_{soluta}$). Este resultado, que no es más que la ley de Raoult como luego se verá, se obtiene de:

$$\left. \begin{aligned} d\mu_{vap,dis} &= v_{vap,dis} dp \approx \frac{RTdp}{p} \\ d\mu_{liq,dis} &= v_{liq,dis} dp + RT \frac{dn_{liq,dis}}{n_{liq,tot}} \approx -RT \frac{dn_{liq,soluta}}{n_{liq,tot}} \end{aligned} \right\} \frac{RTdp}{p} = -RTdx_{soluta} \rightarrow \frac{p}{p^*} = e^{-x_{soluta}} \quad (7.38)$$

y $e^{-x} \approx 1-x$ para $x \ll 1$. Según este modelo ideal, la presión de equilibrio líquido-vapor, que para el agua pura a 25 °C es de 3,17 kPa, para un agua de mar con 30 gramos de cloruro sódico por kilo de disolución (que al estar totalmente dissociado da lugar a una fracción molar de iones $x_{soluta}=0,02$), se reduce a $p=3,17e^{-0,02}=3,11$ kPa, y para un agua saturada de cloruro sódico (experimentalmente se ve que el agua admite en disolución hasta 370 gramos por kilo de disolvente), se reduciría a $p=3,17e^{-0,32}=2,3$ kPa si la sal estuviese totalmente dissociada, a $p=3,17e^{-0,16}=2,7$ kPa si no se disociase nada, o a una presión intermedia en el caso real que se disocia parcialmente (con las leyes del equilibrio químico se podría calcular cuánto se disocia). Pero no conviene olvidar que (7.38) se ha deducido en el límite de mezcla ideal y las desviaciones para estas altas concentraciones serán grandes

Ebulloscopía. Es el aumento del punto de ebullición (a presión constante) de una disolución infinitamente diluida al añadir un soluto no volátil (p.e. sal en agua). El aumento sólo depende del número de partículas de soluto y vale $\Delta T=RT^2x_{soluta}/\Delta h_{lv}$, siendo T la temperatura de ebullición del disolvente puro y Δh_{lv} su entalpía molar de cambio de fase. Demostración:

$$\left. \begin{aligned} d\mu_{vap,dis} &= -s_{vap,dis} dT \\ d\mu_{liq,dis} &= -s_{liq,dis} dT - RT \frac{dn_{liq,soluta}}{n_{liq,tot}} \end{aligned} \right\} (s_{vap,dis} - s_{liq,dis}) dT = \frac{\Delta h_{dis}}{T} dT = \frac{RTdn_{liq,soluta}}{n_{liq,tot}} \quad (7.39)$$

Según este modelo ideal, la temperatura de equilibrio líquido-vapor, que para el agua pura a 0,1 MPa es 99,63 °C, para un agua de mar con $x_{soluta}=0,02$ aumenta en $\Delta T=RT^2x/h_{lv}=8,3.373^2.0,02/(2,26.10^6.0,018)=0,57$ °C.

Crioscopía. Es la disminución del punto de solidificación a presión constante de una disolución infinitamente diluida al añadir un soluto no condensable (p.e. sal en agua). La disminución sólo depende del número de partículas de soluto, y es $\Delta T=-RT^2x_{soluta}/\Delta h_{sl}$, siendo T la temperatura de solidificación del disolvente puro y Δh_{sl} su entalpía molar de fusión. La demostración es similar al caso anterior:

$$\left. \begin{aligned} d\mu_{soluto,dis} &= -s_{soluto,dis}dT \\ d\mu_{liq,dis} &= -s_{liq,dis}dT - RT \frac{dn_{liq,soluto}}{n_{liq,tot}} \end{aligned} \right\} (s_{soluto,dis} - s_{liq,dis})dT = \frac{\Delta h_{dis}}{T}dT = \frac{RTdn_{liq,soluto}}{n_{liq,tot}} \quad (7.40)$$

Según este modelo ideal, la temperatura de equilibrio sólido-líquido, que para el agua pura a 0,1 MPa es 0 °C, para un agua de mar con $x_{soluto}=0,02$ disminuye en $\Delta T = -RT^2x/h_s = 8,3.273^2.0,02/(0,33.10^6.0,018) = -2,1$ °C. Fue van't Hoff en 1887 quien primero dedujo estas modificaciones del punto crioscópico y el punto ebulloscópico de los disolventes al añadirles solutos.

Otra aplicación de la crioscopía se da en las mezclas congelantes. Como ya se ha visto antes, si se pone en un vaso Dewar hielo y sal a 10^5 Pa y 0 °C, el hielo tiende a fundir y disolver la sal, con lo que el sistema, al ser adiabático, se irá enfriando hasta alcanzar el equilibrio (si hay suficientes cantidades) a -21°C, quedando el sistema dividido en tres fases: hielo, hidrato NaCl·2H₂O, y una disolución saturada de sal (29% de NaCl en peso). Estos puntos eutécticos pueden servir de puntos termométricos de referencia porque varían poco con la presión. En realidad, estos equilibrios líquido-sólido se suelen estudiar en contacto con el aire atmosférico, pero si las sustancias son poco volátiles y la temperatura no es muy alta, la evaporación es despreciable.

