

EQUILIBRIOS DE FASES LIQUIDO-GAS Y GAS-GAS EN
SISTEMAS BINARIOS A ALTAS PRESIONES Y
TEMPERATURAS

por

M. SANCHEZ

INTRODUCCION

La técnica de alta presión se aplica ampliamente en los cambios de fases. Para sistemas de un sólo componente, se estudian los efectos de la presión en las transiciones gas-líquido, gas-sólido, líquido-líquido, líquido-sólido y sólido-sólido. Para una sustancia pura no existe la transición gas-gas; no se conoce ningún ejemplo en que una sustancia se separe en dos fases por encima de su temperatura crítica, aunque tales cambios no están prohibidos teóricamente. En sistemas binarios son posibles las transiciones anteriores y, además, la gas-gas, como veremos más adelante.

En los equilibrios líquido-gas y gas-gas de sistemas binarios, que aquí consideramos, el límite superior de la presión no suele exceder de los 10.000 bar (1bar = 0,9869 atm.) ya que a temperaturas ordinarias no son posibles en general los estados líquidos y gas para presiones superiores. A temperaturas más elevadas el límite superior de la presión puede ser considerablemente más alto. El principal efecto de la presión para el citado intervalo es una disminución de las distancias entre las moléculas que tiene como consecuencia, particularmente en los gases, un aumento considerable de la densidad. En cambio, las presiones citadas no producen alteraciones en la estructura molecular.

La solubilidad mútua en los sistemas líquido-líquido o líquido-gas, de un sistema binario depende de las interacciones moleculares de los componentes. Para pares de sustancias cuyas

moléculas son parecidas se alcanza fácilmente la solubilidad total en condiciones de temperatura y presión relativamente bajas. Tal es el caso, por ejemplo, de sistemas formados por hidrocarburos de la misma serie homóloga y cuya cadena no sea de longitud muy diferente. Cuando los dos componentes del sistema son muy diferentes se necesitan frecuentemente temperaturas elevadas que se aproximen o sobrepasen la temperatura crítica del componente menos volátil. Ejemplos de este tipo de sistemas son los formados por el agua con otros componentes no polares tales como hidrocarburos.

ESTUDIO FENOMENOLOGICO

Uno de los problemas más antiguos de la Fisicoquímica lo constituye el estudio de los equilibrios de fase. Operando a presiones próximas a la atmosférica se han tratado desde hace ya mucho tiempo equilibrios de fase de muchas sustancias sólidas, líquidas y gaseosas, tanto para sistemas de un componente como para sistemas de varios componentes.

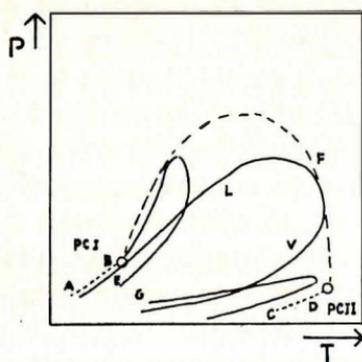
La investigación del equilibrio de fases para presiones elevadas es relativamente reciente. Aquí trataremos brevemente el equilibrio de fases fluidas para sistemas binarios a altas presiones y particularmente cuando el equilibrio se alcanza simultáneamente a temperaturas elevadas.

Como se sabe, para sistemas de una sola sustancia, los diferentes estados de equilibrio posibles se encuentran en una superficie, que es la representación geométrica de la ecuación de estado que relaciona las variables presión, volumen molar y temperatura: $P = P(T, V)$. En esta superficie existen diferentes regiones que corresponden a una fase, bien sea sólida, líquida o gaseosa. Además hay otras regiones donde pueden existir dos fases en equilibrio. Estas últimas son superficies regladas, ya que en una representación tridimensional P-V-T, cualquier recta paralela al eje de los volúmenes está siempre en contacto con la superficie de las regiones en que coexisten dos fases en equilibrio. Por eso, al proyectar la superficie sobre el plano P-T, tales regiones de coexistencia de dos fases son líneas. Refiriéndonos ya al equilibrio líquido-vapos exclusivamente, en el caso de una sustancia pura tal equilibrio está determinado por la curva presión-temperatura, que será la proyección de la super-

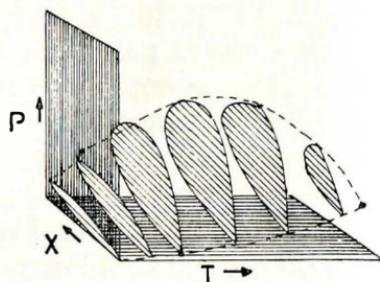
ficie reglada antes dicha sobre el plano P-T correspondiente. Los puntos de esta curva representan los valores de la presión y la temperatura para los cuales están en equilibrio una fase líquida y otra gaseosa. Por otra parte, las fases en equilibrio líquido y vapor ocupan un volumen molar respectivo para cada presión y temperatura cuyo valor se vería en el diagrama tridimensional correspondiente, o bien en el bidimensional P-V. La curva presión-temperatura termina en el punto crítico que es el punto en el que las dos fases son idénticas, los volúmenes específicos (o molares) del líquido y gas coinciden.

El equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias a presiones elevadas es mucho más complejo. En tal caso se necesitan cuatro variables: presión, volumen, temperatura y composición, para tener toda la información sobre el sistema. Operando a composición constante se tendría, para la mezcla dada, una superficie $P = P(V, T)$, parecida a la de un sistema de un sólo componente, con sus correspondientes regiones de existencia de una sólo fase y de coexistencia de dos fases en equilibrio, si bien en este caso estas regiones de coexistencia de fases no serían regladas y las proyecciones sobre el plano P-T no consistirían en una sola curva como para una sustancia pura.

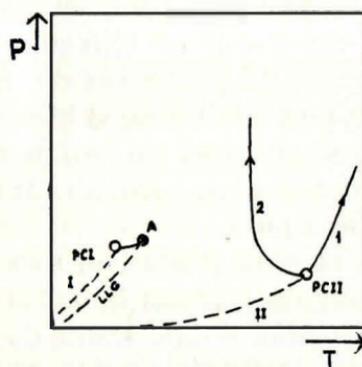
El caso más sencillo, y también el más frecuente, que se encuentra en el equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias se comprende con ayuda del diagrama presión-temperatura de la figura 1(a). AB representa la curva del equilibrio líquido-vapor del componente I y CD la curva del componente II (las dos curvas están trazadas con puntos en la figura); ambas terminan en los puntos críticos respectivos PC I y PC II. Para una mezcla determinada de composición constante de los dos componentes, la proyección sobre el plano P - T de la superficie antes citada daría una curva tal como la EFG, llamada curva isóloga, que consta de dos ramas, la superior L es la curva llamada de líquido, la inferior V es la del vapor, entre ambas existe líquido y vapor en equilibrio. La rama de líquido representa los puntos de transición entre la región heterogénea (líquido y vapor) a la homogénea líquida o viceversa; la rama del vapor, por el contrario, representa los valores de la presión y la temperatura correspondientes a las transiciones de la región heterogénea a la homogénea gaseosa o viceversa. A cada punto de la curva le corresponde un volumen molar diferente, cuyo valor se obten-



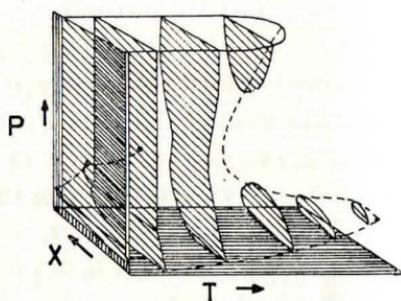
(a)



(b)



(c)



(d)

dría de diagrama completo $P = P(V, T)$, no representado. Evidentemente, los volúmenes correspondientes a la rama del líquido son inferiores a los del vapor. Las dos ramas citadas se unen en el punto F que representa el crítico de la mezcla, donde las fases líquida y vapor se hacen indistinguibles; en este punto los volúmenes molares del líquido y vapor en equilibrio coinciden. Para otras concentraciones se obtendrían otras curvas isólogas parecidas a la descrita. A medida que la composición estudiada es más rica en uno de los componentes, la curva isóloga correspondiente tiene las ramas del líquido y vapor más juntas y se aproxima a la curva presión-temperatura del componente puro respectivo, para los cuales las dos ramas se confun-

