

Tesis de Posgrado

Entalpía de mezclas binarias

Wahl, Gualterio Alfonso

1954

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Wahl, Gualterio Alfonso. (1954). Entalpía de mezclas binarias. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0854_Wahl.pdf

Cita tipo Chicago:

Wahl, Gualterio Alfonso. "Entalpía de mezclas binarias". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1954.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0854_Wahl.pdf

RESUMEN DE LA TESIS
"ENTALPIA DE
MEZCLAS BINARIAS"

PRESENTADA POR GUALTERIO ALFONSO WAHL PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTOR EN QUIMICA

-----o-----

La finalidad concreta de la presente tesis sobre "Entalpía de Mezclas Binarias", es la obtención del Diagrama Entálpico (DE) para la mezcla binaria metanol-agua. La teoría y aplicación del (DE) pertenecen a la Termodinámica Técnica.-

En los fundamentos del (DE) se define y desarrolla brevemente la función de estado "Entalpía", hasta llegar a las fórmulas que permiten calcularla para los cuerpos puros. Las propiedades de las mezclas binarias homogéneas o soluciones, sobre las cuales versa la tesis, se obtienen mediante las cantidades parciales molares, que se deducen para la entalpía de la mezcla. Tratándose de soluciones no ideales, es necesario la determinación experimental de la propiedad que se quiere conocer, ya que no es suficiente el conocimiento de los componentes puros.-

Los fenómenos térmicos al mezclar, que se describen a continuación, son importantes por su intervención directa en el trazado del (DE). Se definen los calores integral molar, diferencial e intermedio de mezcla, seguidos por su representación gráfica y ejemplos numéricos.-

El trabajo mínimo de separación de la mezcla en sus componentes puros o en soluciones de diferente concentración, se puede calcular mediante una transformación ideal, reversible, equivalente a una destilación isotérmica. Su valor resulta pequeño comparado con las operaciones reales para el mismo fin. La destilación convierte la mezcla homogénea transitoriamente en sistema heterogéneo, cuyos grados de libertad fija la regla de fases. La destilación se puede representar en el (DE) en forma singularmente ilustrativa. Los datos necesarios para el trazado del (DE) son: Las entalpías de los componentes puros al estado líquido y gaseoso, los calores de mezcla en función de la composición y temperatura, y la composición del vapor en equilibrio con el líquido en ebullición (en función de la composición) a la presión especificada para el (DE). En cuanto al agua, se encuentran todos los datos necesarios en las tablas para vapor de agua. Para el metanol es necesario recurrir a datos dispersos y aplicar las fórmulas obtenidas anteriormente.-

Los calores de mezcla sólo se conocen para 0° , 20° y 43°C . La determinación sistemática, que no ha sido efectuada todavía, constituye la parte experimental de la tesis. Los métodos y aparatos usados, resultado de múltiples ensayos preliminares, permiten medir el calor de mezcla, variando la composición y temperatura entre los límites impuestos por las propiedades físicas de los componentes. A temperaturas

superiores a 65° C (ebullición del metanol a 1 atm.) se introduce una modificación en el método usado, manteniendo los componentes antes de mezclar, a temperaturas diferentes, siendo la del metanol 60° C. Esta es aplicable mientras el calor desarrollado al mezclar no eleve la temperatura de la mezcla hasta la ebullición. En tal caso se procede a la determinación de los calores intermedios de mezcla, con ayuda de los cuales se pueden obtener gráficamente los valores buscados. Con los resultados obtenidos se completan los datos necesarios y se indica el trazado del (DE). La aplicación del (DE) a la destilación por intermedio del calor de vaporización de la mezcla, permite llegar a métodos gráficos sencillos para calcular las cantidades de calor que intervienen. Finalmente se describen los principios de la rectificación continua, para cuya representación es particularmente útil el (DE), que da en forma gráfica la solución de múltiples problemas relacionados con este método de separación.-

J. W. Bahl

Noviembre de 1954.-

MINISTERIO DE EDUCACION
UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

FCEN-BA.

E N T A L P I A
D E
M E Z C L A S B I N A R I A S

TESIS
para optar al título de
DOCTOR EN QUIMICA
presentada por
GUALTERIO ALFONSO WAHL

725/85 854

1954

Agadezco a mi distinguido Profesor,
Ingeniero JOSE M. BADOS,
el padrinazgo otorgado 'a este trabajo.

Dedico esta Tesis
a la memoria del

Ingeniero Químico Pierre Mack

que fué

Director - Gerente

de

PRODUCTOS ROCHE S.A.

en agradecimiento por las facilidades
concedidas, al haber permitido que los
trabajos experimentales se efectuasen
en los laboratorios de la firma, que
tan dignamente dirigió.

---o---

I N D I C E

Pág.

A) <u>Parte teórica</u> : El Diagrama Entálpico	1
1) La entalpía: definición y ecuaciones	1
2) Mezclas binarias: propiedades físicas	4
3) Fenómenos térmicos al mezclar:	14
Calores integral, diferencial e intermedios de mezcla.	
4) Separación de mezclas binarias	22
5) La regla de fases aplicada a las mezclas binarias	26
6) El diagrama entálpico :	29
a) Datos necesarios para su trazado.	
b) Diagramas Hx registrados en la literatura	30
c) Diagrama entálpico para metanol- agua, objeto de la parte expe- rimental de la tesis.....	32
B) <u>Parte experimental</u> : Determinación de calores de mezcla.	
1) Descripción de métodos y aparatos.....	37
2) Determinación de calores de mezcla	43
3) Trazado del diagrama con los valores obtenidos	50
4) Aplicación a la destilación y rectifi- cación	52
C) Resumen	66
Bibliografía	
Diagramas .	

E N T A L P I A

Introducción: La Termodinámica Técnica tiene un campo de aplicación importante en la Industria Química, donde uno de los objetivos principales es la obtención de cuerpos puros. Las operaciones para tal fin se efectúan por tanto con mezclas. En el caso de las mezclas heterogéneas, se puede recurrir a procedimientos mecánicos para la separación, como filtración, centrifugación, sedimentación. Con las mezclas homogéneas, éstos no son aplicables. Para las mezclas binarias de dos componentes volátiles, sobre las cuales versa el presente trabajo, el método más usado es la destilación o rectificación, según las exigencias respecto de pureza.-

La representación de estas operaciones se hace en el diagrama entálpico, que provee los datos necesarios para una descripción cuantitativa de la separación. Este diagrama fué introducido por Ponchon y Savarit (ver bibliografía al final) y su aplicación ampliada por Merkel, Mollier, Keesom y en forma extensa, por Bosnjakovic. Contiene (fig.1) en un sistema de ejes ortogonales, sobre las ordenadas, los valores de la en-

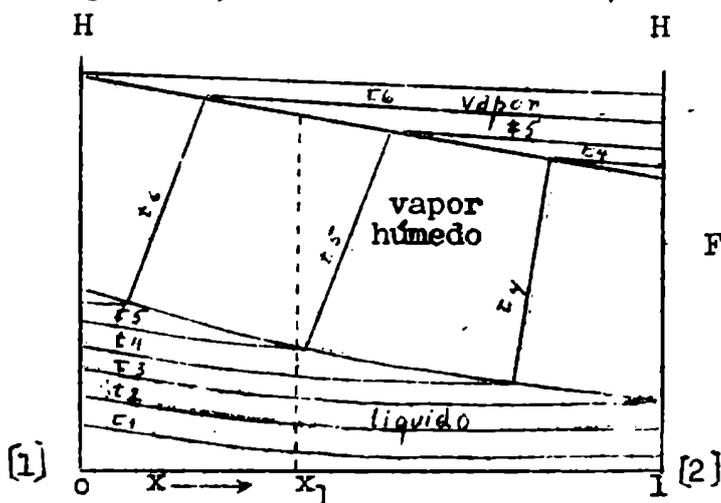


Fig. 1

Diagrama entálpico talpía en función de la composición de la mezcla binaria, para la temperatura de la isoterma respectiva. La presión se mantiene constante.-

La entalpía H es una función de estado, definida por la ecuación (1) :

$$H = U + A \, p v \quad (1)$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q_p \quad (2)$$

Es la suma de la energía interna U del sistema y del producto de la presión p por el volumen v . A es el equivalente térmico del trabajo, porque H se expresa en calorías por mol ó Kg del cuerpo al cual se refiere. La diferencia ΔH es igual al calor Q_p cambiado entre el sistema y medio exterior en una transformación a presión constante. Siendo H función del estado del sistema solamente, es independiente del camino por el cual se llegó a él.

Diferenciando la (1), teniendo en cuenta que para p constante es $dp = 0$, resulta:

$$dH = dU + p \, dv \quad (3)$$

$$dQ = dU + p \, dv \text{ (1er principio termodinámico)}$$

$$dH = dQ = C_p \, dt \quad (4)$$

Integrando la (4) entre t_1 y t_2 se obtiene:

$$H = \int_{t_c}^t C_p \, dt + \text{cte.} \quad (5)$$

$$\Delta H = Q_p = C_p (t_2 - t_1) \quad (6)$$

donde C_p es el calor específico a presión constante, supuesto independiente de la temperatura. El valor absoluto de la entalpía es arbitraria y depende del valor asignado a la constante de integración en (5). Generalmente se toma el cero de H a 0°C . Si t_0 es 0°C , la constante es cero. Si la transformación incluye cambio de fase, la expresión (6) debe contener además el calor latente que le corresponde. Por ejemplo, la entalpía para el vapor de agua a 130°C es:

$$H = \int_{0^{\circ}\text{C}}^{100^{\circ}\text{C}} C_{pl} dt + \lambda_t + \int_{100^{\circ}\text{C}}^{130^{\circ}\text{C}} C_{pg} dt$$

λ_t es el calor latente de vaporización a 100°C .

Cuando el calor específico varía con la temperatura y se dispone de la curva $C_p = f(t)$, se puede integrar gráficamente entre t_1 y t_2 . Si se conoce la función

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (7)$$

la integración resulta en:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3) \quad (8)$$

sumándose además los términos respectivos si hay transformación de fase. Cuando en lugar de un cuerpo puro se trata de una mezcla, las expresiones anteriores para calcular H deben tener en cuenta la composición cuantitativa, como se verá en el capítulo que sigue.-

-----o-----

2) MEZCLAS BINARIAS : propiedades físicas.-

Para fijar el estado de una mezcla se necesita conocer p , t , y la composición. Esta última se puede indicar con fracciones molares ó fracciones de peso de uno de los componentes respecto de la mezcla o simplemente por el número de moles ó kg de cada componente que la constituyen. Las mezclas binarias homogéneas líquidas o soluciones quedan definidas dando los dos componentes y la fracción molar o de peso de uno de ellos. En la descripción de las propiedades de las soluciones, como volumen, entalpía, calor específico, interviene su dependencia de la composición. El tratamiento matemático usa para este fin las cantidades parciales molares. Estas serán desarrolladas para la entalpía H_m de una mezcla binaria, siendo extensible para un número cualquiera de componentes.-

$$H_m = f (p, T, n_1, n_2) \quad (1)$$

Manteniendo constantes p, T , porque interesan ante todo las variables n_1, n_2 , se reduce a

$$H_m = f (n_1, n_2) \quad (2)$$

$$dH_m = \left(\frac{\partial H_m}{\partial n_1} \right)_{n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial H_m}{\partial n_2} \right)_{n_1} dn_2 \quad (3)$$

La derivada parcial $\left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{n_2} = \bar{H}_1$ es la entalpía parcial molar de [1] en la mezcla, esto es la variación de H al agregar 1 mol de [1], quedando las demás variables constantes.

$$dH_m = \bar{H}_1 dn_1 + \bar{H}_2 dn_2 \quad (4)$$

Integrando la (4) por aplicación del teorema de Euler de las funciones homogéneas, en este caso de primer grado, resulta :

$$H_m = \bar{H}_1 n_1 + \bar{H}_2 n_2 \quad (5)$$

Físicamente dH_m es la entalpía de una cantidad infinitesimal de mezcla y la integración corresponde a reunir estas últimas, dando una cantidad finita de mezcla de la misma composición, cuya entalpía es H_m , que es una propiedad extensiva.-

Diferenciando la (5) nuevamente sin restricción alguna,

$$dH_m = \bar{H}_1 dn_1 + n_1 d\bar{H}_1 + \bar{H}_2 dn_2 + n_2 d\bar{H}_2 \quad (6)$$

restando la (4) de la (6) ,

$$n_1 d\bar{H}_1 + n_2 d\bar{H}_2 = 0 \quad (7)$$

$$d\bar{H}_1 = - \frac{n_2}{n_1} d\bar{H}_2 \quad (8)$$

Las \bar{H}_i son funciones de n_i de grado cero, independientes del número total de moles del sistema y dependen solamente de la composición. Si el sistema tiene 1000 moles de mezcla ó 1 mol, las \bar{H}_i son las mismas. Son propiedades intensivas.

En lugar del número de moles resulta más práctico emplear fracciones molares. Transformando la (5) por división por $(n_1 + n_2)$, con la fracción molar

$$x = \frac{n_2}{n_1+n_2} \quad ; \quad 1-x = \frac{n_1}{n_1+n_2} \quad (9)$$

se obtiene :

$$\frac{H_m}{n_1+n_2} = (1-x) \bar{H}_1 + x \bar{H}_2 \quad (10)$$

$H_m / (n_1 + n_2)$ es la entalpía molar de la mezcla, la cual se trató en el capítulo anterior. Se indicará en adelante simplemente por H_m .

$$H_m = (1 - x) \bar{H}_1 + x \bar{H}_2 \quad (11)$$

Para la representación gráfico de las entalpías parciales molares (fig. 1) se desarrolla la (11) en la siguiente forma :

$$dH_m = \bar{H}_1 d(1-x) + \bar{H}_2 dx \quad (12)$$

$$\text{por ser } d(1-x) = -dx$$

$$dH_m = (\bar{H}_2 - \bar{H}_1) dx \quad (13)$$

$$\frac{\partial H_m}{\partial x} = (\bar{H}_2 - \bar{H}_1) \quad (14)$$

$$\bar{H}_2 = \bar{H}_1 + \frac{\partial H_m}{\partial x} \quad (15)$$

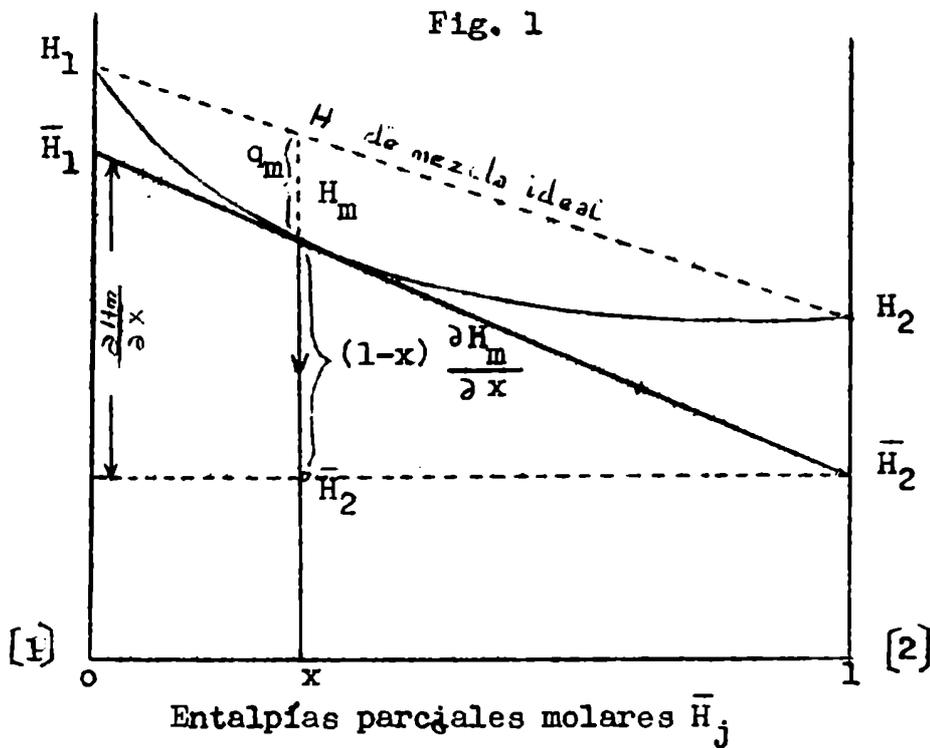
Introduciendo la (15) en la (11) resulta

$$\begin{aligned} H_m &= (1-x) \bar{H}_1 + x \left(\bar{H}_1 + \frac{\partial H_m}{\partial x} \right) \\ H_m &= \bar{H}_1 + x \left(\frac{\partial H_m}{\partial x} \right) \\ \bar{H}_1 &= H_m - x \left(\frac{\partial H_m}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (16)$$

Análogamente con las (15) y (16) se tiene para \bar{H}_2

$$\begin{aligned} \bar{H}_2 &= H_m - x \left(\frac{\partial H_m}{\partial x} \right) + \frac{\partial H_m}{\partial x} \\ \bar{H}_2 &= H_m + (1-x) \left(\frac{\partial H_m}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (17)$$

Esto se ilustra en la figura 1.



En las soluciones ideales las entalpías parciales molares son iguales a las H de los componentes puros. Así :

$$H_m = (1 - x) H_1 + x H_2 \tag{18}$$

Las entalpías son aditivas. No hay calor de mezcla, porque no hay ningún término que le corresponde en la (18). Si la solución no es ideal, es necesario conocer el calor q_m de mezcla para determinar las \bar{H}_j .

Volúmen de la mezcla.-

En la misma forma como para la entalpía se puede obtener v_m , el volúmen (propiedad extensiva) de la mezcla, mediante los volúmenes parciales molares \bar{v}_1 , de los componentes.-

$$\bar{v}_1 = v_m - x \frac{\partial v}{\partial x} \tag{19}$$

$$\bar{v}_2 = v_m + (1-x) \frac{\partial v}{\partial x} \tag{20}$$

$$v_m = (1 - x) \bar{v}_1 + x \bar{v}_2 \quad (21)$$

Cuando no hay contracción, como en las soluciones ideales, los volúmenes parciales molares son iguales a los volúmenes molares de los componentes. En caso contrario los v_i deben medirse experimentalmente.-

Calor específico a presión constante C_{pm} de la mezcla.-

También es aplicable el mismo procedimiento :

$$C_{pm} = (1 - x) \bar{C}_{p1} + x \bar{C}_{p2} \quad (22)$$

$$\bar{C}_{pm} = \bar{C}_{p1} + x (\bar{C}_{p2} - \bar{C}_{p1}) \quad (23)$$

Si la solución es ideal, es $\bar{C}_{pi} = C_{pi}$; los calores específicos son aditivos. De no ser solución ideal, se determina el C_{pm} directamente en lugar de \bar{C}_{pi} , porque C_{pm} es lo que se quiere encontrar con ayuda de las cantidades parciales molares.

Presión de vapor de mezclas binarias.-

En una solución ideal de componentes [1], [2], las fuerzas intermoleculares [1][1], [1][2], [2][2], son iguales. La presión p del vapor en equilibrio con el líquido (si ambos componentes son volátiles) es la suma de las presiones parciales p_1, p_2 . Estas son proporcionales a la fracción molar ($1 - x$), resp. x , de los [1] y [2] en la solución, multiplicada por la presión p_1^0, p_2^0 de los componentes puros a la misma temperatura ;

$$p_1 = (1 - x) p_1^0$$

$$p_2 = x p_2^0$$

Ley de Raoult

$$p = p_1 + p_2 = (1 - x) p_1^0 + x p_2^0$$

$$p = p_1^0 + x (p_2^0 - p_1^0) \quad (24)$$

La representación gráfica es sencilla (fig. 2)

t = cte.

