



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS

"AZEOTROPIA EN LA MEZCLA BINARIA DE
VAN DER WAALS"

T E S I S

que para obtener el grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS
(FISICOQUIMICA)

p r e s e n t a

GLINDA IRAZOQUE PALAZUELOS

México, D. F.

1987



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO

PRESIDENTE

DR. ENRIQUE BAZUA RUEDA

1^{er} VOCAL

DR. FRANCISCO GUZMAN LOPEZ-FIGUEROA

SECRETARIO

DR. MIGUEL COSTAS BASIN

SUPLENTE

DR. ENRIQUE FERNANDEZ FASSNACHT

SUPLENTE

DR. AUSTER VALDERRAMA CANO

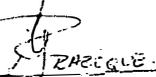
Lugar Donde se Desarrolló el Tema:

Departamento de Física y Química Teórica
División de Ciencias Básicas
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del tema:


DR. ALBERTO ROBLEDO NIETO

Sustentante:


GLINDA IRAZOQUE PALAZUELOS

Para Guillermo por su amor y
solidaridad cotidianos.

Y por Ninel e Irina deseando que
sus bellas sonrisas permanezcan y
fructifiquen en dos mujeres de lucha.

AGRADECIMIENTOS.

Le agradezco especialmente al Dr. Auster Valderrama Cano todo el apoyo que como maestro y amigo me brindó durante el transcurso de mis estudios, así mismo gracias por el tiempo dedicado a la conformación y revisión de este trabajo.

Mi agradecimiento también para el Dr. Alberto Robledo Nieto por lograr transmitirme su emoción e interés en la investigación teórica.

RESUMEN.

En esta tesis se estudian tres tipos de azeotropía, a saber, azeotropía en presión de vapor (P), azeotropía en tensión superficial (γ) y azeotropía en calor latente de vaporización (Δh^{vap}) para nueve mezclas binarias, identificándose cada una de éstas como un punto extremo en las gráficas correspondientes P vs x , γ vs x y Δh^{vap} vs x . El estudio se realiza usando como modelo teórico de discusión el de la mezcla binaria de van der Waals.

ABSTRACT.

Three kinds of azeotropy, in vapor pressure (P), surface tension (γ) and latent heat of vaporization (Δh^{vap}) have been studied for nine binary mixtures. Azeotropes are identified with extreme points on P vs x , γ vs x and Δh^{vap} vs x plots. The van der Waals binary mixture model was used as the theoretical framework.

INDICE.

CAPITULO 1.

INTRODUCCION..... 1

CAPITULO 2.

GENERALIDADES..... 6

2.1 Diagramas de Equilibrio de Fases..... 25

2.1.1 Azeotropía en Presión de Vapor..... 26

2.1.2 Azeotropía en Tensión Superficial..... 40

2.1.3 Azeotropía en Calor de Vaporización..... 48

CAPITULO 3.

LA MEZCLA BINARIA DE VAN DER WAALS.

3.1 Definición del Modelo..... 51

3.1.1 Tensión Superficial en el Modelo de van der Waals.. 64

3.1.2 Calor de Vaporización en el Modelo de van der Waals. 71

CAPITULO 4.

DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE FASES EN LA MEZCLA BINARIA DE VAN DER WAALS...... 73

CAPITULO 5.

CALCULOS Y RESULTADOS. 86

CAPITULO 6.

CONCLUSIONES. 131

Sugerencias para Trabajo Futuro. 133

BIBLIOGRAFIA. 135

1. INTRODUCCION.

La predicción de la ocurrencia del fenómeno de azeotropía es de gran importancia para todos los procesos de separación tanto a nivel industrial como de laboratorio, de aquí la necesidad de adquirir una mejor comprensión microscópica del fenómeno y así poder desarrollar una forma teórica de predicción del mismo. El presente trabajo se plantea como objetivos principales ambas cosas.

A la fecha, el término de azeotropía se emplea para referirse a dos circunstancias específicas en el equilibrio de fases -- fluidas. Una de ellas indica la existencia de un punto extremo en el diagrama de equilibrio de fases presión de vapor contra composición (P vs x)¹. La otra hace referencia a un punto extremo en la curva de tensión superficial contra composición (γ vs x)². La primera es un reflejo de la igualdad de las concentraciones de los componentes en el seno de las fases en -- equilibrio. La segunda refleja la igualdad de las adsorciones relativas de los componentes en la región de intercara de las fases presentes, aún más, el valor de estas adsorciones relativas es nulo en el punto azeótropo.

Por analogía con estas situaciones particulares, se sugiere

que es factible encontrar estados de equilibrio que muestren puntos extremos en la curva de calor de vaporización contra composición (Δh^{vap} vs x), hecho que respondería a la igualdad de calores molares parciales de vaporización de los componentes que conforman la mezcla ($\Delta h_1^{\text{vap}} = \Delta h_2^{\text{vap}}$). Este sería el tercer tipo de azeotropía que puede presentar una mezcla fluida binaria del cual se emprendió la búsqueda.

El fenómeno de azeotropía ha sido extensamente estudiado ya que constituye uno de los principales problemas del equilibrio líquido-vapor y su ocurrencia no es rara, de los 13 290 sistemas binarios reportados por Lecat¹ en 1949, 6 287 de ellos son sistemas azeotrópicos, de aquí la importancia de la predicción tanto de la formación de azeótropos como de los parámetros azeotrópicos. Las reglas para esta predicción deben basarse en la teoría de líquidos no ideales y mezclas gaseosas, ya que las propiedades moleculares y las estructuras de los líquidos individuales determinan las propiedades de las fases líquida y vapor de sus mezclas, incluyendo azeotropía¹.

En virtud de que los puntos extremos que indican la presencia de los tres tipos de azeotropía que pueden presentarse en mez

clas fluidas pueden ser máximos o mínimos, el fenómeno se acostumbra calificar en azeotropía positiva (máximo en el diagrama P vs x) y azeotropía negativa (mínimo en el diagrama P vs x). La caracterización de las mezclas binarias, que son las que comprende este estudio, mostrando estas dos situaciones se presenta en el capítulo 2, así como la obtención de las ecuaciones termodinámicas que relacionan la presión de vapor, la tensión superficial y el calor de vaporización con la composición. Se define además, el término de azeotropía completa para aquellas mezclas que presenten al menos dos de los tres tipos de azeotropía a la misma composición azeotrópica.

En el capítulo 3 se presenta la forma teórica de predicción que puede surgir haciendo uso del modelo de mezclas fluidas de van der Waals ya que cuando los parámetros de las mezclas teóricas coinciden con resultados experimentales, se tienen las condiciones para predecir una amplia gama de propiedades termodinámicas.

Para la predicción de la azeotropía en presión de vapor, se presenta primero la ecuación de estado de van der Waals para mezclas fluidas binarias así como las expresiones correspon-

dientes para el perfil de densidad $\rho(\bar{r})$ en el equilibrio líquido-vapor bajo la aproximación de campo promedio utilizando la teoría de distribución de potencial ya que ésta proporciona una generalización del concepto de potencial químico para el caso no uniforme³. Las ecuaciones que describen el perfil de densidad para una mezcla de van der Waals proporcionan información cualitativa de las propiedades de interacción de las mezclas en un amplio intervalo de temperatura y presión, con lo que se está en posibilidad de calcular la azeotropía en tensión superficial⁴. Por último se presenta la ecuación de estado de van der Waals para el cálculo de la gráfica de calor de vaporización contra composición.

En el capítulo 4 se describe el importante estudio teórico que Scott y van Konynenburg⁵ realizaron a principios de los 70's del equilibrio de fases en mezclas binarias que obedecen la ecuación de van der Waals. Los autores enfocan su trabajo principalmente a mezclas de moléculas con tamaños iguales dentro de las que distinguen nueve tipos de diagramas de fases, tres de los cuales (I-A, II-A y V-A) presentan azeotropía en presión de vapor. No se hace referencia a ninguno de los otros dos tipos de azeotropía que contempla este trabajo.

El presente estudio comprende el análisis de los tres tipos de azeotropía para nueve mezclas binarias, sólo una de ellas con moléculas de tamaños iguales. La secuencia de cálculo empleada para la obtención de los diagramas correspondientes se presenta en el capítulo 5, así como los resultados obtenidos y el análisis de los mismos. Se realiza también una comparación de estos con dos docenas de mezclas descritas en la literatura.

Por último, en el capítulo 6 se describen las conclusiones de nuestro estudio puntualizando los aspectos más importantes de los tres tipos de azeotropía estudiados e indicando algunas sugerencias para trabajo futuro sobre el tema.

2. GENERALIDADES.

Existen dos razones principales para la gran cantidad de trabajo experimental y teórico que se realiza en el campo de mezclas fluidas. La primera surge por la necesidad de conocer las fuerzas físicas que actúan cuando moléculas químicamente diferentes se ponen en contacto. La segunda es la aparición de nuevos fenómenos que no muestran las sustancias puras, como es el caso de la azeotropía.⁶

El fenómeno de azeotropía que se presenta en mezclas multi-componentes consiste en el hecho de que la composición de la fase líquida, x_i , y de la fase vapor, y_i , en equilibrio termodinámico son iguales; esto es $x_i = y_i$. A este punto se le llama azeótropo y a los sistemas que lo presentan sistemas azeotrópicos. En otros términos, se dice que ocurre una transformación azeotrópica en un sistema cerrado con dos o más fases en equilibrio, si la masa de una de las fases aumenta a expensas de las otras sin que existan cambios en la composición de alguna de ellas. Como se mostrará más adelante, la curva de presión de vapor puede presentar un máximo o un mínimo, entonces en ese punto las curvas de líquido y vapor deben ser tangentes una con otra y, por lo tanto, ambas fases deben tener la misma composición. (Teorema de Gibbs-Konovalov).⁷

Ya que en estos sistemas la vaporización no cambia la composición del líquido, la separación de una mezcla azeotrópica en los componentes puros no se puede efectuar con un proceso que dependa de una diferencia en la composición de equilibrio de las fases, por este motivo la azeotropía constituye uno de los mayores problemas del equilibrio líquido-vapor tanto a nivel laboratorio como industrial.

En general, se pueden tener las siguientes situaciones cuando se mezclan dos o más componentes puros ⁸ (ver Figuras 2.1 y 2.2):

1) Las moléculas de los distintos componentes de la mezcla no muestran tendencia a agruparse de ninguna forma y están espaciadas azarosamente en todo el volumen disponible. En términos de la teoría de cuasi-malla esta situación llevará a una solución ideal si las moléculas de los distintos constituyentes son de igual tamaño y no se formará azeótropo (ver Figura 2.3). En este caso, para una mezcla binaria, el valor absoluto de la energía potencial por contacto entre moléculas distintas $|\epsilon_{12}^{\circ}|$ deberá ser igual a

$$|\epsilon_{12}^{\circ}| = \frac{|\epsilon_{11}^{\circ}| + |\epsilon_{22}^{\circ}|}{2}, \quad (2.1)$$

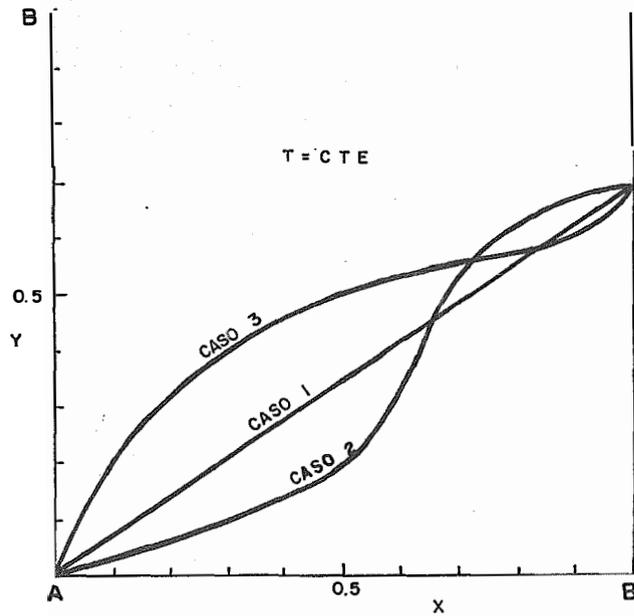


FIGURA 2.1. Ley de Raoult para una mezcla binaria (A+B). Caso 1 solución ideal. Caso 2 desviaciones negativas. Caso 3 desviaciones positivas. x es la composición de la fase líquida. y es la composición de la fase vapor.

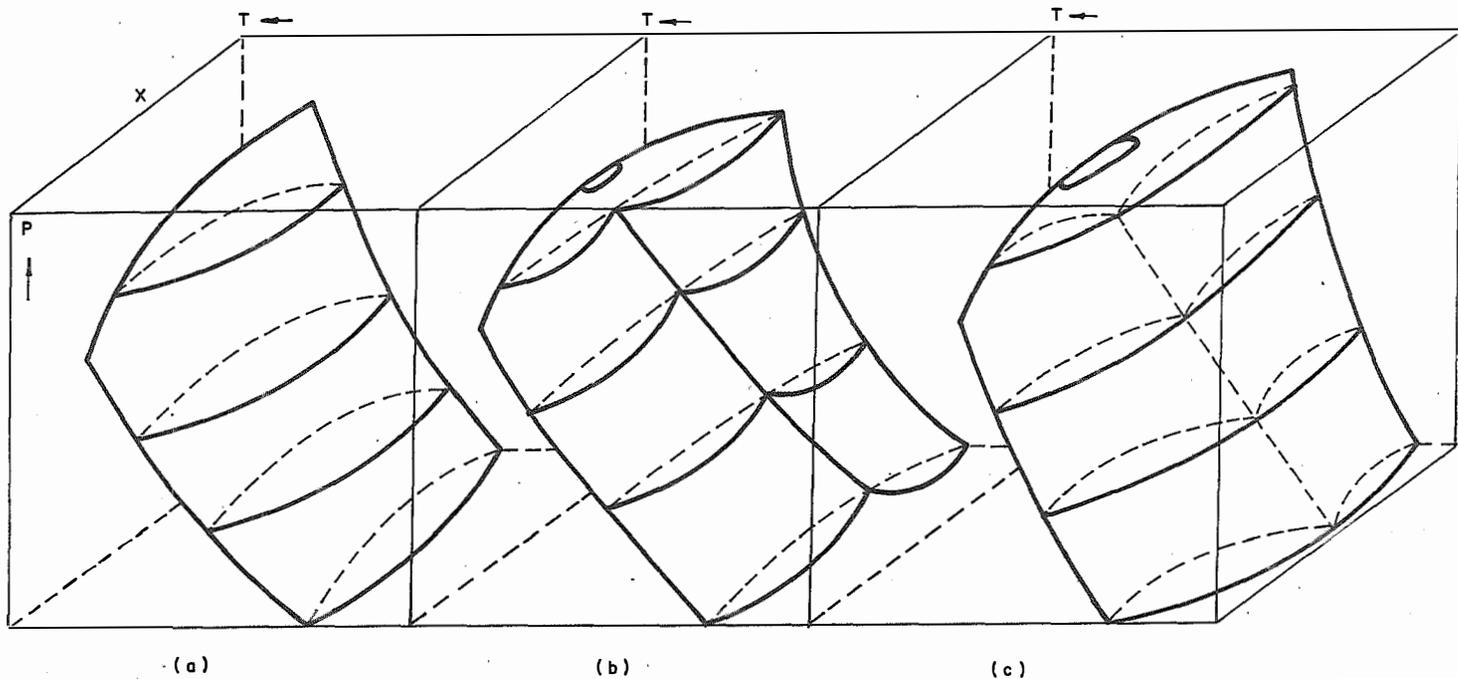


FIGURA 2.2. Representación T-P-x de la región de coexistencia líquido-vapor con cortes isobáricos correspondientes a los casos de la figura 2.1. (a) Sistema sin azeótropo (caso 1). (b) Sistema con azeótropo positivo (caso 3). (c) Sistema con azeótropo negativo (caso 2).

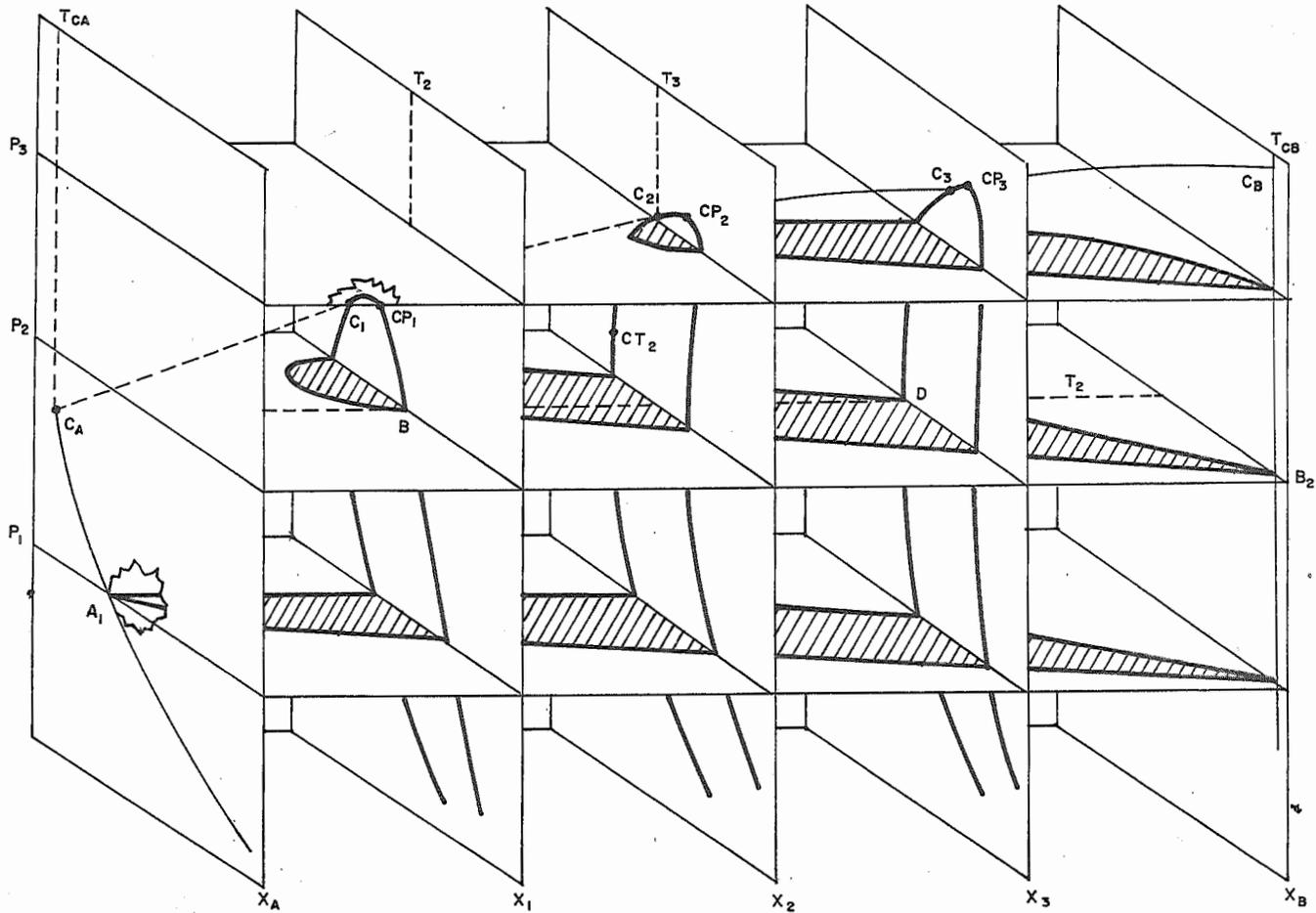


FIGURA 2.3. Representación P-T-x de la región de coexistencia para un sistema sin azeótropo. La fase líquida en B (x_1) debe estar en equilibrio con la fase vapor en D (x_3).

donde $|\epsilon_{11}^{\circ}|$ y $|\epsilon_{22}^{\circ}|$ son los valores absolutos de las energías potenciales por contacto entre moléculas iguales. Estas energías surgen de las fuerzas de atracción entre las moléculas.

2) La fuerza de atracción entre moléculas químicamente diferentes puede ser mayor que el promedio aritmético de las fuerzas de atracción entre moléculas de la misma especie, de tal forma que

$$|\epsilon_{12}^{\circ}| > \frac{|\epsilon_{11}^{\circ}| + |\epsilon_{22}^{\circ}|}{2} \quad (2.2)$$

Si esto ocurre, la teoría predice una desviación negativa de la ley de Raoult⁸. En caso de que la desviación sea de magnitud suficiente para dar un mínimo en la curva de presión de vapor y equivalentemente un máximo en la curva de puntos de ebullición, se presentará el fenómeno de azeotropía y el azeótropo que se forma es convencionalmente llamado azeótropo negativo. Esta situación se representa en la figura 2.4.

El hecho de que soluciones con composiciones cercanas a la del azeótropo tengan presiones de vapor menores a las de

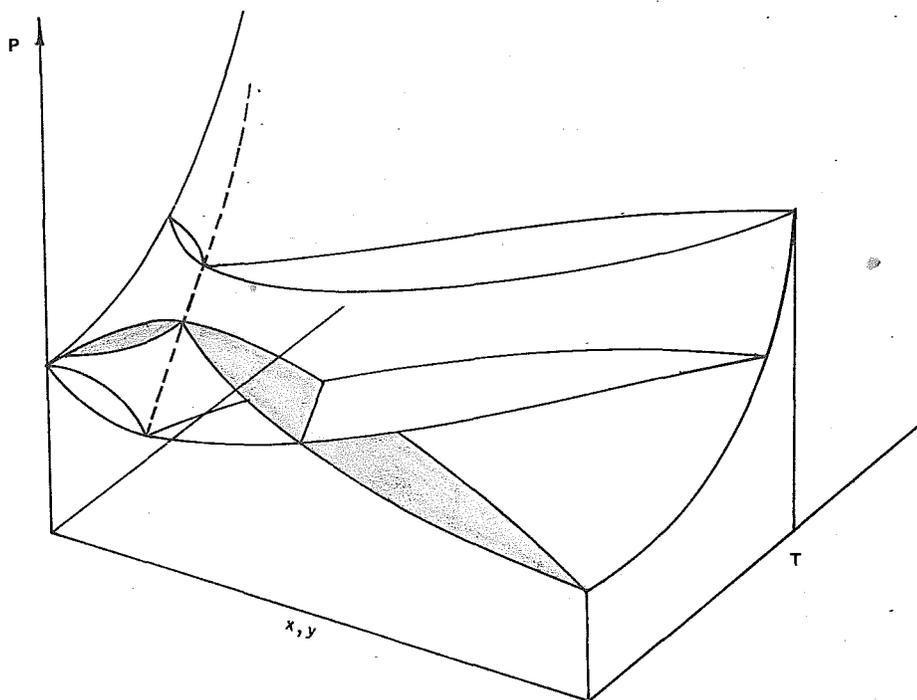


FIGURA 2.4. Superficies P-T-x y P-T-y para un sistema con azeótropo negativo. Se muestran dos secciones isotérmicas y una sombreada isobárica⁶.

cualquiera de los componentes puros, tiene su explicación en que las fuerzas de atracción comparativamente fuertes entre las moléculas diferentes reducen la tendencia de estas a escapar de la solución líquida, es decir, la fase líquida se encuentra estabilizada por las interacciones moleculares y , por lo tanto, la energía libre de

Gibbs en exceso (G^E) para estas mezclas es negativa (más favorable al mezclado que la ideal).

Estos sistemas crean problemas en separaciones industriales ya que la destilación directa de una mezcla con azeótropo negativo produce un residuo con la composición azeotrópica y un destilado a partir del cual puede separarse uno de los componentes puros por destilación fraccionada.⁶

La azeotropía negativa es la menos frecuente y su estudio es fundamentalmente de interés teórico. Ejemplos típicos en donde se presenta son mezclas con las siguientes características:⁸

- a) Sustancias que forman complejos al mezclarse, usualmente por la creación de puentes de hidrógeno, como es el caso de mezclas de cetonas con ciertos derivados clorados del metano: 2 propanona/triclorometano, 2 butanona/bromodiclorometano, acetona/triclorometano y acetona/cloroformo.
- b) Mezclas de sustancias que forman cada una puentes de hidrógeno y en la solución se crean enlaces de hidrógeno suficientemente fuertes entre las moléculas distintas. Este es el caso de mezclas de agua con fluoruros de hidrógeno y los sistemas n-butanol/ac. acético y metanol/dimetil amina muestran un comportamiento similar.
- c) Una situación más compleja es la que presentan sistemas con H_2SO_4 y HX , donde X^- puede ser ClO_4^- , Cl^- , Br^- o NO_3^- , di-

- sueltos en agua. En este caso, las fuerzas de atracción que actúan entre las especies en solución son mayores en comparación con las fuerzas de atracción que actúan entre las moléculas de los componentes puros antes de mezclarse.
- d) Mezclas en las que los componentes interactúan para formar un producto de menor volatilidad que la que tienen estando puros, como cuando un constituyente ácido reacciona con uno básico para formar una molécula grande y, por lo tanto no volátil. Ejemplos son los sistemas ac. acético/trietilamina, ac. propiónico/piridina, fenol/anilina, y o-cresol/dimetilamina.

En estas soluciones, la asociación, hidratación o formación de enlace relacionadas crean especies moleculares muy diferentes a los compuestos individuales, para las que se cumple la relación (2.2).

3) Las fuerzas de atracción entre moléculas diferentes en la solución pueden ser comparativamente débiles con el resultado de que el valor absoluto de la energía potencial por contacto entre moléculas diferentes sea menor que la media aritmética de $|\epsilon_{11}^{\circ}|$ y $|\epsilon_{22}^{\circ}|$

$$|\epsilon_{12}^{\circ}| < \frac{|\epsilon_{11}^{\circ}| + |\epsilon_{22}^{\circ}|}{2} \quad (2.3)$$

Si esto ocurre y si los tamaños moleculares son similares, la teoría de solución de cuasi-malla predice desviaciones positivas de la Ley de Raoult. Esta situación la presentan normalmente los sistemas no polares, donde las fuerzas atractivas entre las moléculas son principalmente del tipo de dispersión de London⁸.

Nuevamente si la magnitud de la desviación de la situación ideal es suficiente para producir un máximo en la curva P vs x y un mínimo en la curva T vs x el tipo de azeotropía que se manifiesta es la llamada azeotropía positiva o azeotropía de ebullición mínima y se representa en la siguiente figura:

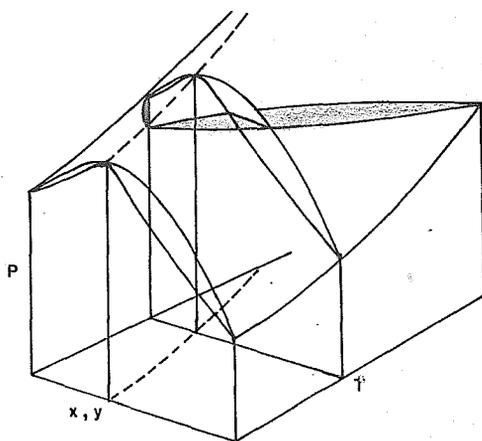


FIGURA 2.5 Superficies (P,T,x) y (P,T,y) para un sistema con azeótropo positivo. Se muestran dos secciones isotérmicas y una sombreada isobárica.

La conducta de ebullición con mínimo es por mucho la más frecuente. Se debe a que las interacciones moleculares se ven favorecidas y, por lo tanto, el mezclado está desestabilizado con respecto a la situación ideal. Para estos sistemas, la energía libre de Gibbs en exceso es positiva.

Para separar una mezcla con azeótropo positivo, se efectúan destilaciones sucesivas o fraccionadas de la misma y se obtiene un destilado de la composición azeotrópica y un residuo del componente que originalmente estuvo en exceso.⁵

Ejemplos de mezclas que presentan este tipo de azeotropía son las siguientes:⁶

- a) Mezclas de un componente no polar con otro polar aún cuando este último no presente la formación de puentes de hidrógeno: n-pentano/acetona, n-hexano/butanona, n-octano/p-dioxano, ciclopentano/isopropilmercaptano, n-hexano/n-propilmercaptano, metilciclopentano/n-propilmercaptano y 2,3 dimetilbutano/acetona, entre otros.
- b) Mezclas de compuestos no polares que tienen una diferencia en la temperatura de ebullición (ΔT) muy pequeña: ciclohexano/2,2,3 trimetilbutano con $\Delta T = 0.14^{\circ}\text{C}$, ciclohexano/benceno con $\Delta T = 0.62^{\circ}\text{C}$ y 2,4 dimetilpentano/benceno con $\Delta T = 0.4^{\circ}\text{C}$.
- c) Si una sustancia no polar se mezcla con otra cuyas moléculas forman puentes de hidrógeno se pueden tener desvia-

ciones positivas grandes de la ley de Raoult con la consecuente formación de azeótropos positivos como es el caso de: hexano/metanol, octano/ac. propiónico, las mezclas de ciclohexano con etanol, propanol, isopropanol y butanol y las de hexano con propanol y butanol.

4) Si se agrega otro componente a un sistema binario o multicomponente, las nuevas moléculas pueden interactuar fuertemente con unas de las ya presentes y debilmente con algunas otras. Esta situación conduce a la formación de los azeótropos llamados de silla o azeótropos positivos-negativos, los cuales exhiben un punto hiperbólico que no es ni máximo ni mínimo, ni en temperatura ni en presión de vapor.^{1,8} Ejemplos de este tipo de azeotropía lo muestran las siguientes mezclas: acetona/cloroformo/metanol y ac. acético/piridina/n-heptano. Este caso no se tratará en este trabajo ya que unicamente se contemplan mezclas binarias.

