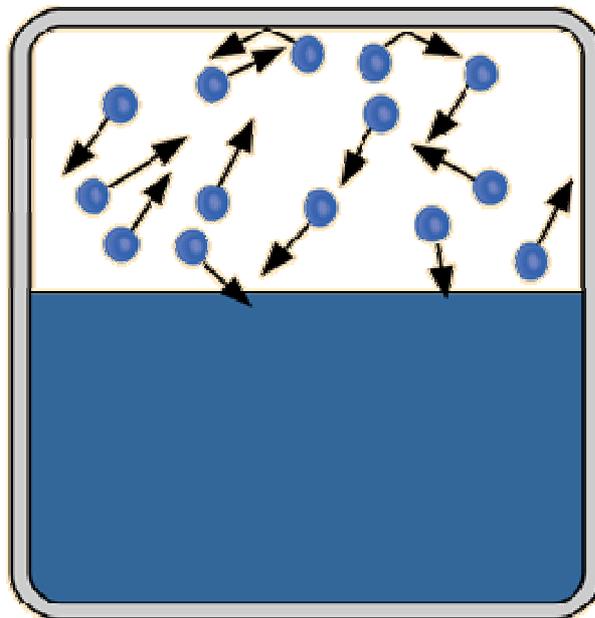




**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL**  
FACULTAD REGIONAL ROSARIO

CÁTEDRA DE "Balances de  
Materia y Energía"

Presiones de vapor



MMXXV

# Presiones de vapor

## Vaporización

En cada líquido hay siempre moléculas de alto contenido energético que se mueven a velocidades mucho más altas que las medias. Cuando una tal molécula llega a la superficie de un líquido, puede tener suficiente energía para desligarse completamente de las fuerzas que tienden a retenerla en la superficie. Este fenómeno de desprendimiento de moléculas con alta energía tiene lugar en toda la superficie libre del líquido. Como consecuencia, continuamente moléculas del líquido tienden a tomar el estado gaseoso o de vapor. Este fenómeno se denomina *vaporización o evaporación*.

Cuando un líquido se evapora dentro de un espacio de proporciones limitadas, el espacio se llenará con el vapor que se ha formado y, debido a los choques de las moléculas que lo forman contra las superficies límites, el resultado de estos choques es la presión ejercida.

Una de las paredes límites la constituye la superficie del líquido. Cuando una de estas moléculas gaseosas choca contra ella, se encuentra bajo la influencia de las fuerzas atractivas de las moléculas de líquido y quedará retenida allí, formando otra vez parte del líquido.

Este fenómeno, inverso de la vaporización, se conoce como *condensación*.

De todo esto se deduce que cuando un líquido se evapora dentro de un espacio limitado, tienen lugar en la operación dos procesos opuestos. El proceso de vaporización y el proceso de condensación. La velocidad de condensación aumenta a medida que tiene lugar la vaporización y aumenta la presión de vapor. Si hay líquido suficiente, la presión de vapor alcanzará finalmente un valor tal que la velocidad de condensación sea igual a la velocidad de vaporización. Cuando se alcanza esta condición, se establece un equilibrio dinámico y la presión de vapor permanecerá constante, puesto que la formación de nuevo vapor se compensa por la condensación. Si la presión de vapor varía desde su valor de equilibrio, se ajustará ella misma y volverá a las condiciones de equilibrio debido al aumento o disminución de la velocidad de condensación que resulta del cambio de presión.

La presión ejercida por el vapor en tales condiciones de equilibrio se denomina *presión de vapor* del líquido. Todos los líquidos y sólidos presentan presiones de vapor definidas a todas las temperaturas.

El valor de la presión de vapor en el equilibrio es totalmente independiente de las cantidades de líquido y vapor mientras haya presente cualquier superficie libre del líquido. Este valor depende de la velocidad de pérdida y ganancia de moléculas por el líquido que es directamente proporcional al área expuesta al vapor. En las condiciones de equilibrio cuando ambas velocidades son iguales, un cambio del área de la superficie expuesta no afectará las condiciones en la fase de vapor.

La naturaleza del líquido es el factor más importante que determina el valor de la presión de vapor en el equilibrio. Puesto que todas las moléculas están dotadas de las mismas energías cinéticas de traslación a cualquier temperatura determinada, la presión de vapor dependerá enteramente de los valores de las máximas energías potenciales de atracción que deben vencerse en la vaporización. Estas energías potenciales están determinadas por las fuerzas atractivas intermoleculares. Así, si una sustancia tiene fuerzas atractivas intermoleculares altas, la velocidad de pérdida de moléculas de su superficie sería pequeña y la correspondiente presión de vapor en el equilibrio baja. Los

valores de las fuerzas atractivas dependen a la vez del tamaño y de la naturaleza de las moléculas, aumentando normalmente con el aumento de tamaño y complejidad. En general, entre líquidos de naturalezas químicas semejantes, la presión de vapor a una determinada temperatura disminuye a medida que aumenta el peso molecular.

### **Recalentamiento y título de un vapor**

Un vapor que se encuentra por encima de su temperatura crítica se denomina gas. La distinción entre vapor y gas es así completamente arbitraria, y ambos términos se utilizan indistintamente. Por ejemplo, el dióxido de carbono a temperatura ambiente está por debajo de su temperatura crítica y, estrictamente hablando, es un vapor. Sin embargo, nos referimos comúnmente a tal sustancia como a un gas.

Un vapor que se encuentra en condiciones tales que su presión parcial de vapor es igual a su presión parcial en el equilibrio se denomina *vapor saturado*, ya se encuentre solo o en presencia de otros gases. La temperatura a que se satura un vapor se denomina *punto de rocío* o *temperatura de saturación*. Un vapor cuya presión parcial es menor que su presión de vapor en el equilibrio se denomina *vapor sobrecalentado* o *recalentado*. La diferencia entre la temperatura a la que se encuentra y su temperatura de saturación se llama su *grado de recalentamiento*.

Si se enfría o comprime un vapor saturado, habrá condensación, y se forma lo que se denomina *vapor húmedo*. Si el vapor se encuentra en movimiento turbulento, porciones considerables de líquido condensado permanecerán en suspensión mecánica como pequeñas gotas en el vapor y serán arrastradas con él. *Título de un vapor húmedo* es la fracción entre el peso del vapor y el peso total de vapor y líquido que lleva arrastrado.

$$x = \frac{W_v}{W_v + W_l} \quad (1)$$

Donde:

$W_v$  = peso de vapor

$W_l$  = peso de líquido

$x$  = título de vapor

$100 x$  = % de título de vapor

Así, vapor de agua húmedo de 95 % de título es una mezcla de vapor saturado de agua y gotas arrastradas de agua líquida en el cual el peso de vapor constituye el 95 % del peso total.

### **Punto de ebullición**

Cuando una superficie líquida está expuesta a un espacio en el que la presión *total* del gas es menor que la presión de vapor en el equilibrio del líquido, tiene lugar una vaporización rápida conocida como *ebullición*. Así, cuando un líquido hierve, la vaporización tiene lugar no sólo en la superficie exterior sino también en el seno del líquido formándose burbujas de vapor. El vapor, una vez liberado del líquido, se encuentra a presión más alta que el gas dentro del cual se evapora e inmediatamente se expande y pasa a formar parte de él. Todos estos factores contribuyen a hacer la vaporización de un líquido relativamente muy rápida cuando tiene lugar la ebullición.

La temperatura a la que la presión de vapor de un líquido es igual a la presión total por encima de la superficie se conoce como *punto de ebullición*. El punto de ebullición depende de la presión total, aumentando con un aumento en la presión.

