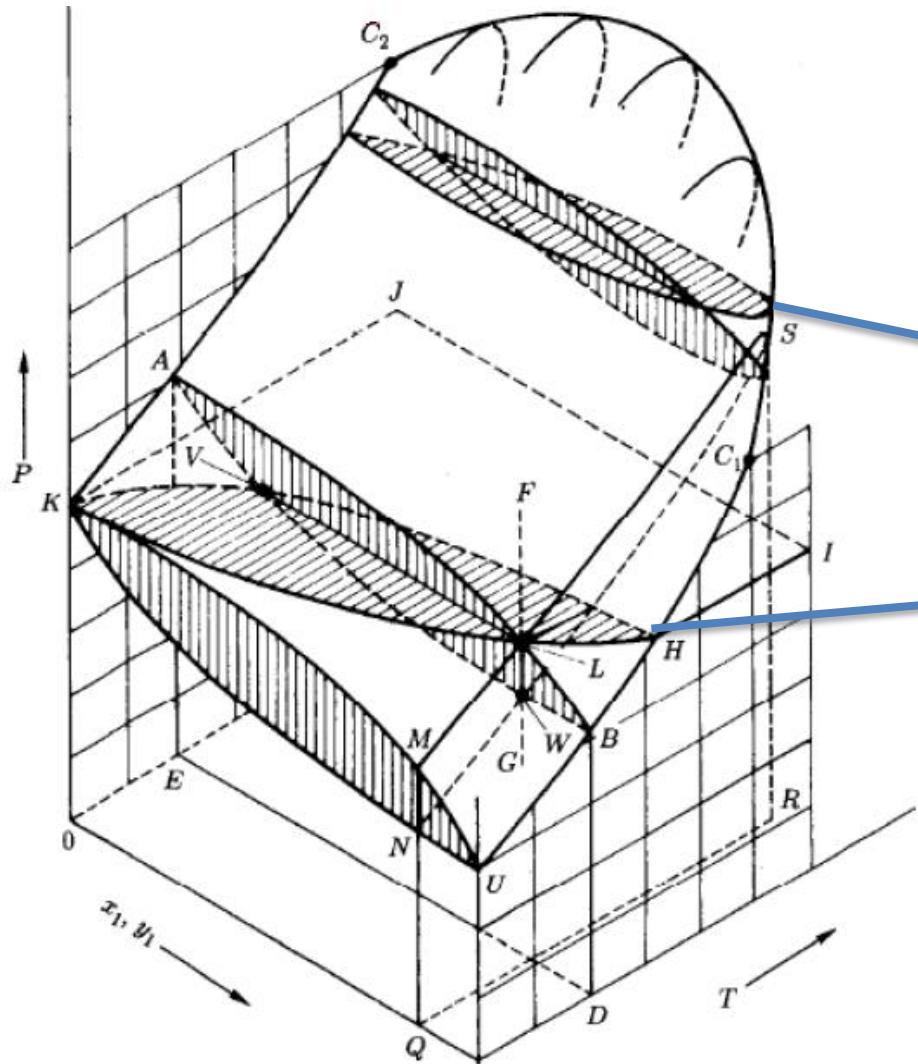
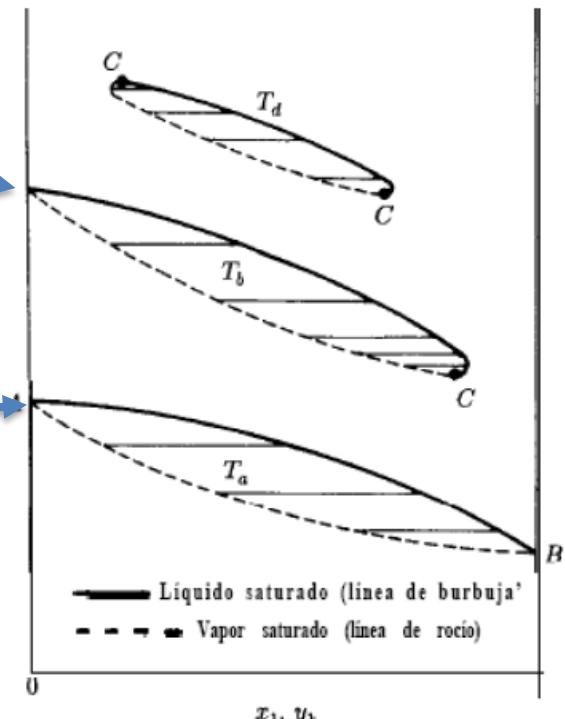


Equilibrio Líquido-Vapor



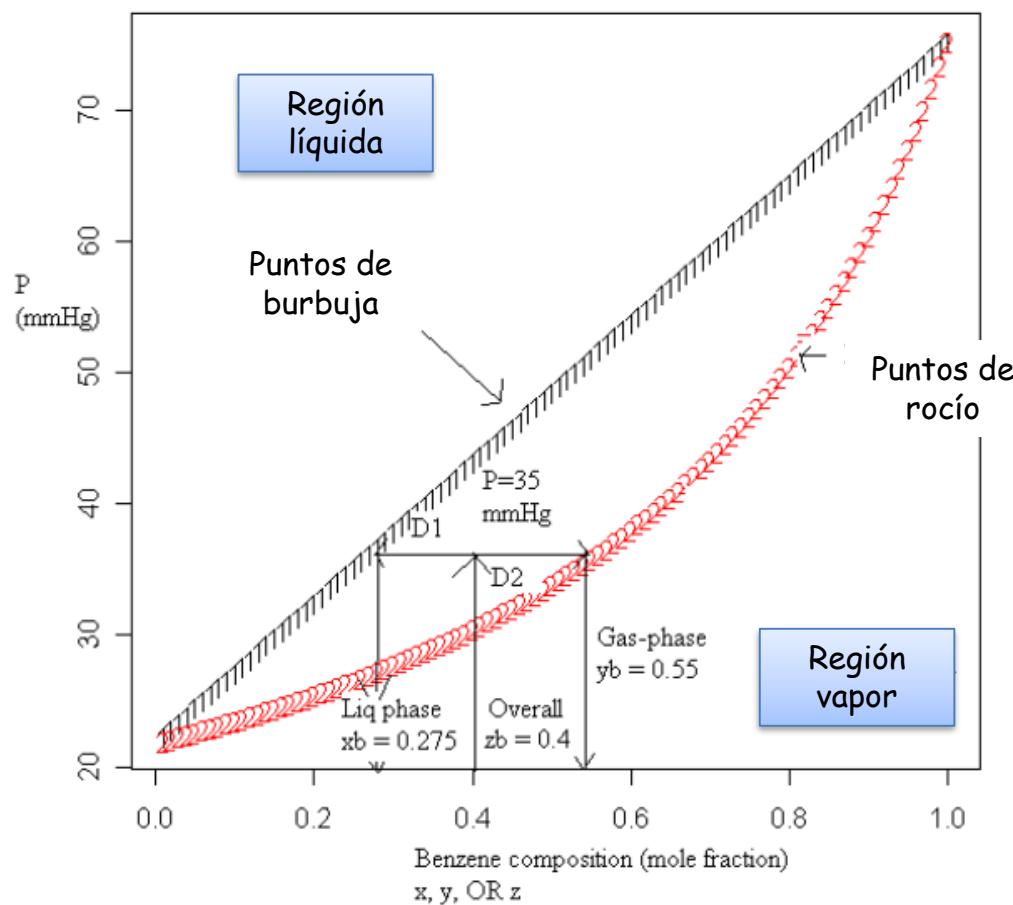
Diagramas Pxy
(A T constante)