Reparto de un soluto en las fases de un disolvente. Los tres fenómenos anteriores (tonoscopía, ebulloscopía y crioscopía) no son más que casos particulares de la influencia de un soluto disuelto en diferentes fases de un disolvente. Sean dos fases (1 y 2) de un disolvente. En ausencia de soluto el equilibrio es monovariante, estando relacionadas la p y la T por la ecuación $\mu_{1,dis}(T,p) = \mu_{2,dis}(T,p)$. Si se añade un soluto, el equilibrio es bivariante y las ecuaciones son $\mu_{1,dis}(T,p,x_{1,soluto}) = \mu_{2,dis}(T,p,x_{2,soluto})$ y $\mu_{1,soluto}(T,p,x_{1,soluto}) = \mu_{2,soluto}(T,p,x_{2,soluto})$, deduciéndose de la primera la relación general:

$$-s_{1,dis}dT + v_{1,dis}dp + RTdx_{1,dis} = -s_{2,dis}dT + v_{2,dis}dp + RTdx_{2,dis} \quad (7.41)$$

de la que se pueden obtener (7.38)-(7.40) haciendo las simplificaciones pertinentes.

Reparto de un soluto en líquidos inmiscibles. Sean dos fases líquidas (1 y 2) en equilibrio (su composición es irrelevante) y otra sustancia que se va a utilizar como soluto. Si se trabaja con disoluciones muy diluidas es de esperar que la presencia del soluto no modifique la composición relativa de los disolventes, y el equilibrio químico del soluto se pueda aproximar por:

$$\mu_{1,soluto}^\infty(T,p,dis1) + RT \ln x_{1,soluto} = \mu_{2,soluto}^\infty(T,p,dis2) + RT \ln x_{2,soluto} \quad (7.42)$$

que enseña que, dados los dos disolventes inmiscibles, y como la presión apenas cuenta, la proporción relativa de soluto entre ambas fases sólo depende de la temperatura: $x_{1,soluto}/x_{2,soluto} = f(T)$. Este hecho se utiliza para purificación de materiales. Las conclusiones serían similares para el caso de reparto de un soluto entre dos fases de un mismo disolvente.

Presión osmótica. Si dos disoluciones, o el disolvente puro y una disolución, están en equilibrio termodinámico a través de una membrana semipermeable (que no permite el paso de algún soluto, sin especificar de momento el porqué), la temperatura es uniforme, pero la presión sufre un salto brusco (es mayor en la disolución más concentrada) proporcional a la diferencia de concentración de soluto: $\Delta p = \Delta n_{\text{soluto}} RT/V$, (van't Hoff 1885), siendo n/V la concentración en cada fase. Demostración: basta restar la variación de los potenciales químicos del disolvente en ambas disoluciones, siendo cada uno de ellos:

$$d\mu_{\text{liq,dis}} = v_{\text{liq,dis}} dp - RT \frac{dn_{\text{liq,soluto}}}{n_{\text{liq,tot}}} \quad \text{y además} \quad v_{\text{liq,dis}} = v_{\text{dis}}^* \quad (7.43)$$

En particular, al poner en contacto por medio de una membrana semipermeable dos disoluciones a la misma p y T pero con distinta concentración de soluto impermeable, la ósmosis hará que pase disolvente desde las más diluida a la más concentrada.

La presión osmótica Δp sólo depende del número de partículas impermeables, y no de sus propiedades (se llaman disoluciones isotónicas a las que tienen la misma concentración de partículas impermeables). Las células vivas tienen membranas semipermeables para conseguir el bombeo selectivo de nutrientes y detritos. La savia sube a los árboles por bombeo osmótico. Una aplicación industrial es la ósmosis inversa en la desalinización del agua de mar para potabilizarla (a los 0,5 moles de NaCl por litro de agua del mar, suponiendo disociación completa le corresponde una presión osmótica $p = p_o + n_{\text{soluto}} RT/V = 10^5 + (2.0,5) \cdot 8,3.288/10^{-3} = 2,6$ MPa).

Separación con membrana semipermeable

La Termodinámica enseña que, en los sistemas aislados sin campos externos aplicados, los sistemas compuestos tienden a homogeneizarse (aunque si se llega al límite de estabilidad se segregan fases separadas de distinta composición, pero siempre de potencial químico homogéneo en el equilibrio). Por tanto, la separación de mezclas exige el aporte de exergía, pero la Termodinámica también enseña cómo calcularlo si se define el proceso, y, lo que es más importante, enseña cuál es el coste exergético mínimo (camino perfecto).

Tienen pues gran interés los procesos de separación de sustancias (purificación y concentración), que constituyen, junto a la síntesis de compuestos, una de las aplicaciones centrales de la ingeniería química. En la práctica, la separación puede basarse en varios procesos físicos (filtración, centrifugación, decantación, efusión, etc) o fisicoquímicos (destilación, cristalización, ósmosis, etc). Se van a comentar aquí aquellos procesos de separación en los que se utilizan membranas semipermeables⁷, es decir, membranas que por su estructura física o química son permeables a ciertos componentes de la mezcla y no a otros, o al menos no en la misma proporción), es decir, son selectivas.

