

Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química

SÉPTIMA EDICIÓN

J. M. Smith
H. C. Van Ness
M. M. Abbott



**Mc
Graw
Hill**

SERIE: INGENIERÍA QUÍMICA

experimentalmente, esto significa que los valores se hallan sujetos a un error ilimitado y no son mesurables. No obstante, cabe la posibilidad de que la correlación fuera mejor si los puntos de G^E/x_1x_2RT se representan por una *curva* apropiada. Encontrar la correlación óptima que represente la información es un procedimiento de ensayo.

Consistencia termodinámica

La ecuación de Gibbs/Duhem impone una restricción sobre los coeficientes de actividad que posiblemente no sea satisfactoria para un conjunto de valores *experimentales* deducidos de información $P-x_1-y_1$. Los valores experimentales de $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ se combinan con la ecuación (12.6) para obtener valores de G^E/RT . Por otro lado, la ecuación de Gibbs/Duhem se encuentra implícita en la ecuación (11.96), por lo que los coeficientes de actividad deducidos de esta ecuación necesariamente deben cumplir con la ecuación de Gibbs/Duhem. Estos coeficientes de actividad *deducidos* quizá no es posible que sean consistentes con los valores *experimentales*, excepto cuando estos también satisfagan la ecuación de Gibbs/Duhem. Tampoco es posible que una correlación $P-x_1-y_1$ calculada con las ecuaciones (12.11) y (12.12) sea consistente con los valores experimentales. Si la información experimental es *inconsistente* con la ecuación de Gibbs/Duhem, por lo tanto necesariamente son incorrectos, como resultado de los errores sistemáticos en la información. Ya que las ecuaciones de correlación para G^E/RT imponen la consistencia en los coeficientes de actividad deducidos, no existe tal correlación que pueda reproducir exactamente la información $P-x_1-y_1$ que sea inconsistente.

Ahora el propósito es desarrollar una prueba sencilla para la *consistencia* con referencia a la ecuación de Gibbs/Duhem de un conjunto de información $P-x_1-y_1$. Se describe la ecuación (12.6) con los valores *experimentales* calculados con la ecuación (12.1), y se identifica mediante un asterisco:

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)^* = x_1 \ln \gamma_1^* + x_2 \ln \gamma_2^*$$

Al derivar se obtiene:

$$\frac{d(G^E/RT)^*}{dx_1} = x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + \ln \gamma_1^* + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1} - \ln \gamma_2^*$$

o

$$\frac{d(G^E/RT)^*}{dx_1} = \ln \frac{\gamma_1^*}{\gamma_2^*} + x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1}$$

La anterior ecuación se resta de la ecuación (12.8), escrita para los valores de la propiedad *deducida*, es decir, los valores conocidos por una correlación, tales como las ecuaciones de Margules, para dar:

$$\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} - \frac{d(G^E/RT)^*}{dx_1} = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} - \ln \frac{\gamma_1^*}{\gamma_2^*} - \left(x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1} \right)$$

Las diferencias entre términos semejantes son *residuos*, y se representan por una notación δ . En tal caso la ecuación anterior se convierte en:

$$\frac{\delta(G^E/RT)}{dx_1} = \delta \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} - \left(x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1} \right)$$

Si un conjunto de información se reduce de forma que la cantidad residual en G^E/RT se dispersan alrededor de cero, por lo tanto la derivada $d \delta (G^E/RT) / dx_1$ efectivamente es cero, reduciéndose la ecuación anterior a:

$$\delta \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1} \quad (12.13)$$

El lado derecho de esta ecuación es exactamente la cantidad que la ecuación (12.7), ecuación de Gibbs/Duhem, necesita que sea cero para que la información sea consistente. Debido a eso, el residual a la izquierda es una medida directa de la desviación respecto a la ecuación de Gibbs/Duhem. La extensión a la que un conjunto de información se desvía de la consistencia se limita por el grado en que estos residuales dejan de dispersarse alrededor de cero.⁵