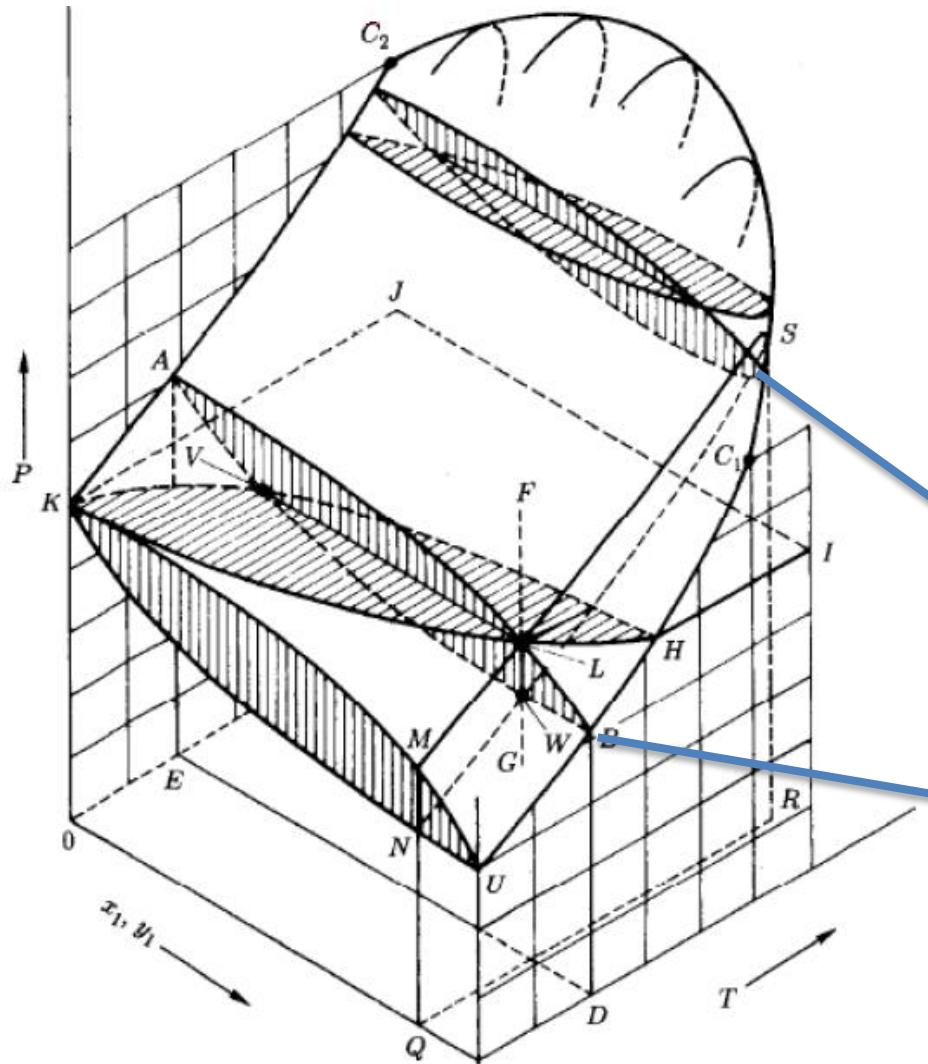
Equilibrio Líquido-Vapor Diagrama Pxy (a T cte)