Teóricamente, cualquier líquido puede hacerse hervir a cualquier temperatura deseada, dentro del intervalo de existencia del líquido, variando suficientemente la presión total sobre su superficie. La temperatura a la que el líquido hierve bajo la presión total de 1.0 atm se denomina *punto de ebullición normal*. Esta es la temperatura a la cual la presión de vapor en el equilibrio es igual a 760 mm de mercurio o 1.0 atm.

### **Presiones de vapor de sólidos**

Las sustancias sólidas poseen una tendencia a dispersarse directamente al estado de vapor y ejercer una presión de vapor semejante a la de los líquidos. La transición de un sólido directamente al estado gaseoso se denomina *sublimación*, proceso enteramente análogo a la vaporización de un líquido. Un ejemplo que nos es familiar es la sublimación de la nieve en un ambiente inferior a cero grados centígrados.

La presión de vapor de un sólido es función de la naturaleza de la sustancia y de su temperatura. La sublimación tendrá lugar siempre que la presión parcial del vapor en contacto con una superficie sólida sea menor que la presión de vapor en equilibrio del sólido. Recíprocamente, si la presión de vapor en equilibrio del sólido es sobrepasada por la presión parcial de su vapor, se originará la condensación directamente del estado gaseoso al estado sólido.

En el punto de fusión las presiones de vapor de una sustancia en los estados líquido y sólido son iguales. A temperaturas superiores al punto de fusión el estado sólido no puede existir. Sin embargo, por un cuidadoso enfriamiento puede lograrse que exista un líquido en un estado inestable sobreenfriado a temperaturas por debajo de su punto de fusión. Las presiones de vapor de líquidos sobreenfriados son siempre mayores que las del estado sólido a la misma temperatura y el líquido tiende a transformarse en sólido.

Las presiones de vapor de los sólidos, exactamente en sus puntos de fusión, son generalmente pequeñas. Sin embargo, en algunos casos estos valores se vuelven grandes y de importancia considerable. Por ejemplo, en su punto de fusión de 114,5 °C un cristal de yodo ejerce una presión de vapor de 90 mm de mercurio. El dióxido de carbono sólido en su punto de fusión de —56,7 °C ejerce una presión de vapor de 5,11 atm y una presión de 1,0 atm a la temperatura de —78,5 °C. Es, por tanto, imposible para el dióxido de carbono líquido existir en una forma estable a presiones menores de 5,11 atm.

Los cálculos referentes a las presiones de vapor y sublimación de los sólidos son análogos a los de vaporización de líquidos. Los principios y métodos

esquemáticos en las secciones siguientes son igualmente aplicables a los procesos de sublimación y de vaporización.

### Efecto de la temperatura sobre la presión de vapor

Las fuerzas que causan la vaporización de un líquido son consecuencia de la energía cinética de traslación de sus moléculas. Un aumento en la energía cinética de traslación de las moléculas aumentaría la velocidad de vaporización y por consiguiente la presión de vapor. Como la energía cinética de traslación es directamente proporcional a la temperatura absoluta, un aumento de la temperatura originará un aumento en la velocidad de vaporización y una mayor presión de vapor en el equilibrio. Debe recordarse que es la temperatura de la superficie del líquido la que efectivamente determina la velocidad de vaporización y la presión de vapor.

Una relación termodinámica exacta entre la presión de vapor y la temperatura es la ecuación de Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_g - V_l)} \quad (2)$$

Donde:

$p$  = presión de vapor

$T$  = temperatura absoluta

$\lambda$  = calor de vaporización a temperatura  $T$

$V_g$  = volumen de gas

$V_l$  = volumen del líquido

Esta ecuación **es rigurosa** y se aplica a cualquier equilibrio de vaporización. Su empleo en esta forma está, sin embargo, enormemente restringido debido a que presupone un conocimiento de  $\lambda$ ,  $V_g$  y  $V_l$  y su variación con la temperatura. El calor de vaporización disminuye cuando se aumenta la presión, haciéndose cero en el punto crítico. Esta propiedad se puede tomar de tablas en las que figuran los valores de los calores de vaporización de muchos compuestos en sus puntos de ebullición normal.

Si el volumen del líquido es despreciable y se supone que puede aplicarse la ecuación de los gases ideales, la relación anterior se reduce a la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\lambda dT}{RT^2} \quad \text{o} \quad d \ln p = -\frac{\lambda d}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (3)$$

Donde:

$R$  = constante de los gases

$\lambda$  = calor molar de vaporización

La ecuación de Clausius-Clapeyron en la forma escrita anteriormente es tan sólo exacta cuando la presión de vapor es relativamente baja, por lo que puede suponerse que el vapor obedece la ley de los gases ideales y que el volumen en estado líquido es despreciable comparado con el del estado de vapor.

Cuando la temperatura no varía entre límites amplios, puede suponerse que el calor latente molar de vaporización es constante y la ecuación (3) se puede

integrar, entre los límites  $p_0, T_0$  y  $p, T$ , para dar

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\lambda}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (4)$$

o

$$\log \frac{p}{p_0} = \frac{\lambda}{2.303R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (5)$$

La ecuación (5) permite el cálculo de la presión de vapor de una sustancia a una temperatura  $T$  si se conocen la presión de vapor  $p_0$  a otra temperatura  $T_0$ , junto con el calor latente de vaporización  $\lambda$ . Los resultados sólo son ciertos para márgenes limitados de temperatura en los que puede suponerse que el calor latente de vaporización es constante y para condiciones tales que se cumpla la ley de los gases perfectos.

### Ejemplo 1

La presión de vapor del éter etílico, dada en las «International Critical Tables», es 185 mm Hg a 0 °C. El calor latente de vaporización a 0 °C es 92.5 cal/g. Calcular la presión de vapor a 20 y 35 °C.

Peso molecular	74
$\lambda$	6850 cal/mol-g
$R$	1,99 cal/mol-g °K
$T_0$	273 °K
$P_0$	185 mm Hg

Para  $T= 293 \text{ °K}$  (20 °C)

$$\log \frac{p}{185} = \frac{6850}{2.303 \times 1.99} \left( \frac{1}{273} - \frac{1}{293} \right) = 0.374$$

$$\frac{p}{185} = 2.36 \quad y \quad p = 437 \text{ mm Hg a } 20 \text{ °C}$$

Para  $T= 308 \text{ °K}$  (35 °C)

$$\log \frac{p}{185} = \frac{6850}{2.303 \times 1.99} \left( \frac{1}{273} - \frac{1}{308} \right) = 0.621$$

$$\frac{p}{185} = 4.18 \quad y \quad p = 773 \text{ mm Hg a } 35 \text{ °C}$$

Los valores para la presión de vapor del éter que se han observado experimentalmente son 442 mm Hg a 20 °C y 775.5 mm Hg a 35 °C.

En el ejemplo anterior, la ecuación de Clausius-Clapeyron da resultados que son satisfactorios para muchos propósitos. Sin embargo, la ecuación (5) es sólo una aproximación que puede conducir a considerable error en algunos casos. Se debe emplear tan sólo ante la falta de datos experimentales.

Las tablas de datos físicos contienen valores de presiones de vapor de muchas

sustancias **determinados experimentalmente** a varias temperaturas. Debido a la necesidad frecuente de valores exactos de la presión de vapor del agua, en la Tabla 1 se presentan amplios datos expresados en unidades inglesas.

### **Gráficas de presiones de vapor**

A partir de datos experimentales se han ideado diversos tipos de gráficas para relacionar las presiones de vapor con la temperatura. El empleo de una escala ordinaria uniforme de coordenadas no conduce a una gráfica satisfactoria por las siguientes razones:

- La curva obtenida es de pronunciada curvatura encontrada.
- No puede utilizarse un solo gráfico para un amplio intervalo de temperaturas sin sacrificar la exactitud de los valores a las temperaturas más bajas.
- El rápido cambio de pendiente hace inciertas la interpolación y la extrapolación.