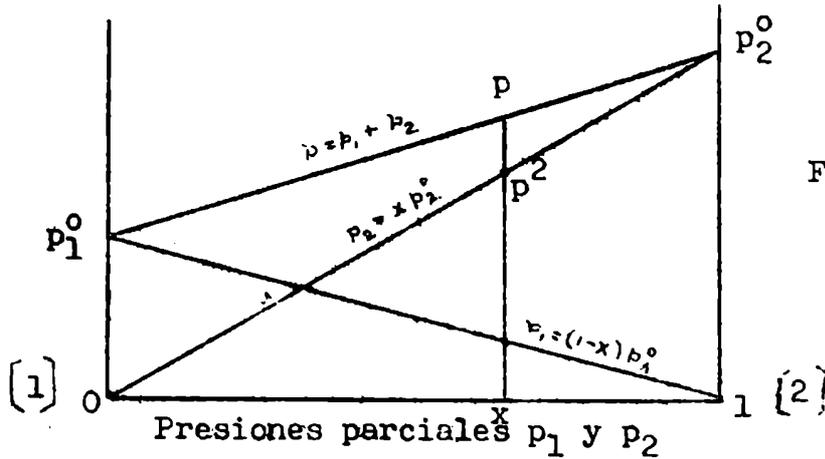


Fig.2

La composición del vapor en equilibrio está en relación directa con las presiones parciales. Si y es la fracción molar de [2] en el vapor, x en el líquido, se tiene :

$$y = \frac{p_2}{p} = \frac{x p_2^0}{p} = \frac{x p_2^0}{x p_2^0 + (1 - x) p_1^0} \quad (25)$$

Aplicando la (25) a la fig. 2 se puede trazar la curva representativa de la composición del vapor, que a una determinada presión se encuentra en equilibrio con el líquido.-

La construcción gráfica se basa en la (25) :

$$y = \frac{x p_2^0}{p} \quad \text{por tanto} \quad \frac{p_2^0}{y} = \frac{p}{x} \quad (26)$$

En la figura 3, con temperatura constante, el líquido x está en equilibrio con el vapor y , que ejerce la presión p . Las curvas son isotermas.-

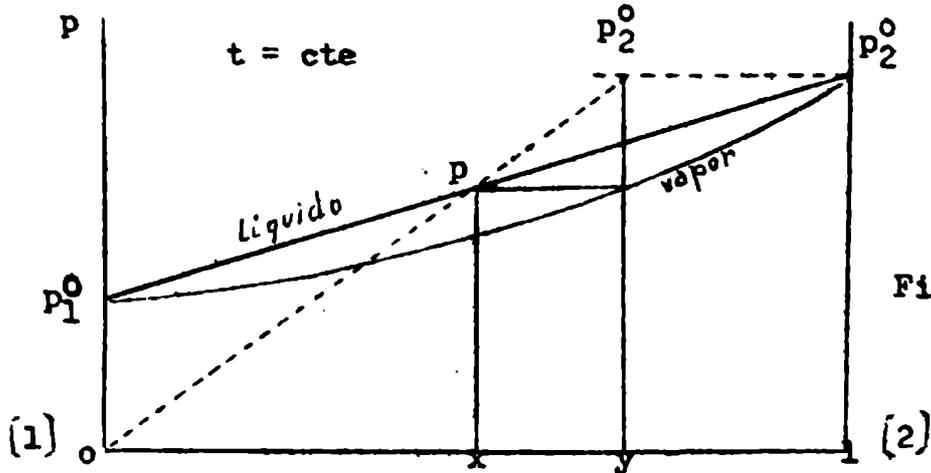


Fig. 3

Diagrama presión - composición

Reuniendo las isotermas para las temperaturas comprendidas entre los puntos de ebullición de los componentes puros, se puede trazar un nuevo diagrama, a presión constante. Se obtiene así el diagrama de composición líquido - vapor en equilibrio, que es la base del diagrama entálpico H_x . La fig. 4 muestra la construcción.-

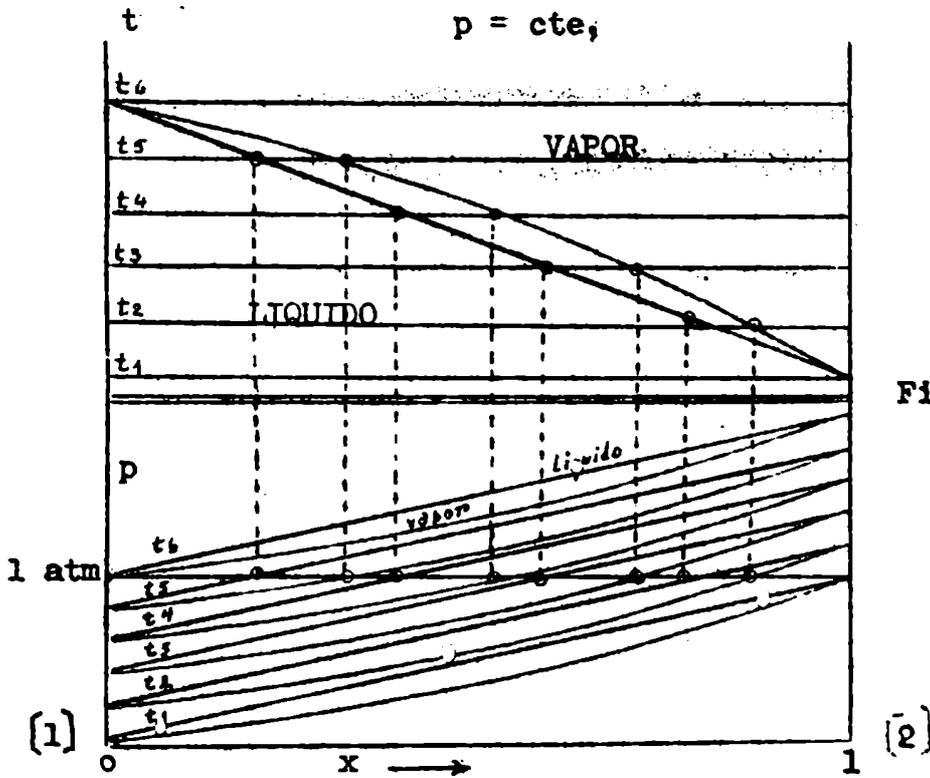


Fig. 4

Construcción del diagrama temperatura-composición.

Cuando no se trata de una solución ideal, las presiones parciales no son proporcionales a la fracción molar del componente en el líquido; Las curvas $p = f(x)$ a temperatura constante deben ser determinadas experimentalmente.-

Calor de vaporización de mezclas binarias λ_m .

Si la mezcla binaria es una solución ideal, se puede calcular λ_m con la ecuación de Clausius - Clapeyron (27)

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} \quad (27)$$

Sea p la presión de vapor de la solución x (fracción molar de [2] constante para este desarrollo):

$$p = (1 - x) p_1^0 + x p_2^0 \quad (28)$$

Diferenciando con respecto de T y dividiendo por p , resulta :

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{(1 - x)}{p} \frac{dp_1^0}{dT} + \frac{x}{p} \frac{dp_2^0}{dT} \quad (29)$$

Según la (25)

$$\frac{x}{p} = \frac{y}{p_2^0} ; \quad \frac{1 - x}{p} = \frac{1 - y}{p_1^0}$$

Con esto la (29) se transforma en

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{1-y}{p_1^0} \frac{dp_1^0}{dT} + \frac{y}{p_2^0} \frac{dp_2^0}{dT}$$

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = (1 - y) \frac{d \ln p_1^0}{dT} + y \frac{d \ln p_2^0}{dT} \quad (30)$$

Introduciendo la ecuación de Clausius - Clapeyron en la (30)

con los calores de vaporización λ_1, λ_2 , de los componentes puros

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = (1-y) \left(\frac{\lambda_1}{RT^2} \right) + y \left(\frac{\lambda_2}{RT^2} \right) \quad (31)$$

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\lambda_m}{RT^2} \quad (32)$$

λ_m es el calor de vaporización molar de mezcla. Para su aplicación conviene usar la (32) en la forma :

$$\frac{d \ln p}{\lambda_m} = \frac{dT}{RT^2} = - \frac{1}{R} d \left(\frac{1}{T} \right) \quad (33)$$

$$\frac{d \ln p}{d \frac{1}{T}} = - \frac{\lambda_m}{R} \quad (34)$$

Trazando $\ln p$ en función de $1/T$ se obtiene una curva cuya pendiente es $-\lambda_m / R$, donde λ_m se refiere a la temperatura de la abscisa en este punto.-

En general la vaporización de una solución consiste en dos pasos sucesivos : primero la separación del líquido, luego la evaporación de cada uno de los componentes. De las (31) y (32) resulta :

$$\lambda_m = (1-y) \lambda_1 + y \lambda_2 \quad (35)$$

No aparece ningún término que se refiere al primer paso. En sentido inverso, o sea al mezclar, le correspondería el calor q_m de mezcla. Las soluciones ideales se mezclan sin efecto térmico.

En las soluciones reales, q_m puede ser positivo o negativo. Cuando al mezclar la temperatura se eleva, se le asigna el valor negativo, de acuerdo al criterio, de dar al calor entregado por un sistema al exterior, signo negativo.

Para calcular λ_m es necesario conocer q_m , que se obtiene experimentalmente.-

Se ha visto que para calcular las propiedades de las mezclas no es suficiente el conocimiento de los componentes, salvo en el caso de las soluciones ideales. Las propiedades de las soluciones reales deben ser determinadas experimentalmente. Los resultados se reúnen en el diagrama entálpico de la mezcla:

-----o-----

3) Fenómenos térmicos al mezclar.-

Cuando dos líquidos, químicamente indiferentes y solubles, a la misma temperatura t_i , se mezclan, se nota generalmente una variación de t . Si a la mezcla resultante se entrega ó quita el calor para mantener la misma t_i , se dice que la operación es isotérmica. Se define para este caso como :

Calor integral de mezcla Q_m

La cantidad de calor que el sistema formado por (n_1+n_2) moles de mezcla ha cambiado con el exterior, al reunirse n_1 moles del componente [1] con n_2 moles de [2] .

Es evidente que la entalpía H_m de la mezcla no es igual a la suma de las H_1, H_2 de los componentes. La diferencia es el calor de mezcla.-

$$\frac{Q_m}{n_1 + n_2} = q_m = \text{calor integral molar de mezcla.} \quad (1)$$

La relación de la entalpía H_m de la mezcla, las H_1 y H_2 de los componentes y Q_m es la siguiente :

$$n_1 H_1 + n_2 H_2 - Q_m = (n_1 + n_2) H_m \quad (2)$$

dividiendo por $(n_1 + n_2)$, siendo $x = n_2 / (n_1 + n_2)$

$$(1 - x) H_1 + x H_2 - q_m = H_m \quad (3)$$

La diferencia entre la expresión análoga (18) del capítulo anterior consiste en el término q_m .

Diferenciando la (3) con respecto de x , resulta :

$$\left(\frac{\partial H_m}{\partial x} \right)_T = H_2 - H_1 - \left(\frac{\partial q_m}{\partial x} \right)_T \quad (4)$$

y la misma operación con la (2) es:

$$Q_m = n_1 H_1 + n_2 H_2 - (n_1 + n_2) H_m$$

$$\left(\frac{\partial Q_m}{\partial n_2} \right)_{T, n_1} = H_2 - H_m - (n_1 + n_2) \left(\frac{\partial H_m}{\partial n_2} \right)_{T, n_1} \quad (5)$$

De la fracción molar $x = n_2 / (n_1 + n_2)$ resulta :

$$\frac{dx}{dn_2} = \frac{n_1}{(n_1 + n_2)^2} = \frac{(1-x)}{(n_1 + n_2)}$$

$$(n_1 + n_2) = \frac{1-x}{dx} dn_2 \quad (6)$$

con la (6), aplicada a la (5) ,

$$\left(\frac{\partial Q_m}{\partial n_2} \right)_{T, n_1} = H_2 - H_m - (1-x) \left(\frac{\partial H_m}{\partial x} \right)_T \quad (7)$$

$$\frac{\partial Q_m}{\partial n_2} = \bar{q}_2 = \frac{\text{Calor diferencial de mezcla}}{\text{del componente 2.}}$$

La (7) se puede transformar con la (4), en

$$\bar{q}_2 = H_2 - H_1 - (1-x) \left[H_2 - H_1 - \left(\frac{\partial q_m}{\partial x} \right)_T \right]$$

$$\bar{q}_2 = \left[(1-x) H_1 + x H_2 - H_m \right] + (1-x) \left(\frac{\partial q_m}{\partial x} \right)_T \quad (8)$$

y mediante la (3) resulta :

$$\bar{q}_2 = q_m + (1-x) \left(\frac{\partial q_m}{\partial x} \right)_T \quad (9)$$

La expresión para \bar{q}_1 se obtiene diferenciando la (2) con respecto de n_1 :

$$\bar{q}_1 = H_1 - H_m - (n_1 + n_2) \left(\frac{\partial H_m}{\partial n_1} \right)_T \quad (10)$$

Por ser $\frac{d(1-x)}{dn_1} = - \frac{dx}{dn_1} = - \frac{x}{(n_1 + n_2)}$

$$n_1 + n_2 = - \frac{x}{dx} dn_1 \quad (11)$$

Así la (10) pasa a

$$\bar{q}_1 = H_1 - H_m + x \left(\frac{\partial H_m}{\partial x} \right)_T \quad (12)$$

Sustituyendo con la (4)

$$\bar{q}_1 = H_1 - H_m + x \left[H_2 - H_1 - \left(\frac{\partial q_m}{\partial x} \right)_T \right] \quad (13)$$

$$\bar{q}_1 = \left[(1-x) H + xH - H_m \right] - x \left(\frac{\partial q_m}{\partial x} \right)_T$$

$$\bar{q}_1 = q_m - x \left(\frac{\partial q_m}{\partial x} \right)_T \quad (14)$$

$$\bar{q}_2 = q_m + (1-x) \left(\frac{\partial q_m}{\partial x} \right)_T \quad (9)$$

Estas expresiones son semejantes a las cantidades parciales molares,

Si se multiplica la (9) por x , la (14) por $(1-x)$

$$x \bar{q}_2 = x q_m + x(1-x) \left(\frac{\partial q_m}{\partial x} \right)_T \quad (15)$$

$$(1-x) \bar{q}_1 = (1-x) q_m - (1-x) x \left(\frac{\partial q_m}{\partial x} \right)_T \quad (16)$$

sumando las (15) y (16) :

$$(1-x) \bar{q}_1 + x \bar{q}_2 = q_m \quad (17)$$

Con la (17), la (3) adquiere la forma

$$H_m = (1-x) (H_1 - \bar{q}_1) + x (H_2 - \bar{q}_2) \quad (18)$$

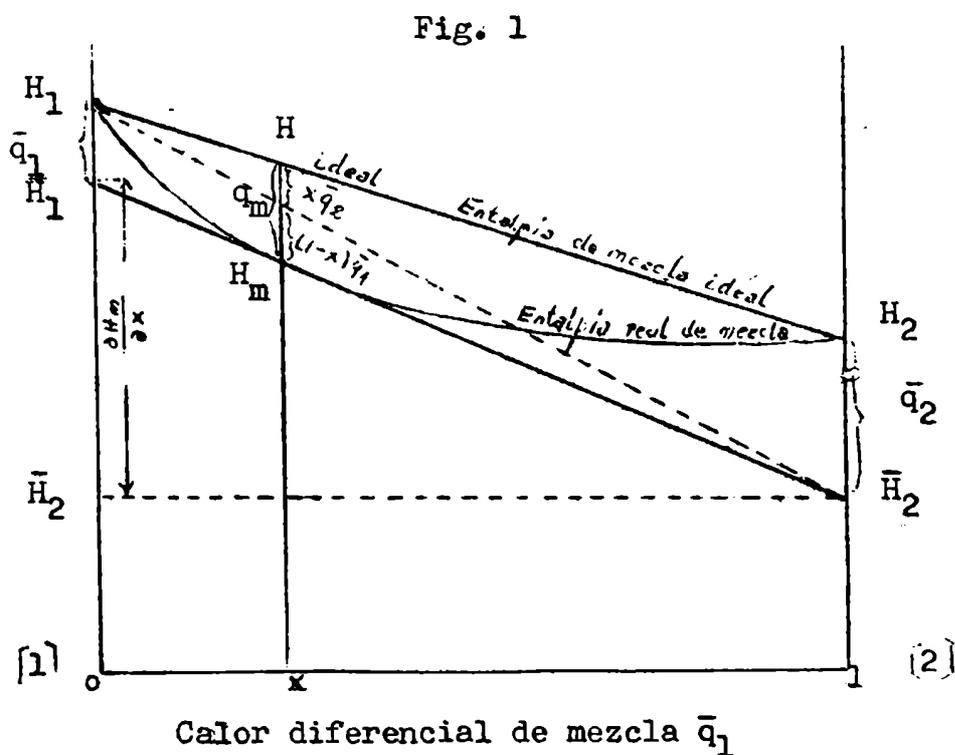
Se puede ahora comparar la (18) con la (11) del cap. 2

$$H_m = (1-x) \bar{H}_1 + x \bar{H}_2 \quad (11,2)$$

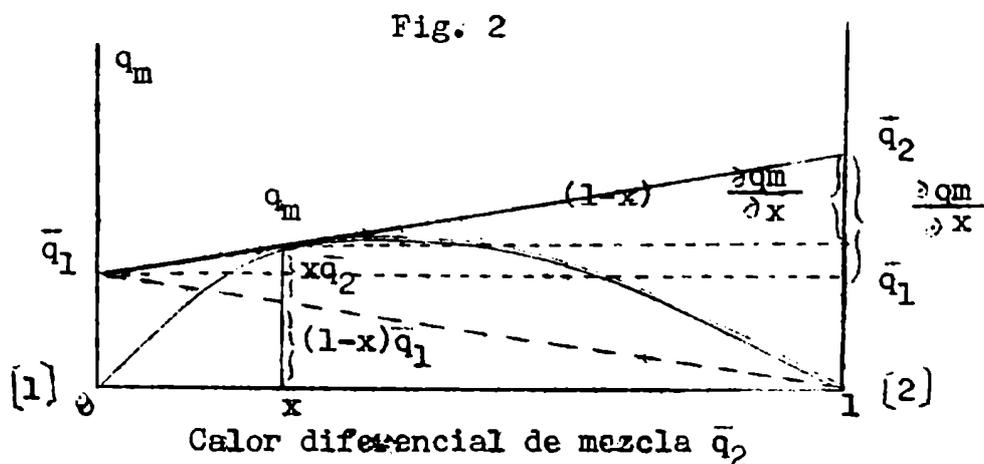
Las entalpías parciales molares son por tanto :

$$\bar{H}_1 = H_1 - \bar{q}_1 \quad ; \quad \bar{H}_2 = H_2 - \bar{q}_2 \quad (19)$$

La fig. 1 contiene los calores diferenciales deducidos.



Se pueden representar también en el gráfico $q_m = f(x)$, en la Fig. 2.



Calor intermedio de mezcla q_1 .

Para obtener una mezcla de determinada composición x , se puede partir de :

- 1) los componentes puros
- 2) mezcla con $x_1 > x$ + componente 1 puro
- 3) mezcla con $x_2 < x$ + componente 2 puro
- 4) dos mezclas, $x_1 > x > x_2$.

En los cuatro casos el efecto térmico para una misma cantidad de mezcla final será diferente. En 1) resulta el calor integral molar de mezcla. En los restantes es siempre menor.

En el límite, mezclando soluciones iguales, no hay efecto térmico. (Se supone que las t_1 son iguales)

Como ejemplo numérico y material sea la obtención de 1 kg. solución metanol - agua, con $x = 0,4$ respecto del metanol. En la Técnica se usa el peso y como unidad el kg. Se emplearán los mismos símbolos como hasta ahora, con la diferencia que se refieren a 1 kg de componente o de mezcla. x es la fracción (kg metanol / kg mezcla). Las operaciones serán isotérmicas, a 20°C .