7. Mengual, J.I., "Aplicaciones industriales y tecnológicas de las membranas", Rev. Esp. de Física 4, pp 51-56, 1990.

En la microfiltración y la ultrafiltración se hace pasar una suspensión perpendicularmente a una membrana capaz de retener macromoléculas de $M > 300$ kg/mol (microfiltración, tamaño $> 10^{-7}$ m) o $M > 3$ kg/mol (ultrafiltración, tamaño $\approx 10^{-8}$ m, dejando pasar el disolvente y algunos solutos de baja masa molar). Los poros de la membrana son del orden de $1 \mu\text{m}$ y las sobrepresiones necesarias de 10^4 Pa a 10^5 Pa.

En la diálisis se hace pasar dos flujos a contracorriente paralelamente a una membrana que, por ósmosis, permite que la disolución de arrastre extraiga macromoléculas ligeras ($M > 10$ kg/mol), como la urea y el ácido úrico de la sangre en los pacientes con problemas renales (riñón artificial). A veces se combina la ósmosis con un campo eléctrico que facilita la movilidad de las partículas, electrodiálisis, técnica muy utilizada cuando la disolución acuosa tiene menos de 3000 ppm en peso de sales.

En la ósmosis inversa, descubierta por Manegold en 1920, se fuerza, mediante grandes sobrepresiones ($\approx 10^6$ Pa), el paso del disolvente a través de una membrana capaz de retener partículas en suspensión y grandes moléculas disueltas de $M > 0,3$ kg/mol y $\approx 10^{-9}$ m de tamaño. Con las aproximaciones introducidas en el estudio de la presión osmótica, el trabajo mínimo por unidad de volumen bombeado a través de la membrana será $dW_{\text{mín}}/dV = p_1 - p_2$, siendo 1 el lado del soluto (de concentración molar x) y 2 el lado del disolvente puro, y que se calcula imponiendo la igualdad de potencial químico del disolvente:

$$\mu^*(T, p_1) + RT \ln(1-x) = \mu^*(T, p_2) = \mu^*(T, p_1) + \int_{p_1}^{p_2} v dp = \mu^*(T, p_1) - v(p_1 - p_2)$$

$$\Rightarrow p_1 - p_2 = \frac{xRT}{v} = cRT \quad (7.44)$$

siendo x la fracción molar de soluto, v el volumen molar del disolvente puro, y c la concentración de soluto.

Todos los procesos artificiales con membranas sufren un problema común: la obstrucción de la membrana por ensuciamiento, y además, en la ósmosis inversa está el problema de resistencia mecánica de la membrana a las grandes diferencias de presión. Además, en la práctica los costes energéticos son varios órdenes de magnitud mayores que el mínimo termodinámico debido a la imperfección en el funcionamiento irreversible de estos y otros procesos. Por ejemplo, el coste energético mínimo para la desalinización de agua de mar, suponiendo que se compone de 30 gramos por litro de cloruro sódico totalmente disociado (cada mol sólido da dos moles de iones y por tanto $c = 2.30/0,058 = 1035$ mol/m³), será de $\Delta p = 1035.8.3.288 = 2,47$ MJ/m³, lo que a unas 3 Pta/MJ supone unas 7,5 Pta/m³, mientras que en la realidad el precio en planta no baja de 200 Pta/m³.

Equilibrio líquido-vapor

Se va a estudiar aquí el equilibrio de una especie cualquiera i entre las fases gaseosa ($\text{vap} \equiv \text{vapor}$) y condensada ($\text{llq} \equiv \text{líquida}$) de una mezcla heterogénea. Como se sabe, en ausencia de campos de fuerza externos, la temperatura, la presión y el potencial químico de

cada especie i han de ser uniformes, es decir, $\mu_{vap,i}(T,p,x_i,x_j) = \mu_{liq,i}(T,p,x_i,x_j)$. Si se sustituyen aquí las expresiones generales (7.12), se tendrá⁸:

$$\mu_{vap,i}(T,p,x_i,x_j) = \mu_{vap,i}^{\oplus}(T,p^{\oplus}) + RT \ln \frac{x_{vap,i} p}{p^{\oplus}} + RT \ln \gamma_{vap,i}(T,p,p^{\oplus},x_i,x_j) \quad (7.45)$$

$$\mu_{liq,i}(T,p,x_i,x_j) = \mu_{liq,i}^*(T,p) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_{liq,i}(T,p,x_i,x_j) \quad (7.46)$$

Si además se establece la relación entre los potenciales de una especie pura en ambas fases, a través del factor de compresibilidad Z , con arreglo a (7.12) y (7.13):

$$\begin{aligned} \mu_{liq,i}^*(T,p) &= \mu_{vap,i}^*(T,p^{\oplus}) + \int_{p^{\oplus}}^p v_i^* dp = \\ &= \mu_{vap,i}^*(T,p^{\oplus}) + RT \ln \frac{p_{sat,i}^*(T)}{p^{\oplus}} + RT \int_{p^{\oplus}}^{p_{sat,i}^*(T)} [Z_i(T,p) - 1] \frac{dp}{p} + \int_{p_{sat,i}^*(T)}^p v_{liq,i}^* dp \end{aligned} \quad (7.47)$$

se obtiene finalmente:

$$\frac{x_{vap,i}}{x_{liq,i}} = \frac{p_{sat,i}^*(T)}{p} \frac{\gamma_{liq,i}}{\gamma_{vap,i}} \exp \left[\int_{p^{\oplus}}^{p_{sat,i}^*(T)} (Z_i - 1) \frac{dp}{p} + \frac{1}{RT} \int_{p_{sat,i}^*(T)}^p v_{liq,i}^* dp \right] \quad (7.48)$$

que, si se introducen las simplificaciones pertinentes, da lugar a la ley de Raoult (siguiente apartado).

