

ANÁLISIS GRÁFICO DE RESULTADOS AMBIGUOS EN EL CÁLCULO DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES

Salvador Pérez Cárdenas

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
Instituto Politécnico Nacional
aspcardenas@hotmail.com

Adelina Rosas Mercado

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
Instituto Politécnico Nacional
adealnitak@hotmail.com

Fabián David Martínez Valdés

Instituto Politécnico Nacional
fabianmarv@hotmail.com

Resumen

En el campo de acción de la termodinámica química, es frecuente usar modelos matemáticos para la estimación de propiedades fisicoquímicas de sustancias puras. En ocasiones el uso de estos modelos para ese propósito conduce a la obtención de resultados numéricos que pueden resultar ambiguos. Una posible solución a esta situación es la utilización de métodos gráficos para analizar y dilucidar cuál o cuáles de estos resultados son los adecuados y cuáles son simplemente resultados matemáticos sin significado físico. El propósito de este trabajo es ilustrar este camino con algunos casos de este tipo de indefiniciones.

Palabras clave: equilibrio de fases, modelo matemático, método gráfico, ambigüedad.

Introducción

En el caso de sustancias puras (o de mezclas) es con frecuencia una necesidad determinar las condiciones en las que se establece el equilibrio de fases; por ejemplo, para una sustancia pura puede ser necesario saber a qué temperatura hierve un líquido a cierta presión (equilibrio líquido-vapor [ELV]) o, dada cierta temperatura, a qué presión sublimará (equilibrio sólido-vapor [ESV]), etc. Desde luego esto puede hacerse

experimentalmente, por ejemplo, fácilmente puede determinarse la temperatura a la que hierve el agua sometida a cierta presión conocida, sea el caso de la Ciudad de México, simplemente con ayuda de un termómetro. Sin embargo, no siempre es sencillo o cómodo llevar a cabo experimentos cada vez que se requiere conocer las condiciones del equilibrio de fases. Para evitar esto, se han desarrollado modelos matemáticos (una o más ecuaciones que pretenden representar el comportamiento físico de sistemas reales). Algunos modelos se ajustan mejor a esta necesidad, por ejemplo, la ecuación de Antoine describe mejor el equilibrio líquido-vapor (ebullición) que la de Clausius-Clapeyron.

Sin embargo, a veces, el uso de estos modelos matemáticos, cuyo propósito es estimar o predecir las condiciones en que estos equilibrios ocurren, conducen a resultados que en ocasiones son ambiguos y no es fácil discriminar cuál es el más adecuado.

En estos casos, un análisis gráfico puede ayudar a encontrar el, o los valores más aproximados a la realidad física. A continuación se aplicará este criterio de verificación a algunos casos sencillos.

Caso 1:

Para el HCN se sabe que la presión de saturación del vapor en equilibrio con la fase sólida (sublimación), está dada por la siguiente expresión:

$$\ln P_{sól}^{sat} = 21.5039 - \frac{4292.4883}{T_{sub}} \quad (1)$$

Para el equilibrio entre las fases líquida y vapor (ebullición), se sabe que:

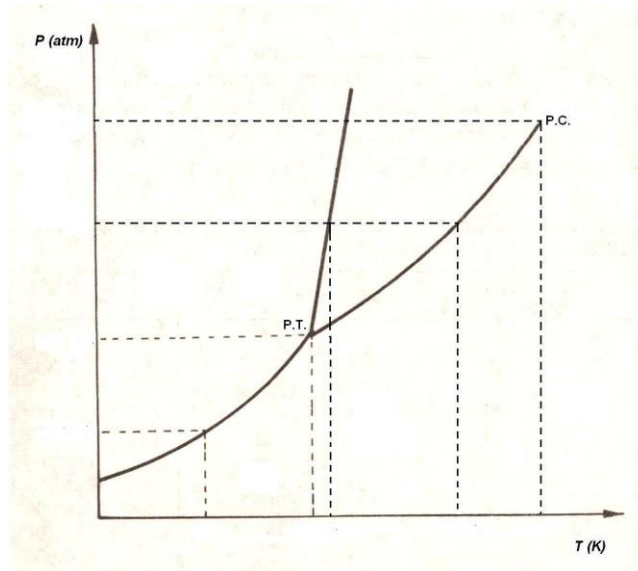
$$\ln P_{eb}^{sat} = 17.8326 - \frac{3345.801}{T_{eb}} \quad (2)$$

Expresiones en las cuales la presión deberá expresarse en milímetros de mercurio (mmHg) y la temperatura en kelvin.

