

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/259090205>

Diagrama entalpía–concentración en unidades SI para el sistema hidróxido de sodio – agua

Conference Paper · October 1998

CITATION

1

READS

1,492

3 authors, including:



Claudio Olivera-Fuentes

Simon Bolívar University

66 PUBLICATIONS 341 CITATIONS

SEE PROFILE

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Catalizadores para HS de dienos en presencia de olefinas [View project](#)

DIAGRAMA ENTALPÍA-CONCENTRACIÓN EN UNIDADES SI PARA EL SISTEMA HIDRÓXIDO DE SODIO - AGUA

Carmen V. Fernández B., Jesús R. Marcano A. y Claudio G. Olivera-Fuentes*
Grupo TADiP, Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia
Universidad Simón Bolívar
Apartado Postal 89000, Caracas 1080
Venezuela
*** claudio@usb.ve**

RESUMEN

Se presenta un nuevo diagrama entalpía-concentración, en unidades SI, para el sistema binario hidróxido de sodio – agua. Para facilitar la comparación con el diagrama tradicional en unidades inglesas, originalmente desarrollado por McCabe (1935) y usado desde entonces por los textos de ingeniería, el nuevo diagrama utiliza los mismos estados de referencia. La isoterma base a 293,15 K se construyó a partir de calores de mezclado (Balzhiser et al., 1972) correlacionados mediante un polinomio de tipo Redlich-Kister. Otras isotermas, hasta 480 K, fueron generadas utilizando capacidades calóricas (Balzhiser et al., 1972) correlacionadas como funciones de temperatura y composición. Se usaron datos de puntos de ebullición tomados del diagrama de Dühring (Holland, 1981) y solubilidades experimentales (Stephen y Stephen, 1963) para delimitar las zonas de cambio de fase (ebullición y cristalización). El diagrama final se preparó empleando MS Excel®. Las entalpías predichas son similares a las leídas del diagrama de McCabe, excepto a concentraciones y temperaturas elevadas, donde los valores actuales son algo mayores y se consideran preferibles. Como aplicación, se calcularon entalpías de dilución y se compararon con valores hallados en Landolt-Börnstein (1976), concluyéndose que estos últimos contienen errores apreciables, e incluso inconsistencias termodinámicas.

INTRODUCCIÓN

El diagrama entalpía-concentración (H-X) de sistemas binarios es una valiosa herramienta en ingeniería química, tanto por su utilidad en cálculos de procesos tales como destilación, evaporación y cristalización, como por su consiguiente importancia pedagógica en la enseñanza de ingeniería. Entre los más conocidos y utilizados de estos diagramas, se encuentra el de las disoluciones acuosas de hidróxido de sodio. Aparte de su vinculación obvia con la producción, concentración, almacenamiento y transporte de soluciones de soda cáustica, sus usos industriales se relacionan con la fabricación de jabones sódicos, la obtención de celulosa para fabricación de papel, la purificación de petróleo, grasas y aceites, la maceración de algodón, la preparación de ácido oxálico y de diversos productos del alquitrán, como fenol, resorcina, naftaleno, alizarina e índigo. Por esta gran variedad de aplicaciones, el diagrama H-X del sistema NaOH – H₂O es empleado como ejemplo por muchos textos docentes de principios de ingeniería (Hougen et al., 1954; Himmelblau, 1997), termodinámica (Smith et al., 1997) y operaciones unitarias (Brown, 1950; Foust et al., 1980; Holland, 1981). Es curioso entonces constatar que en todos estos libros, incluso los más recientes, el diagrama presentado es una reproducción o adaptación de una gráfica en unidades inglesas originalmente desarrollada por McCabe (1935). Dada la creciente adopción del Sistema Internacional de Unidades en ingeniería, el objetivo del presente trabajo fue elaborar una versión actualizada de este diagrama en unidades SI. Más que una simple traducción del diagrama tradicional, que habría sido posible usando técnicas informáticas tales como digitalización y procesamiento gráfico, se abordó la construcción ab initio a partir de datos básicos, recopilados de la literatura, con el propósito adicional de ilustrar el procedimiento termodinámico, e incentivar la actualización similar de otros diagramas análogos de uso frecuente.