Pero, como se sabe, muchas veces interesa desarrollar el potencial químico a partir del de una disolución infinitamente diluida (7.11) y no en función del de la sustancia pura. Repitiendo los pasos anteriores se obtiene:

$$\frac{x_{vap,i}}{x_{liq,i}} = k_i(T) \frac{p_{sat,i}^*(T)}{p} \frac{\gamma_{liq,i}}{\gamma_{vap,i}} \exp \left[\int_{p^{\oplus}}^{p_{sat,i}^*(T)} (Z_i - 1) \frac{dp}{p} + \frac{1}{RT} \int_{p_{sat,i}^*(T)}^p v_{liq,i}^* dp \right] \quad (7.49)$$

que, si se introducen las simplificaciones pertinentes, da lugar a la ley de Henry, que se detalla a continuación.

Leyes de Raoult y Henry

Si se desprecian las contribuciones debidas al volumen específico en fase condensada, los efectos de compresibilidad en fase gaseosa, y los coeficientes de actividad (tanto en fase gaseosa como en fase condensada) de las expresiones anteriores (7.48) y (7.49) se obtiene:

8. Recuérdese que el índice i se refiere a la especie que se considera, mientras que el índice j se refiere a todas los demás.

$$\text{Ley de Raoult (1887)} \quad \frac{x_{vap,i}}{x_{liq,i}} = \frac{p_i^*(T)}{p} \quad (7.50)$$

$$\text{Ley de Henry (1803)} \quad \frac{x_{vap,i}}{x_{liq,i}} = \frac{K_i^\infty(T, dis)}{p} \quad (7.51)$$

donde se ha sustituido $K_i^\infty(T) = k_i(T)p_i^*(T)$. Hay dos casos de mezcla líquido-vapor sencillas: aquéllas que verifican la ley de Raoult para todos los componentes (suele llamarse mezcla heterogénea ideal) y aquéllas en que el disolvente obedece la ley de Raoult y todos los solutos la ley de Henry (la constante $k_i(T)$ se determina experimentalmente). Nótese que en el primer caso la ley de Henry coincide con la de Raoult ($k_i(T)=1$). En (7.51) se ha hecho notar que la constante de Henry para un soluto dado no sólo depende de la temperatura sino de la naturaleza del disolvente. De (7.51) se deduce que la solubilidad de los gases en los líquidos será prácticamente proporcional a la presión (p.e. el agua líquida a 10 MPa admite hasta 0,1% ponderal de N_2 y hasta 0,2% de O_2 (ya Henry advirtió que el O_2 es más soluble que el N_2), cuando a presión atmosférica la solubilidad es unas cien veces menor). Resulta curioso comparar la cantidad de oxígeno respirable por unidad de volumen para los peces en el agua y para los mamíferos en el aire: a 25 °C y 100 kPa hay 0,051 kg/m³ de oxígeno disuelto en el agua y 0,192 kg/m³ diluido en el aire. Para la mayoría de los gases en la mayoría de los disolventes es $\partial K / \partial T < 0^\circ$.

Composición de equilibrio

A modo de ejemplo, se va a resolver el problema de conocer la composición del equilibrio bifásico de una mezcla binaria, supuesta ideal, dados la temperatura T , la presión p y las proporciones globales de la mezcla $x_{0,1}$ y $x_{0,2}$. Las ecuaciones serán:

$$\text{compatibilidad de composiciones:} \quad \left. \begin{aligned} x_{vap,1} + x_{vap,2} &= 1 \\ x_{liq,1} + x_{liq,2} &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (7.52)$$

$$\text{composición global conocida:} \quad \left. \begin{aligned} x_{vap,1}x_{vap,0} + x_{liq,1}x_{liq,0} &= x_{0,1} \\ x_{vap,2}x_{vap,0} + x_{liq,2}x_{liq,0} &= x_{0,2} \end{aligned} \right\} \quad (7.53)$$

$$\text{equilibrio termodinámico ideal:} \quad \frac{x_{vap,1}}{x_{liq,1}} = \frac{p_1^*(T)}{p} = A_1, \quad \frac{x_{vap,2}}{x_{liq,2}} = \frac{p_2^*(T)}{p} = A_2 \quad (7.54)$$

cuya solución se puede resumir en la forma:

$$\begin{bmatrix} x_{vap,1} & x_{vap,2} \\ x_{liq,1} & x_{liq,2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 - x_{vap,2} & A_2 x_{liq,2} \\ 1 - x_{liq,2} & \frac{A_1 - 1}{A_1 - A_2} \end{bmatrix} \quad (7.55)$$

9. G.L. Pollack, "Why gasses dissolve in liquids", Science 251, p. 1323-1330, 1991.

$$\left. \begin{aligned} x_{vap,0} &= \frac{x_{0,1} - x_{liq,1}}{x_{vap,1} - x_{liq,1}} \\ x_{liq,0} &= 1 - x_{vap,0} \end{aligned} \right\} \quad (7.56)$$

Como las x han de ser positivas, para que exista equilibrio bifásico en mezclas ideales han de cumplirse las dos condiciones siguientes:

1. A_1 y A_2 , que son positivas, han de estar cada una a un lado de la unidad.
2. $x_{0,1}$ ha de estar entre $x_{vap,1}$ y $x_{liq,1}$.