- 1) Se mezclan directamente 0,6 kg de agua con 0,4 kg metanol.

$$q_m = 10,0 \text{ Cal/kg} = \text{calor integral molar de mezcla.}$$

2) g_1 kg solución con $x_1 = 0,7$
 g_2 kg agua

$$g_1 + g_2 = 1$$

$$g_1 x_1 = x$$

$$g_1 = \frac{x}{x_1} = 0,57$$

El calor intermedio q_i es la diferencia entre el calor integral q_m de la solución final, y el calor de mezcla q'_m que se desarrolló al obtener anteriormente los g_1 kg solución x_1

$$q_i = q_m - q'_m = q_m - g_1 q_{m1} = q_m - \frac{x}{x_1} q_{m1}$$

q_{m1} es el calor integral molar de mezcla de la solución 1;
 $q_{m1} = 6,9 \text{ Cal / kg.}$

$$q_i = 10,0 - 0,57 \cdot 6,9 = 6,1 \text{ Cal/kg.}$$

En la Fig. 3 se observa que

$$\frac{q_{m1}}{x_1} = \frac{q'_m}{x}$$

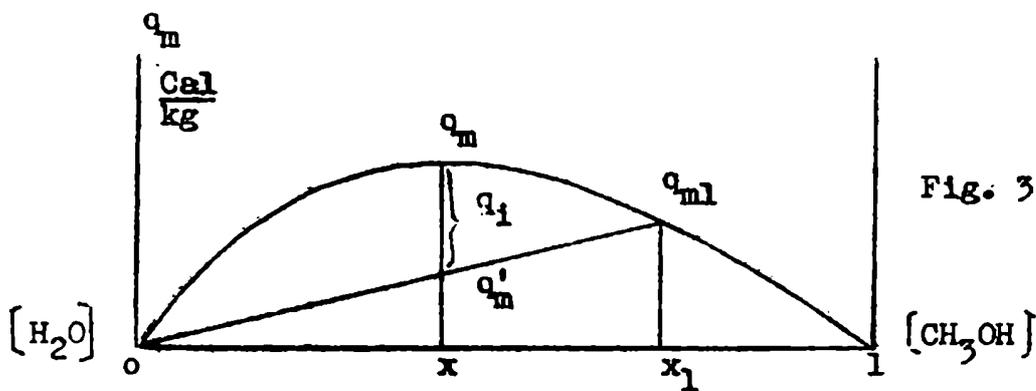


Fig. 3

Calor intermedio de mezcla q_i

- 3) ε_1 kg solución $x_2 = 0,2$
 ε_2 kg metanol

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 1$$

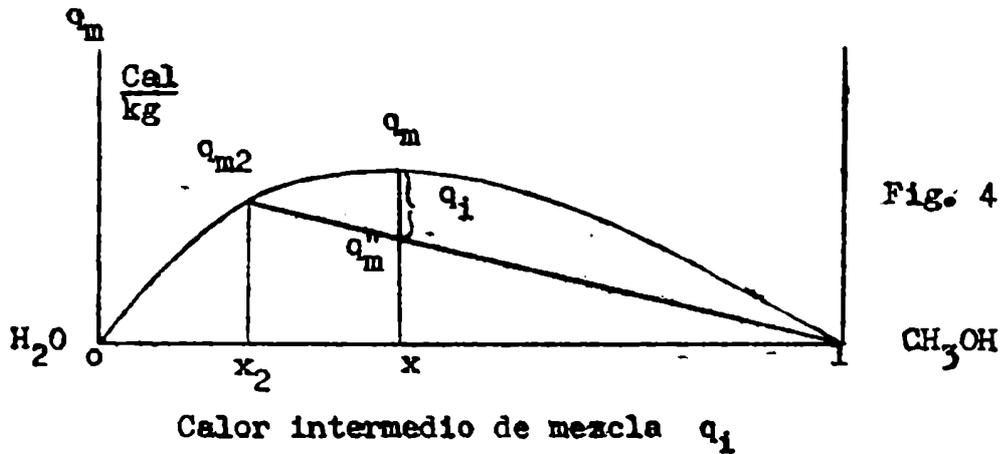
$$\varepsilon_1 x_1 + \varepsilon_2 = x$$

$$\varepsilon_1 = \frac{1-x}{1-x_2} = \frac{1-0,4}{1-0,2} = 0,75$$

$$q_1 = q_m - q_m'' = q_m - \varepsilon_1 q_{m2} = q_m - \frac{1-x}{1-x_2} q_{m2}$$

$$q_1 = 10,0 - 0,75 \cdot 8,5 = 3,8 \text{ Cal / kg}$$

La Fig. 4 es semejante a la Fig. 3.-



- 4) Se mezclan soluciones x_1 con x_2 .

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 1$$

$$\varepsilon_1 x_1 + \varepsilon_2 x_2 = x$$

$$\varepsilon_1 = \frac{x-x_2}{x_1-x_2} = \frac{0,4-0,2}{0,7-0,2} = 0,4$$

$$g_2 = 1 - g_1 = 0,6 = \frac{x_1 - x}{x_1 - x_2}$$

$$q_i = q_m - (g_1 q_{m1} + g_2 q_{m2}) = 2,3 \text{ Cal / kg}$$

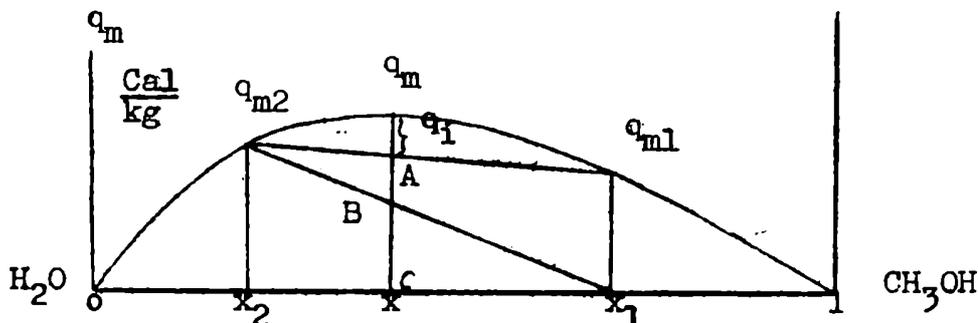
La Fig. 5 demuestra las siguientes proporcionalidades :

$$\frac{q_{m1}}{x_1 - x_2} = \frac{\overline{AB}}{x - x_2} \quad \therefore \quad \overline{AB} = \frac{x - x_2}{x_1 - x_2} q_{m1} = g_1 q_{m1}$$

$$\frac{q_{m2}}{x_1 - x_2} = \frac{\overline{BC}}{x_1 - x} \quad \therefore \quad \overline{BC} = \frac{x_1 - x}{x_1 - x_2} q_{m2} = g_2 q_{m2}$$

$$q_i = q_m - \overline{AC}$$

Fig. 5



Calor intermedio de mezcla q_i

Cuando se mezcla adiabaticamente, hay aumento de temperatura en estos casos. La t final se determina en el diagrama entálpico, que a su vez se basa en datos experimentales.-

4) Separación de mezclas binarias.-

Para separar los componentes de una mezcla binaria por destilación, es necesario que la composición del vapor sea diferente del líquido. En las soluciones ideales,

$$y = \frac{xp_2^0}{(1-x)p_1^0 + xp_2^0} \quad (1)$$

y es la fracción molar del componente más volátil, en el vapor, x la correspondiente al líquido. Si $p_1^0 = p_2^0$ resulta $y = x$; no se puede separar por destilación. En el caso de las soluciones azeotrópicas, donde $p_1^0 \neq p_2^0$, pero $x = y$, se puede generalmente desplazar el punto azeotrópico, variando la presión o agregando un tercer componente. Metanol no forma mezcla azeotrópica con agua.-

Cuando la solución no es ideal, se determina y directamente.-

Para mezclar dos líquidos solubles, es suficiente reunirlos en un mismo recipiente. La difusión mutua producirá, después de un tiempo más o menos largo, una solución homogénea. La difusión es un fenómeno típicamente irreversible. Para separar nuevamente los componentes es necesario gastar cierta cantidad mínima de energía bajo forma de trabajo o calor, que corresponde a la transformación isotérmica reversible. En sentido inverso representa el trabajo máximo que se puede obtener al mezclar. La transformación se efectúa en la siguiente forma:

Sea una solución de composición x , fracción molar de [2].

De ella se hace evaporar a través de una membrana semipermeable, $(1-x)$ moles componente [1], a la presión parcial p_1 ; lo mismo se hace con x moles de [2] a p_2 . Para la vaporización se han intercambiado las siguientes cantidades de energía :

$$E_1 = (1-x) p_1 v_1 = (1-x) RT$$

$$E_2 = x p_2 v_2 = x RT$$

Los vapores se comprimen separadamente hasta sus respectivas presiones de vapor al estado puro, p_1^0 , p_2^0 a la temperatura T.

$$E_2 = (1-x) RT \ln \frac{p_1^0}{p_1} \quad (3)$$

$$E_2' = x RT \ln \frac{p_2^0}{p_2}$$

Se condensan los vapores, obteniéndose los componentes puros, líquidos, a la misma temperatura.-

$$E_3 = - (1-x) p_1^0 v_1^0 = - (1-x) RT \quad (4)$$

$$E_3' = -x p_2^0 v_2^0 = -x RT$$

Sumando las (2), (3), (4), donde por ser T constante es $p_1 v_1 = p_1^0 v_1^0$; $p_2 v_2 = p_2^0 v_2^0$, resulta:

$$E = (1-x) RT \ln \frac{p_1^0}{p_1} + x RT \ln \frac{p_2^0}{p_2} \quad (5)$$

Para soluciones ideales, la (5) se simplifica,

$$E = - \left[(1-x) RT \ln (1-x) + x RT \ln x \right] \quad (6)$$

Considerando E como trabajo efectuado por el sistema durante la separación, resulte negativo. En cambio como calor entregado al sistema, es positivo.-

Como ejemplo numérico se calcularán : metanol 0,5 molar en agua
a) Separación en sus componentes puros

Datos: $x = 0,50$ $y = 0,85$ $p_1^0 = 0,073$ atm.

$$t = 40^{\circ}\text{C} \quad P = 0,236 \text{ atm.} \quad p_2^{\circ} = 0,320$$

$$p_1 = (1-y) P = 0,036$$

$$p_2 = yP = 0,200$$

$$Q = 2,3 \text{ RT } 0,5 \left(\log \frac{0,073}{0,036} + \log \frac{0,320}{0,200} \right)$$

$$Q = 361 \text{ cal/mol}$$

Transformando a kg, con 1 mol = 0,025 kg

$$Q = 14,5 \text{ Cal/kg mezcla inicial.}$$

b) Separación en dos soluciones de diferente composición, cercana a los componentes puros.

La (5) se transforma en la (7),

$$Q = RT \left[(1-x_2) \frac{(x_3-x_1)}{(x_3-x_2)} \ln \frac{p_2^a}{p_1^a} + x_2 \frac{(x_3-x_1)}{(x_3-x_2)} \ln \frac{p_2^b}{p_1^b} + (1-x_3) \frac{(x_1-x_2)}{(x_3-x_2)} \ln \frac{p_3^a}{p_1^a} + x_3 \frac{(x_1-x_2)}{(x_3-x_2)} \ln \frac{p_3^b}{p_1^b} \right]; \quad (7)$$

p_2^a, p_3^a son las presiones parciales del componente a en las soluciones 2 y 3.-

x_2, x_3 son las fracciones molares de b en las soluciones 2 y 3

p_2, p_3 son sus presiones de vapor a 40°C .

La solución original x_1 , se separa en otras dos.

Datos:

$$x_1 = 0,50 \quad x_2 = 0,048 \quad x_3 = 0,927 \quad P_2 = 0,0895 \quad \text{at.}$$

$$y_2 = 0,256 \quad y_3 = 0,976 \quad P_3 = 0,321 \quad \text{at.}$$

$$p_2^a = (1-y_2) P_2 = 0,0666$$

$$p_2^b = y_2 P_2 = 0,0229$$

$$p_3^a = (1-y_3) P_3 = 0,0080$$

$$p_3^b = y_3 P_3 = 0,3130$$

$$p_1^a = 0,036 \quad p_1^b = 0,200$$

a = agua ; b = metanol

$$Q = 2,5 RT \left\{ \left[\frac{0,427}{0,879} \left(0,952 \log \frac{0,0666}{0,0360} + 0,048 \log \frac{0,0229}{0,2000} \right) \right] + \left[\frac{0,452}{0,879} \left(0,073 \log \frac{0,0080}{0,0360} + 0,927 \log \frac{0,3130}{0,2000} \right) \right] \right\}$$

$$Q = 243 \text{ cal / mol} = 9,70 \text{ Cal/kg.}$$

c) Si se separa en soluciones menos puras, como

$$x_2 = 0,80 \quad x_3 = 0,20$$

el calor, calculado como arriba, es

$$Q = 67,2 \text{ cal/mol} = 2,70 \text{ Cal/kg.}$$

Resumiendo los tres casos, se observa que a medida que aumenta la pureza del producto, el incremento de Q es cada vez mayor.

Separación total	14,5 Cal/kg	mezcla inicial
para x = 0,927	9,7 Cal/kg	
para x = 0,80	2,7 Cal/kg	

Los métodos actuales de separación por destilación gastan por lo menos 10 veces la energía mínima.-

5) La Regla de Fases aplicada a las mezclas binarias.-

La Regla de Fases (RF) se refiere a los sistemas en equilibrio. La mezcla binaria en presencia de su vapor constituye un sistema heterogéneo. Para definir el sistema bifásico hay que fijar un cierto número de variables, dado por la (RF).-

$$N^{\circ} \text{ de variables a fijar} = N^{\circ} \text{ de componentes} - N^{\circ} \text{ de fases} + 2$$

En el diagrama temperatura-composición δ o en el entálpico, se puede ilustrar la (RF), teniendo en cuenta que en ellos, por ser la presión constante, el N° de variables a fijar queda disminuido en uno.-

	N° de variables a fijar	variables
Región bifásica	$2 - 2 + 2 - 1 = 1$	$t \text{ ó } x \text{ ó } y$
" del líquido	$2 - 1 + 2 - 1 = 2$	t, x
" del vapor	$2 - 1 + 2 - 1 = 2$	t, y

Por tanto, el sistema heterogéneo metanol-agua está definido en los diagramas, indicando la temperatura o la composición de una de las fases.-

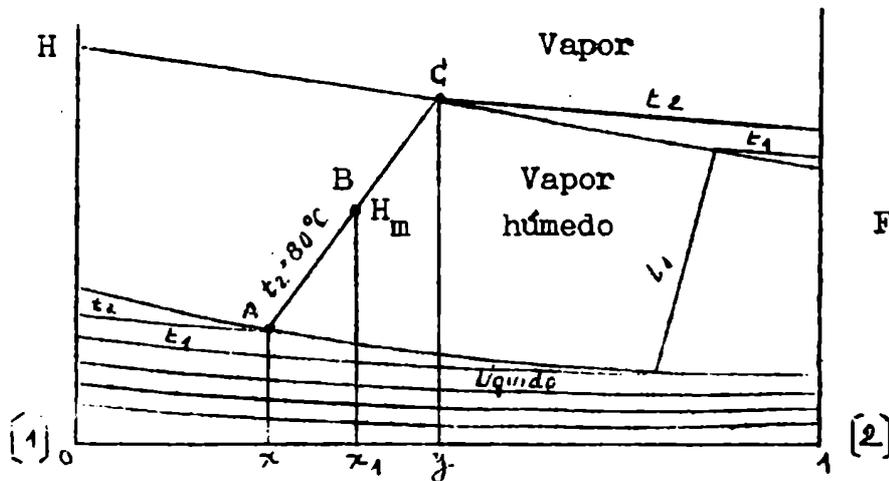


Diagrama entálpico.

El sistema en equilibrio a 80°C (Fig. 1) tiene la composición indicada: todo el vapor presente corresponde a y , todo el líquido a x . La (RF) no fija la relación de las masas de las dos fases. Al contrario, en la deducción de la (RF) intervienen expresamente pequeñas variaciones de esta relación.

El equilibrio es independiente de las masas relativas de las distintas fases.

Para determinar :

$$\frac{G'_{\text{vapor}}}{G_{\text{líquido}}} \tag{1}$$

es necesario conocer la composición del sistema en conjunto, esto es, x_1 . Con este dato, la (1) se obtiene fácilmente en los diagramas mencionados. Por el balance de masas e individual, resulta para 1 Kg de mezcla :

$$\begin{aligned} G + G' &= 1 \\ Gx + G'y &= x_1 \\ G &= \frac{y-x_1}{y-x} \end{aligned} \tag{2}$$

$$\frac{G'}{G} = \frac{x_1-x}{y-x_1} \tag{3}$$

La ordenada x_1 determina sobre la isoterma \overline{AC} segmentos proporcionales a las masas de cada fase.

$$\frac{\overline{AB}}{\overline{BC}} = \frac{G'_{\text{vapor}}}{G_{\text{líquido}}}$$

$$\frac{\overline{BC}}{AC} = \frac{G_{\text{liquido}}}{G_{\text{mezcla}}} \quad (4)$$

La relación (4) se puede llamar título de la mezcla, semejante al título del vapor de un cuerpo puro. Si se unen sobre las distintas isotermas los puntos del mismo título, se obtienen en la región bifásica las curvas de título constante.

El título no es una variable termodinámica. Por este motivo no interviene en la RF .-

-----o-----

6) El Diagrama Entálpico (DE).-

a) Datos necesarios para su trazado.-

El (DE) contiene las entalpías de los componentes puros y de la mezcla en función de la composición y temperatura. Para evitar el diagrama espacial, (hay 2 variables independientes), se acostumbra proyectar las isotermas en el plano H, x .-

Las entalpías de los componentes se encuentran ; en el caso del agua, ya tabuladas en las tablas de vapor; en otros se calculan con datos publicados en las obras especiales como International Critical Tables, Physikalisch-chemische Tabellen de Landolt-Boernstein.-

Además se necesita la composición del vapor en equilibrio con el líquido para el sistema bifásico, a la presión del (DE). Las entalpías H_m , de la mezcla al estado líquido, se obtienen mediante los calores de mezcla q_m , que son datos imprescindibles para soluciones no ideales.

Se trazan las isotermas ideales provisoriamente. De estas se resta en los puntos correspondientes a la composición y temperatura, el calor de mezcla q_m . Uniendo los puntos de H_m para una misma temperatura, se trazan las isotermas definitivas de la mezcla.-

Los datos de la composición líquido-vapor de muchas mezclas binarias son bien conocidas.-

Los calores de mezcla, sin embargo, no han sido determinados en forma sistemática más que para dos o tres mezclas. Etanol-agua, SO_2 -agua. Los demás son valores aislados, generalmente a la temperatura ambiente y para una sola concentración. Esto es la causa que, no obstante su gran utilidad, se conozcan apenas una docena de DE. Para los q_m de metanol-agua, era entonces necesario la determinación experimental.-

Las entalpías del vapor de la mezcla, son las correspondientes a las mezclas ideales de vapores. Si bien la solución metanol-agua no es ideal, se puede

considerar el vapor como gas ideal.-

b) Diagramas entálpicos registrados en la literatura.-

1) Aire húmedo

Richard Mollier

para 1 atm.

Ein neues Diagramm für Dampfluftgemische. Zeitschr. Verein Deutsch. Ingenieure, 869 (1923).

Richard Mollier

Das i - x Diagramm für Dampfluftgemische. Stodola Festschrift, 438 (1929).

Orell-Füssli Verlag, Zürich.

Es probablemente el (DE) más conocido. Su aplicación es muy amplia, desde las operaciones de secado hasta la meteorología.

2) $N_2 - O_2$

W.H.Keesom

para 1 atm.

Théorie Thermodynamique de la Rectification, p. 28. Traduit par E. Mertens Editeur Dunot, Paris, 1939.

Este libro se refiere en general a las operaciones con aire líquido.

3) $SO_3 - H_2O$

W. Ross.

Chem. Eng. Progress 48, 314 (1952)

Contiene las isotermas desde $-20^{\circ}C$ hasta $160^{\circ}C$. Aplica el (DE) a problemas de mezcla. Utilizó calores de mezcla publicados por otros autores.-

4) Etanol-agua

Fr. Bosnjakovic.

para 1 atm.

Technische Thermodynamik, 1939.

Verlag Theodor Steinkopf, Dresden.

En el tomo II se indica la construcción de los (DE) en general. No menciona como obtuvo los datos necesarios.-

- 5) $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ K.Zinner, Tchn. Hochschule, Dresden, 1937 publicado en Bosnjakovic (loc.cit) Este (DE) tiene importancia en cuanto se ha tratado determinar los calores de mezcla de los vapores, encontrándose indistinguibles de los errores propios del método usado. Se concluye, que en mezclas gaseosas de componentes que tengan menor afinidad que NH_3 y H_2O , el calor de mezcla es despreciable o cero.-
- 6) $\text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ E.G.Vogt, Chem.Eng.Progres I N° 1(1947) y en Trans. Amer. Inst. Chem. Eng. 43 39 (1947).
- 7) $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ Griswold.- Stewart Ind. Eng. Chem. 39 , 752 (1947).
- 8) Etilenglicol-agua para 228 mm Hg. J.Chin Chu Ind. Eng. Chem. 42 , 373 (1950) Construyó el diagrama con datos recopilados en varias fuentes.
- 9) $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ Mc Cabe Trans. Americ. Inst. Chem. Eng. 31 , 129 (1935). En este DE hay un solo componente volátil. El vapor por tanto no es una mezcla.
- 10) $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ Bosnjakovic (loc. cit) p. 90 .