Sistema: Benceno + Tolueno

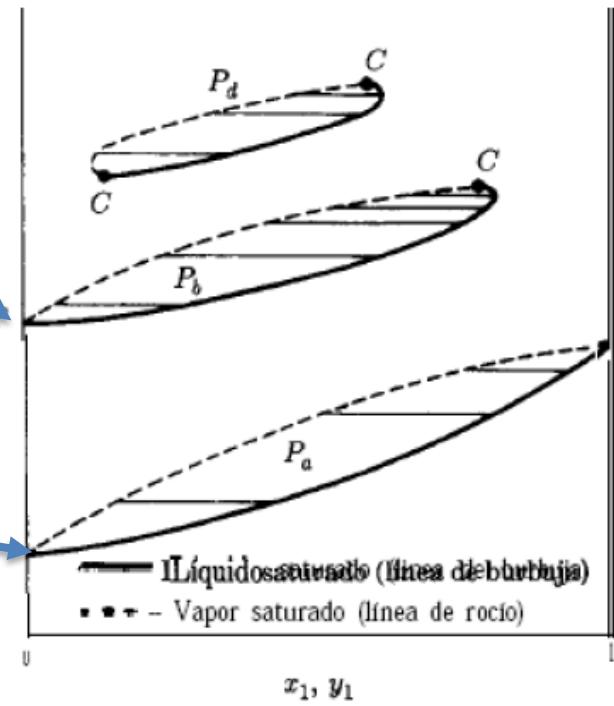
Temperatura = 20 °C



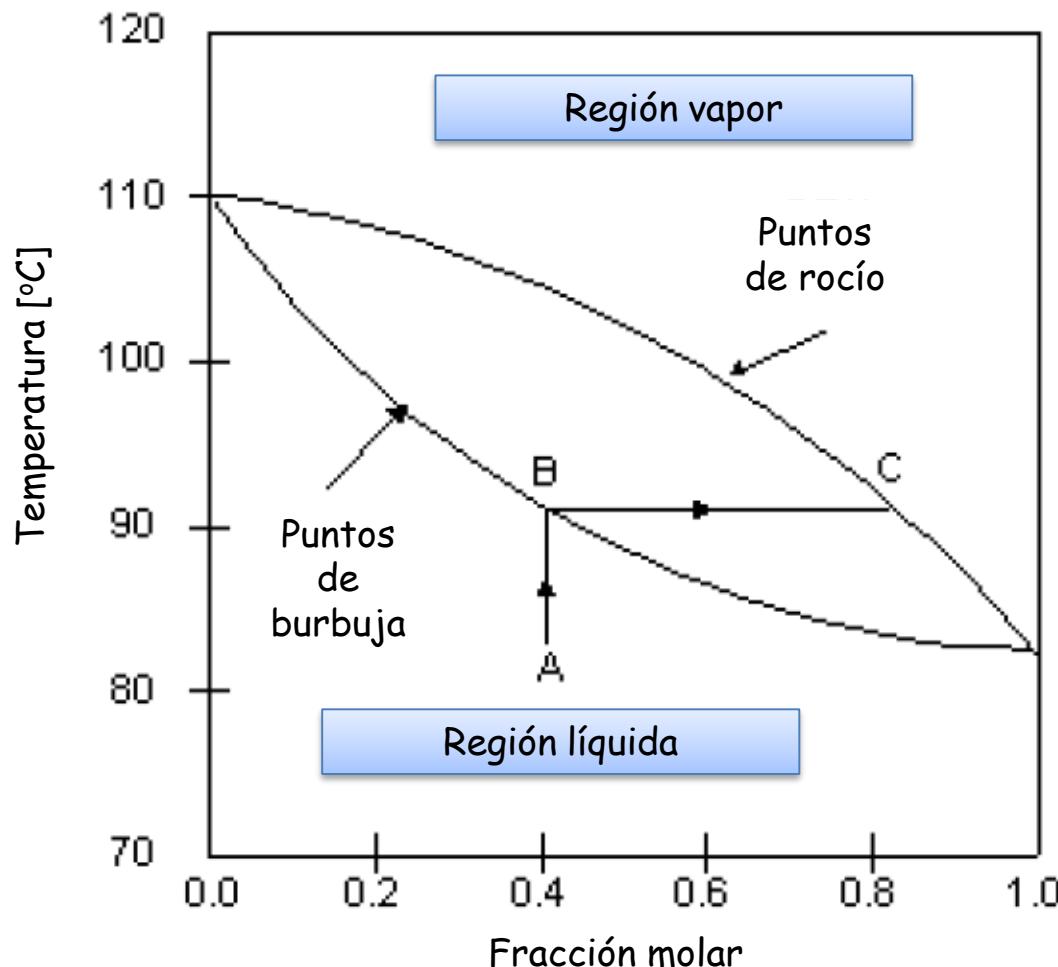
Equilibrio Líquido-Vapor



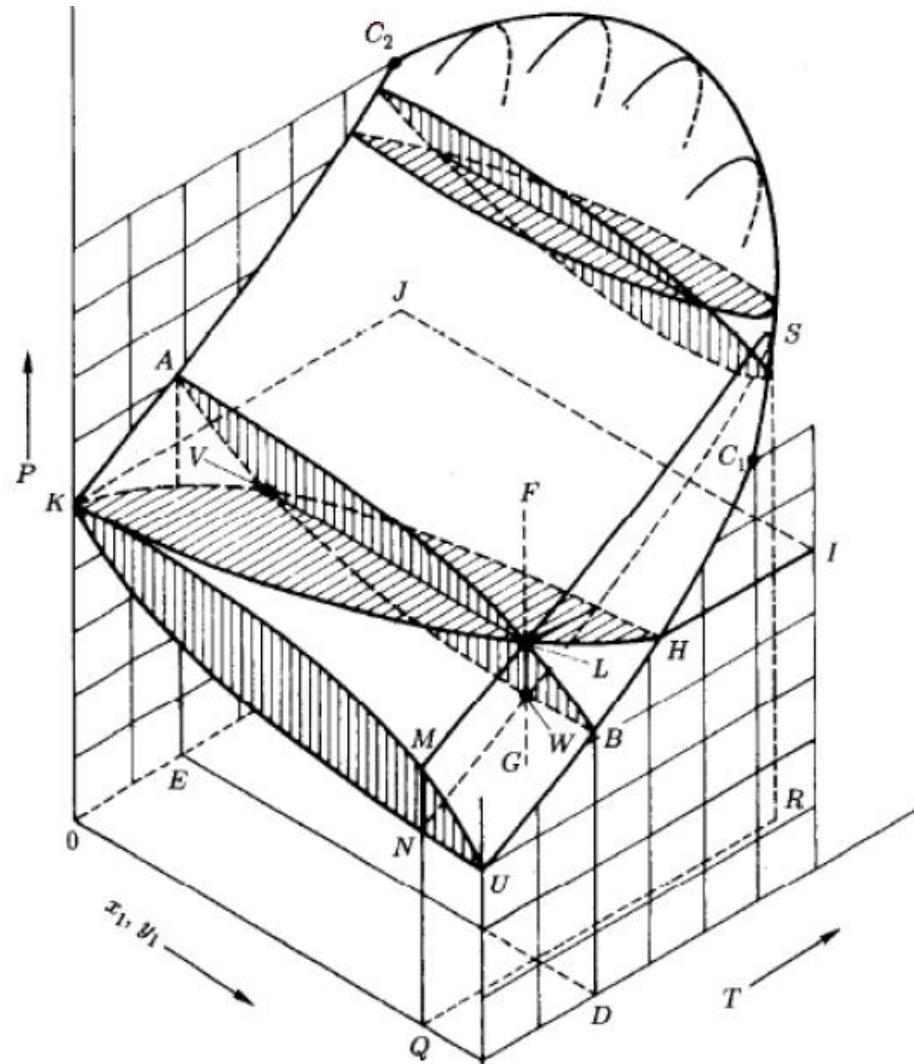
Diagramas Pxy
(A T constante)



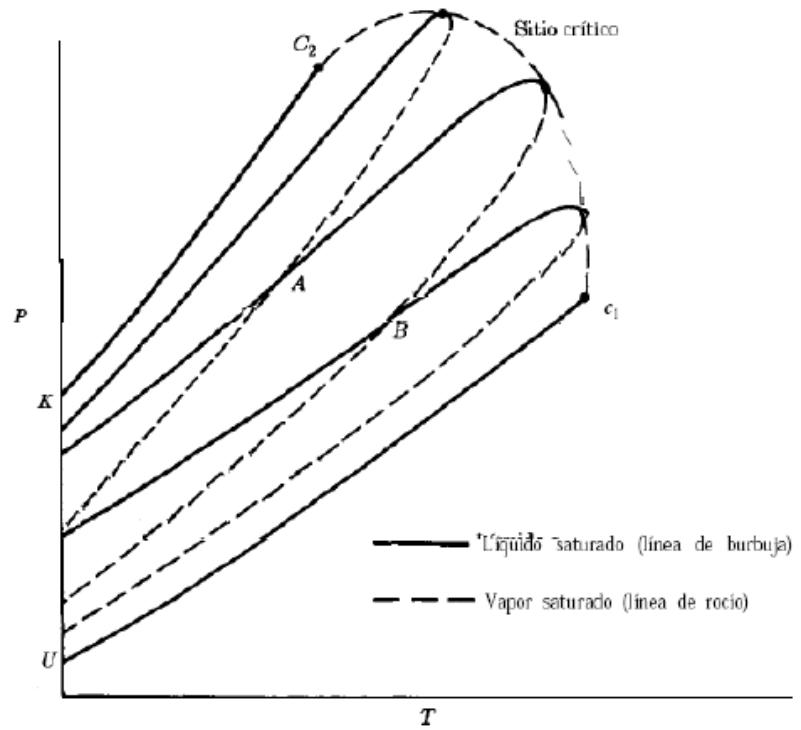
Equilibrio Líquido-Vapor Diagrama Txy (a P cte)



