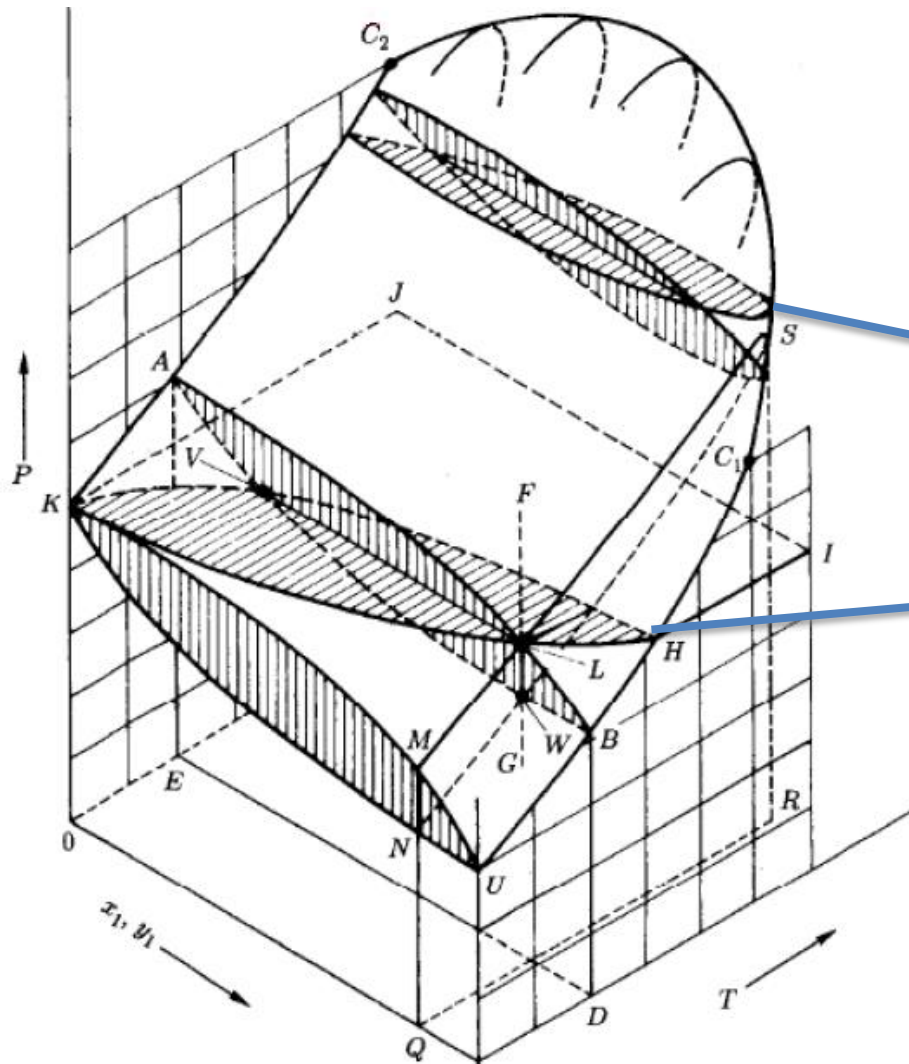
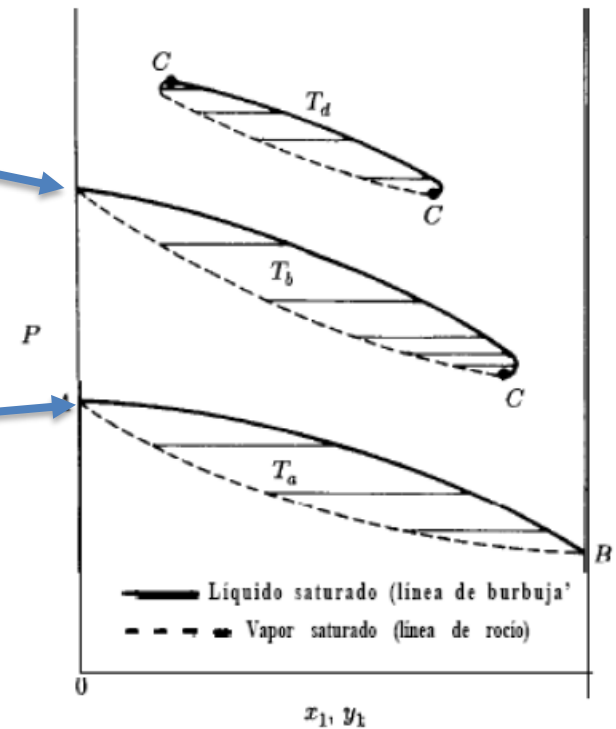


# Equilibrio Líquido-Vapor



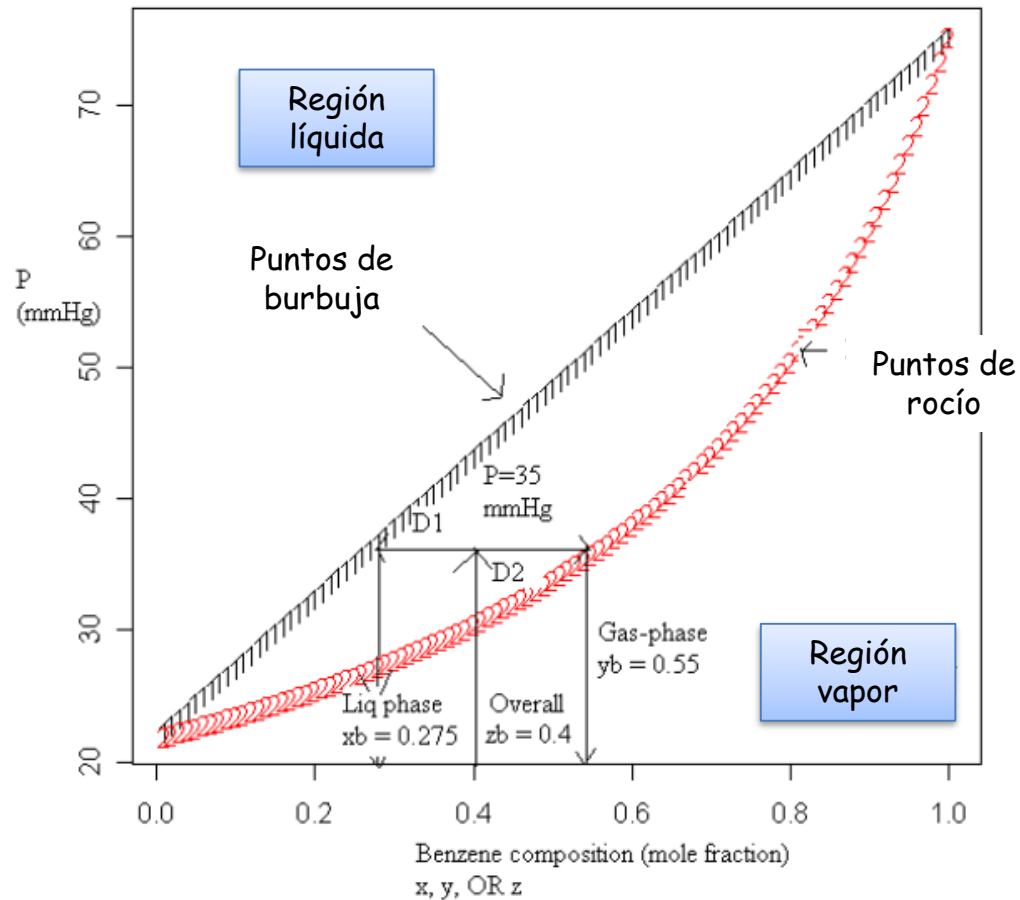
Diagramas Pxy  
(A  $T$  constante)



# Equilibrio Líquido-Vapor Diagrama Pxy (a T cte)

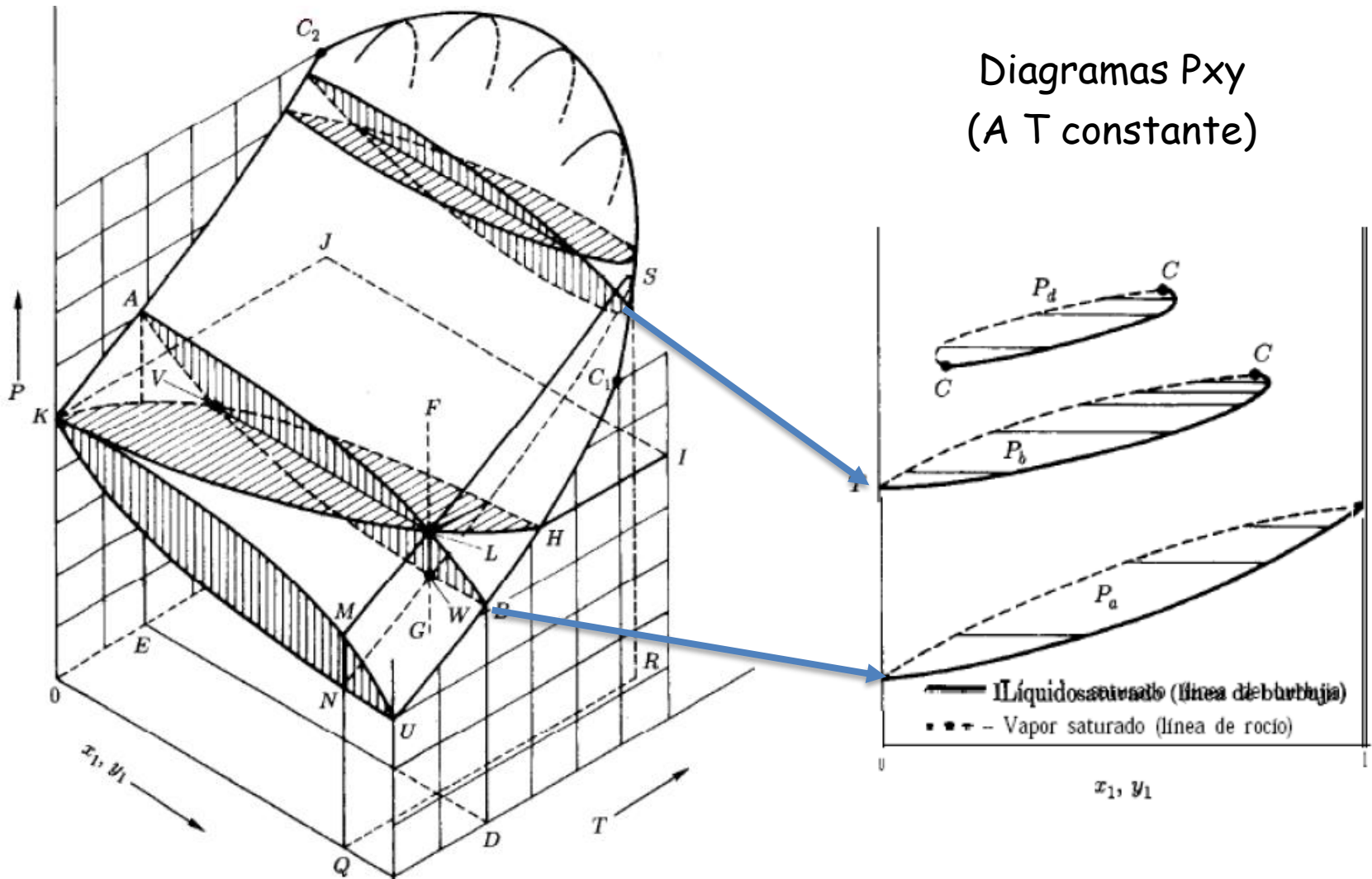
Sistema: Benceno + Tolueno

Temperatura = 20 °C



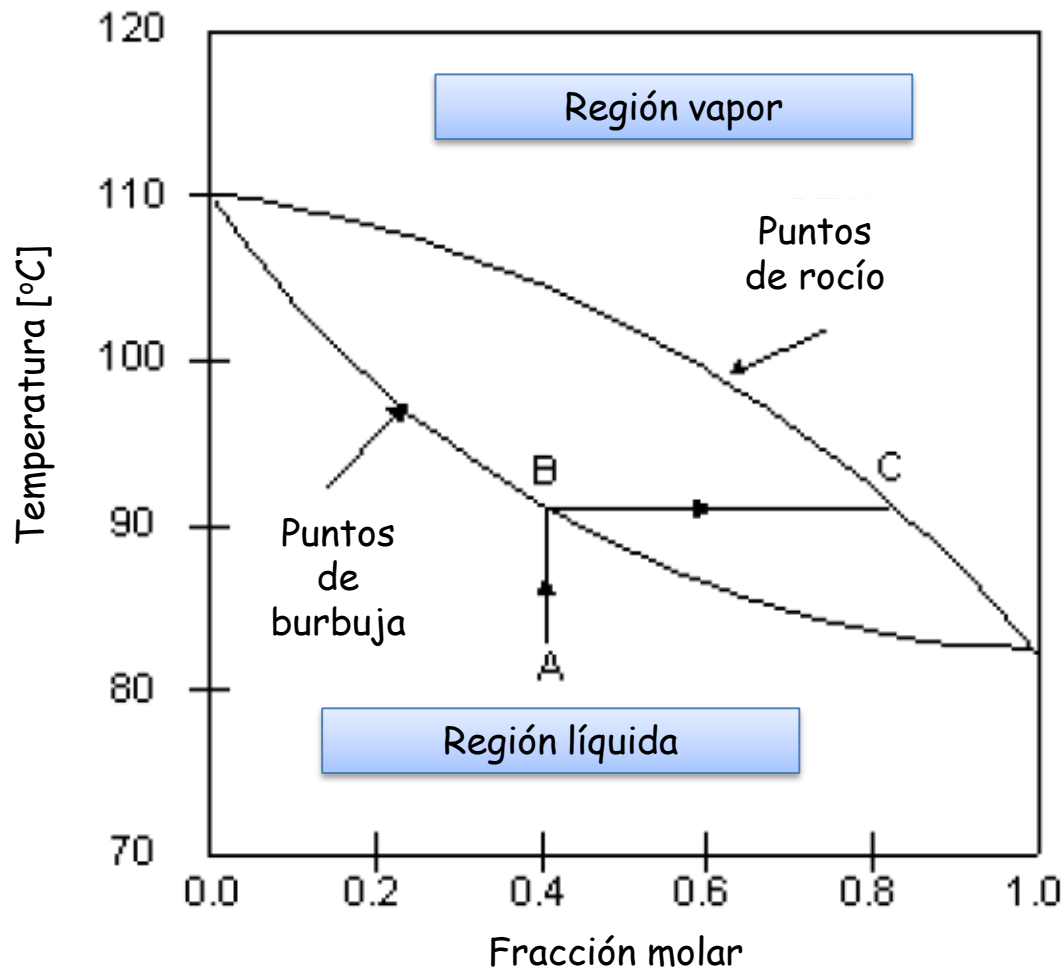
# Equilibrio Líquido-Vapor

Diagramas Pxy  
(A T constante)