Estas reglas sólo indican el tipo de azeotropía que se tendrá en caso de presentarse el fenómeno. Una correlación directa entre la magnitud de la energía de Gibbs en exceso (G^E) o el grado de no idealidad de las mezclas con la ausencia u ocurrencia de la azeotropía, puede relacionarse con las presiones de vapor de los componentes puros de la siguiente manera:

Para un solución en equilibrio con su vapor considerado como gas ideal se tiene

$$x_i p_i^{\circ} \lambda_i = P y_i \quad ,$$

donde x_i es la composición de la fase líquida, p_i° es la presión de vapor, λ_i es el coeficiente de actividad, y_i es la composición de la fase vapor del componente i y P es la presión total. En el punto de azeotropía se cumple

$$x_i = y_i \quad ,$$

por lo que, para un azeótropo binario

$$\frac{p_1^{\circ}}{p_2^{\circ}} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad .$$

Si los coeficientes de actividad de la mezcla por ejemplo, se expresan como

$$\lambda_1 = \exp\left(\frac{A}{RT} \cdot x_2^2\right) \quad \text{y} \quad \lambda_2 = \exp\left(\frac{A}{RT} \cdot x_1^2\right) \quad ,$$

donde A es una función sólo de la temperatura. La

energía de Gibbs en exceso toma la forma

$$G^E = Ax_1x_2$$

y al relacionarla con el cociente de presiones de vapor, tenemos que

$$\frac{p_1^o}{p_2^o} = \exp\left[\frac{A}{RT} (x_1^2 - x_2^2)\right],$$

o en forma logarítmica

$$\ln \frac{p_1^o}{p_2^o} = \frac{A}{RT} (x_1^2 - x_2^2)$$

finalmente, al poner la ecuación sólo en términos de x_2 se obtiene una expresión para la composición azeotrópica en función de las presiones de vapor de los componentes puros y de la constante A que relaciona la energía de Gibbs en exceso:

$$x_2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{RT}{A} \ln \frac{p_1^o}{p_2^o} \right]$$

Por otro lado, existen pocas mediciones sistemáticas de la presión, temperatura y composición de un azeótropo sobre todo el intervalo del líquido, pero frecuentemente es posible tener conocimientos de un sistema particular combinando varios grupos de mediciones. De esta manera, estudios de las superficies (P,T,x) nos llevan a las siguientes generalizaciones ^{6,7,8}:

- 1) Si las diferencias en las temperaturas de ebullición a una presión dada de los componentes que forman la mezcla $(\Delta T)_P$ o la diferencia en las presiones de vapor a una temperatura dada $(\Delta P)_T$ tienden a cero la azeotropía se ve favorecida; si estas diferencias son cero siempre se formará un azeótropo. El punto en el cual $(\Delta T)_P$ o $(\Delta P)_T$ son cero se llama punto Bancroft.
- 2) Si la función de Gibbs en exceso tiene el mismo signo en todo el intervalo de composición y aumenta hasta un valor máximo G_p^E en el centro del intervalo, un criterio para la formación de azeótropos se puede ilustrar gráficamente como se muestra en la figura 2.6.
Para una mezcla multicomponente la relación es similar, pero las diferencias de puntos de ebullición o de presiones de vapor se deben tomar en cuenta para todos los pares binarios de los constituyentes.

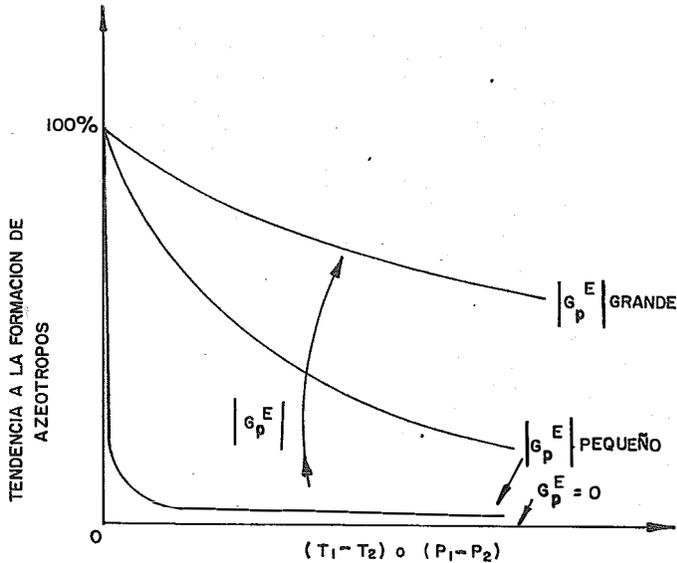


FIGURA 2.6 Parámetros que afectan la formación de azeótropos?

- 3) Si la energía libre en exceso es simétrica con respecto a la composición, un azeótropo positivo será más rico en el componente de mayor presión de vapor. Lo inverso se cumple para un azeótropo negativo.
- 4) Un aumento en la temperatura y presión de vapor de un azeótropo positivo aumentará la fracción mol del componente cuya presión de vapor sea más sensible a la temperatura. Lo contrario se cumple para un azeótropo negativo.

Estas generalizaciones tienen excepciones, pero usualmente son una guía para las propiedades del sistema.

Para predecir la ocurrencia de azeotropía positiva o negativa, es necesario considerar la naturaleza y magnitud de las fuerzas intermoleculares que actúan en el sistema, es decir: formación de puentes de hidrógeno (ϵ^H), interacción dipolo-dipolo ($\epsilon^{\mu\mu}$), interacción dipolo-dipolo inducido y las fuerzas de dispersión de London (ϵ^D). Las tres últimas son conocidas como fuerzas de van der Waals.

De estas fuerzas, las correspondientes a formación de puentes de hidrógeno son por mucho las más fuertes (típicamente por un orden de magnitud). Las magnitudes relativas de $\epsilon^{\mu\mu}$ y ϵ^D dependen del momento dipolar y de otros parámetros moleculares, pero aún para sustancias muy polares la contribución de las fuerzas de dispersión esta lejos de ser despreciable.⁸

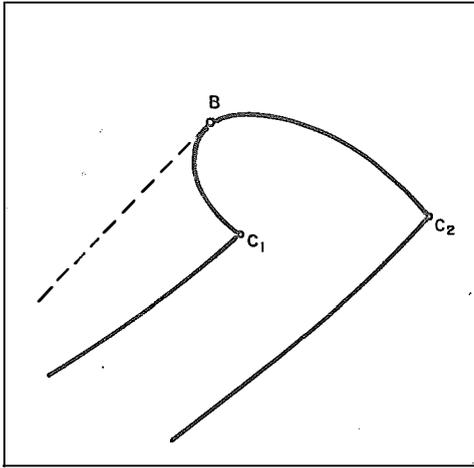
Las mezclas azeotrópicas se clasifican también por la persistencia del azeótropo en un intervalo de temperatura. Si un sistema forma azeótropo a todas temperaturas entre el congelamiento del mismo y su punto crítico líquido-gas se dice que muestra azeotropía absoluta. Un sistema en el cual el intervalo de temperatura azeotrópica está limitado arriba o abajo por la desaparición del azeótropo en $x = 0$ ó $x = 1$ se dice que muestra azeotropía limitada. Este último es el comportamiento más común ya que, los azeótropos están formados por pares de sustancias con volatilidad similar y no es frecuente

que la volatilidad de una pareja se conserve en todo el intervalo del líquido. Azeotropía limitada se presenta comunmente en mezclas que contienen un componente polar.¹⁰

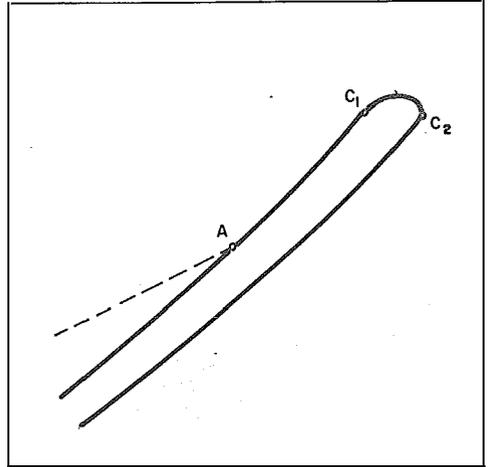
Bajo esta clasificación se pueden distinguir cuatro tipos básicos de curvas azeotrópicas (líneas punteadas en las figuras 2.4, 2.5 y 2.7) en una proyección P-T⁹

1. Azeotropía absoluta (figura 2.7a). La curva azeotrópica se encuentra totalmente fuera de las curvas de presión de vapor de los componentes puros y termina en el punto B sobre la línea de puntos críticos en forma tangencial.
2. Azeotropía limitada por arriba (figura 2.7b). La curva azeotrópica termina sobre la curva de presión de vapor con el aumento de la temperatura. A temperaturas superiores a la del punto A el sistema no muestra azeotropía.
3. Azeotropía limitada por abajo (figura 2.7c). La curva azeotrópica empieza en un punto de la curva de presión de vapor de uno de los componentes puros (A) y termina sobre la línea crítica (B).
4. Azeotropía limitada por arriba y por abajo (figura 2.7d). La línea azeotrópica empieza y termina sobre las curvas de presión de vapor de los componentes puros. La azeotropía se presenta en la región limitada por los puntos A y B.

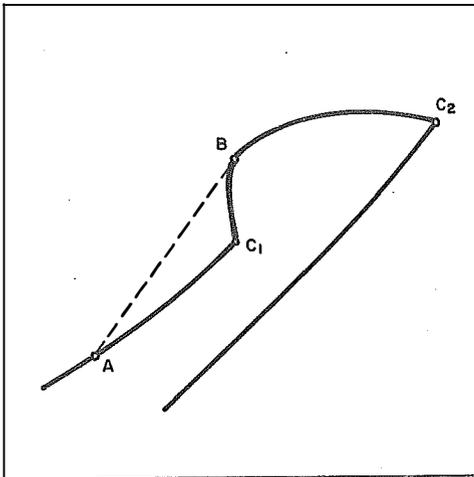
P



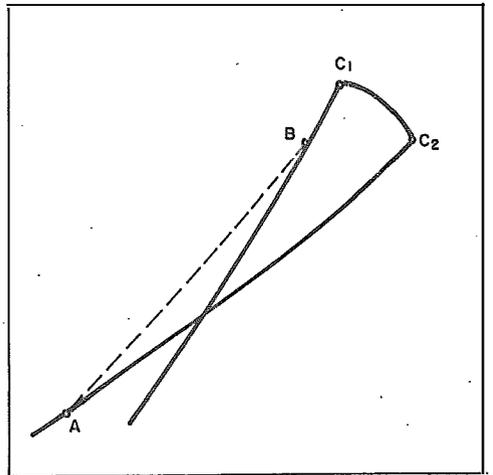
(a) T



(b)



(c)



(d)

FIGURA 2.7. Tipos de curvas azeotrópicas.

2.1 DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE FASES.

El estudio de equilibrio de fases es históricamente una de las fuentes de información más importantes acerca de la naturaleza de las fuerzas intermoleculares en líquidos no electrolíticos y sus mezclas.

El equilibrio de fases de un sistema con un sólo componente puede ser descrito por cualquier pareja de variables tomadas de la terna temperatura (T), presión (P), volúmen molar (v). El caso de una mezcla binaria incorpora a la descripción la composición (x) y se requiere del conocimiento de al menos tres variables del cuarteto T, P, v, x . Las que usualmente se seleccionan son T, P y x por la facilidad con que se determinan experimentalmente y los diagramas de equilibrio de fases se representan comunmente en los espacios $T-x$, $P-x$ o $P-T$. Aunque menos frecuente, algunas veces es conveniente trabajar en el espacio de variables densidad (ρ) vs potencial químico (μ) y la información obtenida en esta descripción es totalmente equivalente a la que se obtiene respecto de aquella en las más comunes.

2.1.1 AZEOTROPIA EN PRESION DE VAPOR.

Para una mejor comprensión termodinámica del estado azeotrópico, se empezará por establecer las condiciones termodinámicas de equilibrio,

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (2.4)$$

donde μ_i^α es el potencial químico del componente i en la fase líquida y μ_i^β es el potencial químico del componente i en la fase vapor. Al sustituir las expresiones correspondientes en la ecuación anterior se tiene que

$$\mu_i^\circ(T,P) + RT \ln \lambda_i x_i = \mu_i^*(T) + RT \ln f_i \quad (2.4a)$$

donde $\mu_i^*(T)$ es el valor del potencial químico de un gas ideal a $P = 1 \text{ atm.}$, λ_i es el coeficiente de actividad, $\mu_i^\circ(T,P)$ es el potencial químico del componente puro seleccionado como estado de referencia y f_i es la fugacidad del componente i en la mezcla¹⁰. Igualando a cero tenemos,

$$\begin{aligned} \mu_i^*(T) - \mu_i^\circ(T,P) + RT \ln \frac{f_i}{\lambda_i x_i} &= \mu_i^* - \mu_i^\circ(T,P) + RT \ln P \\ + RT \ln \frac{f_i}{P} - RT \ln \lambda_i x_i &= 0 \quad , \quad (2.5) \end{aligned}$$

de esta última relación de los potenciales químicos en función de la composición, se parte para calcular las curvas de burbuja y de rocío.

El desplazamiento del equilibrio bajo cambios de temperatura (T) y de presión (P) se determina por

$$\mu_i^\alpha(T+\delta T, P+\delta P) = \mu_i^\beta(T+\delta T, P+\delta P) \quad (2.6)$$

Diferenciando a primer orden 2.5, se tiene

$$\begin{aligned} -Rd \ln \frac{f_i/P}{\lambda_i x_i} &= \left[\frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_i^*(T) - \mu_i^\circ(T, P)}{T} \right]_P dT + \frac{\partial}{\partial P} \left[\frac{\mu_i^*(T) - \mu_i^\circ(T, P)}{T} + R \ln P \right]_T dP \\ &= \frac{h_i^\circ - h_i^*}{T^2} dT - \frac{v_i^\circ(T, P) - RT/P}{T} dP, \end{aligned} \quad (2.7)$$

donde h_i° y v_i° son respectivamente, la entalpia molar y el volumen molar del componente i en el estado de referencia y h_i^* es el valor de la entalpia molar cuando $P \rightarrow 0$. Esta ecuación se integra para encontrar las expresiones de las curvas de burbuja y de rocío (ver figura 2.8)¹⁰

Considerando primero la dependencia en composición del equilibrio isotérmico líquido-vapor (ver figura 2.8b) se tiene

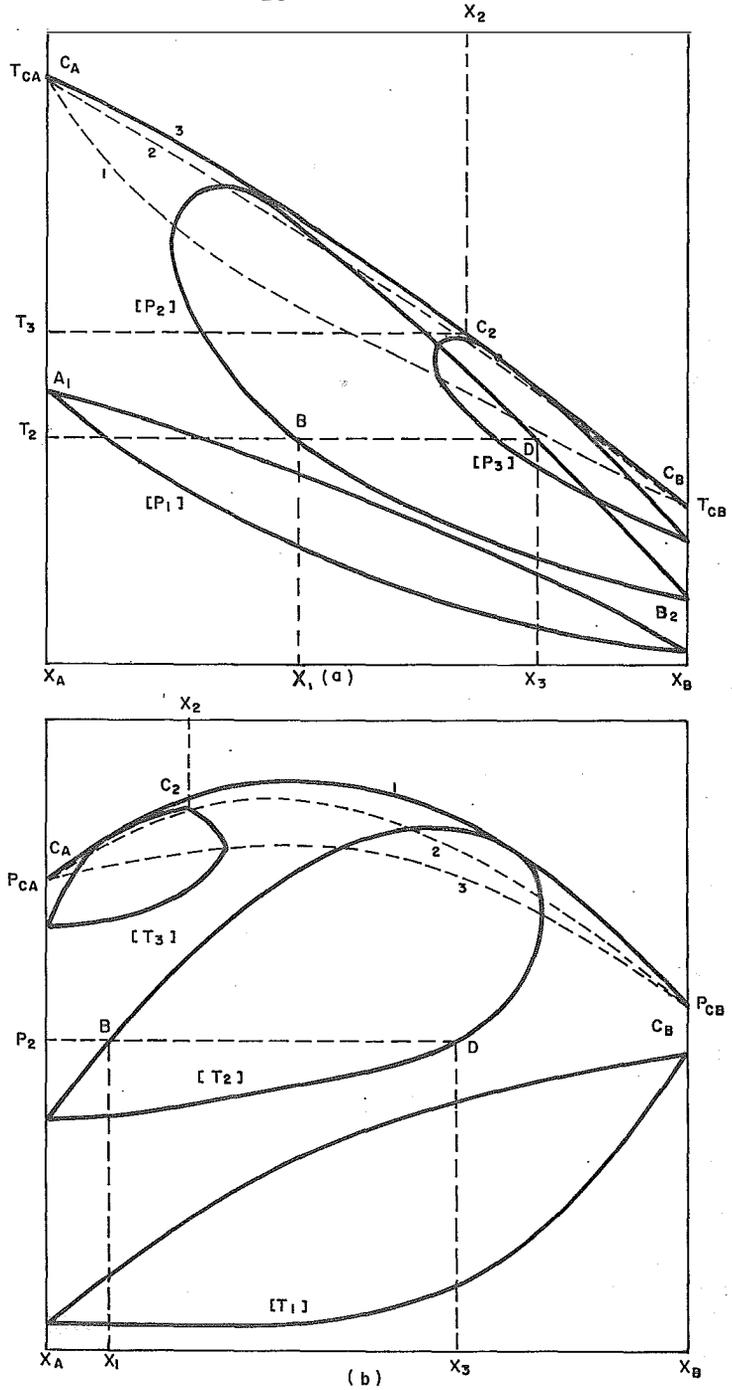


FIGURA 2.8. Representación isobárica ($T-x, y$) (a) y representación isotérmica ($P-x, y$) (b).

$$\ln\left(\frac{\lambda_i^\beta y_i}{\lambda_i x_i}\right) = -\frac{1}{RT} \int_{p_i^\circ}^P \Delta v_i^\circ \, dP \quad , \quad (2.8)$$

donde $\lambda_i^\beta \equiv f_i/y_i P$ es el coeficiente de actividad del componente i en la fase vapor y Δv_i° es el cambio del volumen molar entre las fases líquida y vapor del componente i en el estado de referencia. Haciendo la aproximación de que el vapor es una mezcla de gas ideal ($\lambda_i^\beta = 1$) y suponiendo que $\Delta v_i^\circ = RT/P$, por integración directa se tiene que,

$$\ln\left(\frac{y_i}{\lambda_i x_i}\right) = \ln\left(\frac{p_i^\circ}{P}\right) \quad , \quad (2.9)$$

donde p_i° es la presión de vapor del componente i en el estado de referencia. Al despejar se obtiene la línea de puntos de burbuja,

$$x_2 = \frac{p_1^\circ \lambda_1 - P}{p_1^\circ \lambda_1 - p_2^\circ \lambda_2} \quad , \quad (2.10)$$

y la línea de puntos de rocío,¹⁰

$$y_2 = \frac{p_1^\circ p_2^\circ \lambda_1 \lambda_2 - P p_2^\circ \lambda_2}{P p_1^\circ \lambda_1 - P p_2^\circ \lambda_2} \quad . \quad (2.11)$$

Para calcular la dependencia en composición del equilibrio líquido-vapor a presión constante (ver figura 2-8a), se integra nuevamente la ecuación (2.7) y se obtiene

$$\ln\left(\frac{\lambda_i^\beta y_i}{\lambda_i^\alpha x_i}\right) = \int_{T_{ib}}^T \frac{h_i^* - h_i^\circ}{RT'^2} dT' , \quad (2.12)$$

donde $h_i^* - h_i^\circ$ es el calor latente de vaporización del compo-
nente i y T_{ib} su punto de ebullición a la presión dada. Supo-
niendo que $h_i^* - h_i^\circ$ es independiente de T en el intervalo de
las temperaturas de ebullición de los componentes puros, en
tonces, la integral se transforma en,

$$\int_{T_{ib}}^T \frac{h_i^* - h_i^\circ}{RT'^2} dT' = \frac{h_i^* - h_i^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_{ib}} - \frac{1}{T} \right) \equiv \Lambda_{ib} . \quad (2.13)$$

Con la aproximación adicional de que el vapor es una mezcla
de gas ideal, $\lambda_i^\beta y_i \rightarrow y_i$ se encuentra finalmente la línea iso-
bárica de puntos de burbuja,

$$x_2 = \frac{\exp(\Lambda_{1b}) - \lambda_1}{\exp(\Lambda_{1b})\exp(\Lambda_{2b})\lambda_2 - \lambda_1} , \quad (2.14)$$

y la línea de puntos de rocío,¹⁰

$$y_2 = \frac{\exp(\Lambda_{1b})\lambda_2 - \lambda_1\lambda_2}{\exp(\Lambda_{1b})\lambda_2 - \exp(\Lambda_{2b})\lambda_1} \quad (2.15)$$

La azeotropía sólo se presenta en mezclas de líquidos volátiles que se alejan del comportamiento ideal y cuyas presiones parciales pueden ser mayores o menores de las que predice la ley de Raoult (figura 2.1). El tipo de desviación que ocurre depende de las interacciones moleculares en la fase condensada. Desviaciones de la entropía de mezclado de la forma ideal conducen también a desviaciones en la ley de Raoult, pero estas son frecuentemente de menor importancia que los cambios energéticos mencionados al inicio de este capítulo; excepto cuando los tamaños de las moléculas de los componentes químicamente diferentes son muy distintos. Grandes diferencias en tamaño molecular conducen a desviaciones considerables de la relación de la entropía ideal de mezclado en función de la fracción mol y , por lo tanto, de la ley de Raoult.¹⁰ Algunos ejemplos de la dependencia de la concentración con las distintas funciones en exceso se ilustran en la figura 2.9.

Si una mezcla binaria presenta el fenómeno de azeotropía, mostrará un máximo o un mínimo (azeotropía positiva o negativa) en la curva de presión de vapor bajo condiciones isotérmicas. Por lo tanto, para poder predecir el tipo de azeótropo que se

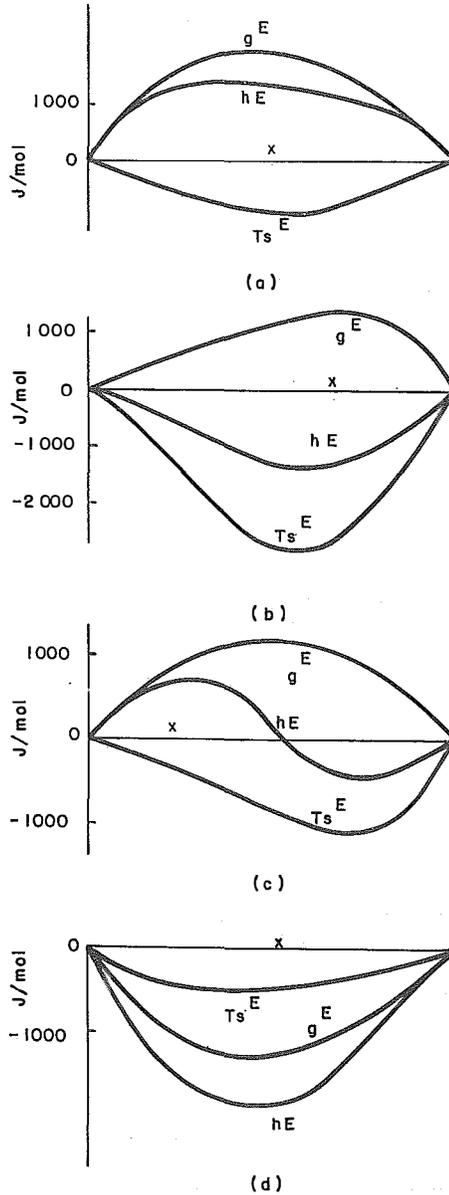


FIGURA 2.9. Funciones en exceso de los sistemas: (a) acetonitrilo + tetracloruro de carbono a 45°C. (b) agua + piridina a 80°C. (c) agua + dioxano a 25°C y (d) agua + peróxido de hidrógeno a 25°C².

tendrá debemos calcular la segunda derivada en la presión de vapor con respecto a la composición.

Calculando ahora explícitamente el cambio de composición en un desplazamiento a lo largo de la curva de equilibrio para una mezcla binaria,¹⁰

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_{T, x_2}^{\alpha} dP + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{P, x_2}^{\alpha} dT + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right)_{P, T}^{\alpha} dx_2 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_{T, y_2}^{\beta} dP \\ + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{P, y_2}^{\beta} dT + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial y_2}\right)_{P, T}^{\beta} dy_2, \end{aligned} \quad (2.16)$$

y se obtiene otra ecuación similar para el componente 2.

Evaluando las derivadas y rearrreglando la ecuación anterior se tiene para el componente 1,

$$\Delta v_1 dP - \Delta s_1 dT - x_2 \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{P, T} dx_2 + y_2 \left(\frac{\partial^2 g}{\partial y_2^2}\right)_{P, T} dy_2 = 0, \quad (2.17)$$

y para el componente 2,

$$\Delta v_2 dP - \Delta s_2 dT + x_1 \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}\right)_{P, T} dx_1 - y_1 \left(\frac{\partial^2 g}{\partial y_1^2}\right)_{P, T} dy_1 = 0, \quad (2.18)$$

donde $\Delta v_i = v_i^{\beta} - v_i^{\alpha}$ y $\Delta s_i = s_i^{\beta} - s_i^{\alpha}$.

Considerando los estados de equilibrio a lo largo de la línea de coexistencia a presión constante y recordando que

$$\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha = \Delta h_i - T\Delta s_i = 0 \text{ se tiene,}$$

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial T}\right)_P = \frac{Y_1 \Delta h_1 + Y_2 \Delta h_2}{T(x_2 - Y_2) (\partial^2 g / \partial x_2^2)}_{T,P} \quad (2.19)$$

y

$$\left(\frac{\partial Y_2}{\partial T}\right)_P = \frac{x_1 \Delta h_1 + x_2 \Delta h_2}{T(x_2 - Y_2) (\partial^2 g / \partial Y_2^2)}_{T,P} \quad (2.20)$$

donde $\Delta h_1 \equiv h_1^\beta - h_1^\alpha$ y $\Delta h_2 \equiv h_2^\beta - h_2^\alpha$. Para una fase estable, $(\partial^2 g / \partial x_2^2) > 0$, por lo tanto, los signos de $(\partial x_2 / \partial T)_P$ y de $(\partial Y_2 / \partial T)_P$ estarán determinados por el balance entre el signo de la diferencia $(x_2 - Y_2)$ y el signo del numerador. El numerador en la ec. (2.19) representa el calor molar de la solución de una cantidad infinitesimal de la fase β en la fase α a temperatura y presión constantes. Una interpretación similar se tiene para el numerador de la ecuación (2.20).¹⁰

Si ahora se considera la línea de coexistencia a temperatura constante, se encuentra que,

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial P}\right)_T = \frac{Y_2 \Delta v_2 + Y_1 \Delta v_1}{(Y_2 - x_2) (\partial^2 g / \partial x_2^2)}_{T,P} \quad (2.21)$$

$$\left(\frac{\partial Y_2}{\partial P}\right)_T = \frac{x_2 \Delta v_2 + x_1 \Delta v_1}{(Y_2 - x_2) (\partial^2 g / \partial Y_2^2)}_{T,P} \quad (2.22)$$

Nuevamente, los signos de $(\partial x_2 / \partial P)_T$ y $(\partial y_2 / \partial P)_T$ dependerán de los signos de la diferencia $(y_2 - x_2)$ y del numerador, cuya interpretación en este caso es el cambio de volumen en solución de una cantidad infinitesimal de la fase α a la fase β para la ec. (2.21) y similarmente para la ecuación (2.22).¹⁰

Al analizar las líneas de coexistencia a composición constante, en forma análoga, se obtienen las siguientes relaciones,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{x_2} = \frac{y_2 \Delta h_2 + y_1 \Delta h_1}{T(y_2 \Delta v_2 + y_1 \Delta v_1)} \quad (2.23)$$

y

$$\left(\frac{\partial y_2}{\partial T}\right)_{x_2} = \frac{\Delta v_1 \Delta h_2 - \Delta v_2 \Delta h_1}{T(\partial^2 g / \partial y_2^2)_{T,P} (y_2 \Delta v_2 + y_1 \Delta v_1)} \quad (2.24)$$

la primera de estas ecuaciones es el equivalente de la ecuación de Clausius Clapeyron, pero para el comportamiento de una mezcla.

El análisis de los resultados obtenidos lleva a conclusiones importantes:¹⁰

1) Si en las ecuaciones (2.19) y (2.20) se imponen las condiciones de azeotropía, $x_1 = y_1$ y $x_2 = y_2$ para una mezcla binaria, se tiene que,

$$(\partial x_2 / \partial T)_P = 0 \quad \text{y} \quad (\partial y_2 / \partial T)_P = 0 .$$

Por lo tanto, si a presión constante la temperatura a lo largo de la línea de coexistencia de dos fases en una mezcla binaria tiene un máximo, un mínimo o un punto de inflexión con tangente horizontal, las dos fases tienen la misma composición y viceversa.

2) Si en una serie de estados de equilibrio isotérmico de un sistema binario de dos componentes la composición de las fases se vuelve la misma (azeotropía), la ecuación (2.21) muestra que la presión del sistema debe pasar por un extremo y viceversa. Estas conclusiones se conocen como los teoremas de Gibbs-Konovalov.