Equilibrio Líquido-Vapor

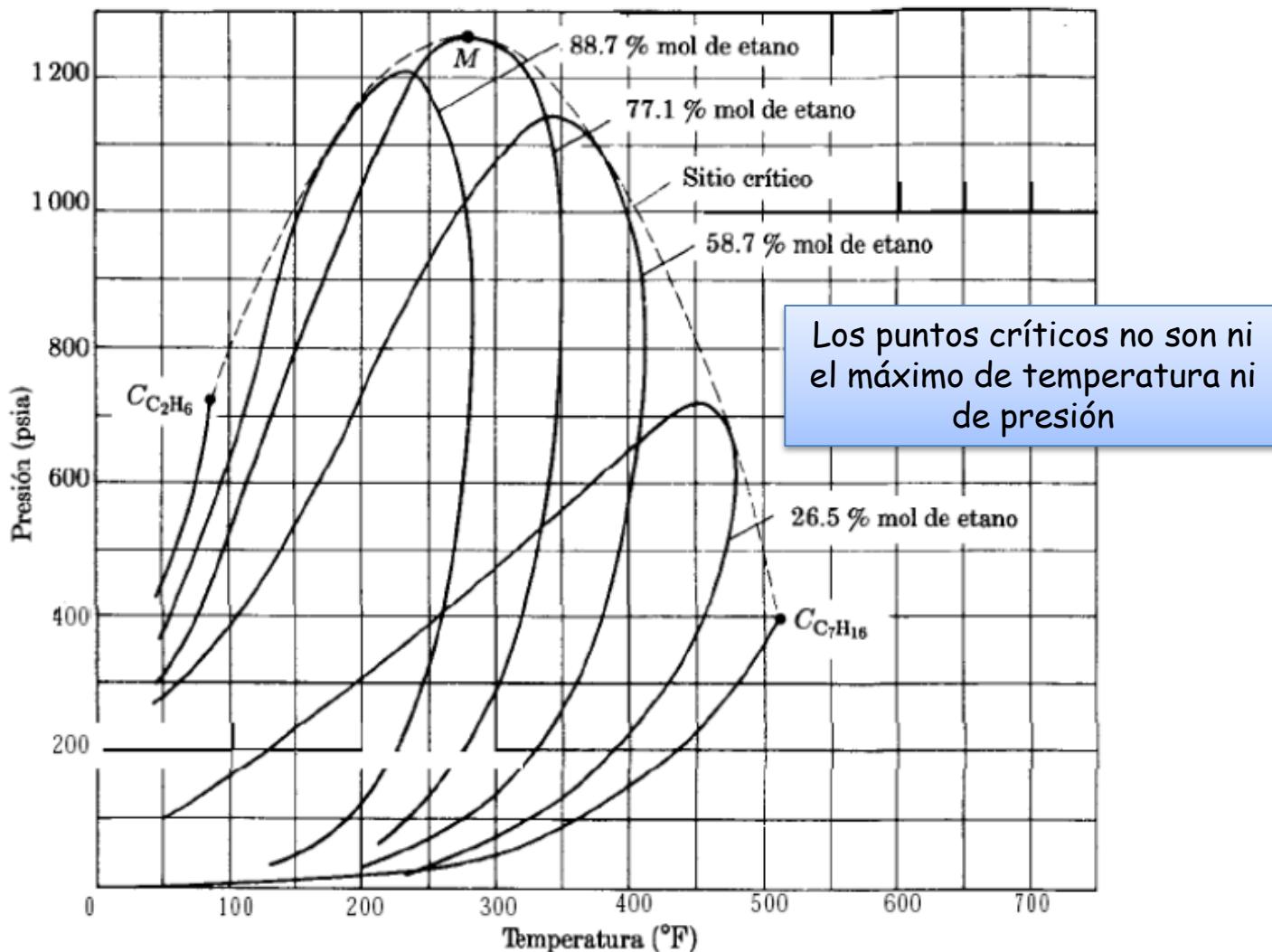


Diagramas isopléticos
($A \times_A$ constante)



Equilibrio Líquido-Vapor

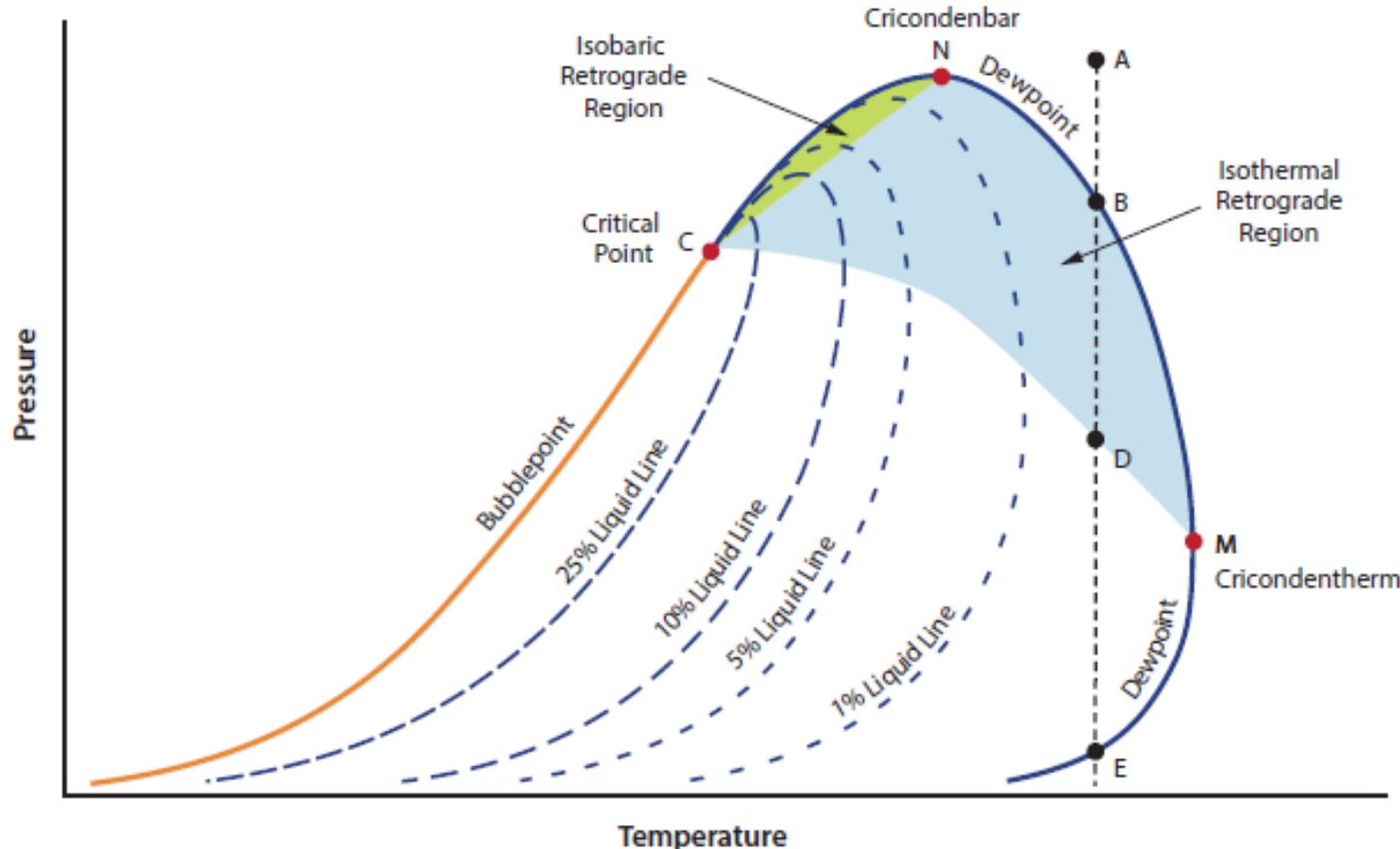
Diagrama isoplético ($a \propto_A \text{cte}$)