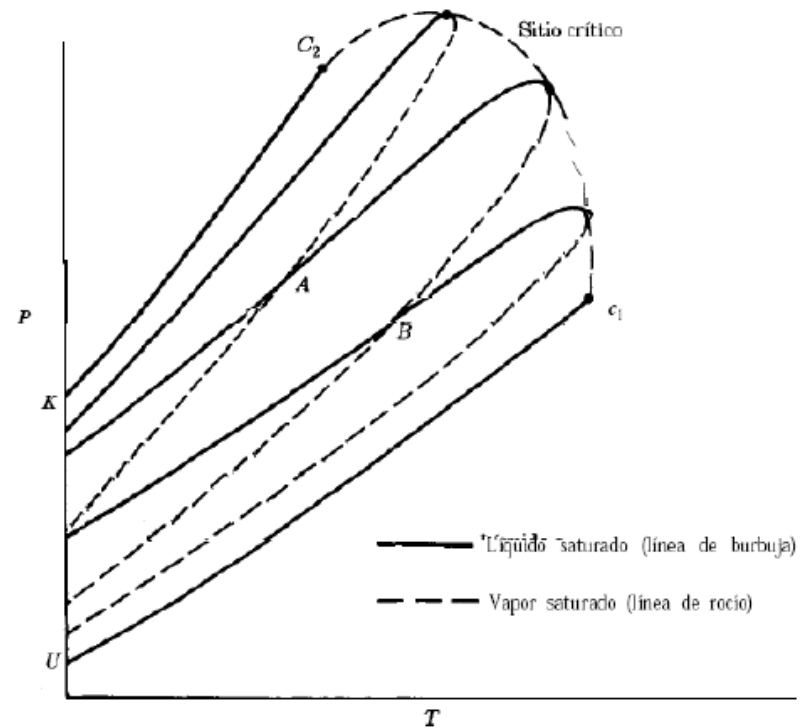
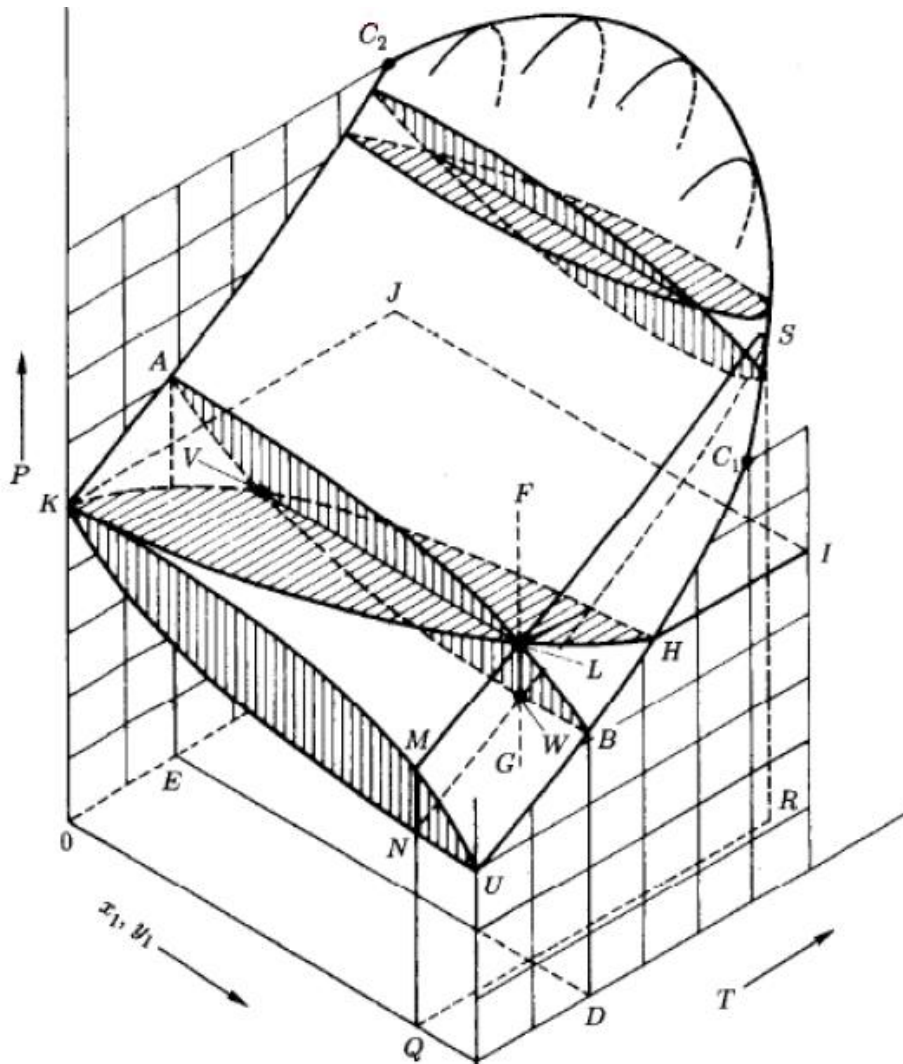
# Equilibrio Líquido-Vapor

## Diagrama Txy (a P cte)



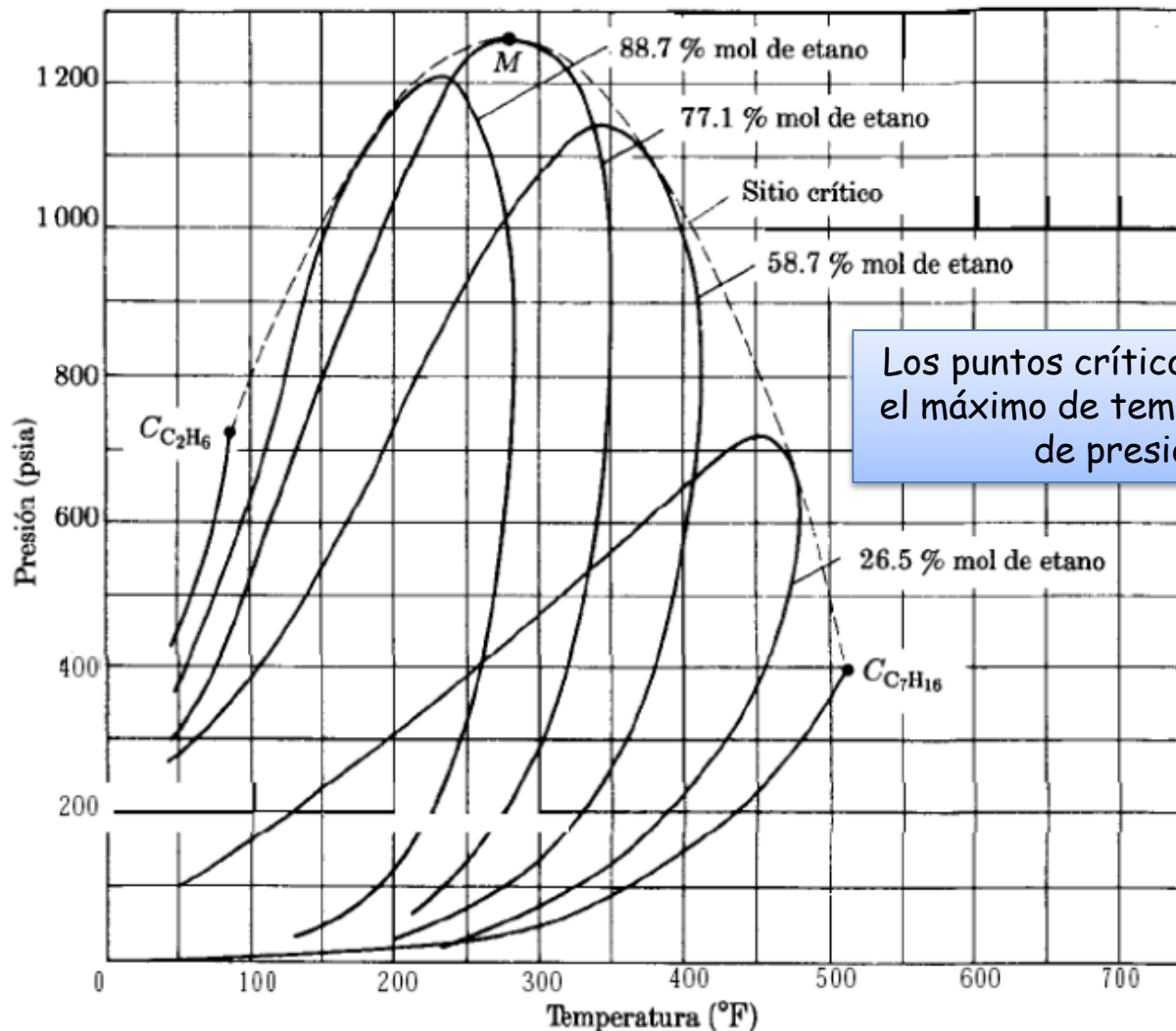
# Equilibrio Líquido-Vapor

Diagramas isopléticos  
(A  $x_A$  constante)



# Equilibrio Líquido-Vapor

## Diagrama isoplético (a $x_A$ cte)

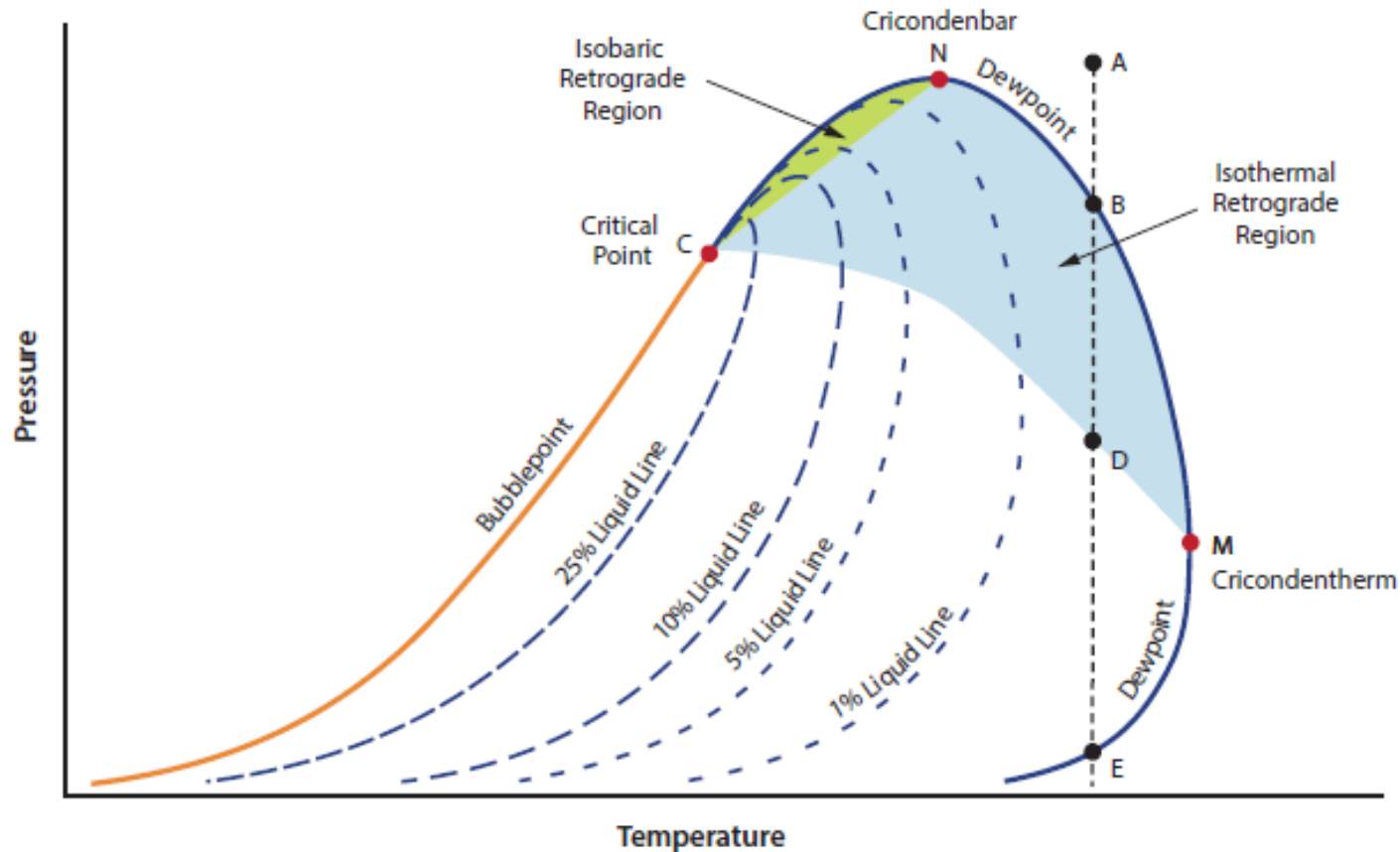


Los puntos críticos no son ni el máximo de temperatura ni de presión

# Equilibrio Líquido-Vapor

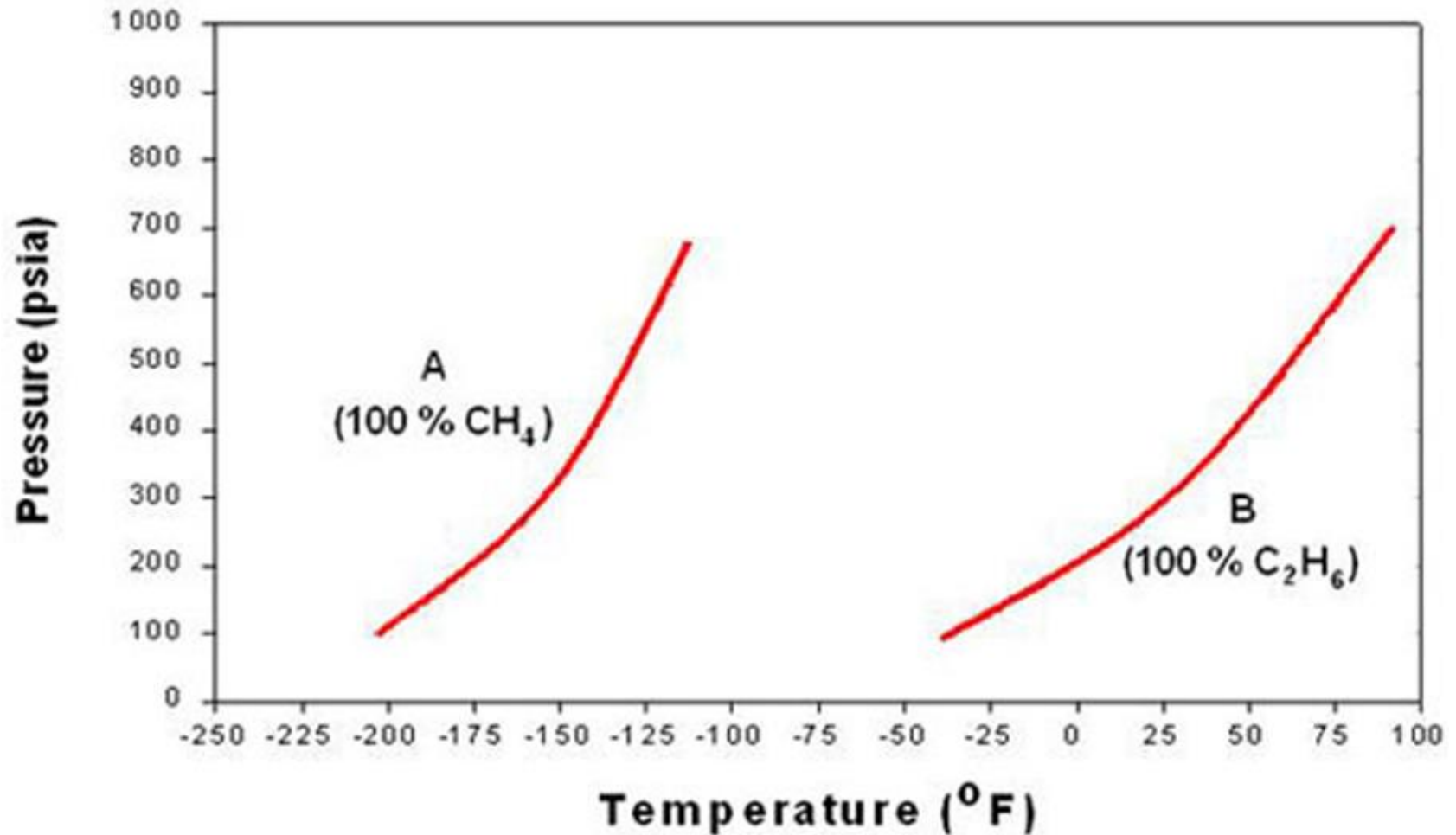
## Diagrama isoplético (a $x_A$ cte)