Tabla 12.4: Información del EVL para dietil cetona(1)/*n*-hexano(2) a 65°C

P/kPa	x_1	y_1	$\ln \gamma_1^*$	$\ln \gamma_2^*$	$\left(\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} \right)^*$
90.15(P_2^{sat})	0.000	0.000		0.000	
91.78	0.063	0.049	0.901	0.033	1.481
88.01	0.248	0.131	0.472	0.121	1.114
81.67	0.372	0.182	0.321	0.166	0.955
78.89	0.443	0.215	0.278	0.210	0.972
76.82	0.508	0.248	0.257	0.264	1.043
73.39	0.561	0.268	0.190	0.306	0.977
66.45	0.640	0.316	0.123	0.337	0.869
62.95	0.702	0.368	0.129	0.393	0.993
57.70	0.763	0.412	0.072	0.462	0.909
50.16	0.834	0.490	0.016	0.536	0.740
45.70	0.874	0.570	0.027	0.548	0.844
29.00(P_1^{sat})	1.000	1.000	0.000		

Ejemplo 12.1

La información del EVL para dietil cetona(1)/*n*-hexano(2) a 65°C, como lo informan Maripuri y Ratcliff,⁶ se conocen en las primeras tres columnas de la tabla 12.4. Reduzca este conjunto de información.

⁵ Esta prueba, junto con otros aspectos referentes a la reducción de la información del EVL son estudiados por H. C. Van Ness, *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 27, pp. 113-134, 1995; *Pure & Appl. Chem.*, vol. 67, pp. 859-872, 1995. Véase también P. T. Eubank, B. G. Lamonte y J. F. Javier Alvarado, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 45, pp. 1040-1048, 2000.

⁶ V. C. Maripuri y G. A. Ratcliff, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, vol. 22, pp. 899-903, 1972.

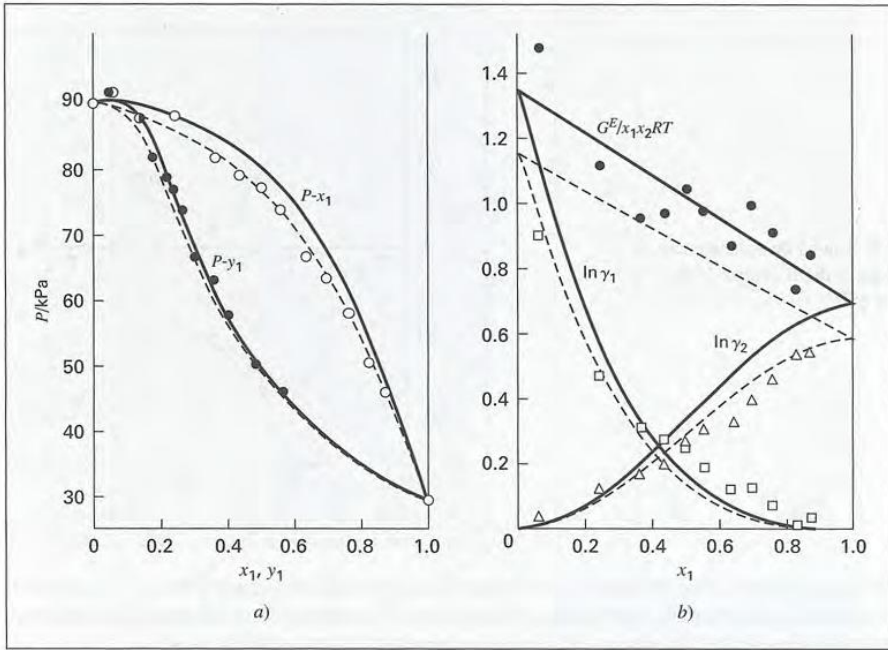


Figura 12.7: El sistema dietil acetona(1)/n-hexano(2) a 65°C. a) Información P x y y sus correlaciones. b) Propiedades de la fase líquida y sus correlaciones.