den en una sola. En la figura se representan, además de la descrita, dos isólogas más; la de la izquierda corresponde a una mezcla de composición alta del componente I, la de la derecha a una concentración elevada del componente II. El lugar geométrico de los puntos críticos de cada isóloga, que es la envolvente, es la curva crítica de la mezcla binaria. Como indica el citado diagrama, la curva crítica une los dos puntos críticos de los componentes puros. La figura 1 (b) es el diagrama tridimensional $P = P(X, T)$ para la mezcla estudiada. En él se representan las curvas del equilibrio liquido-vapor de los componentes puros, $X = 0$ y $X = 1$ respectivamente, que terminan en los puntos críticos respectivos. En el diagrama figuran diferentes isotermas que son los planos rayados, que corresponden a la región heterogénea. Se observa que para temperaturas inferiores a la temperatura crítica del componente más volátil, las isotermas $P - X$ se extienden a lo largo de todo intervalo de composiciones y corresponden al equilibrio líquido-vapor. En la figura se representan dos de las isotermas citadas, las dos de la izquierda. Para temperaturas superiores a la crítica del componente más volátil empiezan los fenómenos críticos. En tales condiciones el diagrama indica que las isotermas $P-X$ se separan de las ordenadas de este componente adoptando la forma de lazo. A medida que la temperatura crece disminuye la región heterogénea y se confunde con un punto, precisamente en el punto crítico del componente menos volátil. Resulta que en estas condiciones, es decir entre las dos temperaturas críticas de los componentes puros, para cada temperatura existe una presión para la cual la rama de la curva del líquido se encuentra con el vapor; tales puntos son los puntos críticos de la región de dos fases y el lugar geométrico de los mismos forma la curva crítica que aparece en línea de trazos en el diagrama y que une los dos puntos críticos de los componentes puros. Se trata de una curva crítica ininterrumpida. A la derecha y por encima de dicha curva crítica son totalmente miscibles los dos componentes. La proyección de esta curva sobre el plano $P-T$ es la referida de la figura 1(a). Este tipo de comportamiento se presenta generalmente cuando los dos componentes no son muy diferentes químicamente. En el caso discutido de la figura 1 (a) y 1 (b), la curva crítica presenta un máximo en la presión; tal comportamiento lo presenta, por ejemplo, el sistema Etano-n-heptano (1). Se han

encontrado otros diferentes tipos de curvas críticas. La curva crítica puede unir los dos puntos críticos de forma monótona, sin aparecer máximos ni mínimos ni en la presión ni en la temperatura. O bien transcurrir de forma lineal. En otros casos, aparece un mínimo en la temperatura. A veces pueden presentar un máximo en la presión y simultáneamente un mínimo en la temperatura. Estos diferentes tipos de comportamientos aparecen recopilados en diferentes monografías y trabajos (2) (3) (4) (5) (6).

Existen sistemas binarios que presentan un comportamiento muy distinto al expuesto anteriormente. Cuando los componentes del sistema son muy diferentes, tales como los formados por sustancias con una polaridad muy diferenciada, la curva crítica no es continua, sino que consta de dos ramas. La figura 1(c) presenta este tipo de conducta. La rama que parte del punto crítico del componente más volátil termina en un punto crítico final A que yace en una urva LLG donde coexisten en equilibrio tres fases, dos líquidas (L) y una gaseosa (G). Esto ocurre cuando los componentes son limitadamente miscibles en las proximidades del punto crítico del componente más volátil, de tal forma que en dicha región coexisten no solamente una fase líquida y otra gaseosa, sino otra fase líquida adicional. La segunda rama de la curva crítica parte del punto crítico del componente menos volátil. Para esta rama se han encontrado dos posibilidades: la curva crítica asciende continuamente con presiones y temperaturas superiores siempre a las del punto crítico (curva 1 en la figura) o bien presenta un mínimo en la temperatura (curva 2 en la figura). La figura 1 - (d) representa el diagrama P-X-T simplificado para un sistema binario con curva crítica no continua correspondiente a los dos tipos de la figura 1(c). En él se indican mediante planos rayados, diferentes isothermas de la región heterogénea de dos fases. Las dos ramas de la curva $P = P(X) T$ para cada isoterma dan las composiciones del líquido y vapor en equilibrio. Se puede observar como la región heterogénea de dos fases se extiende permanentemente, incluso para presiones elevadas. Para temperaturas próximas a la temperatura crítica del componente menos volátil las isothermas disminuyen de tamaño y las ramas del líquido y vapor se encuentran en un punto. Tales puntos son los puntos críticos de la región de dos fases. El lugar geométrico de esos puntos

constituye la rama superior de la curva crítica del sistema. Solamente a la derecha de esta curva se consigue solubilidad completa. En los sistemas del tipo 2 existe una isoterma en la que las dos ramas de la curva $P = P(X) T$ se juntan; esta región corresponde a un "punto de doble contacto" (no representado en la figura) y la temperatura correspondiente es la temperatura crítica mínima. Para temperaturas superiores a la mínima las isotermas se desdoblán en dos lazos. En cambio, los sistemas de tipo 1 no presentan tal punto de doble contacto; para ellos se observa solamente que las isotermas se van haciendo gradualmente más pequeñas.