### Condensación retrógrada



# Equilibrio Líquido-Vapor

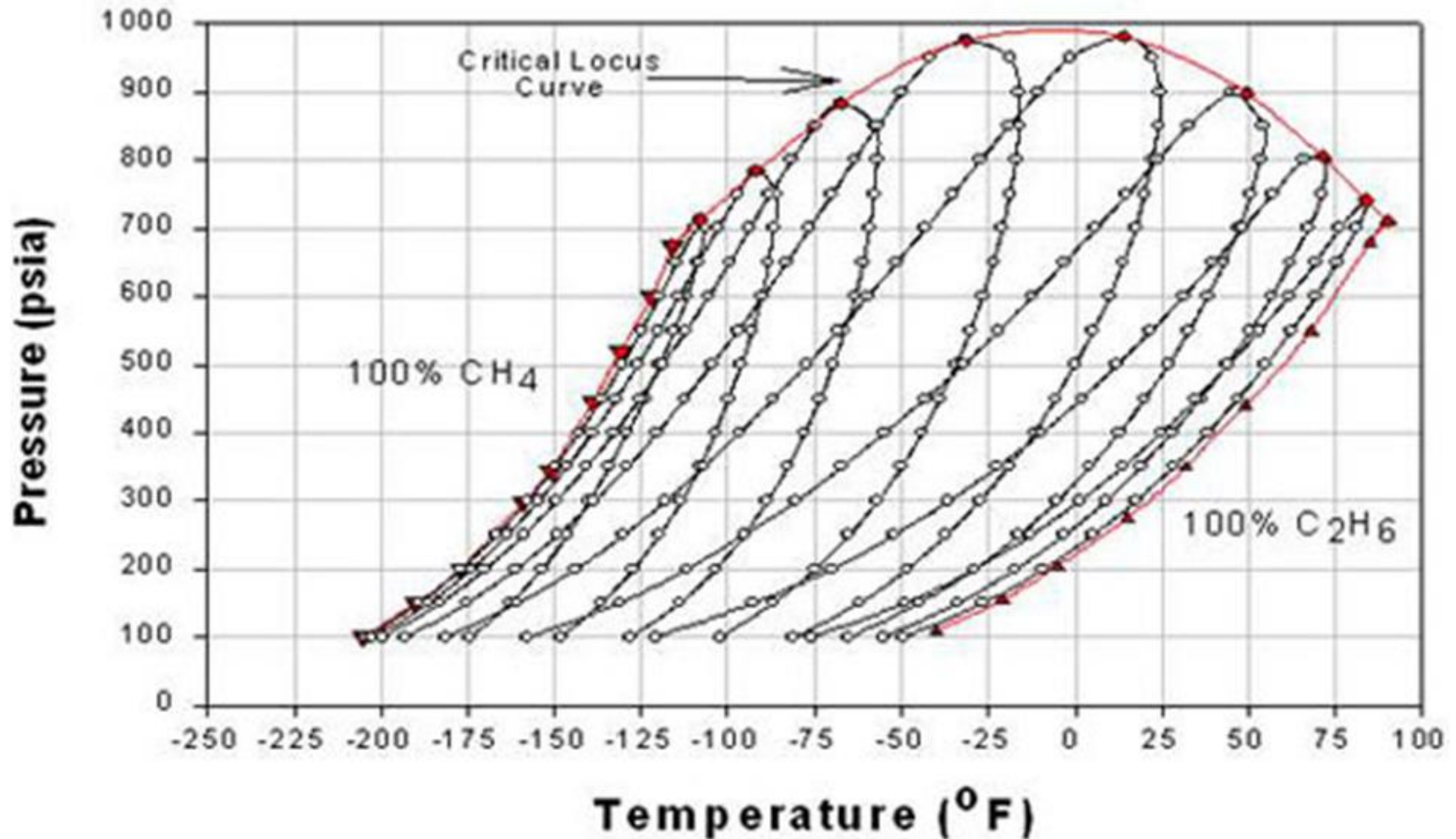
## Línea o locus crítico





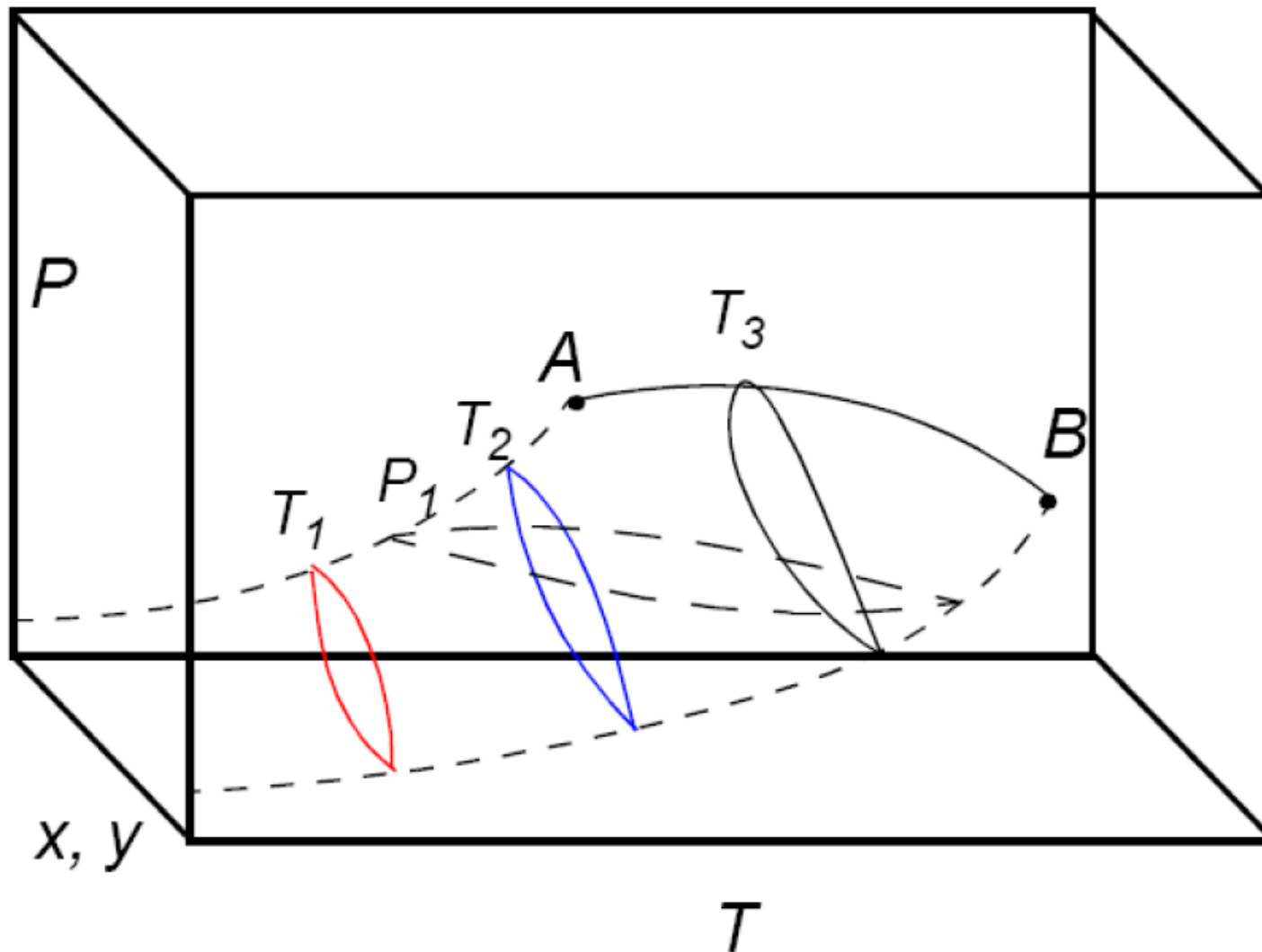
# Equilibrio Líquido-Vapor

## Línea o locus crítico



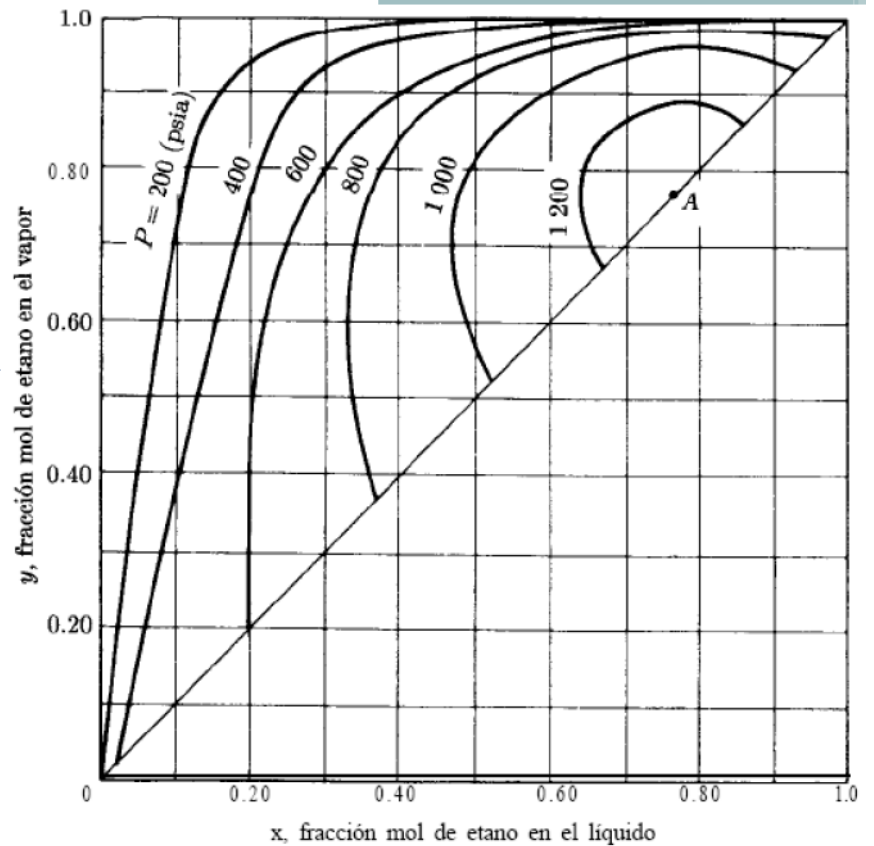
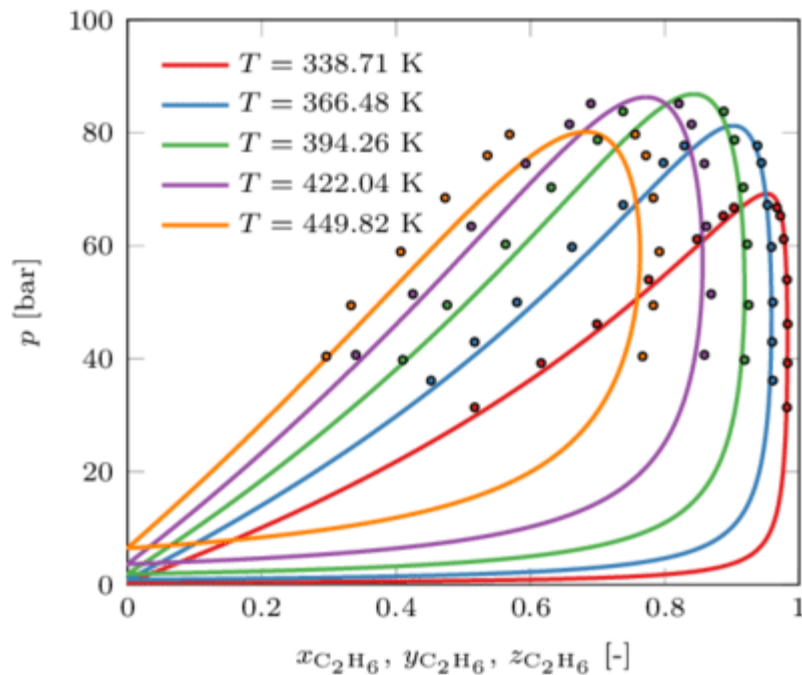
# Equilibrio Líquido-Vapor