ENTALPÍA DE SISTEMAS BINARIOS: CONCEPTOS Y DEFINICIONES

La entalpía específica de una disolución binaria de los componentes *A* y *B* puede expresarse en general como

$$h\{T, P, x_A\} = x_A h_A\{T, P\} + x_B h_B\{T, P\} + \Delta h^M\{T, P, x_A\}, \quad (1)$$

donde A y B denotan convencionalmente al soluto y al solvente, x_A y x_B son sus respectivas fracciones (másicas o molares), h_A y h_B son sus entalpías en estado puro (por unidad de masa o por mol), y Δh^M es la *entalpía de mezclado* o "*calor de solución*", equivalente al calor absorbido en el proceso isobárico e isotérmico de formación de una unidad de disolución a partir de las cantidades apropiadas de componentes puros. La entalpía de mezclado refleja las interacciones moleculares entre los componentes de la disolución; es idénticamente nula para disoluciones *ideales*, positiva para disoluciones *endotérmicas*, y negativa para disoluciones *exotérmicas*. De la Ec. (1), la entalpía de mezclado puede escribirse también en términos de las *entalpías parciales* (ver Apéndice) en la forma

$$\Delta h^M = x_A \tilde{\Delta h}_A^M + x_B \tilde{\Delta h}_B^M = x_A (\tilde{h}_A - h_A) + x_B (\tilde{h}_B - h_B). \quad (2)$$

La Fig. 1(a) ilustra la entalpía de mezclado del sistema NaOH – H₂O a 20 °C, calculada a partir de datos de Balzhiser et al. (1972). A partir de la Ec. (2), es posible demostrar que, en un diagrama de este tipo, las propiedades parciales de los componentes se pueden obtener gráficamente por el *método de interceptos*, a partir de una tangente a la curva trazada en el punto de interés; e.g. en la Fig. 1(a), las entalpías parciales de mezclado para una solución al 50% en peso son –378,4 kJ/kg para NaOH (intersección con el eje $x_A = 1$) y –313,8 kJ/kg para H₂O (intersección con el eje $x_A = 0$).

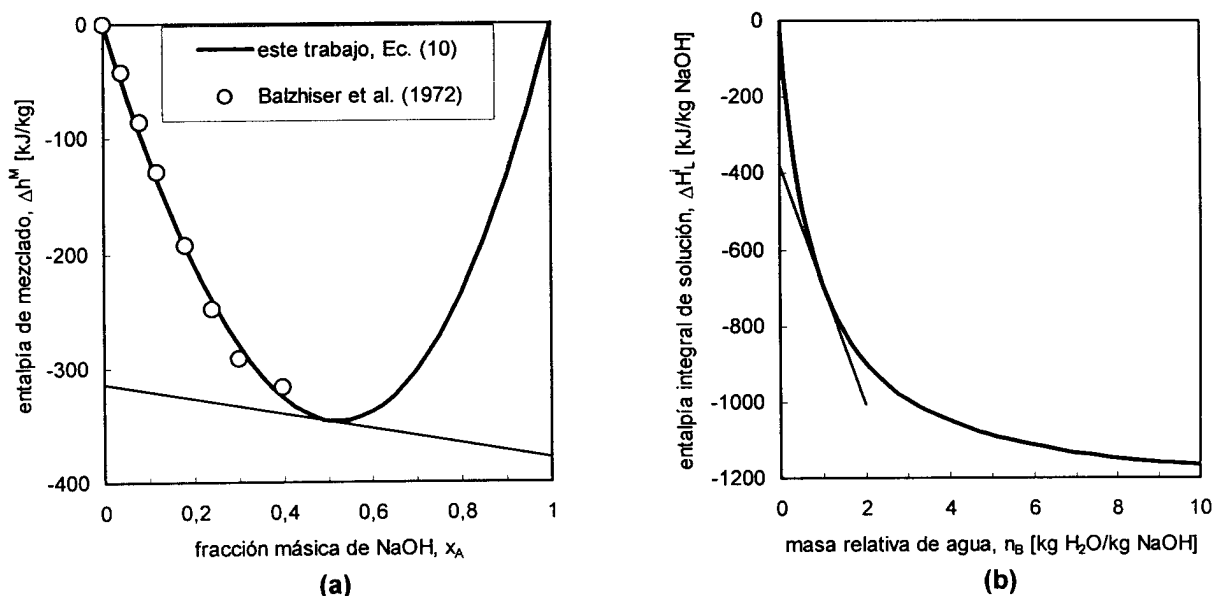


Figura 1. Calores de Disolución del Sistema NaOH – H₂O a 20 °C.