Es el(DE)más complejo. En la región de los sólidos figuran varios hidratos. El vapor es agua pura.-

Las citas 7) y 8) no eran accesibles. En las demás, el DE se aplica a la destilación, rectificación, evaporación, cristalización y problemas de mezcla.-

c) El diagrama entalpía - composición para la mezcla binaria metanol - agua a 1 atmósfera.-

Para el trazado del DE se dispone de los siguientes datos :

- | | |
|------------|--|
| 1) AGUA | Tablas para vapor de agua
Bosnjakovic (loc. cit) I, p 312.
Contienen todas las H necesarias. |
| 2) METANOL | Calores específicos a presión constante de 10°C a 130°C. Landolt-Börnstein Physikalisch-chemische Tabellen Ergb. III p 2290. |
| | Calores de vaporización de 0°C a 130°C. Landolt-Börnstein Ergb. III p 2326. |
| | Calor específico medio C_p del vapor entre 40°C y 110°C. Landolt-Börnstein Ergb. III p 2317. |
| | Calores de mezcla a 0°C, 20°C y 43°C, de 10 en 10 % de peso metanol. Landolt-Börnstein Hpw. II p 1565 . |

Composición del vapor en equilibrio con el líquido, $x = f(t)$, a 1 atm. dada en fracciones molares. Perry, Chem.Eng. Handbook Ed. 1941 p 1366

La misma en ambas fracciones pero con valores algo diferentes. G. Bredig Zeitschrift f. physik.Chem; 130, 1 (1927).

Los calores de mezcla fueron determinados por E. y M. Bose, del Instituto de Gotinga, que publicaron sus resultados en : Zeitschr. f. physik.Chemie, 58,585 (1907).

Los mismos autores también publicaron los resultados para etanol-agua. Todas las citas en la literatura se basan en estos datos.-

Ante la falta de datos sistemáticos del calor de mezcla, surgió la necesidad de determinarlos experimentalmente, como se describirá en la parte B de la tesis.-

Una vez en posesión del (DE), se pueden resolver los problemas de mezcla adiabática, mencionados al fin del capítulo 3.

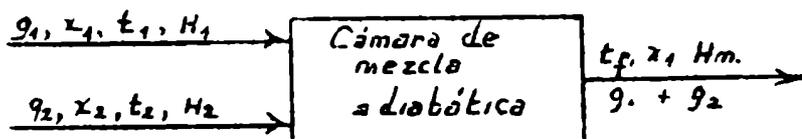


Fig. 2.

Si se mezclan adiabáticamente las cantidades g_1, g_2 de solución, cuyas temperaturas, composición y entalpías son $t_1, t_2; x_1, x_2; H_1, H_2$ (por kg solución), deben cumplirse los siguientes balances para 1 kg solución x, H_m, t_f final:"

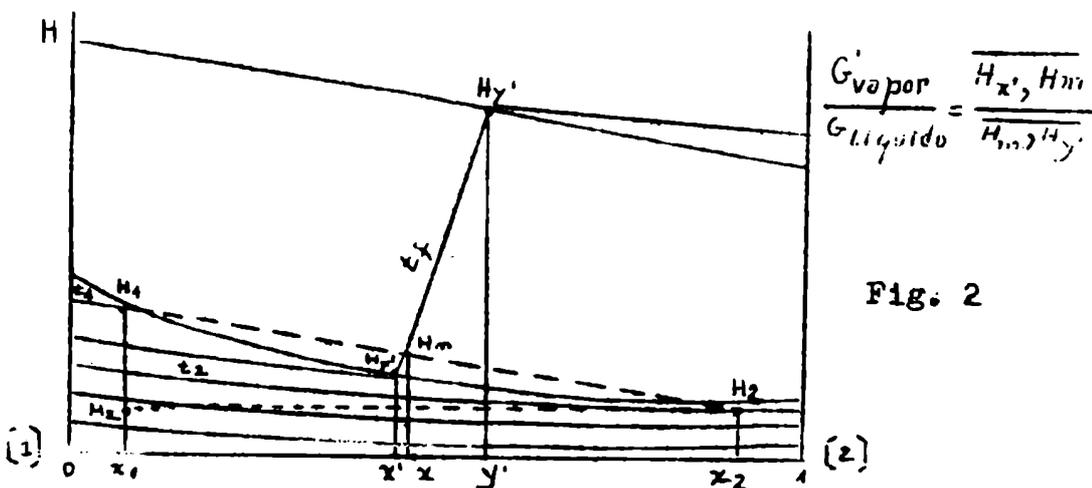
$$g_1 + g_2 = 1$$

$$g_1 x_1 + g_2 x_2 = x$$

$$g_1 H_1 + g_2 H_2 = H_m$$

$$H_m = H_2 + \frac{x_2 - x}{x_2 - x_1} (H_1 - H_2) \quad (1)$$

El punto H_m está ubicado sobre la recta de unión $\overline{H_1 H_2}$.
 La temperatura t_f es la de la isoterma que pasa por H_m .
 Si H_m se encuentra en la región bifásica, determina sobre la isoterma segmentos proporcionales a las cantidades de vapor y líquido, que en conjunto tienen la composición x , siendo la del líquido x' ; del vapor y' (Fig. 2).-



$$\frac{G'_{vapor}}{G'_{liquido}} = \frac{H_{x'}, H_m}{H_m, H_{y'}}$$

Fig. 2

Evaporación al mezclar.

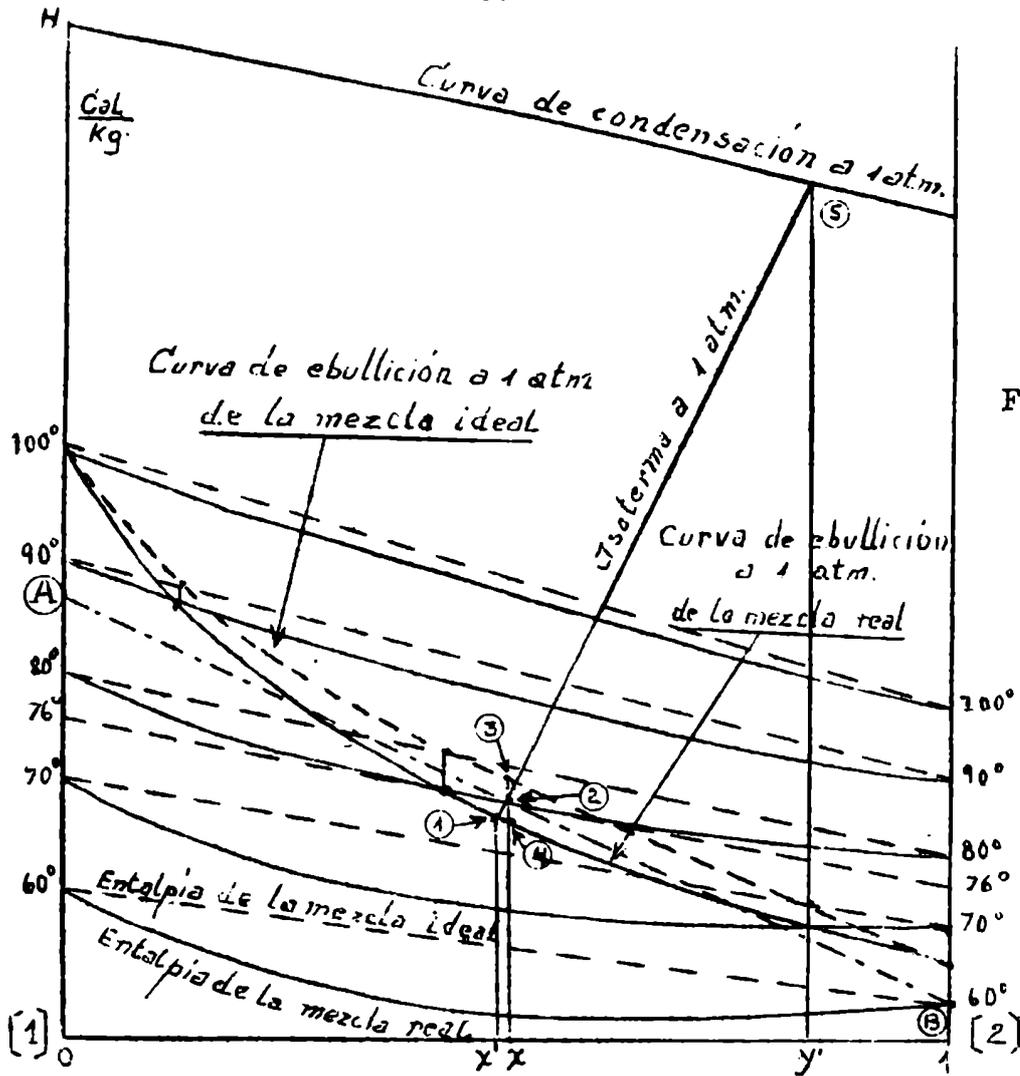


Fig. 3

Evaporación al mezclar.

Las entalpías de las mezclas en estado líquido, son prácticamente independientes de la presión. En la Fig. 3, las curvas llenas corresponden a la mezcla real. Las rectas rayadas serían las entalpías si fuera mezcla ideal. Dejando de lado la evaporación, se observa que el valor H_m del punto (2) es alcanzado por la mezcla real, a 80°C, porque ésta es la isoterma que pasa por el punto. En el caso de ser mezcla ideal, adquiriría este mismo valor ya a los 76°C.

En el diagrama se trazó las curvas de ebullición a 1 atm, de la mezcla real y de la ideal, encontrándose ésta última encima de la anterior. El punto (2) está ubicado entre las dos curvas.-

Si se mezclan adiabaticamente, a 1 atm., 0,5 kg del cuerpo [1] a 87°C (punto A), con 0,5 kg del cuerpo [2] a 60°C (punto B), la mezcla resultante está caracterizada por el valor H_m del punto (2). Este valor se calcula con los datos de los componentes puros y no depende que sea mezcla ideal o real. La temperatura de ebullición es 78°C para ambas, (3 ideal; 4 real). Si es ideal, la temperatura final será 76°C, y el estado líquido. En el caso de la mezcla real, el calor de mezcla (en este ejemplo) elevará la temperatura del sistema solamente hasta la ebullición. El exceso $H_2 - H_4$ se gasta en la evaporación parcial de la mezcla. La relación entre las cantidades de las dos fases producidas es la siguiente :

$$\frac{G'_{\text{vapor}} (y')}{G'_{\text{líquido}} (x')} = \frac{\textcircled{1} \textcircled{2}}{\textcircled{2} \textcircled{5}} \quad (2)$$



B. Parte experimental.

1) Descripción de métodos y aparatos.

El objeto de la parte experimental es la determinación de los calores de mezcla q_m , entre 0°C y 90°C , para la mezcla metanol - agua, entre 0 y 100 %.-

El principio del método usado es el siguiente :
En un calorímetro apropiado se mide la diferencia de temperatura $(t_2 - t_1)$ que se produce, cuando las cantidades de metanol y agua deseadas, ambas a la misma t_1 , se mezclan. Se introduce a continuación una determinada cantidad de calor, medida por la corriente a través de una resistencia en el seno de la mezcla. Se mide el nuevo aumento de temperatura $(t_4 - t_3)$. Con los valores observados se calcula q_m mediante la (1) :

$$q_m(t_1) = \frac{V \cdot I \cdot \theta \cdot a \cdot (t_2 - t_1)}{G_m \cdot (t_4 - t_3)} = \frac{\text{Cal}}{\text{kg mezcla}} \quad (1)$$

$q_m(t_1)$ = calor integral de mezcla por kg., de la composición resultante deseada, a la temperatura t_1 .

V = tensión aplicada, en volt.

I = intensidad de la corriente, en amp.

θ = tiempo, en segundos, de corriente I.

a = factor de conversión $0,239 \cdot 10^{-3}$ Cal/Joul

G_m = peso de la mezcla final.

$(t_2 - t_1)$ = diferencia de temperatura al mezclar.

$(t_4 - t_3)$ = diferencia de temperatura producida por la corriente.-

En esta forma se elimina el cálculo aislado del calor específico y del equivalente en agua del calorímetro. Se usa el conjunto mezcla-calorímetro como cuerpo de comparación. Es simplemente una reproducción parcial de la Δt desarrollada al mezclar, mediante entrega de calor desde el exterior, medido por la corriente.

Este método sirve hasta 60°C . Para $t > 65^{\circ}\text{C}$ no es posible mantener el metanol al estado líquido a 1 atmósfera. Para estos casos se mantiene el metanol en un termóstato auxiliar, adosado al calorímetro, a 60°C . El agua dentro del calorímetro se lleva a una temperatura tal, que, de no haber calor de mezcla, los dos líquidos reunidos darían la t_1 , a la cual se quiere determinar q_m .

$$t_1 = \frac{(G' + E) C'_p t' + G'' C''_p t''}{(G' + E) C'_p + G'' C''_p} \quad (2)$$

G' = peso del agua a la temperatura t' .

G'' = peso del metanol, a la temperatura t'' .

E = equivalente en agua del calorímetro.

Con t_1 en lugar de t_1 , se calcula $q_m(t_1)$ mediante la (1).

Descripción del aparato .-

El calorímetro de mezcla a usar debe satisfacer las exigencias siguientes :

- 1) Permitir trabajar a temperaturas entre los 0°C y 100°C .
- 2) Asegurar la igualdad de las temperaturas de los componentes previamente a la reunión.
- 3) Poder variar las cantidades de los componentes entre los extremos de la composición.-

Para estimar la exactitud necesaria se tiene en cuenta que los resultados forman parte de un conjunto de valores, cuya totalidad permitirá el trazado del diagrama. Gran parte de los datos se obtienen de fuentes que no indican el grado de precisión de sus valores. Frecuentemente los distintos autores difieren en su apreciación de un mismo fenómeno o propiedad física. Así en el caso del diagrama temperatura - composición, que es fundamental, se registran diferencias de hasta 15 % en las concentraciones bajas.-

El error del resultado final depende naturalmente de la magnitud relativa de cada uno de los errores de los distintos factores. El promedio de las diferentes desviaciones encontradas, es del orden del 2 % del valor medio.- Por otra parte, las dimensiones del diagrama, donde 5 cm representan 100 Cal/kg, no permiten apreciar diferencias menores que 0,1 - 0,2 mm, equivalentes a 0,2 - 0,4 Cal/kg. Esta es entonces la precisión mínima que deben tener los resultados.

El Calorímetro de Mezcla (CM).

Los (CM) descritos en la literatura son de dos tipos. El primero mantiene los dos componentes separados, pero en el interior del calorímetro propio, donde se admite temperatura uniforme. Necesita 1 solo termómetro para los dos líquidos; si se deja transcurrir suficiente tiempo son iguales las temperaturas. El segundo tiene un termóstato auxiliar, para el otro componente. Requiere dos termómetros para los líquidos y mayor atención para lograr la igualdad de temperatura. Si es poca la diferencia, se puede calcular la temperatura t_1 con la fórmula (2). La ventaja de este (CM) es que se pueden variar las cantidades de los líquidos entre los límites 0 a 1,0 de composición de la mezcla final. Se puede mantener los líquidos a diferente temperatura, si esto es necesario, como en el caso de los $t > 65^{\circ}\text{C}$.-

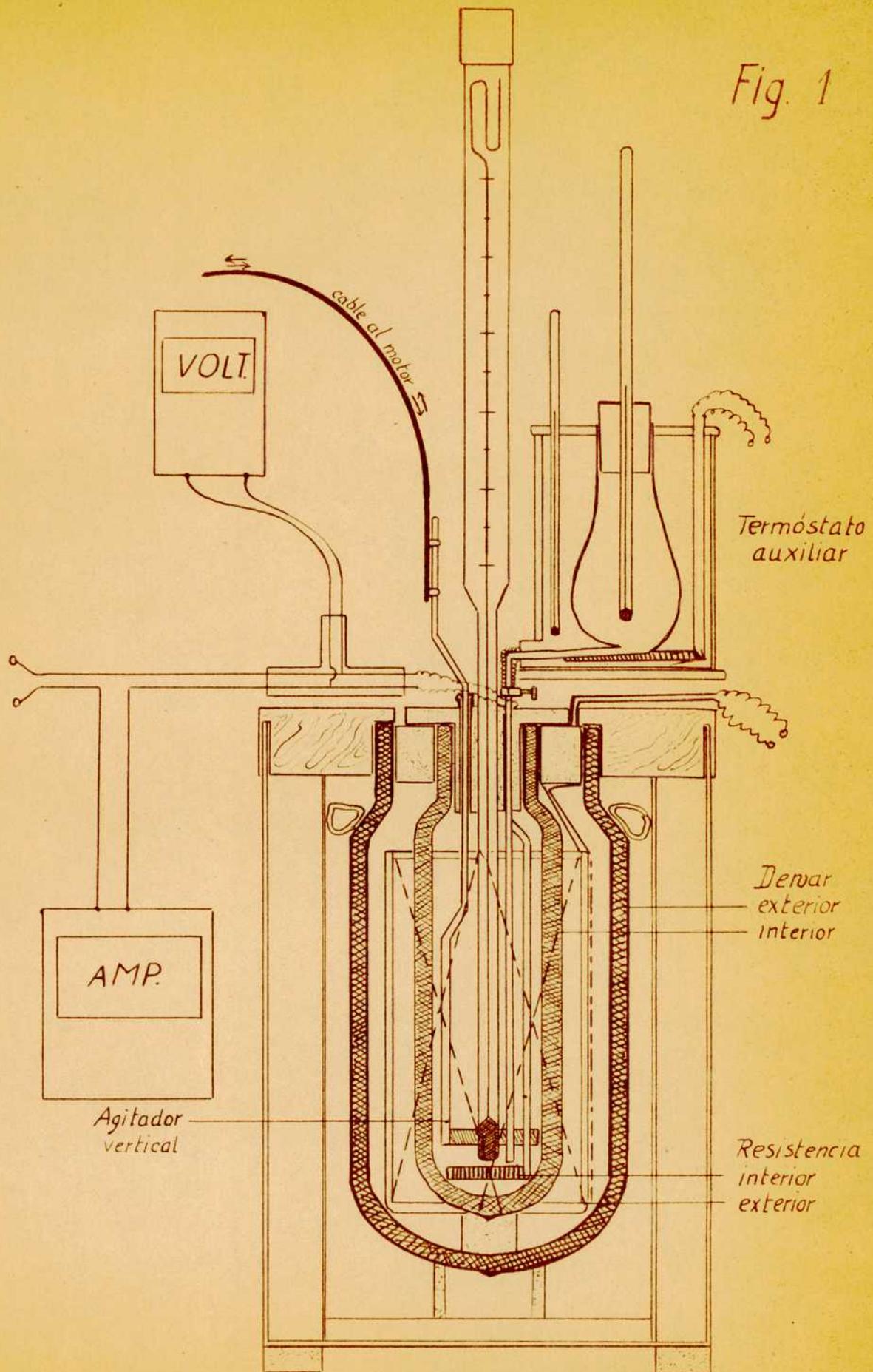
El primer tipo de (CM) queda así descartado, porque tampoco permite grandes variaciones de las cantidades de los componentes, que son necesarias para la determinación sistemática.-

La medición de la diferencia de temperatura Δt_m , producida por la mezcla, es la parte esencial de la determinación. Los calores de mezcla q_m a las temperaturas entre 0°C y 50°C son tan grandes, que la Δt_m para el máximo de q_m de una determinada isoterma, alcanza hasta 11 grados. No se puede usar el termómetro diferencial de Beckmann, porque su alcance es de solo 5° . Se necesita un termómetro que tenga divisiones de $1/10$ de grado y permita apreciar los centésimos. Para los q_m en las temperaturas altas o en las proximidades de los componentes puros, se utiliza, por su mayor exactitud, el Beckmann. Para que su bulbo quede sumergido en el líquido cuyo volumen máximo es la mitad de la mezcla, se impone una cantidad mínima de ésta, una vez que se conocen las dimensiones del (CM). Después de varios ensayos y modificaciones se construyó el (CM) que se describe (Fig. 1).-