## Línea o locus crítico



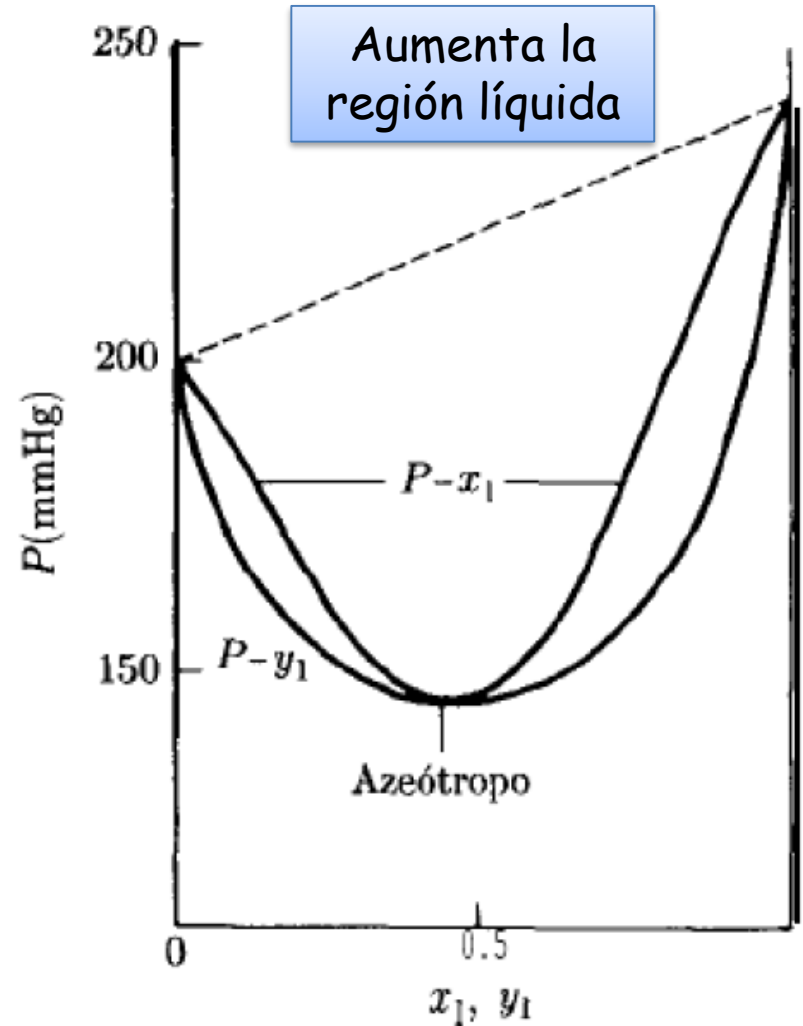
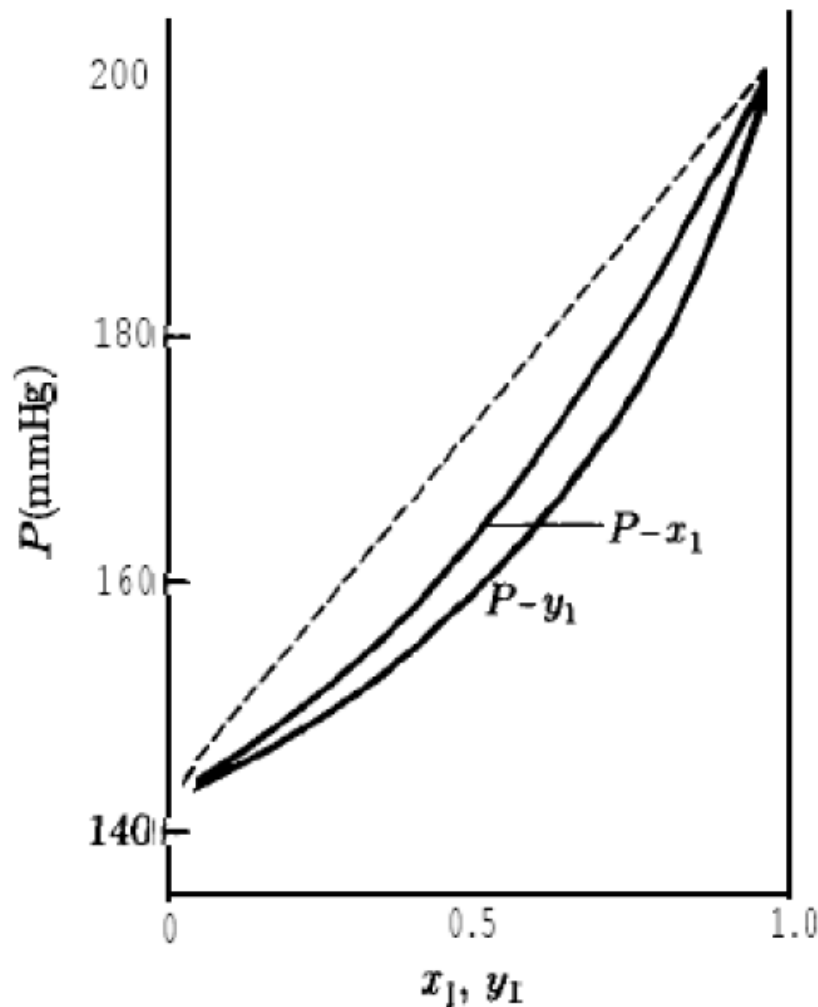
# Equilibrio Líquido-Vapor

## Diagrama y-x



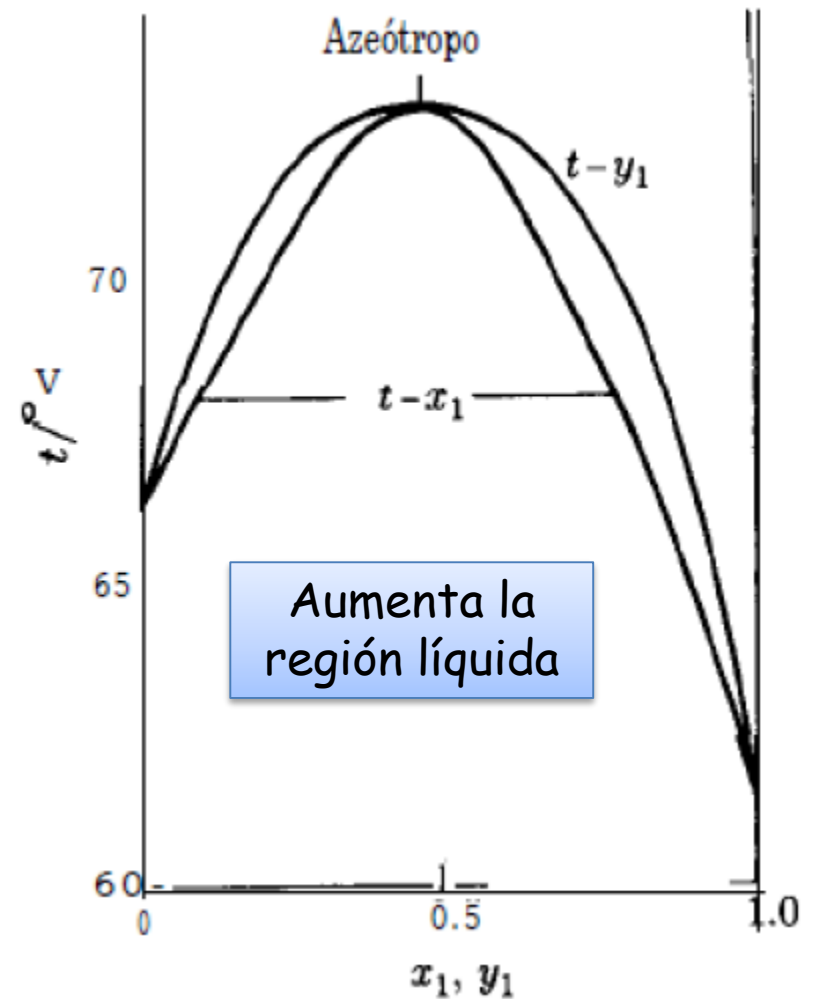
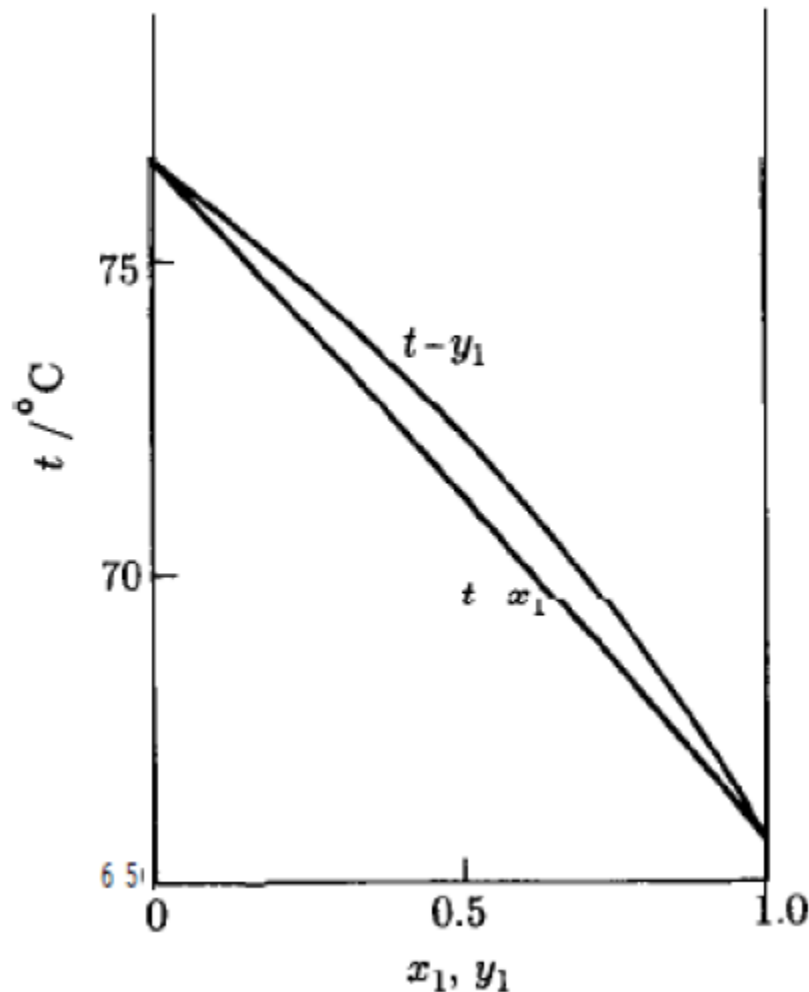
# Equilibrio Líquido-Vapor

