

Equilibrio y cinética: Sistemas binarios líquido–vapor

Jesús Hernández Trujillo

Octubre de 2023

Definición:

Una solución es una mezcla homogénea, es decir, es un sistema multicomponente en una sola fase

Solución binaria: Tiene **dos** componentes

Solución ternaria: Tiene **tres** componentes

Estudiaremos soluciones binarias

Disolvente: El componente presente en **mayor** cantidad

Soluto: El componente presente en **menor** cantidad

- Soluciones
- Cantidades molares parciales
- Cantidades de mezclado
- Solución ideal
- Desviaciones de la idealidad

Algunos tipos de soluciones

gaseosas	mezclas de gases o vapores
líquidas	sólidos, líquidos o gases disueltos en líquidos
sólidas	gases, líquidos o sólidos disueltos en sólidos

Cantidades molares parciales

Soluciones
Cantidades molares
parciales
Cantidades de mezclado
Solución ideal
Desviaciones de la
idealidad

- Para $G = G(T, p, n_1, n_2)$ (solución binaria):

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (1)$$

donde

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} \quad \mu_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} \quad (2)$$

Además:

$$G(T, p, n_1, n_2) = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 \quad (3)$$

- Para la ecuación de estado $V = V(T, p, n_1, n_2)$:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n_1,n_2} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n_1,n_2} dp + \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2 \quad (4)$$

donde

$$\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} \quad \bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} \quad (5)$$

↪ (volúmenes
molares parciales)

- Soluciones
- Cantidades molares parciales
- Cantidades de mezclado
- Solución ideal
- Desviaciones de la idealidad

Además, por el teorema de Euler:

$$V(T, p, n_1, n_2) = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right) n_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right) n_2$$

por lo que

$$V(T, p, n_1, n_2) = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 \tag{6}$$

Antes de hacer la mezcla:

$$\bar{V}_1^* \quad y \quad \bar{V}_2^*$$

son los *volúmenes molares de componentes puros*, tales que:

$$V^* = n_1 \bar{V}_1^* + n_2 \bar{V}_2^* \quad (7)$$

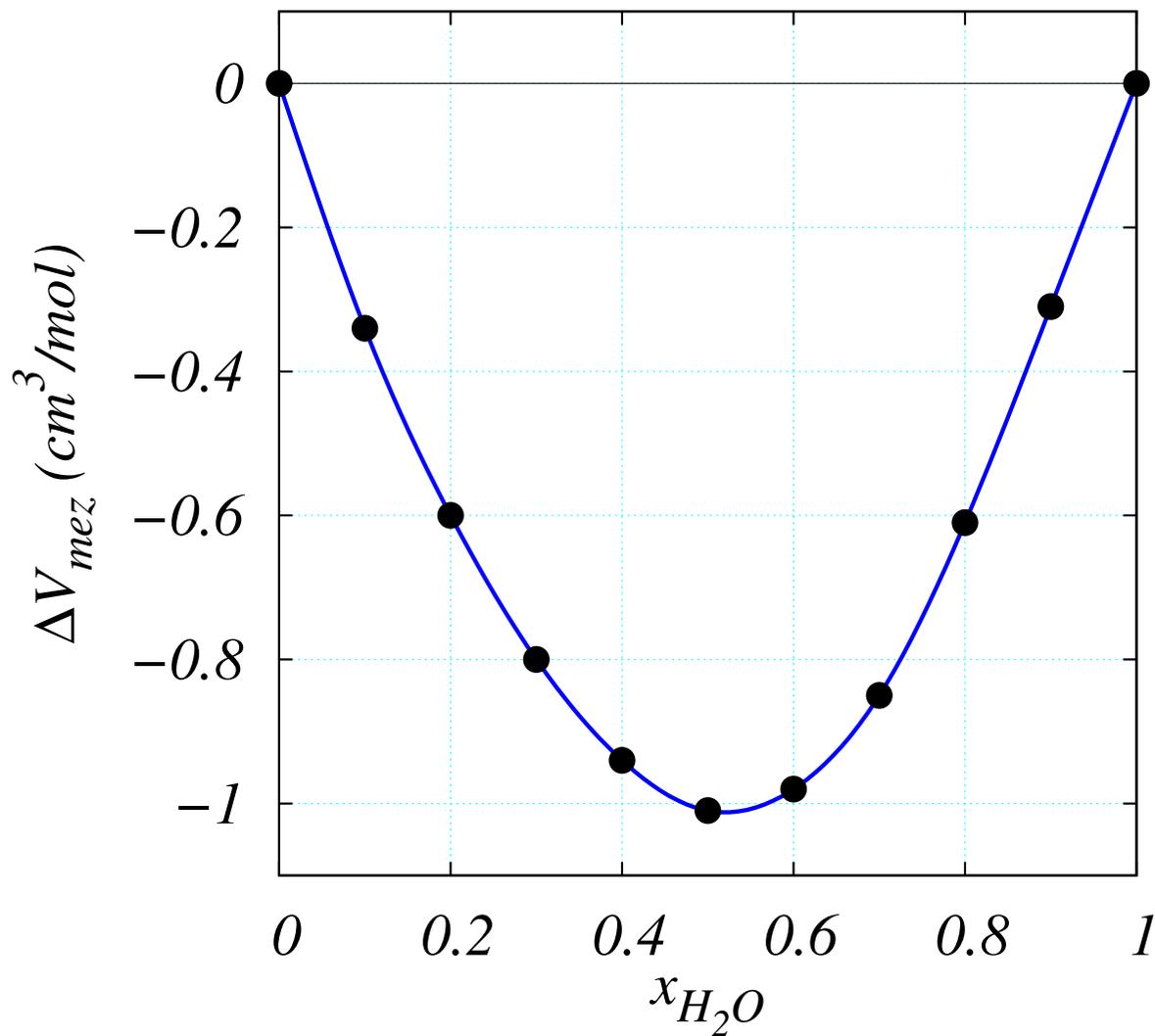
Al hacer la mezcla, se observa que $V \neq V^*$

Volumen de mezclado:

Es el cambio de volumen producido al mezclar los componentes puros para formar la disolución a T y p constantes.

$$\Delta_{mez} V = V - V^* = n_1(\bar{V}_1 - \bar{V}_1^*) + n_2(\bar{V}_2 - \bar{V}_2^*)$$

Ejemplo: Disolución metanol-agua

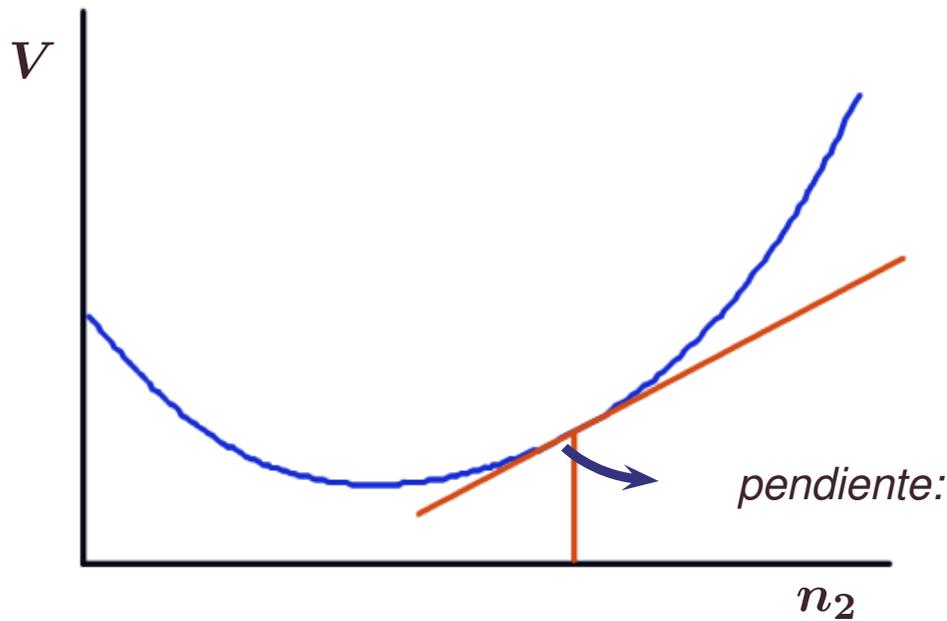


$\bar{V} \neq \bar{V}^*$ debido a interacciones intermoleculares

- Soluciones
- Cantidades molares parciales
- Cantidades de mezclado
- Solución ideal
- Desviaciones de la idealidad

Para determinar volúmenes molares parciales:

1. Se preparan soluciones a T , p y n_1 fijos, y diferentes valores de n_2
2. Se mide el volumen V frente a n_2



$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)$$

\bar{V}_1 o \bar{V}_2 pueden ser negativos

- Soluciones
- Cantidades molares parciales
- Cantidades de mezclado
- Solución ideal
- Desviaciones de la idealidad

Ejercicio:

A 25° C, la densidad de una solución etanol/agua al 50 % en masa es 0.914 g/cm³. Dado que el volumen molar parcial de agua en la solución es 17.4 cm³/mol, encuentra el volumen molar parcial de etanol.

