

3.4 DETERMINACIÓN DE LAS PRESIONES DE VAPOR

Para determinar la presión de vapor de una sustancia se pueden utilizar las siguientes ecuaciones y diagrama:

1. Ecuación de Clausius – Clapeyron.
2. Ecuación de Antoine.
3. Diagrama de Cox

Las herramientas anteriormente mencionadas se basan en la **volatilidad** de la sustancia y determina el grado al cual la sustancia se transforma del estado líquido o sólido al estado vapor; si una sustancia posee mayor volatilidad que otra, existe mayor fase de vapor a determinada presión y temperatura. En procesos de separación, como la **destilación**, se separan las sustancias más volátiles de las menos volátiles mediante la vaporización parcial de las mezclas líquidas.

Ecuación de Clausius – Clapeyron

Para determinar la presión de vapor del agua o de refrigerantes se utilizan las tablas de propiedades termodinámicas, pero para otras sustancias no existen tablas para lo cual se utiliza la ecuación de Clausius-Clapeyron que relaciona p^* [presión de vapor de una sustancia pura] con T [temperatura absoluta]:

$$\frac{dp^*}{dT} = \frac{\Delta\hat{H}_v}{T(\hat{V}_g - \hat{V}_l)} \quad (0.1)$$

Donde:

\hat{V}_g, \hat{V}_l = volúmenes molares específicos

$\Delta\hat{H}_v$ = Calor latente de vaporización

Si la presión del estado considerado es muy alta; el volumen específico del líquido será despreciable comparado con el del vapor, en este caso se aplica la ecuación de los gases ideales y la ecuación de Clapeyron, queda:

$$\frac{d(\ln p^*)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta \hat{H}_v}{R} \quad (0.2)$$

Si se grafica $\ln p^*$ contra $1/T$ [o p^* contra $1/T$ sobre ejes semilogarítmicos], la pendiente de la curva a la temperatura dada es $-\Delta \hat{H}_v/R$. Si el calor de vaporización de una sustancia es independiente de la temperatura en el rango en la cual se conocen las presiones de vapor, en este caso la ecuación de Clapeyron queda:

$$\ln p^* = -\frac{\Delta \hat{H}_v}{RT} + B \quad (0.3)$$

Donde B es una constante que depende de la sustancia y corresponde a la intersección.

Ecuación de Antoine

Es una correlación empírica que relaciona la presión de vapor con la temperatura, esta es una ecuación muy exacta y fácil de utilizar y está en función de las constantes A, B y C¹:

$$\log_{10} p^* = A - \frac{B}{T + C} \quad (0.4)$$

Diagrama de Cox

Relaciona la presión de vapor con la temperatura para varias sustancias en escala semilogarítmica, se puede obtener información también a través de las **gráficas de Dühring**.

¹ Reid, Prausnitz and Sherwood, THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS, 3rd Edition, Mc Graw Hill. Ecuación 6-3.1, apéndice A. Donde P está en milímetros y T en Kelvin

SATURACION VAPOR-GAS

Esta sección trata del comportamiento de mezcla de vapor puro con un gas no condensable.

Cuando un gas puro o mezcla gaseosa se encuentra en contacto con un líquido durante cierto tiempo, la vaporización del líquido continúa hasta que se alcanza el equilibrio y en este punto la presión parcial del vapor en el gas, es igual a la presión de vapor del líquido a la temperatura del sistema. En este punto el gas está saturado con el vapor a cierta temperatura. **El punto de rocío** para una mezcla vapor-gas es la temperatura en la que el vapor empieza a condensarse si se enfría a presión constante.

En una mezcla de vapor-gas en condiciones de saturación se aplica la ley de los gases ideales con excelente precisión:

$$\frac{P_{\text{aire}} V}{p_{\text{agua}} V} = \frac{n_{\text{aire}} RT}{n_{\text{agua}} RT} \quad (0.5)$$

También:

$$\frac{P_{\text{aire}}}{P_{\text{agua}}} = \frac{n_{\text{aire}}}{n_{\text{agua}}} = \frac{P_{\text{aire}}}{P_{\text{total}} - P_{\text{aire}}} \quad (0.6)$$

3.5 EQUILIBRIO VAPOR-LÍQUIDO MULTICOMPONENTE

En un sistema vapor-líquido de dos fases en equilibrio, un componente está en equilibrio en ambas fases, dependiendo el equilibrio de la temperatura, presión y composición de la mezcla. A continuación se presenta una curva de equilibrio para un sistema vapor-líquido a presión constante y a temperatura constante:

A continuación se presenta la **Ley de Henry** y la **Ley de Raoult** que realacionan la fracción molar de un componente en la fase vapor con la fracción molar del mismo componente en la fase líquida.