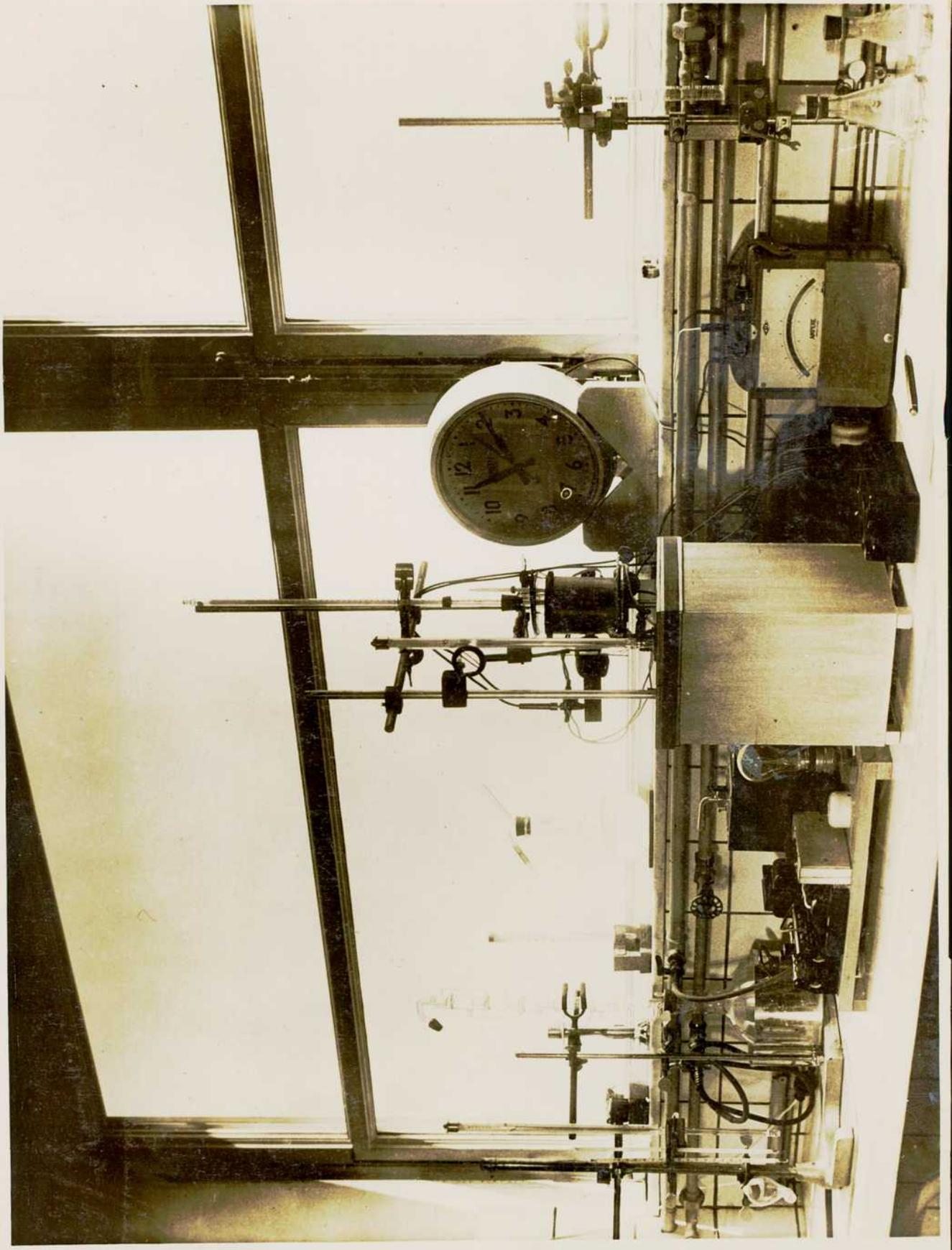
Consta de un vaso Dewar de 2 lt., dentro del cual se encuentra otro de medio litro, donde se efectúa la mezcla. Exteriormente está protegido por un recipiente de Al pulido y el conjunto puesto dentro de un cajoncito de madera. En el interior del Dewar de $1/2$ lt., se introducen : el termómetro; un agitador vertical de alambre flexible, (para poder atravesar la abertura angosta); una resistencia de alambre Ni-Cr, de ≈ 25 ohm, fijada en un tubo de vidrio que sirve al mismo tiempo para llevar el 2° componente al seno del 1° , que se encuentra en el Dewar.-

En el espacio entre los dos termos se encuentra otra resistencia, sobre un soporte de vidrio. Sirve para llevar (CM) a la temperatura del ensayo. El termóstato auxiliar es un vaso de vidrio, revestido de material aislante, en cuyo interior se encuentra el recipiente del 2° componente.

Fig. 1



Calorimetro de Mezcla.



Entre los dos se encuentra la resistencia que mantiene el agua en el espacio intermedio a la temperatura deseada. La corriente eléctrica proviene de un transformador - estabilizador, conectado a la red.-

El circuito que alimenta la resistencia interior del (CM) consta de un reóstato, amperímetro (0 - 1 amp., dividido en centésimos), voltímetro (0. - 30 volt, lectura hasta 0,1 V) conectado al estabilizador, con una diferencia de potencial de 80 volt.-

Después de haber adquirido experiencia en el manejo del (CM), la marcha de una determinación era la siguiente:

Calor de mezcla q_m a 30°C , con 40 % peso de metanol en la mezcla.

Se pesan en sendos vasos de Erlenmeyer, 80 gr. metanol y 120 gr. agua. Siendo mayor el volumen del agua, se lo introduce en el (CM), previamente llevado a 30°C . El metanol se coloca en el termóstato auxiliar, precalentado a la misma temperatura. Ambos líquidos se calientan antes hasta unos 32°C . Se hace funcionar el agitador mecánico. Se anota por lo menos 10 lecturas de temperatura de 30 en 30 segundos, hasta que se establezca una marcha regular.

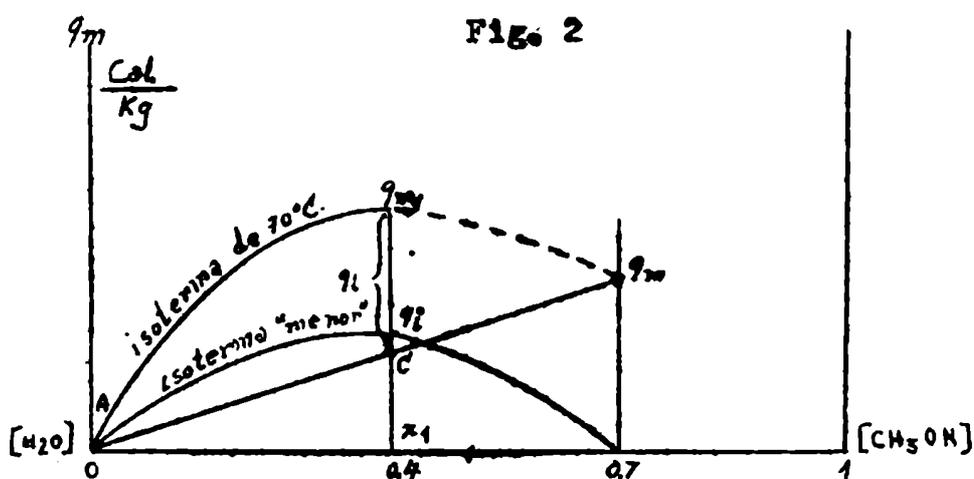
Es conveniente que tenga una variación pequeña pero constante. Aunque se puede lograr la constancia de la temperatura, este desaparece al iniciarse la mezcla, y no se volverá a establecer, sin variar la calefacción exterior del (CM). El termóstato auxiliar se mantiene a 30°C . Cuando el agua en el (CM) está a 30°C , se agrega el metanol y se sigue con las lecturas. Cuando después de pasar el máximo, se haya de nuevo regularizado la marcha, se hace durante 2 minutos llegar una corriente de aprox. 0,5 amp. a la resistencia interna. Se anota la intensidad y el voltaje junto con la temperatura. Se espera nuevamente la marcha regu-

lar. Se repite una vez más la entrega de corriente, en la misma forma que antes. Se detiene el agitador, se retiran los instrumentos del interior del (CM), se vacía el termo y se pesa el líquido para su control. Se seca el vaso Dewar interior, quedando el aparato listo para otra determinación. Duración : 1 hora . Para las temperaturas más altas, ya se necesita 1 hora para establecer la temperatura del (CM) vacío. Además se determina el equivalente en agua, necesario para calcular t_1 .-

Las temperaturas se trazan en función del tiempo. La Δt_m se mide por la diferencia entre las rectas extrapoladas al tiempo medio entre los extremos de temperatura alcanzada. Se obtiene así las $t_1, t_2, t_3, t_4, V, I, Q$.- Mediante la (1) se calcula q_m .-

Al final del capítulo anterior se mencionó el caso de que por efecto del calor q_m desarrollado al mezclar, se produce una evaporación parcial. Esto es otro inconveniente en las temperaturas elevadas. Se salva este obstáculo mediante la determinación de los calores intermedios. Por ejemplo para la isoterma de 70°C , se puede medir q_m hasta unos 40 % metanol. La composición de la mezcla en ebullición a 70°C es 78 %. La solución al 70 % se mantiene en el termóstato auxiliar; se determinan los calores intermedios para la isoterma "menor" de la Fig. 2, formada por los calores intermedios entre 10 y 70 %; Se resta el valor q_1 a 40 %, del calor integral q_m a 40 % y se traza la recta \overline{AC} . En su intersección con la ordenada 0,7 se encuentra q_m para 70 %.

Los errores que la evaporación de una muy pequeña cantidad de líquido podría causar, quedan anulados por la reproducción de Δt en iguales circunstancias.



2) Determinación de los calores de mezcla.-

La calibración del aparato en conjunto se hizo por referencia a los datos de la isoterma de 20°C, para la cual se utilizó los valores de E. y M. Bose, Zeitschr. f. physik. Chemie, 58, 585 (1907) citados por Landolt-Börnstein. Los instrumentos aislados se compararon con otros, de probada exactitud, usados en los laboratorios donde se realizaron los trabajos experimentales. Como resultado se pudo asegurar que el error no sobrepasa los 3% hasta las isotermas de 50°C. Para las temperaturas mayores, no era posible mantener esta exactitud. En la reproducción repetida se notaron diferencias hasta del 10%, debido a las dificultades inherentes al método. Siendo pequeña la Δt_m , un error absoluto de 0,2 Cal/kg ya significa un error relativo del 10% cuando q_m es 2,0 Cal/kg.

El metanol usado era calidad "para análisis" de Atanor S.A. El análisis del lote utilizado correspondía con las especificaciones. Su densidad a 20°C era 0,7930 o sea 99,6% en peso. Una rectificación elevó el contenido hasta 99,8%, pero se usó el producto tal cual, ya que era prácticamente puro.-

A continuación se reproducen dos protocolos de determinaciones de q_m : a 20°C y 40%, la otra a 80°C y 20%.

Determinación N° 61.-

120,0 g agua

40 % MeOH

20,0°C

80,0 g metanol

t° C H₂O 20,00

+MeOH(20,0°)

+ crрте.

120 "

- crрте.

+ crрте.

120 "

- crрте.

,00
,01
,00
,00
,00
,80
25,60

28,30
29,00
,50
,70
,75
,77
,80
,80
,80
,79
,79
,78
,78
,77

30,77
30,01
,21
,48
,53
,57
,56
,55
,54
,53
,52
30,51
,65
,85
31,03
,22
,26
,25
,24
,23
,22
,21
,20
,19

amp.	volt
0,502	11,60
,500	,55
,501	,60
,501	,60
,503	,60
7/5	295/5
0,5014	11,59
amp.	volt
0,497	11,50
,495	,45
,498	,50
,499	,50
,500	,45
2,489/5	240/5
0,4978	11,48

I 0,5014 + 0,7001, - 1
V 11,59 + 1,0641
a' (120 + 2,0792
0,239 + 0,3784 - 1

2,2218

(t₃-t₂) 0,83 - 0,9191 - 1

(t₂-t₁) 9,82 + 0,9921
1/G_m 5,00 + 0,6990

3,9938
- 3,0

9,86 0,9938
q_m = 9,86 Cal/kg

I 0,4978 + 0,6971 - 1
V 11,48 + 1,0599
a' (120 + 2,0792
0,239 + 0,3784 - 1

(t₃-t₂) 0,79 - 0,9025 - 1

(t₂-t₁) 9,82 + 0,9921
1/G_m = 5,0 + 0,6990

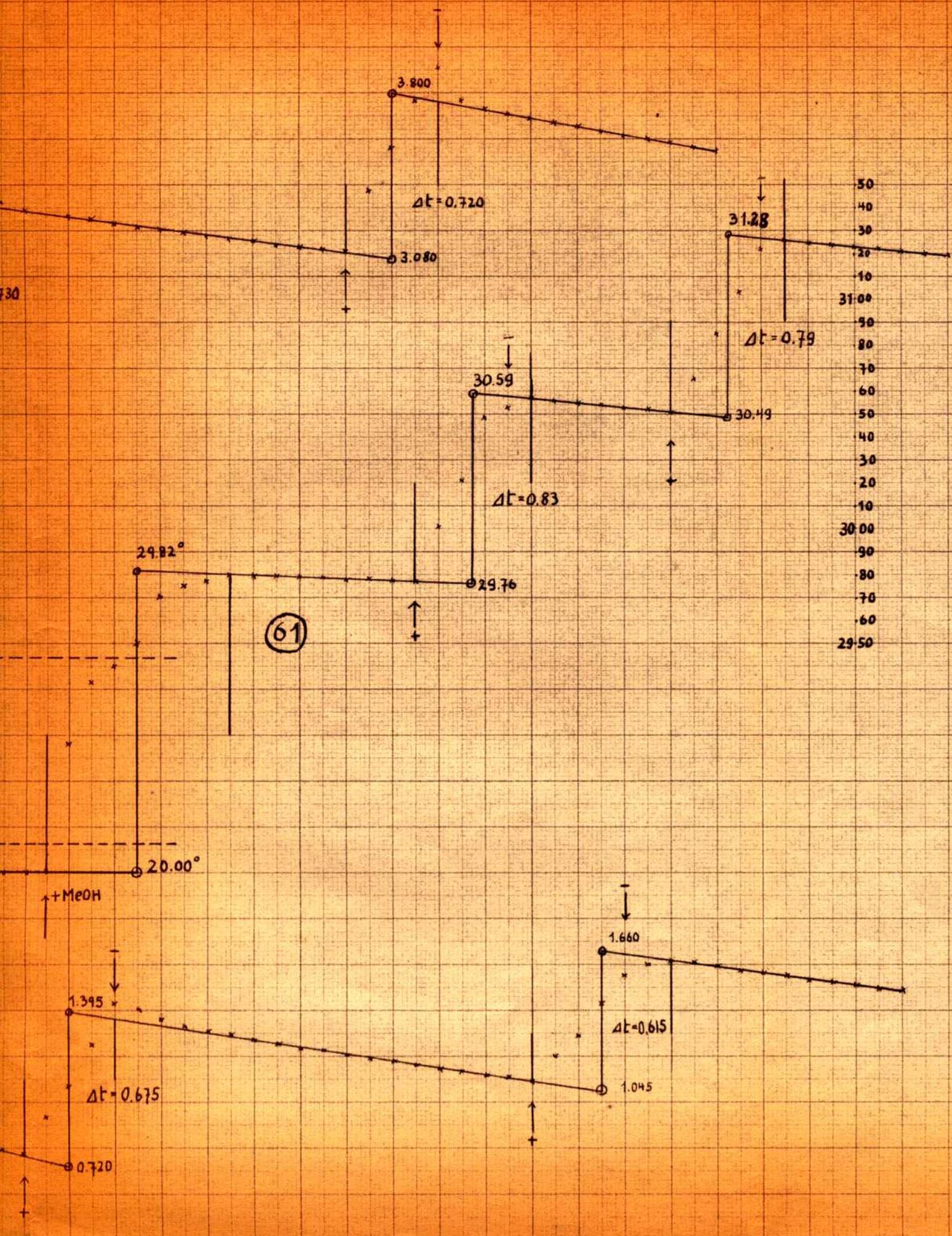
4,0032
- 3,0

10,06 0,0032

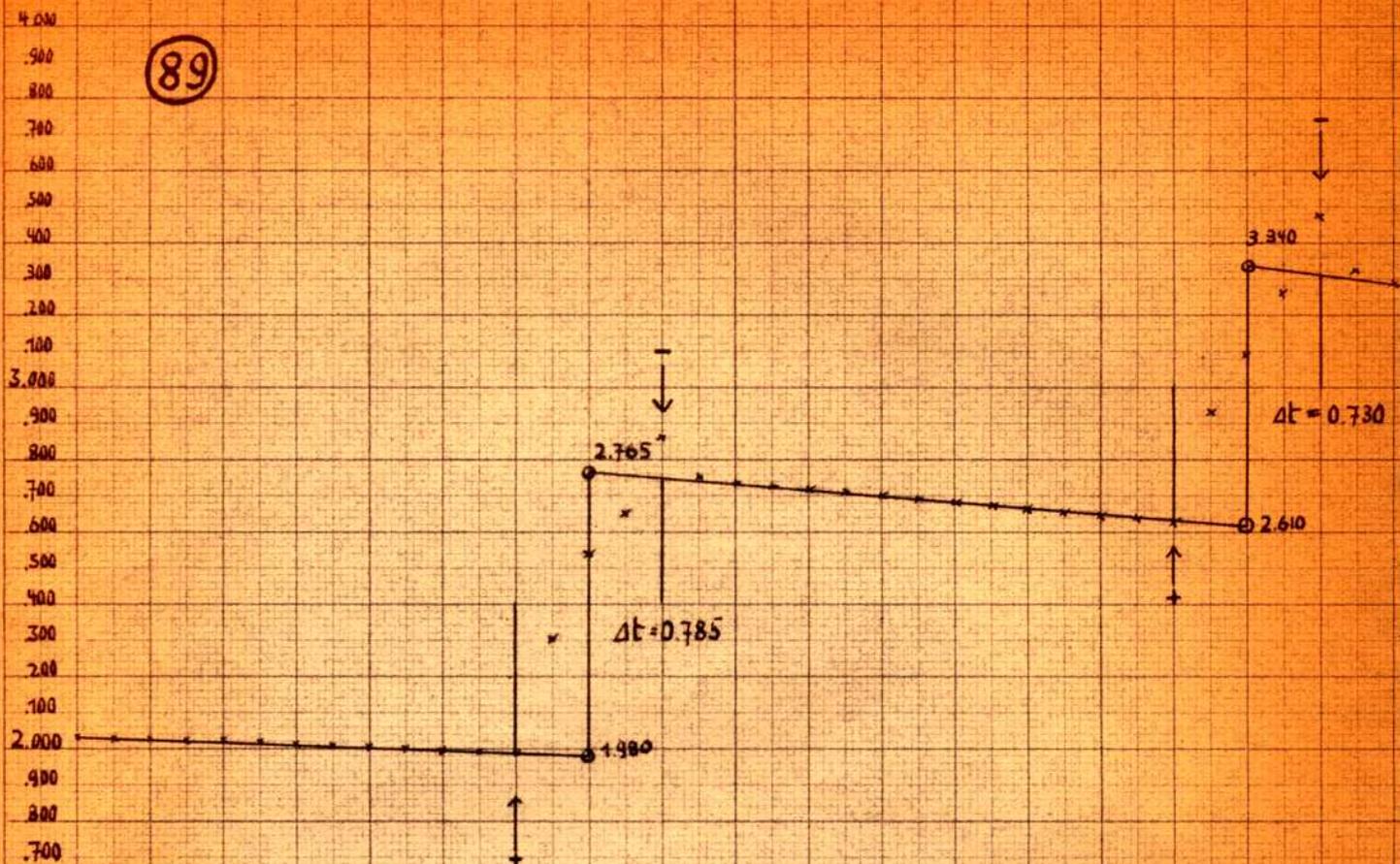
1) q_m = 10,06 Cal.kg
2) q_m = 9,86

promedio 19,92/2 = 9,96 Cal/kg.