Partiendo de la ecuación (2.21), se puede calcular ya la segunda derivada de la presión de vapor con respecto a la composición, ya que,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_2}\right)_T = \frac{(y_2 - x_2) (\partial^2 g / \partial x_2^2)_{T,P}}{y_2 \Delta v_2 + y_1 \Delta v_1}, \quad (2.25)$$

y derivando nuevamente,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial x_2^2}\right)_T &= \left[(\partial y_2 / \partial x_2)_T - 1 \right] \frac{(\partial^2 g / \partial x_2^2)_{T,P}}{y_2 \Delta v_2 + y_1 \Delta v_1} + \\ & (y_2 - x_2) \frac{\partial}{\partial x_2} \left[\frac{(\partial^2 g / \partial x_2^2)_{T,P}}{y_2 \Delta v_2 + y_1 \Delta v_1} \right]. \quad (2.26) \end{aligned}$$

Ahora, tomando en cuenta que en un punto azeotrópo se tiene

$$\left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2}\right)_T^{az} = \frac{(\partial^2 g / \partial x_2^2)_{T,P}^{az}}{(\partial^2 g / \partial h_2^2)_{T,P}^{az}}$$

obtenemos finalmente,

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial x_2^2}\right)_T^{az} = \frac{1}{y_2 \Delta v_2 + y_1 \Delta v_1} \left[(\partial^2 g / \partial x_2^2)_{T,P}^{az} - (\partial^2 g / \partial y_2^2)_{T,P}^{az} \right] \left[\frac{(\partial^2 g / \partial x_2^2)_{T,P}^{az}}{(\partial^2 g / \partial y_2^2)_{T,P}^{az}} \right] \quad (2.27)$$

Recordando que en un máximo la segunda derivada es negativa y en un mínimo es positiva, y ya que las segundas derivadas de la energía libre son siempre positivas, se tiene que para la ocurrencia de un azeótropo positivo se requiere

$$(\partial^2 P / \partial x_2^2)_T^{az} > 0 \quad \text{si} \quad (\partial^2 g / \partial x_2^2)_{T,P}^{az} < (\partial^2 g / \partial y_2^2)_{P,T}^{az} \quad (2.28)$$

y para un azeótropo negativo,

$$(\partial^2 P / \partial x_2^2)_T^{az} > 0 \quad \text{si} \quad (\partial^2 g / \partial x_2^2)_{P,T}^{az} > (\partial^2 g / \partial y_2^2)_{T,P}^{az} \quad (2.29)$$

En un estado azeotrópico, de las cuatro variables independientes (T, P, x_2, y_2) que determinan el equilibrio líquido-vapor de un sistema binario, sólo se necesitan dos ya que $x_2 = y_2$, las cuales determinan una línea llamada línea azeotrópica.

Las ecuaciones que gobiernan los desplazamientos del equilibrio de esta línea son las siguientes:⁶

$$\frac{dP}{dx_2} = \frac{x_1 \Delta h_1 + x_2 \Delta h_2}{\Delta v_2 \Delta h_1 - \Delta v_1 \Delta h_2} (\partial^2 g / \partial x_2^2)_{T,P}^{az} - (\partial^2 g / \partial y_2^2)_{T,P}^{az} \quad (2.30)$$

$$\frac{dT}{dx_2} = \frac{T(x_1 \Delta v_1 + x_2 \Delta v_2)}{\Delta v_2 \Delta h_1 - \Delta v_1 \Delta h_2} (\partial^2 g / \partial x_2^2)_{T,P}^{az} - (\partial^2 g / \partial y_2^2)_{T,P}^{az} \quad (2.31)$$

y

$$\frac{dP}{dT} = \frac{x_1 \Delta h_1 + x_2 \Delta h_2}{T(x_1 \Delta v_1 + x_2 \Delta v_2)} \quad (2.32)$$

Obsérvese que en las relaciones anteriores todas las variables y parámetros termodinámicos se evalúan sobre la línea de puntos azeotrópicos. (Línea punteada en las figuras 2.3 y 2.4) .

Esta línea azeotrópica siempre está ubicada, en una proyección P-T, por arriba (azeotropía positiva) o por abajo (azeotropía negativa) de las curvas de presión de vapor de los componentes puros (ver figura 2.10).⁶

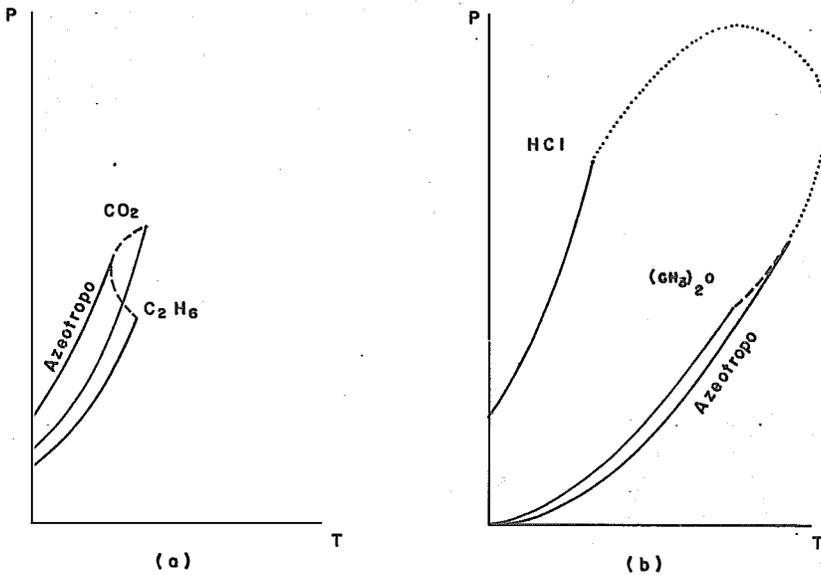


FIGURA 2.10. Diagramas P - T para dos sistemas. Uno con azeotropía positiva (a) y el otro con azeotropía negativa (b).⁶

2.1.2 AZEOTROPIA EN TENSION SUPERFICIAL.

En virtud de que el equilibrio líquido-vapor involucra la formación de una intercara (región límite entre dos fases de bulto adyacentes), se considera importante estudiar el comportamiento de la tensión interfacial (γ) entre las fases presentes con la composición (x), en particular para el caso de mezclas y con especial interés en el estado que se define como azeotropía superficial. Por analogía con la definición de azeótropo, se habla de azeotropía en tensión superficial cuando el diagrama γ vs x de un sistema particular muestre un punto extremo.

La tensión superficial está definida como el trabajo necesario para crear o aumentar, a temperatura constante y reversiblemente, una unidad de área superficial. La energía libre asociada con la formación de una superficie se llama comúnmente energía libre superficial de exceso.¹¹

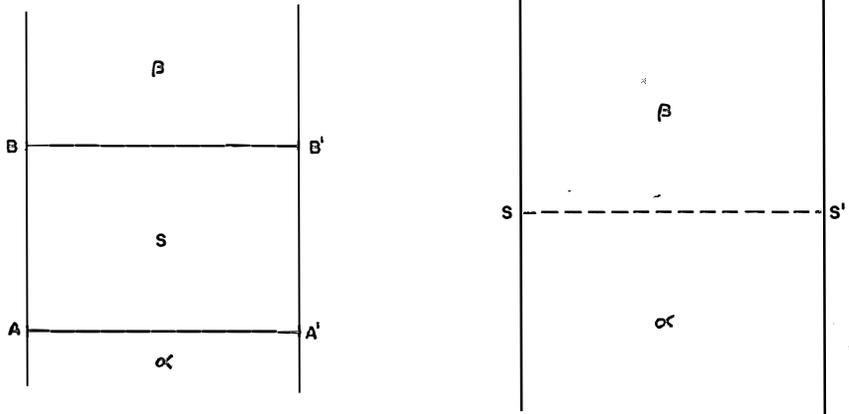
Con el propósito de hacer una descripción de la interfase se puede considerar a ésta como un plano matemático (esquema de Gibbs) que concentra las propiedades termodinámicas de la región entre fases o como una fase distinta con espesor finito (descripción de Verschafelt y Guggenheim) de-

limitada por dos superficies ubicadas en algún lugar arbitrario de cada lado de la interfase cercana a ella, pero aún en las regiones homogéneas (figura 2.11).² El esquema de Gibbs se puede suponer como el límite del método anterior cuando el volumen de la fase superficial tiende a cero, es decir, las fases de bulto α y β mantienen sus propiedades sin cambio hasta una superficie localizada arbitrariamente que se denomina "superficie divisoria de Gibbs" (figura 2.11a). En este modelo las propiedades extensivas superficiales (X^S) están definidas por:

$$X^S = X - X^\alpha - X^\beta, \quad (2.33)$$

donde X es cualquier propiedad extensiva del sistema, X^α y X^β son las cantidades totales de esa propiedad en las fases homogéneas α y β , y X^S es llamado el exceso superficial de la propiedad correspondiente. En general X^S , X^α y X^β dependen de la localización de la superficie de Gibbs, por lo tanto, sólo aquellos excesos superficiales o ciertas combinaciones de ellos que sean invariantes con respecto a la localización de la superficie divisoria son cantidades físicas que pueden relacionarse sin ambigüedad.²

Bajo este esquema, la variación de la tensión superficial para un sistema binario en equilibrio, está dada por,²



a) Fase superficial de Verschafelt y Guggenheim

b) Superficie divisoria de Gibbs.

FIGURA 2.11 Descripciones de la interfase.²

$$\delta\gamma = - (s^S)_1 \delta T - \Gamma_{2,1} \delta\mu_2 \quad , \quad (2.34)$$

donde $(s^S)_1 = s^S - \Gamma_1 \Delta s / (c_1^\beta - c_1^\alpha)$ es la entropía superficial relativa. c_1 es la concentración del componente 1, Γ_1 es la adsorción del componente 1 y $\Gamma_{2,1}$ definida por

$$\Gamma_{2,1} \equiv \Gamma_2 - \Gamma_1 \frac{c_2^\beta - c_2^\alpha}{c_1^\beta - c_1^\alpha} \quad , \quad (2.35)$$

es la adsorción relativa del componente 2 con respecto al componente 1.²

De la ecuación 2.34 tenemos que $\Gamma_{2,1} = -(\partial\gamma/\partial\mu_2)_{T,P}$, por lo tanto la variación de la tensión superficial con respecto a la composición a T y P constantes estará dada por,

$$(\partial\gamma/\partial x_2)_{T,P} = (\partial\gamma/\partial\mu_2)_{T,P} (\partial\mu_2/\partial x_2)_{T,P} \quad (2.36)$$

Sustituyendo el valor del potencial químico de la solución $\mu_2 = \mu_2^o(P,T) + RT \ln \lambda_2 x_2$ (ver ecuación 2.5), en la relación anterior tenemos,

$$(\partial\gamma/\partial x_2)_{T,P} = -\Gamma_{2,1} \frac{RT}{x_2} \left[1 + x_2 (\partial \ln \lambda_2 / \partial x_2) \right], \quad (2.37)$$

la cual para una solución ideal se reduce a la forma,

$$(\partial\gamma/\partial x_2)_{T,P} = -\Gamma_{2,1} \frac{RT}{x_2} \quad (2.38)$$

La ecuación 2.37 representa la isoterma de adsorción de Gibbs, y al analizarla se ve que la tensión superficial de una solución disminuye al aumentar la concentración del soluto en la interfase. Un ejemplo típico de la variación de la tensión superficial con respecto a la composición se ilustra en la figura 2.12.²

Una mezcla binaria presenta azeotropía en tensión superficial cuando $(\delta\gamma)_T = 0$. De la relación 2.34 obtenemos la condición

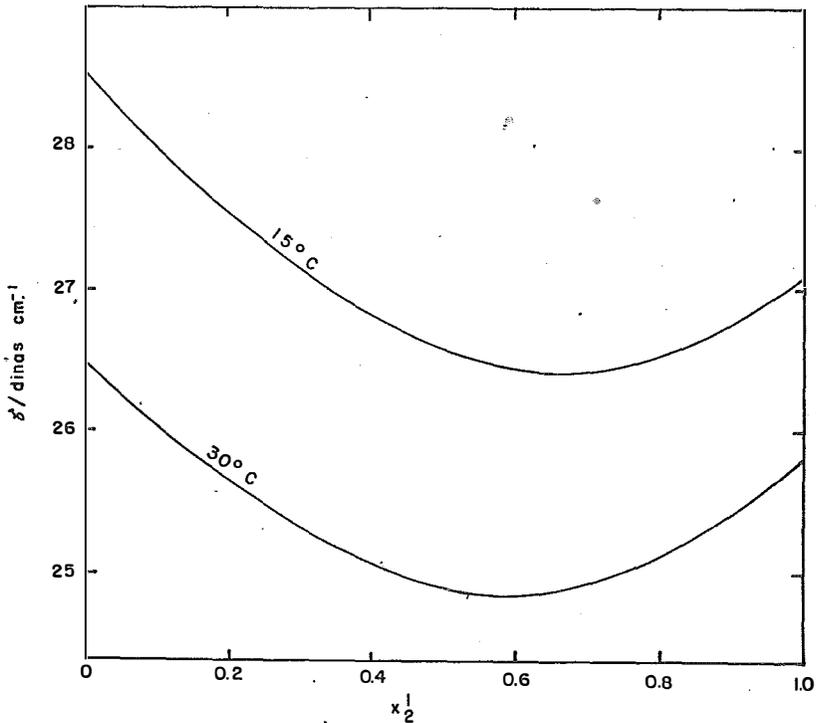


FIGURA 2.12. Tensión superficial de mezclas de benceno (1) y ácido acético (2) a 15 y 30°C.²

necesaria y suficiente para esta situación, $\Gamma_{2,1} = 0$. Para mezclas de más componentes la condición se puede extender a $\Gamma_{2,1} = 0, \dots, \Gamma_{c,1} = 0$. Los puntos que representan estados con valores extremos de γ a temperatura constante se localizan sobre una línea, que se nombra línea $(\delta\gamma)_T = 0$.

Por otro lado, si la azeotropía en tensión superficial se presenta en condiciones isobáricas, la condición necesaria y su-

ficiente para la existencia de los valores extremos $(\delta\gamma)_P = 0$ es

$$(s^S)_1 = \Gamma_{2,1} \frac{\begin{vmatrix} y_1 & s^\beta \\ x_1 & s^\alpha \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} y_1 & y_2 \\ x_1 & x_2 \end{vmatrix}} \quad (2.39)$$

Cuando un sistema de dos fases cumple con la condición de azeotropía en las fases que ocupan volumen $(x_i^\alpha = x_i^\beta)$, se dice que se encuentra en un estado de composición uniforme. Un sistema que cumple con

$$x_i^\alpha = x_i^S = x_i^\beta \quad , \quad (2.40)$$

donde x_i^S está definida por

$$x_i^S \equiv \frac{n_i^S}{n^S} = \frac{\Gamma_{i,i}}{\Gamma} \quad ; \quad n^S = \sum_i n_i^S \quad , \quad (2.41)$$

estará en un estado de composición completamente uniforme y las condiciones que lo caracterizan son,

$$\begin{aligned} \Gamma_{i,i} &= 0 \\ i &= 2, \dots, c \quad . \quad (2.42) \\ x_i^\alpha &= x_i^\beta \end{aligned}$$

Se puede probar que la línea de composición uniforme interseca a las líneas $(\delta\gamma)_T = 0$ y $(\delta\gamma)_P = 0$ en un punto de composición completamente uniforme.²

La existencia de un valor extremo en la tensión superficial es favorecida por una pequeña diferencia entre las tensiones superficiales de los componentes puros o debido a que la solución muestre una fuerte desviación con respecto al comportamiento ideal.

Existen muchos sistemas con valores extremos tanto en la gráfica γ vs x como en la de P vs x . (ver Tabla 2.1). En general, estos extremos no ocurren a la misma composición.²

Sin embargo, ya que los coeficientes de actividad de la solución son mayores o menores que la unidad a lo largo de todo el intervalo de concentraciones, la naturaleza del valor extremo de γ y el signo de la azeotropía están determinados ambos por el signo de la desviación de la idealidad que muestra el sistema. Entonces, la azeotropía positiva estará acompañada de $\lambda_2 > 1$ y presentará un mínimo en la gráfica de γ vs x , debido a la relación de signo opuesto que guarda la tensión superficial con la concentración del soluto (ec. 2.38).

Por lo anterior, si un sistema exhibe ambos fenómenos entonces se tienen dos posibilidades: 1) azeotropía positiva con mínimo en tensión superficial o 2) azeotropía negativa con máximo en tensión superficial. (ver tabla 2.1).

SISTEMA	DESVIACION DE LA LEY DE RAOULT.	EXTREMO EN P vs x	EXTREMO en γ vs x
Cloroformo + ac. acético	+	máximo	mínimo
Ioduro de etilo + ac. acético	+	máximo	mínimo
Ciclohexanona + acetato de etilo	+	máximo	mínimo
Benceno + ioduro de etilo	+	máximo	mínimo
Ciclohexanona + acetona	+	máximo	mínimo
Tetracloruro de C + tolueno	-	mínimo	máximo
Cloroformo + benceno	-	mínimo	máximo
Piridina + ácido fórmico	-	mínimo	máximo
O-toluidina + m-cresol	-	mínimo	máximo
Agua + ácido sulfúrico	-	mínimo	máximo

TABLA 2.1 Correlación entre la desviación de la ley de Raoult y los extremos en presión de vapor (P) y tensión superficial (γ) para diferentes sistemas. (ref. 2., pág. 181).

2.1.3. AZEOTROPIA EN CALOR DE VAPORIZACION.

Los estudios que comunmente se realizan acerca de azeotropía tanto en presión de vapor como en tensión superficial no hacen referencia a las propiedades calorimétricas de las mezclas involucradas en el equilibrio de fases tal como el calor de vaporización. Por este motivo, se define un tercer tipo de azeotropía que pueden presentar las mezclas fluidas multicomponentes, misma que se identificará con un extremo en la curva de calor latente de vaporización contra composición (Δh^{vap} vs x).

El calor latente de vaporización de una sustancia pura es el calor requerido para transferir una mol de la fase líquida a la fase vapor bajo condiciones de equilibrio, es decir, a presión y temperatura constantes⁶. Por definición, el calor latente de vaporización por mol es

$$\Delta h_i^{\text{vap}} \equiv h_i^g - h_i^l, \quad (2.43)$$

donde h_i^g y h_i^l son los calores molares parciales del componente i en las fases vapor y líquida. La dependencia del calor de vaporización con la composición, la obtenemos al integrar la ecuación 2.7 a presión constante, suponiendo que el Δh_i^{vap} es independiente de la temperatura en el intervalo de tempe

raturas de ebullición de los componentes que conforman la mezcla (T_{ib})¹⁰,

$$\frac{\Delta h_i^{vap}}{R} \left[\frac{1}{T_{ib}} - \frac{1}{T} \right] = \ln \left(\frac{\lambda_i^\beta y_i}{\lambda_i^\alpha x_i} \right) \quad (2.44)$$

Faoust¹³ en el capítulo 3 de su libro, presenta las gráficas de entalpia contra composición para las fases líquida y vapor de dos sistemas binarios. En la gráfica 2.13 mostramos la diferencia indicada en la ecuación 2.43 para uno de estos sistemas.

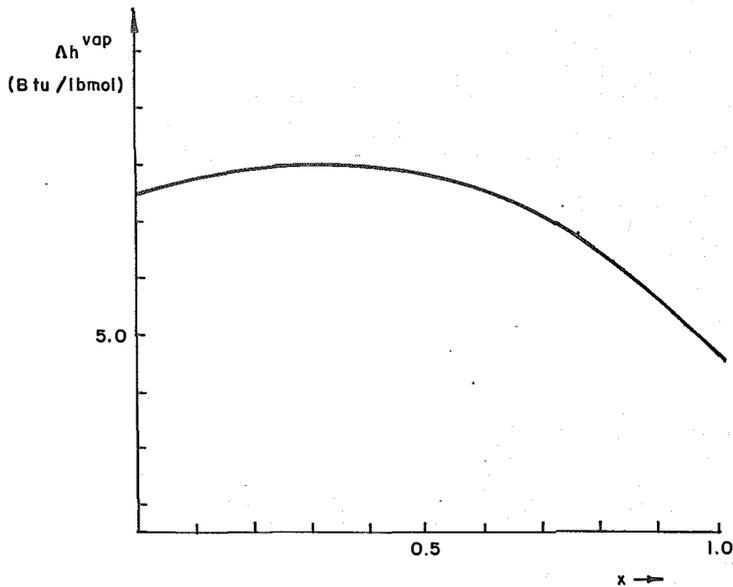


FIGURA 2.13. Diagrama Δh^{vap} vs x para el sistema amoníaco + agua a 100 psia. x es la fracción mol de amoníaco¹³.

En caso de que se presente un punto extremo en estas gráficas sería indicativo, con base en el método de intersecciones para calcular cantidades molares parciales en una mezcla binaria (ver figura 2.14), de la igualdad en los calores de vaporización molares parciales de los componentes puros, es decir,

$$\Delta h_1^{\text{vap}} = \Delta h_2^{\text{vap}} \quad \text{o} \quad h_1^g - h_1^l = h_2^g - h_2^l \quad (2.45)$$

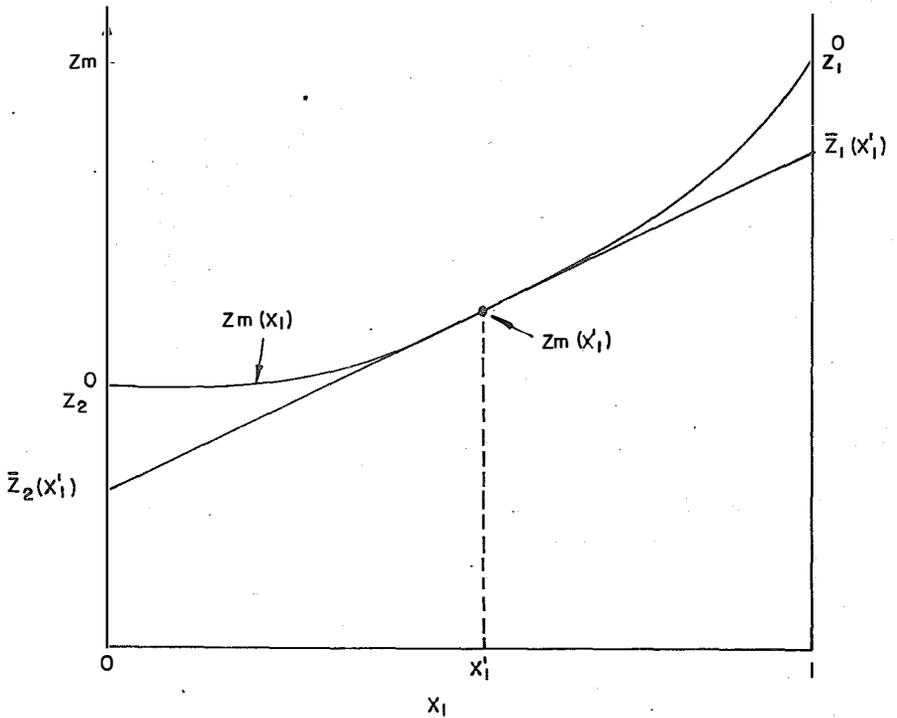


FIGURA 2.14. La función molar media $z_m = Z/\Sigma n_i$ como una función de la fracción mol del componente 1 en una mezcla binaria¹⁰.

3. LA MEZCLA BINARIA DE VAN DER WAALS.

3.1 DEFINICION DEL MODELO.

En 1873 los físicos tenían ideas sustancialmente correctas de velocidades, masas y tamaños moleculares. Asimismo, habían logrado éxitos en la predicción de las propiedades de transporte y equilibrio de gases diluidos. Sin embargo, las teorías de equilibrio de fluidos densos, tenían aún un desarrollo incipiente¹⁴.

En ese tiempo van der Waals elaboraba su tesis doctoral intitulada "Sobre la Continuidad de los Estados Líquido y Gaseoso" en donde presenta su famosa ecuación de estado que es realmente una extensión consistente de la teoría cinética de los gases al campo de gases y líquidos comprimidos donde las interacciones moleculares ya no son incidentales sino por el contrario, determinan el comportamiento macroscópico¹⁵.

Para el desarrollo de su ecuación van der Waals, tomó como punto de partida el teorema del virial publicado por Maxwell en 1870, del cual se pueden obtener conclusiones insertando valores específicos de los coeficientes y tomando en cuenta su dependencia con la temperatura: "para un sistema de partículas, la energía cinética promedio es igual a $-\frac{1}{2}$ del promedio virial

de las fuerzas internas y externas $F(r_i)$ que actúan sobre el mismo con coordenadas \bar{r}_i , velocidades \bar{v}_i y masa m_i ,

$$\langle \sum_i \frac{1}{2} m_i \bar{v}_i^2 \rangle = - \frac{1}{2} \langle \sum_i \bar{F}(\bar{r}_i) \cdot \bar{r}_i \rangle \quad (3.1)$$

y supuso

$$\langle \sum_i \frac{1}{2} m_i \bar{v}_i^2 \rangle = \frac{3}{2} RT, \quad (3.2)$$

válido también para líquidos. El virial de las fuerzas externas de valor $-3PV$ había sido calculado previamente. Con estos resultados la ecuación (3.1) se escribe como,¹⁵

$$\frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} PV + \frac{1}{2} \langle \sum \bar{f}(\bar{r}_{ij}) \cdot r_{ij} \rangle. \quad (3.3)$$

La suposición básica hecha por van der Waals residió en considerar que las moléculas se comportan como esferas duras que interactúan mediante fuerzas de repulsión de corto alcance que sólo afectan a la presión térmica o cinética y fuerzas de atracción de largo alcance, teniendo el alcance de la interacción un intervalo de escasos diámetros moleculares, siendo el origen de lo que el llamó presión cohesiva que mantiene a las moléculas de los líquidos juntas contra la dispersión cinética del movimiento de las mismas y que ahora se conoce como presión interna. El segundo término de la ec. (3.3) representa el virial de ésta presión.¹⁵

En otros términos, separó la interacción ϕ entre las moléculas en una parte repulsiva de corto alcance y otra atractiva de largo alcance ϕ_1 , de la siguiente manera¹²

$$\begin{aligned}\phi(r) &= \infty && ; r < \sigma \\ \phi(r) &= \phi_1(r) && ; r > \sigma\end{aligned} \quad (3.4)$$

donde r es el radio de las moléculas y σ el alcance de la interacción.

Supuso también que la energía libre total del fluido F estaba dada por la energía libre F_0 del fluido de esferas duras más un término F_1 que toma en cuenta el potencial de atracción ϕ_1 . En tiempos de van der Waals no se conocían las propiedades del fluido de esferas duras y el efecto del volumen molecular sobre la presión se obtuvo de argumentos de trayectoria libre, es decir, consideró que el volumen disponible para una esfera era el del gas ideal menos el volumen ocupado por el resto de las moléculas, obteniendo $(V - nb)$ para el volumen efectivo, donde $b \cong (2\pi\sigma^3)/3$. Con este razonamiento se tiene¹²

$$F_0 = n\kappa T [3\ln\lambda - 1 - \ln(V-nb) + \ln n] . \quad (3.5)$$

El tratamiento dado a las fuerzas de atracción es equivalente a suponer que cada molécula se encuentra en un campo medio atractivo ϕ_1 , creado por una distribución molecular al azar

$g(r) = 1$. Por lo tanto,

$$F_1 = \frac{1}{2} n \phi_1 \quad ; \quad \phi_1 = \frac{4\pi n}{V} \int_{\sigma}^{\infty} \phi(r) r^2 dr. \quad (3.6)$$

Van der Waals consideró que la presión depende tanto de la frecuencia de las colisiones moleculares con las paredes como del impetu intercambiado en cada colisión. Ambas contribuciones se ven disminuídas por las fuerzas de atracción que tienden a mantener al gas unido y el vigor con el cual éstas operan es proporcional a la densidad de las moléculas, por lo tanto, la presión promedio ejercida por las moléculas se ve disminuída en proporción al cuadrado de la densidad, con lo que $P_{in} = a/V^2$. Con esta definición de la presión y las ecuaciones (3.5) y (3.6) la ecuación de estado de van der Waals queda en la forma,

$$P = \frac{nRT}{(V-nb)} - \frac{n^2 a}{V^2} . \quad (3.7)$$

Una vez que el sentido físico de la nueva ecuación estuvo claro, se examinó cuidadosamente la separación que van der Waals hizo de los dos efectos moleculares, separación que es la base de lo que ahora se llama campo medio y teorías de perturbación¹⁴.

A temperaturas altas ($T > T_c$), la presión dada por la ec. (3.7) es una función monótona decreciente del volumen, pero debajo de la temperatura crítica, la isoterma exhibe un columpio

(Figura 3.1). Algunas de cuyas partes pueden interpretarse como fases en equilibrio, ya que satisfacen los criterios termodinámicos de equilibrio¹⁶

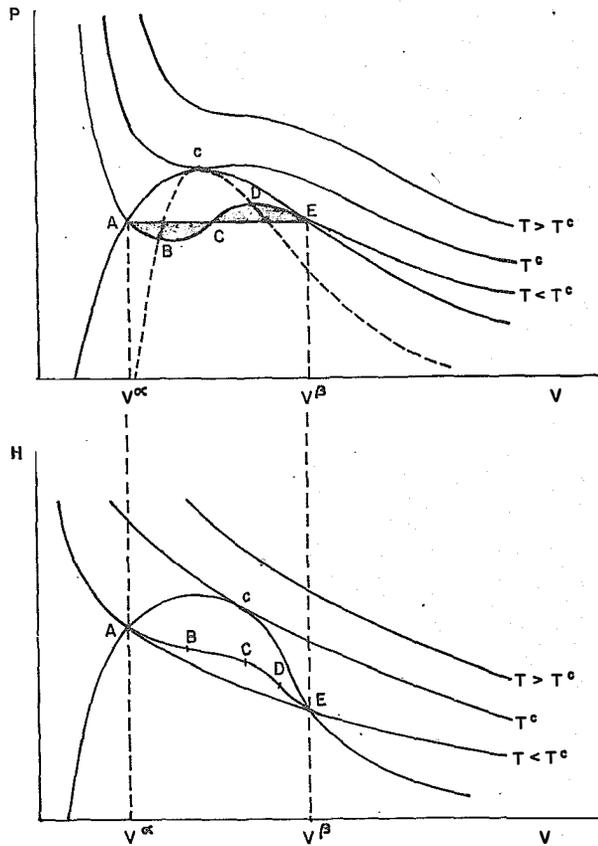


FIGURA 3.1. Comportamiento cualitativo de la extensión analítica de la energía libre en la región inhomogénea de la interfase líquido-vapor y la construcción de Maxwell para determinar la presión de equilibrio.¹⁶

La construcción de Maxwell (igualdad de áreas) expresa la condición de igualdad de potenciales químicos y determina la región de coexistencia en equilibrio de las fases líquida y vapor para un componente puro.