La segregación (cambio de composición) que tiene lugar en los cambios de fase de sustancias multicomponentes se aprovecha para concentrar disoluciones (p.e. los destilados alcohólicos, pues la simple fermentación natural no da más que un 15% de grado alcohólico porque por encima de esta concentración se desactivan las levaduras que la causan), para eliminar solutos (p.e. la desalinización del agua de mar, que se analiza en el Cap. 14), para el fraccionamiento de mezclas (destilación fraccionada del petróleo, la hulla, la madera o el aire), extracción de un soluto de una disolución con otro disolvente inmiscible, para obtener vapores que contengan sustancias que se descompondrían a su temperatura de ebullición, etc.

Esta última aplicación se basa en el comportamiento en destilación de dos líquidos inmiscibles. Si se vaporiza una mezcla p.e. de agua y aceite (calentando una emulsión o burbujeando vapor de agua a través del aceite), se obtiene un vapor que contiene una fracción de vapor de aceite (pequeña si el aceite es poco volátil) que puede ser posteriormente fraccionado con facilidad, y, al ser los líquidos inmiscibles, la vaporización tendrá lugar a una temperatura menor que la de ebullición del agua (100 °C) y no a unos 250 °C que sería su temperatura de ebullición si no fuera porque no se puede alcanzar dicha temperatura sin que se descomponga el aceite en otros productos sin interés. Este arrastre por vapor (de agua) es muy utilizado en la industria química.

Cálculo de funciones de estado

Habiendo despreciado el efecto de las interfases, las relaciones entre las funciones termodinámicas globales y las molares parciales en una mezcla con i fases y j componentes, en las condiciones T , p y $x_{i,j}$, son como la mostrada aquí para la entalpía:

$$H(T, p, n_i) = n \sum_i x_{i,0} h_{i,0} = n \sum_i \sum_j x_{i,j} h_{i,j} \xrightarrow{\text{ideal}} H = n \sum_i \sum_j x_{i,j} h_{i,j}^*(T, p) \quad (7.57)$$

donde hay que considerar un estado de referencia único para cada especie en todas las fases. En la evaluación como mezcla ideal hay que estimar la entalpía en cada fase i de cada especie j a esas T y p , pero siempre teniendo en cuenta la realidad de que el estado de agregación es conocido (la fase), así que muchos estados serán irreales; lo que hay que hacer es relajar la presión (cuyos efectos energéticos son nulos en este modelo ideal) y tener en cuenta sólo el estado de agregación y la temperatura.

La entropía es la única que presenta la particularidad de que, si se considera el proceso de mezclado de los componentes a partir de su estado de referencia separados, hay que añadir la entropía de mezclado, pero el problema es bastante complejo incluso para mezclas ideales.

Influencia de un gas no condensable sobre las fases de una sustancia pura

Como aplicación del equilibrio líquido-vapor, para mejor entender las simplificaciones que implica la teoría del aire húmedo que se presenta en el capítulo siguiente, y por su enorme importancia práctica, se van a analizar ahora tres problemas concretos sobre el efecto del aire en el equilibrio líquido-vapor del agua.

1. Efecto que ejerce la disminución de la presión sobre la temperatura de un vaso con agua encerrado con aire en una campana adiabática. Sea el estado de equilibrio inicial con una T_{atm} (p.e. 288 K), una p_{atm} y unas x_{ij} que vendrían determinadas por las cantidades totales y las leyes de Raoult (para la fase gaseosa) y Henry (para el líquido). Al ir disminuyendo la presión con una bomba de vacío, hasta 1,7 kPa parece que sólo se aspira aire (húmedo) y que el agua no lo nota, siendo el equilibrio a la T_{atm} , esa p y unas x_{ij} prácticamente iguales a las anteriores. Al bajar la presión de 1,7 kPa (presión de vapor del agua a 15 °C) aparece una especie de ebullición violenta debido al aire disuelto en el agua, que coalesce y burbujea (desgasificación). A partir de ahí empieza a evaporarse agua, con el consiguiente enfriamiento adiabático. Cuando se haya evaporado del orden de $c_l(T_{atm}-T_{tr})/h_{lv}=4200.15/2,5.10^6=0,025$ (es decir, un 2,5%, con lo que el nivel de líquido apenas habrá variado), la presión habrá disminuido hasta la presión del punto triple (0,6 kPa) y aparecerá una costra de hielo en la superficie, que irá penetrando posteriormente a la par que se produce el enfriamiento por sublimación adiabática del hielo.
2. Se controla la temperatura de un recinto con agua para que sea constante (digamos 300 K). Si sólo hay agua pura en equilibrio bifásico, la presión habrá de ser de 3,7 kPa. Sea n_v la cantidad de vapor que hay. ¿Cómo varía n_v cuando se introduce aire (a $T=cte$)? La solución es que al introducir aire (aumenta la presión) se evapora un poco de agua (n_v aumenta, y habrá que dar calor para mantener la temperatura). Demostración: de (7.48), siendo i la especie agua, sabiendo que $x_{liq,i}=1$, llamando a $x_{vap,i}$ simplemente x (fracción molar de la especie agua en la fase gaseosa), y dividiendo la ecuación (7.48) por sí misma en los dos estados que se contemplan, se obtiene:

$$\frac{x_2 p_2}{x_1 p_1} = \exp\left[\frac{1}{RT} v_{liq}^* (p_2 - p_1)\right] \quad (7.58)$$

y como $n_{vapor}=x_{vapor}pV/(RT)$, vemos que se evapora un poco (del orden del 0,01%).

3. ¿Qué diferencia hay entre el punto triple del agua (273,16 K, 0,61.10³ Pa) y el punto de hielo (equilibrio sólido-líquido en presencia de aire saturado a 101,325.10³ Pa)? En primer lugar, debido al cambio de presión en el equilibrio sólido-líquido (sin considerar el aire), habrá una variación de temperatura:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{h_{liq} - h_{sol}}{T(v_{liq} - v_{sol})} \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta T = \frac{T(v_{liq} - v_{sol})}{\Delta h_{sol-liq}} \Delta p = \frac{273(1,00 \cdot 10^{-3} - 1,09 \cdot 10^{-3})}{330 \cdot 10^3} 10^5 = -0,0075 \text{ K} \quad (7.59)$$

negativo porque, como sabemos, la pendiente de la línea de fusión del agua es negativa en el diagrama p - T . Pero a esta disminución hay que añadir el descenso crioscópico (disminución de la temperatura de solidificación a $p=cte$) debido a los gases disueltos en el agua, que es (7.40):

$$\Delta T = -\frac{RT^2}{\Delta h_{sol-liq}} x_{soluta} \quad (7.60)$$

y que resulta en un $\Delta T = -0,0023 \text{ K}$, por lo que, en total, la estimación de la diferencia de temperatura entre el punto triple y el punto de hielo da $0,0098 \text{ K}$, muy aproximadamente el valor exacto de $0,01 \text{ K}$ con que, por convenio, se define el origen de la escala Celsius tratando de coincidir con el punto de hielo.

RECAPITULACION

1. Se justifica el porqué de la conveniencia de usar variables molares en vez de másicas para el estudio de mezclas y sistemas reactivos, y se introducen las variables molares parciales, $\phi = \sum x_i \phi_i$, para cuantificar el comportamiento de las mezclas reales, y en particular se analiza el potencial químico, sobre el que se basa todo el estudio del equilibrio de mezclas (y de mezclas reactivas).
2. Se definen las mezclas ideales y las desviaciones de esa idealización. Lo más importante es la aparición de la entropía de mezclado, $\Delta S_{mezclado} = -Rn \sum x_i \ln x_i$, la cual se deduce por métodos estadísticos.
3. Se estudia el problema teórico de la separación de mezclas ideales, calculando la energía mínima requerida.
4. Se presentan diagramas de fases de mezclas heterogéneas y se deduce la regla de las fases y algunas propiedades coligativas.
5. Se deduce la expresión explícita para el cálculo de la composición de equilibrio de las mezclas ideales líquido-vapor.
6. Se analiza con detalle el efecto de un gas no condensable sobre el equilibrio entre las fases de una sustancia pura, como paso previo al estudio de la Termodinámica del aire húmedo.

PROBLEMAS

7.1. Estimar la variación de composición del aire con la altura.

Sol.: Supóngase el aire a nivel del mar en el estado (T_o, p_o, x_{i_o}) . Se desea calcular $dx_i/dz|_{z=0}$, sabiendo que en una atmósfera en equilibrio termodinámico $dT/dz = 0$ y $dp/dz = -\rho g$, y por tanto $dp/dz|_{z=0} = -p_o g M_m / (RT)$, siendo $M_m = \sum x_{i_o} M_i$ la masa molar de la mezcla a nivel del mar. Como consecuencia del equilibrio termodinámico, $d(\mu_i + M_i g z)/dz = 0 \rightarrow (\partial \mu_i / \partial p)(dp/dz) + (\partial \mu_i / \partial x_i)(dx_i/dz) + M_i g = 0 \rightarrow -M_m g + (RT/x_i)(dx_i/dz) + M_i g = 0 \rightarrow d \ln x_i / dz = g(M_m - M_i) / (RT)$, es decir los componentes más pesados (como el O_2) disminuyen más deprisa con la altura.

7.2. Considérese un pozo de 2 km de profundidad conteniendo una mezcla de metano y etano que en la parte superior está a 1 MPa y 30 °C y con una composición molar de 90% de metano. Suponiendo el pozo isoterma, calcular la presión y composición en la parte inferior.