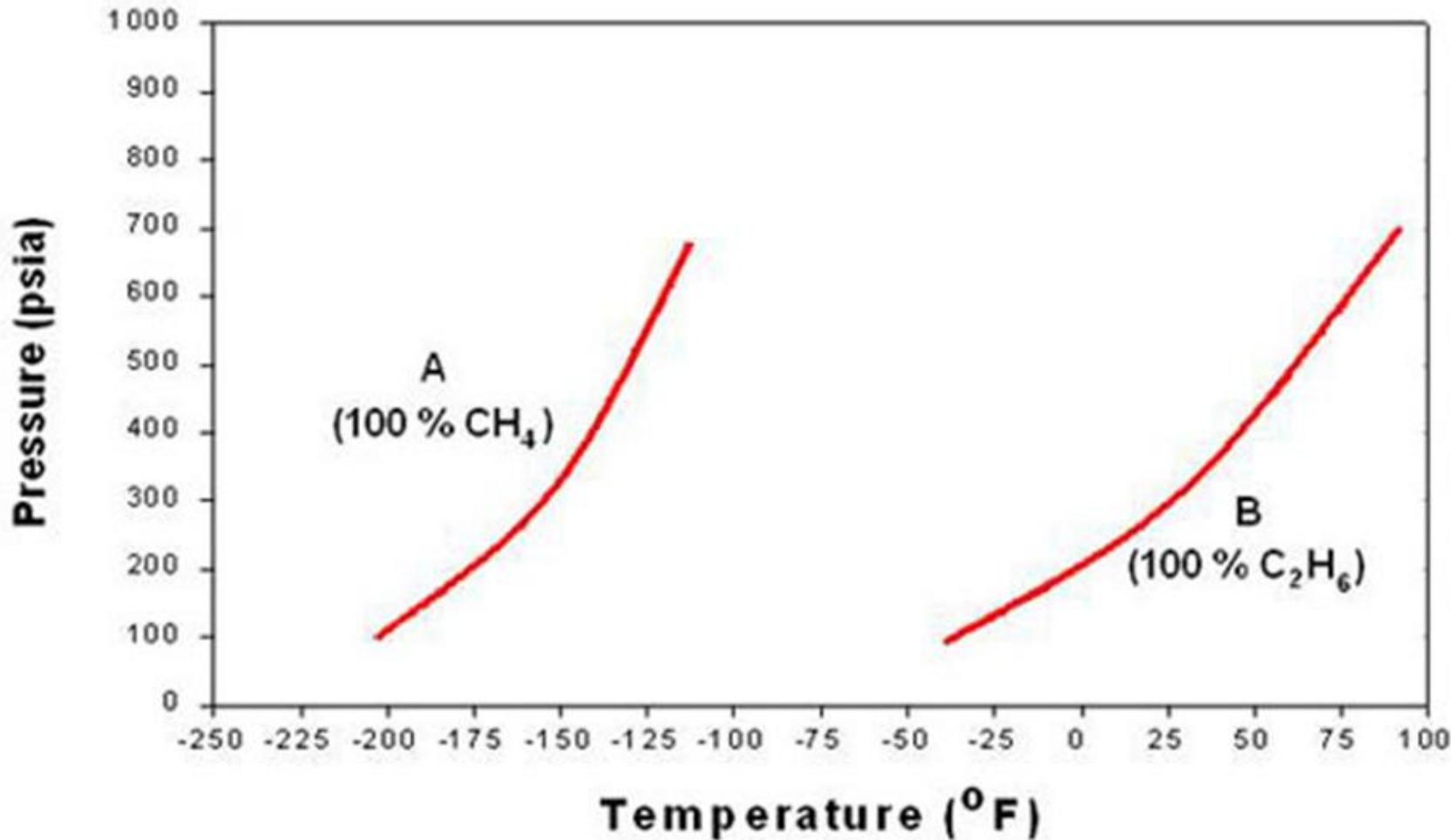
Equilibrio Líquido-Vapor

Diagrama isoplético ($a \propto_A \text{cte}$)

