



APLICACIÓN DE LA ECUACIÓN DE GIBBS-DUHEM AL SISTEMA AGUA(1)-ETANOL(2) A 343.15 K (70°C) Y 1 ATM

Salvador Pérez Cárdenas
Instituto Politécnico Nacional
aspcardenas@hotmail.com

Adelina Rosas Mercado
Instituto Politécnico Nacional
adealnitak@hotmail.com

Adelina Pérez Rosas
Instituto Politécnico Nacional
adepr@hotmail.com

Resumen

En la práctica usual, la Ecuación de Gibbs-Duhem se usa para probar la consistencia termodinámica de datos de mezclas binarias, obtenidos experimentalmente. El procedimiento matemático fue desarrollado por Josiah Willard Gibbs (1839-1903) y Pierre Maurice Duhem (1861-1916). Se investigan las propiedades termodinámicas de sistemas extensivos pero no aditivos. Se presentan datos, estos si experimentales, de energía libre en exceso molar² para el sistema agua(1)-etanol(2) a 343.15 K (70°C) y 1 atm, obtenidos para todo el rango de composición molar. Se desea saber si los datos reportados son termodinámicamente consistentes.

Palabras clave: Aplicaciones Ecuación de Gibbs-Duhem.

Para una mezcla binaria a presión y temperatura constantes:

$$G = n_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2 \quad \dots (1)$$

De donde, diferenciando:



$$dG = \bar{G}_1 dn_1 + n_1 d\bar{G}_1 + \bar{G}_2 dn_2 + n_2 d\bar{G}_2 \quad \dots (2)$$

Sin embargo, es claro que, a presión y temperatura constantes,

$$dG = \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 \quad \dots (3)$$

Comparando (2) y (3) resulta que, necesariamente,

$$\boxed{n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 = 0} \quad \dots (4)$$

La ecuación (4) es la conocida como **Ecuación de Gibbs-Duhem**.

De (4):

$$x_1 d\bar{G}_1 + x_2 d\bar{G}_2 = 0 \quad \dots (5)$$

Dividiendo entre dx_1 :

$$x_1 \frac{d\bar{G}_1}{dx_1} + x_2 \frac{d\bar{G}_2}{dx_1} = 0 \quad \dots (6)$$

Si la ecuación (6) se aplica al caso de datos volumétricos, tomará la forma:

$$x_1 \frac{d\bar{V}_1}{dx_1} + x_2 \frac{d\bar{V}_2}{dx_1} = 0 \quad \dots (7)$$

Como ejemplo, considérese el caso de una mezcla binaria para la cual, a presión y temperatura constantes,

$$\bar{V} = 65 x_1 + 50 x_2 + 70 x_1 x_2 \quad (\text{cm}^3/\text{mol}) \quad \dots (8)$$

Aplicando el concepto de propiedad molar parcial:

$$\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2} = \left[\frac{\partial (n\bar{V})}{\partial n_1} \right]_{P,T,n_2} \quad \dots (9)$$

Donde:

$$V = n\bar{V} = 65 n_1 + 50 n_2 + 70 \frac{n_1 n_2}{n} \quad \dots (10)$$

Aplicando (9):

$$\bar{V}_1 = 65 + 70 x_2^2 = 65 + 70 (1 - x_1)^2 \quad \dots (11)$$



$$\bar{V}_2 = 50 + 70 x_1^2 \quad \dots (12)$$

Derivando (11) con respecto a x_1 :

$$\frac{d\bar{V}_1}{dx_1} = -140 (1 - x_1) = -140 x_2 \quad \dots (13)$$

Similarmente, con (12):

$$\frac{d\bar{V}_1}{dx_1} = 140 x_1 \quad \dots (14)$$

Aplicando Gibbs-Duhem:

$$x_1 \frac{d\bar{V}_1}{dx_1} + x_2 \frac{d\bar{V}_2}{dx_1} = -140 x_1 x_2 + 140 x_1 x_2 = 0 \quad \dots (15)$$

Lo que significa que los datos obtenidos con (8), deberán ser termodinámicamente consistentes.

Con (11) y (12), y con (13) y (14), se obtienen los datos de la siguiente tabla:

Tabla I. Aplicación de Gibbs-Duhem al sistema representado por la ecuación (8); (cm^3/mol)

x_1	\bar{V}	\bar{V}_1	\bar{V}_2	$\frac{d\bar{V}_1}{dx_1}$	$\frac{d\bar{V}_2}{dx_1}$	$x_1 \frac{d\bar{V}_1}{dx_1} + x_2 \frac{d\bar{V}_2}{dx_1}$
0.0	50.0	135.0	50.0	-140	0	0
0.1	57.8	121.7	50.	-126	14	0
0.2	64.2	109.8	52.8	-112	28	0
0.3	69.2	99.3	56.3	-98	42	0
0.4	72.8	90.2	61.2	-84	56	0
0.5	75.0	82.5	67.5	-70	7	0
0.6	75.8	76.2	75.2	-56	84	0
0.7	75.2	71.3	84.3	-42	98	0
0.8	73.2	67.8	94.8	-28	112	0
0.9	69.8	65.7	106.7	-14	126	0
1.0	65.0	65.0	120.0	0	140	0

La última columna de la Tabla I cumple estrictamente con lo establecido en la ecuación (15), lo que no podría ser de otra manera, ya que las expresiones involucradas se obtuvieron del modelo de comportamiento volumétrico (ecuación (8)) y no a partir de datos experimentales.