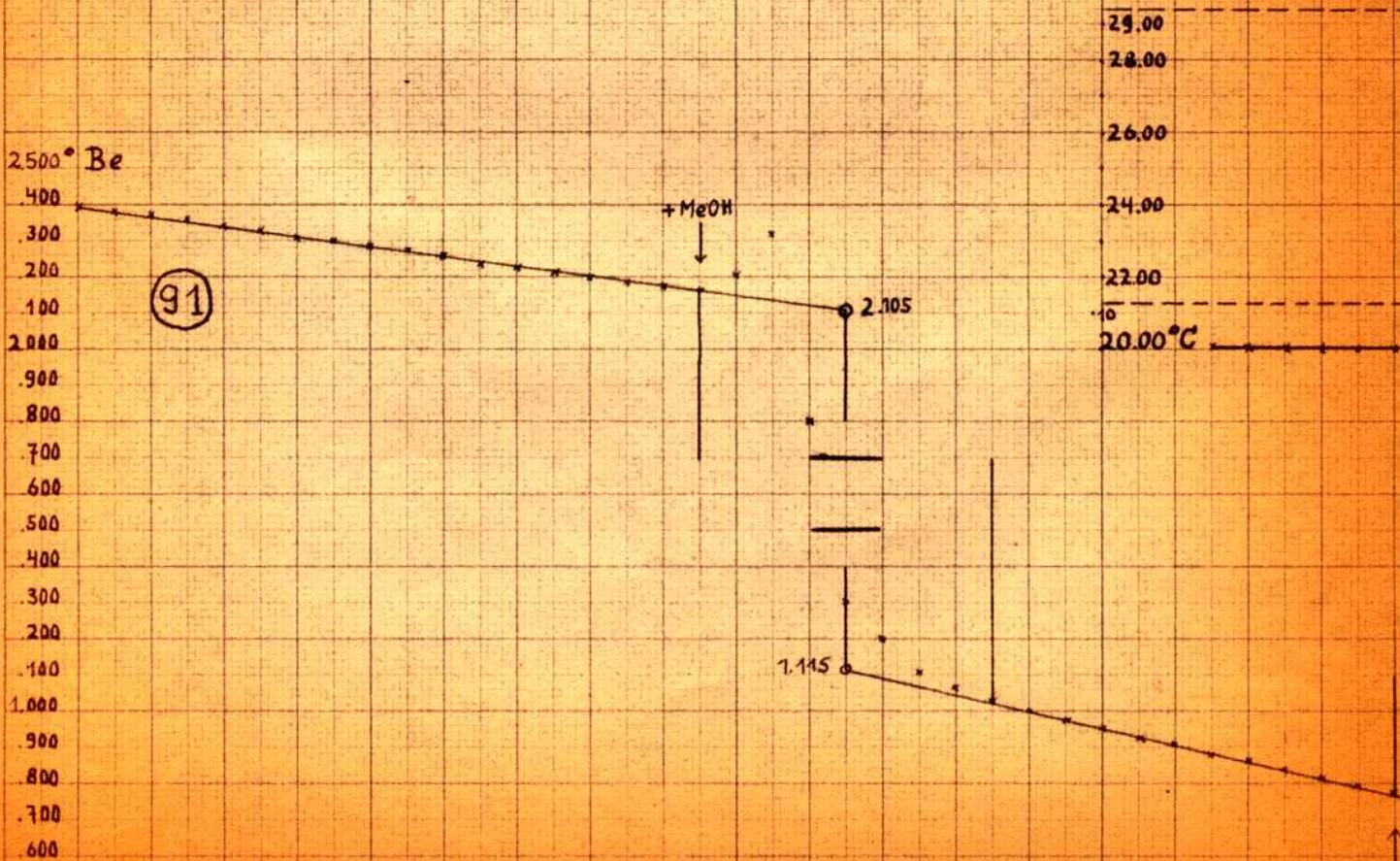
q_m = 9,96 ± 0,1 Cal/kg



(89)



(91)



Determinación N° 89 .

E = equivalente en agua del calorímetro

81,85 ° C = 2,000 ° C Beckm.

Calorím. con 200 gr agua.

	2,035			
	,032			
	,031			
	,020			
	,025			
	,022			
	,015			
	,012			
	,010			
	,005			
	2,000			
	1,996			
	,990			
+ crрте.	,985	0,520	11,90	
120 "	2,300	,518	,90	
	,540	,523	12,00	
	,650	,520	,10	
- crрте.	,860	,520	,10	
	,755			
	,735	2,601		
	,725	/5		
	,715	0,5202	12,00	
	,710			
	,700			
	,690			
	,685			
	,675			
	,665			
	,655			
	,645			
	,635			
+ crрте.	2,625	0,497	11,55	
120 "	,930	,497	,60	
	3,090	,496	,60	
	,260	,499	,55	
- crрте.	,475	,500	,60	
	,325	2,489	290/5	
	,295	/5		
	,275	0,4978	11,58	
	,260			
	,245			
	,225			
	,215			
	,203			
	,190			
	,175			
	,160			
	,150			
	,135			
	,125			

I

amp.	volt.
0,520	11,90
,518	,90
,523	12,00
,520	,10
,520	,10
2,601	
/5	
0,5202	12,00

II

amp.	volt
0,497	11,55
,497	,60
,496	,60
,499	,55
,500	,60
2,489	290/5
/5	
0,4978	11,58

III

amp.	volt
0,498	11,55
,497	,50
,496	,50
,496	,50
,496	,52
32	7/5
/5	
0,4964	11,51

I	0,5202	0,7162	- 1
	12,00	+ 1,0792	
	a' Ø	+ 1,4576	
		<u>2,2530</u>	
	0,785	- 0,8949	- 1
	<u>228,1</u>	<u>2,3581</u>	

II	0,4978	0,6971	- 1
	11,58	+ 1,0637	
	a' Ø	+ 1,4576	
		<u>2,2184</u>	
	0,730	- 0,8573	- 1
	<u>226,5</u>	<u>2,3573</u>	

III	0,4964	0,6959	- 1
	11,51	+ 1,0611	
	a' Ø	+ 1,4576	
		<u>2,3573</u>	
	0,720	- 0,8573	- 1
	<u>227,6</u>	<u>2,3573</u>	

Carga 200 g agua

E =	28,1
	26,5
	27,6
	<u>82,2</u>

E = 27,4 ± 0,8 g agua

Determinación N° 91 .

20 % 80 ° C

160 g agua

2,000° Beckm. = 81,850°C

40 g metanol

t agua 2,395 1,185
 ,380 ,175
 ,375 ,160
 ,360 ,145
 ,340 ,135
 ,325 ,115
 ,310 ,105
 ,300 + crrte. 1,095
 ,285 ,200
 ,275 ,290
 ,255 ,430
 ,235 - crrte. ,555
 ,225 ,600
 ,205 ,610
 ,195 ,605
 ,185 ,590
 ,170 ,570
 + MeOH 2,165 ,560
 ,200 ,550
 ,320 ,530
 1,800 ,525
 ,300 ,505
 ,200 ,495
 ,105 ,490
 ,065
 ,035
 ,005
 0,975
 ,955
 ,925
 ,905
 ,880
 ,865
 ,840
 ,815
 ,795
 + crrte. ,780 0,485 11,20
 ,930 ,483 ,15
 1,070 ,481 ,15
 ,250 ,483 ,15
 - crrte. ,430 ,483 ,15
 ,415
 ,365 15/5 80/5
 ,340 0,483 11,16
 ,315
 ,290
 ,270
 ,250
 ,230
 ,225
 ,205

amp	volt
0,440	10,10
,440	,15
,435	,10
,435	,10
,435	,10
185/5	
0,437	10,11

Temp. del agua 2,105 = 81,95°C

$$t_1 = \frac{(160+E) \cdot 1.81,95 + 40 \cdot 60 \cdot 0,617}{(160+E) + 40 \cdot 60 \cdot 0,617}$$

$$t_1 = \frac{187,4 \cdot 81,95 + 2400 \cdot 0,617}{187,4 + 24,7} = 79,40^\circ\text{C}$$

amp.	volt
0,485	11,20
,483	,15
,481	,15
,483	,15
,483	,15
15/5	80/5
0,483	11,16

temp. final 1,115 = 80,96°C

$$\Delta t_m = 80,96 - 79,40 = 1,56^\circ\text{C}$$

I	0,4830	0,6839 - 1
	11,16	1,0476
	a	1,4576
		<hr/>
		2,1891
	0,675 -	0,8293 - 1
		<hr/>
		2,3598
	1,56	0,1931
1/0,2 = 5		0,6990
		<hr/>
		3,2519

$$\begin{array}{r} 3,2519 \\ /1000 - 3, \\ \hline 0,2519 = 1,78 \text{ Cal/kg} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{II} \quad 0,4370 \quad 0,6405 - 1 \\ 10,11 \quad 1,0047 \\ \quad a \quad 1,4576 \\ \hline \quad \quad 2,1028 \\ 0,615 \quad - 0,7889 - 1 \\ \hline \quad \quad 2,3139 \\ 1,56 \quad 1,1931 \\ 5 \quad 0,6990 \\ \hline \quad \quad 3,2060 \\ /1000 \quad - 3,0 \\ \hline \quad \quad 0,2060 = 1,61 \text{ Cal/kg} \end{array}$$

$$\frac{1,78 + 1,61}{2} = 1,695$$

$$q_m = 1,70 \pm 0,1 \text{ Cal/kg} \quad 20 \% \text{ a } 80^\circ\text{C.}$$

Calores de mezcla
 Cal/kg
 para metanol-agua
 en % kg metanol/kg mezcla

Temperatura	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
10%	6,2	5,4	5,0	4,4	3,7	3,1	2,4	1,8	1,0	0,5
20%	9,5	8,8	8,3	7,3	6,1	5,3	4,0	2,8	1,7	
30%	11,0	10,5	9,9	8,9	7,4	6,4	5,1	3,2		
40%	10,9	10,6	10,0	9,1	7,7	6,8	5,6	3,3		
50%	10,0	9,7	9,4	8,7	7,1	6,0	5,1	3,3		
60%	8,9	8,6	8,3	7,4	6,2	5,6	4,5	2,6		
70%	7,4	7,2	6,9	6,2	5,3	4,6	3,7	2,0		
80%	5,7	5,5	5,3	4,5	3,8	3,3	2,7			
90%	3,4	3,3	2,6	2,1	1,7	1,2				

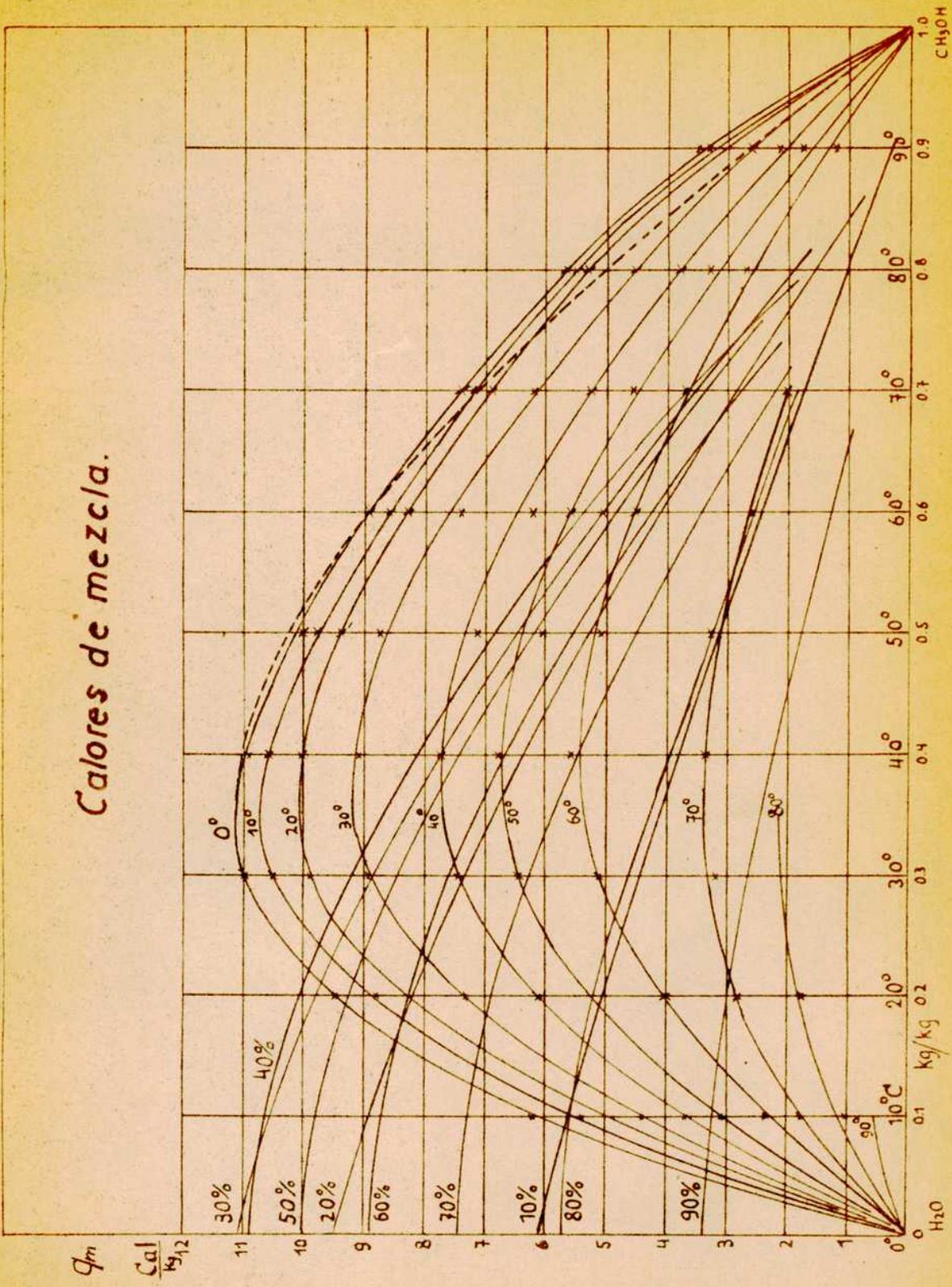
El cuadro contiene los valores de q_m obtenidos. Se encontró que la ecuación empírica

$$q_m(t) = \frac{18 (1-x) \cdot 32 x}{18 (1-x) + 32 x} K_t \quad (1)$$

permite trazar la isoterma \underline{t} , conociendo un solo valor $q_m(t)$ de ella, alrededor de su máximo. K_t es una constante pa-

Fig. 2a

Calores de mezcla.



ra cada temperatura , que se calcula con el resultado experimental. La Fig. 2a , representa los calores de mezcla.

$$q_m = f(x) \text{ a temperatura constante indicada}$$

$$q_m = f(t) \text{ a composición constante indicada.}$$

mediante las curvas de trazado lleno, que mejor se amoldan a los valores encontrados. Las isothermas calculadas con la ecuación (1) (curva punteada) coinciden hasta el máximo y se desvían después de $x = 0,6$ en general no más del 15%. El diagrama espacial de la superficie $q_m = f(x,t)$, (Fig. 10 en el apéndice) impone varias correcciones, que equivalen a los errores que afectan las determinaciones experimentales.-

En el trazado del diagrama entálpico se han usado los valores del cuadro anterior, puesto que las diferencias mencionadas son demasiado pequeñas para ser notadas.-

El único valor de q_m a 90°C necesario se obtuvo por extrapolación de la curva $q_m(x) = f(t)$. Los valores calculados en la misma forma para 0°C , concuerdan con los publicados por Bose (l.c.)

-----o-----

3) Trazado del diagrama con los valores obtenidos.

a) Entalpía del agua y vapor de agua entre 0° y 100°C .

Se emplean las tablas para vapor de agua dadas por Bosnjakovic (l.c.)

b) Entalpía del metanol.

Para el líquido se integra gráficamente la curva $C_p=f(t)$, entre t y t_0 . La presión mayor necesaria para mantener el estado líquido a $t>65^{\circ}\text{C}$, (punto de ebullición a 1 atm.) no varía prácticamente los valores de H.

La escala elegida para la composición en la abscisa es 50 cm para la unidad. En las ordenadas, cada cm representa 20 Cal/kg. La ordenada "cero", lleva las entalpías de 10° en 10° del agua pura, hasta su punto de ebullición (100°C). Los valores de la entalpía, (a las mismas temperaturas) del metanol, se llevan sobre la ordenada "uno". Se unen con rectas los puntos de igual temperatura sobre las ordenadas, trazando así las isoterms provisionarias o ideales. La entalpía H_m de la mezcla, se obtiene directamente, restando de la entalpía ideal, el calor de mezcla q_m , correspondiente a la composición y temperatura de la isoterma provisionaria. Uniendo los valores a una misma temperatura, se trazan las isoterms, o sean las curvas que representan $q_m(t) = f(x)$.

Sobre las isoterms de 70° , 80° y 90° , se marca la composición del líquido en ebullición a la temperatura respectiva; uniendo estos puntos, se traza la curva de ebullición, que completa la región del líquido del diagrama.

En forma análoga se llevan las entalpías de los vapores puros sobre las ordenadas, desde 65°C hasta 100° . Los valores de H del vapor de agua se toman de las tablas. Para el vapor de metanol, se suman la entalpía del líquido y el calor de vaporización a la misma temperatura. También se po-

dría usar el calor específico del vapor, pero sólo se conoce un valor medio, mientras la función $\lambda = f(t)$ está tabulada.

Las isotermas son las mismas rectas de unión de temperaturas iguales en las ordenadas, porque se trata de un gas ideal. No hay calor de mezcla. La curva de condensación se traza con ayuda de los puntos que indican sobre cada isoterma entre 70° y 100°C . la composición del vapor en condensación, a la temperatura respectiva. Con las curvas de ebullición y condensación queda delimitada la zona del vapor húmedo o región heterogénea líquido - vapor. Las isotermas del vapor sobrecalentado no se trazan, porque en esta clase de operaciones no hay generalmente sobrecalentamiento. Este exige total ausencia de la fase líquida, lo que no ocurre en la destilación que se representa en el diagrama. (Fig. 11 y 12 en el apéndice).

-----o-----

4) Aplicación a la destilación y rectificación.-

El Diagrama Entálpico (DE) sirve fundamentalmente para calcular los intercambios de calor y los límites de separación en la destilación. El calor de vaporización de los componentes puros se mide por los segmentos de las ordenadas cero y uno, comprendidos entre las curvas de condensación y ebullición. La transformación tiene lugar a temperatura constante. Las isoterma coinciden con las ordenadas. Con las mezclas no ocurre así :-

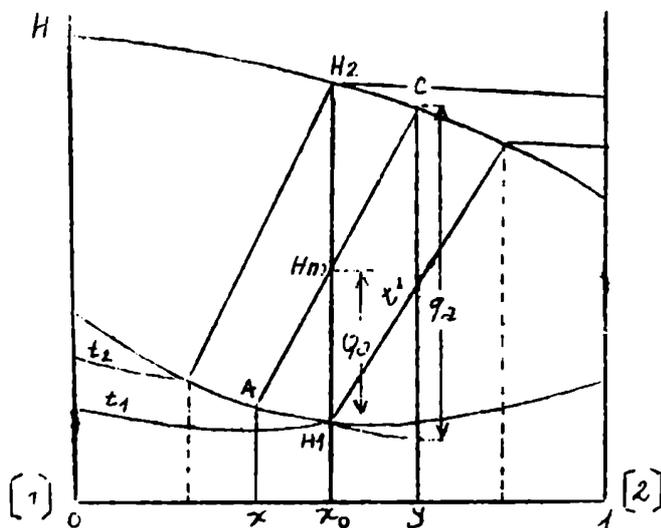


Fig. 3
Evaporación de la mezcla binaria.

En la Fig.3, $H_2 - H_1 = \Delta H = Q_p$, es la diferencia de entalpía de 1 kg de vapor saturado y 1 kg de líquido en ebullición, de la misma composición x_0 . Q_p es el calor necesario para la vaporización. Esta empieza a t_1 y transcurre con variación continua de la composición de las dos fases y de la temperatura. El punto H_m se desplaza sobre la ordenada x_0 , desde H_1 hasta H_2 . H_m fija en cada instante el estado del sistema, que es una mezcla de líquido y vapor, cuyas composiciones, cantidades relativas y temperatura, determina sobre la isoterma \overline{AC} . Si se separa el vapor al llegar a H_m por ejemplo, (Fig. 3), condensándolo aparte, el destilado obtenido

es más rico respecto del componente más volátil que la mezcla original. El calor consumido en la vaporización es $Q_a = H_m - H_l$, para 1 kg de mezcla.