La entalpía de mezclado no es la única variable utilizada para describir los efectos térmicos que acompañan la formación de disoluciones. Algunas referencias (e.g. International Critical Tables, 1926; Hougen et al., 1954; Landolt-Börnstein, 1976) utilizan el concepto de *entalpía integral de solución*, definida como el cambio de entalpía o calor absorbido en el proceso isobárico e isotérmico de disolver una unidad de masa (o un mol) de soluto A en n_B unidades de masa (o moles) de solvente B ,

$$\Delta H_L^i(A) = (1) \tilde{\Delta h}_A^M + n_B \tilde{\Delta h}_B^M = (1 + n_B) \Delta h^M, \quad (3)$$

o, equivalentemente, convirtiendo la composición a fracciones,

$$x_A = \frac{1}{1 + n_B}, \quad x_B = \frac{n_B}{1 + n_B}, \quad (4)$$

$$\Delta H_L^i(A) = \tilde{\Delta h}_A^M + \frac{x_B}{x_A} \tilde{\Delta h}_B^M = \frac{\Delta h^M}{x_A}. \quad (5)$$

La Fig. 1(b) muestra la misma información para el sistema NaOH – H₂O que la Fig. 1(a), pero graficada para un mol de soluto, como entalpía de dilución en función de los moles de solvente. A partir de la Ec. (3), es posible demostrar que, en un diagrama de este tipo, una tangente a la curva también determina gráficamente las propiedades parciales de ambos componentes;

e.g. en la Fig. 1(b) las entalpías parciales de mezclado para una disolución de 1 kg H₂O/kg NaOH son nuevamente -313,8 kJ/kg para H₂O (pendiente de la tangente) y -378,4 kJ/kg para NaOH (intersección con el eje $n_B = 0$). Los respectivos nombres de *entalpía diferencial de solución* y *entalpía diferencial de dilución* son empleados para estas dos propiedades parciales,

$$\Delta H_V^d(B) \equiv \left(\frac{\partial \Delta H_L^i}{\partial n_B} \right)_{T,P} = \tilde{h}_B^M, \quad \Delta H_L^d(A) \equiv \Delta H_L^i - n_B \Delta H_V^d = \Delta h_A^M. \quad (6)$$

Finalmente, un concepto adicional relacionado con los anteriores es el de *entalpía integral de dilución*, definida como el cambio de entalpía en el proceso isobárico e isotérmico de adicionar solvente a una unidad de soluto, para diluir la mezcla desde una proporción inicial n_{B1} hasta una final n_{B2} . Por el carácter de función de estado de la entalpía, se puede ver que esta entalpía no es sino la diferencia entre entalpías integrales de solución,

$$\Delta H_V^{1,2} = (\Delta H_L^i)_2 - (\Delta H_L^i)_1 = \left(\frac{\Delta h^M}{x_A} \right)_2 - \left(\frac{\Delta h^M}{x_A} \right)_1. \quad (7)$$

De entre los diversos modelos disponibles para expresar la dependencia funcional de la entalpía de mezclado con la composición (Fig. 1(a)), conviene destacar aquí la expansión polinómica de Redlich y Kister, cuya forma general es

$$\Delta h^M = x_A x_B [C + D(x_A - x_B) + E(x_A - x_B)^2 + \dots], \quad (8)$$

Los coeficientes empíricos $C, D, E, \dots$ dependen en principio de la temperatura T y de la presión P , aunque el efecto de esta última variable suele ser poco importante para sistemas condensados (sólidos o líquidos). Por construcción, la Ec. (8) se anula en los extremos de composición, $\Delta h^M = 0$ para $x_A = 0$ ó $x_A = 1$, como se requiere para concordar con las definiciones de las Ecs. (1) y (2). Para la dependencia de la entalpía integral de solución con la composición, con su típica forma asintótica (Fig. 1(b)), Landolt-Börnstein (1976) propone una función que puede escribirse y transformarse como sigue:

$$\Delta H_L^i(A) = \frac{C n_B}{n_B + D} \Rightarrow \Delta h^M = \frac{C E x_A x_B}{C x_A + E x_B}, \quad E \equiv \frac{C}{D}, \quad (9)$$

donde se ha hecho uso de las Ecs. (4) y (5). La Ec. (9) es análoga a la conocida ecuación de Van Laar, ampliamente utilizada para modelar energías de Gibbs de exceso de disoluciones binarias. Los coeficientes C y E también dependen en principio de T y P , y equivalen a las entalpías parciales de mezclado a dilución infinita del soluto A y del solvente B , respectivamente.

PROPIEDADES DEL SISTEMA NaOH – H₂O

Las propiedades termodinámicas requeridas para la construcción del diagrama H-X fueron obtenidas de la literatura, y se describen a continuación.