Tarea:

Las densidades de una serie de disoluciones acuosas de CuSO_4 a 20°C son:

$m(\text{CuSO}_4) / \text{g}$	5	10	15	20
$\rho / (\text{g cm}^3)$	1.051	1.107	1.167	1.230

$m(\text{CuSO}_4)$ es la masa de CuSO_4 disuelta en 100 g de solución.

Calcula el volumen molar parcial del sulfato de cobre en este rango de mediciones.

Respuesta: $11.92 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (valor promedio).

Problema 5.4, Atkins, Physical Chemistry, 9th edn.

Soluciones

Cantidades molares
parciales

Cantidades de mezclado

Solución ideal

Desviaciones de la
idealidad

$$\Delta_{mez}V = V - V^* \quad (8)$$

$$\Delta_{mez}H = H - H^* \quad (9)$$

$$\Delta_{mez}S = S - S^* \quad (10)$$

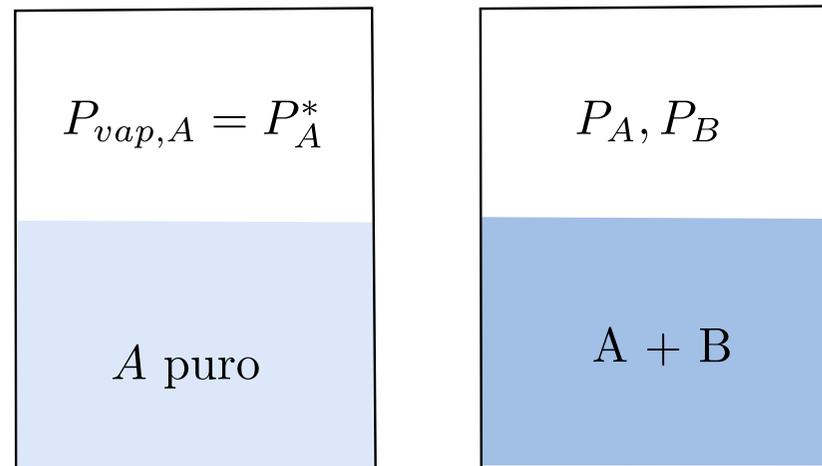
$$\Delta_{mez}G = G - G^* \quad (11)$$

En este último caso, a T constante:

$$\Delta_{mez}G = \Delta_{mez}H - T\Delta_{mez}S \quad (12)$$

Equilibrio líquido-vapor

- Al desarrollar un modelo para una disolución líquida, es necesario tomar en cuenta a la fase de vapor con la que está en equilibrio.



Grados de libertad:

$$C = 2$$

$$L = C - F + 2 = 4 - F$$

- A T constante: $L = 3 - F$.
- Hay 2 fases en equilibrio, $F = 2$, entonces:

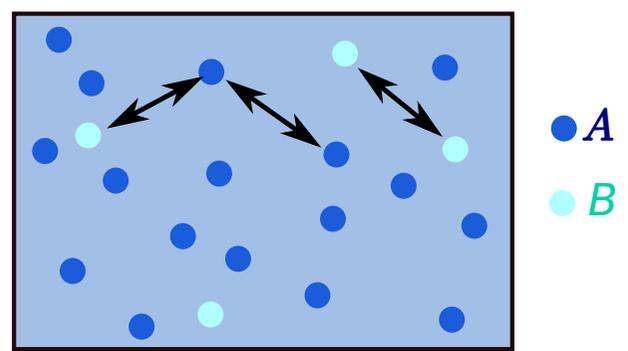
$$L = 1 \quad (\text{p. ej: } x_A \text{ o } x_B \text{ en el líquido}).$$

Definición de solución ideal:

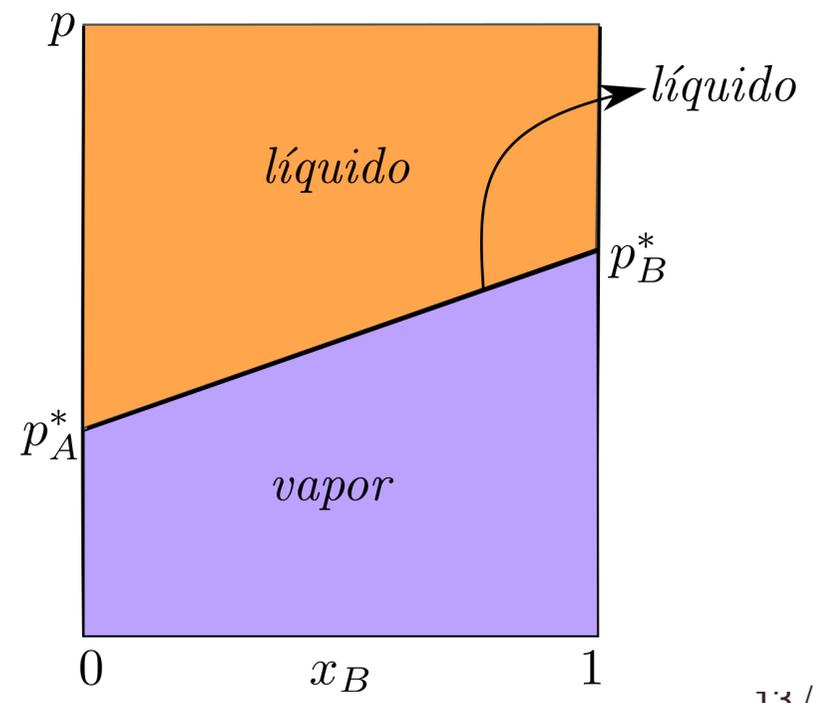
En una solución ideal, la presión de vapor de un componente es directamente proporcional a presión de vapor del componente puro,

$$P_i = x_i P_i^*, \quad i = A, B. \quad \text{Ley de Raoult}$$

⇒ Es una ley límite para soluciones diluidas.



Interacciones
A-A, B-B y A-B similares



- Para soluciones miscibles en todo el intervalo de composición:

$$\mu_i^{sol} = \mu_i^* + RT \ln x_i; \quad i = A, B$$

$$\Delta_{mez}G = nRT[x_A \ln x_A + x_B \ln x_B]$$

$$\Delta_{mez}S = -nR[x_A \ln x_A + x_B \ln x_B]$$

$$\Delta_{mez}H = 0$$

$$\Delta_{mez}V = 0$$

donde $\mu_i^* = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i^*}{p^\circ}$ corresponde al líquido puro.