Si se quiere conocer el calor q_a gastado por kg de vapor, se proyecta Q_a sobre la ordenada y . La cantidad de vapor G'_v o de líquido destilado, por cada kg. de mezcla inicial, es :

$$G'_v = \frac{\overline{AH_m}}{\overline{AC}} = \frac{x_0 - x}{y - x} \quad (3)$$

Por lo tanto :

$$q_a = \frac{Q_a}{G'_v} = \frac{y - x}{x_0 - x} Q_a \quad (4)$$

La separación por evaporación descrita, se distingue de una destilación discontinua en varios aspectos. En la primera, todo el vapor permanece en contacto con el resto del líquido. El sistema bifásico formado por la mezcla, pasa por estados sucesivos de equilibrio. La regla de fases impone la temperatura y composición del vapor, dada la composición del líquido

En la destilación discontinua, el líquido en el alambique está en contacto solamente con una pequeña parte de vapor en equilibrio. El vapor desprendido antes, está condensado siendo más rico que el condensado posterior, que lo diluye constantemente. Para calcular la composición del destilado, cuando la mezcla inicial x_0 se ha agotado hasta x , se aplica la ecuación fundamental de la destilación discontinua,

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{y-x} \quad (5)$$

$$\ln \frac{L}{L_0} = \int_{x_0}^x \frac{dx}{y-x} \quad (6)$$

L_0 es la cantidad inicial de mezcla x_0 . L es la cantidad de líquido residual en el alambique, de composición x . Si se hace $L_0 = 1$, resulta L el peso del residuo sin destilar. La integración de (6) dará siempre un valor negativo, por ser $x_0 > x$. Mediante L se calcula la composición y_d del destilado, siendo su cantidad $v = 1 - L$.

$$y_d = \frac{x_0 - Lx}{1 - L} \quad (7)$$

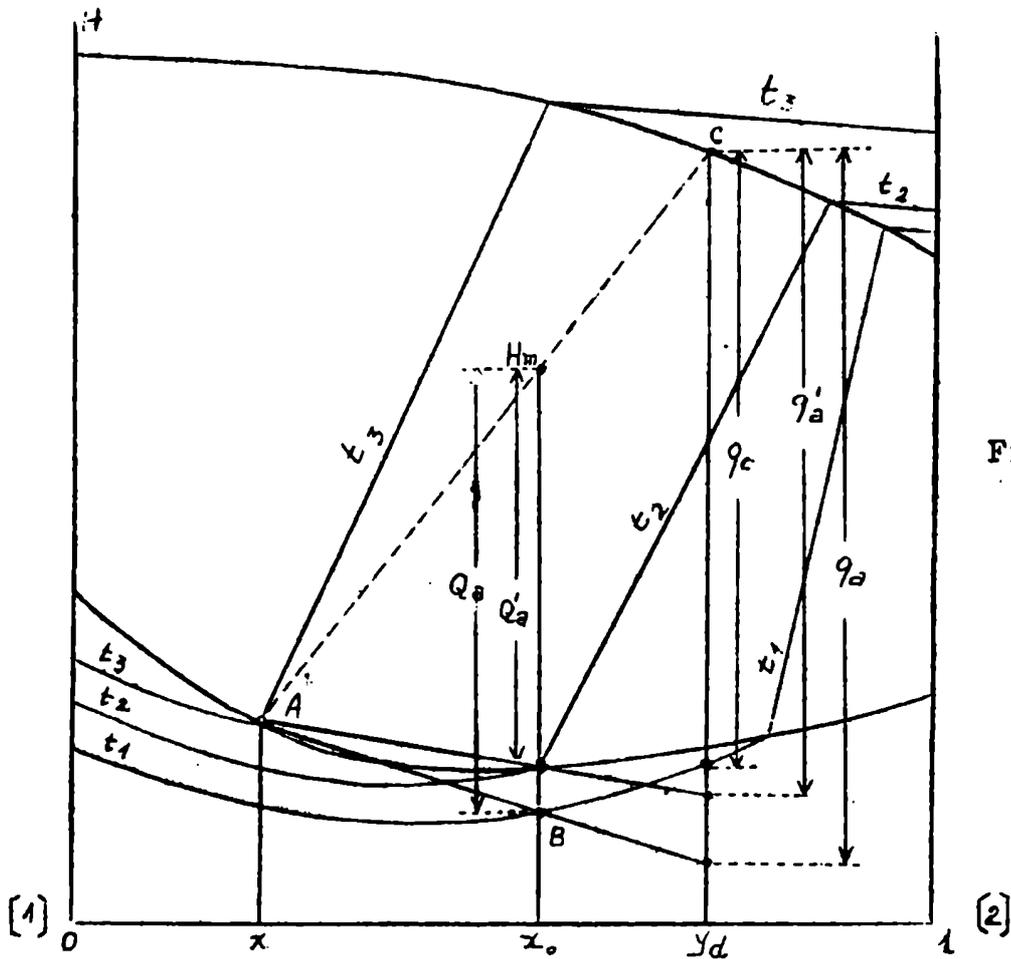
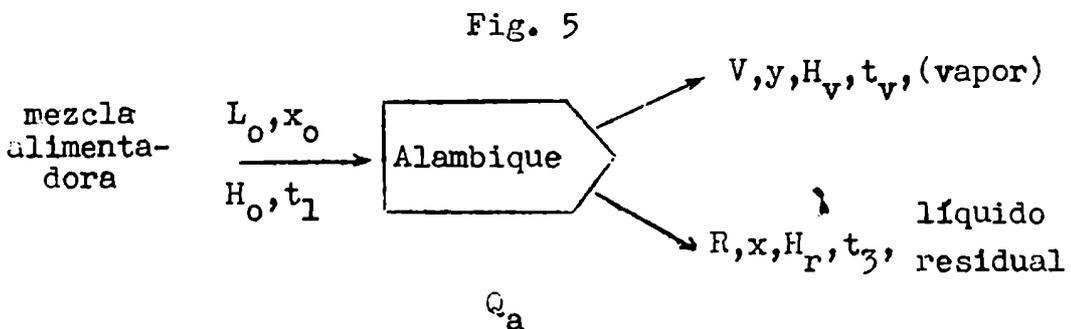


Fig. 4

Intercambio de calor en la destilación.

La (7) resulta del balance material $x_0 = L x + V y_d$. En la mayoría de los casos, se puede admitir con suficiente aproximación, que la totalidad del vapor abandona el alambique con la composición media y_d calculada. Conocidos x_0, x, y_d , se tiene Q_a , el calor necesario (Fig.4) para la destilación de 1 kg de mezcla x_0 . Se puede obtener q_a , el calor correspondiente a 1 kg de vapor, de la misma manera como se hizo en la evaporación. Si la temperatura de la mezcla inicial es t_1 , se requiere $Q_a > Q'_a$. También resulta $q_a > q'_a$. Cuando se enfría el destilado hasta la t_1 inicial, el calor q_c , entregado al condensador por cada kg de vapor, es menor que q'_a . La diferencia $(q_a - q_c)$, se gasta en calentar el residuo hasta t_3 y cubre además el calor correspondiente al trabajo de separación, mencionado anteriormente.-

En la destilación continua, la composición de los diferentes fluidos en circulación, permanece constante.



Con $L_0 = 1$; los balances de materia y energía son :

$$\begin{aligned}
 V + R &= L_0 = 1 \\
 V y + R x &= x_0 \\
 V H_v + R H_r &= H_0 + Q_a
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

Q_a es el calor por kg de mezcla x_0 , que debe entregarse al alambique para mantener la destilación continua. A los efectos

de obtener Q_a , se puede invertir la dirección de la operación esquematizada en la Fig. 5. En esta forma se aplica la "regla de mezcla", según la cual H_m representa la entalpía de la mezcla formada por el vapor V (punto C en la Fig. 4), con el líquido residual (punto A). Para volver a la mezcla original (punto B), se entrega al exterior el calor Q_a . Se puede proyectar Q_a sobre la ordenada del vapor; q_a es entonces el calor por kg de vapor. Si se proyecta sobre la ordenada x del líquido residual, el valor se referirá a 1 kg de este último.-

Hasta aquí se ha tratado la destilación simple, así llamada, porque el vapor desarrollado se condensa directamente al abandonar el alambique. El (DE) limita el grado de enriquecimiento del componente más volátil, a un margen relativamente angosto. Se obtiene una marcada mejora, cuando el vapor, al abandonar el alambique, se somete a una condensación parcial. Esta desflemación le quita una parte del componente menos volátil.

Al enfriarse el vapor de determinada composición, sin condensarse totalmente, quedará el vapor remanente, enriquecido. El líquido será más pobre que aquel, que resultaría de la condensación total. Al aumento de calidad corresponde una disminución en la cantidad del destilado.

Para obtener el componente más volátil con un alto grado de pureza, esta desflemación (condensación parcial) no es suficiente. Es necesario, someter la mezcla a la rectificación, que se hace generalmente en forma continua en una columna de platos. En el esquema de la columna rectificadora (P. 57), se indican las corrientes de fluido por unidad de tiempo. Al plato a , llega desde el superior, el líquido L_b en ebullición; se encuentra con el vapor V_a saturado, que sube (en este plato), del alambique. V_a es más pobre que el vapor en equilibrio con L_b . De la mezcla en el plato a , resultan el vapor V_b , en equilibrio con el líquido L_a , que se descarga al alambique o al plato inferior. Los balances para el plato a son:

$$V_a + L_b = V_b + L_a \quad (9)$$

$$V_a + L_a = V_b + L_b = \text{cte.} \quad (10)$$

Lo mismo ocurre en cualquier plato, por tanto se pueden suprimir los índices :

$$V - L = \text{constante} \quad (11)$$

Para el componente más volátil :

$$V y - L x = \text{constante} \quad (12)$$

entalpías :

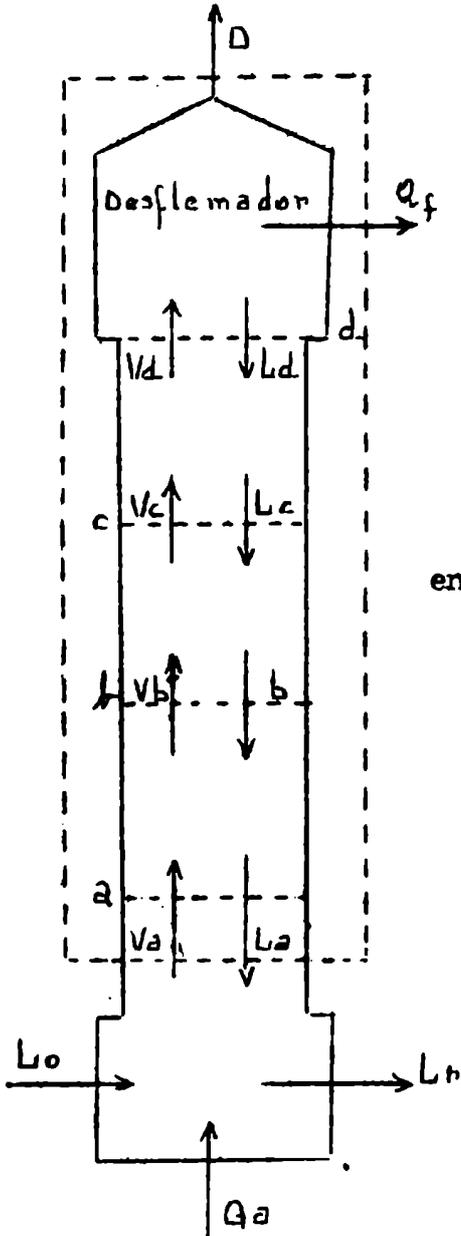
$$V H_v + L H_l = \text{constante} \quad (13)$$

Las constantes de las ecuaciones (11), (12), (13), se obtienen, haciendo el balance para la columna entera, con desfleador, pero por ahora sin el alambique :

$$V - L = D$$

$$V y - L x = D x_d \quad (14)$$

$$V H_v - L H_l = D H_d + Q_f$$



Esquema de la columna rectificadora.

D es la cantidad de destilado que sale del desfleador como vapor.

Haciendo $D = 1$, siendo q_f el calor entregado por el desfleador,

(Q_f / D) , por cada kg de destilado, resulta :

$$V - L = 1$$

$$V y - L x = x_d \quad (15)$$

$$V H_V - L H_1 = H_d + q_r$$

que se resumen en la siguiente ecuación :

$$H_1 + \frac{x_d - x}{y - x} (H_V - H_1) = H_d + q_r = P \quad (16)$$

Los valores de V , L , y , x , son distintos en cada plato. Si la (16) se representa en el diagrama entálpico (Fig. 6) con los valores de cada plato, tal como la rectificación procede, queda determinado el punto P , llamado " polo de la rectificación ". A cada plato corresponde una recta de operación, como $\overline{L_a P}$ para a .

Para que la columna pueda efectuar la rectificación, es necesario que las rectas de operación tengan inclinación menor que las isoterms (de trazos interrumpidos), entre x_d , x_r . De no ser así, no se podría trazar la representación tal como se describió y no habría rectificación. La altura mínima del polo P_m está en la intersección de la prolongación de la isoterma que pasa por H_r , siempre que no haya otras isoterms, comprendidas entre x_d , x_r , cuyas prolongaciones corten la ordenada x_d , arriba de P_m . En el caso metanol-agua, no hay isoterms cuyas prolongaciones se corten dentro del diagrama, ni hacia arriba ni hacia abajo.-

el balance de la columna entera ; (esquema anterior total) :

$$\begin{aligned}
 D &= 1 \\
 \left. \begin{aligned}
 L_0 &= L_R + D = L_R + 1 \\
 L_0 x_0 &= L_R x_R + x_d \\
 L_0 H_0 + q_a &= L_R H_R + H_d + q_f
 \end{aligned} \right\} \quad (17)
 \end{aligned}$$

Las (17) se pueden llevar a la forma de la (16) ;

$$H_0 - \frac{x_d - x_0}{x_0 - x_R} (H_R - H_0) + q_a = H_d + q_f \quad (18)$$

$$q_a = H_d - H_0 + \frac{x_d - x_0}{x_0 - x_R} (H_R - H_0) + q_f \quad (19)$$

La (Fig. 6) representa q_a que corresponde a la composición x_R del líquido residual. Se puede apreciar, que para x_i resultaría q_{ai} muy elevado. Una rectificación en esta forma podría ser económicamente prohibitiva. El alto consumo de calor se debe en parte a las elevadas cantidades de fluido que deben circular por la columna. Haciendo en la (Fig. 6) el segmento $\overline{L_a V_a} = 1$, resultan $V = \overline{P L_a}$, la cantidad de vapor necesario para 1 kg de destilado D, que debe atravesar la columna, mientras $L = \overline{P V_a}$ es el líquido que baja.

También se debe a que en el alambique se mezclan el líquido inicial L_0 , bastante rico en componente [2] , con el residuo pobre L_{Ri} , creando ya de entrada un gran trabajo de separación.

Este empobrecimiento inicial se puede evitar, si la mezcla L_0 se lleva a la columna a una altura que sea próxima

o igual a su composición. La columna queda así dividida en : sección rectificadora y sección agotadora. Las ecuaciones para la sección agotadora, donde la corriente L descendente de fluido, es mayor que la ascendente V , referidas a 1 kg de líquido residual R , (rectángulo punteado en el esquema) son las siguientes:-

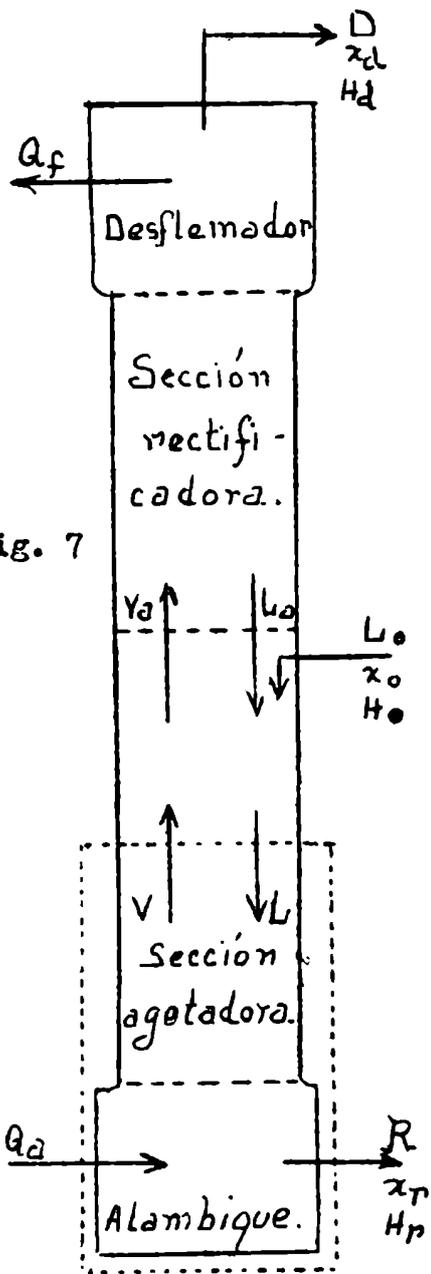


Fig. 7

Esquema de la columna total.

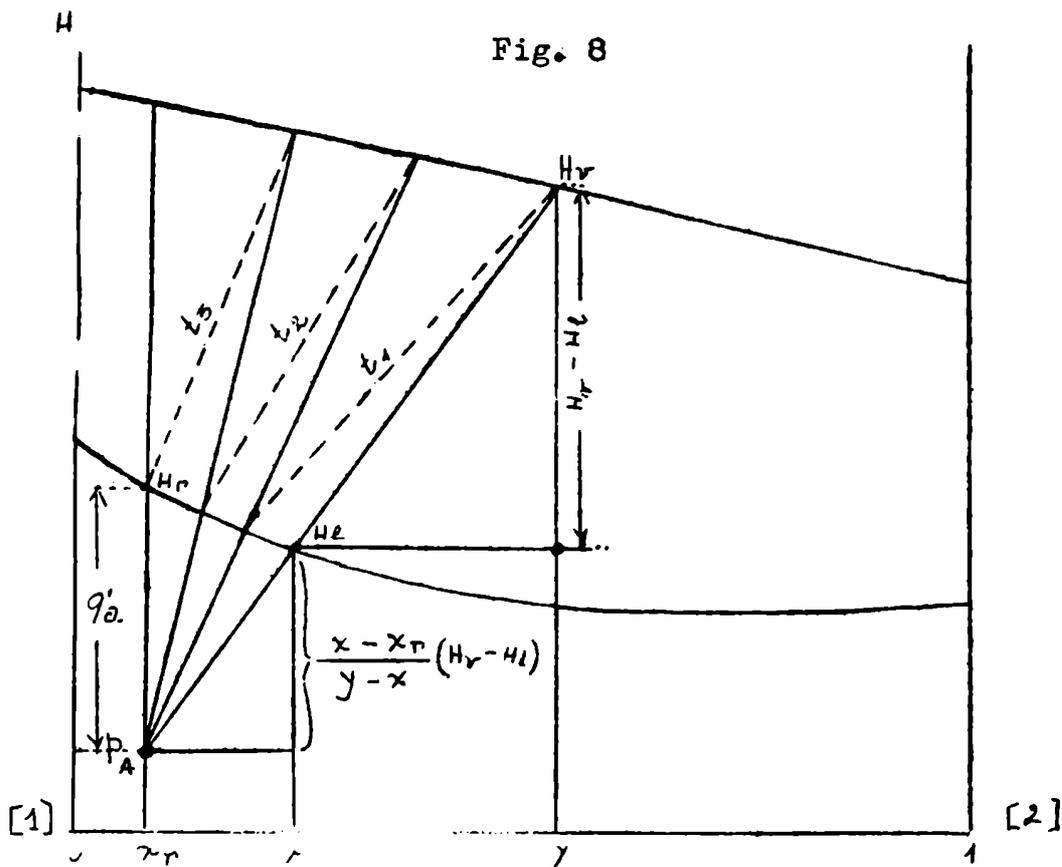
$$\left. \begin{aligned} L &= V + R = V + 1 \\ Lx &= Vy + x_R \\ LH_1 + q'_a &= VH_V + H_R \end{aligned} \right\} (20)$$

que se pueden transformar a :

$$H_1 - \frac{x - x_R}{y - x} (H_V - H_e) = H_R - q'_a = P_A \quad (21)$$

donde $q'_a = \frac{Q_a}{R}$ = cantidad de calor que consume el alambique por kg liq. residual. Semejante a la sección rectificadora, la representación de la sección agotadora también determina un polo P_A , donde se cortan todas las rectas de operación. La (21) se cumple para todos y cada uno de los platos (Fig. 8).

Se puede ahora considerar la operación de la columna total y hacer sus balances. Si la mezcla inicial L_0 se lleva a la columna al estado de ebullición, en la Fig. 9 es $H_0 = H_1$.