Solución 12.1

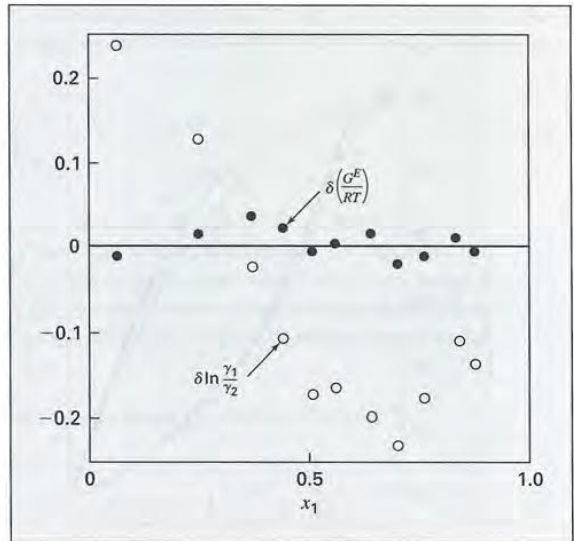
Las tres últimas columnas de la tabla 12.4 presentan los valores *experimentales*, $\ln \gamma_1^*$, $\ln \gamma_2^*$ y $(G^E / x_1x_2RT)^*$, que se calculan mediante las ecuaciones (12.1) y (12.6), a partir de los datos. Todos los valores se muestran como puntos en las figuras 12.7a) y 12.7b). El propósito en este caso es encontrar una ecuación para G^E / RT que proporcione una correlación adecuada de la información. Aunque los puntos de información de la figura 12.7b) para $(G^E / x_1x_2RT)^*$ exhiben dispersión, resultan adecuados para definir una línea recta, trazada a simple vista y representada por la ecuación:

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = 0.70x_1 + 1.35x_2$$

Ésta es la ecuación (12.9a) con $A_{21} = 0.70$ y $A_{12} = 1.35$. De las ecuaciones (12.10), se calculan los valores de $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ con los valores *conocidos* de x_1 . Por otro lado, con estos mismos valores de x_1 se deducen valores de P y y_1 utilizando las ecuaciones (12.11) y (12.12). Los resultados se trazan gráficamente como líneas continuas en las figuras 12.7a) y 12.7b), de donde se observa que no representan una buena correlación de la información.

La dificultad radica en que la información no es *consistente* con la ecuación de Gibbs/Duhem. Esto es, los conjuntos de valores *experimentales*, $\ln \gamma_1^*$ y $\ln \gamma_2^*$, mostrados en la tabla 12.4 no están de acuerdo con la ecuación (12.7). Sin embargo, los valores de $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ *deducidos* a

Figura 12.8: Prueba de consistencia de los datos para el dietil cetona(1)/n-hexano(2) a 65°C



partir de la correlación obedecen necesariamente a esta ecuación; debido a eso, no es posible que los valores experimentales y deducidos concuerden, y la correlación resultante no puede proporcionar una representación precisa del conjunto completo de información P - x_1 - γ_1 .

La aplicación de la prueba de consistencia que se representa por la ecuación (12.13) requiere del cálculo de los residuos $\delta(G^E/RT)$ y $\delta \ln(\gamma_1/\gamma_2)$, cuyos valores se marcan en la figura 12.8 en función de x_1 . Los residuos $\delta(G^E/RT)$ se distribuyen alrededor de cero⁷ como lo requiere la prueba; a diferencia de los residuos $\delta \ln(\gamma_1/\gamma_2)$, que revelan la extensión en que la información hace falta para satisfacer la ecuación de Gibbs/Duhem, sin duda no lo hacen. Los valores absolutos promedio de dicho residuo, menores que 0.03, indican que la información tiene un grado elevado de consistencia; en tanto, los valores absolutos promedio menores a 0.10 resultan probablemente aceptables. El conjunto de información que se considera en este caso, muestra una desviación absoluta promedio de casi 0.15, y por lo tanto debe contener un error significativo. A pesar de que no se puede tener certeza de dónde se encuentra el error, los valores de γ_1 son por lo general los más sospechosos.