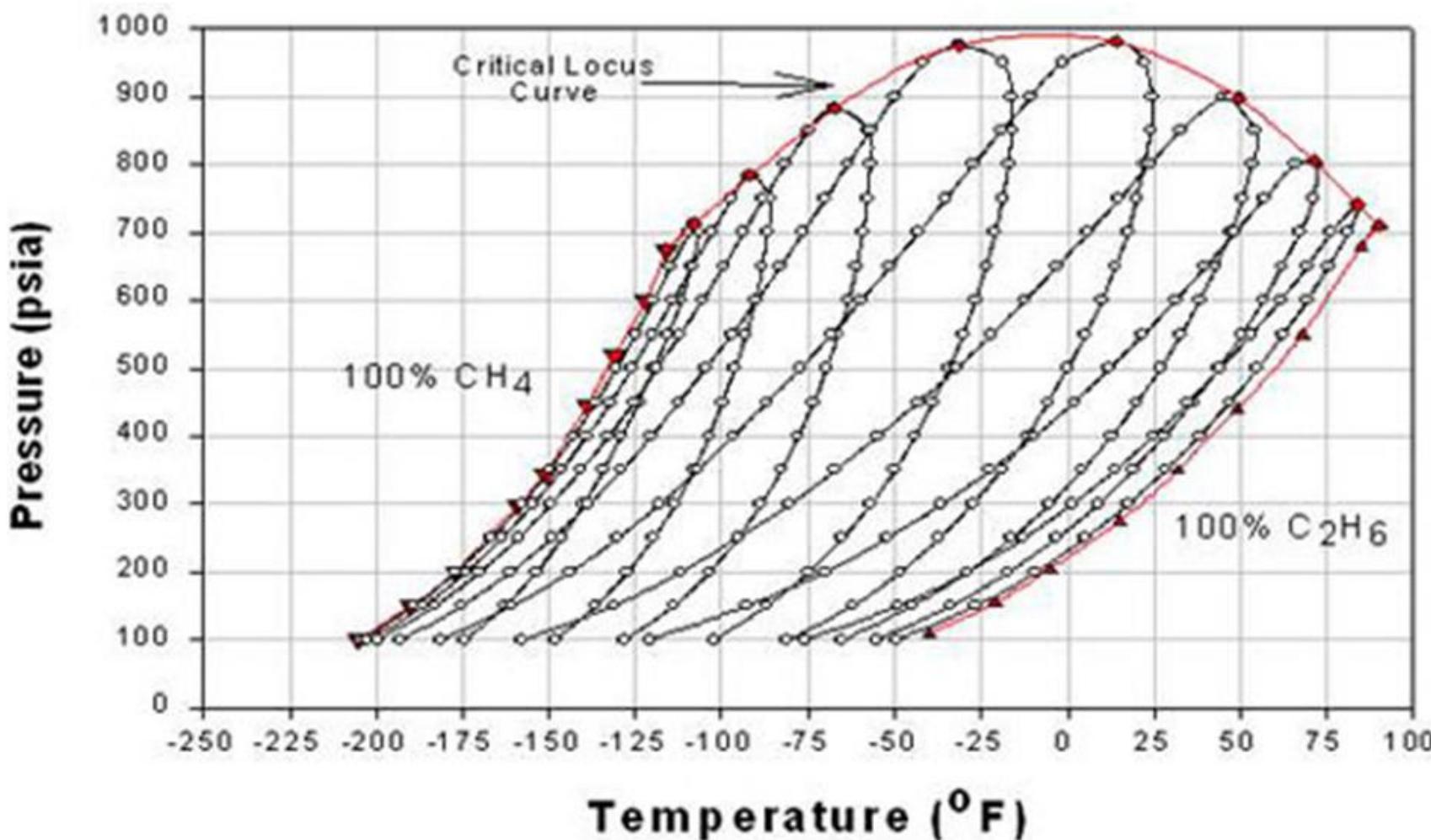
Condensación retrógrada



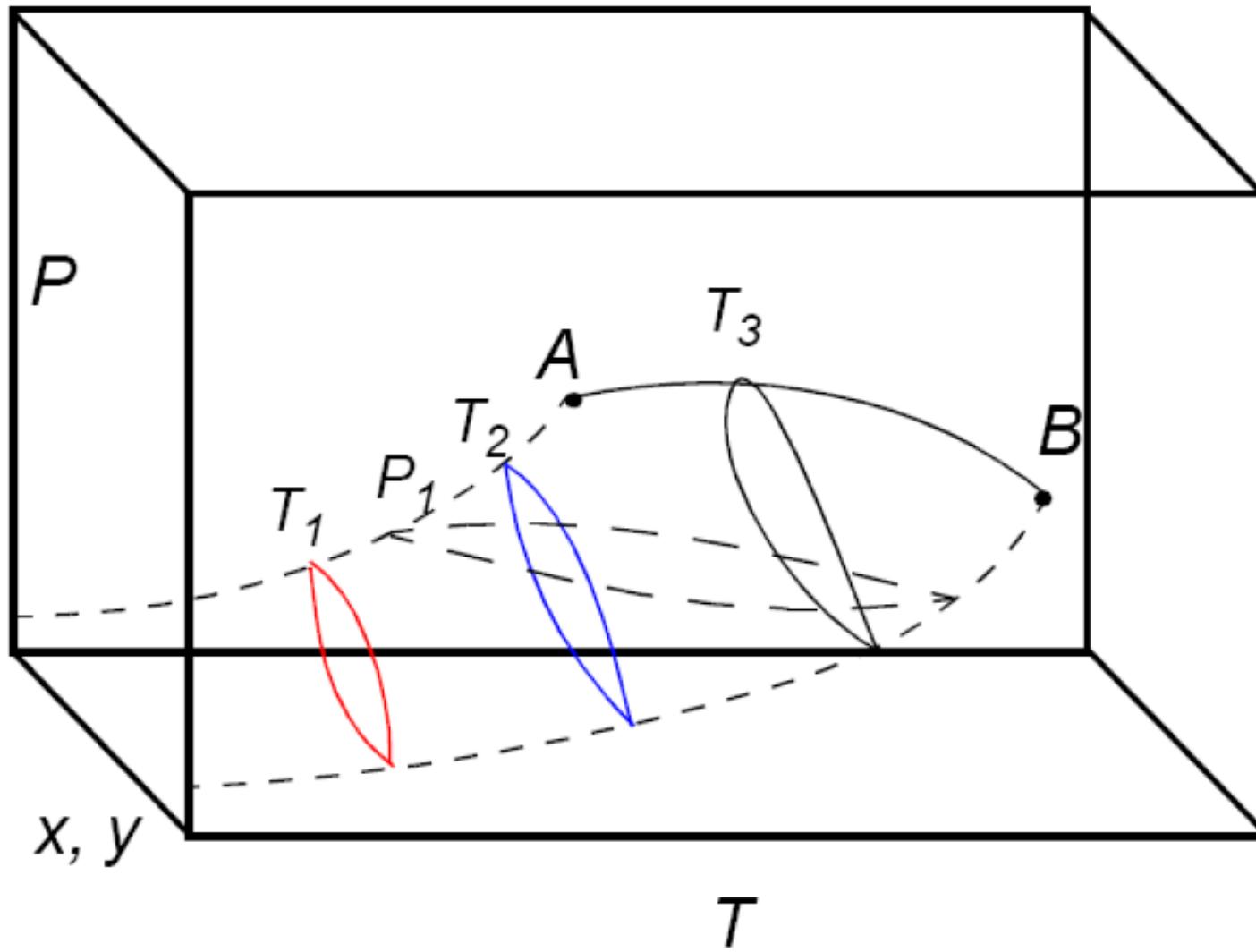
Equilibrio Líquido-Vapor Línea o locus crítico



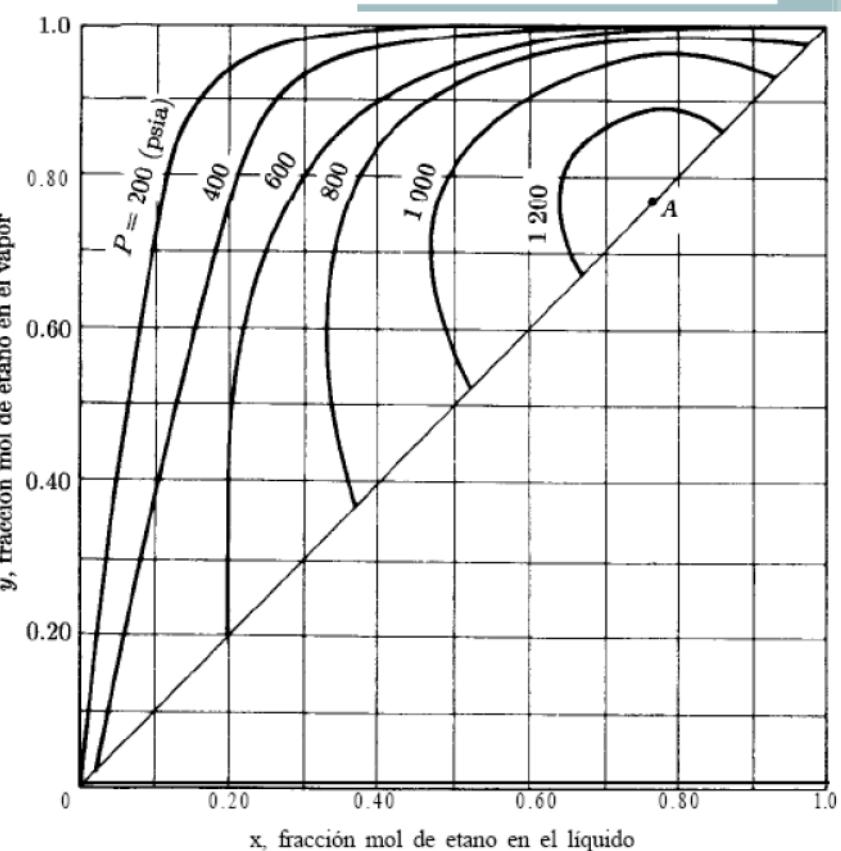
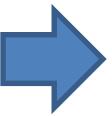
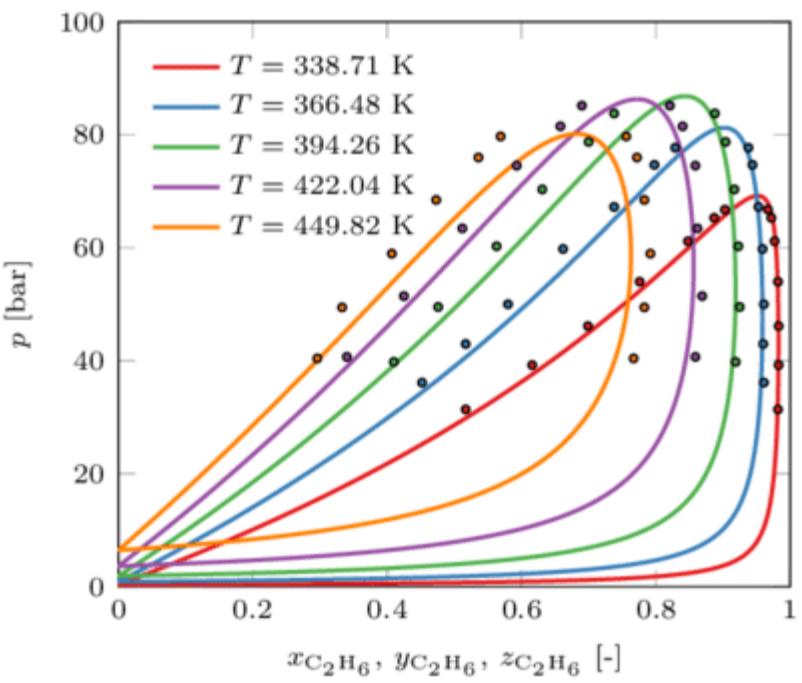
Equilibrio Líquido-Vapor Línea o locus crítico