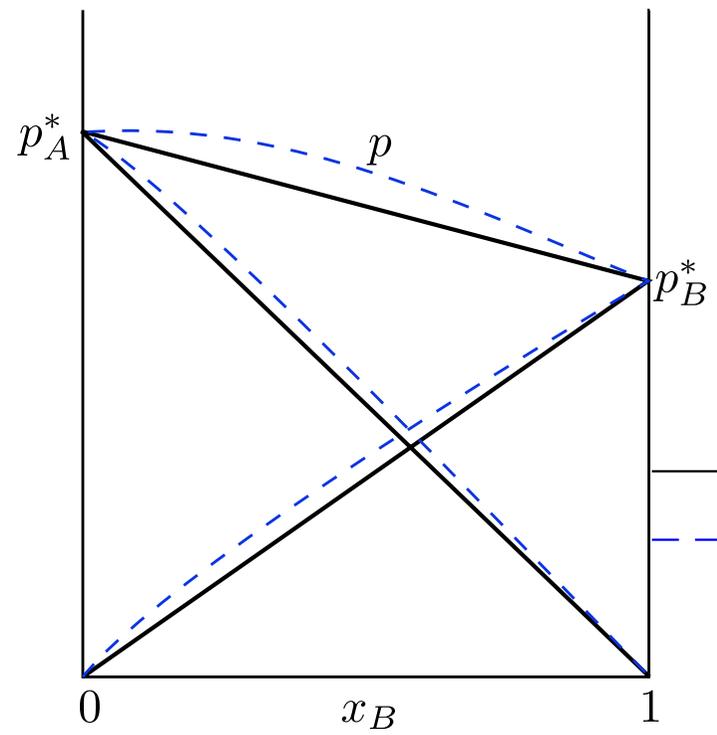
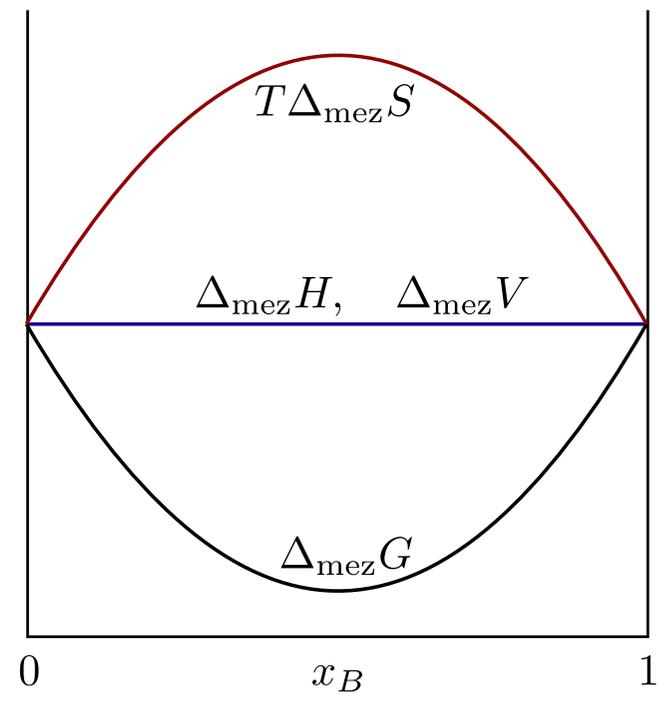
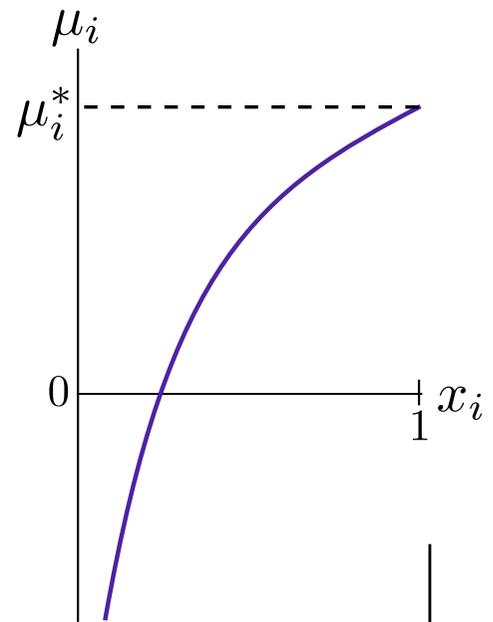
- Composición del vapor:

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{x_B p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*)x_B}, \quad y_A = 1 - y_B.$$

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*)y_B}.$$

Gráficamente:

- Soluciones
- Cantidades molares parciales
- Cantidades de mezclado
- Solución ideal
- Desviaciones de la idealidad



— solución ideal
 - - - solución real

Aunque, para sistemas reales, $\Delta_{mez}V \neq 0$, $\Delta_{mez}H \neq 0$:

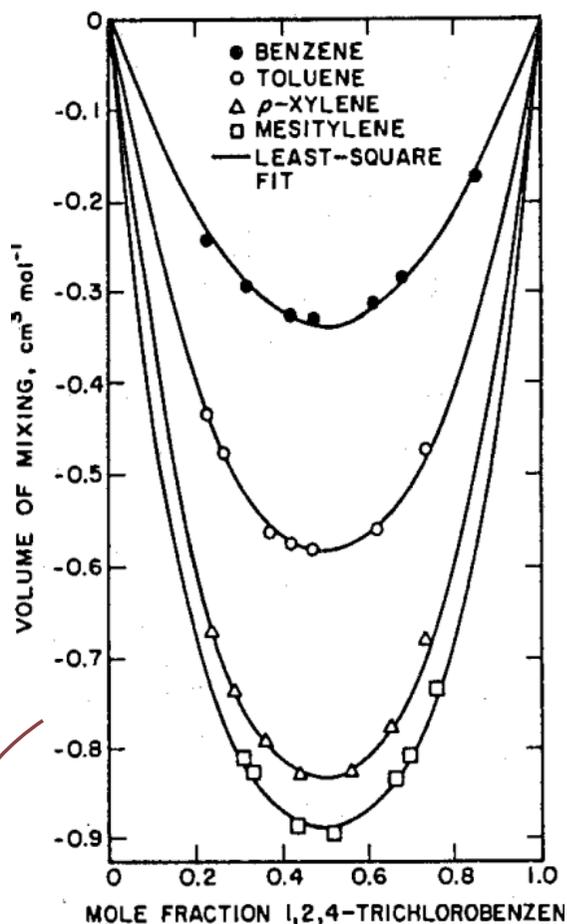


Figure 4-12 Effect of complex formation on volume of mixing. Binary systems containing 1,2,4-trichlorobenzene at 30°C.

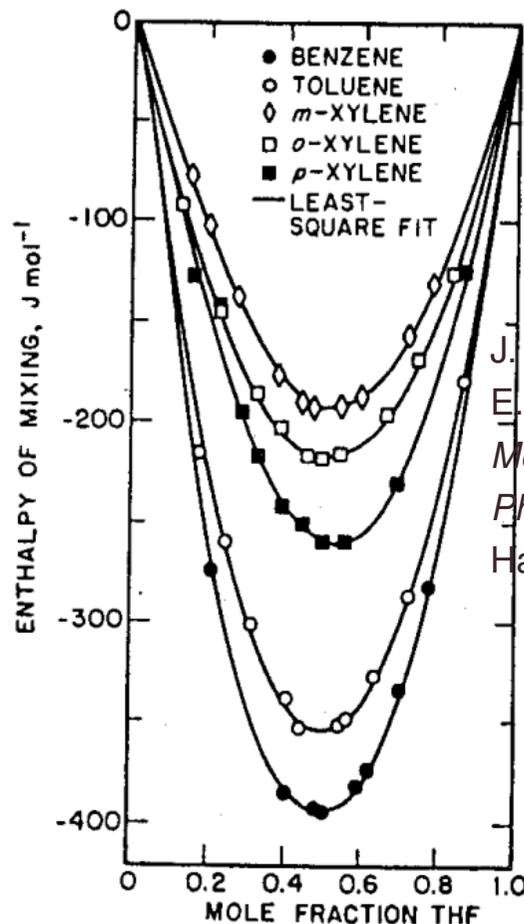


Figure 4-14 Effect of complex formation on enthalpy of mixing. Binary systems containing tetrahydrofuran (THF) at 25°C.