Un método mejor y que se ha empleado muy extensamente, es representar los logaritmos de la presión de vapor ( $\log p$ ) frente al inverso de la temperatura absoluta ( $1/T$ ). Las curvas que resultan, muestran mucha menos curvatura que las de un diagrama rectangular y permiten leer con exactitud sobre amplios intervalos de temperatura.

Otro método consiste en representar el logaritmo de la presión de vapor frente a la temperatura en una escala uniforme. Este método no reduce la curvatura de las líneas de presión de vapor tanto como el empleo de la escala de temperaturas inversas, pero es más fácil de construir y de leer.

Como un medio de deducir datos consistentes de presiones de vapor para series homologas de compuestos íntimamente relacionados, Coates y Brown han desarrollado un método especial de representación que se ha comprobado resulta particularmente aprovechable para los hidrocarburos. Para esta representación se utiliza papel de coordenadas rectangulares tomando las temperaturas en abscisas y puntos de ebullición normal en ordenadas. Se representan entonces líneas curvas de presión de vapor constante a partir de datos experimentales disponibles para los diferentes miembros de la serie. Este método se adapta particularmente bien a la extrapolación de datos obtenidos para homólogos de una serie de punto de ebullición bajo para el cálculo de presiones de vapor para los homólogos de punto de ebullición más alto.

### **Gráficas de sustancias de referencia**

Todos los métodos de representación descritos anteriormente proporcionan líneas con algún grado de curvatura, lo que hace necesario un número considerable de datos experimentales para la definición completa de la curva de presiones de vapor. Cuando sólo se dispone de un número limitado de datos hay un método de representación que presenta una gran ventaja ya que resultan líneas rectas en un amplio intervalo de condiciones. Con tal método puede establecerse una curva completa a partir tan sólo de dos puntos experimentales.

Cuando se ha realizado un cálculo exacto de una propiedad física en un amplio intervalo de condiciones para una sustancia, la relación que resulta frecuentemente puede tomarse como base de representaciones empíricas para otras sustancias de propiedades no muy diferentes. Este método general puede aplicarse a los datos de presión de vapor seleccionando una sustancia de

referencia y cuya relación presión de vapor-temperatura ha sido calculada en un amplio intervalo. Una función de la temperatura a la que alguna otra sustancia presenta una presión de vapor dada, puede representarse frente a la misma función de la temperatura a la que la sustancia de referencia tiene la misma presión de vapor. O, inversamente, una función de la presión de vapor de la sustancia a una temperatura dada puede representarse frente a la misma función de la presión de vapor de la sustancia de referencia a la misma temperatura.

Por una selección apropiada de la sustancia de referencia y de las funciones de las propiedades representadas, se obtienen curvas que aproximadamente son líneas rectas para amplios intervalos de condiciones. Los mejores resultados se obtienen con sustancias de referencia tan similares como sean posibles en estructuras químicas y propiedades físicas a los compuestos que interesan.

### **Gráficas de sustancias de referencia a igual presión**

La primera gráfica de sustancias de referencia para datos de presión de vapor fue propuesta por Dühring, quien representó la temperatura a la que una sustancia de interés tiene una determinada presión de vapor frente a la temperatura a la que la sustancia de referencia tiene la misma presión de vapor. Las líneas de Dühring de disoluciones de hidróxido sódico se representan en la Fig. 2, utilizando agua como sustancia de referencia. Cada una de estas líneas relaciona la temperatura de la disolución señalada con la temperatura a la que el agua ejerce la misma presión de vapor. Los datos de presión de vapor para el agua aparecen en la Tabla 1.

TABLA 1. PRESIÓN DE VAPOR DE AGUA  
Unidades inglesas

Presión de vapor de agua sobre *hielo* en  $10^{-3}$  pulgadas de Hg desde  $-144^{\circ}$  a  $32^{\circ}$  F

Temp. °F	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0
-140	0,00095	0,00075	0,00063		
-130	0,00276	0,00224	0,00181	0,00146	0,00118
-120	0,00728	0,00595	0,00492	0,00409	0,00339
-110	0,0190	0,0157	0,0132	0,0111	0,00906
-100	0,0463	0,0387	0,0325	0,0274	0,0228
-90	0,106	0,0902	0,0764	0,0646	0,0543
-80	0,236	0,202	0,171	0,146	0,125
-70	0,496	0,429	0,370	0,318	0,275
-60	1,02	0,882	0,764	0,663	0,575
-50	2,00	1,75	1,53	1,33	1,16
-40	3,80	3,37	2,91	2,59	2,29

-30	7,047	6,268	5,539	4,882	4,315
-20	12,64	11,26	10,06	8,902	7,906
-10	22,13	19,80	17,72	15,83	14,17
-0	37,72	33,94	30,55	27,48	24,65
0	37,72	41,85	46,42	51,46	56,93
10	62,95	69,65	76,77	84,65	93,35
20	102,8	113,1	124,4	136,6	150,0
30	164,6	180,3			

Tabla 1 (Continuación)

Presión de vapor de agua sobre *agua* en pulgadas de Hg desde + 4° a 212 °F

Temp. °F	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0
0			0,05402	0,05929	0,06480
10	0,07091	0,07760	0,08461	0,09228	0,1007
20	0,1097	0,1193	0,1299	0,1411	0,1532
30	0,1664	0,1803	0,1955	0,2118	0,2292
40	0,2478	0,2677	0,2891	0,3120	0,3364
50	0,3626	0,3906	0,4203	0,4520	0,4858
60	0,5218	0,5601	0,6009	0,6442	0,6903
70	0,7392	0,7912	0,8462	0,9046	0,9666
80	1,0321	1,1016	1,1750	1,2527	1,3347
90	1,4215	1,5131	1,6097	1,7117	1,8192
100	1,9325	2,0519	2,1775	2,3099	2,4491
110	2,5955	2,7494	2,9111	3,0806	3,2589
120	3,4458	3,6420	3,8475	4,0629	4,2887
130	4,5251	4,7725	5,0314	5,3022	5,5852
140	5,8812	6,1903	6,5132	6,850	7,202
150	7,569	7,952	8,351	8,767	9,200
160	9,652	10,122	10,611	11,120	11,649
170	12,199	12,772	13,366	13,583	14,625
180	15,291	15,982	16,699	17,443	18,214
190	19,014	19,843	20,703	21,593	22,515
200	23,467	24,455	25,475	26,531	27,625
210	28,755	29,922			

Tabla 1 (Continuación)

Presión de vapor de agua sobre *agua* en lb/pulg<sup>2</sup> para temperaturas entre 210 y 450 °F

Temp. °F	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0
210	14,123	14,696	15,289	15,901	16,533
220	17,186	17,861	18,557	19,275	20,016
230	20,780	21,567	22,379	23,217	24,080
240	24,969	25,884	26,827	27,798	28,797
250	29,825	30,884	31,973	33,093	34,245
260	35,429	36,646	37,897	39,182	40,502

Temp. °F	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0
270	41,858	43,252	44,682	46,150	47,657
280	49,203	50,790	52,418	54,088	55,800
290	57,556	59,356	61,201	63,091	65,028
300	67,013	69,046	71,127	73,259	75,442
310	77,68	79,96	82,30	84,70	87,15
320	89,66	92,22	94,84	97,53	100,26
330	103,06	105,92	108,85	111,84	114,89
340	118,01	121,20	124,45	127,77	131,17
350	134,63	138,16	141,77	145,45	149,21
360	153,04	156,95	160,93	165,00	169,15
370	173,37	177,68	182,07	186,55	191,12
380	195,77	200,50	205,33	210,25	215,26
390	220,37	225,56	230,85	236,24	241,73
400	247,31	252,9	258,8	264,7	270,6
410	276,75	282,9	289,2	295,7	302,2
420	308,83	315,5	322,3	329,4	336,6
430	343,72	351,1	358,5	366,1	374,0
440	381,59	389,7	397,7	405,8	414,2
450	422,6	431,2	439,8	448,7	457,7

