

**GUIA TEORICA 2: TERMODINAMICA DE SISTEMAS MULTICOMPONENTE
(MEZCLAS CONDENSADAS)****Contenidos**

Mezclas líquidas ideales y reales, su equilibrio con el vapor. Potencial químico y estados estándar. Leyes de Raoult y Henry. Actividad, desviaciones de la idealidad. Coeficientes de actividad y consistencia termodinámica. Modelos para mezclas líquidas.

Objetivos

- Desarrollar herramientas termodinámicas para describir a los sistemas materiales desde el punto de vista macroscópico, sin ignorar su naturaleza atómico-molecular.
- Extender el formalismo termodinámico a sistemas multicomponente líquidos.
- Emplear modelos moleculares sencillos para adquirir una comprensión más acabada del comportamiento de los sistemas.
- Aplicar los contenidos aprendidos a problemas prácticos.

**Mezclas líquidas ideales y reales. Leyes de idealidad (Raoult y Henry)
Potencial químico y actividad**

El estudio de mezclas en fase condensada puede hacerse de manera simple planteando una extensión de lo visto para mezclas gaseosas. En el caso de las mezclas líquidas es muy frecuente que éstas se encuentren en equilibrio con su vapor, y por lo tanto, es conveniente el estudio de las mismas en condiciones en que coexisten la fase líquida con la fase vapor. Al mezclar 2 sustancias, sus potenciales químicos disminuyen con respecto al de las mismas sustancias puras a igual (p, T) . Por lo tanto, la presión parcial de cada componente en el vapor de la mezcla será menor que la presión de vapor de ese componente puro, a la misma T . Si las interacciones son, en promedio, idénticas en la mezcla y en el componente puro (condiciones de mezcla ideal) puede escribirse la llamada ley de Raoult:

$$p_i = p_i^* x_i$$

donde p_i representa la presión parcial del componente i , y el asterisco indica que el sistema está compuesto por un único componente. Esta ecuación puede elegirse como ley de idealidad para mezclas líquidas, directamente conectada con el comportamiento de los líquidos puros. Según esta ley, se alcanzará el comportamiento ideal cuando la fracción molar de un componente de la mezcla tienda a 1, independientemente del tipo de interacciones que existan en la mezcla.

Problema 1: Las mezclas líquidas de benceno (1) y tolueno (2) pueden ser razonablemente bien descritas por el modelo de mezclas ideales. Se parte de una mezcla líquida de 1 mol de benceno y 2 moles de tolueno a 300 K y 200 mbar, contenida en un cilindro que posee un pistón deslizante:

- Si se reduce la presión isotérmicamente, ¿a qué presión comienza a hervir la mezcla? ¿cuál es la composición de la primera traza de vapor?
- Si se sigue reduciendo la presión a la misma temperatura hasta que se vaporiza toda la mezcla, ¿a qué presión desaparece la última gota de líquido y cuál es su composición?
- ¿A qué presión se habrá evaporado 1/3 de la cantidad total de especies en solución y cuál es la composición de ambas fases en equilibrio?
- Represente gráficamente los resultados de los puntos a), b) y c)

Datos: a 300 K, $p_1^* = 103,01$ mbar y $p_2^* = 32,06$ mbar.

Es posible concebir otra ley de idealidad para mezclas en fase condensada. A altas diluciones, ciertamente en el extremo de dilución infinita, el soluto i disuelto sólo interactuará con moléculas de solvente j y no entre moléculas de la misma especie, por lo que también se tendrá una relación simple entre p_i y la fracción molar del componente i :

$$p_i = k_{ij}^H x_i$$

donde k_{ij}^H se denomina constante de Henry. Esta constante depende de la naturaleza de los componentes de la mezcla y de la temperatura.

A continuación escribiremos los potenciales químicos según ambas leyes de idealidad. Para el caso de idealidad según Raoult, puede escribirse:

$$\mu_i^R(\text{líqu}) = \mu_i^*(T) + RT \ln x_i \quad (22)$$

donde μ_i^* es el potencial químico del componente puro (cuando $x_i = 1$).

En coexistencia líquido-vapor, $\mu(\text{líqu}) = \mu(\text{vap})$, el potencial químico de i en el líquido también puede escribirse empleando la ecuación (14) de la Guía de Contenidos 1. Comparando ambas expresiones, surge la relación entre el potencial químico tipo y el del componente gaseoso:

$$\mu_i^*(T) = \mu_i^\theta(T) + RT \ln p_i^*/p^\theta$$

Si sobre la fase condensada se aplica una presión mayor que la presión de vapor, se producirá un aumento del potencial químico debido a lo que se denomina efecto Poynting; en esos casos, debe agregarse a la ecuación (22) un término que dé cuenta del cambio de la energía libre molar parcial con la presión. Usando que $V = \partial G / \partial p)_T$ surge:

$$\mu_i^R(\text{líqu}) = \mu_i^*(p_i^*, T) + \int_{p_i^*}^p V_i^* dp + RT \ln x_i \quad (23)$$

Asimismo, si se utiliza la ley de idealidad según Henry, el potencial químico se escribe:

$$\mu_i^H(\text{líqu}) = \mu_i^\infty(T) + RT \ln x_i \quad (24)$$

donde el supraíndice ∞ hace referencia a la solución infinitamente diluida, siendo:

$$\mu_i^\infty(T) = \mu_i^\theta(T) + RT \ln k_{ij}^H / p^\theta$$

Finalmente, incluyendo el término de Poynting, el potencial químico según Henry se escribe:

$$\mu_i^H(\text{líqu}) = \mu_i^\infty(p_j^*, T) + \int_{p_j^*}^p V_i^\infty dp + RT \ln x_i \quad (25)$$

donde debe notarse el subíndice j para referir a la presión de vapor del estado tipo Henry, ya que a dilución infinita se está, esencialmente, en presencia de solvente (j) puro.