En la Tabla II, se presentan datos, estos si experimentales, de energía libre en exceso molar² para el sistema agua(1)-etanol(2) a 343.15 K (70°C) y 1 atm, obtenidos para todo el rango de composición molar. Se desea saber si los datos reportados son termodinámicamente consistentes.

**Tabla II. Datos experimentales de Energía Libre en Exceso molar (\overline{G}^E)
Mezclas de agua(1)-etanol(2) a 343.15 K (70°C) y 1 atm; J/mol**

x_1	\overline{G}^E	\overline{G}_1^E	\overline{G}_2^E
0.00	0.0	2640	0
0.05	128.5	2499	4
0.10	249.9	2375	14
0.15	364.2	2238	34
0.20	469.9	2086	66
0.25	565.8	1926	112
0.30	651.0	1766	173
0.35	724.9	1607	250
0.40	786.5	1448	345
0.45	834.8	1289	463
0.50	868.5	1129	608
0.55	886.5	972	782
0.60	887.1	819	989
0.65	868.9	672	1235
0.70	830.1	531	1528
0.75	768.3	397	1881
0.80	680.6	273	231
0.85	563.3	163	2829
0.90	412.7	76	3445
0.95	225.0	19	4146
1.00	0.0	0	4920

Los datos de energía libre en exceso molar parcial de cada componente se obtuvieron derivando gráficamente a partir de la curva de \bar{G}^E vs x_1 , haciendo uso de la Regla de Bakhuis-Roozeboom, misma que se ilustra en la figura 1.

Dicha regla establece que para una mezcla binaria, al graficar alguna propiedad molar de dicha mezcla contra la composición molar, al trazar una tangente a la curva para un valor dado de composición, la prolongación de la tangente hasta cortar los ejes verticales de la gráfica, representará, en eje vertical de la derecha, la propiedad molar parcial del componente 1 y en el de la izquierda el valor de la propiedad molar parcial del componente 2, correspondientes al valor de composición considerado.