Tabla 1 (Continuación)

Presión de vapor de agua sobre *agua* en lb/pulg<sup>2</sup> para temperaturas entre 460 y 705,5 °F

Temp. °F	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0
460	466,9	476,2	485,6	495,2	504,8
470	514,7	524,6	534,7	544,9	555,4
480	566,1	576,9	587,8	589,9	610,1
490	621,4	632,9	644,6	656,6	668,7
500	680,8	693,2	705,8	718,6	731,4
510	744,3	757,6	770,9	784,5	798,1
520	812,4	826,6	840,8	855,2	870,0
530	885,0	900,1	915,3	930,9	946,6
540	962,5	978,7	995,0	1011,5	1028,2
550	1045,2	1062,3	1079,6	1097,2	1115,1

Temp. °F	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0
560	1113,1	1151,3	1169,7	1188,5	1207,4
570	1226,5	1245,8	1265,3	1285,1	1305,3
580	1325,8	1346,4	1367,2	1388,1	1409,5
590	1431,2	1453,0	1475,0	1497,4	1520,0
600	1542,9	1566,2	1589,4	1613,2	1637,1
610	1661,2	1686,0	1710,7	1735,6	1761,0
620	1786,6	1812,3	1838,6	1865,2	1892,1
630	1919,3	1947,0	1974,5	2002,7	2031,1
640	2059,7	2088,8	2118,0	2147,7	2178,0
650	2208,2	2239,2	2270,1	2301,4	2333,3
660	2365,4	2398,1	2431,0	2464,2	2498,1
670	2531,8	2566,0	2601,0	2636,4	2672,1
680	2708,1	2745,0	2782,0	2819,1	2857,0
690	2895,1	2934,0	2973,5	3013,2	3053,2
700	3093,7	3134,9	3176,7	3206,2*	

\* A 705,5 °F, temperatura crítica.

### **Gráficas de sustancias de referencia a igual temperatura**

Cuando se representa el logaritmo de la presión de una sustancia frente al logaritmo de la presión de vapor de una sustancia de referencia, *ambos a la misma temperatura*, resulta aproximadamente una línea recta. Este método de representación fue introducido por Cox y más tarde estudiado completamente por Othmer. Cox encontró que una gran variedad de sustancias daban líneas rectas por este método hasta el punto crítico de la sustancia de referencia.



presión de vapor de una sustancia viene representada por la siguiente ecuación:

$$\ln p = A - \frac{B}{T - 43} \quad (6)$$

$p$  = presión de vapor

$T$  = temperatura, en grados Kelvin

$A, B$  = constantes empíricas

Así, representando  $\log p$  frente a  $1/(T - 43)$  se obtendría una línea recta.

### Ejemplo 2.

La presión de vapor del cloroformo es 61,0 mm Hg a 0 °C y 526 mm Hg a 50 °C. Calcular, a partir de la Fig. 1, la presión de vapor a 100 °C.

#### Solución:

Los dos valores experimentales de la presión de vapor a 0 y 50 °C se representan por puntos en la Fig. 1. Se traza una línea recta que pase por estos dos puntos hasta cortar a la abscisa que representa 100 °C. La ordenada de este punto es aproximadamente 2450 mm Hg, que es la presión de vapor calculada a 100 °C. El valor observado experimentalmente es 2430 mm Hg.

### Ejemplo 3.

La presión de vapor del alcohol butílico normal a 40 °C es 18,6 mm Hg. Calcular la temperatura a la que la presión de vapor es 760 mm Hg, punto de ebullición normal.

#### Solución:

El valor experimental de la presión de vapor a 40 °C está representado por un punto en la Fig. 1. Se traza una línea recta desde este punto al punto de convergencia del grupo alcohol. Este punto de convergencia se localiza prolongando las curvas del alcohol metílico y la del propílico. La abscisa del punto en el que esta línea corta a la ordenada de 760 mm vale aproximadamente 117 °C. El punto de ebullición normal observado experimentalmente para el alcohol butílico es 117,7 °C.

## **Presión de vapor de líquidos inmiscibles**

En un sistema de líquidos inmiscibles, donde se mantiene una mezcla íntima, la superficie libre del líquido estará formada por áreas de cada uno de los componentes líquidos. Cada uno de estos componentes se vaporizará en la superficie y tenderá a alcanzar un valor de equilibrio para la presión parcial de su vapor por encima de la superficie. Como ya se ha establecido, la presión de vapor de un líquido en equilibrio es independiente de las proporciones relativas de líquido y vapor, pero está determinado por la temperatura y la naturaleza del líquido. A partir de la teoría cinética, se sigue que la presión de vapor en equilibrio de un líquido sería la misma, ya se encuentre solo o formando parte de una mezcla, siempre que el líquido puro disponga de una superficie libre. En una mezcla no homogénea de líquidos inmiscibles la vaporización y condensación de cada componente tiene lugar en las respectivas superficies de líquido puro, independiente de las naturalezas o

cantidades de otros componentes que haya presentes. Cada componente líquido se encuentra realmente en un estado puro y, como tal, ejerce su presión de vapor en equilibrio.

La presión de vapor total ejercida por una mezcla de líquidos inmiscibles es la suma de las presiones de vapor de cada componente aislado a la temperatura a que se encuentre. Cuando la presión de vapor de tal sistema es igual a la presión total que existe por encima de su superficie, la mezcla hervirá emitiendo vapores de sus componentes. Puesto que cada componente de la mezcla aporta su propia presión de vapor, que sólo depende de la temperatura, se sigue que *el punto de ebullición de una mezcla no homogénea debe ser inferior que el de cualquiera de sus componentes separados*. De este hecho se obtiene aplicación en el importante proceso industrial de la *destilación al vapor* de materiales que son insolubles en agua. Si un material inmiscible se mezcla con agua puede destilarse a una temperatura siempre por debajo del punto de ebullición del agua correspondiente a la presión total que exista. De esta forma es posible destilar parafinas, ácidos grasos de alto peso molecular, fracciones de petróleo y sustancias semejantes, a relativamente baja temperatura y con menor peligro de descomposición que por otros métodos de destilación.

La composición de los vapores en equilibrio con una mezcla de líquidos inmiscibles o procediendo de ella, viene determinada por las presiones de vapor de los líquidos. La presión parcial de cada componente en el vapor es igual a su presión de vapor en el estado líquido. La relación de la presión parcial a la presión total, da la fracción molar o porcentaje en volumen, a partir de la cual puede calcularse el porcentaje en peso del componente en el vapor. La presión de vapor total ejercida por una mezcla de líquidos inmiscibles se calcula fácilmente como la suma de las presiones de vapor de los componentes líquidos. Inversamente, el punto de ebullición de la mezcla bajo una presión total determinada es la temperatura a la que la suma de las presiones de vapor de cada componente es igual a la presión total. Esta temperatura se determina mejor por un método de tanteo o un método gráfico para lo cual se realiza una representación de la presión de vapor total frente a la temperatura.

#### Ejemplo 4

Se ha propuesto purificar benceno de pequeñas cantidades de solutos no volátiles sometiéndolo a la destilación con vapor de agua saturado a la presión de 745 mm Hg. Calcúlese (a) la temperatura a la que tendrá lugar la destilación y (b) el peso de vapor de agua que acompaña a 1 lb de vapor de benceno.