A bajas temperaturas cada isoterma pasa por un máximo y un mínimo, el lugar geométrico de estos puntos se muestra como una línea punteada en la figura y están representados por

$$P = \frac{a}{v^2} \left(1 - \frac{2b}{v} \right) \quad (3.8)$$

que se obtiene evaluando $(\partial P / \partial v)_T = 0$ de la ecuación de estado (ec. 3.7) y es llamada curva espinodal. La parte de las isotermas a la izquierda del punto mínimo B, dada su mayor densidad representa el estado líquido y a la derecha del máximo D se encuentra representado el estado gaseoso¹⁶

A bajas temperaturas, donde se presentan los columpios que se identifican con la región de coexistencia gas-líquido, ambos términos en la ecuación tienen casi la misma magnitud. El primero surge de la energía cinética de las moléculas y sus interacciones de repulsión y el segundo se debe a las interacciones de atracción, de tal forma que la coexistencia de fases se espera cuando las fuerzas de atracción son casi iguales a las que favorecen la dispersión.

El punto en el cual coinciden las tres soluciones de la ecuación de estado es el punto crítico y corresponde al punto c en la figura 3.1.

La descripción termodinámica general de un punto crítico es:

$$P > 0, \quad (\partial P / \partial v) = 0, \quad (\partial^2 P / \partial v^2) = 0, \quad (\partial^3 P / \partial v^3) < 0 \quad (3.9)$$

Este es el máximo de la línea punteada en la figura 3.1 y se encuentra sobre la isoterma en la que los puntos máximos y mínimos coalescen para formar un punto de inflexión. La isoterma crítica es tangente al máximo de la curva espinodal. Para el caso particular de la ecuación de van der Waals, las igualdades dadas en (3.9) permiten obtener los parámetros críticos:

$$RT_c = \frac{8a}{27b}, \quad v_c = 3b \quad \text{y} \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (3.10)$$

La predicción del punto crítico es otro de los éxitos que van der Waals obtuvo con su ecuación. Esta ecuación de estado, "en comparación con otras" tiene una versatilidad manipulativa muy grande pero además, al menos analíticamente, posee una aceptable predictibilidad.

Los parámetros a y b de las sustancias puras pueden evaluarse por varios métodos:¹⁷

- 1) De las propiedades del gas a presiones moderadas haciendo uso de la expresión del segundo coeficiente virial $B = b - a / RT$, que se obtiene al hacer un desarrollo virial con la ecuación de van der Waals, a saber $Pv = RT + [b - a / RT]P + o(P^2)$.
- 2) Con las constantes críticas P_c , v_c y T_c , como se muestra en las relaciones (3.10).
- 3) De las propiedades del líquido a bajas temperaturas y esencialmente a presión cero. Por ejemplo, del volumen molar v , del coeficiente térmico α_p y del coeficiente de presión térmica γ_v , ya que,

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{v - b}{Tv - \left[\frac{2a(v-b)^2}{Rv^2} \right]} \quad (3.11)$$

Y

$$\gamma_v = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v - b}$$

Entre 1889 y 1912 van der Waals trabajó en la extensión de su ecuación al caso de mezclas fluidas. Para esto hay que derivar o proponer reglas de mezclado; esto es una relación que establezca de qué manera las constantes a y b para los componentes puros dependen de la composición. La suposición original hecha por van der Waals es una dependencia cuadrática con la composición x de la mezcla¹⁹

$$a(x) = \sum_{ij} x_i x_j a_{ij} \quad b(x) = \sum_{ij} x_i x_j b_{ij} \quad (3.12)$$

De esta forma se tiene una ecuación en la que, eligiendo adecuadamente los parámetros a_{ij} y b_{ij} se puede representar un gran número de equilibrios de fase en sistemas hasta con tres fases fluidas y tres diferentes líneas críticas, aún para una mezcla binaria. a_{ii} y b_{ii} son los parámetros de las especies puras, y a_{ij} y b_{ij} son los de acoplamiento entre dos especies diferentes. Estos últimos hay que deducirlos a partir de un principio de interacción o simplemente proponerlos mediante una regla empírica de combinación. En el caso de una mezcla binaria la simple media aritmética: $b_{12} = \frac{1}{2}(b_{11}+b_{22})$ permite escribir a $b(x)$ como una relación lineal muy sencilla que fue la usada por van der Waals:

$$b(x) = b_{11}(1-x) + b_{22}x \quad (3.13)$$

A densidades moderadas, para mezclas cuyas moléculas no son muy diferentes en tamaño, la regla de mezclado particular que se use en el cálculo de $b(x)$ no afecta los resultados significativamente. Sin embargo, la fugacidad de un componente en una mezcla si es sensible a la regla de mezclado que se use para $a(x)$.¹⁸ Para $i \neq j$ Berthelot sugirió con bases puramente empíricas que:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad (3.14)$$

Esta suposición, conocida como la regla de combinación de media geométrica, fue muy usada por van der Waals y sus continuadores en sus trabajos de teoría de mezclas.

La dependencia cuadrática de a y b con la composición no siempre da correspondencia total con datos experimentales, lo que sugiere que esta dependencia es quizá más compleja. En términos de los parámetros típicos de una interacción intermolecular $\phi(r)$ para moléculas esféricamente simétricas: ϵ profundidad y σ alcance, los parámetros de van der Waals a_{ij} y b_{ij} deben ser proporcionales a $\epsilon_{ij}\sigma_{ij}^3$ y a σ^3 , respectivamente. Finalmente, la ecuación de estado de la mezcla queda entonces expresada como:¹⁸

$$P(T, v, x) = \frac{RT}{v - b(x)} - \frac{a(x)}{v^2} \quad (3.15)$$

Tomando como referencia al gas ideal y usando este resultado, se obtiene para la energía libre de Helmholtz (F):

$$F(T, v, x) - F_0(T, v, x) = RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] - RT \ln \left[\frac{v - b(x)}{v_0} \right] - \frac{a(x)}{v} \quad (3.16)$$

donde F_0 es el valor de F en el sistema de referencia y v_0 su volumen molar. Los potenciales químicos para las especies 1 y 2 de la mezcla binaria se obtienen del potencial anterior y sus

expresiones son

$$\begin{aligned} \mu_1(T, v, x_1) - \mu_1^0(T, v, 1) = RT \ln x_1 - RT \ln \left[\frac{v-b(x)}{v_0} \right] + \\ \frac{RT [b_{11} - x_2^2 (b_{11} - 2b_{12} + b_{22})]}{[v - b(x)]} - \frac{2(x_1 a_{11} + x_2 a_{12})}{v} \end{aligned} \quad (3.17)$$

y para el componente 2:

$$\begin{aligned} \mu_2(T, v, x_2) - \mu_2^0(T, v, 1) = RT \ln x_2 - RT \ln \left[\frac{v-b(x)}{v_0} \right] + \\ \frac{RT [b_{11} - x_1 (b_{11} - 2b_{12} + b_{22})]}{[v - b(x)]} - \frac{2(x_2 a_{22} + x_1 a_{12})}{v} \end{aligned} \quad (3.18)$$

donde μ_1^0 y μ_2^0 nuevamente son los valores correspondientes al sistema de referencia.¹⁷

Con esta información estamos ya en condiciones de analizar la curvatura de la superficie F y consecuentemente la estabilidad del sistema. Para satisfacer la condición de estabilidad termodinámica, la superficie $F(v, x)$ en el caso de una mezcla binaria, debe tener curvatura positiva en todas direcciones del plano (v, x) . Las regiones estable e inestable están separadas por la curva espinodal definida por la condición¹⁵

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right)_v \left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2} \right)_x - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial v \partial x} \right)^2 = 0 \quad (3.19)$$

Una región inestable con curvatura negativa, produce un "pliegue" en la superficie F , dentro y en las cercanías de éste la energía libre puede minimizarse separando al sistema en dos o más fases en coexistencia. Las condiciones de equilibrio entre dos fases quedan establecidas por

$$\left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_1 = \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_2 ; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_1 = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_2 \quad (3.20)$$

$$\left(F - x \frac{\partial F}{\partial x} - v \frac{\partial F}{\partial v} \right)_1 = \left(F - x \frac{\partial F}{\partial x} - v \frac{\partial F}{\partial v} \right)_2$$

que expresan igualdad de presiones y de potenciales químicos. Para encontrar los parámetros de las fases en coexistencia, se debe construir un plano tangente en dos puntos de contacto (Figura 3.1).

Van der Waals distinguió dos casos que corresponden a distintos comportamientos de los sistemas reales. Uno de ellos presenta un pliegue transversal en la superficie F casi paralelo al eje x y corresponde a una separación de fases líquido-gas para una sustancia pura. El otro muestra un pliegue longitudinal casi paralelo al eje v y existe una región en la cual $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right)$ es negativa; esta es la zona de imiscibilidad de los componentes y el sistema se separa en dos fases de concentraciones diferentes. Cuando un pliegue longitudinal cruza uno transversal se tiene equilibrio de tres fases, una fase vapor y dos fases

líquidas con densidades distintas. En general, van der Waals supuso $b(x)$ lineal y si nos limitamos a mezclas de componentes con temperaturas críticas líquido-gas cercanas, se puede decir que un pliege de inmiscibilidad longitudinal sólo existe para valores pequeños de a_{12} . Este pliege no existirá cuando $a_{12} > (a_{11} + a_{22})/2$ de tal forma que el sistema estará dominado por el pliege transversal líquido-gas que se desarrolla a bajas temperaturas.¹⁵

3.1.1 TENSION SUPERFICIAL EN EL MODELO DE VAN DER WAALS.

Van der Waals elaboró¹⁵ en 1894 su teoría de capilaridad basándose en las mismas suposiciones de las interacciones moleculares con las que desarrolló la ecuación de estado. Consideró la superficie líquido-gas como una región en la que la densidad cambia gradualmente de ρ_l a ρ_v . En esta región definió una densidad de energía libre local como una función de la coordenada z perpendicular a la superficie¹²,

$$f(z) = f_0(\rho, T) + \frac{1}{2} c (\partial\rho/\partial z)^2 \quad (3.21)$$

donde la primera contribución $f_0(\rho, T)$ se refiere a la densidad de energía libre del sistema homogéneo en términos de la densidad local y de la temperatura (ecs. 3.5 y 3.6). El término del cuadrado del gradiente toma en cuenta las desviaciones de homogeneidad donde c es una constante relacionada con el 2º momento del potencial de interacción. La integración sobre la coordenada z da directamente la densidad superficial de la energía libre en exceso por unidad de área (F^S/A) que se puede identificar con la tensión superficial si se selecciona la superficie divisoria de Gibbs ($z=0$) como una de adsorción cero ($\Gamma_{2,1} = 0$), obteniéndose¹⁵,

$$\gamma = \frac{1}{6} \left(\frac{3cP_c}{4v_c^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho_c} \right)^3 \quad (3.22)$$

Esta suposición de van der Waals tiene la limitante de sólo ser válida en las cercanías del punto crítico, donde la densidad local $\rho(z)$ es una función lentamente decreciente.

Actualmente el cálculo de la tensión superficial se hace con base en funcionales de la densidad⁴. La ruta mas directa para obtener los perfiles de densidad de las intercaras presentes en condiciones de coexistencia de fases ha probado ser³ aquella que emplea la teoría de distribución de potencial para fluidos no uniformes. Esta teoría considera un promedio canónico que involucra el aumento en energía potencial Ψ que surge al adicionar una molécula en la posición \bar{r} a un sistema de $N - 1$ partículas en la configuración $\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_{N-1}$,

$$\Psi(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_{N-1}, \bar{r}) = W_N(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_{N-1}, \bar{r}) - W_{N-1}(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_{N-1}), \quad (3.23)$$

donde W_N es la energía potencial del sistema en la configuración $\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N$. En estos términos, la densidad promedio en la posición \bar{r} queda expresada como,

$$\rho(\bar{r}) = (NZ_{N-1}/Z_N) \langle e^{-\Psi/kT} \rangle_{\bar{r}}, \quad (3.24)$$

donde Z_N es la integral configuracional

$$Z_N = \int_V \dots \int_V e^{-W_N(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N)/kT} d\bar{r}_1 \dots d\bar{r}_N, \quad (3.25)$$

Con base en la ecuación 3.24, tanto $\rho(\bar{r})$ como $\langle \exp(-\Psi/\kappa T) \rangle_{\bar{r}}$ son dependientes de la posición, pero su relación NZ_{N-1}/Z_N es independiente de \bar{r} , este valor uniforme es llamado actualmente la actividad (λ),

$$\rho(\bar{r}) / \langle e^{-\Psi/\kappa T} \rangle_{\bar{r}} = NZ_{N-1}/Z_N = \lambda. \quad (3.26)$$

De la misma forma, el potencial químico configuracional μ de finido por,

$$\mu \equiv \kappa T \ln[\rho(\bar{r}) / \langle \exp(-\Psi/\kappa T) \rangle_{\bar{r}}] \quad (3.27)$$

es uniforme, siendo su valor uniforme $\kappa T \ln \lambda$.

Varea, Valderrama y Robledo⁴ extienden esta derivación a una mezcla fluida binaria, no uniforme de N_1 y N_2 moléculas de las especies 1 y 2 respectivamente, en equilibrio a una temperatura uniforme T y en un volumen V . La expresión para la densidad local que ellos obtienen se expresa como,

$$\rho(\bar{r}) = \frac{N_1 Z_{N_1-1, N_2}}{Z_{N_1, N_2}} \langle \exp[-\beta \Psi_1(\bar{r})] \rangle, \quad (3.28)$$

donde $\langle \dots \rangle$ representa el promedio canónico para un sistema de $N_1 + N_2$ moléculas, Z_{N_1, N_2} es la integral configuracional

$$Z_{N_1, N_2} = \int_V \dots \int_V \exp[-\beta W_{N_1, N_2}(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_{N_1}, \bar{s}_1, \dots, \bar{s}_{N_2})] \\ \times d\bar{r}_1 \dots d\bar{r}_{N_1} d\bar{s}_1 \dots d\bar{s}_{N_2}, \quad (3.29)$$

$\beta = 1/\kappa T$, κ es la constante de Boltzman y $\psi_1(\bar{r})$ es el cambio en energía potencial que sufre el sistema al agregar una molécula de la especie 1 en la posición \bar{r} a un sistema de $N_1 + N_2 - 1$ moléculas totales. De esta forma, los coeficientes de actividad para una mezcla binaria se identifican como,

$$\lambda_1 = N_1 Z_{N_1-1, N_2} / Z_{N_1, N_2} \quad (3.30)$$

y

$$\lambda_2 = N_2 Z_{N_1, N_2-1} / Z_{N_1, N_2}$$

Una vez conocidos los perfiles de densidad, resolviendo las ecuaciones 3.29 con las identificaciones 3.30 para las condiciones de frontera que representan dos fases uniformes en equilibrio mutuo, se puede determinar el perfil de densidad de energía, el cual está dado por la expresión

$$u_p(\bar{r}) = -\frac{1}{2} \{ \lambda_1 \frac{\partial}{\partial \beta} [\lambda_1^{-1} \rho_1(\bar{r})] + \lambda_2 \frac{\partial}{\partial \beta} [\lambda_2^{-1} \rho_2(\bar{r})] \}, \quad (3.31)$$

Los autores⁴, han particularizado este formalismo a sistemas binarios que exhiben un perfil de densidad producido por la interacción de Kac, la cual para la mezcla binaria se ex-

presa como,

$$\begin{aligned}\phi_{11}^{atr}(r) &= -a_{11}\delta e^{-\delta|r|}, \quad |r| > b_1 \\ \phi_{12}^{atr}(r) &= -a_{12}\delta e^{-\delta|r|}, \quad |r| > \bar{b}, \quad \bar{b} = \frac{1}{2}(b_1 - b_2), \quad (3.32) \\ \phi_{22}^{atr}(r) &= -a_{22}\delta e^{-\delta|r|}, \quad |r| > b_2.\end{aligned}$$

donde δ es el alcance de la interacción. En el límite de van der Waals ($\delta \rightarrow 0$) y $x = \delta r$, las ecuaciones anteriores se transforman en ,

$$\exp\{\beta[a_{11}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho_1(x') dx' + a_{12}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho_2(x') dx']\}$$

$$\hat{q}_1^h \rho_1(x) = \lambda_1^{-1} \rho_1(x)$$

y

(3.33)

$$\exp\{\beta[a_{12}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho_1(x') dx' + a_{22}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho_2(x') dx']\}$$

$$\hat{q}_2^h \rho_2(x) = \lambda_2^{-1} \rho_2(x)$$

donde $\hat{q}_1^h \rho_1(x)$ y $\hat{q}_2^h \rho_2(x)$ están dadas por,

$$\hat{q}_1^h \rho_1(x) = [1 - b_1 \rho_1(x) - b_2 \rho_2(x)] \times \exp\left(-\frac{b_1 \rho_1(x) + b_2 \rho_2(x)}{1 - b_1 \rho_1(x) - b_2 \rho_2(x)}\right)$$

y

(3.34)

$$\hat{q}_2^h \rho_2(x) = [1 - b_1 \rho_1(x) - b_2 \rho_2(x)] \times \exp\left(-\frac{b_2 \rho_1(x) + b_2 \rho_2(x)}{1 - b_1 \rho_1(x) - b_2 \rho_2(x)}\right).$$

El lado derecho de estas ecuaciones son los inversos de las actividades $\lambda_1^{-1} \rho_1$ y $\lambda_2^{-1} \rho_2$ para una mezcla de esferas duras, habiendo reemplazado ρ_1 y ρ_2 por $\rho_1(x)$ y $\rho_2(x)$. Finalmente se obtienen dos ecuaciones integrales para los perfiles de densidad que describen en forma continua los cambios de una fase a otra eligiendo adecuadamente la temperatura, los potenciales químicos y las condiciones a la frontera,

$$M_1^h[\rho_1(x), \rho_2(x)] - a_{11} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho_1(x') dx' - a_{12} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho_2(x') dx' = \mu_1$$

(3.35)

$$M_2^h[\rho_1(x), \rho_2(x)] - a_{12} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho_1(x') dx' - a_{22} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho_2(x') dx' = \mu_2$$

donde M_1^h y M_2^h son los potenciales químicos de la mezcla de esferas duras,

$$\beta M_1^h[\rho_1, \rho_2] = \ln \frac{\rho_1}{1 - b_1 \rho_1 - b_2 \rho_2} + \frac{b_1(\rho_1 + \rho_2)}{1 - b_1 \rho_1 - b_2 \rho_2}$$

(3.36)

$$\beta M_2^h[\rho_1, \rho_2] = \ln \frac{\rho_2}{1 - b_1 \rho_1 - b_2 \rho_2} + \frac{b_2(\rho_1 + \rho_2)}{1 - b_1 \rho_1 - b_2 \rho_2}$$

Las condiciones a la frontera que se estipulan para obtener el perfil líquido-vapor a temperaturas menores que la crítica son

$$\rho(-\infty) = \rho_g \quad \text{y} \quad \rho(\infty) = \rho_v. \quad (3.37)$$

Una vez conocido el perfil de densidad para la mezcla bajo estudio, es posible calcular la tensión superficial como la diferencia entre los valores de la energía libre de Helmholtz para el caso no uniforme y el caso uniforme. El funcional de energía libre para un fluido de van der Waals está dado por²¹

$$\beta F[\rho(x)] = \int \rho(x) dx [\ln \Lambda^{-1} \rho(x) - 1 - \beta v(r)] - \ln(1 - b\rho(r)) - \beta \frac{a}{2} \int dx' e^{-|x-x'|} \rho(x'). \quad (3.38)$$

De esta manera se obtiene la siguiente expresión para la tensión superficial,

$$\beta \gamma = \int [w_h(\rho(x)) - w^u] dx + \frac{1}{2} \sum_{ij} \iint e^{-|x-x'|} \rho_i(x') \rho_j(x) dx dx', \quad (3.39)$$

donde,

$$\begin{aligned} \beta w(\rho(x)) = & -(\rho_1(x) + \rho_2(x)) \ln(1 - a_1 \rho_1(x) - a_2 \rho_2(x)) - \rho_1(x) \ln(1 - \rho_1(x)) \\ & - \rho_2(x) \ln(1 - \rho_2(x)) - \beta (a_{11} \rho_1^2(x) + 2a_{12} \rho_1(x) \rho_2(x) + a_{22} \rho_2^2(x)) \\ & - \beta u_1 \rho_1(x) - \beta u_2 \rho_2(x). \end{aligned} \quad (3.40)$$

3.1.2 CALOR DE VAPORIZACION EN EL MODELO DE VAN DER WAALS.

Un hecho obvio pero importante de las fases condensadas es que las fuerzas moleculares mantienen juntas a las moléculas. La vaporización de un líquido requiere que las moléculas se an alejadas en contra de las fuerzas intermoleculares. La energía requerida para ello es medida cuantitativamente por el calor de vaporización.

La constante de van der Waals a_{ij} es una medida de la magnitud de las fuerzas de atracción entre las moléculas, por lo tanto, se espera que el calor de vaporización de las sustancias estén dentro del orden de los valores de ésta²⁰. Para la mezcla binaria de van der Waals, el calor de vaporización a temperatura constante en función del volumen molar (v) y de la composición (x) de la mezcla está dado por,

$$\Delta h^{\text{vap}} = RT \left(\frac{v^+}{v^+ - b^+(x)} - \frac{v^-}{v^- - b^-(x)} \right) - 2 \left(\frac{a^+(x)}{v^+} - \frac{a^-(x)}{v^-} \right), \quad (3.41)$$

donde los signos + y - se refieren a las fases de mayor y menor densidad respectivamente. El presente trabajo, éstas se identifican en particular con las fases líquida y vapor. Los parámetros $a(x)$ y $b(x)$ son los correspondientes al modelo de mezcla binaria de van der Waals y responden a las siguientes

reglas de mezclado,

$$a^+(x) = a_{11}(1-x^+) + a_{12}x^+(1-x^+) + a_{22} \quad (3.42)$$

$$b^+(x) = b_{11}(1-x^+) + b_{22}x^+.$$

La fase menos densa tiene expresiones equivalentes.

Para un valor seleccionado de x las raíces de la ecuación final aparecen en el intervalo $v/b = 1$ y $v/b = 3$, es decir, entre el volúmen de empacamiento total y el de un punto crítico en un sistema de un sólo componente. Cada una de éstas raíces se emplearon en el cálculo de la temperatura y presión reducidas del punto crítico de la mezcla.

En la determinación de los detalles del diagrama de fases T-P-x es necesario emplear las condiciones de equilibrio de dos fases α y β , es decir

$$T^\alpha = T^\beta, \quad P^\alpha = P^\beta, \quad \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta, \quad \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta \quad (4.4)$$

El procedimiento seguido por los autores⁵ fue graficar para T y P fijas el logaritmo de las actividades λ_1 y λ_2 y determinar el punto de intersección. Los diagramas se clasifican de acuerdo a la naturaleza de las proyecciones $P_r - T_r$ y se distinguen por la naturaleza de las líneas de puntos críticos, por la presencia o ausencia de líneas de tres fases (L_1L_2G), líneas de azeótropos positivos o negativos y por la forma en que éstas líneas terminan.

Los diagramas de equilibrio de fases de mezclas binarias se han clasificado en los siguientes grupos:

GRUPO I. Mezclas de componentes con temperaturas críticas líquido-vapor similares. Los puntos críticos de los componentes puros están conectados por una línea crítica continua.

GRUPO II. Mezclas de componentes con temperaturas críticas líquido-vapor muy diferentes. No existe una línea crítica continua que una los puntos críticos de los componentes puros.

GRUPO III. Mezclas complejas que exhiben fenómenos tales como LCST (temperatura crítica de solución inferior) que ocurre cuando un sistema homogéneo pasa a ser heterogéneo al aumentar la temperatura presentando un mínimo en la curva de coexistencia T-x. El comportamiento de fase de baja temperatura que se tiene en este grupo resulta de interacciones específicas fuertes entre los dos componentes, mismas que inducen un grado mayor de orden en la fase líquida y, por lo tanto este tipo de mezclas no se pueden representar por la ecuación de estado de van der Waals.

Van Konynenburg y Scott,⁵ describen la mezcla en términos de tres parámetros ξ , ζ y λ , definidos por

$$\xi = (b_{22} - b_{11}) / (b_{11} + b_{22}) \quad (4.5)$$

$$\zeta = \left(\frac{a_{22}}{b_{22}^2} - \frac{a_{11}}{b_{11}^2} \right) / \left(\frac{a_{11}}{b_{11}^2} + \frac{a_{22}}{b_{22}^2} \right) \quad (4.6)$$

$$\Lambda = \left(\frac{a_{11}}{b_{11}^2} - \frac{2a_{12}}{b_{11}b_{22}} + \frac{a_{22}}{b_{22}^2} \right) / \left(\frac{a_{11}}{b_{11}^2} + \frac{a_{22}}{b_{22}^2} \right) \quad (4.7)$$

mismos que podemos expresar en función de las presiones y temperaturas críticas de los componentes que conforman la mezcla, de la siguiente manera:

$$\xi = \frac{T_{C_2}/P_{C_2} - T_{C_1}/P_{C_1}}{T_{C_1}/P_{C_1} + T_{C_2}/P_{C_2}}, \quad (4.5a)$$

$$\zeta = \frac{P_{C_2} - P_{C_1}}{P_{C_1} + P_{C_2}} \quad (4.6a)$$

y

$$\Lambda = \frac{P_{C_1} - 2\sqrt{P_{C_1}P_{C_2}} + P_{C_2}}{P_{C_1} + P_{C_2}}. \quad (4.7a)$$

En esta última expresión de Λ se hizo uso de la regla de combinación de media geométrica para a_{12} .

Para mezclas de componentes de igual tamaño, $b_{11} = b_{22}$ y los parámetros ξ , ζ y Λ adquieren las formas más sencillas,

$$\xi = 0 \quad (4.8)$$

$$\zeta = \frac{a_{22} - a_{11}}{a_{11} + a_{22}} \quad (4.9)$$

y

$$\Lambda = \frac{a_{11} - 2a_{12} + a_{22}}{a_{11} + a_{22}} \quad (4.10)$$

ξ es una medida de la diferencia de los tamaños de las moléculas que conforman la mezcla, ζ relaciona la diferencia en las presiones críticas de los componentes de la mezcla y Λ está relacionado con el calor de mezclado (entalpía molar en exceso) calculado a baja temperatura en el estado inexpandido ($v = b$) el cual, para la mezcla de van der Waals es

$$H_m^E (T = 0) = \left(\frac{a_{11}}{b_{11}^2} - \frac{2a_{12}}{b_{11}b_{22}} + \frac{a_{22}}{b_{22}^2} \right) \frac{x(1-x)b_{11}b_{22}}{(1-x)b_{11} + xb_{22}} \quad (4.11)$$

Los nueve tipos de diagramas de fases que obtienen los autores⁵ para moléculas de igual tamaño ($\xi=0$) están representados

por las distintas regiones en el espacio $\lambda - \zeta$ mostrados en la siguiente figura.

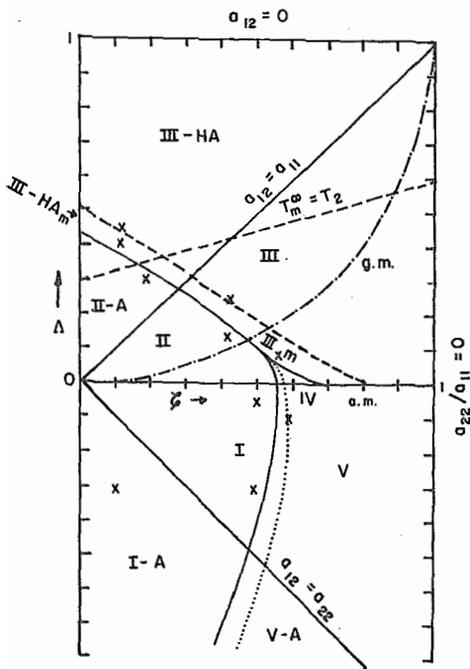


FIGURA 4.1. Diagrama del comportamiento de fases para moléculas de igual tamaño. (Diagrama maestro)‡



La caracterización de las diferentes zonas del diagrama es como sigue:

GRUPO 1.

- I. Una línea crítica continua de C_1 a C_2 (L-G).
- I-A. Una línea crítica continua de C_1 a C_2 (L-G) con la presencia de azeotropía negativa.
- II. Dos líneas críticas: C_1 a C_2 (L-G) y C_m a UCEP (L-L).
- II-A. Dos líneas críticas: C_1 a C_2 (L-G) y C_m a UCEP (L-L) con la presencia de azeotropía positiva.

GRUPO 2.