El método apenas descrito genera una correlación que es innecesariamente divergente de los valores experimentales. Una alternativa es procesar sólo la información P - x_1 , lo que es posible ya que el conjunto de información P - x_1 - γ_1 incluye más información de la necesaria. El procedimiento requiere de una computadora, aunque en esencia es bastante simple. Considerando que la ecuación de Margules es apropiada para la información, simplemente se buscan los valores de los parámetros A_{12} y A_{21} que producen presiones, a través de la ecuación (12.11), las más cercanas a los valores medidos. El método es aplicable independientemente de la ecuación de correlación supuesta, y se conoce como el *método de Barker*.⁸

⁷ El procedimiento sencillo que se utiliza en este caso para encontrar una correlación para G^E/RT sin duda sería mejor por un proceso de regresión que establezca los valores de A_{21} y A_{12} que minimicen la suma de los cuadrados de los residuos $\delta(G^E/RT)$.

⁸ J. A. Barker, *Austral. J. Chem.*, vol. 6, pp. 207-210, 1953.

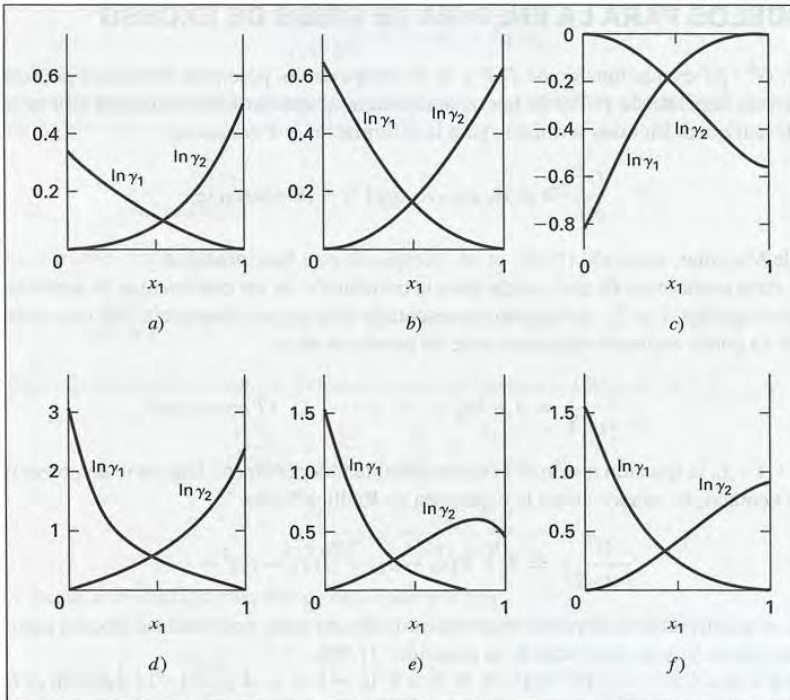


Figura 12.9: Logaritmos de los coeficientes de actividad a 50°C para seis sistemas binarios líquidos: a) cloroformo(1)/*n*-heptano(2); b) acetona(1)/metanol(2); c) acetona(1)/cloroformo(2); d) etanol(1)/*n*-heptano(2); e) etanol(1)/cloroformo(2); f) etanol(1)/agua(2).

Aplicado al conjunto de información de este caso, se obtienen los parámetros:

$$A_{21} = 0.596 \quad \text{y} \quad A_{12} = 1.153$$

Al utilizar estos parámetros en las ecuaciones (12.9a), (12.10), (12.11) y (12.12) se producen los resultados descritos por las líneas discontinuas de las figuras 12.7a) y 12.7b). La correlación puede no ser exacta, pero sin duda proporciona una mejor representación global de la información experimental P - x_1 - γ_1 .

La figura 12.9 presenta diagramas de $\ln \gamma_i$ apoyada en observaciones experimentales en seis sistemas binarios a 50°C, explica la variedad de comportamiento que se observa. Note que, en cada caso, conforme $x_i \rightarrow 1$, $\ln \gamma_i \rightarrow 0$ con pendiente cero. Por lo general, aunque no siempre, el coeficiente de actividad de la dilución infinita es un valor en el extremo. La comparación de estas gráficas con las de la figura 11.4 indica que los $\ln \gamma_i$ tienen habitualmente el mismo signo que G^E . Es decir, un G^E positivo implica que los coeficientes de actividad son mayores de la unidad, y un G^E negativo implica coeficientes de actividad menores de la unidad, por lo menos en la mayor parte del intervalo de composición.