## Diagrama $Pxy$ con mayor atracción

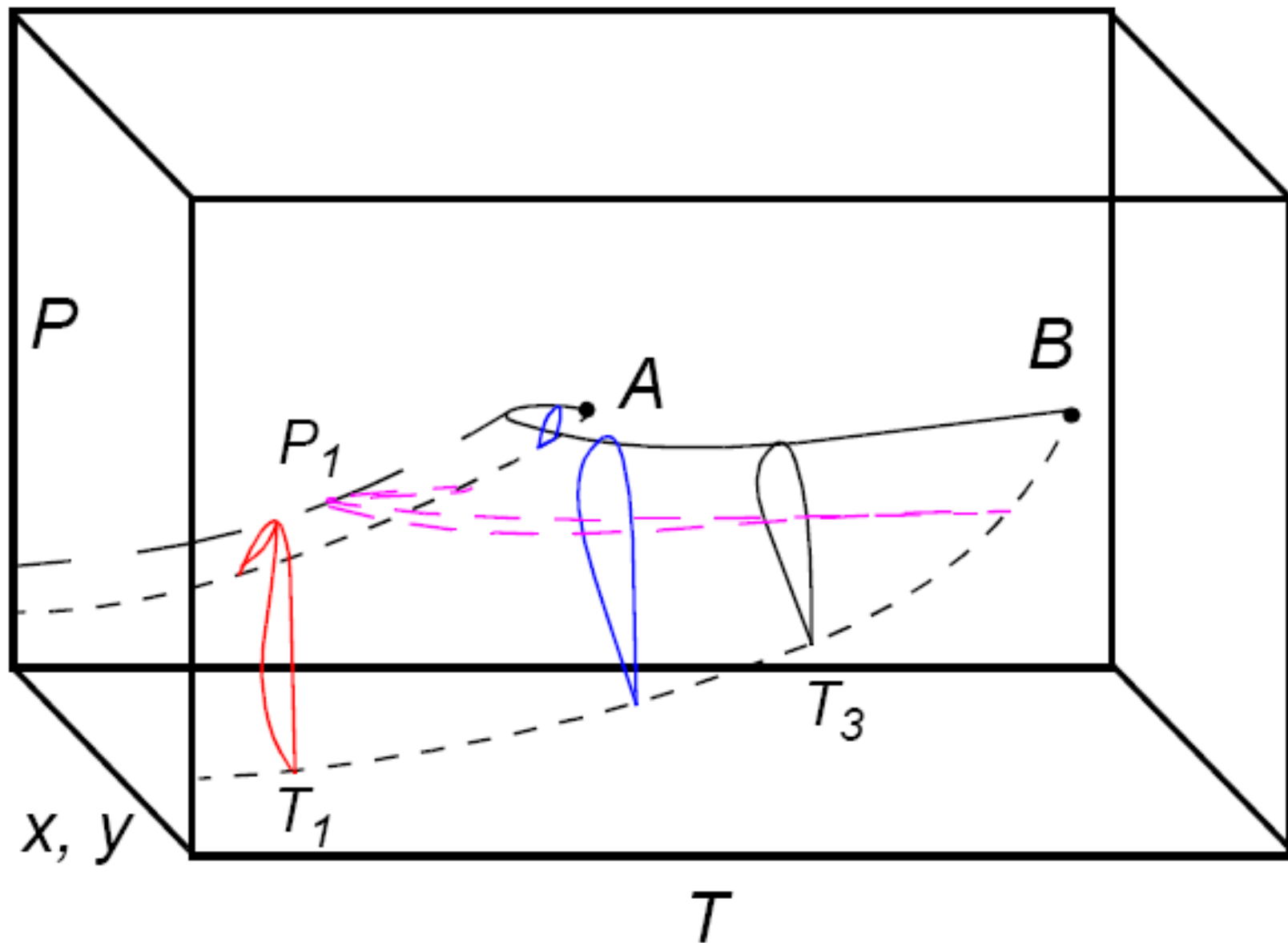


# Equilibrio Líquido-Vapor

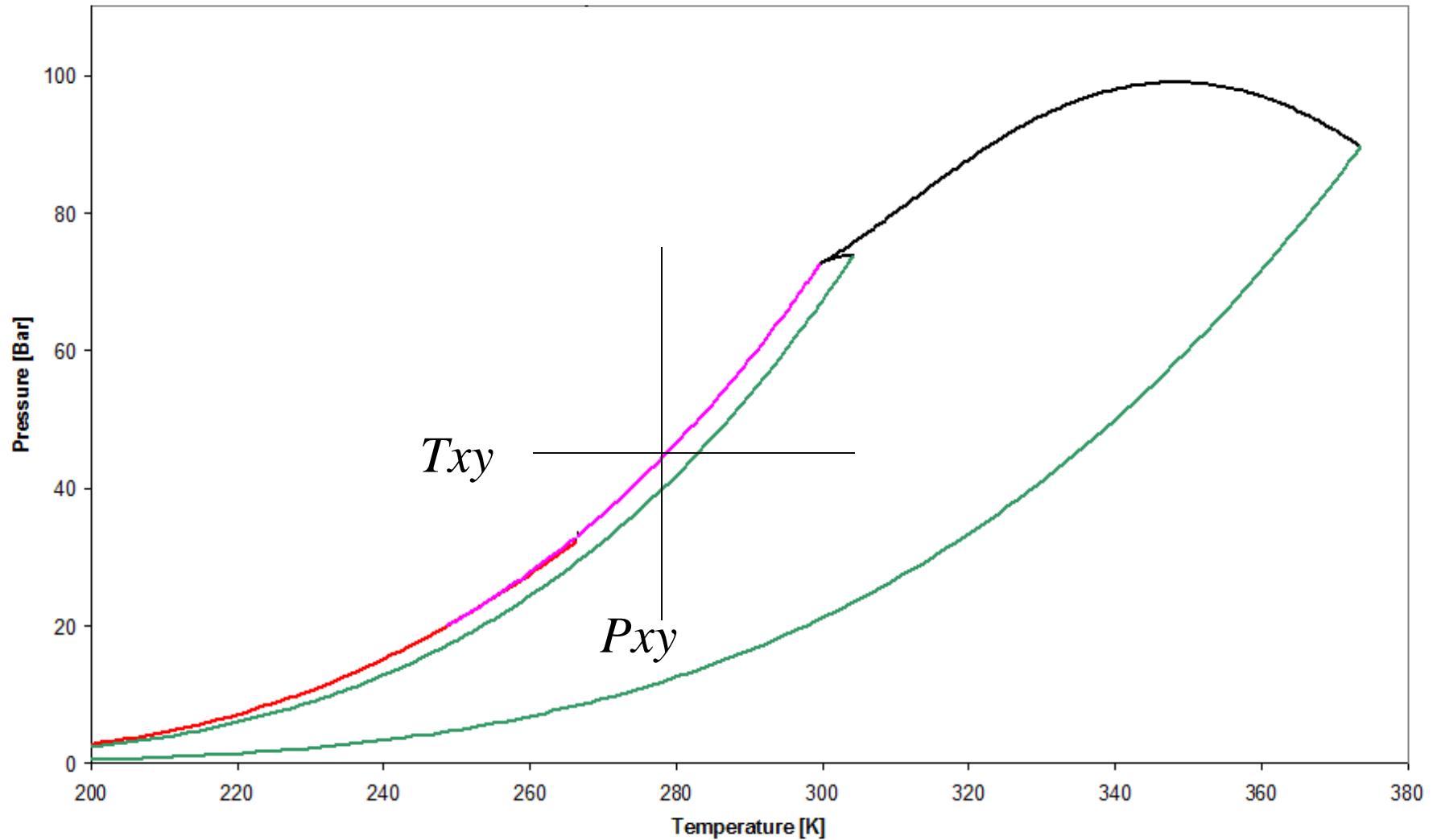
## Diagrama Txy con mayor atracción



*tipo I con azeotropía positiva*

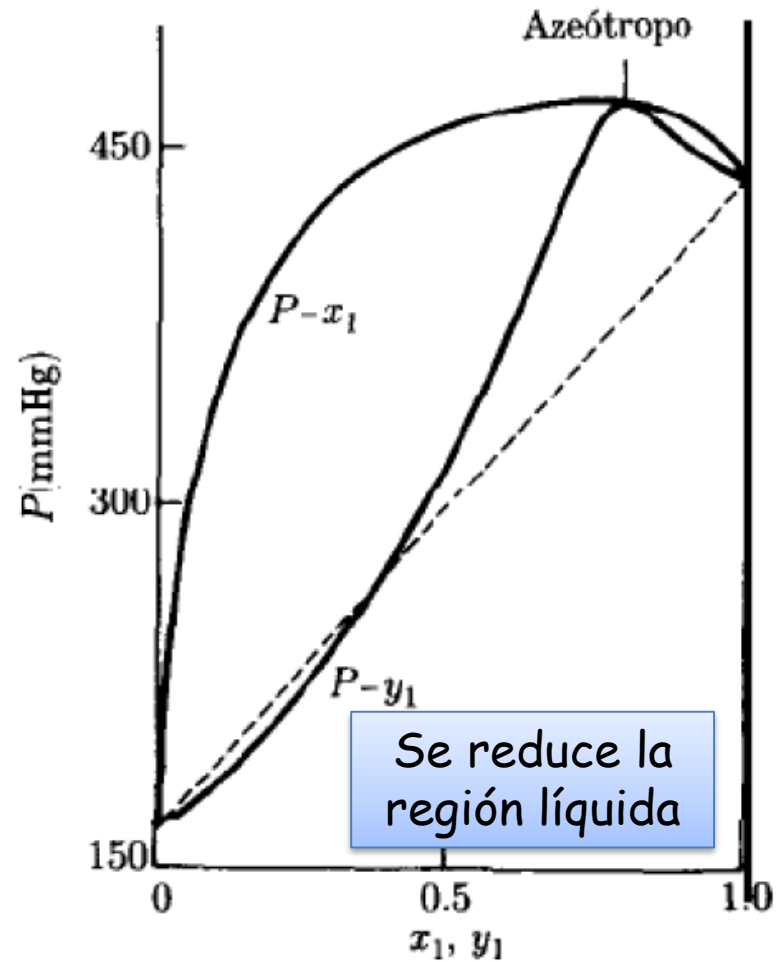
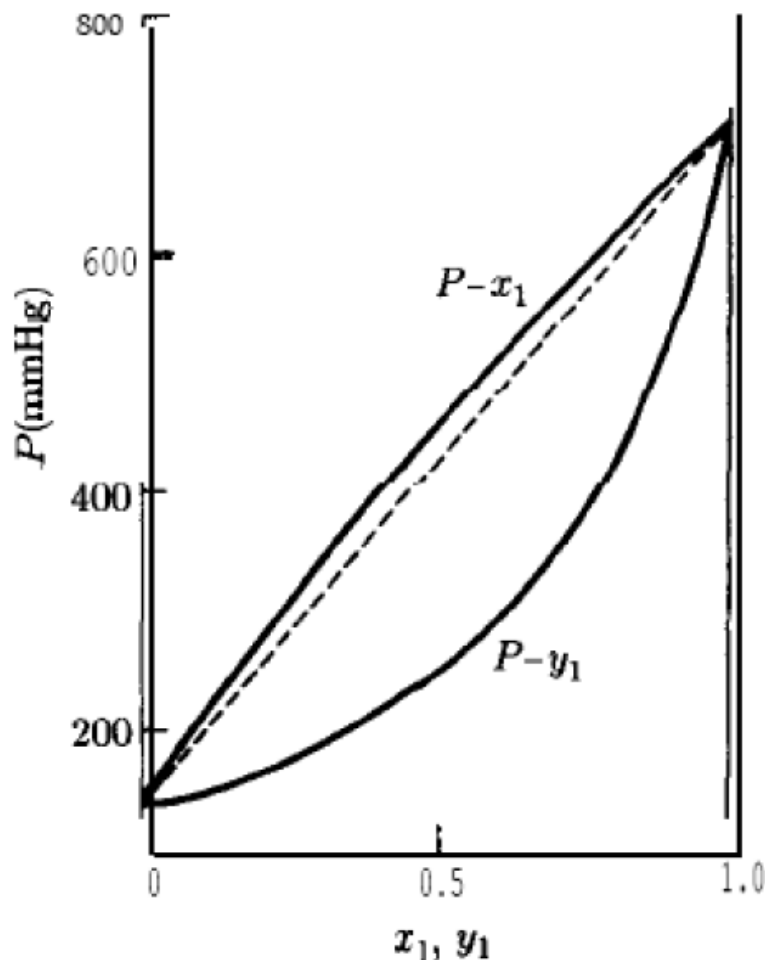


# *Ejemplo de azeotropía positiva*



# Equilibrio Líquido-Vapor

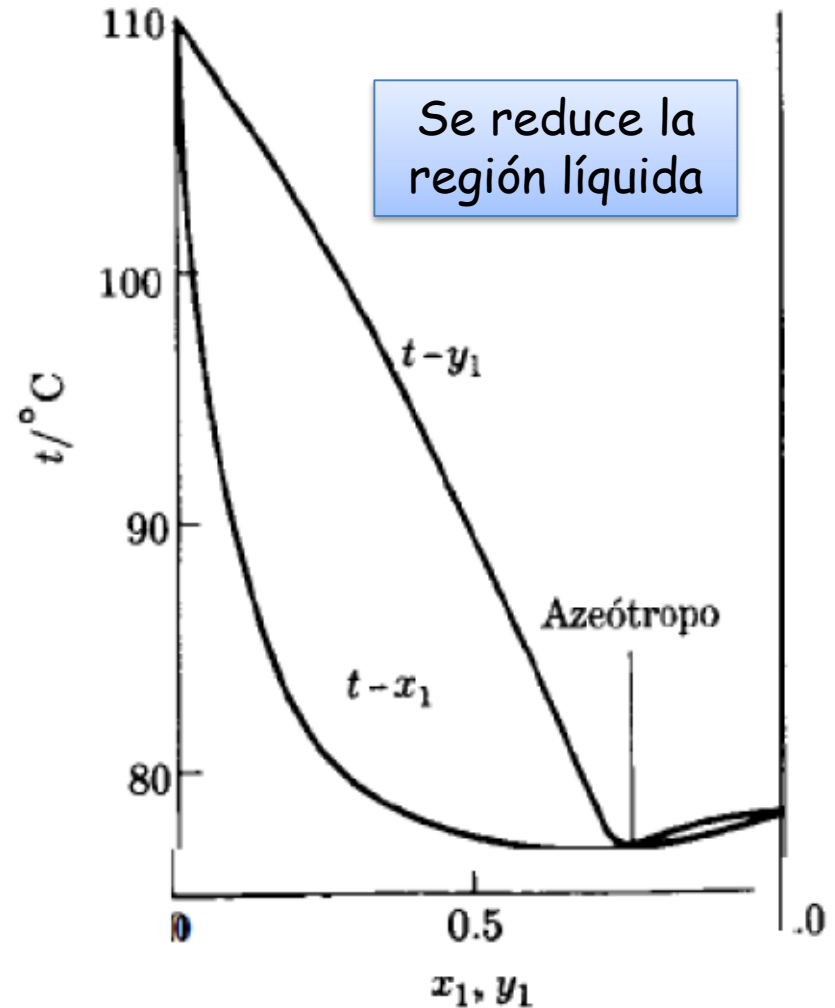
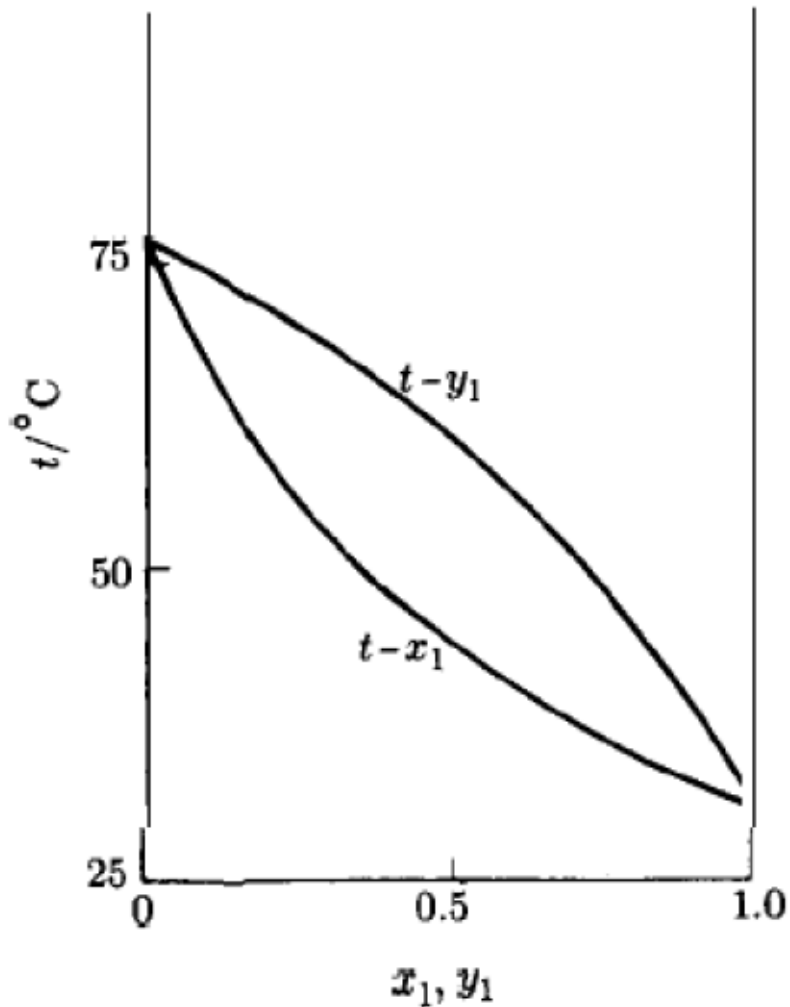
## Diagrama Pxy con menor atracción