J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenhaler,
E. Gomes de Azevedo
*Molecular Thermodynamics of Fluid-
Phase Equilibria*, 3rd edn, Prentice
Hall 1999

Soluciones
Cantidades molares
parciales
Cantidades de mezclado
Solución ideal
Desviaciones de la
idealidad

Soluciones
Cantidades molares
parciales
Cantidades de mezclado
Solución ideal
Desviaciones de la
idealidad

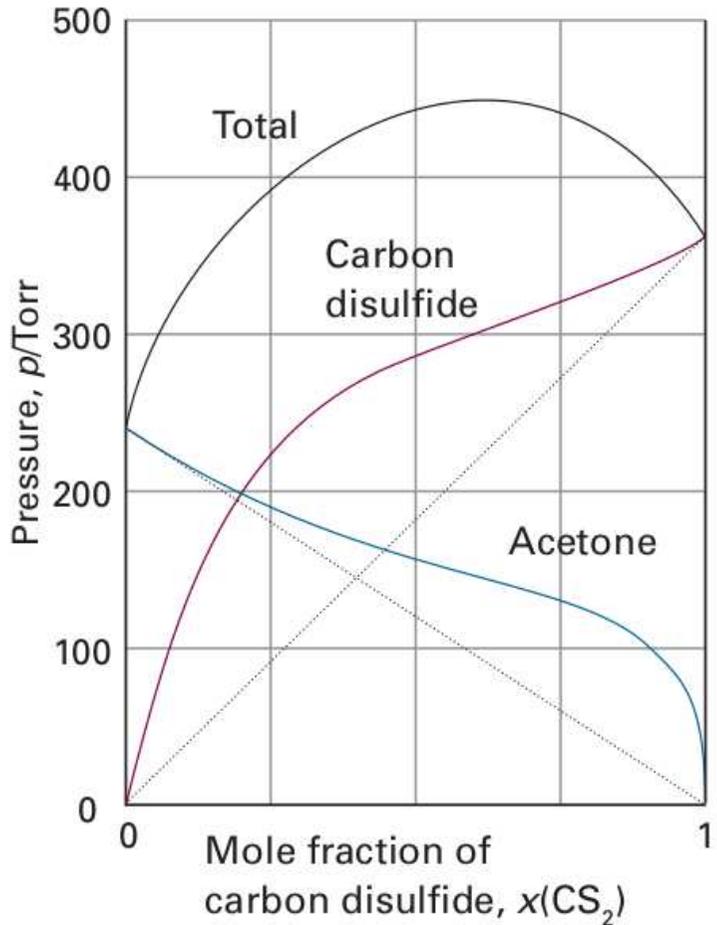
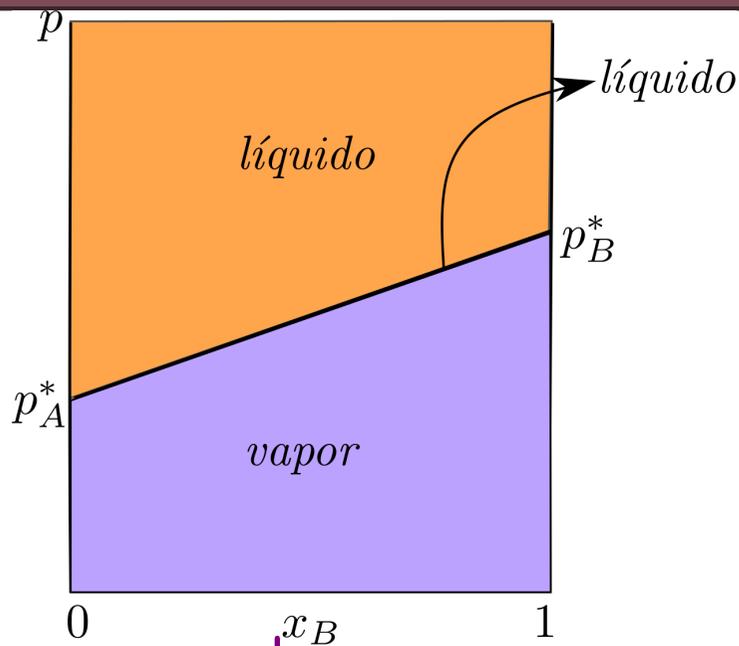


Fig. 5.13 Strong deviations from ideality are shown by dissimilar liquids (in this case carbon disulfide and acetone, propanone).

P. Atkins, J. de Paula,
Physical Chemistry,
9th edn, W. H. Freeman 2010

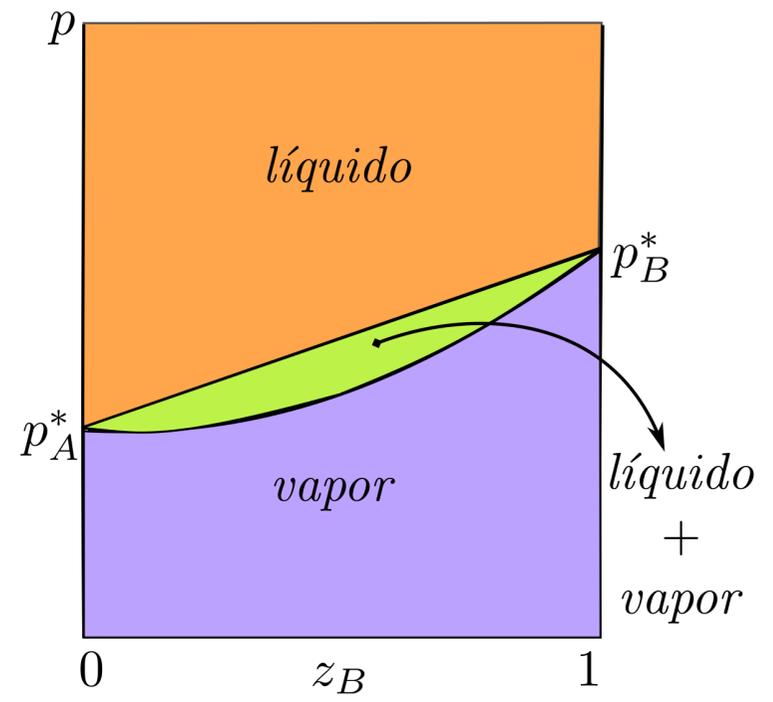
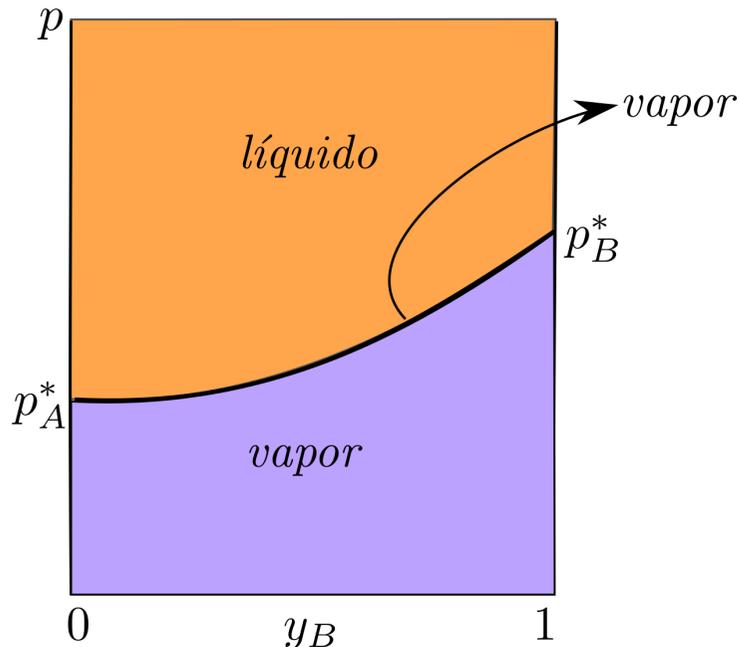
Diagrama presión-composición

- Soluciones
- Cantidades molares parciales
- Cantidades de mezclado
- Solución ideal
- Desviaciones de la idealidad