Entalpías de Mezclado

Los calores de solución a 293,15 K (68 °F) fueron tomados de Balzhiser et al. (1972). Los datos originales, disponibles en forma de calor *desprendido* por lb de NaOH (negativo de ΔH_L^i) como función de la proporción másica NaOH/H₂O (inversa de n_B), fueron convertidos a entalpías de mezclado y fracciones másicas mediante las Ecs. (4) y (5). La máxima composición cubierta por estos datos es inferior a 40% en peso de NaOH, debido a las limitaciones de solubilidad a la temperatura del caso. Para fines de interpolación y extrapolación en todo el rango de composiciones, estas entalpías de mezclado se correlacionaron mediante la Ec. (8) con dos coeficientes ajustables (también llamada ecuación de Margules de dos constantes),

$$\Delta h^M = -x_A x_B [1386,19 + 127,735(x_A - x_B)] \quad \text{kJ/kg @ 293,15 K y 1 atm.} \quad (10)$$

En la Fig. 1(a) se han graficado los datos y la correlación. Aunque se advierte cierta dispersión y desviación residual en el ajuste, expansiones de orden superior resultaron inadecuadas, ya que predecían cambios de signo en las entalpías de mezclado a altas concentraciones de NaOH, implicando una transición físicamente incorrecta del sistema de exotérmico a endotérmico. A fines de comprobar la adecuación de la Ec. (10), se obtuvo también la correlación mediante la Ec. (9),

$$\Delta h^M = - \frac{(1266,10 x_A)(1526,87 x_B)}{1266,10 x_A + 1526,87 x_B} \quad \text{kJ/kg @ 293,15 K y 1 atm.} \quad (11)$$

La diferencia promedio entre las Ecs. (10) y (11) es 0,3 kJ/kg, y la máxima es 0,7 kJ/kg, indetectable e.g. a la escala de la Fig. 1(a). Otros datos entálpicos para disoluciones acuosas de NaOH fueron hallados en International Critical Tables (1926) y en Landolt-Börnstein (1976). Esta información, correspondiente a entalpías integrales de dilución ($\Delta H_V^{1,2}$) y entalpías diferenciales de solución (ΔH^f_V), no tiene la forma apropiada para el uso requerido, y se reservó para fines ulteriores de validación del diagrama. Como se discutirá más adelante, la mayoría de estos datos son de dudosa precisión o incluso termodinámicamente inconsistentes.

Capacidades Calóricas

Para la capacidad calórica del agua pura se empleó la correlación dada por Reklaitis (1983). Los datos más extensos de capacidades calóricas de disoluciones como función de la temperatura y concentración fueron hallados en Balzhiser et al. (1972). Otros datos de calores específicos hallados en International Critical Tables (1926) fueron sustancialmente idénticos, y por lo tanto superfluos. Nuevamente, la extensión de estos datos está restringida por la solubilidad de NaOH en agua, y para fines de interpolación y extrapolación sobre todo el rango de composiciones y temperaturas, las capacidades calóricas (incluyendo la del agua) se correlacionaron mediante las fórmulas

$$C_P\{T, x_A\} = a\{x_A\}T^2 + b\{x_A\}T + c\{x_A\} \quad [\text{BTU}/(\text{lb} \cdot ^\circ\text{F})] \text{ para } T \text{ en } ^\circ\text{F}, \quad (12)$$

$$\begin{aligned} a\{x_A\} &= 3 \cdot 10^{-8} + 2 \cdot 10^{-7} x_A - 1 \cdot 10^{-8} x_A^2 + 3 \cdot 10^{-10} x_A^3 - 4 \cdot 10^{-12} x_A^4 \\ b\{x_A\} &= 2 \cdot 10^{-4} + 5 \cdot 10^{-5} x_A - 1 \cdot 10^{-6} x_A^2 + 2 \cdot 10^{-8} x_A^3 - 4 \cdot 10^{-10} x_A^4 \\ c\{x_A\} &= 0,9776 - 0,0167 x_A + 7 \cdot 10^{-4} x_A^2 + 2 \cdot 10^{-5} x_A^3 + 2 \cdot 10^{-7} x_A^4 \end{aligned} \quad (13)$$

Equilibrio de Fases: Solubilidad y Ebullición

Diagramas de Dühring para los puntos de ebullición de disoluciones acuosas de NaOH han sido presentados por Brown (1950), Foust et al. (1980) y Holland (1981). La curva de burbuja a 1 atm (101,325 kPa) se generó a partir del diagrama dado por Holland (1981), quien ha propuesto la correlación

$$T_b\{x_A\} = m\{x_A\}T_{b0} + b\{x_A\}, \quad (14)$$

$$\begin{aligned} m\{x_A\} &= 1,0 + 0,1419526x_A \\ b\{x_A\} &= 271,3627x_A^2 - 9,419608x_A \end{aligned} \quad (15)$$

donde T_b y T_{b0} son las temperaturas de ebullición en $^\circ\text{F}$ de la disolución y del agua pura, respectivamente. Brown (1950) y Foust et al. (1980) han hecho notar que el contenido de NaOH en los vapores saturados es despreciable para concentraciones de líquido menores que 95 % NaOH en peso, y temperaturas de ebullición inferiores a 700 $^\circ\text{F}$ (≈ 644 K). En el presente trabajo, se tomó la fase de vapor como agua pura, y se leyeron sus entalpías de las tablas de vapor.