Para mezclas líquidas que **no** son ideales también se utilizan ecuaciones con la misma forma que las de mezclas ideales (23) y (25), reemplazando las fracciones molares por actividades. Es decir, que las concentraciones aparecen multiplicadas por coeficientes de actividad: $a_i = x_i \gamma_i$. Se generan así dos escalas de actividad, una para cada ley de idealidad (Raoult o Henry). Para mezclas reales según Raoult, x_i debe reemplazarse por $a_i^R = x_i \gamma_i^R$, dando lugar a:

$$\mu_i^R(\text{líqu}) = \mu_i^*(p_i^*, T) + \int_{p_i^*}^p V_i^* dp + RT \ln x_i \gamma_i^R \quad (26)$$

mientras que para mezclas reales según Henry, x_i se reemplaza por $a_i^H = x_i \gamma_i^H$, siendo:

$$\mu_i^H(\text{líqu}) = \mu_i^\infty(p_j^*, T) + \int_{p_j^*}^p V_i^\infty dp + RT \ln x_i \gamma_i^H \quad (27)$$

En el caso en que sea necesario pasar de una escala de actividad a otra, se utiliza la relación:

$$p_i = x_i \gamma_i^R p_i^* = x_i \gamma_i^H k_{i/j}^H$$

Relación de Gibbs Duhem y consistencia termodinámica

Si se escribe el potencial químico en una mezcla usando coeficientes de actividad, la ecuación de Gibbs-Duhem (12) de la Serie de Contenidos 1 para el potencial químico se transforma en:

$$\sum n_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (28)$$

que, para mezclas binarias, puede escribirse:

$$\partial \ln \gamma_1 / \partial x_2 = -(x_2 / x_1) \partial \ln \gamma_2 / \partial x_2$$

Problema 2: Suponga que cuenta con datos experimentales para los coeficientes de actividad de ambos componentes de una mezcla binaria. Muestre que debe cumplirse: $\int_0^1 \log(\gamma_1 / \gamma_2) dx_1 = 0$

Cuando los coeficientes de actividad de los componentes de la mezcla hayan sido determinados de manera independiente, éstos deberán cumplir con las relaciones anteriores para garantizar lo que se denomina *consistencia termodinámica*.

Problema 3: ¿Qué puede decir de los siguientes datos de equilibrio líquido-vapor de mezclas de C₆F₆ (1) y C₆H₆ (2), tomados a 343 K?

x_1	0	0,0938	0,1847	0,2740	0,3468	0,4539	0,5267	0,6014	0,7852	0,8959	1,0
y_1	0	0,0991	0,1831	0,2624	0,3447	0,4299	0,5035	0,5826	0,7834	0,8995	1,0
p/kPa	73,408	74,168	74,318	74,110	73,627	73,002	72,451	71,966	71,294	71,374	71,851

- a) Grafique las curvas (p vs x_1) y (p vs y_1) y discuta los resultados obtenidos.
- b) Calcule γ_i y verifique que los datos son termodinámicamente consistentes.

Modelos para mezclas líquidas

De igual manera que para mezclas gaseosas, diversos modelos son usados para describir el comportamiento de mezclas en fase condensada. Sin ir más lejos, el modelo de Van der Waals,

introducido anteriormente, se emplea frecuentemente para estudiar las propiedades p - V - T de mezclas líquidas.

Problema 4 : Estime la presión de vapor de una mezcla líquida equimolar de agua (1) y etanol (2) a 90°C usando el modelo de van der Waals parametrizado con las reglas de mezcla habituales.
Datos: $T_{c,1} = 374.2^\circ\text{C}$, $p_{c,1} = 218.3\text{ atm}$, $T_{c,2} = 243.1^\circ\text{C}$, $p_{c,2} = 62.96\text{ atm}$.

Existen, en cambio, otros modelos para mezclas, en los cuales se da una expresión para alguna propiedad de exceso, comúnmente G^E , determinándose los parámetros del modelo en base a mediciones experimentales realizadas en regiones termodinámicas accesibles. Es común plantear ecuaciones del tipo $G^E = B x_1 x_2$, donde la no-idealidad que introduce el modelo es simétrica respecto de la concentración.

Problema 5 : La energía de Gibbs de exceso para una mezcla líquida binaria, a una dada T y p , viene dada por:

$$G^E/RT = (-2,6 x_1 - 1,8 x_2) x_1 x_2$$

- Encuentre una expresión para $\ln\gamma_1$ y $\ln\gamma_2$, a T y p .
- Muestre que la expresión anterior satisface la ecuación de Gibbs Duhem. Compruebe que: $(d \ln \gamma_1 / dx_1)_{x_1=1} = (d \ln \gamma_2 / dx_1)_{x_1=0}$. ¿Que significan estas derivadas en términos de la validez de la ley de Raoult?
- En un mismo gráfico, dibuje la variación de G^E/RT , $\ln\gamma_1$ y $\ln\gamma_2$ con x_1 . Ubique los puntos $\ln\gamma_1^\infty$ y $\ln\gamma_2^\infty$ y determine sus valores.