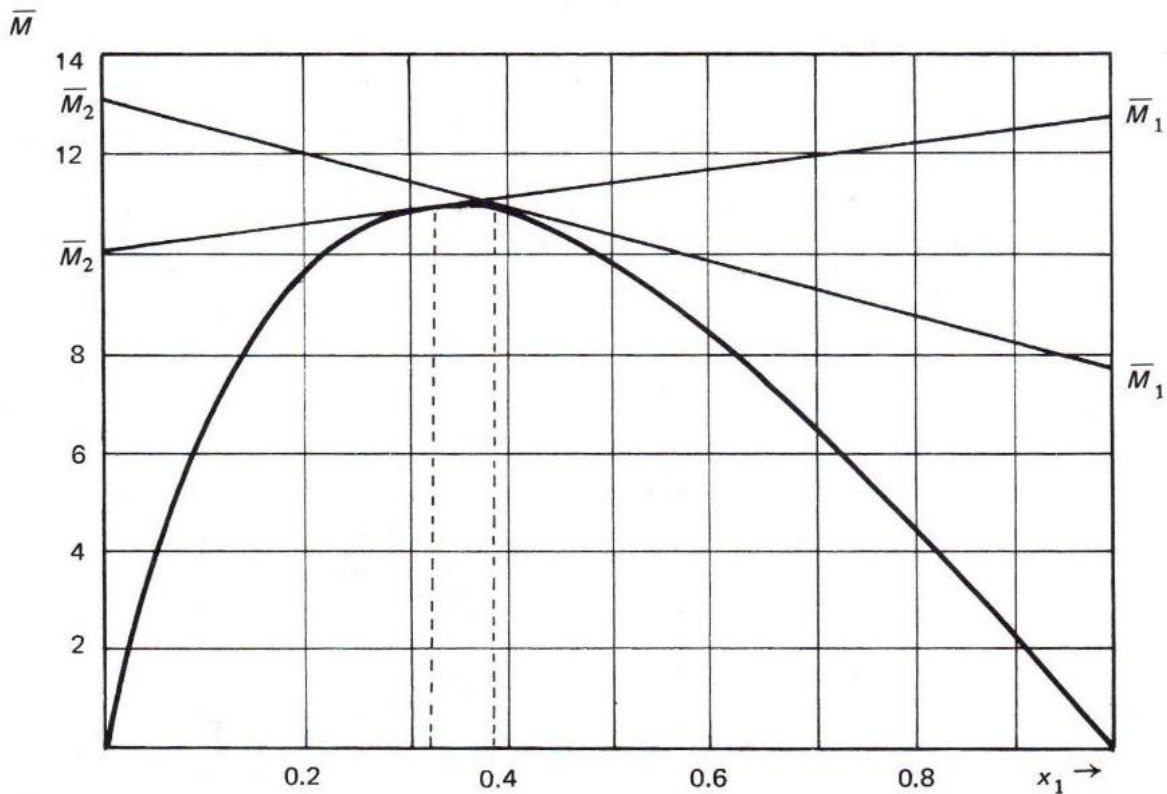


Fig. 1. Regla de Bakhuis-Roozeboom

En la figura 2 están representados gráficamente los datos experimentales del sistema agua(1)-etanol) contenidos en la Tabla II ($\mu_i^E = \bar{G}_i^E$).

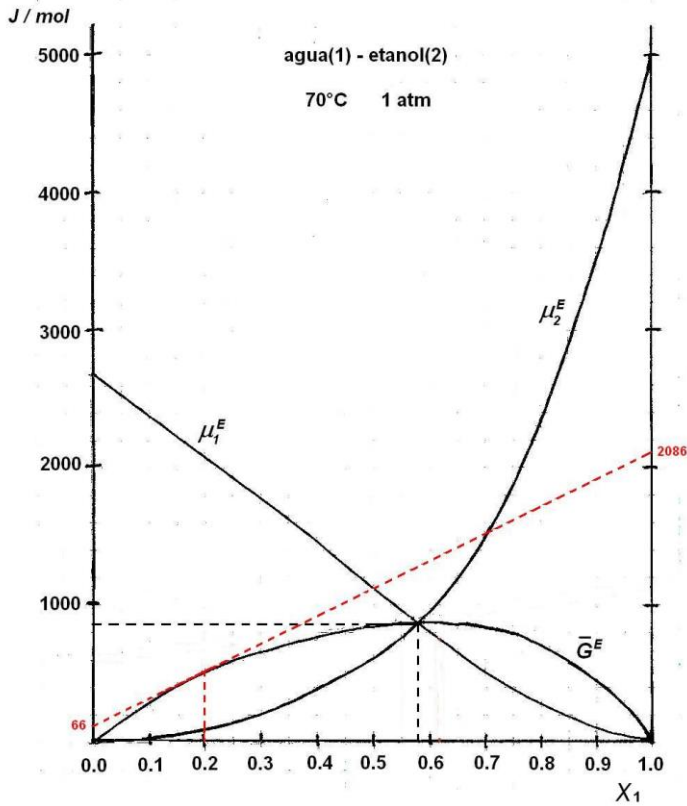


Fig. 2. Datos termodinámicos del sistema agua(1)-etanol(2) a 70°C y 1 atmósfera

Integrando numéricamente las áreas bajo las curvas de \bar{G}_1^E vs x_1 y de \bar{G}_2^E vs x_1 , se obtiene que

$$\int_0^1 \bar{G}_1^E dx_1 = 1179.57 \text{ J/mol}$$

$$\int_0^1 \bar{G}_2^E dx_1 = 1180.33 \text{ J/mol}$$

Y entonces:

$$\int_0^1 \bar{G}_1^E dx_1 - \int_0^1 \bar{G}_2^E dx_1 = 1179.57 - 1180.33 = -0.76 \approx 0$$

El resultado anterior lleva a concluir que los datos termodinámicos del sistema agua(1)-etanol(2), son termodinámicamente consistentes.



1 Josiah Willard Gibbs (1839-1903) & Pierre Maurice Duhem (1861-1916)

2 La energía libre en exceso molar para un sistema binario, está dada por la siguiente expresión:

$$\overline{G}^E = RT (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$$

Donde γ_1 y γ_2 son los coeficientes de actividad de cada componente y que obedecen a la siguiente definición:

$$\gamma_i = \frac{P_i}{x_i P_i^{sat}}$$

O bien, en función de la fugacidad, de la siguiente manera:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}$$

=====

11 de octubre de 2024

Referencias bibliográficas

Sandler Orbey H. S.I.(1998). Modeling Vapor-Liquid Equilibria. Cubic Equations of State and Their Mixing Rules; Cambridge University Press: New York.

Kwak, T.Y. y G.A. Mansoori. (1968). Van der Waals mixing rules for cubic equations of state. Applications for supercritical fluid extraction modeling, Chemical Engineering Science, 41

Valderrama,J.O., The state of the cubic equations of state, Ind. Eng. Chem. Research, 421603-1618 (2003).

Wasserscheid,P., T. Welton, Ionic liquids in synthesis; 2nd edition, Wiley-VCH Verlag GmbH& Co.: Weinheim, Germany (2009).