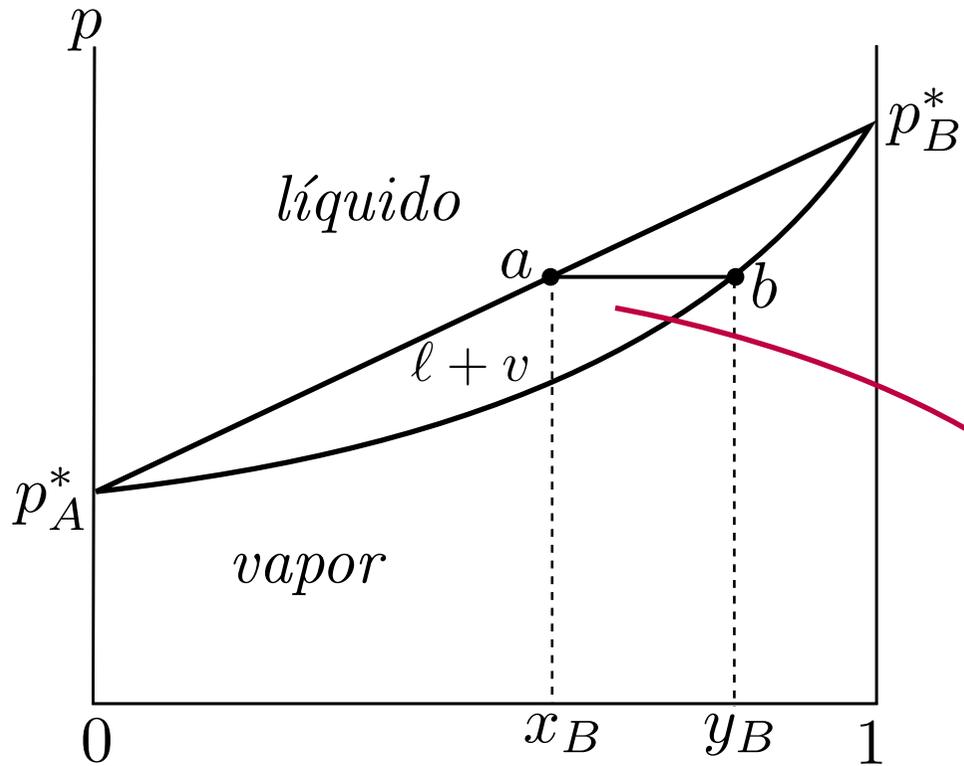


+

⇒



- Soluciones
- Cantidades molares parciales
- Cantidades de mezclado
- Solución ideal
- Desviaciones de la idealidad



Regla de las fases:

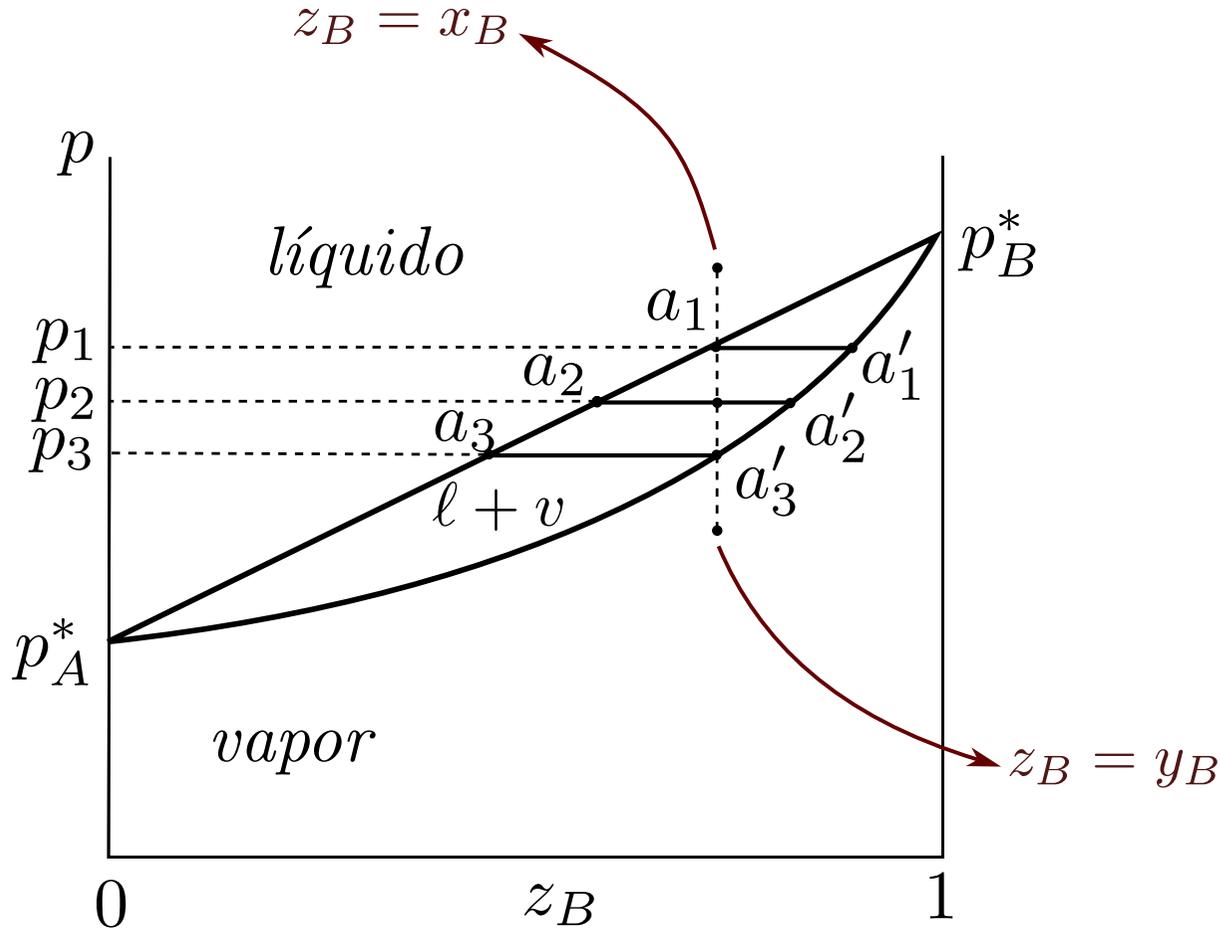
$$L = 4 - F$$

A T y p constantes, en la región de dos fases ($F = 2$):

a y b son puntos fijos

$$L = 0$$

- Soluciones
- Cantidades molares parciales
- Cantidades de mezclado
- Solución ideal
- Desviaciones de la idealidad



Fracción mol promedio:

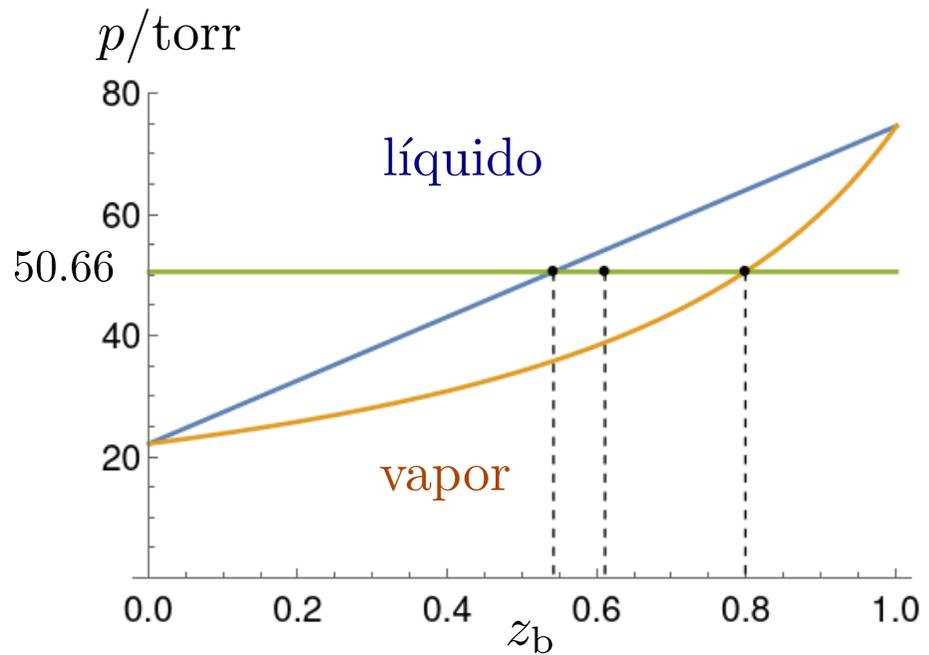
$$z_B = \frac{n_B^l + n_B^v}{n^l + n^v}$$

Regla de la palanca:

$$n^l(z_B - x_B) = n^v(y_B - z_B)$$

Ejemplo:

Considera una mezcla de 100 g de benceno con 100 g de tolueno a 20 °C.