#### Solución

Este problema puede resolverse por tanteo, empleando los datos de la Fig. 1.

Temperatura	Presión de vapor	Presión de vapor	Presión de vapor
°C	<u>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, mm Hg</u>	<u>H<sub>2</sub>O, mm Hg</u>	<u>total, mm Hg</u>
60	390	150	540
70	550	235	785
65	460	190	650
68	510	215	725
69	520	225	745

El punto de ebullición de la mezcla resulta ser, según la tabla anterior, 69 °C.

Base: 1 mol-lb de mezcla de vapor.

$$\text{Benceno} = \frac{520}{745} = 0,70 \text{ moles} - \text{lb} \text{ o } 0,70 \times 78 = 55 \text{ lb}$$

$$\text{Agua} = 0,30 \text{ moles} - \text{lb} \text{ o } 0,30 \times 18 = 5,4 \text{ lb}$$

$$\text{Vapor de agua por lb de benceno} = \frac{5,4}{55} = 0,099 \frac{\text{lb H}_2\text{O}}{\text{lb Benceno}}$$

En el ejemplo precedente se ha supuesto que el vapor de agua y el líquido que se están destilando salen del destilador en proporciones determinadas por sus presiones de vapor. Esto sólo ocurre cuando los líquidos del destilador están íntimamente mezclados y cuando el vapor de agua que se introduce se pone en contacto íntimo y en equilibrio con los líquidos. Si no se cumplen estas condiciones, la proporción de vapor de agua en el vapor será mayor que la que le corresponda al equilibrio teórico.

#### Ejemplo 5

Se desea purificar ácido mirístico ( $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$ ) por destilación con vapor de agua a una presión de 740 mm de Hg. Calcúlese la temperatura a la que tendrá lugar la destilación y el número de libras de vapor de agua que acompaña a cada libra de ácido destilado.

Presión de vapor del ácido mirístico a 99 °C = 0,032 mm Hg

La presión de vapor de ácido mirístico es despreciable en sus efectos sobre el punto de ebullición de la mezcla, que puede suponerse que es el del agua a 740 mm Hg, 99 °C.

Base: 1 mol-lb de mezcla de vapor.

$$\text{Ácido mirístico} = \frac{0,032}{740} = 4,3 \times 10^{-5} \text{ moles} - \text{lb} \text{ o } 4,3 \times 10^{-5} \times 228 = 0,0098 \text{ lb}$$

$$\text{Agua} = 1 \text{ mol} - \text{lb} = 18 \text{ lb}$$

$$\text{Vapor de agua por libra de ácido} = \frac{18}{0,0098} = 1840 \text{ lb}$$

### Vaporización con vapor recalentado

El ejemplo anterior trata de un compuesto orgánico que tiene un alto punto de ebullición por lo que no puede someterse a una destilación ordinaria directa a la presión atmosférica. Por destilación con vapor de agua saturado el punto de ebullición de la mezcla se reduce por debajo de los 100 °C, pero, como se indica por los resultados del ejemplo, ha de emplearse gran cantidad de vapor de agua para obtener una pequeña cantidad de producto. Otro método sería realizar una destilación directa a una presión suficientemente reducida para bajar el punto de ebullición a la temperatura deseada. Sin embargo, el mantenimiento de alto vacío en un aparato apropiado para la vaporización de tales sustancias es difícil y frecuentemente impracticable.

Estas dificultades se pueden soslayar manteniendo la sustancia que ha de vaporizarse a la más alta temperatura permitida e introduciendo vapor recalentado o algún otro gas inerte. En este caso no habría agua líquida en el sistema y el vapor de agua recalentado actúa simplemente como soporte que se mezcla con los vapores de la sustancia que se va a destilar y los transporta. Si la sustancia que se está vaporizando puede alcanzar el equilibrio con su vapor, la presión parcial del vapor destilado será su presión de vapor en el equilibrio a la temperatura a que se encuentra. La presión parcial de vapor de agua será la diferencia entre la presión total y la presión parcial del vapor destilado. La cantidad de vapor de agua necesaria por unidad de destilado puede, por tanto, disminuirse por ambos procedimientos, elevando la temperatura o disminuyendo la presión total. La destilación con vapor de agua recalentado se combina frecuentemente con la disminución de la presión con el fin de reducir las necesidades de vapor de agua para la destilación de sustancias de alto punto de ebullición que no resisten las altas temperaturas.

Ordinariamente la mezcla de vapor de agua con las sustancias que se están destilando no es lo suficientemente íntima como para alcanzar las condiciones de equilibrio. El vapor de agua saldrá entonces del líquido sin estar completamente saturado del vapor destilado.

#### Ejemplo 6

Se ha de destilar ácido mirístico a la temperatura de 200 °C por empleo de vapor recalentado. Puede suponerse que la saturación relativa de vapor de agua con vapores de ácido es del 80 %.

(a) Calcular el peso de vapor de agua necesario por libra de ácido vaporizado si la vaporización se realiza a la presión atmosférica de 740 mm Hg.

(b) Calcúlese el peso de vapor de agua por libra de ácido si se mantiene en el aparato un vacío de 26 pulgadas de Hg.

Presión de vapor de ácido mirístico a 200 °C = 14,5 mm Hg

Base: 1 mol-lb de mezcla de vapores.

(a) Presión parcial del ácido =  $14,5 \times 0,80 = 11,6$  mm Hg

$$\text{Masa de ácido} = \frac{11,6}{740} = 0,0157 \text{ moles} - \text{lb} \text{ o } 0,0157 \times 228 = 3,58 \text{ lb}$$

$$\text{Masa de agua} = 0,9843 \text{ moles} - \text{lb} = 17,7 \text{ lb}$$

$$\text{Vapor por libra de ácido} = \frac{17,7}{3,58} = 4,95 \text{ lb}$$

(b) Presión total =  $740 - (26 \times 25,4) = 80$  mm Hg

$$\text{Masa de ácido} = \frac{11,6}{80} = 0,145 \text{ moles} - \text{lb} \text{ o } 33,1 \text{ lb}$$

$$\text{Masa de agua} = 0,855 \text{ moles} - \text{lb} \text{ o } 15,4 \text{ lb}$$

$$\text{Vapor de agua por libra de ácido} = \frac{15,4}{33,1} = 0,465 \text{ lb}$$

## Disoluciones

La superficie de una disolución homogénea contiene moléculas de todos sus componentes, cada uno de los cuales tiene posibilidad de pasar al estado de vapor. No obstante, el número de moléculas de un componente cualquiera por unidad de área de la superficie será menor que si el componente tuviese la misma área de superficie libre en estado de líquido puro. Por esta razón la velocidad de vaporización de una sustancia será menor por unidad de área de la superficie cuando se encuentra en disolución que cuando se presenta como líquido puro. Sin embargo, cualquier molécula de una disolución homogénea que se encuentra en estado de vapor puede chocar con la superficie de la disolución en cualquier punto y ser absorbida por ella, volviendo al estado líquido. Así, aunque la posibilidad de vaporización de un componente cualquiera disminuye por la presencia de otros, la posibilidad de condensación de sus moléculas de vapor no se ve afectada. Por este motivo, la presión de vapor en el equilibrio ejercida por un componente en una disolución será, en general, menor que la de la sustancia pura.

Esta situación es completamente diferente de la de una mezcla no homogénea. En una mezcla no homogénea la velocidad de vaporización de ambos componentes, por unidad de área de superficie total, disminuye a causa de que se reduce la superficie libre efectiva por la presencia del otro componente. Sin embargo, la condensación de un componente sólo puede tener lugar en las áreas limitadas donde las moléculas de vapor chocan contra sus propias moléculas. Así, tanto la velocidad de vaporización como la velocidad de condensación se reducen en la misma proporción, y la presión de vapor en el equilibrio de cada componente no está afectada por la presencia de los otros.