Equilibrio Líquido-Vapor Línea o locus crítico

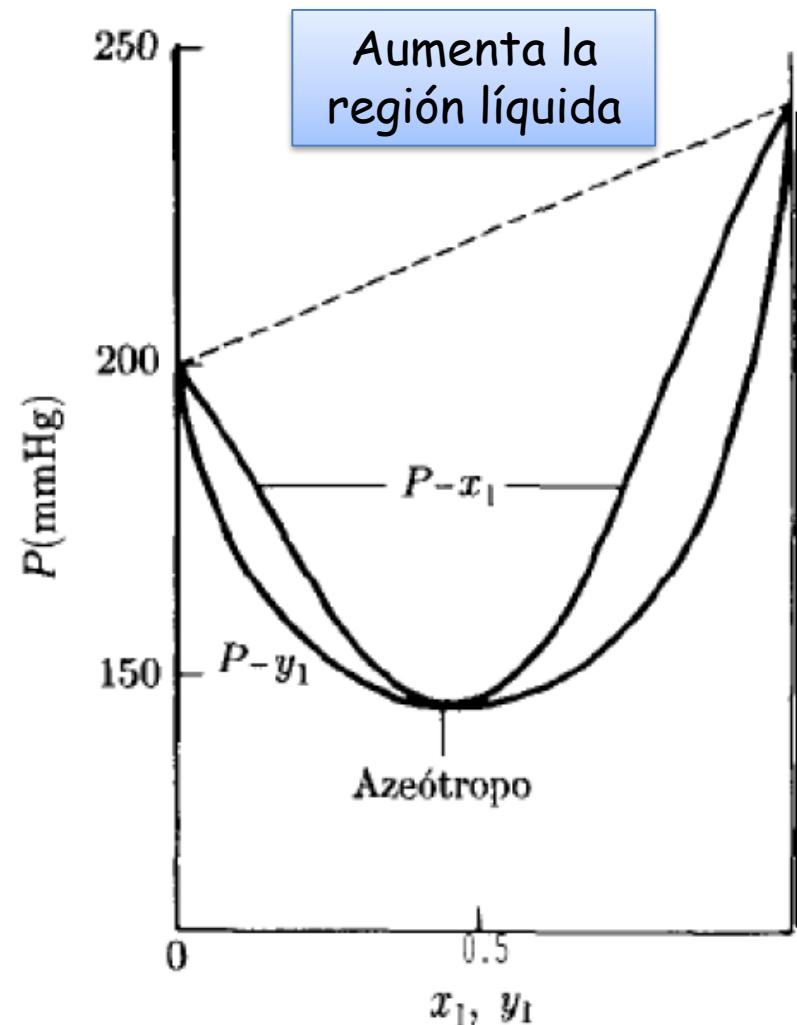
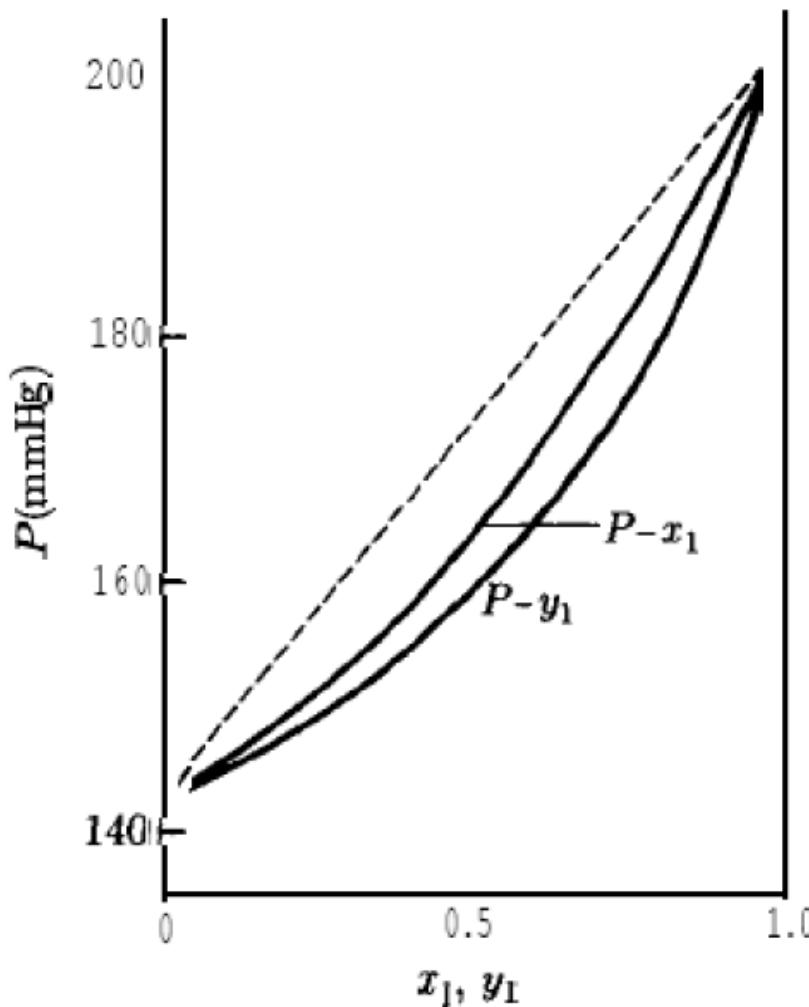


