



ACERCA DE ALGUNOS MODELOS DE SOLUCIONES LÍQUIDAS

Salvador Pérez Cárdenas
Instituto Politécnico Nacional
aspcardenas@hotmail.com

Fabián Martínez Valdés
Instituto Politécnico Nacional
fabianmarv@hotmail.com

Adelina Rosas Mercado
Instituto Politécnico Nacional
adealnitak@hotmail.com

Resumen

Los modelos que pretenden describir el comportamiento de soluciones líquidas son muy útiles en la termodinámica del equilibrio de fases para contar con instrumentos probados para la descripción del comportamiento de mezclas líquidas. Sin embargo, es común en la literatura especializada, incluso en los libros de texto, omitir algunos aspectos que conviene considerar para tener criterios confiables para el uso de tales modelos. En este trabajo se analizan algunos aspectos que se consideran válidos para ese propósito.

Palabras clave: termodinámica, solución líquida, modelos

Por definición:

$$G = U + PV - TS \quad \dots(1)$$

De donde:

$$dG = dU + PdV + VdP - Tds - SdT \quad \dots(2)$$

Pero, si no se presenta otro trabajo que el de expansión o compresión:

$$TdS = dq = dU + PdV$$

Sustituyendo en la ecuación (2) y simplificando,

$$dG = VdP - SdT \quad \dots(3)$$

A temperatura constante y para una mol:



$$d\bar{G} = \bar{V}dP \quad \dots(4)$$

Para un gas ideal 'i' puro:

$$d\bar{G}_i^\# = RTd \ln P \quad \dots(5)$$

Si el gas ideal 'i' forma parte de una mezcla:

$$d\bar{G}_i = RTd \ln P_i$$

Ya que $P_i = y_i P$, sustituyendo en (5), se obtiene que:

$$d\bar{G}_i = RTd \ln(y_i P) \quad \dots(6)$$

Si a la ecuación (6) se le resta la (5), se obtendrá el cambio de energía libre cuando una mol de gas 'i', pasa del estado puro a formar parte de una mezcla, es decir el cambio de energía libre de mezclado por cada mol de gas 'i':

$$d\bar{G}_{Mi} = d\bar{G}_i - d\bar{G}_i^\# = RTd \ln y_i$$

Integrando:

$$\Delta\bar{G}_{Mi} = RT \ln y_i \quad \dots(7)$$

El cambio total de mezclado para todos los gases que forman la solución que, por estar formadas por gases ideales será también ideal, será:

$$\Delta G_M^{SI} = \sum_i n_i RT \ln y_i = RT \sum_i n_i \ln y_i \quad \dots(8)$$

Para el caso de una solución líquida ideal:

$$\Delta G_M^{SI} = \sum_i n_i RT \ln x_i = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad \dots(9)$$

Si la solución líquida **no** es ideal, en vez de la composición interviene la **actividad**, que se define (Lewis) como

$$a_i = \gamma_i x_i \quad \dots(10)$$

Y entonces:

$$\Delta G_M^{SNI} = RT \sum_i n_i \ln a_i = RT \sum_i n_i \ln(\gamma_i x_i) \quad \dots(11)$$

Por cada mol de solución, las ecuaciones (9) y (11) tomarán la forma:

$$\Delta\bar{G}_M^{SI} = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad \dots(12)$$

$$\Delta\bar{G}_M^{SNI} = RT \sum_i x_i \ln(\gamma_i x_i) \quad \dots(13)$$

La resta de la ecuación (12) de la (13), define lo que se conoce como **energía libre en exceso**:



$$\bar{G}^E = \Delta \bar{G}_M^{SNI} - \Delta \bar{G}_M^{SI} = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad \dots(14)$$

Para el total de la solución:

$$G^E = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i \quad \dots(15)$$

De donde:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i n_i \ln \gamma_i \quad \dots(16)$$

Y entonces:

$$\ln \gamma_i = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{G^E}{RT} \right) \quad \dots(17)$$

Gilbert Newton Lewis propuso para la determinación de G^E/RT de una mezcla binaria, el polinomio:

$$\frac{\bar{G}^E}{x_1 x_2 RT} = B + C(x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)^2 + \dots \quad \dots(18)$$

Donde B, C, D, \dots , son parámetros de cada sistema y sólo funciones de la temperatura.

Van Laar, por su parte, propuso un polinomio de la forma:

$$\frac{x_1 x_2 RT}{G^E} = B' + C'(x_1 - x_2) + D'(x_1 - x_2)^2 + \dots \quad \dots(19)$$

Ambos enfoques, cuando se truncan en el segundo sumando, conducen a modelos de solución un tanto distintos (el de Margules y el de van Laar) pero que dan resultados similares.

Pero, ¿qué pasa si el polinomio descrito en (18) se trunca en el primer sumando?