LEY DE HENRY

Se aplica cuando la fracción molar del componente gaseoso se acerca a cero en la solución vapor-líquido:

$$p_i = H_i x_i \quad (0.7)$$

Donde:

p_i es la presión en la fase gaseosa del componente diluido en equilibrio a cierta temperatura y H_i es la *constante de la ley de Henry*.

También:

$$y_i = \frac{p_i}{p_{\text{total}}} = \frac{H_i x_i}{p_{\text{total}}} \quad (0.8)$$

LEY DE RAOULT

Los sistemas líquido-vapor están gobernados por la Ley de Raoult: *si un gas a temperatura T y presión P contiene un vapor saturado, cuya fracción molar es y_i (mol vapor / mol total gas) y este vapor es el único componente (especie) que se condensaría si se redujera levemente la temperatura, entonces la presión parcial del vapor en el gas es igual a la presión de vapor del componente puro $p_i^*(T)$ a la temperatura del sistema.*

Ley de Raoult; una especie condensable: $p_i = y_i P = p_i^*(T)$

Esta es la relación fundamental que se emplea en el análisis de los sistemas gas-líquido que contiene un componente condensable.

COMPORTAMIENTO EN LOS SISTEMAS GAS-LÍQUIDO

1. Un sistema gas-líquido en equilibrio debe estar saturado con los componentes volátiles del líquido.
2. La presión parcial del vapor (no gas) de una mezcla que tiene solo un componente condensable, no puede exceder su presión de vapor como componente puro a la temperatura del sistema. Si $p_i = p_i^*$, el vapor está saturado; cualquier cambio en que se pretenda incrementar p_i [agregando más vapor a la fase gaseosa o aumentando la presión total a temperatura constante] provoca condensación.
3. Un vapor presente en un gas en cantidad menor a la de saturación, se denomina vapor sobrecalentado. Para dicho vapor:

$$p_i = y_i P < p_i^*(T)$$

Como solo el vapor puede condensarse, para alcanzar la condensación en un sistema que contenga un vapor sobrecalentado, es necesario modificar una o más variables de la ecuación anterior, de modo que esta desigualdad se transforma en la igualdad de la ley de Raoult. Esto puede hacerse de varias maneras: aumentando la presión a temperatura constante (el lado izquierdo aumenta y el derecho permanece constante) o reduciendo la temperatura a presión constante (el lado izquierdo permanece constante y el derecho disminuye).

4. Si un gas que contiene un vapor sobrecalentado se enfría a presión constante, la temperatura a la cual se

satura el vapor se denomina *punto de rocío* del gas. A partir de la ley de Raoult:

$$p_i = y_i P = p_i^*(T_{pr})$$

La diferencia entre la temperatura y el punto de rocío de un gas se llama *grados de sobrecalentamiento* del gas. Si se desconocen dos cantidades cualesquiera de y_i , P y T_{pr} (o de manera equivalente, la temperatura del gas y los grados de sobrecalentamiento), es posible determinar la tercera a partir de la ecuación anterior y una tabla, gráfica o ecuación que relacione p_i^* con T .

REGLA DE LAS FASES DE GIBBS

Al estar en contacto dos fases, se lleva a cabo un reacondicionamiento o redistribución de los componentes de cada fase para formar un sistema en equilibrio.

Suponga que se tiene un sistema formado por cuatro componentes distribuidos en fase líquida y gaseosa: los componentes o especies se evaporan, condensan, precipitan, solubilizan hasta alcanzar el estado de equilibrio.

Suponga que existe un sistema formado por tres componentes los cuales están distribuidos en la fase líquida y gaseosa y se desea describir este sistema para que se reproduzca exactamente ya que es el inicio del diseño de un experimento; que variables se deberían especificar para reproducir el sistema? Se deberá tomar en cuenta que existen variables extensivas que dependen del tamaño del sistema como es el volumen y la masa; y propiedades intensivas, las cuales no dependen de la cantidad del sistema como la presión, temperatura, densidad, volumen específico, fracción en masa y molar de los componentes en cada fase.

*El número de variables intensivas que es posible especificar de manera independiente para un sistema en equilibrio se denomina **grados de libertad** del sistema:*

F = Número de fases de un sistema.

c = Número de componentes (especies químicas)

GL = Grados de libertad.

CASO [Equilibrio gas-líquido]

Aire y agua líquida se encuentra en equilibrio en una cámara cerrada a 75°C y 760 mm Hg. Calcule la composición molar de la fase gaseosa.