Determinar la presión y la temperatura en el Punto Triple (PT).

Solución:

Para una sustancia pura, el diagrama típico de fases es de la forma:



En el Punto Triple, las dos ecuaciones anteriores son igualmente válidas y entonces:

$$21.589 - \frac{4292.488}{T_{PT}} = 17.8326 - \frac{3345.801}{T_{PT}} \quad (3)$$

El subíndice PT es obligado por que sólo en el Punto Triple la anterior expresión es válida; resolviendo para T_{PT} se encuentra fácilmente que:

$$T_{PT} = 257.85 \text{ K}$$

y sustituyendo en cualquiera de las dos ecuaciones originalmente planteadas, se tiene que

$$P_{PT} = 126.62 \text{ mmHg}$$

En este caso no se presenta ninguna ambigüedad, los cálculos fueron directos y no presentaron ninguna inconsistencia.

Caso 2:

Para el agua se sabe que, para el equilibrio sólido-vapor (ESV):

$$\ln P_{sól}^{sat} = 24.2608 - \frac{6200.415}{T_{sub}} \quad (1)$$

Para el equilibrio líquido-vapor (ELV):

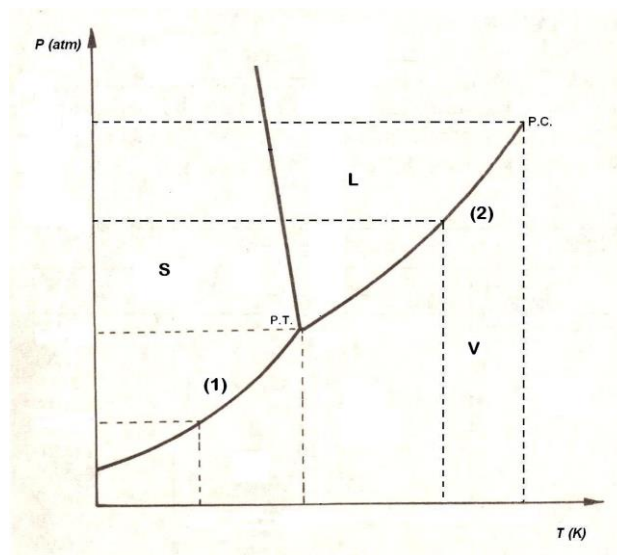
$$\ln P_{liq}^{sat} = 18.3036 - \frac{3816.44}{T_{eb} - 46.13} \quad (2)$$

En ambas ecuaciones la presión deberá expresarse en mmHg y la temperatura en kelvin.

Determinar la presión y la temperatura en el Punto Triple (PT).

Solución:

Para una sustancia pura (en este caso agua), el diagrama de fases a presiones bajas tiene la forma siguiente



La ecuación (1) corresponde a la línea de equilibrio sólido-vapor y la ecuación (2) a la línea de equilibrio líquido-vapor; en consecuencia ambas ecuaciones son válidas en el Punto Triple, por lo que puede plantearse que:

$$24.2608 - \frac{6200.415}{T_{PT}} = 18.3036 - \frac{3816.44}{T_{PT} - 46.13} \quad (3)$$

El subíndice PT es obligado porque sólo en el Punto Triple la igualdad anterior es válida. Resolviendo para T_{PT} , se obtiene una ecuación cuadrática:

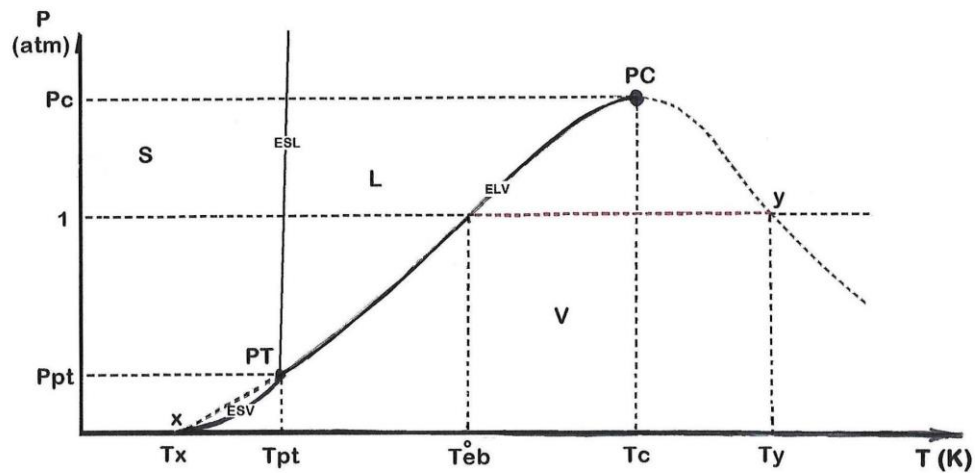
$$T_{PT}^2 - 446.329 T_{PT} + 48014.965 = 0 \quad (4)$$

Como toda ecuación de segundo grado, la expresión (4) tiene dos soluciones:

$$T_{PT1} = 265.44 \text{ K} \text{ y } T_{PT2} = 180.87 \text{ K}$$

Las dos raíces son positivas en la escala Kelvin de temperatura absoluta, ¿cuál es la correcta?

Si se analiza el comportamiento matemático de las líneas descritas por las ecuaciones (1) y (2), se tiene algo como lo representado en el extremo izquierdo del siguiente diagrama de fases:



Es desde luego evidente que las líneas correspondientes al ELV y al ESV convergen en el Punto Triple (PT), pero si las líneas se extrapolan, se genera otro punto en que ambas convergen: **x**; sin embargo este punto es solamente una mera solución matemática del sistema de ecuaciones (1) y (2), pero no tiene ningún significado físico. En consecuencia, cuando para el Punto Triple se obtienen raíces correspondientes a dos temperaturas positivas absolutas, la válida es siempre la mayor, en nuestro caso 265.44 K. Para la presión en el punto triple, bastará con sustituir el valor correcto de temperatura en cualquiera de las dos ecuaciones de partida, con lo que se obtiene:

$$P_{PT} = 2.37 \text{ mmHg}$$

Caso 3:

Para cierta sustancia se sabe que, para el equilibrio sólido-vapor:

$$\log P_{sól}^{sat} = 10 - \frac{1630.7}{T_{sub}} \tag{1}$$

Y que para el equilibrio líquido-vapor:

$$\log P_{líq}^{sat} = 11.83 - \frac{1612.5}{T_{eb}} - 0.0123 T_{eb} \quad (2)$$

Donde la presión deberá expresarse en mmHg y la temperatura en kelvin.

Determinar:

- La presión y la temperatura en el Punto Triple.
- La temperatura de ebullición normal.

Solución:

a) En el punto triple las ecuaciones (1) y (2) son ambas válidas y entonces:

$$11.83 - \frac{1612.5}{T_{PT}} - 0.0123 T_{PT} = 10 - \frac{1630.7}{T_{PT}} \quad (3)$$

Al simplificar la anterior expresión, se llega a una ecuación cuadrática:

$$T_{PT}^2 - 148.7888 T_{PT} - 1338.559 = 0 \quad (4)$$

Que tiene, claro, dos raíces:

$$T_{PT1} = 157.298 \text{ K} \text{ y } T_{PT2} = -8.509 \text{ K}$$

Por supuesto, como se indicó en el caso anterior, sólo uno de los dos resultados tiene significado físico y el otro es solamente una solución matemática del sistema de ecuaciones; por otro lado, no puede tenerse un sistema físico real con una temperatura absoluta negativa, por lo que la respuesta correcta es la única raíz positiva: 157.298 K.