- III-HA. Dos líneas críticas: C_1 a UCEP (L-G), C_m a C_2 (L-L o L-G). Una línea de tres fases corre de un UCEP a $P=0$, $T=0$ a menores temperaturas que las curvas de presión de vapor de los componentes puros produciendo el comportamiento de heteroazeotropía.
- III. El mismo comportamiento que las mezclas III-HA, excepto que la línea de tres fases se encuentra entre las curvas de presión de vapor de los componentes puros.
- IV. Tres líneas críticas: C_1 a UCEP (L-G), LCEP a C_2 (L-L o L-G) y C_m a UCEP (L-L).
- V. Dos líneas críticas: C_1 a UCEP (L-G) y LCEP a C_2 (L-L o L-G).

V-A. El mismo comportamiento que las mezclas tipo V con la presencia de azeotropía negativa.

En esta descripción, C_i se refiere al punto crítico del componente i , C_m es el punto crítico de límite superior del sistema líquido totalmente empacado ($T_m^\infty, \infty, V_m=b, x=\frac{1}{2}$), UCEP es el punto crítico terminal superior y LCEP es el punto crítico terminal inferior.

Para las mezclas que presentan el fenómeno de azeotropía, la expresión de la curva azeotrópica que encuentran los autores⁵ es

$$\left(\frac{1}{v^\alpha/b} + \frac{1}{v^\beta/b} \right) \left(\frac{-2\xi}{1-w\xi} \right) + \frac{2(\zeta - w\lambda)}{1-w\xi - 2z\lambda} = 0; \quad (4.12)$$

donde $w=1 - 2x$ y $z = x(1-x) = \frac{1}{4} (1-w)^2$.

En el caso de mezclas de moléculas de igual tamaño ($\xi=0$) la composición azeotrópica, dada por

$$x^{az} = \frac{a_{11} - a_{12}}{a_{11} + a_{22} - a_{12}} = \frac{\lambda - \zeta}{2}, \quad (4.13)$$

es independiente de la presión y la temperatura, por lo tanto, la curva azeotrópica escala directamente con las curvas de presión de vapor de los componentes puros en un diagrama de

fases $P_r - T_r$. Estas curvas terminan en una línea crítica líquido-gas a $P_r = T_r = a_{22}x^{az}/a_{11} = (2\lambda - \zeta^2 - \lambda^2)/2\lambda(1-\zeta)$. Las líneas de azeótropos terminan a altas presiones sobre líneas críticas, tangencialmente en sistemas reales o en puntos cúspide sobre la línea crítica para el caso $b_{11} = b_{22}$.

Para localizar los límites de las zonas principales del diagrama maestro, Scott y van Konynenburg calcularon las líneas críticas para diversos valores de ζ y λ en el caso $\xi = 0$. Estos valores están marcados con cruces en la figura 4.1. En su artículo, Scott y van Konynenburg presentan las proyecciones $P_r - T_r$ para estos sistema y los diagramas de fases $T_r - x$ correspondientes a varias presiones. En la parte final de su trabajo los autores⁵ presentan el diagrama de fases para mezclas binarias de moléculas con tamaños diferentes. Toman como ejemplo representativo el caso $b_{22} = 2b_{11}$, es decir, $\xi = 1/3$ (figura 4.2).

Los resultados y conclusiones que obtienen se pueden resumir en los siguientes puntos:

- 1) No se obtuvieron otros tipos de diagramas de fases. El diagrama maestro $\zeta - \lambda$ deja de ser simétrico pero las relaciones topológicas permanecen esencialmente sin cambio. (Figura 4.2).
- 2) La composición azeotrópica ya no es independiente de la presión y la temperatura. A bajas temperaturas, ignorando la pre-

sencia de fases sólidas, la línea azeotrópica empieza en una fracción mol dada por la solución de la ecuación

$$[\Lambda(1-\xi^2) + 2\xi\xi + 2\xi^2] (\xi w - 1)^2 - \Lambda(1-\xi^2)^2 = 0, \quad (4.14)$$

donde $w = 1 - 2x^{az}$. Se puede demostrar que sólo una de las raíces de la ecuación anterior corresponde a un valor de la composición azeotrópica entre 0 y 1.

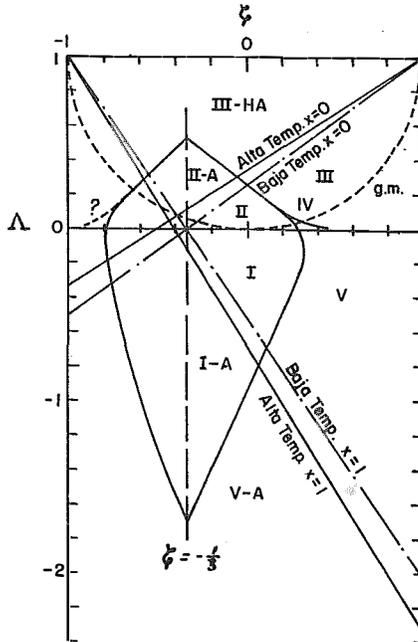


FIGURA 4.2. Diagrama de comportamiento de fases por moléculas de tamaños diferentes ($\xi = 1/3$)⁵.

El límite de baja temperatura para el comportamiento azeotrópico, es decir, cuando $x^{az} = 0$ ó 1 , está definido por las siguientes líneas rectas,

$$\Lambda(\xi \pm 1) = \xi + \zeta, \quad (4.15)$$

La línea azeotrópica termina a alta temperatura uniéndose a una línea crítica a una fracción mol dada por la ecuación,

$$2[\Lambda(1-\xi^2) + 2\xi\zeta + 2\xi^2](\xi w - 1)^2 + \Lambda(1-\xi^2)(\xi w - 2 + \xi^2) + \xi\zeta(1-\xi^2)(\xi w - 1) = 0 \quad (4.16)$$

El límite del comportamiento azeotrópico a altas temperaturas está definido por

$$3\Lambda(\xi \pm 1) = 4\xi + \zeta(3 \pm \xi). \quad (4.17)$$

En el caso de mezclas con moléculas de igual tamaño, las curvas de presión de vapor de los componentes puros no se cruzan y, por lo tanto, no se tienen puntos Bancroft. Para las mezclas que se estudiaron en la referencia 5 ($\xi = 1/3$) se tienen puntos Bancroft para valores de ζ entre -0.333 y -0.423 .

3) Una característica muy especial de una pequeña región del espacio $\Lambda = \zeta$ para $\xi = 1/3$ fué el descubrimiento de sistemas

con doble azeotropía, es decir, mezclas con puntos de ebullición mínimo y máximo en el mismo diagrama de fases (Figura 4.3). La región sombreada en la figura es donde ocurre la doble azeotropía. Las letras A - R designan diferentes tipos de proyecciones T - x de líneas críticas y azeotrópicas que se muestran en la figura 4.4. Todos los sistemas con doble azeotropía surgen de una línea azeotrópica simple que tiene un mínimo en la proyección T - x, es decir, los extremos coalescen a una temperatura menor.

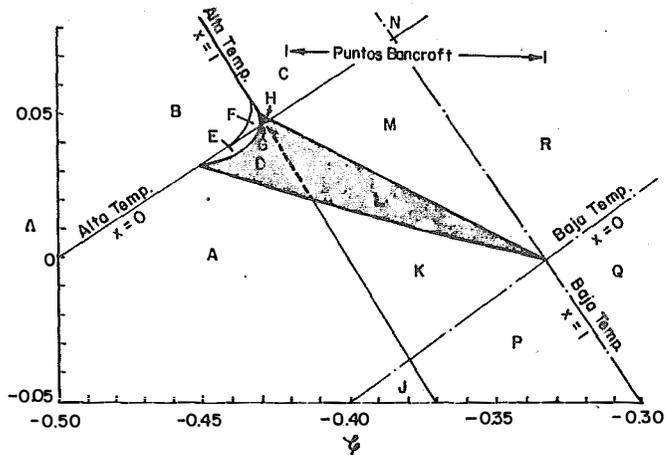


FIGURA 4.3. Agrandamiento de la región de doble azeotropía (zona sombreada) para $\xi = 1/3$. Las regiones A a la R corresponden a los diagramas T-x de la figura 4.4.⁵

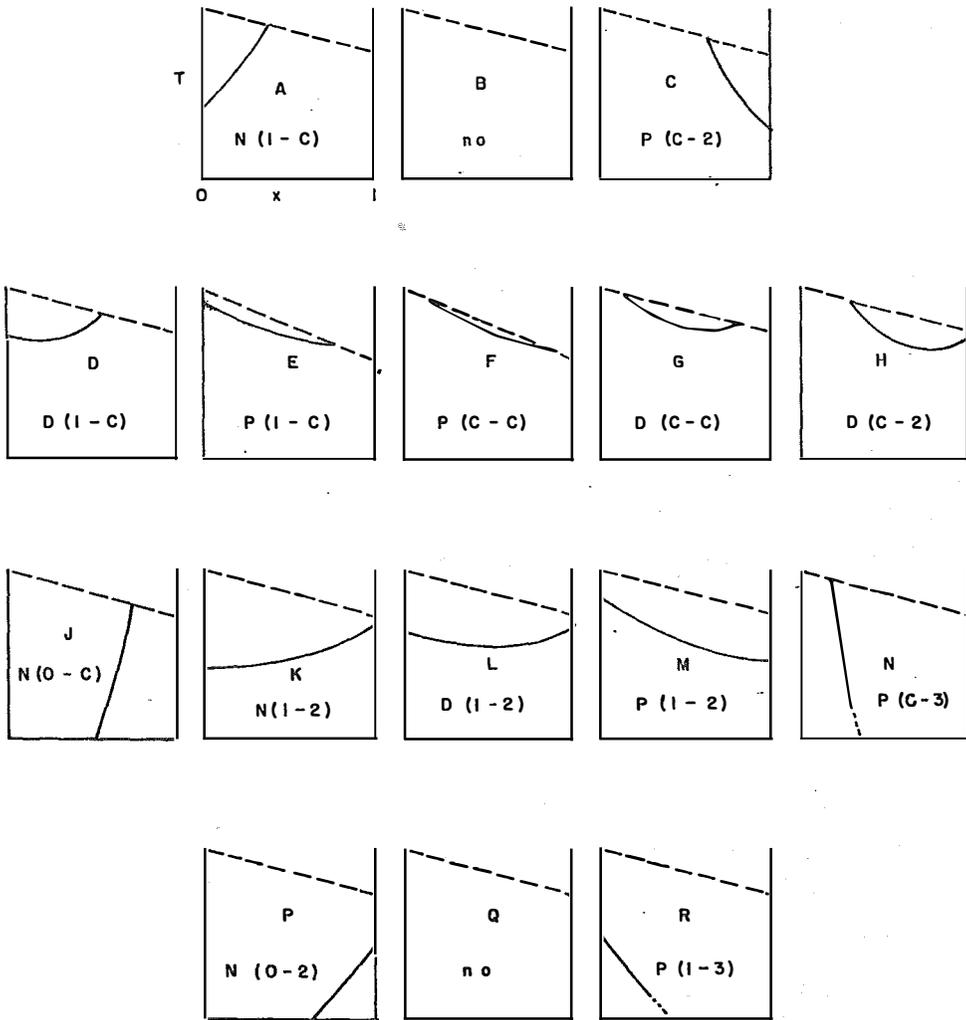


FIGURA 4.4. Proyecciones T-x para los 14 posibles tipos de líneas de azeótropos para el caso $\xi \neq 0$. $N(1-C)$ línea de azeotropía negativa que parte de la curva de presión de vapor del componente 1 y termina en la línea crítica. $P(C-3)$ línea de azeotropía positiva de la línea crítica a línea de tres fases. $D(C-C)$ línea de doble azeotropía que empieza y termina en la línea crítica⁵.

5. CALCULOS Y RESULTADOS.

En el presente trabajo se realizan los cálculos para nueve mezclas binarias de van der Waals de los tres tipos de azeotropía descritos en el capítulo 2. La azeotropía en presión de vapor que presentaron fué siempre negativa, en virtud de los valores seleccionados para los parámetros ζ y Λ (0.10 y -0.30 respectivamente). La caracterización de éstas se muestra en la tabla 5.1 en la que en las tres últimas columnas se indica cuáles de ellas presentaron cada una de las azeotropías estudiadas.

Con el fin de determinar la ocurrencia de los tres tipos de azeotropía, se calcularon para cada una de estas mezclas los diagramas de equilibrio presión de vapor contra composición (P vs x), las gráficas de tensión superficial contra composición (γ vs x) y las de calor de vaporización contra composición (Δh^{vap} vs x).

La primera mezcla que se estudió fué la de diámetros iguales (mezcla # 5), misma que reportan van Konynenburg y Scott⁵ como un ejemplo de las mezclas tipo I-A (veáse capítulo 4). La proyección P_r - T_r en este caso muestra una línea crítica

TABLA 5.1. Caracterización de las nueve mezclas estudiadas.

MEZCLA	ξ	RELACION b_{11}/b_{22}	AZ. en P	AZ. en γ	AZ. en Δh^{vap}
1	0.20	1.500	--	si	si
2	0.15	1.353	--	si	si
3	0.10	1.222	si	si	si
4	0.05	1.105	si	si	si
5	0.00	1.000	si	si	si
6	-0.10	0.818	si	si	si
7	-0.20	0.666	si	si	si
8	-0.30	0.533	--	si	si
9	-0.40	0.429	--	--	si

(L-G) de C_1 a C_2 y una línea de azeótropos negativos (veáse figura 5.1). Los autores presentan también las proyecciones T_r-x a varias presiones para este sistema (veáse figura 5.2) y reportan una composición azeotrópica de $x^* = 1/3$, resultado que coincide exactamente con el obtenido en el presente trabajo.

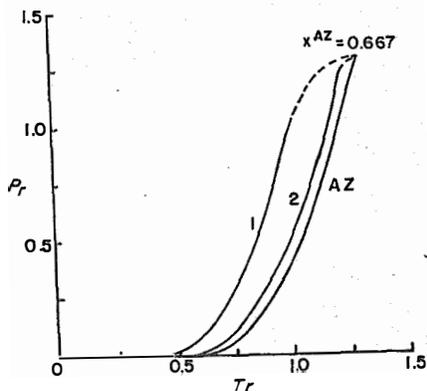


FIGURA 5.1. Proyección $P_r - T_r$ de un diagrama de equilibrio de fases tipo I-A ($\zeta=0.10$, $\lambda=-0.30$, $\xi=0.00$).

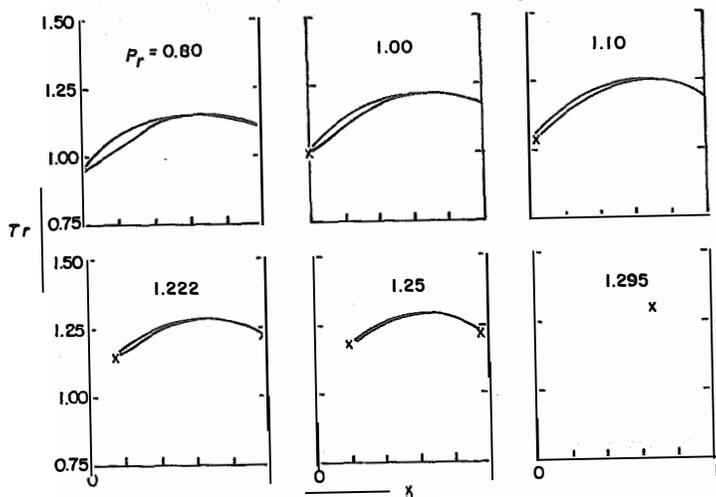


FIGURA 5.2. Isóbaras para el sistema tipo I-A de la figura anterior.

Las ocho mezclas restantes se calcularon manteniendo constantes dos de los parámetros que las caracterizan, a saber: $\zeta = 0.10$ y $\lambda = -0.30$, con lo que estamos seguros que nuestro punto de partida (mezcla # 5) se encuentra en la zona de azeotropía negativa. Así mismo, el valor de la temperatura reducida en todos los cálculos se mantuvo constante e igual a 0.8. Las variables reducidas están definidas como: $T_r = T/T_{c1}$ y $P_r = P/P_{c1}$, donde T_{c1} y P_{c1} son las temperatura y presión críticas del componente 1 que es el de mayor temperatura crítica en la mezcla.

Con el objeto de determinar el progreso de la azeotropía en función de la relación de los tamaños moleculares de los componentes que conforman la mezcla, el único parámetro que se varió fué ξ , de tal forma que este conjunto de mezclas puede verse como una serie homóloga de sistemas binarios.

Van Konynenburgh y Scott⁵ sólo reportan, para mezclas de tamaños diferentes, el caso $\xi = 1/3$ ($b_{22} = b_{11}$). La proyección $P_r - T_r$ que calculan en este caso se muestra en la figura 5.3. Es importante hacer notar que en este caso la línea de azeótropos toca a la crítica tangencialmente y no

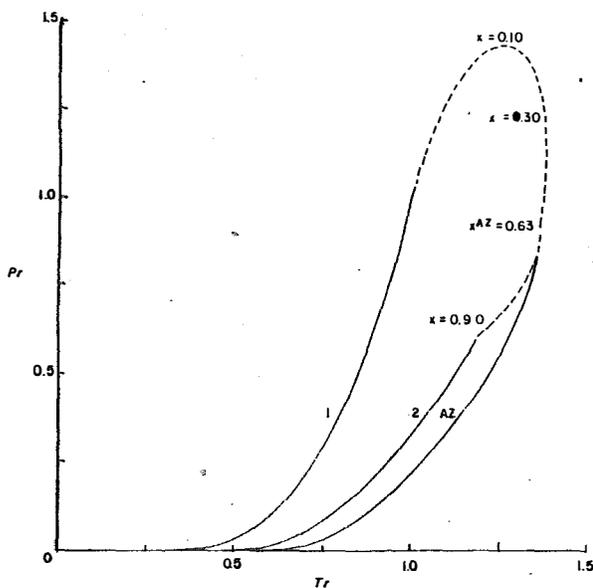


FIGURA 5.3. Proyección T_r - P_r de un diagrama de fases tipo I-A ($\zeta = -0.263$, $\Lambda = -0.579$, $\xi = 1/3$).

en un punto cúspide como cuando $\xi = 0$ (veáse figura 5.1).

Para el cálculo de los diagramas de equilibrio, se dispone de un conjunto de programas de computadora desarrollados por el grupo de mecánica estadística del actual Departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química. Con estos programas, se determinaron tanto las condiciones de estabilidad termodinámica y coexistencia de fases como las propiedades de intercara de los sistemas es

tudiados. La descripción detallada de los programas la presenta Ma. Eugenia Costas B. ²¹ en su tesis de maestría. El formalismo que se utiliza maneja como variables naturales las densidades (ρ_1 y ρ_2) y los potenciales químicos (μ_1 y μ_2) de los componentes que conforman la mezcla, correspondiendo siempre el subíndice 2 al componente menos volátil. Las densidades se calculan como $\rho_1 = (1 - x)\rho_t$ y $\rho_2 = x\rho_t$, donde x es la composición y ρ_t es la densidad numeral global. La primera fase del cálculo consiste en determinar los puntos de la curva espinodal (véase ec. 3.19) para ubicar las zonas de estabilidad termodinámica en el espacio (ρ_1, ρ_2). El programa correspondiente (SPINODAL) calcula las parejas de valores ρ_1 y ρ_2 que satisfacen la condición de estabilidad termodinámica, que en términos de densidades queda expresada como,

$$d^2_F(\beta, \rho_1, \rho_2) = \frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} d\rho_1^2 + 2 \frac{\partial \mu_2}{\partial \rho_2} d\rho_1 d\rho_2 + \frac{\partial \mu_2}{\partial \rho_2} d\rho_2^2 \geq 0, \quad (5.1)$$

a partir de valores iniciales propuestos para las densidades y los potenciales químicos y el valor de la temperatura reducida de trabajo que se mantiene constante. Los valores de las densidades se obtienen con una precisión

de 10^{-6} y con estos se calculan los potenciales químicos correspondientes, con base en las ecuaciones 3.17 y 3.18 que en función de densidades se expresan como,

$$\beta \mu_i = \frac{\rho_i}{1-b_1\rho_1-b_2\rho_2} + \frac{b_i(\rho_1+\rho_2)}{1-b_1\rho_1-b_2\rho_2} - 2\beta \sum_{j=1}^2 a_{ij}\rho_j; i=1,2, \quad (5.2)$$

donde $\beta \equiv 27/8T_r$. Al graficar la información obtenida en esta primera etapa, en los espacios ρ_t vs x (véase figura 5.4) y ρ_1 vs ρ_2 (véase figura 5.5) tenemos claramente delimitadas las zonas de estabilidad e inestabilidad termodinámicas y consecuentemente la región donde debemos rastrear para encontrar posibles estados de dos fases.

En la segunda etapa se calculan las condiciones de coexistencia de fases empleando un programa llamado MEZCLAS al que se le alimentan como valores iniciales las parejas ρ_1 y ρ_2 obtenidas en la etapa precedente y se le proporciona un intervalo aproximado de los potenciales químicos. Con estos datos iniciales se encuentran las parejas (ρ_t, x^β) y (ρ_t, x^α) , donde los superíndices α y β corresponden en nuestro caso a las fases líquida y vapor respectivamente que satisfacen las condiciones de equilibrio de fases (véanse ecs. 4.4).

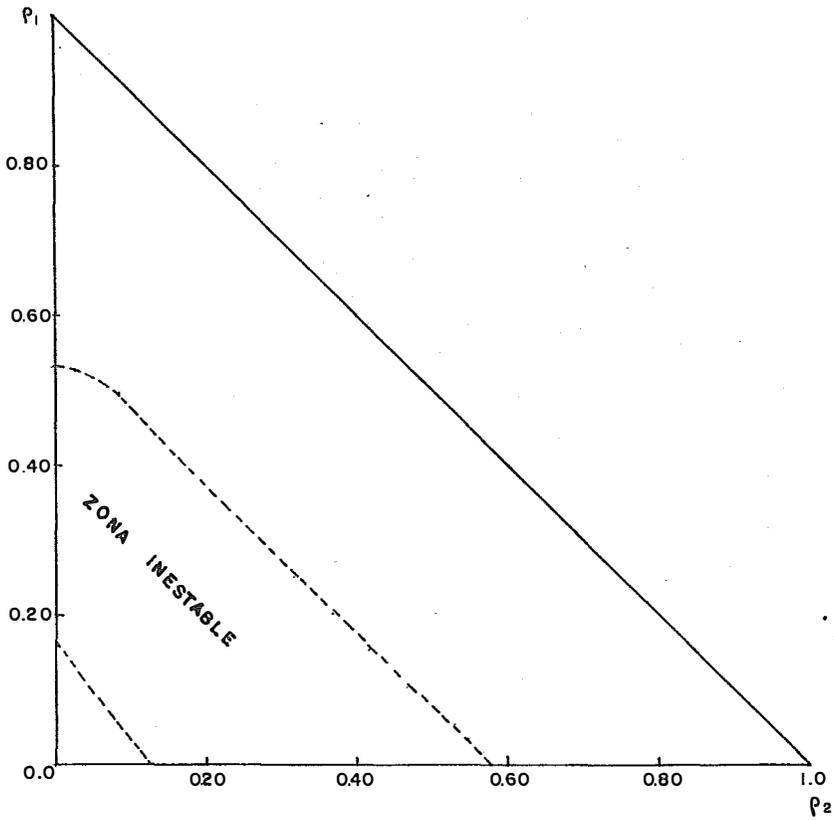


FIGURA 5.5. Representación ρ_1 vs ρ_2 de la región espinodal para la mezcla # 5.

La relación que utiliza el programa para calcular la presión de equilibrio de fases es la ecuación de van der Waals (ec. 3.15), que en función de las densidades se expresa como,

$$\beta P = \frac{\rho_1 + \rho_2}{1 - b_1 \rho_1 - b_2 \rho_2} - \beta (a_{11} \rho_1^2 + 2a_{12} \rho_1 \rho_2 + a_{22} \rho_2^2), \quad (5.3)$$

Las condiciones de equilibrio de fases se determinan con una precisión de 10^{-8} tanto en los potenciales químicos como en la presión de vapor. En la figura 5.6 se graficaron los valores de los potenciales químicos (μ_1 vs μ_2) que delimitan la zona de estabilidad termodinámica (información obtenida en la primera etapa del cálculo). La cuadrícula muestra la región de posible coexistencia de fases (existencia de dos mínimos en la energía libre F) y la línea central, que son los puntos obtenidos en esta segunda fase de cálculo, corresponde al lugar geométrico donde ocurren los estados de coexistencia de dos fases o puntos dobles encontrados para este sistema (mezcla # 5). El punto grueso sobre esta curva representa la ubicación del punto azeótropo.

En la figura 5.7 se muestran los puntos $\rho_t^\alpha - x_2$ y $\rho_t^\beta - y_2$ de

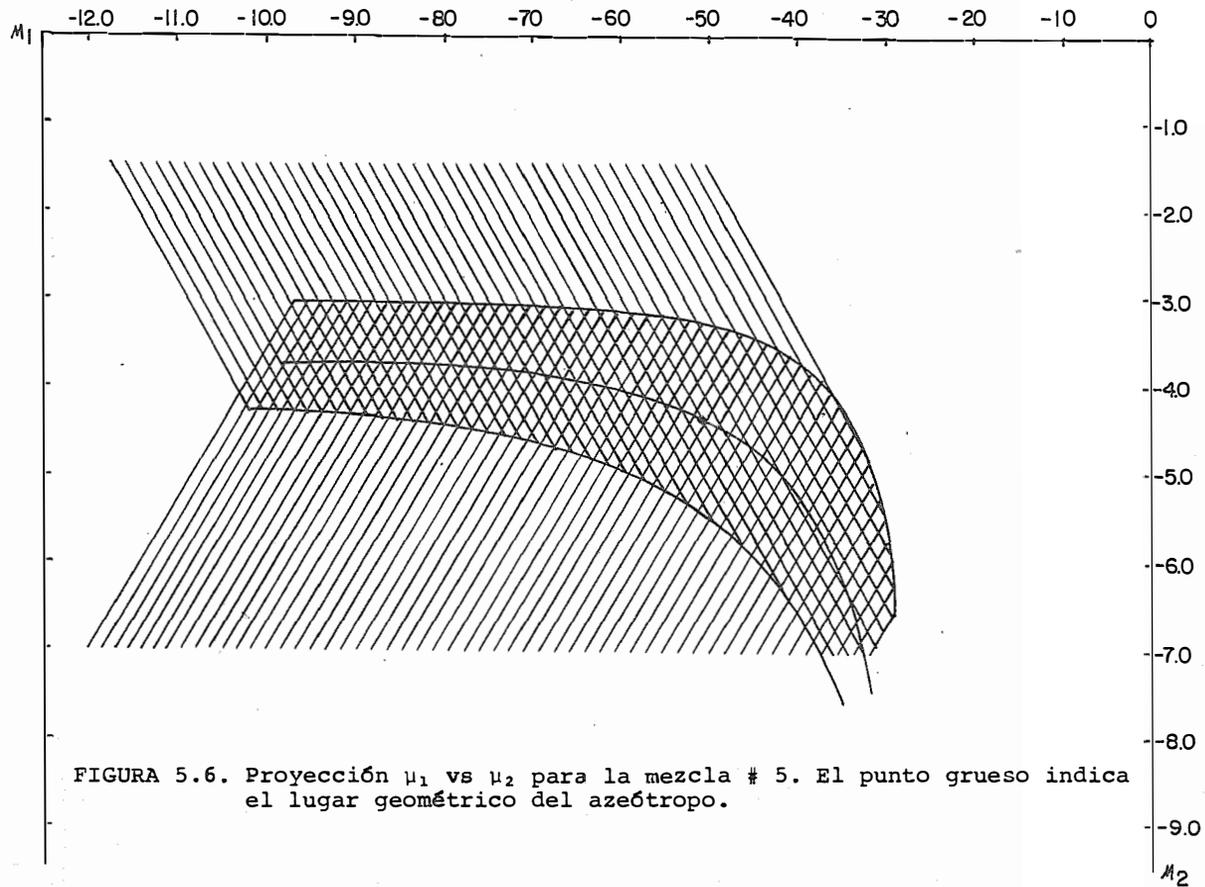


FIGURA 5.6. Proyección μ_1 vs μ_2 para la mezcla # 5. El punto grueso indica el lugar geométrico del azeótropo.