### Ley de Raoult

La generalización conocida como *ley de Raoult* establece que la presión de vapor en el equilibrio que ejerce un componente en una disolución es proporcional a la fracción molar de este componente. Así,

$$P_A = PV_A \times \left( \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \dots} \right) = x_A \times PV_A \quad (7)$$

Donde:

$P_A$  = presión del vapor del componente  $A$  en la disolución; con componentes  $B$ ,  $C$ ,...

$PV_A$  = presión de vapor de  $A$  en estado puro.

$n_A, n_B, n_C, \dots$  = moles de componentes  $A, B, C, \dots$

$x_A$  = fracción molar de  $A$

Según la teoría cinética de presiones de vapor en el equilibrio, cabría esperar que esta generalización fuese correcta cuando se cumplen las condiciones siguientes:

1. En la formación de la disolución no tiene lugar ninguna combinación química o asociación molecular.
2. Los tamaños de las moléculas componentes son aproximadamente iguales.
3. Las fuerzas atractivas entre las moléculas semejantes y no semejantes son aproximadamente iguales.
4. Las moléculas componentes son no polares, y ningún componente está

concentrado en la superficie de la disolución.

Pocas combinaciones de líquidos pueden esperarse que cumplan todas estas condiciones, y no es sorprendente que la ley de Raoult represente sólo una aproximación más o menos grosera a las condiciones reales. Cuando se cumplen las condiciones, se formará una disolución a partir de sus componentes sin cambio térmico, y sin variación en el volumen total. Una disolución que presenta estas propiedades se denomina una disolución *ideal o perfecta*. Las disoluciones que se aproximan a la ideal están formadas sólo por líquidos de naturalezas íntimamente relacionadas, tales como los homólogos de una serie de compuestos orgánicos no polares. Por ejemplo, hidrocarburos parafínicos de características no demasiado diferentes forman disoluciones casi ideales unos con otros. El comportamiento de la disolución ideal es útil como criterio por el que puedan juzgarse las disoluciones y también como medio de predecir aproximadamente datos cuantitativos para disoluciones que no hayan de desviarse demasiado del comportamiento ideal. Para la exactitud requerida en la mayoría de los problemas industriales, una gran cantidad de disoluciones de productos químicos similares pueden incluirse en esta clase.

### **Presión de vapor de equilibrio y composición**

Si se supone válida la ley de Raoult, sólo es necesario disponer de datos para los componentes puros de presiones de vapor para predecir la presión y composición del vapor en equilibrio con la disolución. La presión de vapor total de la disolución será la suma de las presiones parciales de los componentes, cada una de las cuales puede calcularse con la ecuación (7).

#### **Ejemplo 7**

Calcúlese la presión total y la composición de los vapores que se encuentran en contacto con una disolución a 100 °C que contiene 35 % de benceno ( $C_6H_6$ ), 40 % de tolueno ( $C_6H_5CH_3$ ) y 25 % de ortoxileno ( $C_6H_4(CH_3)_2$ ) en peso.

Presiones de vapor a 100 °C:

Benceno = 1340 mm Hg

Tolueno = 560 mm Hg

o-Xileno = 210 mm Hg

Base: 100 lb de disolución.

Benceno = 35 lb o  $\frac{35}{78} = 0,449$  moles – lb

Tolueno = 40 lb o  $\frac{40}{92} = 0,435$  moles – lb

o – Xileno = 25 lb o  $\frac{25}{106} = 0,236$  moles – lb

Total = 100 lb o 1,120 moles – lb

Presiones de vapor:

Benceno =  $1340 \times \frac{0,449}{1,120} = 1340 \times 0,401 = 536$  mm Hg

Tolueno =  $560 \times \frac{0,435}{1,120} = 560 \times 0,388 = 217$  mm Hg

$$o - \text{Xileno} = 210 \times \frac{0,236}{1,120} = 210 \times 0,211 = 44 \text{ mm Hg}$$

$$\text{Total} = \quad \quad \quad = 797 \text{ mm Hg}$$

Composiciones en tanto por ciento molar:

	<u>Líquido, %</u>	<u>Vapor, %</u>
Benceno	40,1	$536/797 = 67,3$
Tolueno	38,8	$217/797 = 27,2$
o-Xileno	<u>21,1</u>	$44/797 = 5,5$
	100,0 %	100,0 %

De forma semejante puede calcularse la presión de vapor de la disolución a otra temperatura cualquiera y la curva que relaciona la presión de vapor total con la temperatura. A partir de dicha curva puede predecirse el punto de ebullición de la disolución a cualquier presión que se especifique. Hay que hacer notar que la composición del vapor puede diferir ampliamente de la que tiene la disolución, dependiendo de las volatilidades relativas de los componentes por separado. En el caso especial de que la disolución contenga un componente no volátil el vapor no encerrará nada de este componente, pero su presencia en el líquido disminuirá las presiones parciales de los otros componentes en la misma proporción que reduce sus fracciones molares.

### **Solutos no volátiles**

Si un componente de una disolución binaria tiene una presión de vapor despreciable, su presencia no tendrá efecto sobre la composición del vapor en equilibrio con la disolución. El vapor constará enteramente del componente volátil, pero su presión de equilibrio será menor que la del líquido puro a la misma temperatura. Así, un soluto no volátil origina una *disminución en la presión de vapor* o un *aumento del punto de ebullición* del disolvente. Si los componentes poseen características íntimamente relacionadas, el sistema puede aproximarse al comportamiento ideal. Entonces la presión total de vapor será el producto de la presión de vapor por la fracción molar del disolvente. En solutos que se asocian o disocian, la fracción molar efectiva del soluto depende del grado de disociación o asociación. Por estos motivos, las teorías de comportamiento ideal no son válidas en el cálculo de datos de presión de vapor para tales disoluciones, que incluyen aquellas en las que el agua es el disolvente.

Si se conoce la presión de vapor de una disolución a dos temperaturas, estos datos establecerán una línea recta en un diagrama de sustancia de referencia preparado según los métodos de Cox o los de Dühring, establecidos en las páginas anteriores. En la Fig. 2 se muestran las líneas de Dühring correspondientes a diferentes concentraciones de disoluciones acuosas de hidróxido sódico. Cuando se dispone de datos suficientes, es aconsejable representar la temperatura de la disolución frente a la del disolvente puro, en este caso el agua. Cuando se utiliza este método, la curva que representa la concentración de soluto cero será una línea recta de pendiente unidad. Por interpolación de una serie de líneas de Dühring pueden calcularse los puntos de ebullición de una disolución a cualquier presión deseada, o la presión de vapor a cualquier temperatura.

Igualmente, el tipo de representación de Cox puede aplicarse a las disoluciones, empleando preferentemente como sustancia de referencia uno de los componentes. Una gráfica de este tipo, realizada por Othmer para disoluciones

de ácido sulfúrico, se muestra en la Fig. 3. Este tipo de representación tiene la ventaja sobre la representación de Dühring de permitir el cálculo de datos térmicos a partir de las pendientes de las líneas de presión de vapor.

La diferencia entre el punto de ebullición de una disolución y el del disolvente puro se denomina *aumento del punto de ebullición* de la disolución. Hay que hacer notar que las líneas de la Fig. 2 divergen, pero ligeramente, a altas temperaturas. De aquí se sigue que la elevación del punto de ebullición de una disolución de hidróxido sódico es prácticamente independiente de la temperatura o presión. Aunque diversos sistemas muestran este comportamiento de ningún modo puede considerarse general, y el hecho de que las líneas de Dühring de las disoluciones de hidróxido sódico resulten ser casi paralelas es simplemente una característica de este sistema. Puede demostrarse fácilmente que la elevación del punto de ebullición de una disolución ideal aumenta rápidamente con el aumento de temperatura.