Los balances de la columna total son :

$$L_0 = D + R$$

$$L_0 x_0 = D x_d + R x_r \quad (22)$$

$$L_0 H_0 + Q_a = D H_d + R H_r + Q_f$$

Generalmente interesa conocer las cantidades de calor que intervienen para 1 kg de destilado D, que sale del desflemador, aún sin condensar. En las (22) se puede hacer $D = 1$, además de ser entonces : $\frac{Q_a}{D} = q_a$; $\frac{Q_f}{D} = q_f$.

la (21) que corresponde a la sección agotadora, siendo además:

$$\frac{Q_a}{R} = q'_a \quad ; \quad \frac{Q_f}{R} = q'_f \quad ; \quad \begin{array}{l} H_1 = H_0 \\ x = x_0 \end{array}$$

Se obtiene :

$$H_0 - \left[\frac{x_0 - x_r}{x_d - x_0} (H_d - H_0) \right] - q'_f = H_r - q'_a = P_A \quad (24)$$

$$H_0 - M - q'_f = H_r - q'_a \quad , \quad (\text{Fig. 9})$$

La (Fig. 9) representa gráficamente las cantidades de calor que se intercambian en la columna en operación, tal como se ha especificado :

Alambique	Desflemador	Referido a :
$q_a = \frac{Q_a}{D}$	$q_f = \frac{Q_f}{D}$	1 kg destilado D
$q_{ao} = \frac{Q_a}{L_0}$	$q_{fo} = \frac{Q_f}{L_0}$	1 kg mezcla inicial L_0 .
$q'_a = \frac{Q_a}{R}$	$q'_f = \frac{Q_f}{R}$	1 kg líquido residual R.

Las ecuaciones de las secciones aisladas y del total, solamente pueden cumplirse simultáneamente, si los polos P, P_A , están ali-

neados con el punto H_0 , que caracteriza la mezcla inicial. La recta $P P_A$ se llama recta principal. Su inclinación debe ser menor que las isothermas que corta, si se quiere efectuar la rectificación. Mediante H_0 , x_r , x_d , x_0 , se puede así trazar inmediatamente la recta principal "mínima", con la isoterma que pasa por H_0 .

La recta principal también es necesaria para obtener gráficamente el número de platos ideales, que la columna debe contener, para llevar a cabo una determinada separación.-

El rendimiento térmico de la columna se mejora, aprovechando el calor desprendido en el desflemador, para precalentar la mezcla, (que generalmente se encuentra a temperatura inferior a la ebullición) y también se puede utilizar el calor del líquido residual, en un intercambiador apropiado. Además se puede tratar de recuperar el calor que se pierde al condensar los vapores que forman el destilado. El diagrama entálpico permite en todos los casos una rápida orientación sobre los efectos de una modificación introducida. Al mismo tiempo es necesario conocer a fondo las instalaciones que se quiere reformar o proyectar. Evidentemente, el estudio exhaustivo de la rectificación exige conocimientos amplios de los distintos procedimientos actualmente en uso. La unión de la investigación científica con una vasta experiencia adquirida en la práctica, podrá hacer progresar esta operación tan importante en la Industria Química.-

J. Wahl

-----o-----

affls

Wahl

H. J. Weyh

RESUMEN DE TESIS

La finalidad concreta del presente trabajo sobre "Entalpía de Mezclas Binarias", es la obtención del Diagrama Entálpico (DE) para la mezcla binaria metanol - agua. La teoría y aplicación del (DE) pertenecen a la Termodinámica Técnica.

Se define y desarrolla brevemente la función de estado "Entalpía", hasta llegar a las fórmulas, que permiten calcularla para los cuerpos puros. Las propiedades de las mezclas binarias homogéneas o soluciones, sobre las cuales versa la tesis, se obtienen mediante las cantidades parciales molares, dando su deducción para la entalpía. Tratándose de mezclas o soluciones no ideales, es necesario la determinación experimental directa. En este caso las propiedades de la solución no pueden calcularse cuantitativamente con las correspondientes a los componentes puros.-

Los fenómenos térmicos al mezclar, que se describen a continuación, son de importancia por su intervención directa en el trazado del (DE). Se definen los calores integral molar, diferencial e intermedio de mezcla, se deducen sus expresiones, las representaciones gráficas y se dá algunos ejemplos numéricos.

El trabajo mínimo de separación de la mezcla en sus componentes puros o en soluciones de diferente concentración, se puede calcular con ayuda de una transformación ideal, reversible e isotérmica. Su valor resulta pequeño, comparado con las operaciones reales para el mismo fin. La destilación convierte la mezcla homogénea transitoriamente en sistema heterogéneo, cuyos grados de libertad fija la regla de fases. La destilación se puede representar en el (DE) en forma singularmente ilustrativa. Los datos necesarios para el trazado del (DE) son: Las entalpías de los cuerpos puros al estado líquido y gaseoso, los calores de mezcla en función de la composición y temperatura y la composición del vapor en equilibrio

con el líquido en ebullición (en función de la composición) a la presión especificada para el (DE). En cuanto al agua, se encuentran todos los datos necesarios en las tablas para vapor de agua. Para el metanol, estas no han sido confeccionadas, por lo cual es necesario recurrir a datos dispersos y aplicar las fórmulas obtenidas anteriormente.

Los calores de mezcla sólo se conocen a 0° , 20° y 43°C . La determinación sistemática, que no ha sido efectuada todavía, constituye la parte experimental de la tesis. Los métodos y aparatos usados, resultado de múltiples ensayos iniciales, permiten medir el calor de mezcla, variando la composición y temperatura entre los límites impuestos por las propiedades físicas de los componentes. A las temperaturas superiores a 65°C (ebullición del metanol a 1 atm.) , se introduce una modificación en el método usado, manteniendo los componentes antes de mezclar, a una temperatura diferente. Esta es aplicable, mientras la composición de la mezcla resultante no se acerque demasiado a aquella mezcla, que hierve a la temperatura a la cual se desea determinar el calor de mezcla. Acercándose más aún, se procede a la determinación de los calores intermedios de mezcla, con ayuda de los cuales se pueden obtener gráficamente los valores buscados. Con los resultados obtenidos se completan los datos necesarios y se indica la forma de trazar el (DE). La aplicación del (DE) a la destilación se hace mediante el calor de vaporización de la mezcla, lo cual permite llegar a ecuaciones y métodos gráficos sencillos para los cálculos pertinentes, con suficiente aproximación en la mayoría de los casos. Finalmente, se describen los principios que rigen la rectificación continua.

El Diagrama Entálpico permite en forma gráfica la rápida solución de los múltiples problemas relacionados con este método de separación.-

BIBLIOGRAFIA

Los más importantes entre los libros y el gran número de revistas consultadas , además de las citas en las pág. 30, 31, 32, 33, son los siguientes :

LIBROS.

- 1) F. Bosnjakovic, " Technische Thermodynamik " Theodor Steinkopf Verlag. Leipzig. 1951
- 2) B. Dodge , " Chemical Engineering Thermodynamics " . Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1947.
- 3) A. Estrada, " Química Industrial I. " . Stetip, Buenos Aires, 1947 .
- 4) A. Estrada , " Termodinámica Técnica " . Editorial Alsina, 1951 .
- 5) A. Eucken-Jacob, " Der Chemie-Ingenieur " I. Akad. Verlagsges. Leipzig, 1933.
- 6) A. Eucken, " Handbuch der Experimentalphysik " VII. (16252). Energie u. Wärmehalt . Akad. Verlagsges. Leipzig, 1929.
- 7) E. Guggenheim, " Thermodynamics " North Halland Publ. Co., New York, 1950.
- 8) K. Jellinek, " Lehrbuch d. physikalischen Chemie " . (27021), tomos III, IV. - . Verlag Encke, Stuttgart, 1933.
- 9) W. Keesom , " Théorie Thermodynamique de la Rectification " . (20135). Editeur Dunod, Paris. 1939 (traduit du néerlandais).
- 10) E. Kirschbaum , " Destillier u. Rektifizierttechnik " . (19397). Springer Verlag, Berlín, 1940.
- 11) C. Mariller , " Distillation et Rectification " . (13053) Editeur Dunod, Paris, 1925. Esta obra usa en forma extensa los métodos originales de Ponchon y Savarit.

- : : :
- 12) W. Nernst , " Theoretische Chemie " (7121).
Verlag F. Encke, Stuttgart, 1926.
- 13) M. Paul , " Principles of Chemical Thermodynamics "
Mc Graw Hill Book Co., New York, 1951.
- 14) J. Perry , " Chemical Engineers' Handbook " ,
Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1941.

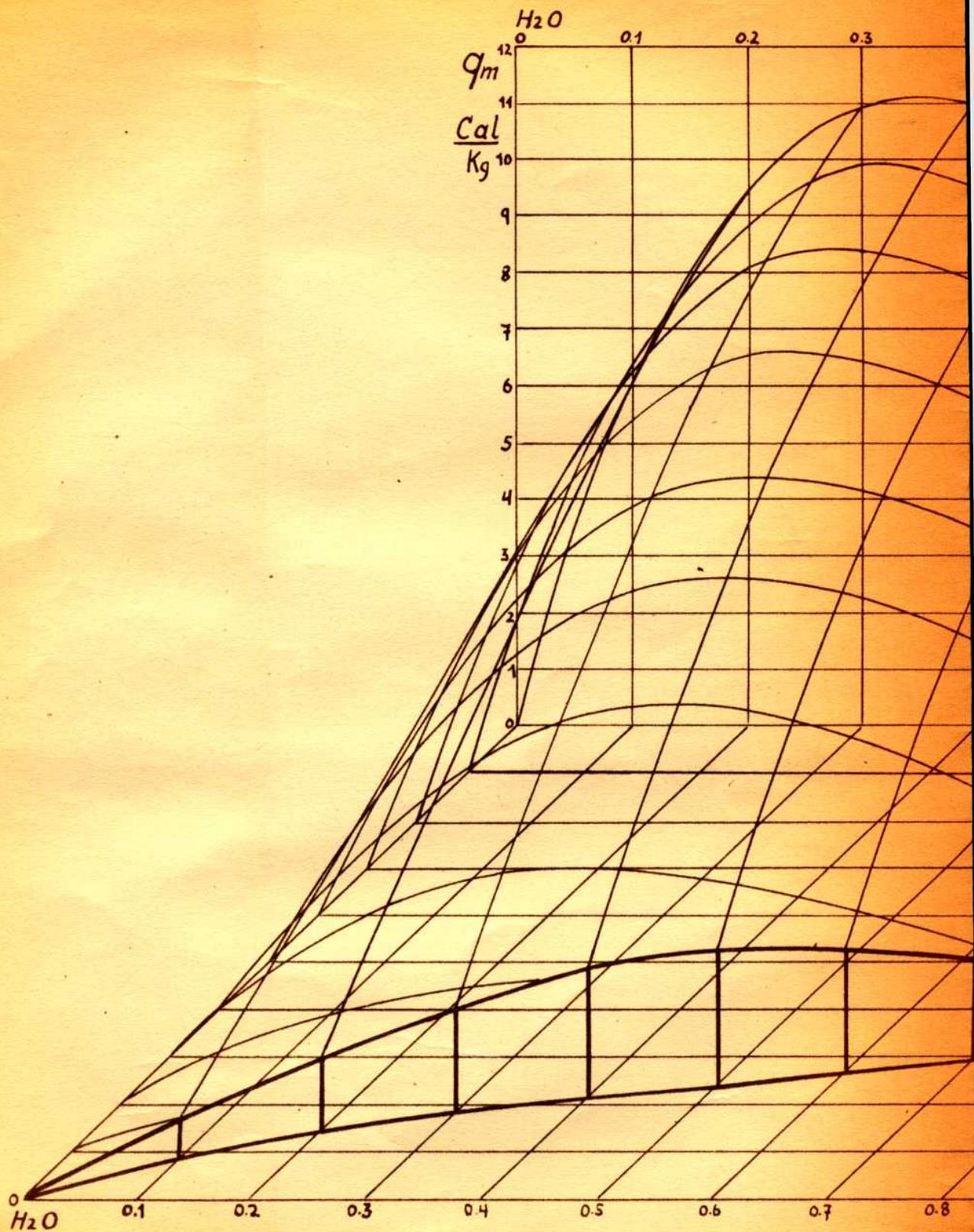
REVISTAS

- 15) Bredig, Zeitschr.f.physikal. Chemie, 130 1 (1927).
- 16) R. Fricke, Zeitschr.f. Elektrochemie, 35 633 (1929).
- 17) W. Kuhn , Helv. Chimica Acta, 33 737 (1950).
- 18) F. Merkel , Zeitschr. Verein Deutsch. Ingenieure, 72
109 (1928).
- 19) M. Ponchon, Technic Moderne , 13 20-24, 55-58 (1921).
- 20) F. Richards, Journ.Am.Chem.Soc. 42 1621 (1920).
- 21) R. Savarit, Arts et métiers, 65 (1922)
- 22) R. Vold , Journ.Am. Chem.Soc. 59 1515 (1937).
- 23) C. Zárate, J. Franconetti , " Columnas de Destilación Continua
de Mezclas Binarias " .
La Ingeniería, Buenos Aires, 1951. N°909-
911.

El (número) al lado del título del libro, se refiere a la Biblioteca de la Facultad.-



METANOL-AGUA



CALORES DE MEZCLA METANOL-AGUA

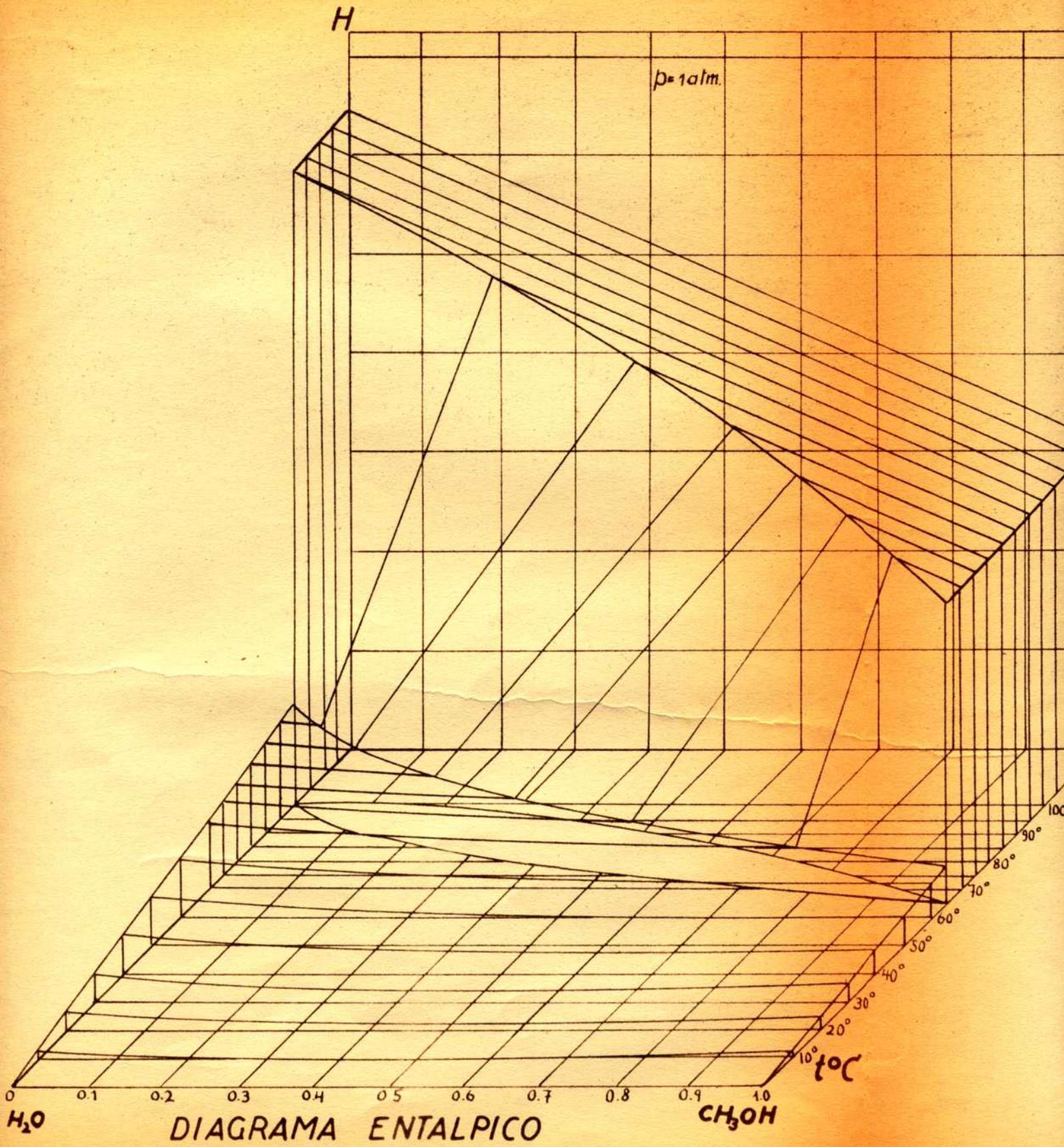


DIAGRAMA ENTALPICO

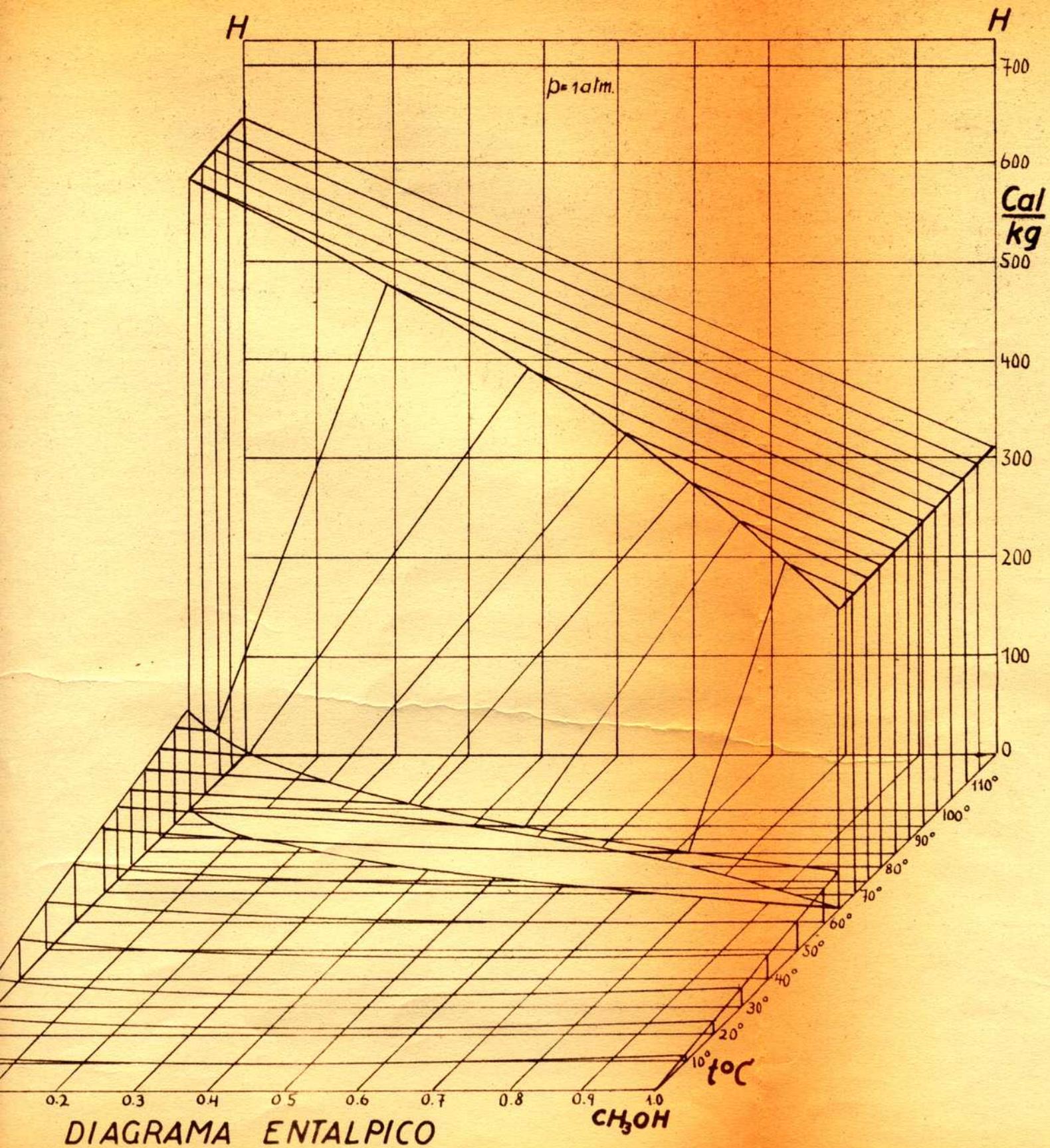


DIAGRAMA ENTALPICO

Tesis de Posgrado

Página no digitalizada

Tipo de material: Lámina

Alto: 44

Ancho: 56

Descripción:

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.