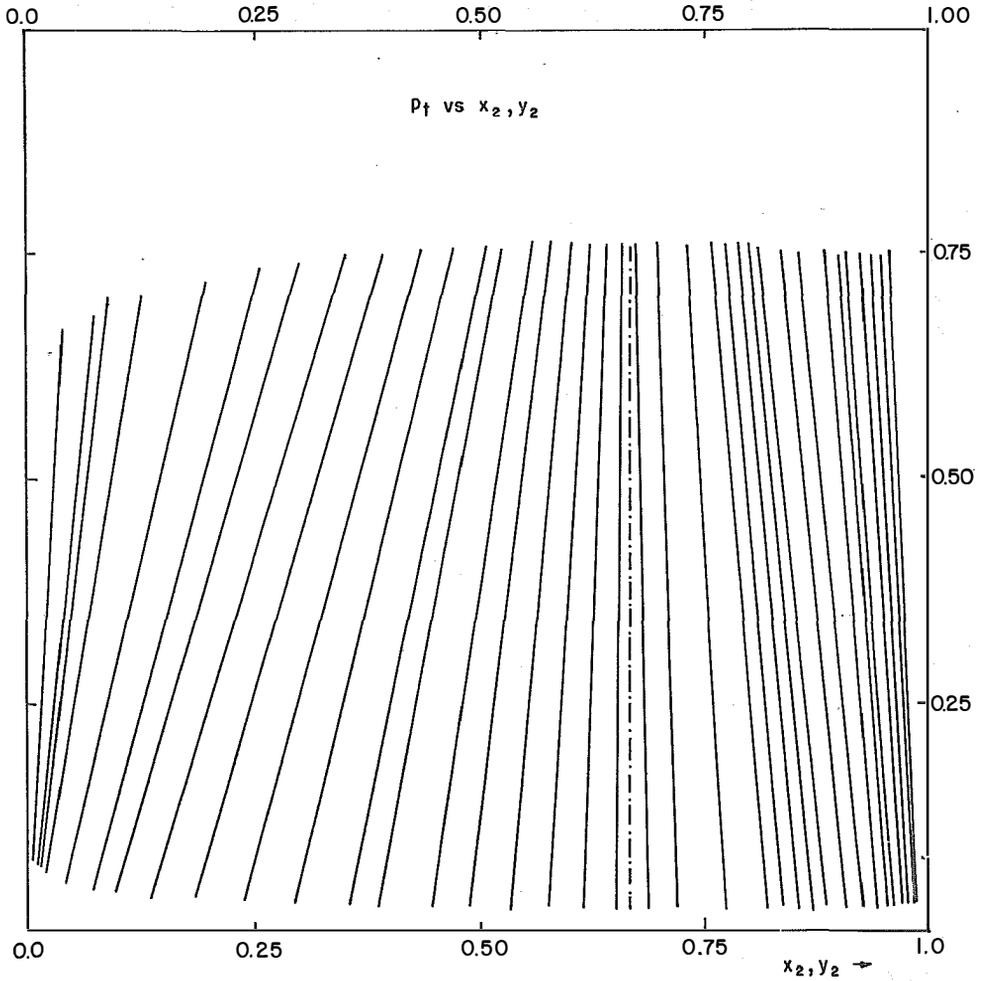


FIGURA 5.7. Líneas de unión en la proyección ρ_t vs x_2, y_2 para la mezcla # 5 ($T_v=0.8, \zeta=0.10, \Lambda=-0.30, \xi=0.00$).

las fases líquida y vapor respectivamente, que se encontraron en coexistencia para la mezcla de tamaños iguales. La línea - - - - - es la línea de unión correspondiente al punto azeótropo (línea recta). Las otras líneas de unión presentan una inclinación que indica la desigualdad de las composiciones en ambas fases ($x_2 \neq y_2$).

Los diagramas de equilibrio de fases presión de vapor contra composición (P vs x) encontrados para cada una de las mezclas estudiadas se muestran en las figuras 5.8 a la 5.16. Las siete primeras muestra sólo las dos curvas de presión de vapor en las proyecciones correspondientes. La mezcla # 8 tiene un punto crítico en $T_r = 0.8$, $P_r = 0.256$ y $x_2 = 0.9064$ (marcado con una cruz en la figura 5.14). La mezcla # 9 presenta un punto crítico en $T_r = 0.8$, $P_r = 0.32$ y $x_2 = 0.7964$ (cruz en la figura 5.15). Esta dos últimas mezclas, al igual que la 1 y la 2 no presentan azeotropía en presión de vapor. Las otras cinco si manifiestan el fenómeno y en las gráficas correspondientes se muestra un recuadro con la ampliación de la zona de azeotropía donde fué necesario. Los parámetros azeotrópicos se detallan en la tabla 5.2 (columna P^*).

El programa MEZCLAS proporciona además los valores de fracción mol para cada componente ($x_i = \rho_i / \rho_t$) y el calor de

PRESION

- 99 -

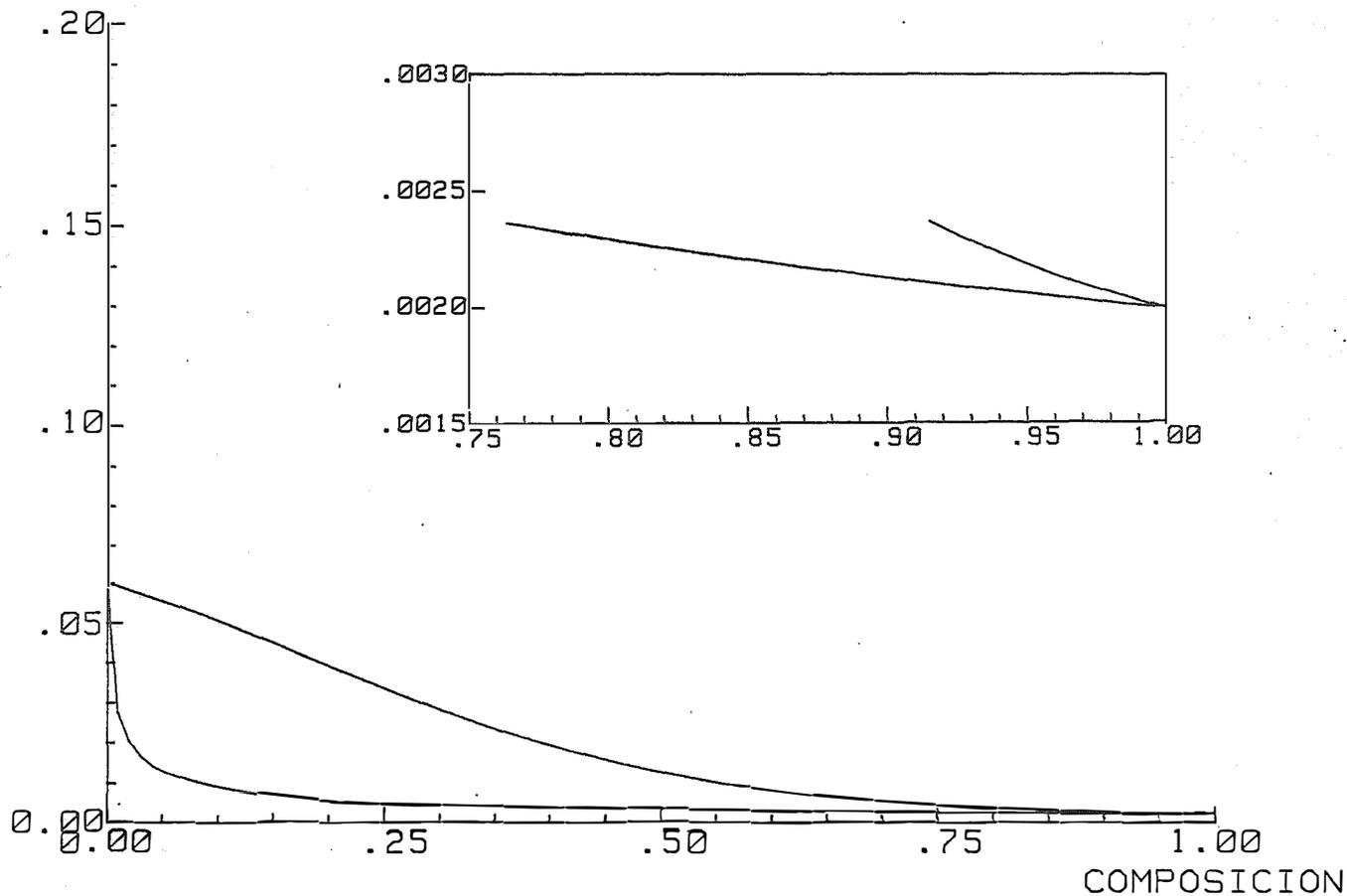


FIGURA 5.8. Diagrama de equilibrio de fases P vs x para la mezcla # 1 ($T_r=0.8$, $\zeta=0.10$, $\Lambda=-0.30$, $\xi=0.20$). El fenómeno de azeotropía no se presenta.

PRESION

- 100 -

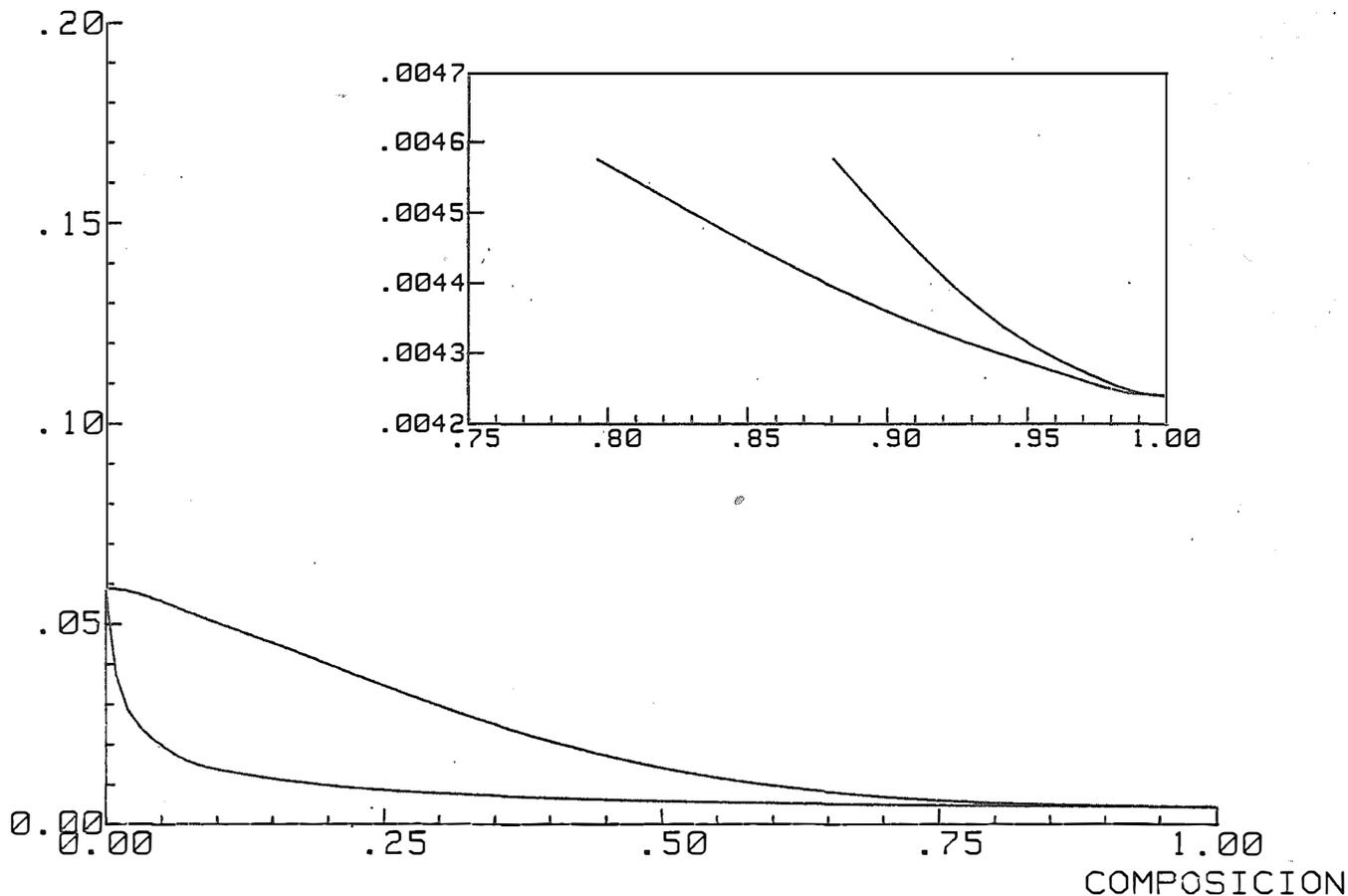


FIGURA 5.9. Diagrama de equilibrio de fases P vs x para la mezcla # 2 ($T_r=0.8$, $\zeta=0.10$, $\Lambda=-0.30$, $\xi=0.15$). No se presenta el fenómeno de azeotropía.

PRESION

- 101 -

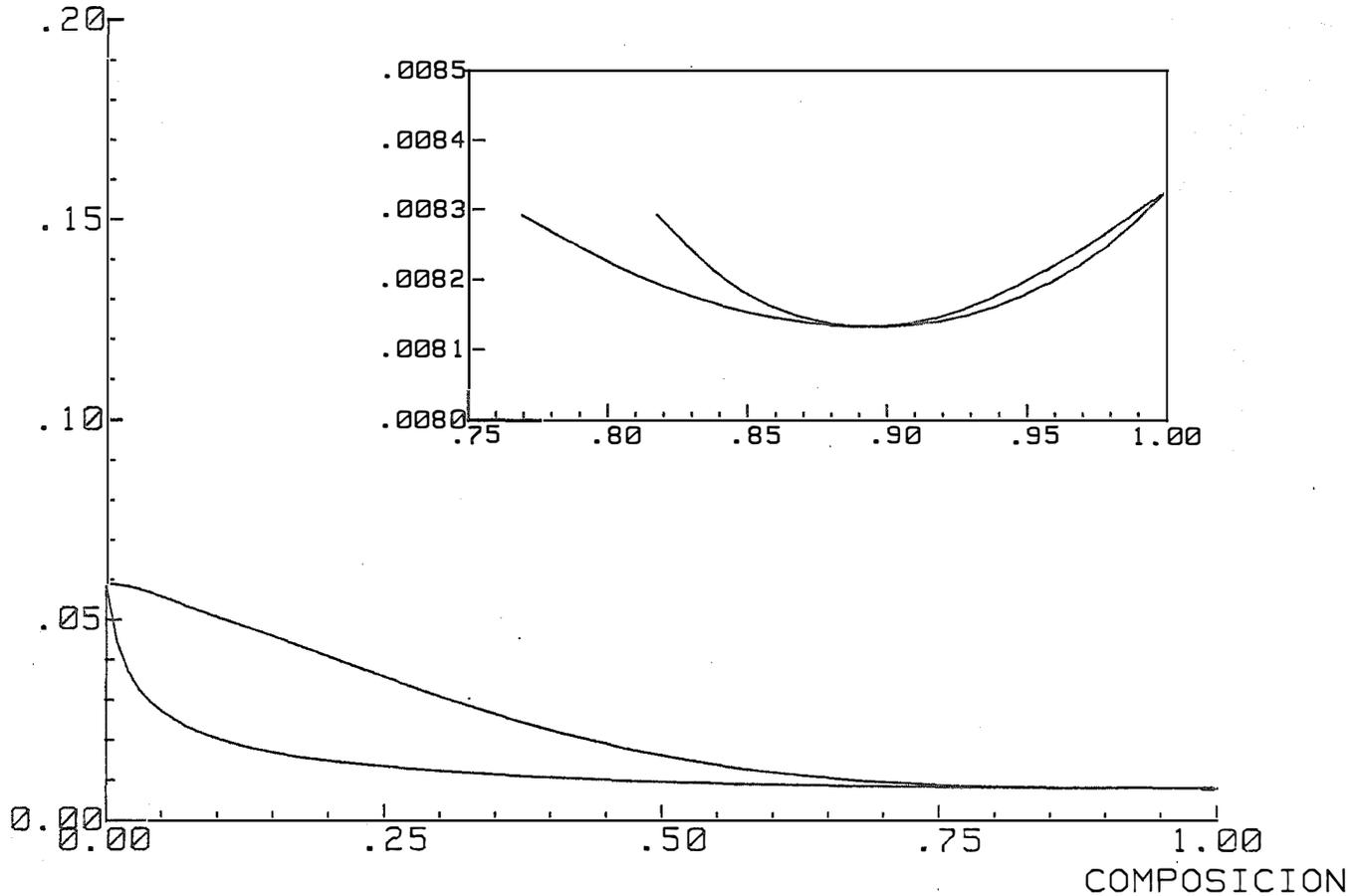


FIGURA 5.10. Diagrama de equilibrio de fases P vs x para la mezcla # 3 ($T=0.8$, $\zeta=0.10$, $\Lambda=-0.30$, $\xi=0.10$). El punto azeótropo se presenta en $P=0.008133$, $x_2=0.883$.

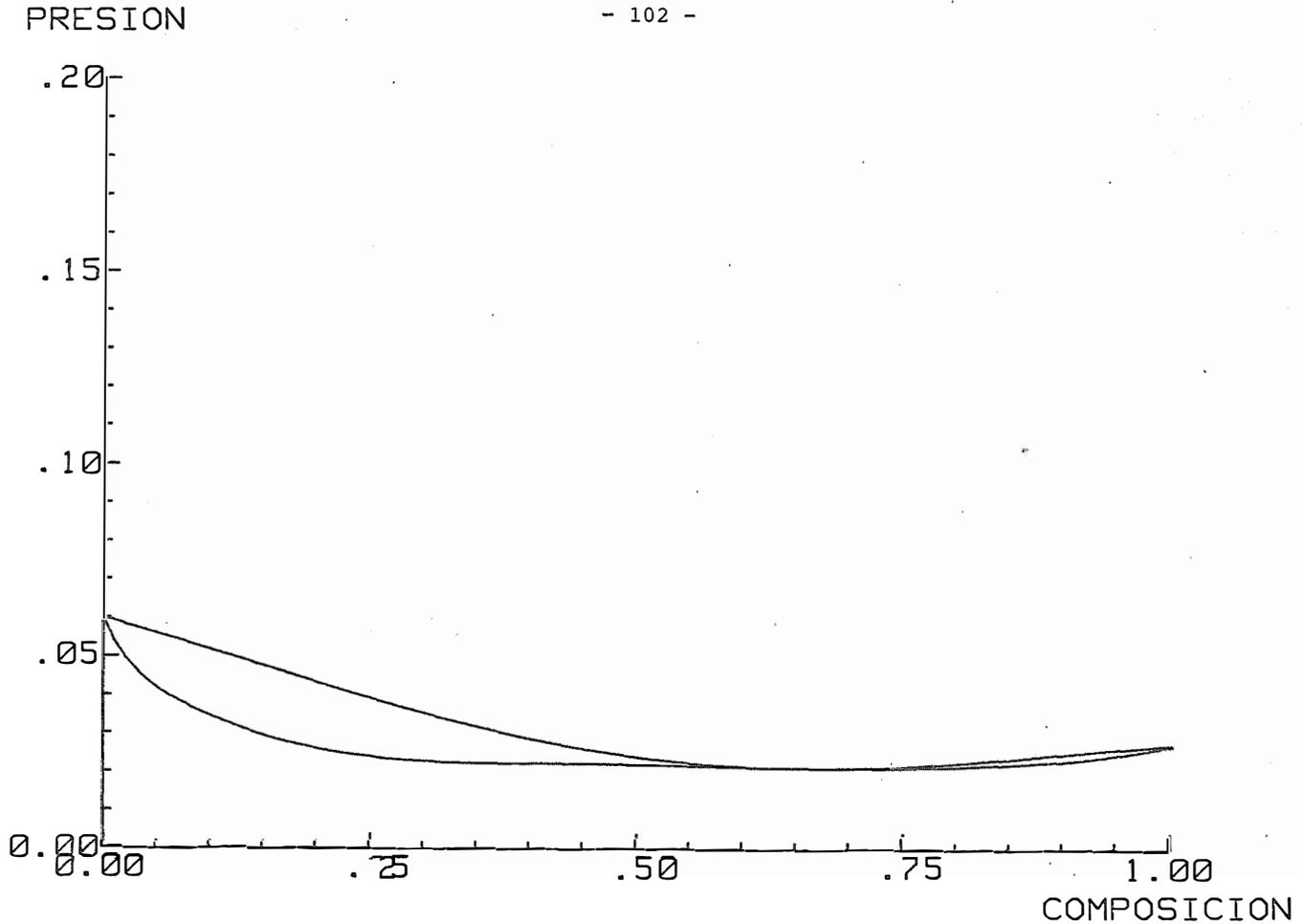


FIGURA 5.11. Diagrama de equilibrio de fases P vs x para la mezcla # 4 ($T=0.8$, $\zeta=0.10$, $\Lambda=-0.30$, $\xi=0.05$). El punto azeótropo se presenta en $P=0.013623$, $x_2=0.76874$.

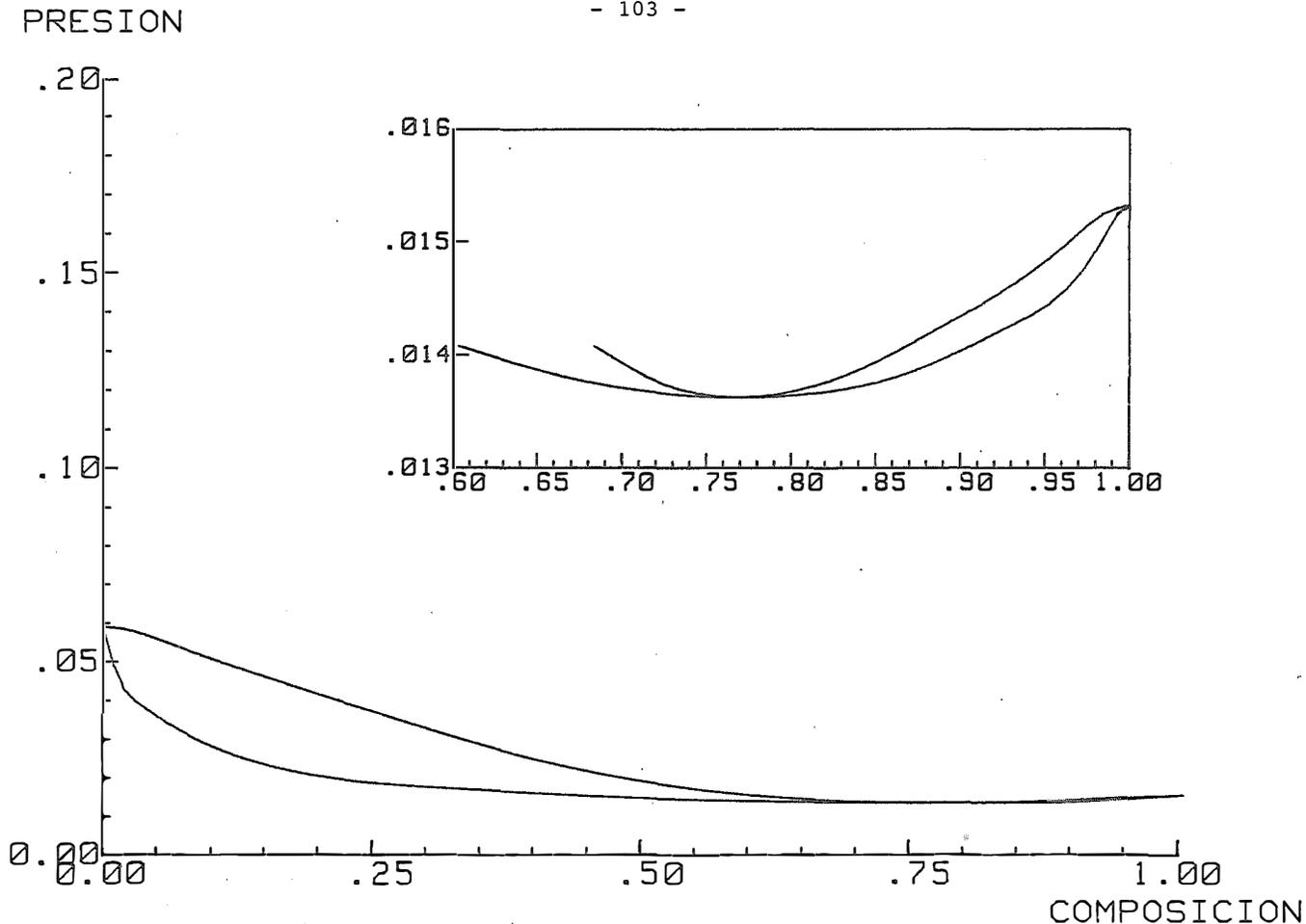


FIGURA 5. 12. Diagrama de equilibrio de fases P vs x para la mezcla # 5 ($T_x=0.8$, $\zeta=0.10$, $\Lambda=-0.30$, $\xi=0.00$). El punto azeótroico se presenta en $P=0.020663$, $x_2=0.66674$

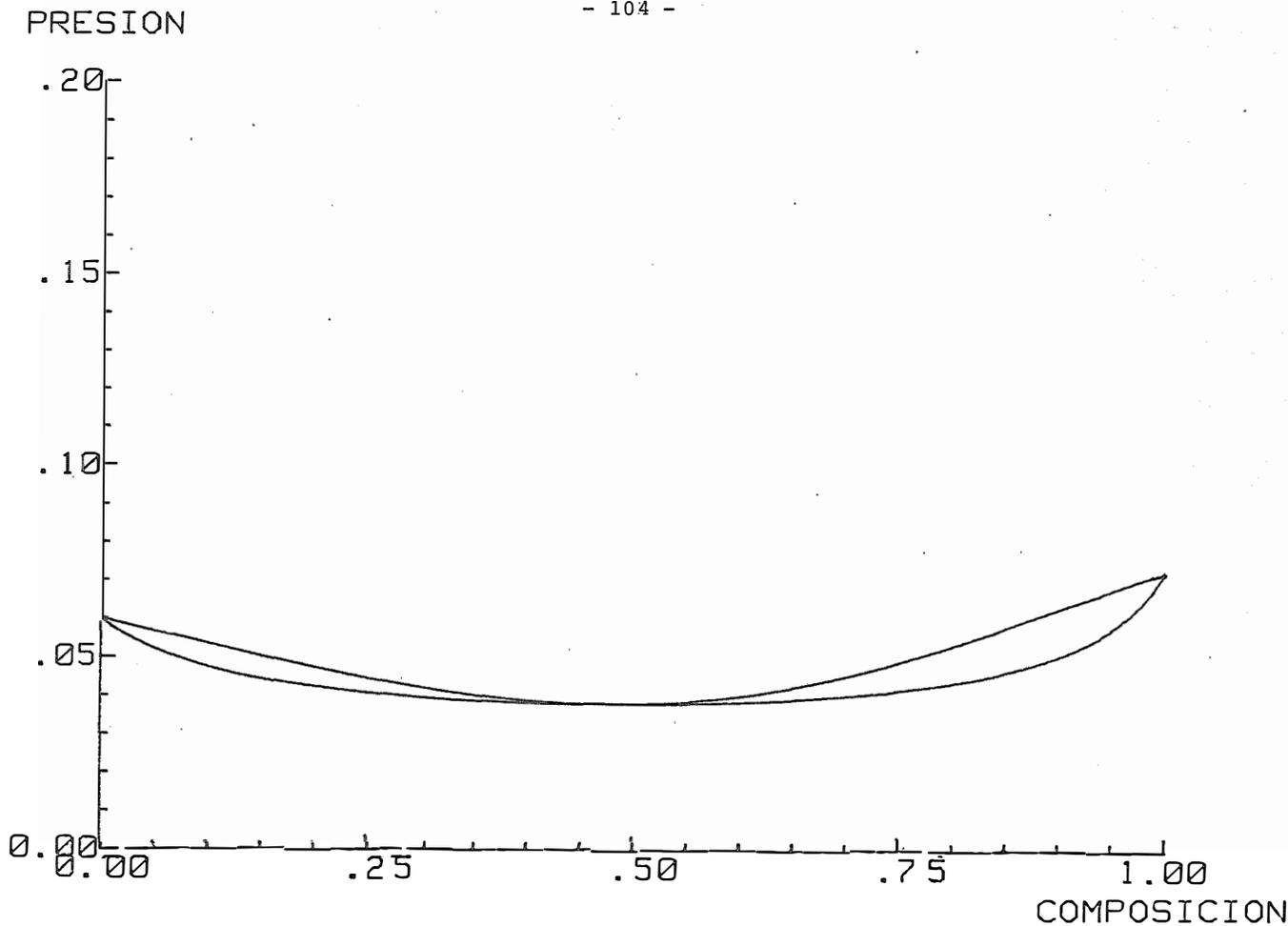


FIGURA 5.13. Diagrama de equilibrio de fases P vs x para la mezcla # 6 ($T_r=0.8$, $\zeta=0.10$, $\Lambda=-0.30$, $\xi=-0.10$). El punto azeótropo se presenta en $P=0.038341$, $x_2=0.47865$.