El equilibrio sólido-líquido del sistema NaOH - H₂O muestra una dependencia compleja entre temperatura y solubilidad, debido a que la fase sólida NaOH·mH₂O cristaliza con diferentes grados de hidratación, según cuál sea la concentración de la fase líquida. En términos generales, la solubilidad del NaOH en agua es una función creciente de la temperatura, pero la curva de solubilidad está compuesta de por lo menos cuatro segmentos diferentes, con discontinuidades en las pendientes. Los datos de solubilidad fueron tomados de Stephen y Stephen (1963), y se usaron directamente sin intento de correlacionarlos; las composiciones abarcan el rango de 8 a 100 % NaOH en peso, a temperaturas de 265,35 K a 595,15 K.

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DEL DIAGRAMA H-X

El nuevo diagrama entalpía-concentración desarrollado en unidades SI para el sistema NaOH-H₂O a 101,325 kPa, y graficado utilizando las capacidades de MS Excel®, se presenta en la Fig. 2. Los estados de referencia son idénticos a los del diagrama tradicional de McCabe (1935), para facilitar la comparación entre ambos:

$$\begin{aligned} \tilde{h}_A^\infty &= 0 \quad \text{para NaOH infinitamente diluido @ 293,15 K (68 } ^\circ\text{F)} \\ h_B &= 0 \quad \text{para H}_2\text{O líquido puro @ 273,15 K (32 } ^\circ\text{F)} \end{aligned}$$

Los datos de entalpía integral de solución a 293,15 K (Balzhiser et al., 1972) incluyen el valor a dilución infinita $(\Delta H^f_L)^\infty = -455$ BTU/lb NaOH, que equivale a la entalpía parcial de mezclado del NaOH infinitamente diluido, ya que conforme $n_B \rightarrow \infty$, la tangente a la curva de la Fig. 1(b) se hace horizontal, y su intercepto en consecuencia es el mismo valor de $(\Delta H^f_L)^\infty$. Por lo tanto, del estado de referencia adoptado para el NaOH resulta por diferencia la entalpía del sólido puro $h_A = 455$ BTU/lb = 1058,33 kJ/kg a 293,15 K. De esta forma, se construyó primero la "isoterma base" a 293,15 K a partir de las Ecs. (1) y (10),