Sol.: $\mu_i^\oplus + RT \ln(x_i p_1 / p^\oplus) + M_i g z_1 = \mu_i^\oplus + RT \ln(x_i p_o / p^\oplus) + M_i g z_o \rightarrow RT \ln[(x_i p_1) / (x_i p_o)] = M_i g (z_o - z_1)$ que proporcionan dos ecuaciones ($i = 1$, metano, e $i = 2$, etano) con dos incógnitas x_1 , ($x_2 = 1 - x_1$) y p_1 , con el resultado de $x_1 = 0,89$ y $p_1 = 1,15$ MPa.

7.3. Calcular las variaciones de densidad, entalpía y entropía del aire al pasar de 100 kPa a 10 MPa a temperatura ambiente, partiendo de las propiedades de sus componentes, por los métodos siguientes:

- a) Como gas perfecto.
- b) Método de estados correspondientes y regla de Kay.
- c) Método de estados correspondientes y regla de Amagat.
- d) Método de estados correspondientes y regla de Dalton.

Sol.: $\Delta \rho = \Delta[(p M_m) / (ZRT)]$, $\Delta h = \Delta h^{id} - \Delta h_2^{cc} + \Delta h_1^{cc}$ y $\Delta s = \Delta s^{id} - \Delta s_2^{cc} + \Delta s_1^{cc}$ donde $M_m = \sum x_i M_i = 0,029$ kg/mol, $R = 8,3$ J/(mol.K) y $T = 288$. Las correcciones por compresibilidad en el estado inicial serán despreciables (aunque se podrían calcular igual), y en el estado final las variables reducidas serán:

$$\begin{array}{ccc}
 \text{N}_2 & \text{O}_2 & \text{mezcla (Kay)} \\
 p_R = 2,95 \quad T_R = 2,26 & p_R = 1,97 \quad T_R = 1,86 & p_R = 2,67 \quad T_R = 2,20
 \end{array}$$

lo que permite calcular

				$\Delta h_{N^{cc}}$ [J/mol]	$\Delta h_{O^{cc}}$ [J/mol]	Δh_m^{cc} [J/mol]	$\Delta s_{N^{cc}}$ [J/(mol.K)]	$\Delta s_{O^{cc}}$ [J/(mol.K)]	Δs_m^{cc} [J/(mol.K)]
Ideal	1	1	1	0	0	0	0	0	0
Kay	-	-	0,98	-	-	600	-	-	1,8
Amagat	0,99	0,93	0,98	590	820	638	1,9	2,3	2,0
Dalton	0,99	0,98	0,99	575	140	484	1,5	0,5	1,3

con el resultado final:

	ρ_1 [kg/m ³]	ρ_2 [kg/m ³]	Δh [J/mol]	Δs [J/(mol.K)]
Ideal	1,21	121	0	-38,2
Kay	1,21	124	600	-40,0
Amagat	1,21	124	638	-40,2
Dalton	1,21	123	484	-39,5

7.4. Calcular el coste energético mínimo para fraccionar el aire seco en los siguientes casos:

- Sólo se desea obtener el oxígeno puro.
- Se desea obtener tanto el oxígeno como el nitrógeno puros.

Sol.: a) $w=3,7$ kJ/mol_{oxígeno} ; b) $w=1,3$ kJ/mol_{aire}=42,4 kJ/kg_{aire}=50,8 kJ/m³_{aire}.

7.5. Calcular el coste energético mínimo para el enriquecimiento de uranio fisionable (U-235), partiendo de hexafluoruro de uranio gaseoso en condiciones ambientes, procedente de uranio natural cuya composición isotópica es del 0,72% de U-235, hasta conseguir un 3% de U-235 en el UF₆.

Sol.: $w=138$ J/kg de UF₆ enriquecido.

7.6. Sabiendo que el agua natural (H₂O) contiene 150 ppm de agua pesada (D₂O), y que la mezcla se comporta idealmente, se pide:

- Calcular el coste energético mínimo de extracción.
- Una cierta planta usa un método de destilación con unas 300 etapas de evaporación en cascada, basado en que la temperatura de ebullición del agua pesada es 1,4 °C superior a la de la normal. La planta obtiene 7,5 cm³ de agua pesada por m³ procesado, a un coste de 50 MPta/m³D₂O. Calcular el coste energético mínimo para ese fraccionamiento y el rendimiento exergético de dicha planta (considérese el precio de la exergía 4 Pta/MJ).

Sol.: a) En el límite de fracción infinitesimal del gasto procesado $\Delta\phi/f=-RT\ln x_1=-8,3.288.\ln(150.10^{-6})=0,02$ MJ/mol; b) En el caso $f=7,5.10^{-6}$, al ser mucho menor que 150.10^{-6} el resultado es prácticamente el mismo $\Delta\phi/f=0,02$ MJ/mol, $\eta_{exerg}=0,02/225=90.10^{-6}\approx 0,01\%$.

7.7. Determinar la composición de las fases del aire a 100 kPa y 80 K.

Sol.: $x_{v,N}=0,89$, $x_{v,O}=0,11$, $x_{l,N}=0,66$, $x_{l,O}=0,34$, $x_{v,total}=0,70$, $x_{l,total}=0,30$.

7.8. La composición de una partida de gas natural argelino se puede aproximar por $x_{metano}=0,9$ y $x_{etano}=0,1$. Se pide:

- Fracciones másicas y densidad en condiciones ambientes.
- Límites de temperatura en que las mezclas metano-etano pueden presentarse en estado bifásico a presión atmosférica.
- Para dos temperaturas intermedias entre las anteriores, determínese las composiciones de saturación, indicando los puntos correspondientes en un diagrama T-x.
- Coste energético mínimo para la separación de los componentes.