Como el gas y el líquido están en equilibrio, el aire debe estar saturado con el vapor de agua de modo que es posible aplicar la ley de Raoult:

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^*(75^\circ\text{C})}{P}$$

De la tabla B.3 del Apéndice B (pág: 642); Rousseau:

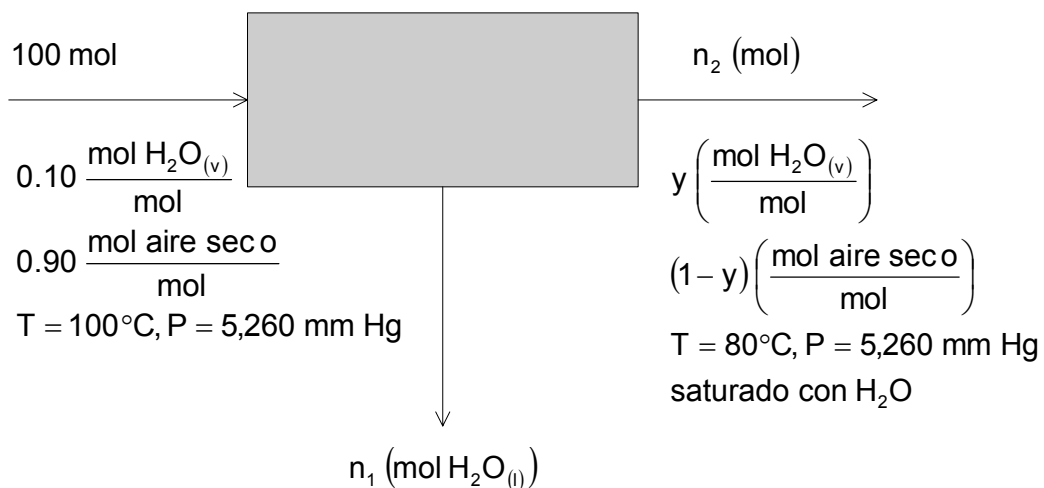
$$p_{\text{H}_2\text{O}}^*(75^\circ\text{C}) = 289 \text{ mmHg} \Rightarrow y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{289 \text{ mm Hg}}{760 \text{ mm Hg}} = 0.380 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol}}$$

$$y_{\text{aire seco}} = 1 - y_{\text{H}_2\text{O}} = 0.620 \frac{\text{mol aire seco}}{\text{mol}}$$

CASO: [Condensador de agua]

Una corriente de aire a 100°C y 5,260 mm Hg contiene 10% de agua por volumen, calcular:

1. Punto de rocío y grados de sobrecalentamiento del aire.
2. Porcentaje de vapor que se condensa y la composición final de la fase gaseosa si el aire se enfría hasta 80°C a presión constante.
3. Porcentaje de condensación y composición final de la fase gaseosa si en vez de enfriar aire, se comprime isotermicamente hasta 8,500 mm Hg.



1. Punto de rocío y grados de sobrecalentamiento del aire.

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = y_{\text{H}_2\text{O}} P = (0.10)(5,260 \text{ mm Hg}) = 526 \text{ mm Hg}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^*(100^\circ\text{C}) = 760 \text{ mm Hg} > p_{\text{H}_2\text{O}} \Rightarrow \text{vapor sobrecalentado}$$

De ecuación inciso 4:

Balance masa y energía
[Primer semestre 2006]

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}}^*(T_{\text{pr}}) = 526 \text{ mm Hg} \Rightarrow \text{De tabla B.3 (Rousseau)} T_{\text{pr}} = 90^\circ\text{C}$$

$$\Rightarrow \text{sobrecalentamiento} = (100^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C}) = 10^\circ\text{C de sobrecalentamiento}$$

2. Porcentaje de vapor que se condensa y la composición final de la fase gaseosa si el aire se enfría hasta 80°C a presión constante.

Como el aire se satura a 90°C , un enfriamiento adicional produce condensación. Como los productos son agua líquida en equilibrio con una fase gaseosa, el vapor de agua en el gas debe permanecer saturado.