Se observa en el diagrama de la figura 1(d) que existe una separación de fases en las isotermas sobre las que pasa la curva crítica. Esta separación ocurre para el tipo 1 de la curva discutida, siempre para temperaturas superiores a la temperatura crítica del componente menos volátil. Para el tipo 2 de curva crítica en el que se alcanza un mínimo en la temperatura, también puede ocurrir tal separación para temperaturas superiores a la crítica del componente II. Este fenómeno singular de separación de fases había sido predicho, fundándose en consideraciones teóricas, por Van der Waals (7) en 1894, así como por Kammerlingh-Onnes y Keesom (8). Según estos investigadores la existencia de separación de fases incluso para temperaturas superiores a la temperatura crítica del componente más volátil, suponía un equilibrio que asignaron como "equilibrio gas-gas". Estos investigadores holandeses (9) predijeron, incluso, que el citado equilibrio gas-gas podría ser de dos tipos: "Equilibrio gas-gas de primera clase" que corresponde al tipo 1 considerado antes, en el que las presiones y temperaturas de la curva crítica aumentan continuamente (curva 1 de la figura 1(c)) y "Equilibrio gas-gas de segunda clase" que es el tipo 2 (curva 2 de la figura 1(c)) para el que la curva crítica presenta un mínimo en la temperatura.

La idea de que los gases son solubles en todas las proporciones, o lo que es lo mismo, que sólo podía existir una fase gaseosa o fase de vapor, estaba profundamente arraigada en todos los físico-químicos del mundo. Por eso las predicciones de Van der Waals, Kammerlingh-Onnes y Keesom necesitaban de confirmación experimental. Aproximadamente 50 años más tarde se encontró por primera vez la prueba de tal conducta de

equilibrio gas-gas. En 1941 Kritschewski y Bolschakow (10) encontraron en el sistema Nitrógeno-Amoníaco que para presiones de hasta 5.000 atm. y para temperaturas de 125°C existía una separación de fases. Las medidas fueron ampliadas por el mismo Kritschewski y por Ziklis (11) hasta 10.000 bar de presión y para temperaturas de 148°C; finalmente Ziklis (12) prosiguió las investigaciones alcanzando temperaturas de hasta 175°C y presiones de hasta 16.000 bar. En todos los casos persistía la separación de fases (la temperatura crítica del amoníaco, componente menos volátil, es de 132,4°C y la presión crítica de 112,6 bar). Este sistema pertenece al tipo 2 antes expuesto, se trata de equilibrio gas-gas de segunda clase. Más tarde Lindroos y Dodge (13) investigaron este mismo sistema Amoníaco-Nitrógeno para temperaturas de 110°C y presiones de hasta 3500 bar y obtuvieron resultados concordantes con los de Kritschewski y Bolschakow.

En 1952 Ziklis (14) investigó el sistema Amoníaco-Helio y encontró por primera vez experimentalmente la conducta del tipo 1 antes descrita; este sistema presenta un equilibrio gas-gas de primera clase.

En los 36 años que han transcurrido desde el hallazgo experimental del equilibrio gas-gas por Kritschewski y Bolschakow, se han investigado un gran número de sistemas binarios y se han encontrado unos 50 casos que presentan equilibrio gas-gas. Hasta el año 1960 tal tipo de investigación se realizó casi exclusivamente por los científicos rusos, principalmente por los grupos de trabajo dirigidos por Kritschewski y Ziklis. Más recientemente otros laboratorios de alta presión de otros países se ocupan de estos fenómenos, siendo destacable el grupo dirigido por E. U. Franck en el "Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie" de la Universidad de Karlsruhe (R. F. de Alemania).

En la monografía de Ziklis (2) se da la colección de sistemas que presentan separación en la fase gaseosa, encontrados hasta 1970. Es de destacar que los sistemas en los que uno de los componentes es Helio presentan, casi siempre, equilibrio gas-gas de primera clase. En cambio, los sistemas en los que uno de los componentes es polar suelen presentar la conducta del tipo 2 vista. Cabe añadir que, debido a dificultades de experimentación en la región crítica, se han obtenido a veces resultados

discrepantes en algunos sistemas; así, para el sistema Agua-Argon los investigadores rusos (15) indican una conducta del tipo segundo; en cambio, medidas muy cuidadosas de Lentz (16) demuestran que este sistema presenta equilibrio gas-gas de primera clase. Análogamente el sistema Agua-Butano según Ziklis y colaboradores (17) presenta una separación gas-gas de primera clase y, en cambio, la escuela alemana de la Universidad de Karlsruhe (18) ha encontrado la conducta de segunda clase.

Finalmente, es de destacar que la mayor parte de los sistemas binarios estudiados hasta ahora se han obtenido datos de presión, temperatura y composición, pero no de volúmenes. Solamente más recientemente se han determinado, además, datos de volúmenes molares.