Si en (18) $C = D = \dots = 0$, entonces:

$$\frac{\bar{G}^E}{RT} = B x_1 x_2 \quad \dots(20)$$

De donde:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{n \bar{G}^E}{RT} = n B \frac{n_1}{n} \frac{n_2}{n} = B \frac{n_1 n_2}{n}$$

Aplicando (17):

$$\ln \gamma_1 = \frac{\partial}{\partial n_1} \left(B \frac{n_1 n_2}{n} \right)_{n_2} = B \left(\frac{nn_2 - n_1 n_2}{n^2} \right) = B(x_2 - x_1 x_2) = B x_2^2 \quad \dots(21)$$

Similarmente:



$$\ln \gamma_2 = Bx_1^2 \quad \dots(22)$$

Las expresiones (21) y (22) constituyen lo que se conoce como **modelo simétrico**. Como ejemplo de los parámetros de este modelo, se tienen los del sistema benceno (1) – ciclohexano (2), para el cual:

T (°C)	B
35	0.479
40	0.458
45	0.439

Si en (18), $D = \dots = 0$, entonces:

$$\frac{\bar{G}^E}{RT} = Bx_1x_2 + Cx_1x_2(x_1 - x_2) \quad \dots(23)$$

De donde

$$\frac{G^E}{RT} = B \frac{n_1n_2}{n} + C \frac{n_1n_2(n_1 - n_2)}{n^3} \quad \dots(24)$$

Derivando y acomodando y simplificando:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [B - C(4x_2 - 3)] \quad \dots(25)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [B + C(4x_1 - 3)] \quad \dots(26)$$

Si en (25) y (26) $B - C = A_{12}$ y $B + C = A_{21}$, se obtienen las siguientes expresiones que constituyen, como forma alternativa a (25) y (26), lo que se conoce como **modelo de Margules**.

$$\ln \gamma_1 = A_{12}x_2^2 \left[1 + 2x_1 \left(\frac{A_{21}}{A_{12}} - 1 \right) \right] \quad \dots(27)$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21}x_1^2 \left[1 + 2x_2 \left(\frac{A_{12}}{A_{21}} - 1 \right) \right] \quad \dots(28)$$

Si en (19), $D' = \dots = 0$, entonces se obtiene que:

$$\frac{\bar{G}^E}{RT} = \frac{x_1x_2}{B' + C'(x_1 - x_2)} \quad \dots(29)$$

De donde:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{n_1n_2}{nB' + C'(n_1 - n_2)} \quad \dots(30)$$



Derivando, acomodando y simplificando:

$$\ln \gamma_1 = \frac{(B' - C')x_2^2}{[B' + C'(2x_2 - 1)]^2} \quad \dots(31)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{(B' + C')x_1^2}{[B' + C'(2x_1 - 1)]^2} \quad \dots(32)$$

Si en (31) y (32),

$$A'_{12} = \frac{1}{B' - C'} \text{ y } A'_{21} = \frac{1}{B' + C'}$$

Entonces se obtienen las siguientes expresiones, equivalentes a las (31) y (32), conocidas como **modelo de vanLaar**:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'_{12}x_2^2}{\left[1 + x_1 \left(\frac{A'_{12}}{A'_{21}} - 1\right)\right]^2} \quad \dots(33)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A'_{21}x_1^2}{\left[1 + x_2 \left(\frac{A'_{21}}{A'_{12}} - 1\right)\right]^2} \quad \dots(34)$$

De las ecuaciones (27) y (28), se deduce fácilmente que:

$$A_{12} = \ln \gamma_1^\infty \text{ y que } A_{21} = \ln \gamma_2^\infty$$

De (18) y (19) se desprende que:

$$\frac{1}{B' + C'(x_1 - x_2)} = B + C(x_1 - x_2) \quad \dots(35)$$

Si en (35) $x_1 = 1$:

$$\frac{1}{B' + C'} = B + C, \text{ es decir que } A'_{21} = A_{21}$$

Y si $x_2 = 1$:

$$\frac{1}{B' - C'} = B - C, \text{ es decir que } A'_{12} = A_{12}$$

Lo anterior parece indicar, entonces, que los parámetros de van Laar y los de Margules, son los mismos, pero eso no siempre resulta conveniente en la práctica.



Los valores de los parámetros de van Laar son más abundantes en la literatura especializada que los de Margules, sin embargo, si se cumple la condición de que:

$$0.75 < \frac{A'_{12}}{A'_{21}} < 1.333$$

entonces los parámetros de van Laar pueden usarse en el modelo de Margules. Lo anterior es importante, porque, aunque ambos modelos suelen dar resultados semejantes, el de Margules da, en la mayoría de los casos, resultados que se ajustan mejor a los datos experimentales del ELV.

Por ejemplo, para el sistema etanol (1) - agua (2) a 25°C, se sabe que los parámetros de van Laar son $A'_{12} = 1.54$ y que $A'_{21} = 0.97$ y entonces $A'_{12} / A'_{21} = 1.59$; entonces, en este caso, los parámetros de van Laar **no** debieran ser usados en el modelo de Margules.

Bibliografía

1. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 101st edition, 2020-2021.

Rumble, J. R., Editor in Chief. Chemical Rubber Company, 2020

2. **Pérez C., Salvador.**

Fundamentos de Termodinámica

Editorial Limusa, S.A. de C.V., México, 1990.

3. **Prausnitz J. M., R. N. Lichtenthaler & Gomes de Azevedo, E.**

Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, 2nd Edition

Prentice Hall International Series. USA, 1986

4. **Walas, S. M.**

Phase Equilibria in Chemical Engineering

Butterworth Publishers. U.S.A., 1985.

5. **Yaws, C. L.**

Chemical Properties Handbook

Mc Graw-Hill Book Co. USA, 1999