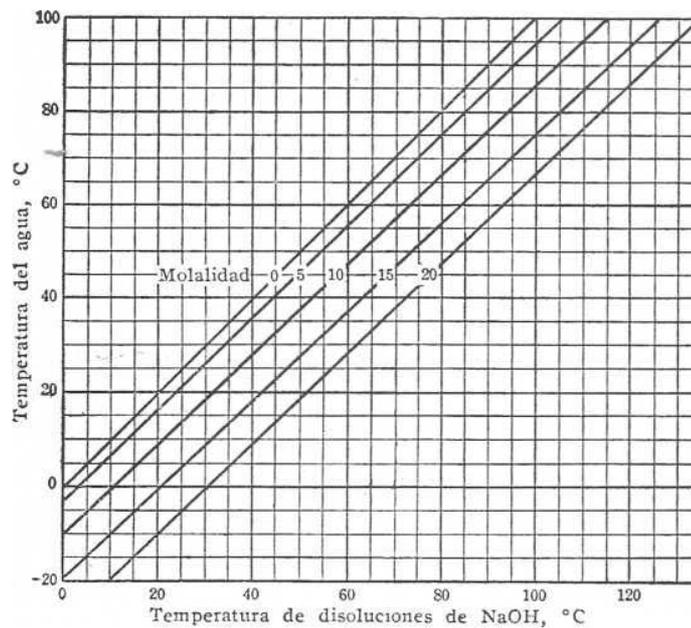


FIG. 2. Líneas de Dühring de disoluciones acuosas de hidróxido sódico

### Presión de vapor relativa

Cuando se desea obtener de forma aproximada los datos completos de presión de vapor para una disolución a partir únicamente de una sola observación experimental, se logran frecuentemente buenos resultados con una forma modificada de la ley de Raoult:

$$p = k \times p_s \quad (8)$$

Donde:

$p$  = presión de vapor de la disolución

$p_s$  = presión de vapor del disolvente puro

$k$  = factor que depende de la concentración

Para una disolución ideal el factor  $k$  será igual a la fracción molar del disolvente y será independiente de la temperatura y presión. Para disoluciones no ideales  $k$  diferirá ampliamente de la fracción molar, pero en muchos casos será prácticamente independiente de la temperatura y presión para una disolución de una composición dada. El factor  $k$  se denomina algunas veces *presión de vapor relativa* de una disolución. El valor de  $k$  para una disolución puede obtenerse por una sola determinación del punto de ebullición. La ecuación (8) puede utilizarse entonces para calcular las presiones de vapor a otras temperaturas.

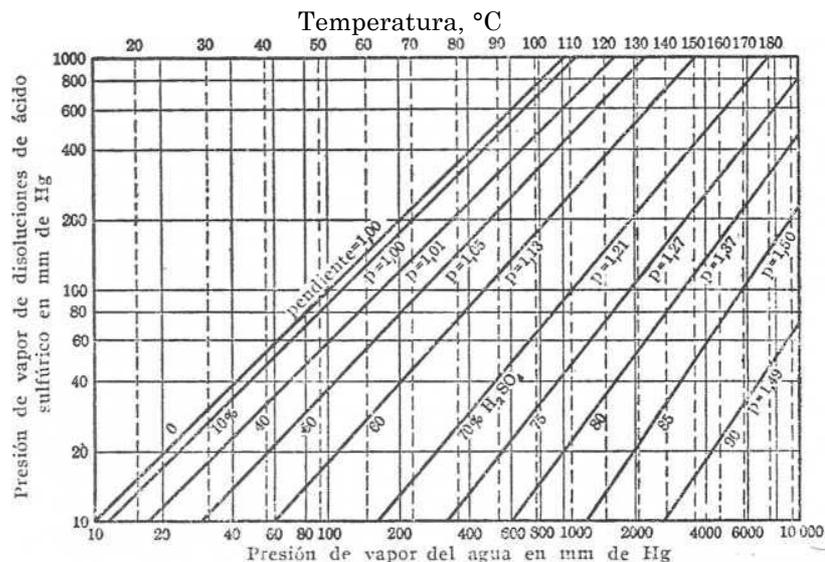


Fig. 3. Presión de vapor de disoluciones de ácido sulfúrico (De Othmer, *Ind. Eng. Chem.*, 32, 847, 1940, con permiso)

### Ejemplo 8

Una disolución acuosa de cloruro sódico contiene 5 moles-g de NaCl por 1000 gramos de agua. El punto de ebullición normal de esta disolución es 106 °C. Calcular su presión de vapor a 25 °C.

$$\text{Fracción molar del agua} = \left(1 - \frac{5}{55,5 + 5}\right) = 1 - 0,0826 = 0,9174$$

De la Tabla 1,  $p_s$  a 106 °C = 940 mm Hg

$$p_s \text{ a } 25 \text{ °C} = 23,5 \text{ mm Hg}$$
$$k = \frac{760}{940} = 0,81$$

$$\text{Presión de vapor de la disolución a } 25 \text{ °C} = 23,5 \times 0,81 = 19,0 \text{ mm Hg}$$
$$\text{Valor observado experimentalmente} = 18,97 \text{ mm Hg}$$

En el ejemplo anterior se ha podido notar que el valor de  $k$  es bastante diferente de la fracción molar de disolvente. Sin embargo, en este caso particular, para todos los efectos prácticos, es independiente de la temperatura. En ciertos sistemas, principalmente en disoluciones acuosas de bases fuertes, tal constancia no existe y la presión de vapor relativa puede variar considerablemente. Por ejemplo, una disolución de sosa cáustica que tiene una molalidad de 10 tiene una presión de vapor relativa  $k$  de 0,584 a 100 °C y sólo de 0,479 a 25 °C. Cuando se desconoce la forma de comportarse de un sistema, es conveniente obtener al menos dos puntos experimentales y establecer una línea de Dühring si se desea predecir valores aceptables de la presión de vapor.

## ANEXO

### CORRELACIONES PARA LA ESTIMACIÓN DE LA PRESIÓN DE VAPOR

Las correlaciones para presión de vapor se dividen en dos clases según la base sobre la que se sustentan en correlaciones de base teórica y de base empírica. Las correlaciones que revisaremos son la de Antoine, Thodos, Gomez-Nieto y Thodos, Lee y Kesler y Riedel, Planck y Miller.

#### Ecuación de Antoine

La correlación de Antoine (1888) es una ecuación hiperbólica, de la siguiente forma:

$$\text{Log}_{10} P_s = A - \frac{B}{T - C}$$

Donde A, B y C dependen de la sustancia y de las unidades elegidas para la presión y la temperatura (ej; [mmHg] y [°C]). En algunos casos se emplea el logaritmo natural lo que hace que también las constantes sean diferentes.

La ecuación de Antoine no se debe usar si  $P_v > 1500 \text{ mm Hg}$  pues el error crece. Dentro de su rango de aplicación proporciona muy buena exactitud. Los valores de las constantes se pueden hallar a partir de datos T- $P_v$  en tres puntos o más, resolviendo el sistema de ecuaciones correspondiente. Además existen en la bibliografía (Perry, 6ta. ed), (Reid y col.) extensas listas de constantes.