Es la exposición anterior se ha dado una visión resumida de la conducta de los sistemas binarios para presiones y temperaturas elevadas. Una discusión más amplia la dan Rowlinson (3) y Schneider (5) (6), donde se pueden ver una serie de diferentes tipos de conducta en el equilibrio de fases que van desde los sistemas con curva crítica sin interrupción (figuras 1(a) y 1(b) hasta los de curva crítica del tipo señalado en las figuras 1(c) y ((d), así como un cambio gradual de conducta entre los extremos considerados.

Es de notar, que la terminología "equilibrio gas-gas", que implica la inmiscibilidad de dos gases, no ha sido siempre aceptada, incluso después del descubrimiento de Kritschewski (10). Hay autores (4) (19) que consideran tal separación como un equilibrio líquido-líquido, o bien como un equilibrio gas-líquido (20) (21). Existen otros autores (4) (22) que sugieren que la curva crítica pudiera tornar hacia el punto crítico del componente menos volátil a temperaturas y presiones lo suficientemente altas; sin embargo, tal suposición no parece ser correcta y desde luego no ha sido confirmada hasta ahora, a pesar de que, como se ha dicho, Ziklis investigó el sistema Amoníaco-Nitrógeno hasta presiones muy elevadas y siempre permaneció el sistema heterogéneo. Semenchenko (23) opina que tales fenómenos se deben a transiciones de segundo orden; aunque es de notar que este punto de vista no se puede ya mantener, puesto que se ha podido medir la tensión interfacial de las dos fases en equilibrio (24). Actualmente continúa la polémica sobre la

terminología a emplear. Kritschewski y Ziklis, que junto con sus colaboradores son los autores que mayor número de sistemas de este tipo han investigado, discuten siempre sus resultados desde el punto de vista de equilibrio gas-gas. Ellos dan un gran número de argumentos en favor de este tipo de separación de fases (25) (2).

CONSIDERACIONES TEORICAS

Hasta ahora nos hemos limitado a una discusión puramente descriptiva o fenomenológica del comportamiento de sistemas binarios en la región crítica.

El fundamento teórico de los tipos de conducta citados, especialmente de los equilibrios gas-gas, está actualmente muy poco desarrollado y no es satisfactorio. Ello se debe, fundamentalmente, a que actualmente no se dispone de una teoría general de las disoluciones, ni tampoco de los líquidos que pueda justificar la multitud de hechos experimentales que se han ido acumulando. Por otra parte, el tiempo que ha transcurrido desde el descubrimiento experimental del equilibrio gas-gas es relativamente corto.

La primera contribución teórica en este campo, como ya se ha indicado, se debe a los trabajos de Van der Waals, Kammerling-Onnes y Keesom (7) (8). Estos físicos emplearon en su teoría la energía libre de Helmholtz F , que relacionaron con las variables volumen y composición a temperatura constante. Así se obtiene la superficie $F = F(V, X)T$ llamada superficie de Van der Waals. El análisis de esta superficie, junto con la ecuación de estado de Van der Waals, les permitió prever cualitativamente el tipo posible de diagrama que cabe esperar para un sistema dado. El método empleado fue fundamentalmente geométrico y está basado en el procedimiento sugerido por Korteweg (26) (27).

Los puntos críticos correspondientes a las mezclas binarias cumplen las condiciones (28)

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial X^2}\right)_{T,P} = 0; \left(\frac{\partial^3 G}{\partial X^3}\right)_{T,P} = 0; \left(\frac{\partial^4 G}{\partial X^4}\right)_{T,P} > 0 \quad (1)$$

donde G es la energía libre de Gibbs por mol de mezcla y X la fracción molar.

Zandbergen y colaboradores (29) evaluaron la energía libre G de algunas mezclas como función de T , P y X basándose en el potencial intermolecular de Lennard-Jones. Así y mediante la aplicación de las condiciones de la ecuación [1] pudieron calcular teóricamente la curva crítica para el sistema Helio-Xenon obteniendo buenos resultados.

La aplicación de las citadas condiciones [1] en los puntos críticos y el uso de la ecuación de Van der Waals para mezclas binarias ha permitido a Van Konynenburg y Scott (30) (31) el cálculo teórico de algunas curvas críticas. Los resultados son aceptables para sistemas cuyos componentes no son polares. Cuando alguno de los componentes del sistema es polar el método de Konynenburg da resultados menos satisfactorios (32).

Los métodos citados anteriormente son de gran complejidad ya que implican ecuaciones complicadas cuya resolución solamente es abordable mediante la técnica de computadores.

Se han propuesto, además, criterios más fáciles para la predicción de la separación gas-gas para un sistema dado. Entre estos criterios cabe destacar el de Kreglewski y el de Temkin.