La corriente de salida de aire está a 80°C ; aplicando la ley de Raoult:

$$y_{\text{H}_2\text{O}} P = p^* \Rightarrow y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^*(80^\circ\text{C})}{P} = \frac{350 \text{ mm Hg}}{5,260 \text{ mm Hg}} = 0.0675 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol}}$$

$$\Rightarrow (1 - 0.0675) = 0.9325 \frac{\text{mol aire seco}}{\text{mol}}$$

Base : 100 mol alimentados :

Balance de aire seco (a.s.) :

$$(100 \text{ mol}) \left(0.90 \frac{\text{mol a.s.}}{\text{mol}} \right) = n_2 \left(0.9325 \frac{\text{mol a.s.}}{\text{mol}} \right) \Rightarrow 96.51 \text{ moles saliendo}$$

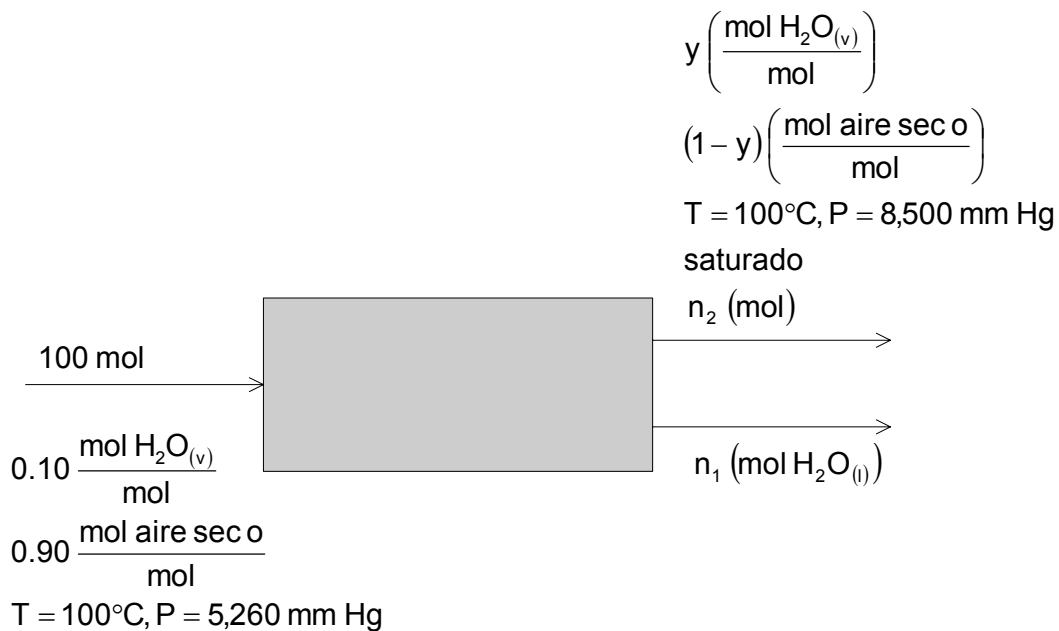
Balance total :

$$100 \text{ mol} = 96.51 \text{ mol} + n_1 \Rightarrow n_1 = 3.49 \text{ moles agua condensada}$$

Porcentaje de condensación :

$$\left(\frac{3.49 \text{ mol H}_2\text{O condensada}}{\left(0.10 \frac{\text{mol H}_2\text{O}_{(v)}}{\text{mol}} \right) (100 \text{ mol})} \right) (100 \%) = 35 \% \text{ condensación}$$

3. Porcentaje de condensación y composición final de la fase gaseosa si en vez de enfriar aire, se comprime isotermicamente hasta 8,500 mm Hg.



$$y_{\text{H}_2\text{O}} p_{(\text{saturación})} = p_{\text{H}_2\text{O}}^*(100^\circ\text{C}) \Rightarrow p_{(\text{saturación})} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^*(100^\circ\text{C})}{y_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$= \frac{760 \text{ mm Hg}}{0.10} = 7,600 \text{ mm Hg}$$

Cualquier presión superior a 7,600 mm Hg puede ocasionar condensación de tal manera que el producto del proceso a 8,500 mm Hg incluye una corriente líquida.

Balance masa y energía
[Primer semestre 2006]

Base: 100 mol gas alimentado.

Aplicación de ley de Raoult a la salida:

$$y_{\text{H}_2\text{O}} P = p^* \Rightarrow y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^*(80^\circ\text{C})}{P} = \frac{760 \text{ mm Hg}}{8,500 \text{ mm Hg}} = 0.0894 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol}}$$

Balance de aire seco:

$$(100 \text{ mol}) \left(0.90 \frac{\text{mol a.s.}}{\text{mol}} \right) = n_2(1 - y) \Rightarrow n_2 = 98.80 \text{ mol a.s.}$$

Balance total:

$$100 \text{ mol} = n_1 + n_2 \Rightarrow n_1 = 1.2 \text{ mol H}_2\text{O condensado}$$

$$\left(\frac{1.20 \text{ mol H}_2\text{O condensada}}{\left(0.10 \frac{\text{mol H}_2\text{O}_{(v)}}{\text{mol}} \right) (100 \text{ mol})} \right) (100 \%) = 12 \% \text{ condensación}$$