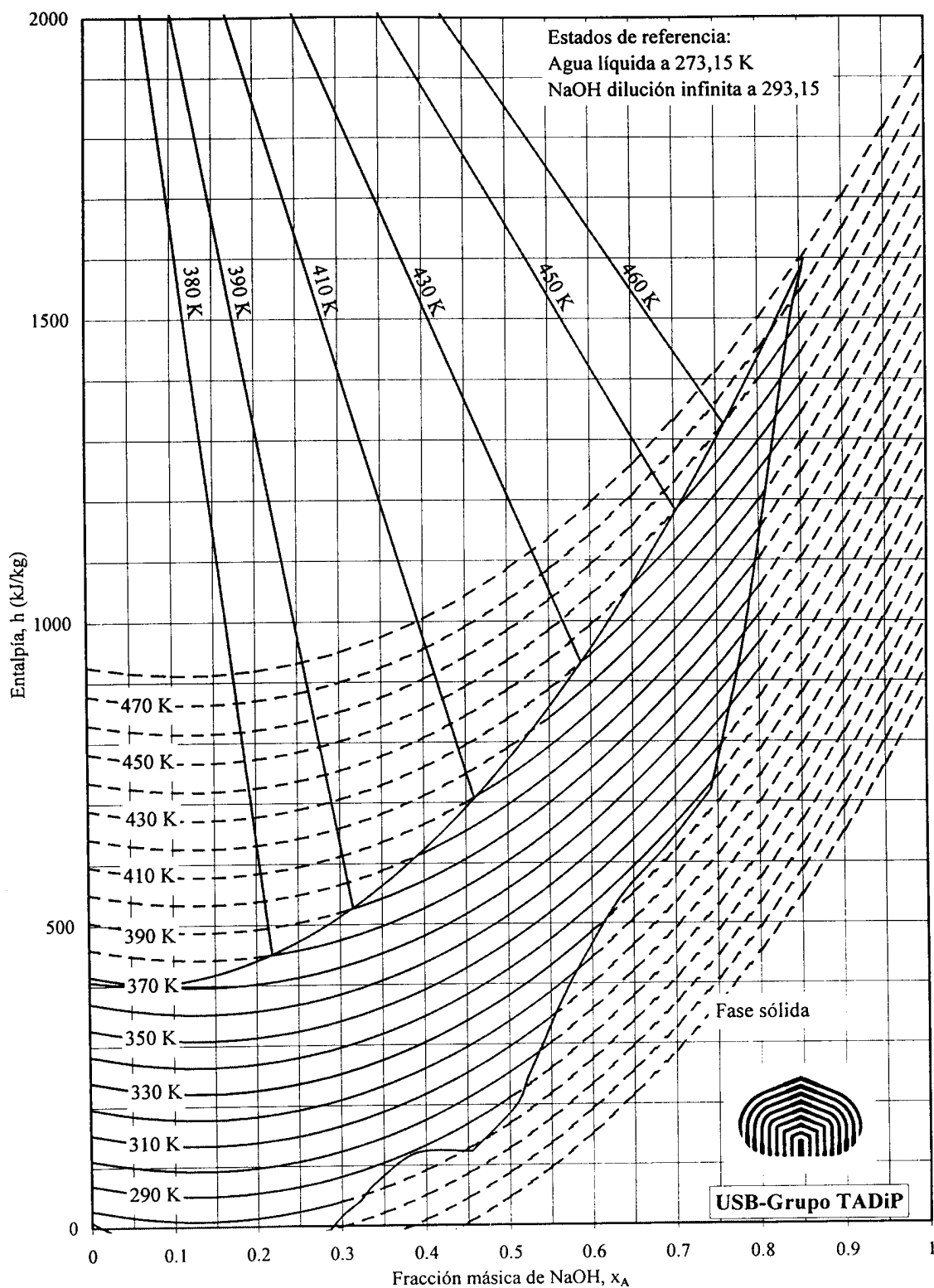


Figura 2. Diagrama H-X en Unidades SI para el Sistema NaOH - H₂O

$$h\{T = 293,15K; x_A\} = 1058,33x_A + 82,74x_B - x_Ax_B[1386,19 + 127,735(x_A - x_B)] \quad \text{kJ/kg} \quad (16)$$

Las restantes isotermas hasta 480 K, y las curvas de líquido saturado (ebullición y cristalización), se generaron a partir de la anterior por integración del calor sensible,

$$h\{T; x_A\} = h\{T = 293,15K; x_A\} + \int_{293,15}^T C_P\{T; x_A\}dT \quad (17)$$

Siguiendo la práctica habitual, las isotermas se representan con línea continua en la Fig. 2 sólo en la región física de existencia de la fase líquida a la presión del diagrama, y se prolongan con línea de trazos fuera de dicha región, para incluir las disoluciones sobresaturadas, así como los líquidos que pueden existir en estado estable (i.e. por debajo de su punto de burbuja) a presiones mayores que la atmosférica. En la zona de equilibrio líquido-vapor a 101,325 kPa, las isotermas pasan a ser rectas de conexión que unen el estado de líquido en su punto de ebullición normal, con el estado de vapor de agua puro correspondiente a cada temperatura.

Con el objeto de validar el nuevo diagrama, se efectuaron lecturas de entalpías sobre cuatro isotermas diferentes, sobre la curva de ebullición normal, y sobre la curva de solubilidad, y se compararon con lecturas análogas realizadas en el diagrama tradicional de McCabe (1935). Los resultados de la comparación se resumen en la Tabla 1, que muestra las desviaciones absolutas entre las entalpías de ambos diagramas. En general, las isotermas del nuevo diagrama proporcionan entalpías ligeramente superiores para concentraciones hasta un 40 % NaOH en peso, e inferiores para concentraciones más altas, y las diferencias entre ambos diagramas tienden a ser mayores en las isotermas de alta temperatura. Esta tendencia coincide con las limitaciones en la disponibilidad experimental de datos entálpicos, que obligan a extrapolar hacia las composiciones y temperaturas mayores, regiones que en todo caso son menos frecuentes en las aplicaciones prácticas del diagrama. Aun cuando no se tuvo acceso a la referencia original (McCabe, 1935) para examinar el procedimiento y los datos básicos utilizados en la construcción del diagrama tradicional, cabe esperar que las discrepancias se deban principalmente al uso de ecuaciones de correlación diferentes. Las desviaciones en promedio exceden ligeramente de 40 kJ/kg, y tomando en cuenta que la consistencia interna de la correlación de entalpías de mezclado en el presente trabajo queda demostrada por la excelente coincidencia entre las Ecs. (10) y (11), parece justificado considerar preferibles las predicciones del nuevo diagrama.

Conclusiones similares se obtienen de la comparación de las curvas de ebullición y cristalización de ambos diagramas. En ambos casos, las temperaturas de equilibrio crecen con la composición de las disoluciones, de forma que el doble efecto de extrapolación origina mayores discrepancias en las entalpías respectivas. Las diferencias absolutas en promedio son de 75,4 kJ/kg para la curva de burbuja, y 50,3 kJ/kg para la de solubilidad, pero dado que las diferencias puntuales mayores ocurren para las entalpías también mayores, la desviación relativa o porcentual se mantiene aproximadamente constante, y sólo ocasionalmente excede del 15%.