Datos:
 $p_b^* = 74.7$ torr,
 $p_t^* = 22.3$ torr

Por lo tanto:
 $n_b = 1.282$ mol, $n_t = 1.087$ mol,
 $n = n_t + n_b = 2.369$ mol

Por la ley de Raoult: $x_b = 0.541$, $x_t = 0.459$

Además: $y_b = 0.798$, $y_t = 0.202$

Sea $z_b = 0.61$.

Por la regla de la palanca:

$$n^l(z_b - x_b) = n^v(y_b - z_b)$$

Se obtiene: $0.069 n^l = 0.188 n^v$

Dado que $n^l + n^v = 2.369$ mol: $n^l = 1.734$ mol, $n^v = 0.635$ mol

Diagrama temperatura-composición

Soluciones
Cantidades molares
parciales
Cantidades de mezclado
Solución ideal
Desviaciones de la
idealidad

Dado que

$$p = p_A + p_B = (1 - x_B)p_A^* + x_B p_B^*,$$

entonces:
$$x_B = \frac{p - p_A^*}{p_B^* - p_A^*}$$

Además:

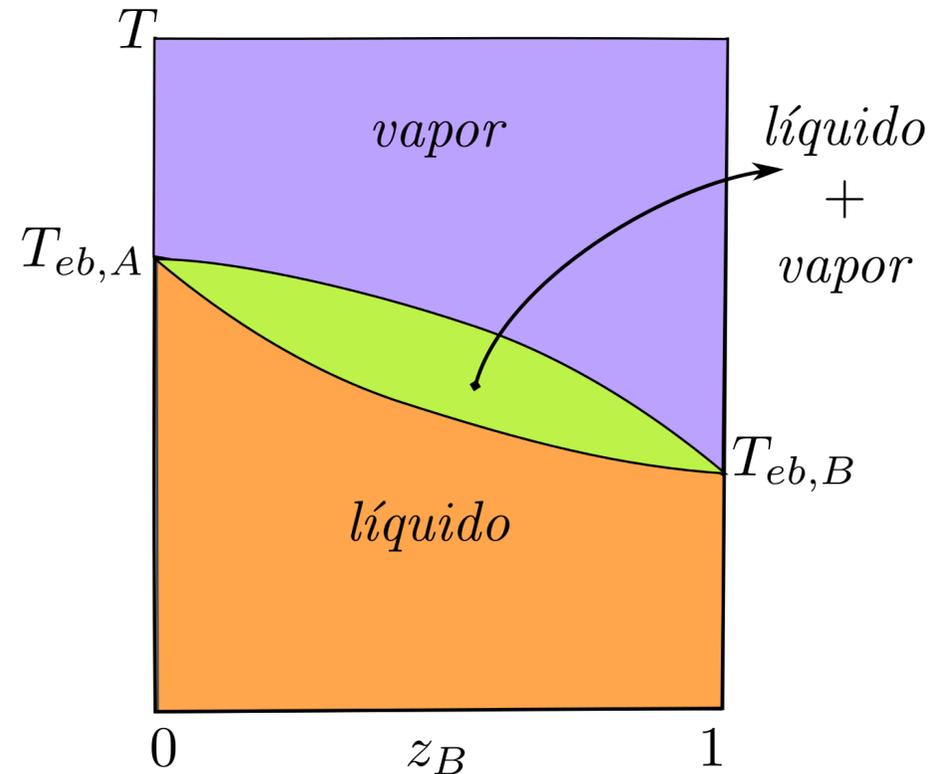
$$y_B = \frac{x_B p_B^*}{p}$$

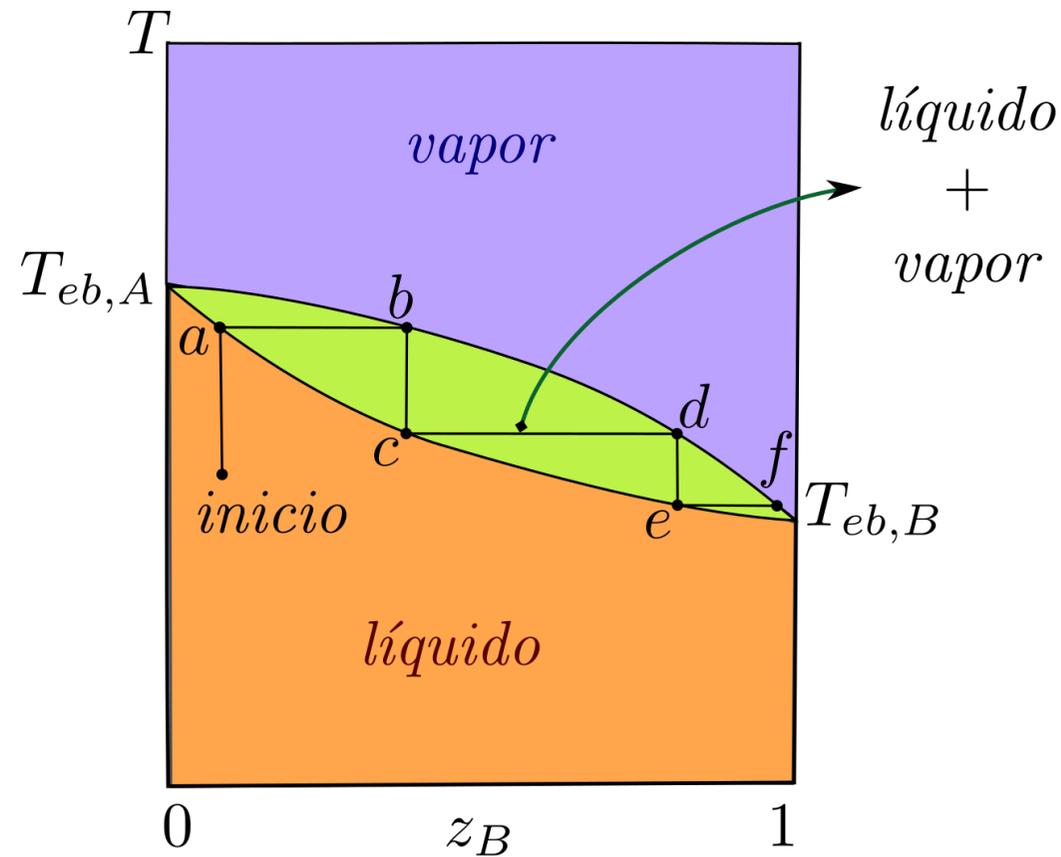
Debido a que

$$p = p(T),$$
$$p_i^* = p_i^*(T), \quad i = A, B,$$

entonces:

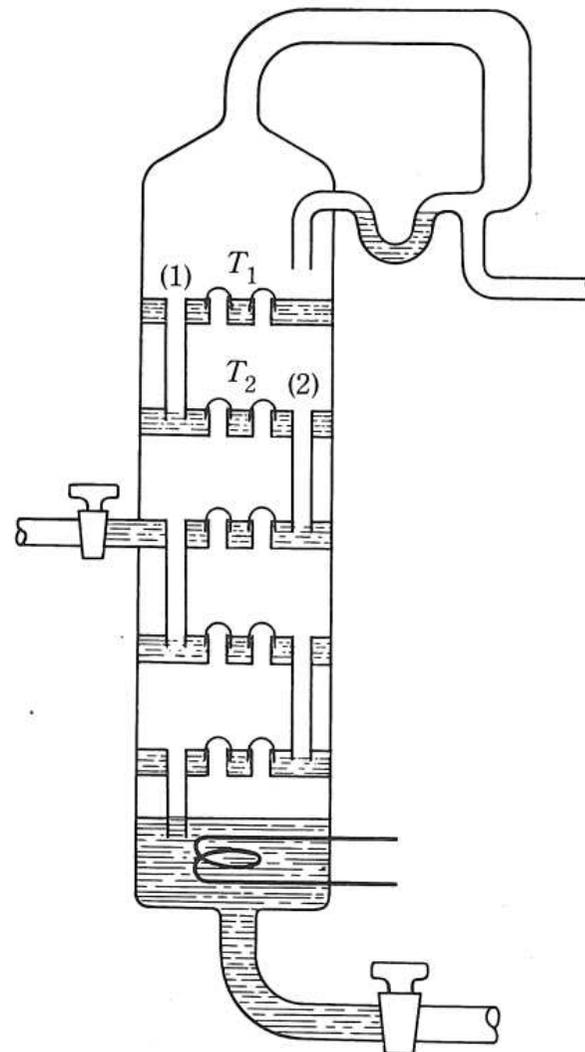
$$x_i = x_i(T), \quad y_i = y_i(T)$$





- El componente más volátil tiene T_{eb} más bajo.
- En la destilación fraccionada, bajo un gradiente de temperatura, primero se separa el más volátil.