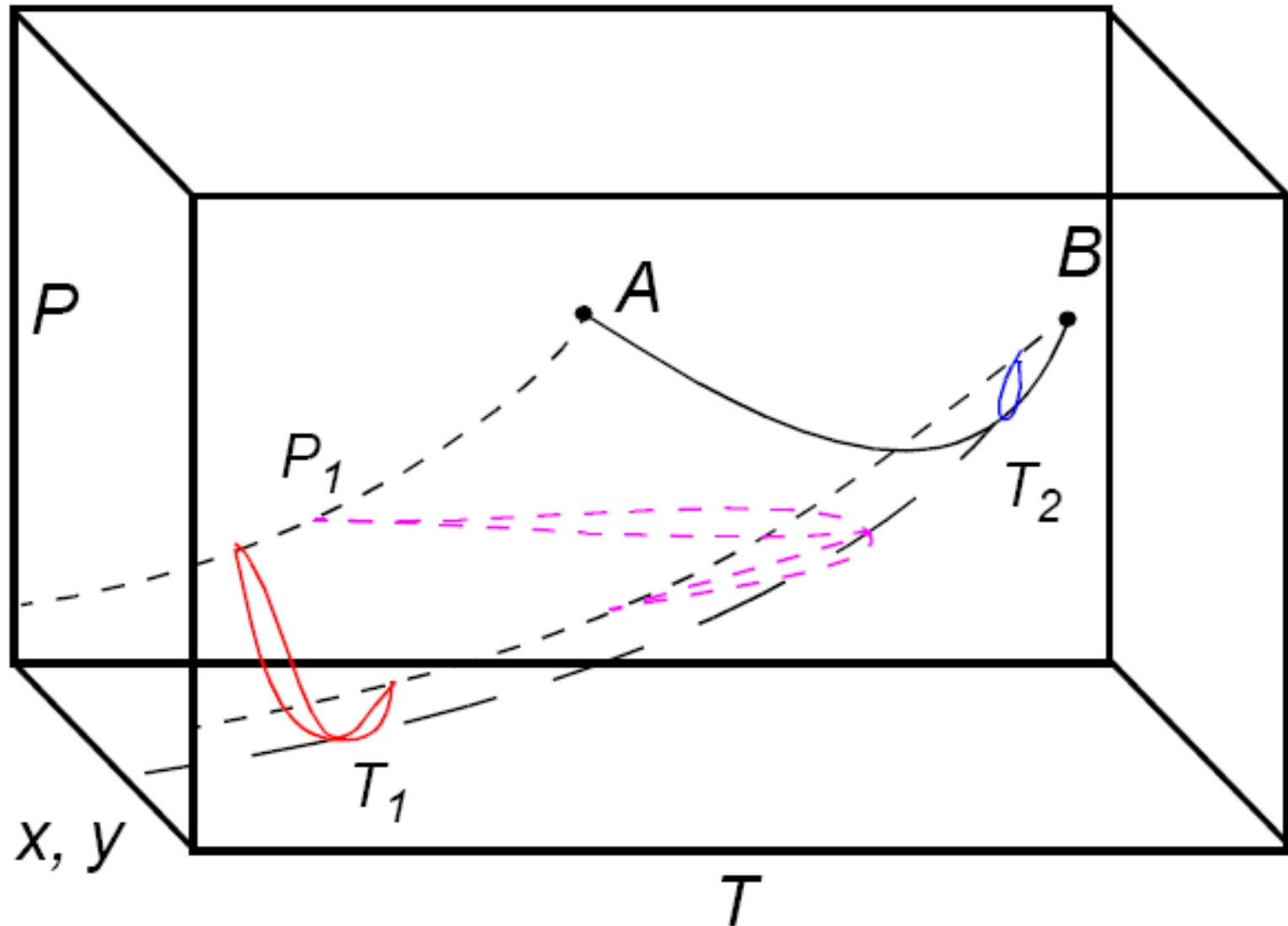


# Equilibrio Líquido-Vapor

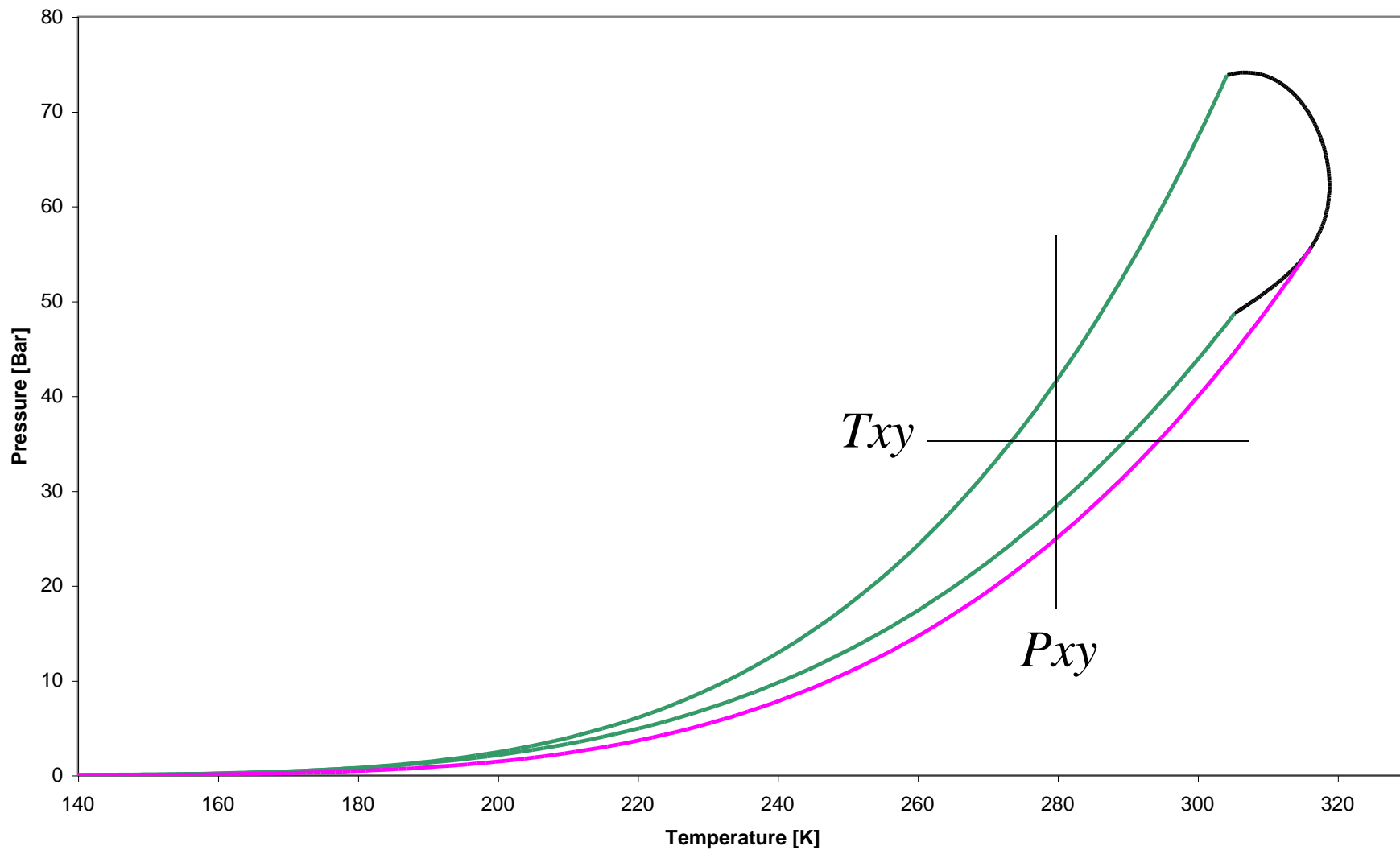
## Diagrama Txy con menor atracción



*tipo I con azeotropía negativa*



# Azeotropía Negativa



# Fugacidad

Para un mol de un componente puro  $i$ :  $dG_i = V_i dP - S_i dT$

A temperatura constante:  $dG_i = V_i dP$

Si el componente  $i$  es un gas ideal:  $dG_i^{gi} = RT d \ln P$

Para una condición distinta de la de gas ideal, se define la función **fugacidad**  $f_i$  del compuesto puro  $i$ :

$$dG_i = RT d \ln f_i \quad \text{temperatura constante}$$

En el limite de bajas presiones:  $\lim_{P \rightarrow 0} f_i = P$

La fugacidad tiene unidades de presión y puede considerarse una "presión corregida". El factor de corrección se denomina **coeficiente de fugacidad**  $\phi_i$

$$\phi_i = \frac{f_i}{P}$$

En el limite de bajas presiones:  $\lim_{P \rightarrow 0} \phi_i = 1$

$$\left. \begin{array}{l} dG_i = RT d \ln f_i \\ dG_i^{gi} = RT d \ln P \end{array} \right\} dG_i - dG_i^{gi} = RT d \ln (f_i / P) \longrightarrow \boxed{dG_i^R = RT d \ln \phi_i} \quad T \text{ cte.}$$

Integrando entre la condición de gas ideal ( $\phi_i=1$  y  $G_i^R=0$ ) y la condición de sustancia real:

$$\int_0^{G_i^R} dG_i^R = RT \int_1^{\phi_i} d \ln \phi_i \longrightarrow G_i^R = RT \ln \phi_i \longrightarrow \boxed{\ln \phi_i = \frac{G_i^R}{RT}}$$

La función  $\ln \phi_i$  es una propiedad molar.

Similarmente se puede definir la fugacidad  $f$  y el coeficiente de fugacidad  $\phi$  de una mezcla de composición constante.

$$\boxed{dG^R = RT d \ln \phi}$$

$$\boxed{\ln \phi = \frac{G^R}{RT}}$$

Analizamos ahora una mezcla de gases ideales. Para cada componente i de la mezcla:

$$\mu_i = \bar{G}_i^{\text{gi}} = G_i^{\text{gi}} + RT \ln y_i \quad \longrightarrow \quad d\bar{G}_i^{\text{gi}} = dG_i^{\text{gi}} + d(RT \ln y_i)$$

A T constante:  $d\bar{G}_i^{\text{gi}} = RT d \ln P + RT d \ln y_i \quad \longrightarrow \quad \boxed{d\bar{G}_i^{\text{gi}} = RT d \ln (P y_i)}$

En base a esta ecuación diferencial, se define la **fugacidad  $\hat{f}_i$  de un componente i** en una mezcla, a condiciones distintas de la de gas ideal:

$$\boxed{d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i} \quad T \text{ cte}$$

$$\left. \begin{array}{l} d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i \\ d\bar{G}_i^{\text{gi}} = RT d \ln (P y_i) \end{array} \right\} d\bar{G}_i - d\bar{G}_i^{\text{gi}} = RT d \ln (\hat{f}_i / P y_i) \quad T \text{ cte}$$

Se define coeficiente de **fugacidad  $\hat{\phi}_i$  del componente i** en la mezcla:  $\boxed{\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i P}}$

$$\boxed{d\bar{G}_i^R = RT d \ln \hat{\phi}_i} \quad \longrightarrow \quad \boxed{\ln \hat{\phi}_i = \frac{\bar{G}_i^R}{RT}} \quad \longrightarrow \quad \lim_{P \rightarrow 0} \hat{\phi}_i = 1$$

La función  $\ln \hat{\phi}_i$  es una propiedad molar parcial

$$M = G^R / RT = \ln \phi \qquad \bar{M}_i = \bar{G}_i^R / RT = \ln \hat{\phi}_i$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \left( \frac{\partial n \ln \phi}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

$$\ln \phi = \sum_i x_i \ln \hat{\phi}_i$$

A T y P ctes.:  $\sum_i x_i d \ln \hat{\phi}_i = 0$  (Gibbs-Duhem)

## Condición de equilibrio entre fases en términos de fugacidades

Sean dos fases  $\alpha$  y  $\beta$  en equilibrio:  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \longrightarrow \bar{G}_i^\alpha = \bar{G}_i^\beta$

De la definición de fugacidad  $\hat{f}_i$  :

$$d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad (T \text{ cte}) \longrightarrow \bar{G}_i = RT \ln \hat{f}_i + C(T)$$

Reemplazamos en la condición de equilibrio:  $(RT \ln \hat{f}_i + C)^\alpha = (RT \ln \hat{f}_i + C)^\beta$

Como la temperatura es igual en ambas fases  $C(T)$  se cancela

$$\ln \hat{f}_i^\alpha = \ln \hat{f}_i^\beta \longrightarrow \boxed{\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta} \quad i=1,2\dots N$$

La condición de equilibrio entre fases queda planteada en términos del **criterio de isofugacidad** (igualdad de fugacidades en ambas fases)

También podemos plantear la condición de equilibrio en términos de los coeficientes de fugacidad:

$$(\hat{\phi}_i y_i P)^\alpha = (\hat{\phi}_i y_i P)^\beta \longrightarrow \boxed{(\hat{\phi}_i y_i)^\alpha = (\hat{\phi}_i y_i)^\beta}$$



Si aplicamos la ecuación anterior al cálculo del equilibrio líquido-vapor, designando  $y_i$  a las composiciones en fase vapor y  $x_i$  a las fracciones molares en la fase líquida:

$$\hat{\phi}_i^V y_i = \hat{\phi}_i^L x_i$$

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V}$$

Como  $\ln \hat{\phi}_i$  es una propiedad molar parcial, es función de  $T$ ,  $P$  y la composición de la fase respectiva.

Por esta razón  $K_i$  es función de  $T$ ,  $P$ ,  $x_i$  e  $y_i$ .

Sólo en casos particulares (por ejemplo cuando en el equilibrio participan soluciones ideales y/o mezclas de gases ideales) la dependencia de  $K_i$  con la composición desaparece.

Por lo tanto, en términos generales, el cálculo de las condiciones de equilibrio líquido-vapor resulta iterativo.

# Relación entre propiedades de exceso y propiedades residuales

Para una propiedad termodinámica extensiva  $M$ , se define la propiedad de exceso como:

$$M^E = M - M^{\text{id}} = \Delta M_M - \Delta M_M^{\text{id}} \quad (1)$$

donde  $\Delta M_M = M - \sum x_i M_i$

La propiedad  $M$  de la mezcla y las propiedades  $M_i$  de los componentes puros incluyen una contribución de gases ideales y una contribución residual. Por lo tanto:

$$\Delta M_M = (M^{\text{gi}} + M^R) - \sum x_i (M_i^{\text{gi}} + M_i^R)$$

$$\Delta M_M = M^R - \sum x_i M_i^R + M^{\text{gi}} - \sum x_i M_i^{\text{gi}} = M^R - \sum x_i M_i^R + \Delta M_M^{\text{gi}} \quad (2)$$

Una solución ideal verifica los mismos cambios de propiedades de mezclado que los gases ideales. Por lo tanto:

$$\Delta M_M^{\text{id}} = \Delta M_M^{\text{gi}} \quad (3)$$

Combinando (1), (2) y (3):

$$\boxed{M^E = M^R - \sum x_i M_i^R}$$

Aplicamos la ecuación  $M^E = M^R - \sum x_i M_i^R$  a la propiedad  $G/RT$

$$G^E / RT = G^R / RT - \sum x_i G_i^R / RT \quad (1)$$

Sabemos que la función  $\ln \gamma_i$  es la propiedad molar parcial de  $G^E / RT$

$$G^E / RT = \sum x_i \ln \gamma_i \quad (2)$$

Por otra parte  $\ln \hat{\phi}_i$  es la propiedad molar parcial de  $G^R / RT$

$$G^R / RT = \sum x_i \ln \hat{\phi}_i \quad (3)$$

Para cada componente puro:  $\ln \phi_i = G_i^R / RT \quad (4)$

Combinando las ecuaciones (1) a (4): 
$$\sum x_i \ln \gamma_i = \sum x_i \ln \hat{\phi}_i - \sum x_i \ln \phi_i$$

$$\gamma_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i}$$

# Cálculo de coeficientes de fugacidad de compuestos puros

$$\left. \begin{array}{l} \text{De la definición de fugacidad } f_i, \text{ a } T = \text{cte:} \\ \text{De la relación fundamental, a } T = \text{cte:} \end{array} \right\} \begin{array}{l} dG_i = RT d \ln f_i \\ dG_i = V_i dP \end{array}$$
$$\longrightarrow \boxed{d \ln f_i = \frac{V_i}{RT} dP} \quad T = \text{cte}$$

$$d \ln f_i = d \ln(\phi_i P) = d \ln \phi_i + d \ln P = d \ln \phi_i + \frac{dP}{P}$$

$$d \ln \phi_i + \frac{dP}{P} = \frac{V_i}{RT} dP \quad \longrightarrow \quad d \ln \phi_i = \left( \frac{V_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad T = \text{cte}$$

$$\text{Integrando entre } P=0 \text{ y } P: \quad \boxed{\ln \phi_i = \int_0^P \left( \frac{V_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP} \quad T = \text{cte}$$

Para calcular  $\phi_i$  se requiere conocer el comportamiento PVT o comportamiento volumétrico de la materia.