Tabla 1. Diferencia absoluta de entalpías [kJ/kg] entre diagrama de McCabe (1935) y este trabajo.

x_A	Isoterma o curva					
	60 °F	100 °F	140 °F	180 °F	ebullición	cristalización
0.00	5.0	1.8	6.5	5.4	11.4	-
0.05	5.7	1.0	5.8	12.1	3.7	-
0.10	4.8	1.9	13.9	24.0	17.1	-
0.15	4.3	4.5	20.2	32.5	32.7	-
0.20	2.4	12.7	24.1	40.0	51.7	-
0.25	9.2	21.6	31.5	49.0	69.8	-
0.30	7.4	24.9	37.0	54.5	84.9	4.1
0.35	2.3	14.7	34.0	51.7	75.1	9.5
0.40	16.1	26.8	19.3	43.5	75.4	45.4
0.45	40.3	15.6	0.2	25.3	77.7	51.4
0.50	63.6	42.5	20.2	6.4	82.1	63.7
0.55	83.5	66.1	37.2	10.6	92.1	76.9
0.60	-	82.6	55.9	25.5	103.4	69.0
0.65	-	-	83.2	43.4	114.6	80.2
0.70	-	-	88.5	51.5	119.8	96.5
0.75	-	-	100.6	60.6	134.4	39.8
0.80	-	-	108.5	57.5	136.4	17.2
Promedio	20.4	24.4	40.4	34.9	75.4	50.3

A fines de verificar la incidencia real de estas discrepancias sobre los cálculos típicos de procesos de ingeniería, se resolvieron dos problemas usando ambos diagramas (Fernández y Marcano, 1998). El primer ejemplo involucró el cálculo de la temperatura de la corriente resultante de mezclar tres disoluciones de diferentes concentraciones y temperaturas, tanto bajo condiciones adiabáticas como para una pérdida especificada de calor. Las respuestas obtenidas con ambos diagramas difirieron en menos de 2 K. El segundo ejemplo consistió en el cálculo del calor que debe suministrarse a un evaporador para concentrar una carga especificada de solución acuosa desde 10 % hasta 40 % de NaOH en peso. Las respuestas obtenidas a partir de ambos diagramas coincidieron con una precisión mejor que 0,5 %. Con base en estos resultados, es evidente que el nuevo diagrama es equivalente al tradicional para fines prácticos, y de hecho preferible en función del uso de unidades SI.

Como se mencionó anteriormente, existe información experimental en International Critical Tables (1926) y en Landolt-Börnstein (1976) sobre entalpías integrales de dilución y entalpías diferenciales de solución del sistema NaOH – H₂O. Estos datos no fueron utilizados en el desarrollo del nuevo diagrama, porque no permiten cuantificar las entalpías absolutas ni de mezclado de las disoluciones, faltando una constante desconocida que no es asignable mediante la elección de estados de referencia. A cambio de esto, se les consideró útiles como una forma adicional de validación de los resultados del presente trabajo. La Tabla 2 muestra cambios integrales de entalpía a 293,15 K para la dilución de una mezcla que contiene 1 mol de NaOH en $n_{B1} = 25$ moles de H₂O, y es llevada hasta n_{B2} moles de H₂O (Landolt-Börnstein, 1976). Los datos, convertidos a unidades de masa, son comparados con valores calculados a partir de las Ecs. (7) y (8). Es evidente que existe una fuerte discrepancia entre los valores de la referencia y los de este trabajo. Es obvio al mismo tiempo que los datos de la literatura no siguen la tendencia correcta para este sistema, comenzando por el hecho elemental de que son positivos, al contrario de lo que debe esperarse para mezclado exotérmico. Aun considerando la posibilidad de un cambio sistemático de signo, producto del uso de una convención diferente para el calor de solución (alternativa que es descartada al observar que datos de la misma referencia para otras temperaturas sí tienen el signo apropiado), el hecho de que estos datos no exhiben la funcionalidad asintótica propia de la entalpía integral de solución, mostrada en la Fig. 1(b), es suficiente para concluir que la información publicada es termodinámicamente incorrecta. Conclusiones similares se obtienen respecto a las entalpías de dilución encontradas en International Critical Tables (1926), como han demostrado Fernández y Marcano (1998) en una discusión más detallada.