Kreglewski (33) considera a las mezclas en cuestión como disoluciones regulares y emplea el parámetro de solubilidad de Hildebrand (34) como criterio para la separación gas-gas en el sistema dado. Este parámetro vale

$$D = - \frac{E}{V} \quad [2]$$

siendo E la energía potencial y V el volumen molar. En el punto crítico la energía potencial se puede evaluar mediante la hipótesis de Van Dranen (35), según la cual la energía cinética media en el punto crítico equivale a la energía potencial media negativa; es decir

$$E = - \frac{3}{2} \frac{RT_c}{V_c} \quad [3]$$

donde T_c es la temperatura crítica. De acuerdo con esto, el valor del parámetro de solubilidad vale en el punto crítico

$$D = \frac{\frac{3}{2} \frac{RT_c}{V_c}}{V_c} \quad [4]$$

donde V_c es el volumen molar crítico.

Cuanto mayor es la diferencia del parámetro de solubilidad dado por la ecuación [4] entre los dos componentes del sistema, tanto más probable es la separación de fases gas-gas en la proximidad del punto crítico del componente menos volátil. Este criterio de Kreglewski fue perfeccionado por Kaplan (36) quien comparó los valores de D^2 para diferentes sustancias y predijo la existencia del equilibrio gas-gas para diversos sistemas. El criterio citado solo se puede aceptar como una aproximación.

Temkin (37) a partir de la teoría de Van der Waals dedujo la siguiente desigualdad:

$$\frac{1}{2} (a_{11} + a_{22}) - a_{12} > \frac{8}{27} a_m \quad [5]$$

como condición para la existencia de equilibrio gas-gas de primera clase; a_{11} y a_{22} son las constantes de Van der Waals para los componentes de la mezcla, con el subíndice 11 para el componente más volátil. La constante a_{12} se define mediante la expresión

$$a_m = a_{11} X_1^2 + 2a_{12} X_1 X_2 + a_{22} X_2^2 \quad [6]$$

siendo X_1 y X_2 las fracciones molares de los componentes en la mezcla y a_m la constante de Van der Waals para la mezcla.

Cuando los dos componentes que forman el sistema son no polares, a_{12} se puede tomar como la media geométrica de las constantes a de los componentes puros. Es decir

$$a_{12} = (a_{11} \cdot a_{22})^{1/2} \quad [7]$$

Cuando algún componente es polar, la magnitud a_{ij} se calcula mediante la siguiente expresión (38),

$$a_{ij} = \frac{4\pi N^3}{9b_{ij}^3} \left(\frac{1}{3} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{kT} + \mu_i^2 \alpha_j + \mu_j^2 \alpha_i + \frac{3h\nu_{oi}\nu_{oj}\alpha_i\alpha_j}{2(\nu_{oi} + \nu_{oj})} \right) \quad (8)$$

donde N es el número de Avogadro, k y h , las constantes de Boltzmann y Planck, μ , α y ν , son los momentos dipolares, polarizabilidades y frecuencias características respectivamente de

los componentes i y j . La constante b_{ij} es la constante b de Van der Waals para la mezcla y se evalúa a partir de los valores de b para los componentes puros mediante

$$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_{ii} + b_{jj}) \quad [9]$$

El primer sumando de la ecuación [8] corresponde al efecto de orientación, el segundo y el tercero al de inducción y el cuarto al de dispersión.

La expresión [8] permite calcular a_{12} , así como a_{11} y a_{22} .

Experimentalmente se ha visto que el criterio de Temkin expuesto se cumple en muchos casos; sin embargo, se ha comprobado (39) que se puede emplear más bien como criterio general de la separación gas-gas, siendo incapaz de predecir el tipo de equilibrio gas-gas que se produce, aunque Temkin originalmente lo empleó como criterio de existencia de equilibrio gas-gas de primera clase.

Se ha sugerido (39), además, para la aplicación de este criterio de Temkin, calcular mediante la ecuación [8] no sólo a_{12} , sino también a_{11} y a_{22} , pues con los valores experimentales de estas constantes la desigualdad [5] se cumple en muchos casos aún cuando no aparezca equilibrio gas-gas.

MÉTODOS EXPERIMENTALES DE DETERMINACION DE EQUILIBRIOS LIQUIDO-GAS Y GAS-GAS A PRESIONES Y TEMPERATURAS ELEVADAS

Para la investigación de estos equilibrios se han desarrollado diferentes métodos, que pueden agruparse esencialmente en dos tipos: métodos analíticos y métodos sintéticos.