Para calcular la presión en el punto triple bastará con sustituir la temperatura correcta en cualquiera de las dos ecuaciones iniciales, con lo que se obtiene que:

$$P_{PT} = 0.4296 \text{ mmHg}$$

b) La temperatura de ebullición normal se puede calcular sustituyendo la presión normal (760 mmHg) en la ecuación para el equilibrio líquido-vapor:

$$\log 760 = 11.83 - \frac{1612.5}{T_{eb}^0} - 0.0123 T_{eb}^0 \quad (5)$$

Que conduce a la ecuación cuadrática:

$$(T_{eb}^0)^2 - 727.576 T_{eb}^0 - 131097 = 0 \quad (6)$$

Que tiene dos raíces:

$$T_{eb1}^0 = 399.0 \text{ y } T_{eb2}^0 = 328.5 \text{ K}$$

Son dos raíces reales positivas, es decir, dos temperaturas absolutas positivas, ¿cuál es la correcta?

El comportamiento de la ecuación para el equilibrio líquido vapor se ilustra a la derecha de la figura anterior: desde temperaturas bajas hasta el punto crítico (PC), un aumento en la temperatura se traduce en un incremento en la presión, lo que es lógico. Sin embargo, a partir del punto crítico, un aumento en la temperatura acarrearía una disminución en la presión lo que, desde luego, no es posible en la realidad. Por otro lado, la temperatura crítica es la temperatura más alta a la que un líquido puede existir como tal; suponer entonces equilibrio líquido vapor a temperaturas superiores a la crítica es una grave inconsistencia. La temperatura más alta de las dos calculadas corresponde a la del punto **y** que no corresponde con ninguna situación real.

Como conclusión, puede entonces decirse que, cuando dos raíces reales positivas resultan al calcular temperaturas de ebullición, la correcta es entonces la menor.

Por cierto, la ecuación para el ELV de este último caso, permite estimar los parámetros del Punto Crítico (PC). Si se cambia de base de logaritmos de 10 a *e*, la ecuación mencionada queda:

$$\ln P_{líq}^{sat} = 27.2396 - \frac{3712.926}{T_{eb}} - 0.02832 T_{eb} \quad (7)$$

Como

$$\frac{d \ln P_{líq}^{sat}}{dT_{eb}} = \frac{\Delta \bar{H}_{eb}}{RT_{eb}^2}$$

Entonces:

$$\frac{3712.926}{T_{eb}^2} - 0.02832 = \frac{\Delta \bar{H}_{eb}}{RT_{eb}^2} \therefore$$

$$\Delta \bar{H}_{eb} = 3712.926R - 0.02832RT_{eb}^2$$

Pero en el Punto Crítico (PC), $\Delta\bar{H}_{cb} = 0$, y entonces:

$$0 = 3712.923R - 0.02832RT_C^2 \therefore$$

$$T_C = \sqrt{\frac{3712.923}{0.02832}} = 362.09 \text{ K}$$

al sustituir esta temperatura en la ecuación para el equilibrio líquido vapor, se obtiene que:

$$P_C = 838.03 \text{ mmHg}$$

Los parámetros del Punto Crítico corresponden con el punto correspondiente al máximo de la curva de ELV en el diagrama anterior.

Bibliografía:

1. *Fundamentos de Termodinámica*. Salvador Pérez Cárdenas. Editorial Limusa, S.A. de C.V., México, 1990.
2. *Solución de Problemas en Termodinámica*. Salvador Pérez Cárdenas y Adelina Rosas Mercado. IPN, Academia de Fisicoquímica del Departamento de Ingeniería Química Industrial, ESQIE, México, 1993.