Integrando distintos modelos PVT, se obtienen ecuaciones específicas para cada uno de esos modelos.

# Coeficientes de fugacidad de compuestos puros

## Ecuación virial

$$\ln \phi_i = \frac{BP}{RT} = \left( \frac{BP_c}{RT_c} \right) \frac{P_r}{T_r} = (B^0 + \omega B^1) \frac{P_r}{T_r}$$

## Tablas de Lee-Kesler

$$\ln \phi_i = \ln \phi^0 + \omega \ln \phi^1 \quad \phi_i = \phi^0 \times (\phi^1)^\omega \quad \phi^0 = f(T_r, P_r) \quad \phi^1 = f(T_r, P_r)$$

## Ecuación de van der Waals

$$\ln \phi_i = z - 1 - \ln \left[ z \left( 1 - \frac{b}{V} \right) \right] - \frac{a}{RTV} = z - 1 - \ln(z - B) - \frac{A}{z} \quad B = \frac{1}{8} \frac{P_r}{T_r} \quad A = \frac{27}{64} \frac{P_r}{T_r^2}$$

## Ecuación de Redlich-Kwong

$$\ln \phi_i = z - 1 - \ln \left[ z \left( 1 - \frac{b}{V} \right) \right] - \frac{a}{bRT^{1.5}} \ln \left( 1 + \frac{b}{V} \right) = z - 1 - \ln(z - B) - \frac{A}{B} \ln \left( 1 + \frac{B}{z} \right)$$

## Ecuación de Soave-Redlich-Kwong

$$\ln \phi_i = z - 1 - \ln \left[ z \left( 1 - \frac{b}{V} \right) \right] - \frac{a\alpha}{bRT} \ln \left( 1 + \frac{b}{V} \right) = z - 1 - \ln(z - B) - \frac{A}{B} \ln \left( 1 + \frac{B}{z} \right)$$

## Ecuación de Peng-Robinson

$$\ln \phi_i = z - 1 - \ln(z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left( \frac{z + 2.414B}{z - 0.414B} \right)$$

Ejemplo: Calcular la fugacidad del vapor de agua a 200°C y 10 bar.

a) Utilizando las tablas de vapor de agua

$$dG_i = RT d \ln f_i \quad T = \text{cte}$$

Integramos esta ecuación a  $T = 200^\circ\text{C}$ , entre un estado de referencia (\*) a baja presión en el que  $f^* = P$ , y la presión  $P = 10 \text{ bar}$

$$G_i - G_i^* = RT \ln \left( \frac{f_i}{f_i^*} \right) = RT \ln \left( \frac{f_i}{P^*} \right) \longrightarrow \boxed{f_i = P^* \exp \left( \frac{G_i - G_i^*}{RT} \right)}$$

Elegimos como estado de referencia la presión mas baja a la que haya datos en la tabla de vapor, para la temperatura de 200°C

$$\left. \begin{array}{l} T = 200^\circ\text{C} \\ P^* = 1 \text{ kPa} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} H^* = 2880.1 \text{ kJ/kg} \\ S^* = 9.9679 \text{ kJ/kg K} \end{array} \right\} G^* = -1836.21 \text{ kJ/kg}$$

$$\left. \begin{array}{l} T = 200^\circ\text{C} \\ P = 1000 \text{ kPa} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} H = 2826.8 \text{ kJ/kg} \\ S = 6.6922 \text{ kJ/kg K} \end{array} \right\} G = -339.61 \text{ kJ/kg}$$

$$f_i = P^* \exp\left(\frac{G_i - G_i^*}{RT}\right) \longrightarrow f_i = 1\text{kPa} \exp\left(\frac{(-339.61 + 1836.21) \cdot 18}{8.314 \times 473.15}\right)$$

$$\boxed{f_i = 942\text{kPa} = 9.42\text{bar}}$$

b) Utilizando la ecuación del virial

$$\ln \phi_i = \frac{BP}{RT} = \left(\frac{BP_C}{RT_C}\right) \frac{P_r}{T_r} = (B^0 + \omega B^1) \frac{P_r}{T_r}$$

Para el agua:  $T_C = 647.3\text{K}$   $P_C = 220.3\text{bar}$   $\omega = 0.345$

$$\left. \begin{array}{l} T_r = 0.7309 \\ P_r = 0.04535 \end{array} \right\} \begin{array}{l} B^0 = 0.083 - 0.422 / T_r^{2.6} = -0.61376 \\ B^1 = 0.139 - 0.172 / T_r^{4.2} = -0.50247 \end{array}$$

$$\ln \phi_i = (-0.61376 - 0.345 \times 0.50247) \frac{0.04535}{0.7309} \quad \ln \phi_i = -4.884 \times 10^{-2}$$

$$\phi_i = 0.952 \longrightarrow \boxed{f_i = 9.52\text{bar}}$$

c) Utilizando las tablas de Lee-Kesler

$$\ln \phi_i = \ln \phi^0 + \omega \ln \phi^1 \longrightarrow \phi_i = \phi^0 \times (\phi^1)^\omega$$

De tablas, interpolando:

$$\left. \begin{array}{l} T_r = 0.7309 \\ P_r = 0.04535 \end{array} \right\} \phi^0 = 0.9621 \quad \phi^1 = 0.9659$$

$$\phi = 0.9621(0.9659)^{0.345} \quad \phi = 0.9506 \quad \boxed{f = 9.506 \text{ bar}}$$

d) Utilizando la ecuación de van der Waals

$$\ln \phi_i = z - 1 - \ln(z - B) - \frac{A}{z}$$

Debemos resolver primero la ecuación cúbica en Z

$$z = \frac{z}{z - B} - \frac{A}{z} \quad A = \frac{27}{64} \frac{P_r}{T_r^2} = 3.5813 \times 10^{-2} \quad B = \frac{1}{8} \frac{P_r}{T_r} = 7.7558 \times 10^{-3} \quad z = 0.9712$$

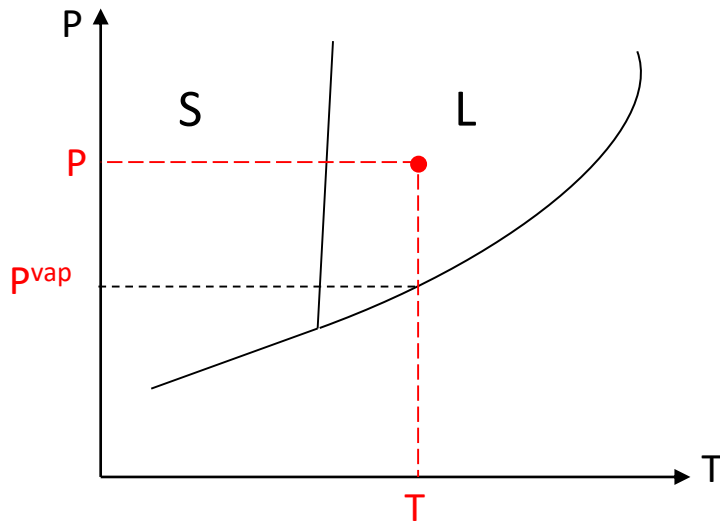
$$\ln \phi_i = 0.9712 - 1 - \ln(0.9712 - 0.0077558) - \frac{0.035813}{0.9712} = -2.843 \times 10^{-2}$$

$$\phi_i = 0.972$$

$$\boxed{f_i = 9.72 \text{ bar}}$$



# Fugacidades de sólidos y líquidos puros



Queremos evaluar la fugacidad  $f_i$  de un líquido que se encuentra a temperatura  $T$  y presión  $P$

A la temperatura  $T$  el líquido tendrá una presión de vapor  $P^{\text{vap}}$

Para evaluar la fugacidad  $f_i$  del líquido podemos seguir el siguiente camino:

1. Evaluamos la fugacidad  $f_i$  del líquido saturado a  $T$  y  $P^{\text{vap}}$ . El criterio de isofugacidad establece que la fugacidad del líquido saturado debe ser igual a la del vapor saturado a las mismas condiciones

$$f^{\text{Lsat}} = f^{\text{Vsat}} = \phi^{\text{sat}} P^{\text{vap}}$$

donde  $\phi^{\text{sat}}$  se evalúa a la temperatura  $T$  y la presión  $P^{\text{vap}}$  del componente

El cálculo de  $\phi^{\text{sat}}$  puede hacerse utilizando un modelo PVT de fase vapor

2. Corregimos el valor de  $f_i^{\text{Lsat}}$  teniendo en cuenta cómo varía la fugacidad con la presión

Para ello partimos de  $dG_i = RT d \ln f_i = V_i dP$

e integramos entre  $P^{\text{vap}}$  y  $P$   $\int_{f^{\text{sat}}}^f d \ln f_i = \int_{P^{\text{vap}}}^P \frac{V_i}{RT} dP$

$$\ln \left( \frac{f_i}{f_i^{\text{sat}}} \right) = \int_{P^{\text{vap}}}^P \frac{V_i}{RT} dP$$

donde  $V_i$  es el volumen molar del líquido. Suponiendo que el líquido es incompresible ( $V_i$  constante):

$$f_i = f_i^{\text{sat}} \exp \left[ \frac{V_i}{RT} (P - P_i^{\text{vap}}) \right]$$

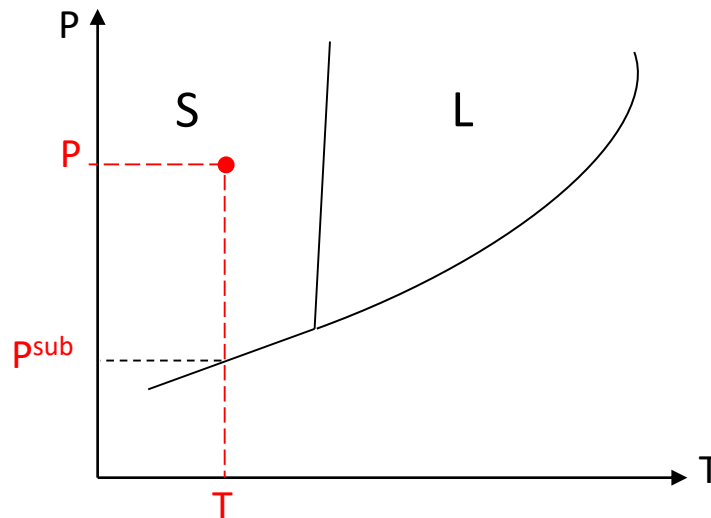
El término exponencial se denomina **corrección de Poynting POY**

$$\text{POY}_i = \exp \left[ \frac{V_i}{RT} (P - P_i^{\text{vap}}) \right]$$

La fugacidad del líquido a temperatura  $T$  y presión  $P$  resulta entonces:

$$f_i = f_i^{\text{sat}} \text{POY}_i = \phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{vap}} \text{POY}_i$$

El tratamiento es similar para calcular las fugacidades de sólidos. En este caso la presión de referencia es la presión de sublimación del sólido. El  $\phi^{\text{sat}}$  se evalúa a  $T$  y a la presión de sublimación. El volumen en la corrección de Poynting corresponde al volumen de un sólido



$$f_i = f_i^{\text{sat}} \text{POY}_i = \phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sub}} \text{POY}_i$$

$\phi^{\text{sat}}$  se calcula a la presión de sublimación del sólido a la temperatura  $T$

Ejemplo: Calcular la fugacidad del agua líquida a 200°C y 40 bar

Utilizamos las tablas de vapor de agua para calcular primero la fugacidad del agua líquida saturada a 200°C ( $P^{\text{vap}} = 1554.9 \text{ kPa}$ )

$$\left. \begin{array}{l} T = 200^\circ\text{C} \\ P^* = 1 \text{ kPa} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} H^* = 2880.1 \text{ kJ/kg} \\ S^* = 9.9679 \text{ kJ/kg K} \end{array} \right\} G^* = -1836.21 \text{ kJ/kg}$$

$$\left. \begin{array}{l} T = 200^\circ\text{C} \\ P = 1554.9 \text{ kPa} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} H = 2790.9 \text{ kJ/kg} \\ S = 6.4278 \text{ kJ/kg K} \end{array} \right\} G = -250.4 \text{ kJ/kg}$$

$$f_i^{\text{sat}} = 1 \text{ kPa} \exp\left(\frac{(-250.4 + 1836.21) \cdot 18}{8.314 \times 473.15}\right)$$

$$f_i^{\text{sat}} = 1417 \text{ kPa} = 14.17 \text{ bar}$$

Para el cálculo de la corrección de Poynting suponemos que el volumen del líquido se mantiene constante con la presión y que es numéricamente igual al volumen del agua líquida saturada a 200°C

$$\text{POY}_i = \exp\left[\frac{20.808}{83.146 \times 473.15} (40 - 15.549)\right]$$

$$\text{POY}_i = 1.013$$

$$f_i = f_i^{\text{sat}} \text{POY}_i = 14.17 \text{ bar} \times 1.013$$

$$f_i = 14.35 \text{ bar}$$

Vemos que el valor de  $f$  se mantiene prácticamente constante con la presión, ya que  $\text{POY} \cong 1$

Calculamos el valor del coeficiente de fugacidad del agua líquida a  $200^\circ\text{C}$  y 40 bar:

$$\phi_i = \frac{f_i}{P} = \frac{14.35}{40}$$

$$\phi_i = 0.359$$

Vemos que el coeficiente de fugacidad de un líquido es apreciablemente inferior a la unidad.

## Cálculo de coeficientes de fugacidad en mezclas

Recordemos que  $\hat{\ln \phi}_i$  es la propiedad molar parcial correspondiente a la propiedad molar  $\ln \phi$

$$\hat{\ln \phi}_i = \left( \frac{\partial n \ln \phi}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

De aquí surge que el valor de  $\hat{\phi}_i$  depende de la composición de la mezcla. Por ende, depende de la forma en que el modelo PVT cuantifica la variación de las propiedades con la composición

### Cálculo de $\hat{\phi}_i$ con la ecuación virial

Para un componente puro vimos que  $\ln \phi_i = \frac{PB_i}{RT}$  donde  $B_i$  es el segundo coeficiente de fugacidad del componente  $i$  puro

Para una mezcla  $\ln \phi = \frac{PB}{RT}$  donde  $B$  representa el segundo coeficiente virial de la mezcla

Debemos saber cómo calcular el segundo coeficiente virial de una mezcla.