Soluciones
Cantidades molares
parciales
Cantidades de mezclado
Solución ideal
Desviaciones de la
idealidad



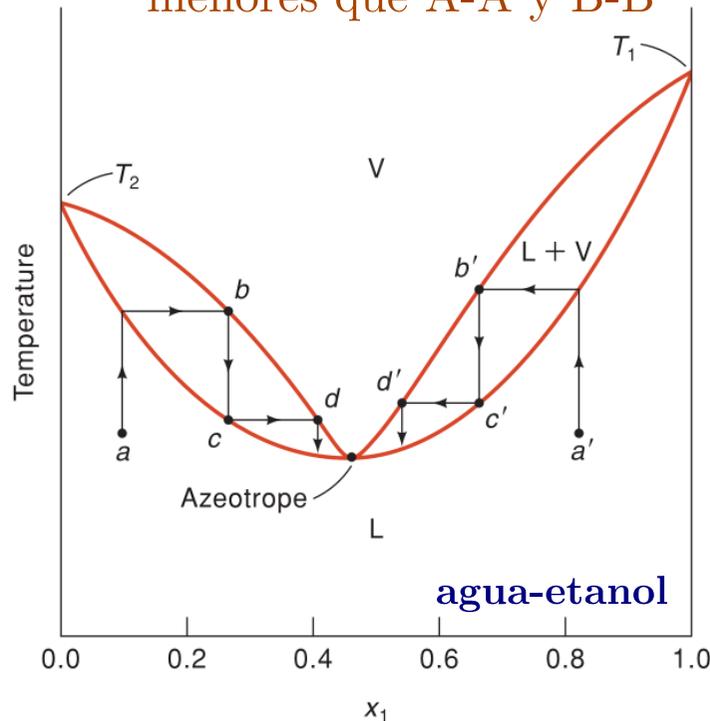
G. W. Castellan, *Physical Chemistry*, 3rd. edn., Addison-Wesley 1983

Figure 14.7 Bubble-cap distilling column. (By permission from Findlay, Campbell, Smith, *The Phase Rule and Its Applications*, 9th ed. New York: Dover, 1951.)

Desviaciones de la idealidad

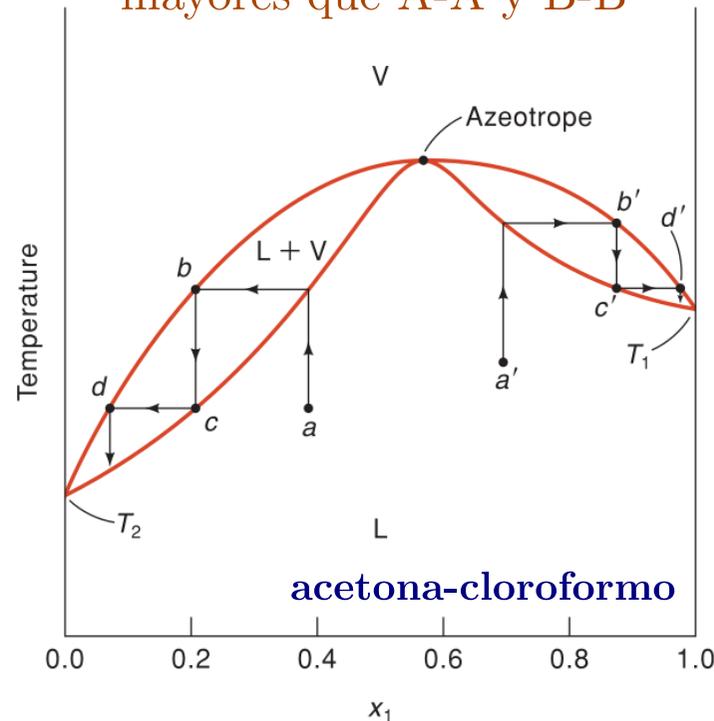
Interacciones atractivas A-B:

menores que A-A y B-B



(a)

mayores que A-A y B-B



(b)

Figure 6.14

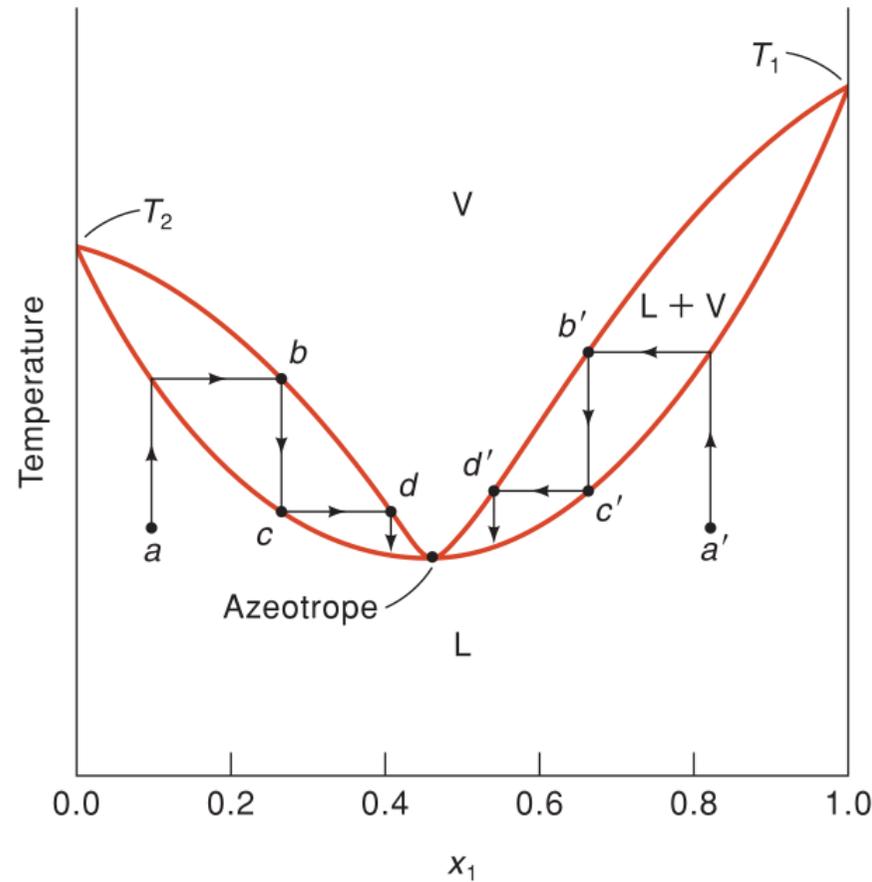
Azeotropes: (a) minimum boiling point, (b) maximum boiling point.

R. Chang, J. W. Thomas Jr. *Physical Chemistry for the Chemical Sciences* University Science Books, 2014

Para el azeotropo:
Composición de líquido igual a la de vapor; T constante

Soluciones
Cantidades molares parciales
Cantidades de mezclado
Solución ideal
Desviaciones de la idealidad

- Soluciones
- Cantidades molares parciales
- Cantidades de mezclado
- Solución ideal
- Desviaciones de la idealidad