Los métodos analíticos se basan en la determinación de la composición de las fases líquida y gaseosa presentes en el sistema por análisis de muestras tomadas de cada fase. A su vez los métodos analíticos pueden dividirse en tres grupos: métodos analíticos dinámicos, estáticos y de recirculación. Los métodos dinámicos se caracterizan por el paso de gas a través de una masa de líquido, éste queda saturado de gas y el gas a su vez saturado del líquido. Los métodos estáticos consisten en colo-

car el gas y el líquido objeto de estudio en un volumen cerrado (autoclave) y fijar la presión y la temperatura. Se agita la mezcla hasta que se llega al equilibrio y se deja escindir en dos fases; seguidamente se determina la composición de cada fase en equilibrio. Los métodos de recirculación son métodos dinámicos en los que el componente gaseoso se recircula a través del líquido.

Con los métodos analíticos se presentan dos problemas principales. En primer lugar, hay que trabajar en unas condiciones tales que permitan alcanzar el equilibrio entre las fases. Y, además, hay que efectuar el análisis de cada una de las fases sin romper dicho equilibrio.

Entre los dispositivos empleados para este método analítico, cabe citar los desarrollados por los siguientes autores: Tödheide y Franck (40), Kritschewski y Ziklis (11) (12), Lindroos y Dodge (13), Ziklis y Maslennikova (17), particularmente sencillo es el aparato desarrollado por Sánchez y Lentz (41) (42).

Los métodos sintéticos consisten, en esencia, en la determinación del punto de transición de una mezcla binaria, desde la región de dos fases a la homogénea o viceversa. Se han desarrollado diferentes variantes de este método, según las variables que se determinen en el momento de la transición y las que están ya fijadas de antemano, y también según la forma de determinar dicha transición.

Entre los dispositivos desarrollados para este método se pueden citar los de Lentz (16) (43), Swaan Arons y Diepen (44) (45), Kritschewski y Chodeeva (46), Alwani y Schneider (39), Oeder y Schneider (47) y Schneider (48).

Los métodos sintéticos son particularmente adecuados en el estudio de las proximidades de la región crítica, donde la investigación se hace muy difícil mediante los métodos analíticos debido a que las densidades de las dos fases en equilibrio presentan poca diferencia. Además se puede presentar el fenómeno barotrópico que consiste en que la fase originalmente de menor densidad, para una presión y temperatura determinada, iguala o sobrepasa la densidad de la fase más densa, siendo muy difícil la separación de las fases e incluso pudiendo ocurrir una inversión de las mismas.

El método de Lentz, antes citado, ha encontrado recientemente amplia difusión con ligeras modificaciones (32) (49) (50).

Consiste esencialmente en introducir una mezcla binaria de composición conocida en un autoclave cilíndrico. El volumen se fija mediante un émbolo móvil. Se varía la temperatura y la presión hasta que tiene lugar la transición de la región de dos fases a la de una fase y viceversa. Esta transición puede observarse ópticamente a través de una ventana de zafiro colocada en un extremo del cilindro y también registrarse gráficamente, debido a un cambio de pendiente que tiene lugar en las respectivas isocoras en el punto de transición. Mediante este método se determina fácilmente, junto con la presión y la temperatura, el volumen molar. Así se obtienen datos de presión, temperatura, volumen y composición que constituyen todas las variables posibles del sistema. En la mayor parte de los sistemas investigados, se han empleado métodos analíticos y se han obtenido sólo datos de presión temperatura y composición. El volumen no es de fácil determinación por estos métodos. Mayor información facilitan los métodos sintéticos como el citado de Lentz, ya que el estudio completo de un sistema requiere la determinación de las cuatro variables citadas.

BIBLIOGRAFIA

- (1) KAY, W. B.: *Ind. Eng. Chem.* 30, 459 (1938).
- (2) ZIKLIS, D. S.: "Phasentrennung in Gasegemischen". VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie". Leipzig, 1972.
- (3) ROWLINSON, J. S.: "Liquids and Liquid Mixtures" Butterworth, 1969.
- (4) ZERNIKE, J.: "Chemical phase Theory". Deventer, 1955.
- (5) SCHNEIDER, G. M.: *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*; 70, 497 (1966).
- (6) SCHNEIDER, G. M.: *Gas-Gas. Gleichgewichte*. In *Forschritte der Forschung*, 13, 559 (1970).
- (7) VAN DER WAALS, J. D.: *Zittigsversl. Kon. Acad. V. Wetensch., Amsterdam*, 133 (1894).
- (8) KAMMERLING ONNES, H. y KEESOM, W. H.: *Proc. Roy Acad. Soc., Amsterdam*, 9, 786 (1907); 10, 231 (1907).
- (9) VAN DER WAALS, J. D. y KOHNSTAMM, F.: "Lehrbuch der Thermo-
statik". Leipzig, 1927.
- (10) KRITSCHESKI, I. R. y BOLSCHAKOW, D. S.: *Z. fiz. chim.*, 15, 184 (1941).
- (11) KRITSCHESKI, I. R. y ZIKLIS, D. S.: *Z. fiz. chim.* 17, 126 (1943).
- (12) ZIKLIS, D. S.: *Dokl. Akad. Nauk., USSR*, 86, 993 (1952).
- (13) LINDROOS, A. E. y DODGE, B. F.: *Chem. Ing. Progr., Symp. Ser.*, 48, 10 (1952).
- (14) ZIKLIS, D. S.: *Dokl. Akad. Nauk., USSR*, 86, 1159 (1952).
- (15) ZIKLIS, D. S. y PROCHOROV, V. M.: *Z. fiz. chim.*, 40, 2335 (1966).
- (16) LENTZ, H. y FRANCK, E. U.: *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 73, 28 (1969).