La Termodinámica Estadística demuestra que el segundo coeficiente virial de una mezcla es una función cuadrática en composición, calculada a través de una doble sumatoria:

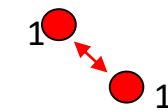
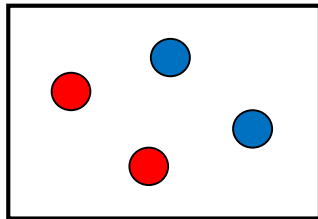
$$B = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j B_{ij}$$

$y_i$  e  $y_j$  son las fracciones molares de los componentes  $i$  y  $j$

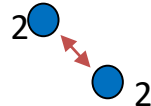
Para una mezcla binaria de componentes 1 y 2:

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}$$

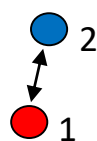
Recordemos que los segundos coeficientes viriales cuantifican interacciones entre pares de moléculas. En una mezcla binaria de compuestos 1 y 2, habrá tres tipos de pares de interacción: 1-1, 2-2 y 1-2



$B_{11}$  es el segundo coeficiente virial del compuesto 1 puro



$B_{22}$  es el segundo coeficiente virial del compuesto 2 puro



$B_{12}$  es el segundo coeficiente virial cruzado

(interacción entre una molécula 1 y una molécula 2)

$$B_{12} = B_{21}$$

Otra forma de escribir la ecuación  $B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}$  es:

$$\boxed{B = y_1 B_{11} + y_2 B_{22} + y_1 y_2 \delta_{12}} \quad \text{donde} \quad \boxed{\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}}$$

Obtenemos la expresión de  $\ln \hat{\phi}_i$  derivando respecto de  $n_i$ :

$$\ln \hat{\phi}_i = \left( \frac{\partial n B P / RT}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \frac{P}{RT} \left( \frac{\partial n B}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \longrightarrow \boxed{\ln \hat{\phi}_i = \frac{P \bar{B}_i}{RT}}$$

$$\bar{B}_1 = \frac{\partial}{\partial n_1} \left[ n_1 B_{11} + n_2 B_{22} + \frac{n_1 n_2}{n} \delta_{12} \right] = B_{11} + \frac{n_2 n - n_1 n_2}{n^2} \delta_{12} \longrightarrow \boxed{\bar{B}_1 = B_{11} + y_2^2 \delta_{12}}$$

Similarmente:  $\boxed{\bar{B}_2 = B_{22} + y_1^2 \delta_{12}}$

Los coeficientes de fugacidad en una mezcla binaria son:

$$\boxed{\ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT} (B_{11} + y_2^2 \delta_{12})} \quad \boxed{\ln \hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT} (B_{22} + y_1^2 \delta_{12})} \quad \text{con:} \quad \boxed{\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}}$$



## Cálculo de $\hat{\phi}_i$ con ecuaciones de estado cúbicas

En el caso de las ecuaciones de estado cúbicas, se plantean las siguientes ecuaciones para calcular los parámetros  $a$  y  $b$  de la mezcla

$$b = \sum y_i b_i \quad a = \sum \sum y_i y_j a_{ij} \quad \text{donde} \quad a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$$

$k_{ij}$  es un parámetro de interacción binaria que se obtiene ajustando datos experimentales del equilibrio entre fases de mezclas binarias

Si  $k_{ij} = 0$  el parámetro  $a$  de la mezcla resulta:  $\sqrt{a} = \sum y_i \sqrt{a_i}$

Para la ecuación de van der Waals

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{V - b} - \ln \left[ z \left( 1 - \frac{b}{V} \right) \right] - \frac{2\sqrt{a}a_i}{RTV}$$

Ecuación de Soave-Redlich-Kwong

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} (z - 1) - \ln \left[ z \left( 1 - \frac{b}{V} \right) \right] + \frac{a\alpha}{bRT} \left[ \frac{b_i}{b} - \frac{2}{a\alpha} \sum_j y_j (a\alpha)_{ij} \right] \ln \left( 1 + \frac{b}{V} \right)$$

$$b = \sum y_i b_i \quad a\alpha = \sum \sum y_i y_j (a\alpha)_{ij} \quad (a\alpha)_{ij} = \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j} (1 - k_{ij})$$

## Fugacidades $\hat{f}_i$ en soluciones ideales

Al analizar la relación entre propiedades de exceso y propiedades residuales vimos que:

$$\gamma_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i}$$

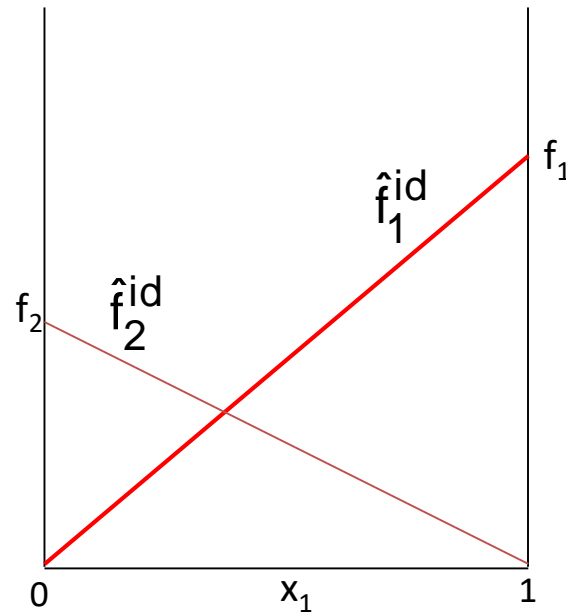
En una solución ideal  $\gamma_i = 1$  en todo el rango de composiciones. Por lo tanto el coeficiente de fugacidad del componente  $i$  en la mezcla ideal es igual al coeficiente de fugacidad del componente puro a la misma  $T$  y  $P$ :

$$\hat{\phi}_i^{\text{id}} = \phi_i$$

$$\frac{\hat{f}_i^{\text{id}}}{x_i P} = \frac{f_i}{P} \longrightarrow \hat{f}_i^{\text{id}} = f_i x_i$$

En una solución ideal la fugacidad de cada componente en la mezcla varía linealmente con la composición.

En una mezcla binaria ideal:



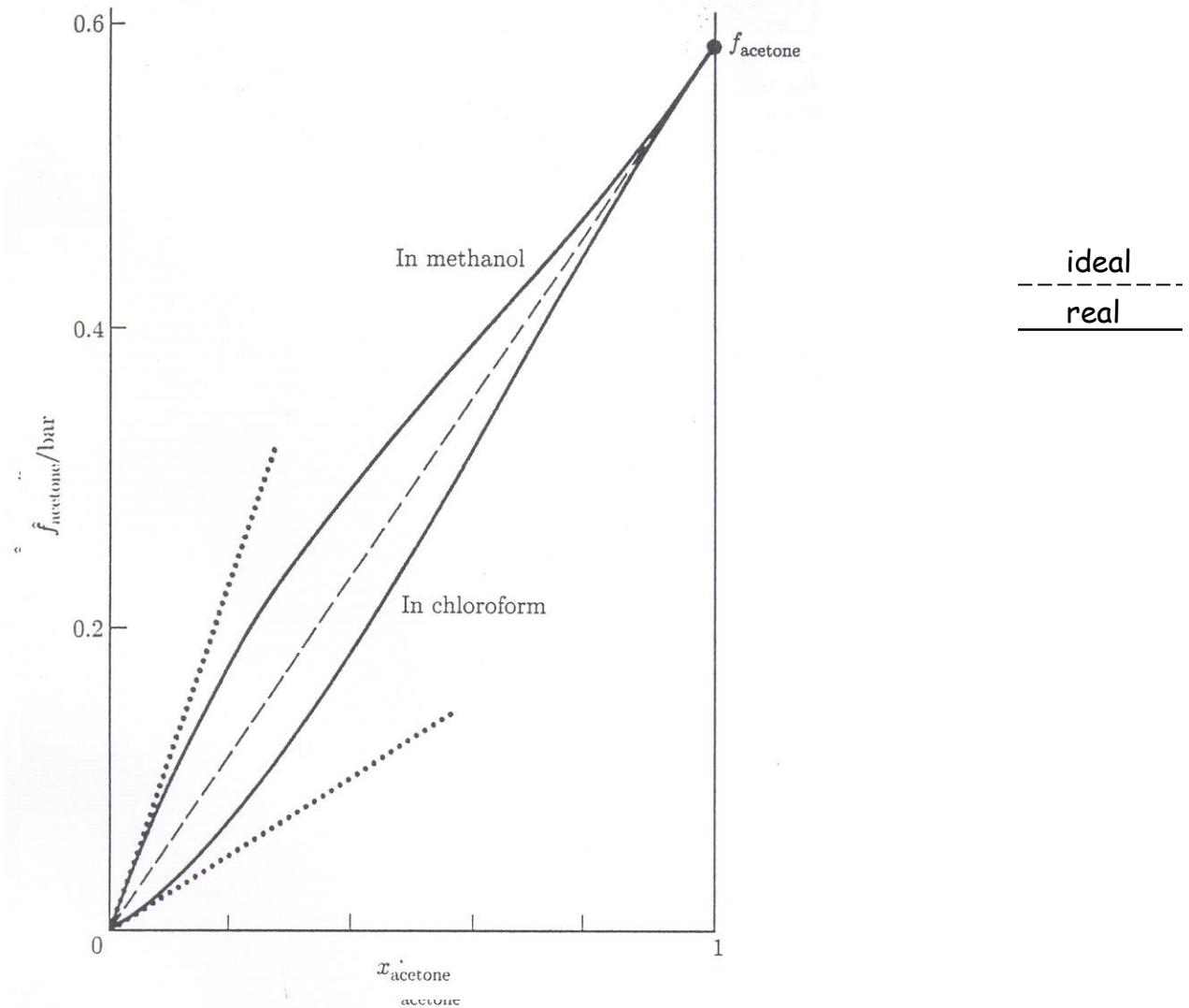
## Fugacidades $\hat{f}_i$ en soluciones no-ideales

De la relación  $\gamma_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i} \longrightarrow \gamma_i = \frac{\hat{f}_i / x_i P}{f_i / P} \longrightarrow \boxed{\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i}$

Si el sistema presenta desviaciones positivas a la ley de Raoult  $\hat{f}_i > x_i f_i > \hat{f}_i^{id}$

Si el sistema presenta desviaciones negativas a la ley de Raoult  $\hat{f}_i < x_i f_i < \hat{f}_i^{id}$

Acetona + Metanol y Acetona + Cloroformo a  $P = 1$  bar y  $T = 323$  K



En Acetona + Metanol:  $\hat{f}_{\text{ac}} > \hat{f}_{\text{ac}}^{\text{id}}$

En Acetona + Cloroformo:  $\hat{f}_{\text{ac}} < \hat{f}_{\text{ac}}^{\text{id}}$

En los límites de concentración se observan los siguientes comportamientos:

En el límite  $x_i \rightarrow 1$   $\gamma_i \cong 1 \longrightarrow \hat{f}_i$  varía linealmente con la composición

Se lo define como el límite de comportamiento ideal de Lewis- Randall (LR)

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \hat{f}_i = f_i x_i$$

Ley de Lewis-Randall

En el límite  $x_i \rightarrow 0$   $\gamma_i = \gamma_i^\infty \neq 1$   $\hat{f}_i$  tiende linealmente al valor cero, con una constante de proporcionalidad distinta de  $f_i$ , que depende del sistema.

Este límite de idealidad se define como ley de Henry. La constante de proporcionalidad se denomina constante de Henry  $k_{Hi}$  del compuesto  $i$  en la solución.

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \hat{f}_i = k_{Hi} x_i$$

Ley de Henry

$$\hat{f}_i = k_{Hi} x_i = \gamma_i^\infty x_i f_i$$

$\longrightarrow$

$$k_{Hi} = \gamma_i^\infty f_i$$

Ejemplo: El siguiente polinomio expresa la variación de la fugacidad de una mezcla binaria con la composición, a temperatura y presión constantes:

$$\ln f = A + Bx_1 - Cx_1^2$$

donde  $A$ ,  $B$  y  $C$  son función de  $T$  y  $P$  y donde  $f$  esta expresada en bar.

A partir de esta expresión calcular:

a) Fugacidad del componente 1:

Para  $x_1 = 1$

$$\ln f_1 = A + B - C$$

$$f_1 = \exp(A + B - C)$$

b) Fugacidad del componente 2:

Para  $x_2 = 1$

$$\ln f_2 = A$$

$$f_2 = \exp(A)$$

c) Coeficientes de actividad de los componentes en la mezcla:

$$\gamma_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i}$$



$$\ln \gamma_i = \ln \hat{\phi}_i - \ln \phi_i$$

$$\phi_i = \frac{f_i}{P} \longrightarrow \ln \phi_i = \ln f_i - \ln P \quad \left\{ \begin{array}{l} \ln \phi_1 = A + B - C - \ln P \\ \ln \phi_2 = A - \ln P \end{array} \right.$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \left( \frac{\partial \ln(f/P)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial (nA + n_1B - n_1^2C/n - n \ln P)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

$$\ln \hat{\phi}_1 = A + B - \frac{2n_1n - n_1^2}{n^2}C - \ln P \longrightarrow \ln \hat{\phi}_1 = A + B - (2x_1 - x_1^2)C - \ln P$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = A + \frac{n_1^2}{n^2}C - \ln P \longrightarrow \ln \hat{\phi}_2 = A + x_1^2C - \ln P$$

$$\ln \gamma_1 = A + B - (2x_1 - x_1^2)C - \ln P - A - B + C + \ln P \longrightarrow \ln \gamma_1 = Cx_2^2$$

$$\ln \gamma_2 = A + x_1^2C - \ln P - A + \ln P \longrightarrow \ln \gamma_2 = Cx_1^2$$

d) Expresión de  $G^E/RT$  en función de la composición de la mezcla

$$\frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i = x_1 C x_2^2 + x_2 C x_1^2 = C x_1 x_2 (x_1 + x_2) = C x_1 x_2$$

El modelo corresponde a la ecuación de Porter

e) Constantes de Henry del componente 1 en 2 y del 2 en 1:

$$k_{H_i} = \gamma_i^\infty f_i \quad \longrightarrow \quad \ln k_{H_i} = \ln \gamma_i^\infty + \ln f_i$$

$$\ln k_{H_1} = C + A + B - C \quad \longrightarrow \quad \boxed{k_{H_1} = \exp(A + B)}$$

$$\ln k_{H_2} = C + A \quad \longrightarrow \quad \boxed{k_{H_2} = \exp(A + C)}$$