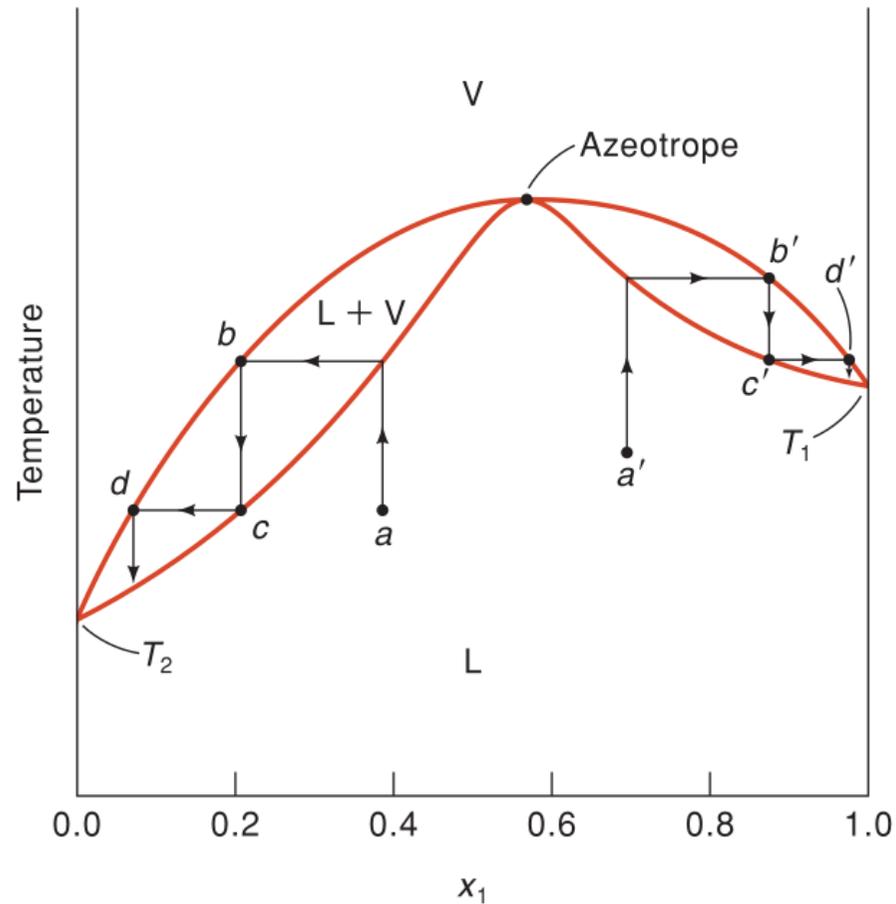
Se separa un líquido (destilado) de composición azeotrópica

Para el caso etanol/agua:

$x_{et} < 0.904$: Destilado de agua y etanol al 0.904.

$x_{et} > 0.904$: Destilado de etanol y residuo al 0.904.

- Soluciones
- Cantidades molares parciales
- Cantidades de mezclado
- Solución ideal
- Desviaciones de la idealidad



mezcla azeotrópica
en el residuo

vapor rico en 2
vapor rico en 1

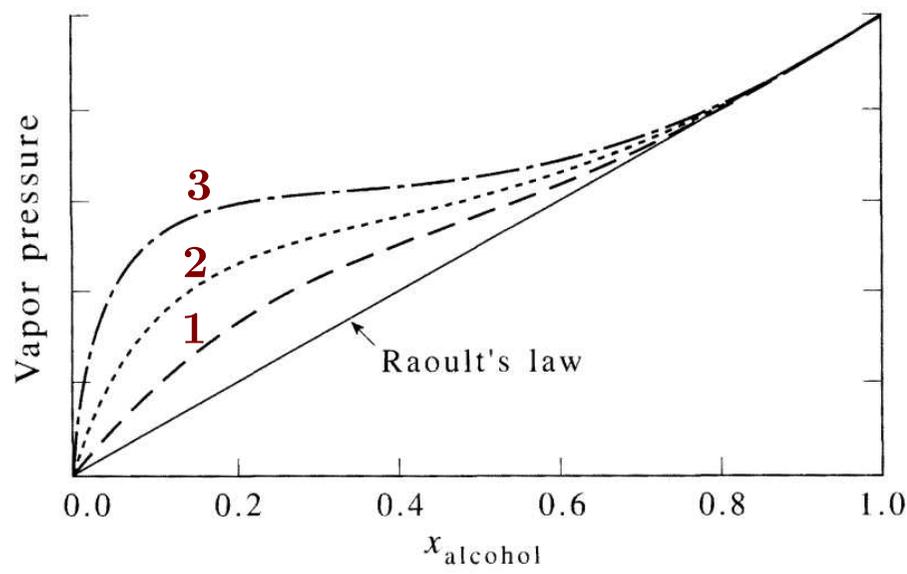
$x_1 < x_{max}$: Destilado de 2.

$x_1 > x_{max}$: Destilado de 1.

Desviaciones respecto a la ley de Raoult:

Positivas: Interacciones A-B < A-A y B-B.

Negativas: Interacciones A-B > A-A y B-B.



- 3** CH3CH2CH2OH
- 2** CH3CH2OH
- 1** CH3OH

D. A. McQuarrie, J. D. Simon, *Physical Chemistry. A Molecular Approach* University Science Books, 1997

FIGURE 24.9

The vapor pressure diagram of alcohol/water solutions as a function of the number of carbon atoms in the alcohols, showing increasing deviation from ideal behavior. The dashed line corresponds to methanol, the dotted line to ethanol, and the dashed-dotted line to 1-propanol.

Interacciones agua-propanol menos favorables

En los extremos de composición:

Ley de Raoult:

Cuando $x_B \rightarrow 1$: $p_B \rightarrow x_B p_B^*$.

Ley de Henry:

Cuando $x_B \rightarrow 0$: $p_B \neq x_B p_B^*$.

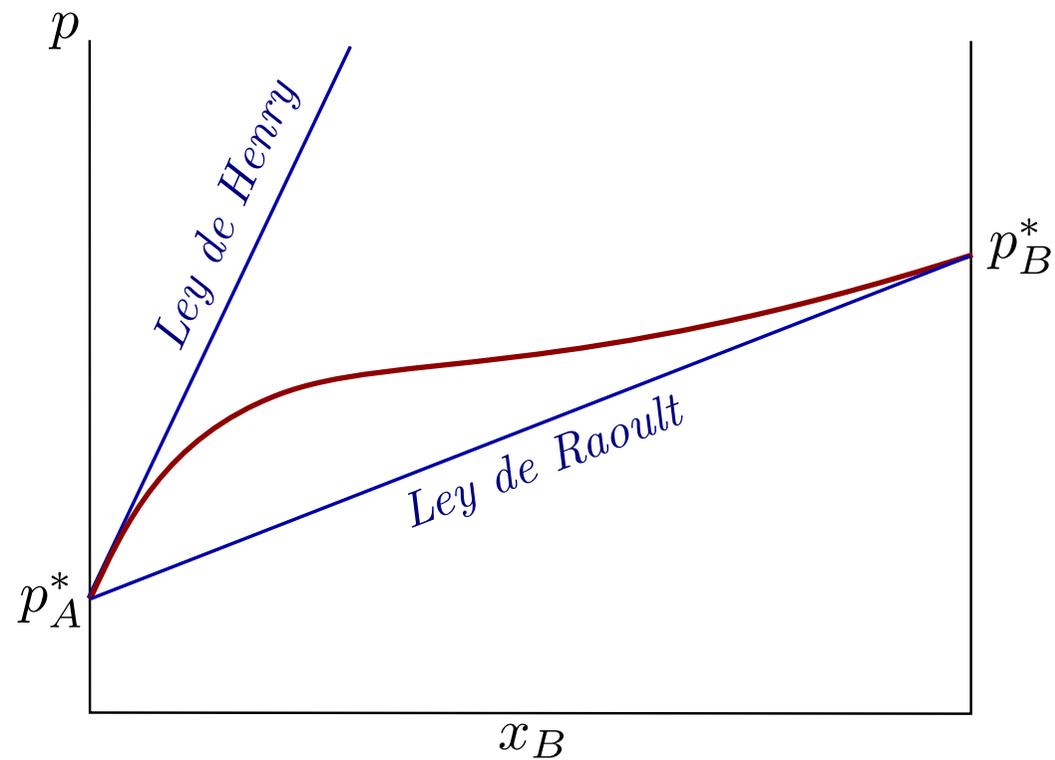
En este caso:

$$p_B = k_{\text{H}}^B x_B$$

$\Rightarrow k_{\text{H}}^B$ depende de las interacciones intermoleculares entre los componentes.

Cuando la solución se aproxima a la idealidad: $k_{\text{H}}^B \rightarrow p_i^*$.

Soluciones
Cantidades molares
parciales
Cantidades de mezclado
Solución ideal
Desviaciones de la
idealidad



Solución ideal diluída:

El disolvente obedece la ley de Raoult y el soluto la ley de Henry.