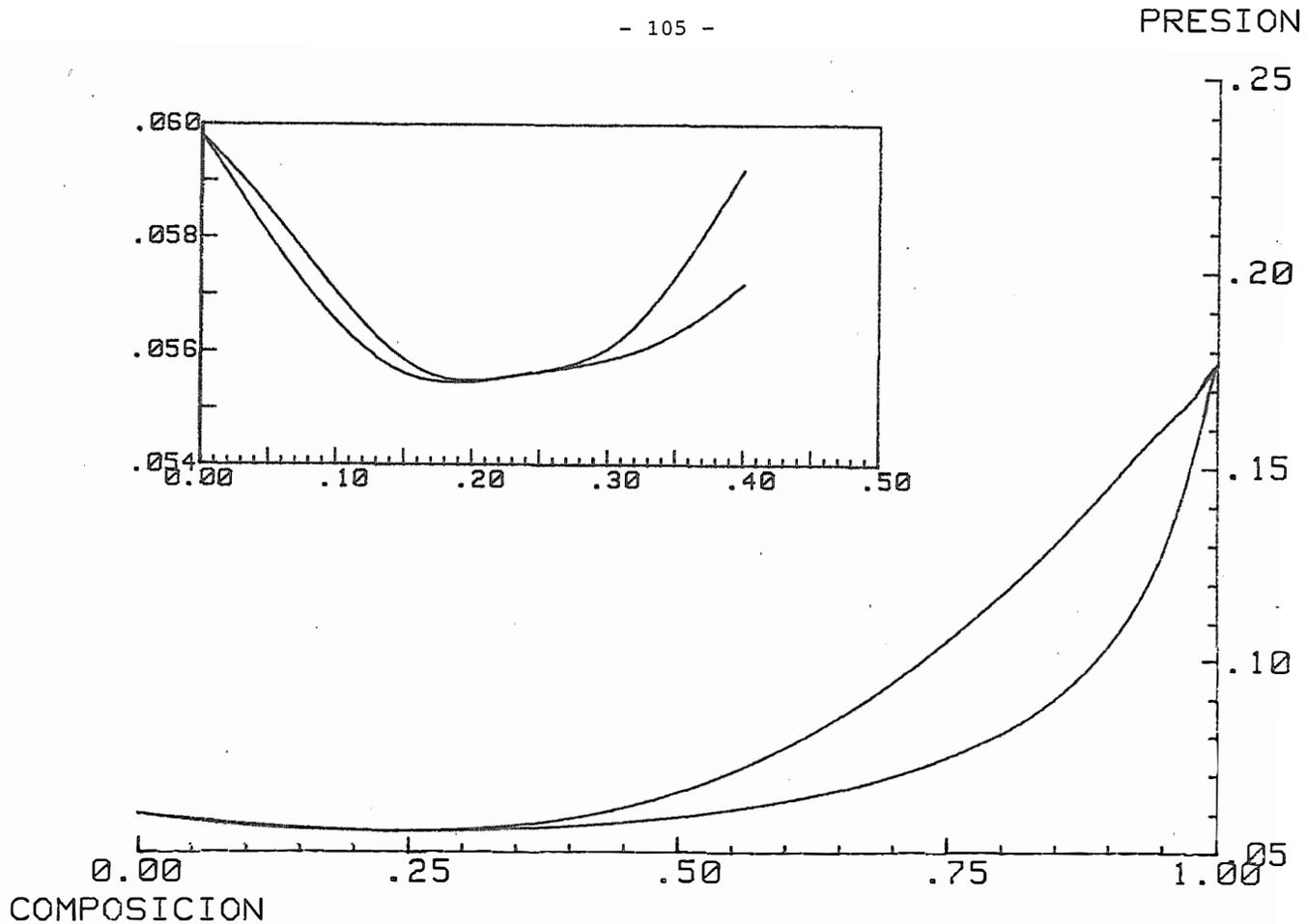


FIGURA 5.14. Diagrama de equilibrio de fases P vs x para la mezcla # 7 ($T_r=0.8$, $\xi=0.10$, $\Lambda=-0.30$, $\xi_r=-0.20$). El punto azeotropo se presenta en $P=0.055595$, $x_2=0.23704$.

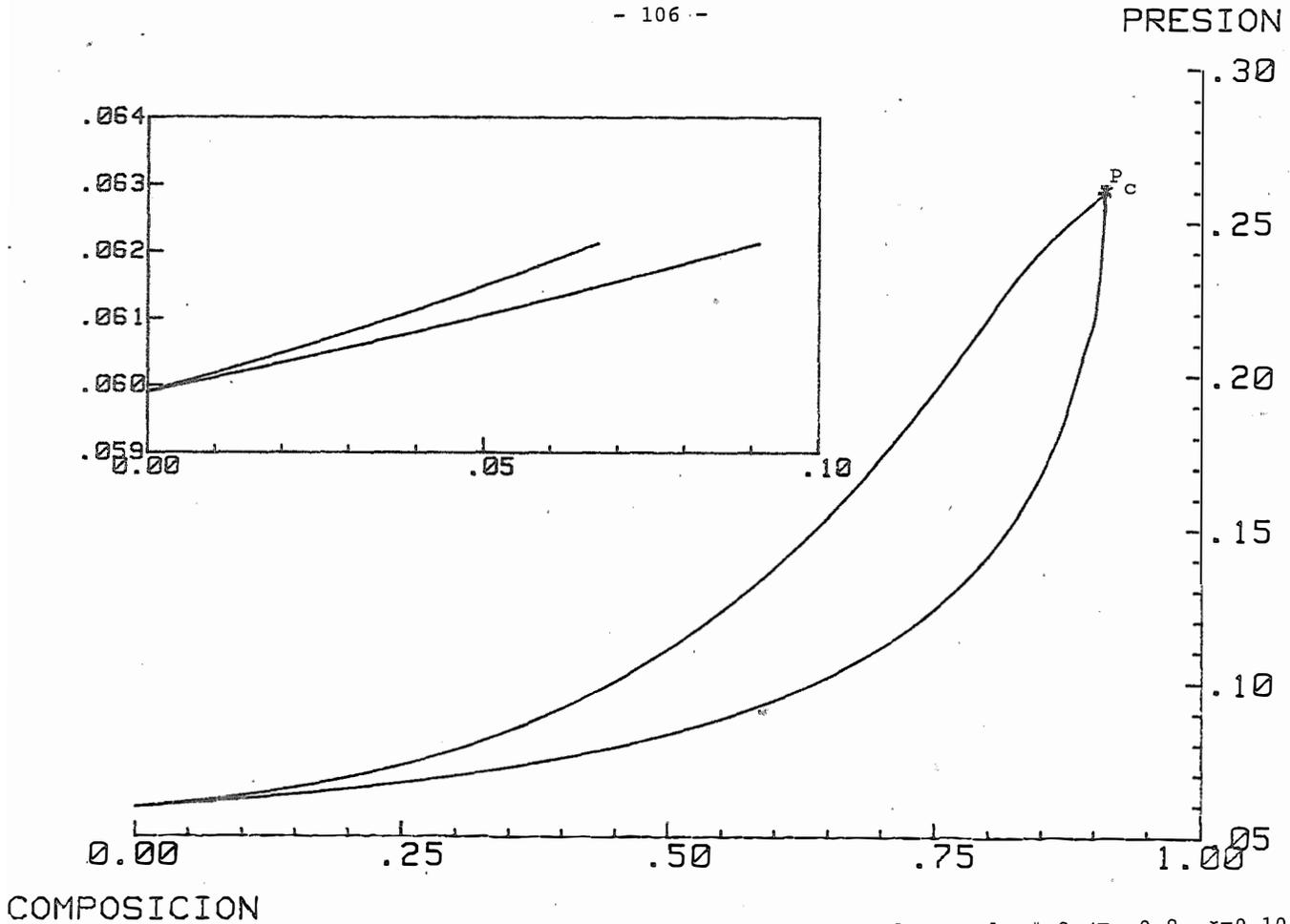


FIGURA 5.15. Diagrama de equilibrio de fases Pvs x para la mezcla # 8 ($T=0.8$, $\zeta=0.10$, $\Lambda=-0.30$, $\xi=-0.30$). No se presenta el fenómeno de azeotropía.

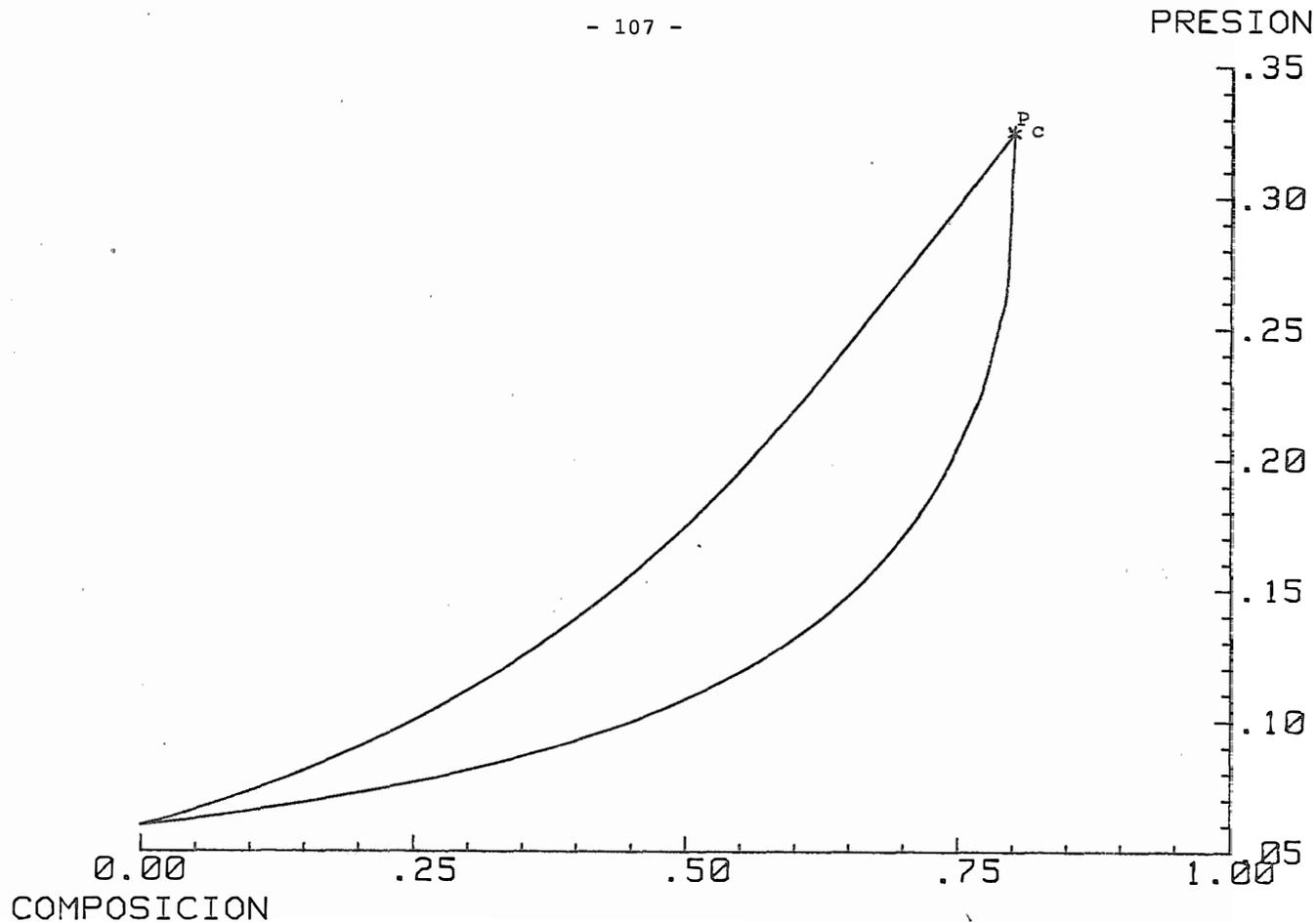


FIGURA 5.16. Diagrama de equilibrio de fases P vs x para la mezcla # 9 ($T_r=0.8$, $\zeta=0.10$, $\Lambda=-0.30$, $\xi=-0.40$). No se presenta el fenómeno de azeotropía.

vaporización dado por la ecuación,

$$\frac{\Delta h^{\text{vap}}}{RT} = \frac{1}{1 - [b_1(1-x^+) + b_2x^+] \rho_2^+} - \frac{1}{1 - [b_1(1-x^-) + b_2x^-] \rho_2^-} - 2\beta [(a_{11}(1-x^+) + a_{12}x^+(1-x^+) + a_{22}x^+) \rho_2^+ - (a_{11}(1-x^-) + a_{12}x^-(1-x^-) + a_{22}x^-) \rho_2^-] \quad (5.4)$$

dónde los superíndices + y - se refieren nuevamente a las fases de mayor y menor densidad global respectivamente. En la figura 5.17 se muestran las nueve curvas de calor de vaporización contra composición (Δh^{vap} vs x) que se obtuvieron y en cada una de ellas se indica con una cruz el punto azeótropo encontrado. Como se observa todas las mezclas estudiadas presentaron este tipo de azeotropía y los parámetros azeotrópicos para cada una de ellas se presentan en la tabla 5.2 (columna Δh^*).

Por último calculamos el valor de las tensiones interfaciales partiendo de los perfiles de densidad de los componentes de las mezclas (sección 3.1.1). con un programa llamado SIGMA que resuelve la integral analítica expresada en las ecuaciones 3.35 proponiendo como primera aproximación para la variación de la densidad respecto a la posición una for

DELTAH VS X(2)

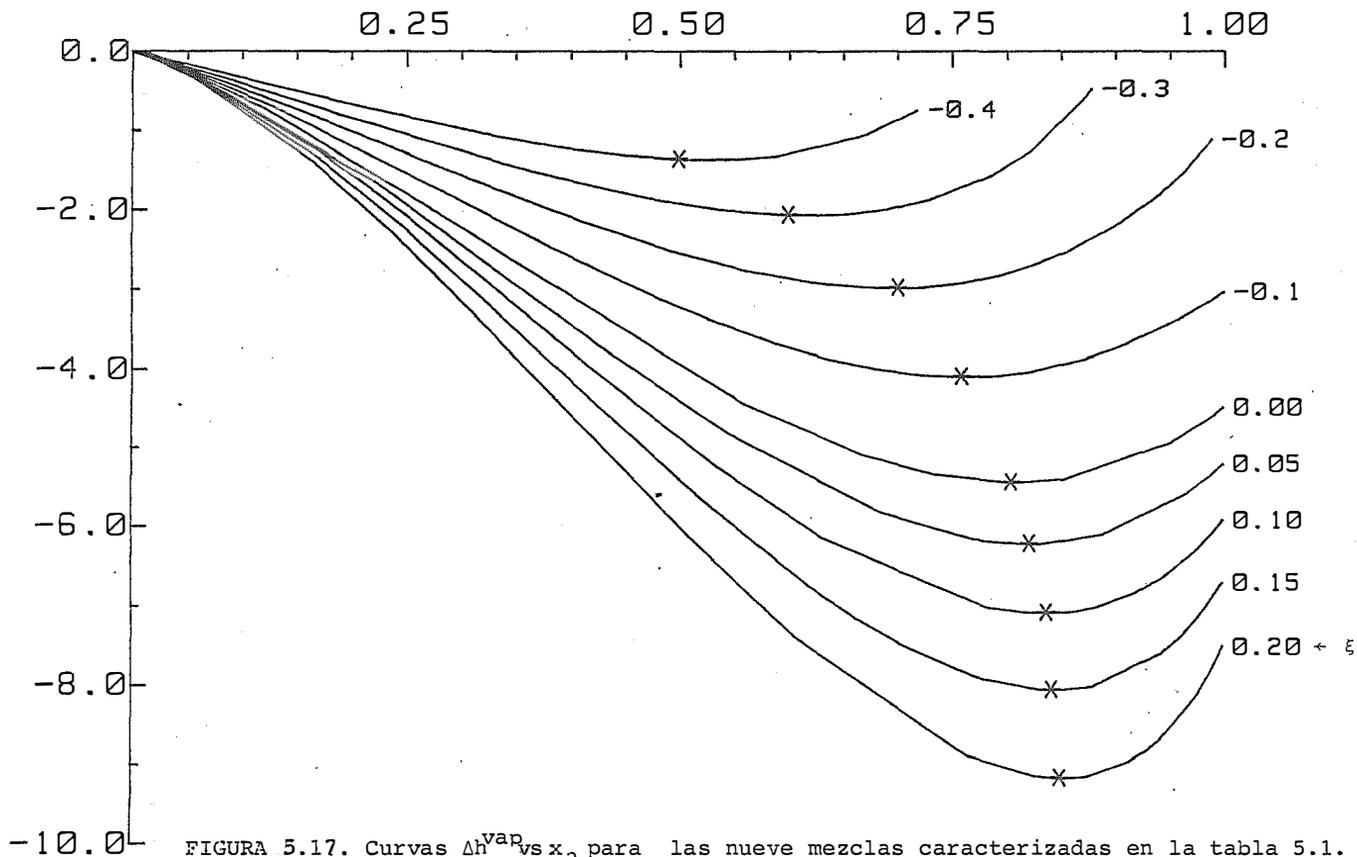


FIGURA 5.17. Curvas Δh^{var} vs x_2 para las nueve mezclas caracterizadas en la tabla 5.1. Las cruces indican los puntos azeótropos correspondientes (ver tabla 5.2).

ma exponencial del tipo

$$\rho_i(x) = \rho_i^u + A_{ij} e^{\pm \lambda_j x} \quad (5.5)$$

en donde ρ_i^u es la densidad para el caso uniforme, A_{ij} son las amplitudes y λ_j las constantes de decaimiento. Los subíndices i, j indican componente y fase respectivamente. Esta proposición cumple con las condiciones a la frontera dadas en las ecuaciones 3.37. Con estos valores iniciales de $\rho_i(x)$ el programa empieza el cálculo de los perfiles de densidad (ecs. 3.33) y de la tensión superficial (ecs. 3.39) utilizando el método de Simpson. La selección del mejor perfil se hace con base en la iteración que proporciona el valor mínimo para γ aceptándolo si el error de la densidad numérica, calculado como el cociente de la diferencia entre los valores obtenidos en las dos últimas iteraciones y la sumatoria de todos los puntos calculados en cada iteración, no excede al 1%.

En las figuras 5.18 y 5.19 se muestran los perfiles de densidad total y composición con respecto a la posición para dos composiciones antes de llegar al punto de azeotropía y la figura 5.20 corresponde a los perfiles en el punto de azeotropía para la mezcla # 5. Se observa como la curva del perfil de composición (x_2) contra la posición (\bar{x}) se va es-

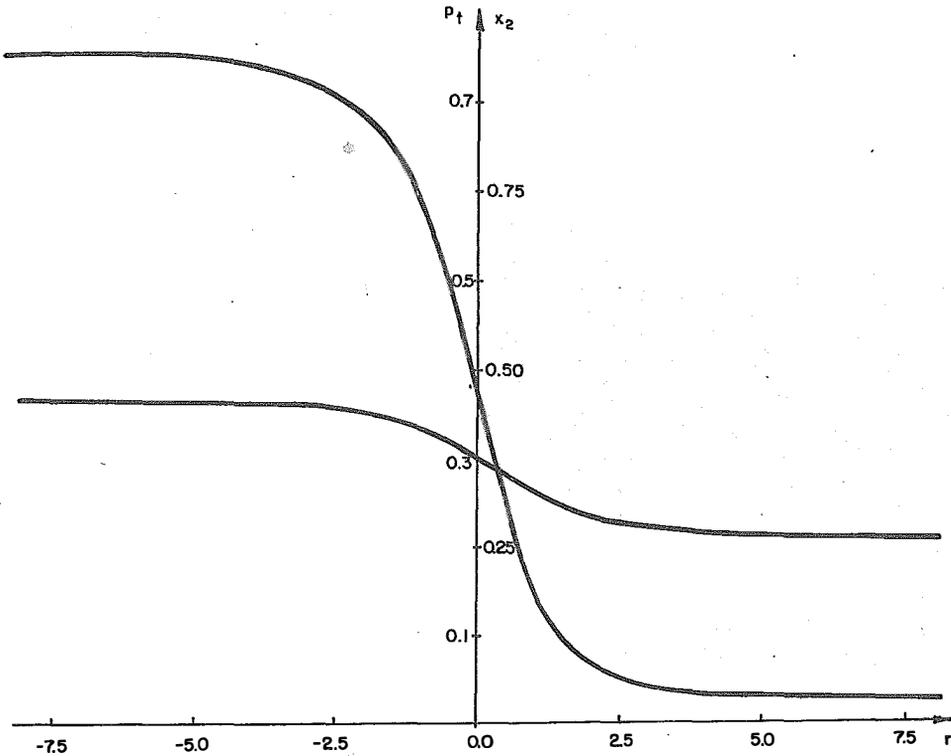


FIGURA 5.18. Perfiles de densidad total contra posición (ρ_t vs \bar{r}) y de composición contra posición (x_2 vs \bar{r}) para el punto doble $x_2 = 0.4352$, $y_2 = 0.2374$ de la mezcla # 5.

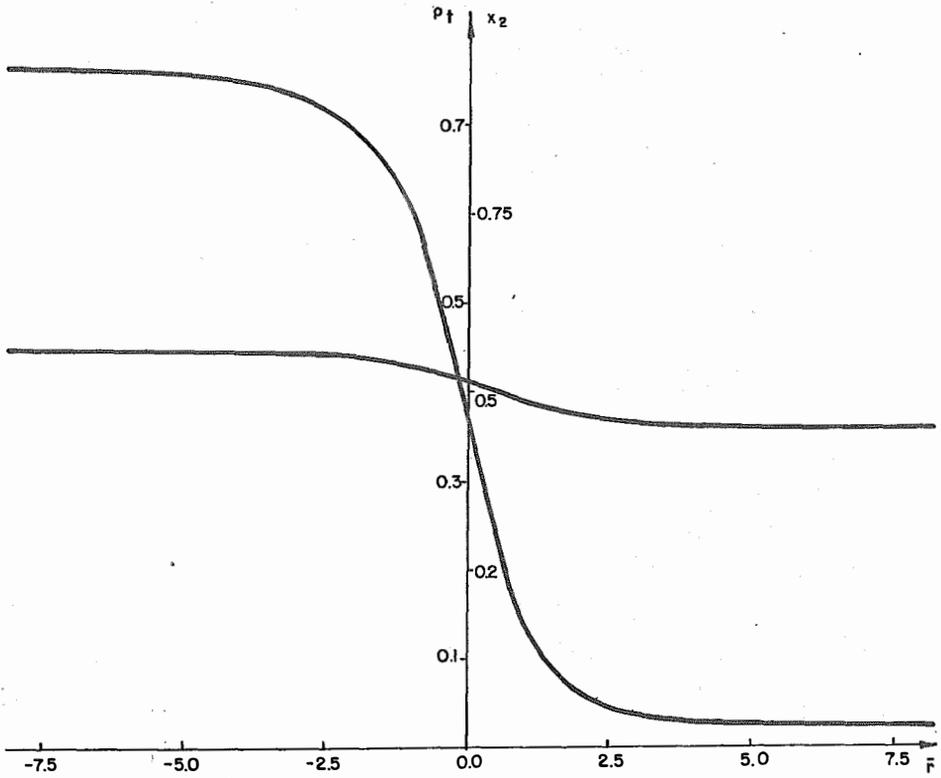


FIGURA 5.19. Perfiles de densidad total contra posición (ρ_t vs \bar{r}) y de composición contra posición (x_2 vs \bar{r}) para el punto doble $x_2 = 0.5565$, $y_2 = 0.4468$ de la mezcla # 5.

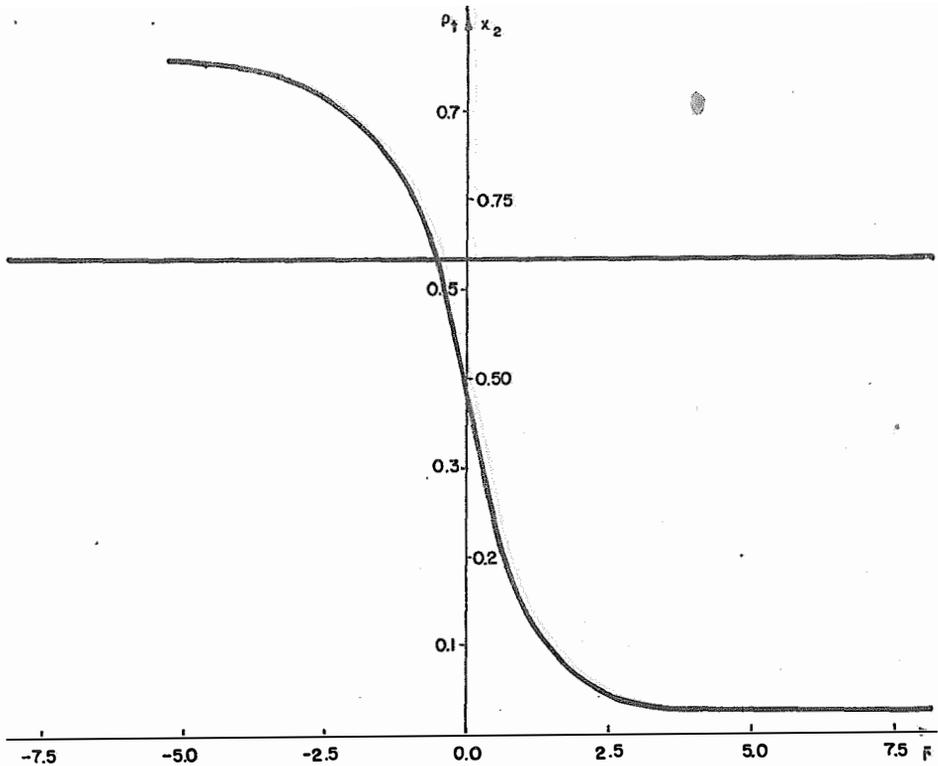


FIGURA 5.20. Perfiles de densidad total contra posición (ρ_t vs \bar{r}) y de composición contra posición (x_2 vs \bar{r}) para el punto azeótropo $x_2 = y_2 = 0.6667$ de la mezcla # 5.

tirando progresivamente hasta llegar a ser una línea recta en el punto azeótropo, en virtud de la igualdad de composiciones de las fases presentes. En la figura 5.21 se graficaron las curvas de tensión superficial contra composición (γ vs x) obtenidas para los nueve casos estudiados, nuevamente se indican con cruces los puntos azeótropos correspondientes que se encuentran detallados en la tabla 5.2 (columna γ^*). La única mezcla que no presenta azeotropía en tensión superficial es la # 9 ya que su curva no tiene punto extremo.

Lo que se encuentra comunmente en la literatura es el estudio del progreso de la azeotropía en presión de vapor al variar alguno de los parámetros de la terna T_r, ζ, λ . Con los cálculos hechos observamos la aparición o desaparición del fenómeno a diferentes valores del parámetro ξ y los resultados (ver tabla 5.2) muestran que el primer punto azeótropo en esta progresión se tendrá en $x_2 = 1$ para algún valor de ξ mayor a 0.10 y menor a 0.15. En el otro extremo de composición, $x_2 = 0$, aparecerá el fenómeno para algún valor de ξ comprendido entre -0.2 y -0.3. Los resultados de azeotropía en tensión superficial indican que el fenómeno desaparecerá en $x_2 = 0$ para algún valor de ξ mayor a -0.4 y menor a -0.3. Para el tipo de azeotropía en calor de vaporización

y' VS x_2

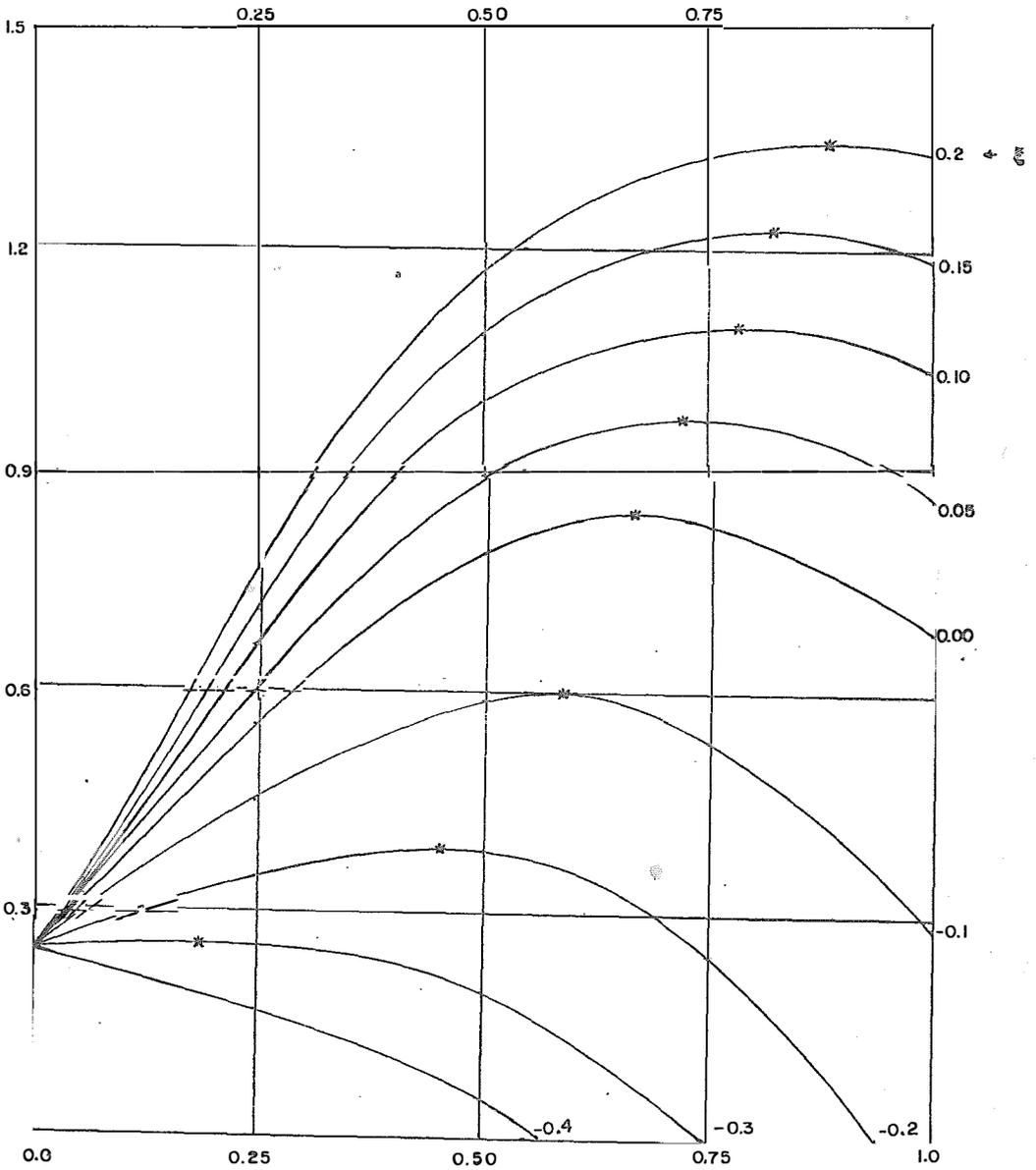


FIGURA 5.21. Curvas y' vs x_2 para las nueve mezclas caracterizadas en la tabla 5.1.