Sol.: a) $y_{\text{metano}} = 0,83$, $y_{\text{etano}} = 0,17$, $\rho = 0,73 \text{ kg/m}^3$; b) $T_{\text{mín}} = 110 \text{ K}$, $T_{\text{máx}} = 185 \text{ K}$; c) a 136 K $x_{\text{vap,metano}} = 0,98$, $x_{\text{liq,metano}} = 0,19$ y a 160 K $x_{\text{vap,metano}} = 0,79$, $x_{\text{liq,metano}} = 0,05$; d) $\phi = 777 \text{ J/mol}$.

7.9. En un dispositivo cilindro-émbolo hay 2 gramos de propano mezclados con 3 gramos de butano. Se pide:

- Fracciones molares.
- Presiones de evaporación y condensación a temperatura ambiente.
- Temperaturas de evaporación y condensación a 500 kPa.
- Fracciones molares a 500 kPa y 300 K, y volumen ocupado.
- Coste energético mínimo de separación de la mezcla en condiciones ambientales.

Sol.: a) $x_p=0,47$, $x_b=0,53$; b) $p_e=480 \text{ kPa}$, $p_c=330 \text{ kPa}$; c) $T_e=295 \text{ K}$, $T_c=325 \text{ K}$; d) $x_{v,p}=0,58$, $x_{v,b}=0,42$, $x_{l,p}=0,32$, $x_{l,b}=0,68$, $x_{v,\text{total}}=0,58$, $x_{l,\text{total}}=0,42$.

7.10. Se ha medido el peso del contenido de una botella de 25 litros de butano comercial, resultando ser 10 kg, así como su presión a la temperatura ambiente de $15 \text{ }^\circ\text{C}$, resultando ser 250 kPa. Se pide:

- Suponiendo que el contenido es n-butano puro, calcular la presión que debería haberse obtenido en la medida.
- En ese caso, calcular el volumen de líquido y la fracción másica de vapor.
- En ese caso, supóngase que se desea calentar el contenido hasta $45 \text{ }^\circ\text{C}$, e indíquese cómo se calcularía el calor necesario, dando una estimación de su valor.
- En el caso de que, a temperatura ambiente, al abrir la válvula saliese un gasto de 6 litros por minuto medido a $15 \text{ }^\circ\text{C}$ y 100 kPa, calcular el gasto másico y el flujo de calor recibido del exterior para mantener constante la temperatura.
- Suponiendo en lo sucesivo que el butano comercial es una mezcla de n-butano y propano, determinar las curvas de burbuja y de rocío de las posibles mezclas a temperatura ambiente en el diagrama p - x (presión-composición).
- Calcular las fracciones molares en cada fase.
- Indicar cómo iría variando la composición con el tiempo al dejar salir gas de la botella.
- Calcular el coste energético mínimo para la separación de los componentes que salen, a presión y temperatura atmosféricas.

Sol.: a) $p(288 \text{ K})=0,175 \text{ MPa}$; b) $V(\text{líqu})=17 \text{ litros}$, $x=6 \cdot 10^{-4}$; c) $Q=\Delta U=m[(u_{2l}+x_2\Delta u_{2lv})-(u_{1l}+x_1\Delta u_{1lv})]\approx mc_l\Delta T=10 \cdot 2415 \cdot (45-15)=72 \text{ kJ}$; d) $Q=mh_{lv}=96 \text{ W}$; e) $p=p_B^* + x_{l,p}(p_p^*-p_b^*)$, $p=p_b^*/[1-x_{v,p}(1-p_b^*/p_p^*)]$; f) $x_{v,p}=0,40$, $x_{v,b}=0,60$, $x_{l,p}=0,13$, $x_{l,b}=0,87$; g) como sale más propano, la presión iría bajando hasta p_b^* ; h) $w_{\text{mín}} = 1,6 \text{ kJ/mol}_{\text{mezcla}}$.

7.11. Determinar la masa molar de la hemoglobina humana sabiendo que si se disuelven 4 gramos en 100 cm^3 de agua a $7 \text{ }^\circ\text{C}$ la presión osmótica es de 1,32 kPa.

Sol.: $\Delta p = \Delta nRT/V \rightarrow M = mRT/(\rho V) = 4 \cdot 10^{-3} \cdot 8,3 \cdot 288 / (1320 \cdot 100 \cdot 10^{-6}) = 70 \text{ kg/mol}$.

7.12. Suponiendo que el agua de mar contiene 0,5 moles de NaCl por kilo de agua, se desea estimar:

- a) El aumento de temperatura de ebullición.
b) La disminución de la temperatura de congelación.

Sol.: a) $\Delta T_{ebu}=0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; b) $\Delta T_{cong}=-2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

7.13. Sabiendo que el incremento de entropía en un proceso ideal de mezclado es $\Delta S=-nRT\sum x_i \ln x_i$, calcular $\partial \Delta S / \partial n_i$.

Sol.: $\partial \Delta S / \partial n_i = -R \ln x_i$.