Tabla 2. Comparación de entalpías integrales de dilución.

$$n_{B1} = 25 \text{ mol H}_2\text{O/mol NaOH}, x_{A1} = 0,08163 @ 293,15 \text{ K}$$

n_{B2} (mol H ₂ O/mol NaOH)	Landolt-Börnstein (1976)		Este trabajo, Ecs. (7) y (8)	
	$\Delta H_V^{1,2}$ (J/mol NaOH)	$\Delta H_V^{1,2}$ (kJ/kg NaOH)	x_{A2}	$\Delta H_V^{1,2}$ (kJ/kg NaOH)
26	22,6	0,565	0,0787	-3,02
50	439	10,98	0,0426	-40,44
100	768	19,21	0,0217	-61,65
200	890	22,26	0,0110	-72,53
400	1054	26,37	0,00552	-78,03
800	861	21,53	0,00277	-80,80
1600	804	20,11	0,00139	-82,19

CONCLUSIONES

A partir de datos termodinámicos fundamentales, se ha desarrollado un diagrama entalpía-concentración en unidades SI para el sistema hidróxido de sodio – agua. Las entalpías predichas con este nuevo diagrama son mayores que las obtenidas del diagrama clásico de McCabe, pero los resultados para cálculos típicos de procesos son sustancialmente iguales. Por comparación con entalpías de dilución calculadas de este diagrama, se concluye que algunos datos experimentales reportados en la literatura son erróneos y termodinámicamente inconsistentes.

REFERENCIAS

- Balzhiser, R. E., Samuels, M. R. y Eliassen, J. D., 1972. Chemical Engineering Thermodynamics, Prentice-Hall, Englewood Cliffs.
- Brown, G. G., 1950. Unit Operations, Wiley, New York.
- Fernández, C. V. y Marcano, J. R., 1998. Construcción del Diagrama Entalpía-Concentración para el Sistema Binario Hidróxido de Sodio – Agua, Miniproyecto de Ingeniería Química, Universidad Simón Bolívar, Caracas.
- Foust, A. S., Wenzel, L. A., Clump, C. W., Maus, L. y Andersen, L. B., 1980. Principles of Unit Operations, 2a Ed., Wiley, New York.
- Himmelblau, D. M., 1997. Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química, 6a Ed., Prentice-Hall Hispanoamericana, México.
- Holland, C. D., 1981. Fundamentos y Modelos de Procesos de Separación, Prentice-Hall Internacional, Bogotá.
- Hougen, O. A., Watson, K. M. y Ragatz, R. A., 1954. Chemical Process Principles, 2a Ed., Wiley, New York.
- International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology, 1926. Washburn, E. W. (ed), Vol. 5,

- McGraw-Hill, New York.
- Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, 1976. New Series, Hellwege, K.-H. (ed), Group IV Vol. 2, Springer, Berlin.
- McCabe, W. L., 1935. "The Enthalpy Concentration Chart – A Useful Device for Chemical Engineering Calculations", Trans. AIChE vol 31, pp 129-164.
- Reklaitis, G. V., 1983. Introduction to Material and Energy Balances, Wiley, New York.
- Smith, J. M., Van Ness, H. C. y Abbott, M. M., 1997. Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, 5a Ed., McGraw-Hill, México.
- Stephen, H. y Stephen, T., 1963. Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, Pergamon Press, Oxford.

APÉNDICE

Cualquier propiedad extensiva de una disolución puede expresarse como una suma de contribuciones o *propiedades parciales* de sus componentes,

$$\psi = \sum_{i=1}^N x_i \tilde{\psi}_i, \quad (A1)$$

definidas como

$$\tilde{\psi}_i = \left(\frac{\partial(n\psi)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}, \quad i = 1, \dots, N, \quad (A2)$$

y sujetas a la ecuación de Gibbs y Duhem,

$$\sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{\partial \tilde{\psi}_i}{\partial m} \right)_{T,P} = 0, \quad (A3)$$

donde m es cualquier variable excepto T y P . De especial interés son los valores de las propiedades parciales en los extremos de concentración. Si la fracción x_i tiende a la unidad (lo cual implica que todas las demás fracciones tienden a cero), la conducta de la disolución se aproxima a la del compuesto i puro, y es obvio por la Ec. (A1) que la propiedad parcial respectiva tiende al valor específico de ese componente puro:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \tilde{\psi}_i = \lim_{x_i \rightarrow 1} \psi = \psi_i. \quad (A4)$$

Si, por el contrario, la fracción x_i tiende a cero (lo cual no determina las restantes fracciones), la propiedad parcial respectiva tiene un límite denominado *propiedad parcial a dilución infinita*, que depende en general de la temperatura, presión, naturaleza y proporción relativa de los restantes componentes,

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \tilde{\psi}_i = \tilde{\psi}_i^\infty$$

Este valor corresponde al límite de la derivada en la Ec. (A2), y puede interpretarse físicamente como el efecto que la adición de una primera cantidad infinitesimal del componente i tiene sobre las propiedades de una mezcla de los restantes compuestos, que previamente no contenía a dicho componente.