MEZCLA # 1	P* = -----	Δh^* = -9.167118	γ^* = 1.34040
$T_r = 0.80$	$x_2 = -----$	$x_2 = 0.85176890$	$x_2 = 0.876294$
$\zeta = 0.10$	$Y_2 = -----$	$Y_2 = 0.57987390$	$Y_2 = 0.649540$
$\Lambda = -0.3$	$\mu_1 = -----$	$\mu_1 = -6.74$	$\mu_1 = -7.0$
$\xi = 0.20$	$\mu_2 = -----$	$\mu_2 = -6.440146$	$\mu_2 = -6.399715$
MEZCLA # 2	P* = -----	Δh^* = -8.062901	γ^* = 1.2199440
$T_r = 0.80$	$x_2 = -----$	$x_2 = 0.8441076$	$x_2 = 0.8325514$
$\zeta = 0.10$	$Y_2 = -----$	$Y_2 = 0.73251675$	$Y_2 = 0.6862915$
$\Lambda = -0.3$	$\mu_1 = -----$	$\mu_1 = -6.61$	$\mu_1 = -6.0$
$\xi = 0.15$	$\mu_2 = -----$	$\mu_2 = -5.6217574$	$\mu_2 = -5.856966$
MEZCLA # 3	P* = 0.008133	Δh^* = -7.089377	γ^* = 1.09594
$T_r = 0.80$	$x_2 = 0.8853295$	$x_2 = 0.83905302$	$x_2 = 0.781446$
$\zeta = 0.10$	$Y_2 = 0.8853295$	$Y_2 = 0.80876968$	$Y_2 = 0.696841$
$\Lambda = -0.3$	$\mu_1 = -7.08805$	$\mu_1 = -6.5$	$\mu_1 = -6.0$
$\xi = 0.10$	$\mu_2 = -4.980084$	$\mu_2 = -5.070403$	$\mu_2 = -5.186465$

TABLA 5.2. Parámetros azeotrópicos de los tres tipos de azeotropía calculados para las nueve mezclas caracterizadas en la tabla 5.1.

MEZCLA # 4	$P^* = 0.013623$	$\Delta h^* = -6.223972$	$\gamma^* = 0.9692650$
$T_r = 0.80$	$x_2 = 0.768741$	$x_2 = 0.8229456$	$x_2 = 0.7225289$
$\zeta = 0.10$	$y_2 = 0.768743$	$y_2 = 0.8532278$	$y_2 = 0.6828003$
$\Lambda = -0.3$	$\mu_1 = -5.835$	$\mu_1 = -6.28$	$\mu_1 = -5.25$
$\xi = 0.05$	$\mu_2 = -4.633255$	$\mu_2 = -4.519396$	$\mu_2 = -4.851851$
MEZCLA # 5	$P^* = 0.020663$	$\Delta h^* = -5.445742$	$\gamma^* = 0.8412407$
$T_r = 0.80$	$x_2 = 0.6667506$	$x_2 = 0.8058131$	$x_2 = 0.6667506$
$\zeta = 0.10$	$y_2 = 0.6667433$	$y_2 = 0.8793900$	$y_2 = 0.6667433$
$\Lambda = -0.3$	$\mu_1 = -5.075$	$\mu_1 = -6.05$	$\mu_1 = -5.075$
$\xi = 0.00$	$\mu_2 = -4.381853$	$\mu_2 = -4.033661$	$\mu_2 = -4.381853$
MEZCLA # 6	$P^* = 0.038341$	$\Delta h^* = -4.100147$	$\gamma^* = 0.5946316$
$T_r = 0.80$	$x_2 = 0.4786595$	$x_2 = 0.7598674$	$x_2 = 0.7227689$
$\zeta = 0.10$	$y_2 = 0.4786512$	$y_2 = 0.8917140$	$y_2 = 0.8563336$
$\Lambda = -0.3$	$\mu_1 = -4.068$	$\mu_1 = -5.5$	$\mu_1 = -5.25$
$\xi = -0.1$	$\mu_2 = -4.131856$	$\mu_2 = -3.246211$	$\mu_2 = -3.338174$

TABLA 5.2. Continuación.

MEZCLA # 7	$P^* = 0.055595$	$\Delta h^* = -2.985494$	$\gamma^* = 0.3835818$
$T_r = 0.80$	$x_2 = 0.237040$	$x_2 = 0.7016998$	$x_2 = 0.4508237$
$\zeta = 0.10$	$Y_2 = 0.237040$	$Y_2 = 0.8687967$	$Y_2 = 0.5644810$
$\Lambda = -0.3$	$\mu_1 = -3.3649$	$\mu_1 = -4.9$	$\mu_1 = -3.75$
$\xi = -0.2$	$\mu_2 = -4.48286$	$\mu_2 = -2.664199$	$\mu_2 = -3.650081$
MEZCLA # 8	$P^* = \text{-----}$	$\Delta h^* = -2.072601$	$\gamma^* = 0.2517948$
$T_r = 0.80$	$x_2 = \text{-----}$	$x_2 = 0.6000519$	$x_2 = 0.1864636$
$\zeta = 0.10$	$Y_2 = \text{-----}$	$Y_2 = 0.7905762$	$Y_2 = 0.2677728$
$\Lambda = -0.3$	$\mu_1 = \text{-----}$	$\mu_1 = -4.2$	$\mu_1 = -3.25$
$\xi = -0.3$	$\mu_2 = \text{-----}$	$\mu_2 = -2.351363$	$\mu_2 = -4.090290$
MEZCLA # 9	$P^* = \text{-----}$	$\Delta h^* = -1.367706$	$\gamma^* = \text{-----}$
$T_r = 0.80$	$x_2 = \text{-----}$	$x_2 = 0.4998949$	$x_2 = \text{-----}$
$\zeta = 0.10$	$Y_2 = \text{-----}$	$Y_2 = 0.7069064$	$Y_2 = \text{-----}$
$\Lambda = -0.3$	$\mu_1 = \text{-----}$	$\mu_1 = -3.7$	$\mu_1 = \text{-----}$
$\xi = -0.4$	$\mu_2 = \text{-----}$	$\mu_2 = -2.157414$	$\mu_2 = \text{-----}$

TABLA 5.2. Continuación.

no se observó esta situación, ya que todas las curvas de la serie homóloga presentaron punto extremo.

Otro punto en el que teníamos interés era la coincidencia en la composición azeotrópica de al menos dos de los tres tipos de azeotropía calculados, situación que definimos como azeotropía completa. La única mezcla que coincidió con nuestra definición fué la de diámetros iguales, ya que presentó los puntos extremos en las gráficas de presión de vapor ($P^* = 0.020663$) y de tensión superficial ($\gamma^* = 0.8412407$) a la misma composición ($x_2 = 0.6667506$). En caso de que una mezcla cumpla con esta definición, la regla de las fases de Gibbs tendrá que escribirse como

$$L = C - F + 2 - \text{restricciones}, \quad (5.6)$$

donde L es el número de grados de libertad, C el número de componentes que conforman la mezcla y F el número de fases que se encuentran en equilibrio. De tal forma que para una mezcla binaria en equilibrio de dos fases que presente azeotropía en presión de vapor ($x_i^\alpha = x_i^\beta$) se tendría,

$$L = 2 - 2 + 2 - 1 = 1 \quad (5.7)$$

si además, a la misma composición la tensión superficial o el calor de vaporización son extremos, tendríamos,

$$L = 2 - 2 + 2 - 2 = 0 \quad (5.8)$$

y si tuviéramos coincidencia en los tres tipos de azeotropía,

$$L = 2 - 2 + 2 - 3 = -1, \quad (5.9)$$

lo cual implicaría que un tipo de azeotropía puede ocurrir en las mezclas binarias con un grado de libertad, dos azeotropías a la misma composición azeotrópica no tiene grados de libertad y azeotropía de los tres tipos es imposible en una mezcla binaria. Nuestros resultados para el modelo de mezcla para el caso $\xi = 0$ están pues en aparente contradicción con la regla de las fases. Sin embargo, cuando se observa la estructura de las ecuaciones del modelo se concluye que estas se reducen en número debido a las simetrías adicionales del mismo, como son la igualdad del tamaño de las moléculas y la consideración de atracciones uniformes de largo alcance. Si recordamos que la regla de las fases no es más que una enumeración de ecuaciones y variables,

el escribir

$$L = C - F + 2 - \text{restricciones} + \text{simetrías}, \quad (5.10)$$

permite establecer congruencia entre el modelo y la regla.

Por último, realizamos una comparación de nuestros resultados con 23 mezclas binarias que muestran azeotropía negativa descritas en la literatura²² (ver tabla 5.3). Los sistemas seleccionados se listaron en orden creciente del parámetro ξ al igual que las mezclas que calculamos.

La azeotropía común ocurre en el modelo de van der Waals - para un valor fijo del parámetro ξ cuando Λ es suficientemente negativa o positiva⁵ (ver figura 4.1). Para la mezcla de diámetros iguales ($\xi = 0$) Λ está definido como,

$$\Lambda = \frac{a_{11} - 2a_{12} + a_{22}}{a_{11} + a_{22}} \quad (5.11)$$

y como se vió en el capítulo 2, se pueden distinguir los tres casos siguientes,

$$\Lambda = 0, \implies a_{12} = \frac{1}{2}(a_{11} + a_{22}) ; \text{ no se presenta azeotropía,}$$

SISTEMA	T. Eb. (°C)	T ^{az} (°C)	x ^{az} (% peso)	a _i (ec. 3.10)	b _i (ec. 3.10)	ξ (ec. 4.5)	ζ (ec. 4.6)
1) Acido clorhídrico (HCl)	-80.0		27.5	3.6670	0.04081		
+		244.8				0.5407	-0.2179
Anilina (C ₆ H ₅ NH ₂)	184.35		72.5	26.500	0.13690		
2) 1-Octanol (C ₈ H ₁₇ OH)	194.4		87.0	46.5091	0.25490		
+		195.4				0.3693	-0.3903
Fenol (C ₆ H ₅ OH)	181.7		13.0	22.4953	0.11740		
3) Trifluoruro de Boro (BF ₃)	-100.0		-----	4.5706	0.05780		
+		140.0				0.2977	0.0598
Acido acético (CH ₃ CO ₂ H)	118.0		-----	17.590	0.1068		
4) Acido clorhídrico (HCl)	-80.0		38.0	3.6670	0.04081		
+		-2.0				0.2794	-0.1776
Eter metílico [(CH ₃) ₂ O]	-22.0		62.0	8.0730	0.07246		

TABLA 5.3. Parámetros azeotrópicos, constantes de van der Waals y parámetros de mezcla de 23 sistemas con azeotropía negativa seleccionados de la literatura²². (P=1atm.)

5) Acido bromhídrico (HBr)	-67.0		47.5	4.4510	0.4431		
+		126.0				0.1848	-0.4433
Agua (H ₂ O)	100.0		52.5	5.4640	0.03049		
6) Cloroformo (CHCl ₃)	61.2		17.0	15.170	0.1022		
+		79.9				0.1346	-0.1349
Metiletilcetona (C ₄ H ₈ O)	79.6		83.0	19.8804	0.1340		
7) Trifluoruro de Boro (BF ₃)	-100.0		60.0	4.5706	0.0578		
+		127.0				0.1125	0.0583
Eter metílico [(CH ₃) ₂ O]	-21.0		40.0	8.0730	0.07246		
8) Cloroformo (CH ₃ Cl)	61.2		77.0	15.170	0.1022		
+		64.8				0.0784	-0.3089
Diisopropil eter (C ₆ H ₁₄ O)	68.0		23.0	25.0124	0.1806		
9) 1-Butanol (C ₄ H ₁₀ O)	117.7		71.0	19.4040	0.1247		
+		118.7				0.0431	-0.0919
Piridina (C ₅ H ₅ N)	115.3		29.0	19.6375	0.1144		

TABLA 5.3. Continuación.

10) Cloroformo (CHCl_3)	61.2		80.0	15.170	0.1022		
+		64.7				0.0139	0.0156
Acetona [$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$]	56.2		20.0	13.910	0.0994		
11) Cloroformo (CHCl_3)	61.2		87.0	15.170	0.1022		
+		62.7				-0.0164	0.0450
Etil formato ($\text{HCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$)	54.15		13.0	14.800	0.1056		
12) Cloroformo (CHCl_3)	61.2		77.0	15.170	0.1022		
+		64.8				-0.0327	0.0613
Metil acetato ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$)	57.05		23.0	15.290	0.1091		
13) Acido acético ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$)	118.1		35.0	17.590	0.1068		
+		139.7				-0.0344	0.0137
Piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)	115.3		65.0	19.6375	0.1144		
14) Acido acético ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$)	118.1		77.0	17.590	0.1068		
+		119.5				-0.0498	0.0568
1,4 Dioxano ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)	101.5		23.0	19.164	0.1180		

TABLA 5.3. Continuación.

15) Benzonitrilo (C_6H_5CN)	190.7		49.0	33.390	0.1724		
+		196.0				-0.0877	0.0865
o-Cresol ($CH_3C_6H_4OH$)	191.5		51.0	17.8853	0.1446		
16) Acido clorhídrico (HCl)	-83.7		20.2	3.667	0.04081		
+		108.6				-0.1447	0.4550
Agua (H_2O)	100.0		79.8	5.464	0.03049		
17) Trifluoruro de Boro (BF_3)	-100.0		80.0	4.5706	0.0578		
+		180.0				-0.2185	0.3785
Amoniaco (NH_3)	-33.0		20.0	4.1700	0.03707		
18) m-Cresol (C_7H_8O)	202.8		62.0	31.3904	0.1607		
+		203.3				-0.2267	0.2588
Octanol ($C_8H_{17}OH$)	194.4		38.0	46.5061	0.2549		
19) Acido acético (CH_3CO_2H)	118.1		69.0	17.590	0.1068		
+		163.0				-0.2632	0.3110
Trietilamina ($C_6H_{15}N$)	89.5		31.0	27.170	0.1831		

TABLA 5.3. Continuación.

20) Acido iodhídrico (HI)	-35.5		87.0	6.1504	0.0524		
+		127.0				-0.2643	0.4481
Agua (H ₂ O)	100.0		43.0	5.464	0.03049		
21) o-Cresol (CH ₃ C ₆ H ₄ OH)	191.5		38.0	27.8853	0.1446		
+		196.9				-0.2761	0.3015
Octanol (C ₈ H ₁₇ OH)	195.0		62.0	46.5061	0.2549		
22) Dietilamina [(C ₂ H ₅) ₂ NH]	54.7		40.0	19.150	0.1392		
+		66.2				-0.3500	0.3641
Metanol (CH ₃ OH)	63.8		60.0	9.523	0.06702		
23) Acido fluorhídrico (HF)	19.54		35.6	9.1258	0.0715		
+		111.35				-0.4023	0.5341
Agua (H ₂ O)	100.0		64.4	5.4640	0.03049		

TABLA 5.3. Continuación.

si $\Lambda < 0$, $\Rightarrow a_{12} > \frac{1}{2}(a_{11} + a_{22})$; azeotropía negativa y

si $\Lambda > 0$, $\Rightarrow a_{12} < \frac{1}{2}(a_{11} + a_{22})$; azeotropía positiva.

La zona de azeotropía correspondiente a estos casos, está delimitada en una proyección Λ vs ζ por dos líneas rectas a 45° (ver diagrama maestro, figura 4.1). En la figura 5.21(a) indicamos en la zona sombreada la región de azeotropía. Si aumentamos el tamaño del componente con mayor temperatura crítica líquido-gas (T_c), tendremos $b_{22} > b_{11}$ y consecuentemente $\xi > 0$ provocando un corrimiento de la zona de azeotropía hacia la izquierda del eje de simetría ($\zeta = 0$) como mostramos en la figura 5.21(b). Al aumentar el tamaño del componente con menor temperatura crítica líquido-gas, tendremos $b_{11} > b_{22}$ y $\xi < 0$, el corrimiento de las líneas es ahora hacia la derecha del eje de simetría (ver figura 5.21(c)). Si en cada una de estas gráficas trazamos una línea horizontal a un valor $\Lambda = -0.3$, mismo que se mantuvo constante para las nueve mezclas calculadas y corresponde a un valor no "muy extremo" del calor de mezclado, obtenemos el intervalo de valores de ζ donde se tendrá azeotropía negativa. Si repitiéramos este procedimiento sistemáticamente barriendo todos los valores posibles del parámetro ξ obtendríamos dos líneas paralelas en una proyección ξ vs ζ cuya

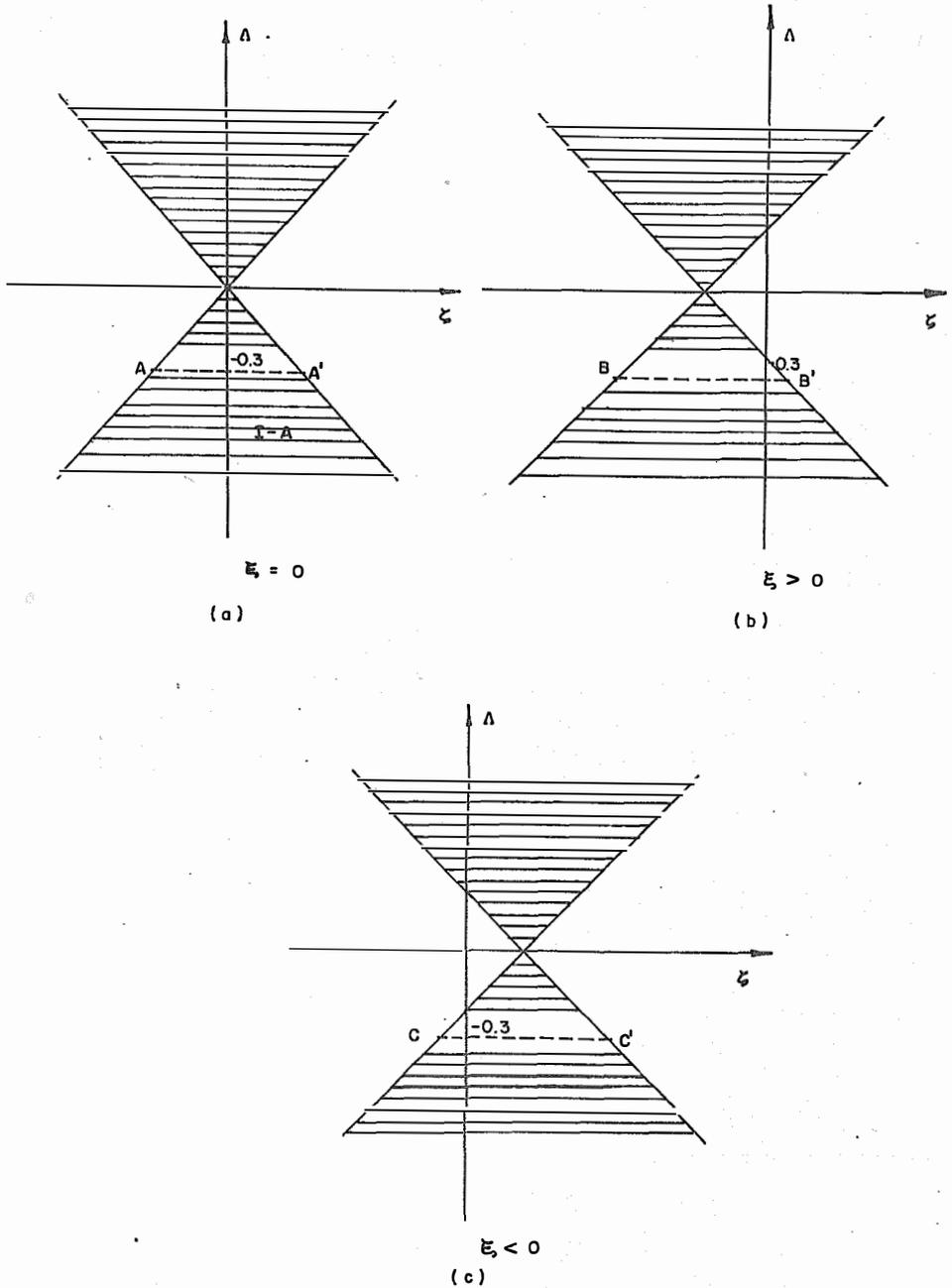


FIGURA 5.22. Proyecciones Λ vs ζ para diversos valores de ξ .

amplitud está en función del valor que se haya seleccionado para el parámetro Λ .

En la figura 5.23 se tienen dibujadas estas dos líneas paralelas (-----) además de los puntos que corresponden a las mezclas binarias con azeotropía negativa seleccionadas de la literatura. Observamos que la gran mayoría de estas caen dentro de la franja a excepción de aquellas con calores de mezclado mayores al límite seleccionado. Esto nos indica que nuestra predicción del fenómeno de azeotropía es aceptable.

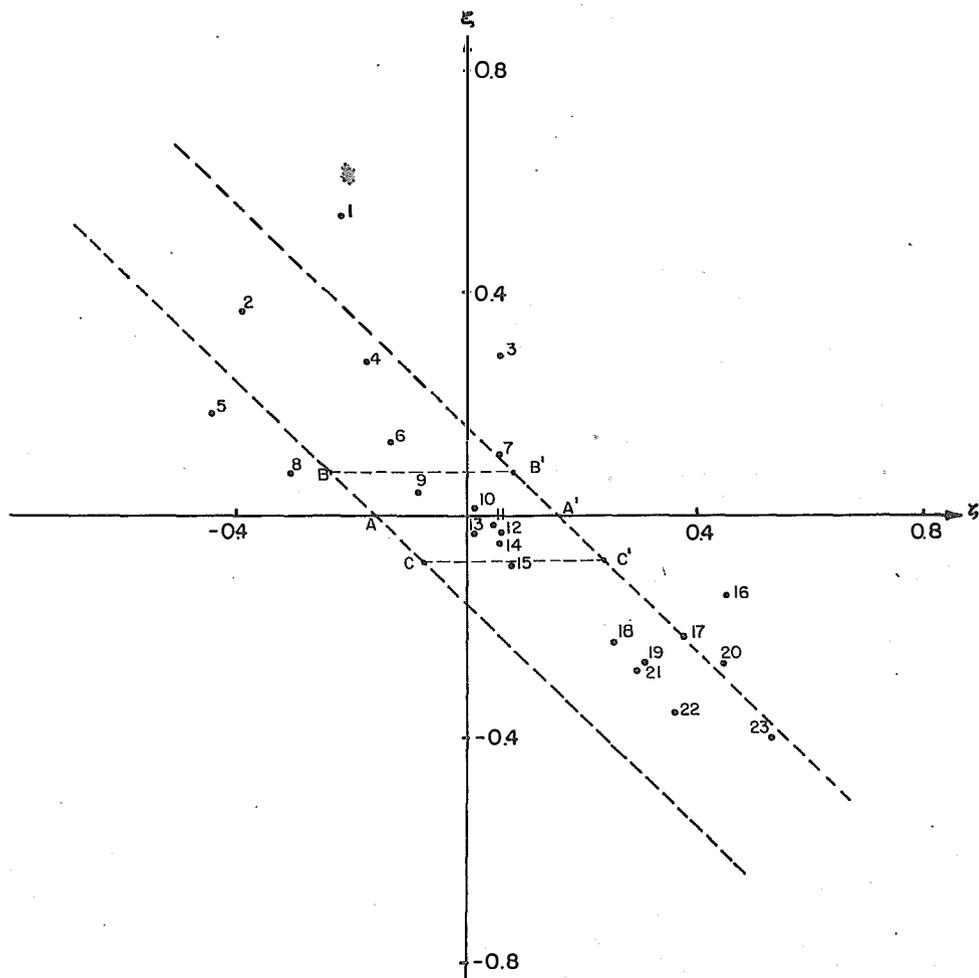


FIGURA 5.23. Ubicación de 23 mezclas binarias extraídas de la literatura en la proyección ξ vs ζ . Las líneas paralelas indican el límite seleccionado de λ .

6. CONCLUSIONES.

Las conclusiones de este trabajo son interesantes y prometedoras. Se explora por primera vez la azeotropía en presión de vapor a la par con la azeotropía en tensión superficial para el modelo de mezcla binaria de van der Waals, comprobando que para la mezcla de diámetros iguales ($b_{11} = b_{22}$) estos dos tipos de azeotropía se presentan a la misma composición azeotrópica. Para este tipo de mezclas, en las cuales coinciden al menos dos de los tres tipos de azeotropía estudiados a la misma composición se define el término de azeotropía completa. Al respecto, sólo la mezcla # 5 respondió a esta definición al coincidir dos de las azeotropías y no se encontró coincidencia de los tres tipos para ninguna de las mezclas calculadas.

Se define y realiza el primer estudio de azeotropía en calor de vaporización, que como ya se mencionó es indicativo de la igualdad de los calores molares parciales de vaporización de los componentes que conforman la mezcla. Se demuestra que el modelo de mezcla empleado, con sus parámetros correspondientes a_{ij} y b_{ij} predice cualitativamente la ocurrencia o ausencia de los tres tipos de azeotropía y,

por supuesto, la composición azeotrópica para cada uno de ellos.

Otro resultado de importancia es la ubicación en el diagrama ξ vs ζ de 23 sistemas binarios que muestran azeotropía negativa seleccionados de la literatura y la corroboración de las predicciones del modelo de van der Waals para este fenómeno. Esta comparación teórico-experimental no se había realizado con anterioridad. Este último resultado, nos hace afirmar que se puede predecir cualitativamente la ocurrencia de cualquiera de los tres tipos de azeotropía que puede presentar una mezcla fluida binaria real, disponiendo de los parámetros críticos y del volumen molar a baja temperatura para obtener los correspondientes parámetros ξ , ζ y Λ con los cuales se define una mezcla binaria de van der Waals. De esta forma, usando el procedimiento de cálculo presentado en este trabajo se pueden predecir los parámetros azeotrópicos para cualquiera de los tres tipos de azeotropía estudiados.

Comprobamos también la relación que guardan las azeotropías en presión de vapor y tensión superficial de la que nos hablan Progogine y Defay².

Sugerencias Para Trabajo Futuro.

- 1) Encontrar exactamente los límites de intervalo para los cuales aparece y desaparece la azeotropía negativa en presión de vapor, así como para los otros dos tipos de azeotropía estudiados.
- 2) Determinar los intervalos de los parámetros T_r , ζ y Λ dentro de los cuales las conclusiones y resultados del presente trabajo siguen siendo válidas.
- 3) Realizar un estudio similar en mezclas que presenten azeotropía positiva.
- 4) En el laboratorio de termofísica del Departamento de Física y Química Teórica se tiene calculada la azeotropía en presión de vapor para el sistema metanol-benceno que presenta un azeótropo positivo. Sería interesante determinar experimentalmente las variaciones de γ vs x y de Δh^{vap} vs x con el fin de encontrar los otros dos tipos de azeotropía y los parámetros azeotrópicos correspondientes.

- 5) Realizar un estudio teórico, haciendo uso del procedimiento descrito en el presente trabajo, para una mezcla de van der Waals equivalente a la calculada experimentalmente y comparar ambos resultados.

- 6) En función del éxito que se obtuviese en la comparación teórico-experimental descrita anteriormente, encontrar los parámetros que escalen aceptablemente los resultados que se obtengan con mezclas teóricas a mezclas reales.

BIBLIOGRAFIA.

- 1) W. Malesinsky, "Azeotropy and Other Theoretical Problems of Vapor-Liquid Equilibrium". Interscience Publishers, (1965).
- 2) R. Defay and I. Prigogine, "Surface Tension and Adsorption", Longmans, Green & Co. LTD. (1966).
- 3) B. Widom, J. Stat. Phys. **19**, 563(1978).
- 4) C. Varea, A. Valderrama and A. Robledo, J. Chem. Phys. **73**(12), 15 dec. 1980.
- 5) R.L. Scott and P.H. van Konynenburg, Discuss. Faraday Soc. **49**, 87(1970).
- 6) J.S. Rowlinson, "Liquids and Liquid Mixtures", Butterworth & Co. LTD. (1971).
- 7) R. Defay and I. Prigogine, "Chemical Thermodynamics", Longmans, Green & Co. LTD.
- 8) E. Tamir, A. Tamir and M.B. King, Chem. Eng. Sci. **36**, 759-64 (1980).

- 9) I. Wichterle, *Fluid Phase Equilibria* **1**, 161-172 (1977).
- 10) R.S. Berry, S.A. Rice and J. Ross, "Physical Chemistry. Part Two. Matter in Equilibrium: Statistical Mechanics and Thermodynamics". John Wiley & Sons (1980).
- 11) R. Aveyard and D.A. Haydon, "An Introduction to the Principles of Surfaces Chemistry". Cambridge University (1973).
- 12) G. Navascués, *Rep. Prog. Phys.* **42**, 1131-86 (1979).
- 13) A.S. Foust and et. al., "Principles of Unit Operations", Wiley International Edition (1959).
- 14) J.S. Rowlinson, *Nature* **244**, 414 (1973).
- 15) J. de Boer, *Physica* **73**,1 (1974).
- 16) K.E. Bett, J.S. Rowlinson and G. Saville, "Thermodynamics for Chemical Engineers", The Mit Press Cambridge, Massachusets.
- 17) R.L. Scott, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **76**,296 (1972).

- 18) J.M. Prausnitz, "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria", Prentice Hall, Inc. (1969).
- 19) A. Robledo and C. Varea, J. Stat. Phys. **26**(3), 513(1981).
- 20) G.W. Castellan, "Physical Chemistry", Addison-Wesley Publishing Co. (1972).
- 21) M.E. Costas, "Propiedades de Mojado de la Mezcla Binaria de van der Waals", Tesis de Maestría, Facultad de Química. U.N.A.M. (1982).
- 22) Azeotropic Data. Advances in Chemistry Series No. 6. Edited by The American Chemical Society (1952).