- (17) ZIKLIS, D. S. y MASLENNIKOWA, W. Ja.: Dokl. Akad. Nauk., USSR, 157, 417 (1964).
- (18) DANNEIL, A., TÖDHEIDE, K. y FRANCK, E. U.: Chem. Ing. Tech., 39, 816 (1967).
- (19) BRIDGMAN, P. W.: Rev. Mod. Phys., 18, 1 (1946).
- (20) URBACH, V. Ju.: Z. fiz. chim., 32, 1163 (1958).
- (21) OSTROVSKIJ, I. A.: Z. fiz. chim., 37, 942 (1963).
- (22) DE SWAAN ARONS, J. y DIEPEN, G. A. M.: J. Chem. Phys., 44, 322 (1966).
- (23) SEMENCHENKO, V. K.: Z. fiz. chim., 26, 1337 (1952).
- (24) ZIKLIS, D. S. y VASIL'EV, Yu. N.: Dokl. Akad. Nauk., USSR, 136, 394 (1961).
- (25) KRITSCHESKI, I. R. y ZIKLIS, D. S.: Russ. J. Physik. Chem., (Trad. Inglesa), 37, 503 (1963).
- (26) KORTEWEG, P.: Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaft, Mathematisch-Wissenschaftliche, Klasse B., 98, 1154 (1889).
- (27) KORTEWEG, P.: Archives Neerlandaises., 24, 295 (1891).
- (28) PRIGOGINE, I. y DEFAY, R.: "Chemical Thermodynamics". Longmans (1969).
- (29) ZADBERGEN, P., KNAAP, H. F. P. y BEENARREN, J. J. M.: Physica., 33, 379 (1967).
- (30) VAN KONYNENBURG, P. y SCOTT, R. L.: Ph. D. Thesis, Chemistry. Dpt., Los Angeles, California (1968).
- (31) SCOTT, R. L.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 76, 296 (1972).
- (32) WELSCH, H.: Dissertation, Universidad
- (33) KREGLEWSKI, A.: Bull Acad. Pilon. Sci., Class III, 5, 667 (1957).
- (34) HILDEBRAND, J. H. y SCOTT, R. L.: "The solubility of Nonelectrolytes" New York (1964).
- (35) VAN DRANEN, J.: Chem. Phys., 20, 1175 (1952).
- (36) KAPLAN, R.: AICHE Journal., 13, 186 (1967); 14, 821 (1968).
- (37) TEMKIN, M. I.: Z. fiz. chim., 33, 2040 (1959).
- (38) LONDON, F.: Trans. Faraday. Soc. 33, 8 (1937).
- (39) ALWANI, Z.: Dissertation, Universidad de Karlsruhe, 1969.
- (40) TÖDHEIDE, K. y FRANCK, E. U.: Z. Physik. Chem., N. F., 37, 387 (1963).
- (41) SANCHEZ, M. y LENTZ, H.: High Temperatures-High Pressures, 5, 689 (1973).
- (42) SANCHEZ, M. y DE MEER, F.: En prensa en ANQUBU.
- (43) LENTZ, H.: Rev. Sci. Intuments. 40, 371 (1969).
- (44) DE SWAAN ARONS, J. y DIEPEN, G. A. M.: Recueil. Trav. Chim., Pays-Bas., 82, 806 (1963).
- (45) DE SWAAN ARONS, J.: Ontmenging in de Gasfase. Proetschrift., Delft. (1963).
- (46) CHODEEVA, S. M.: Z. fiz. chim., 40, 1973, 3105 (1966).
- (47) OEDER, D. y SCHNEIDER, G. M.: Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 73, 229 (1969).
- (48) SCHNEIDER, G. M.; Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 70, 10 (1966).
- (49) ELBORAI, M. M., Dissertation, Universidad de Karlsruhe, 1973.
- (50) SANCHEZ, M. y COLL, R.: En prensa en ANQUBU.