#### Ecuación de Miller modificada

Esta ecuación tiene sólo dos constantes. Por ello resulta muy atractiva para extrapolar o interpolar datos a partir de una cantidad limitada de puntos experimentales sobre la curva de presión de vapor-temperatura.

$$\ln P_{sr} = \frac{A}{Tr} \times [1 - Tr^2 + B \times (3 + Tr) \times (1 - Tr)^3]$$

Donde el subíndice r indica propiedad evaluada en el “estado reducido”. Para obtener mejores resultados se recomienda utilizar técnicas de ajuste fijando como variables de ajuste las constantes A, B y Pc (Reid y col.).

### Ecuación de Wagner.

Esta ecuación es recomendada en la ref. (Reid y col.) por su excelente capacidad de representación de datos de presión de vapor-temperatura. Se recomienda para extrapolar datos conocida la curva de presión de vapor-temperatura, o una cantidad suficiente de puntos pertenecientes a la curva. En la misma referencia se encuentran tabulados los coeficientes de la ecuación de Wagner para una gran cantidad de sustancias.

$$\ln P_{sr} = \frac{A \times \tau + B \times \tau^{1.5} + C \times \tau + D \times \tau^6}{Tr}$$

Donde:  $P_{sr} = \frac{P_s}{P_c}$  y  $\tau = 1 - Tr$

### Ecuación de Frost-Kalkwarf-Thodos.

Esta ecuación, al igual que la anterior, se puede emplear tanto para predecir valores como para extrapolarlos a partir de algunos valores conocidos. En (Reid y col.) están tabulados los coeficientes de la ecuación de Frost-Kalkwarf-Thodos.

$$\ln P_s = A - \frac{B}{T} + C \times \ln T + \frac{D \times P_s}{T^2}$$

A diferencia de la anterior, el cálculo mediante la ecuación de Frost-Kalkwarf-Thodos requiere un procedimiento recursivo puesto que no es una ecuación explícita.

## Ejemplo de ajuste de parámetros:

### Antoine:

Dados los datos extraídos del Perry para el benceno calcular los coeficientes de la ecuación de Antoine que mejor ajusten. Se puede usar el solver de Excel, Gams, EMSO, Matlab, Sci-lab o similar.

$$\text{Log}_{10}P_s = A - \frac{B}{T - C}$$

T [°C]	P <sub>s</sub> [mmHg]
-36,7	1
-19,6	5
-11,5	10
-2,6	20
7,6	40
15,4	60
26,1	100
42,2	200
60,6	400
80,1	760

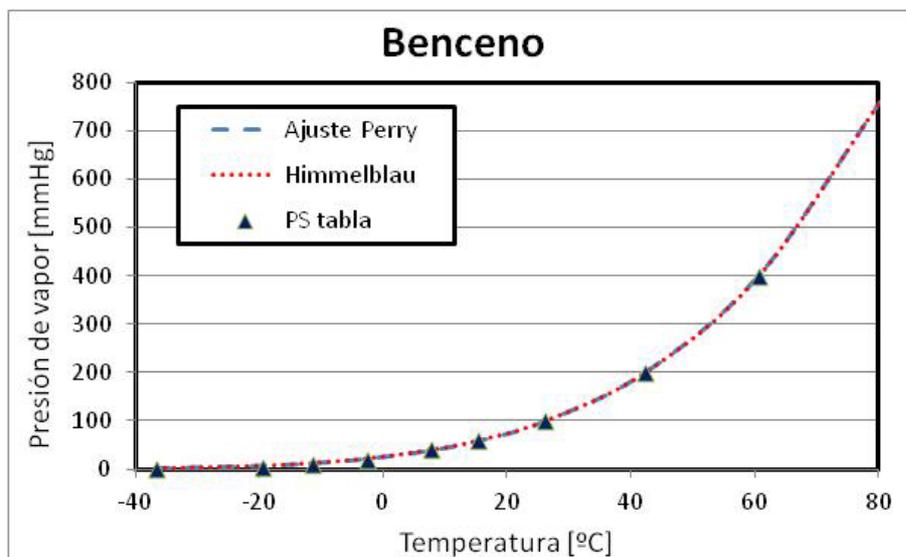
Los coeficientes que mejor ajustaron son:

	ajuste	Himmelblau
A	6,6168	6,90565
B	1053,96	1211,033
C	-201,996	220,79

La tercer columna corresponde al programa FORTRAN del librol de Himmelblau con una ecuación ligeramente diferente pero iguales unidades:

$$\text{Log}_{10}P_s = A - \frac{B}{T + C}$$

En forma gráfica:



### Frost-Kalkwarf-Thodos.

Primero se pasa la tabla a unidades internacionales ( $^{\circ}\text{K}$  y Pa):

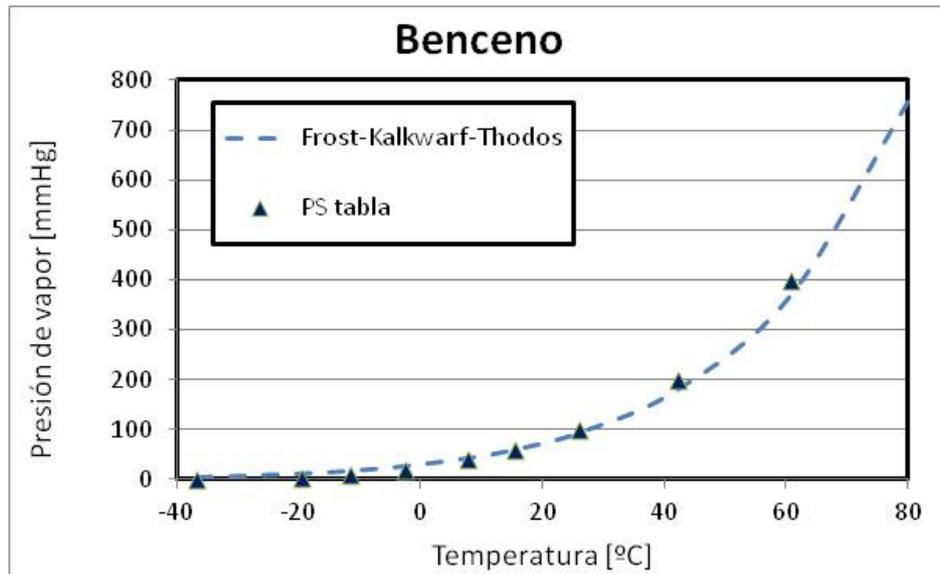
T	$P_{S \text{ tabla}}$	T [°K]	$P_{S \text{ tabla}}$ [Pa]
-36,7	1	236,45	133
-19,6	5	253,55	667
-11,5	10	261,65	1333
-2,6	20	270,55	2666
7,6	40	280,75	5333
15,4	60	288,55	7999
26,1	100	299,25	13332
42,2	200	315,35	26664
60,6	400	333,75	53329
80,1	760	353,25	101325

En una columna se calcula la  $P_s$  mediante la ecuación correspondiente. Debido a que la misma es también función de  $P_s$  se usa el valor original de la tabla. En la columna siguiente se calcula el error absoluto entre el valor calculado y el tabulado. Finalmente una celda se reserva para la suma de todos los errores absoluto.

Como los valores de A, B, C y D se desconocen se inicializan primero y se ajustan luego usando el Solver minimizando la suma de los errores absolutos, Los valores de la ecuación de Frost-Kalkwarf-Thodos son:

Parametro	Valor
A	-59,0743
B	4,8882
C	12,018
D	0,12301

Si lo graficamos en las unidades originales de la tabla, para poder comparar los resultados:



### Símbolos del capítulo:

Letras Latinas	Descripción
P	Presión
n	moles
R	Constante de los gases
T	Temperatura absoluta
t	Temperatura en °C
x	Título del vapor
W	Peso
k	Factor que depende de la concentración

Subíndices	Descripción
G	Gas
V	Vapor
L	Líquido

Letras griegas	Descripción
$\lambda$	Calor latente de vaporización