Equilibrio Líquido-Vapor Diagrama y-x



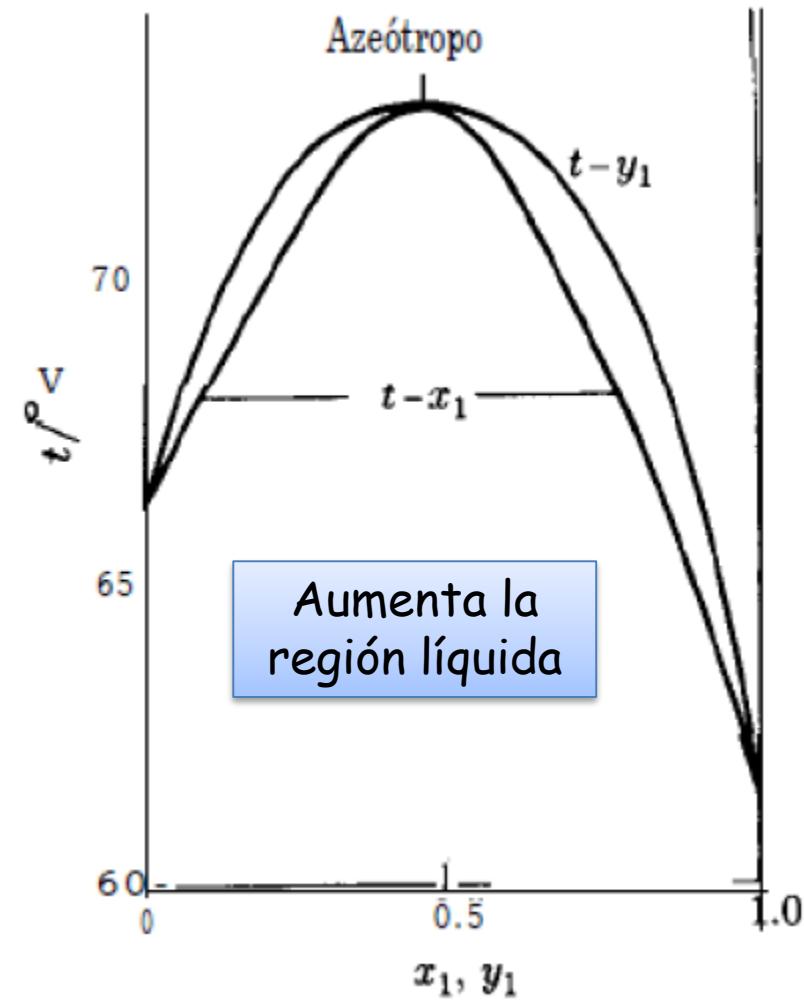
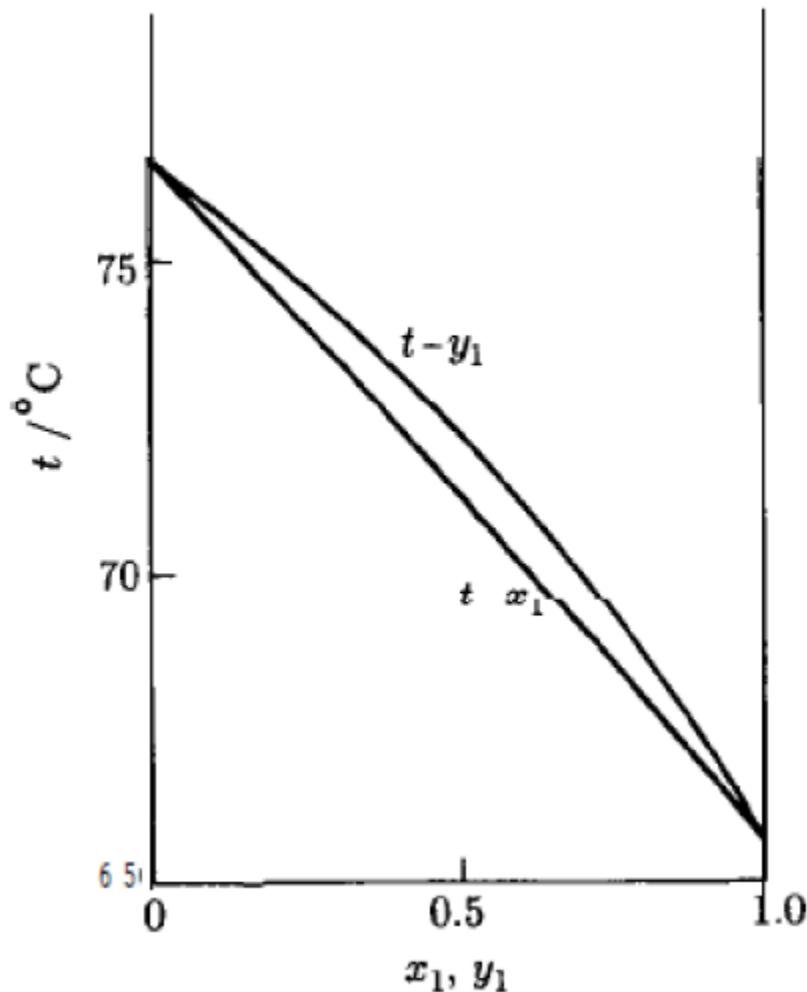
Equilibrio Líquido-Vapor

Diagrama Pxy con mayor atracción

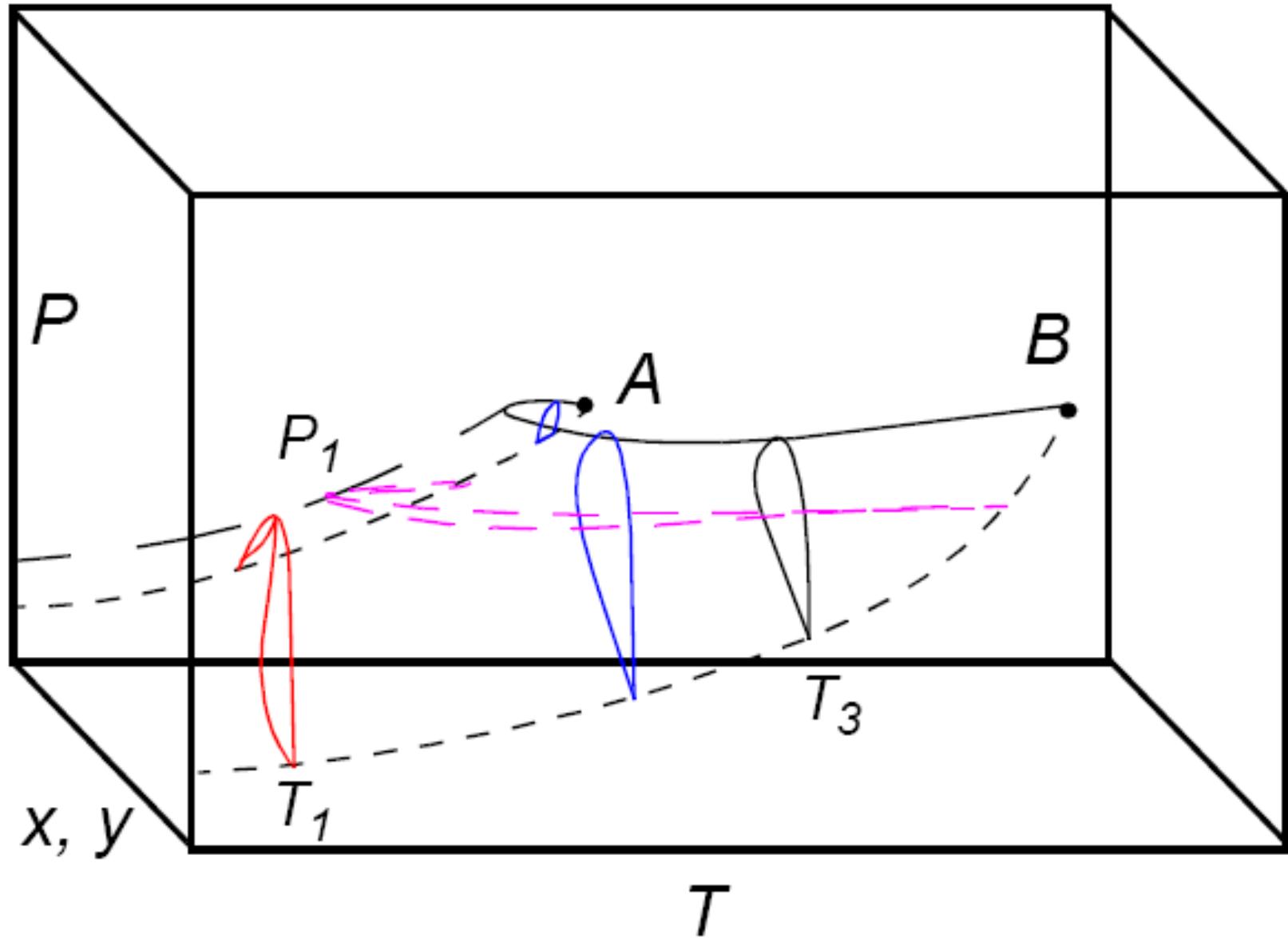


Equilibrio Líquido-Vapor

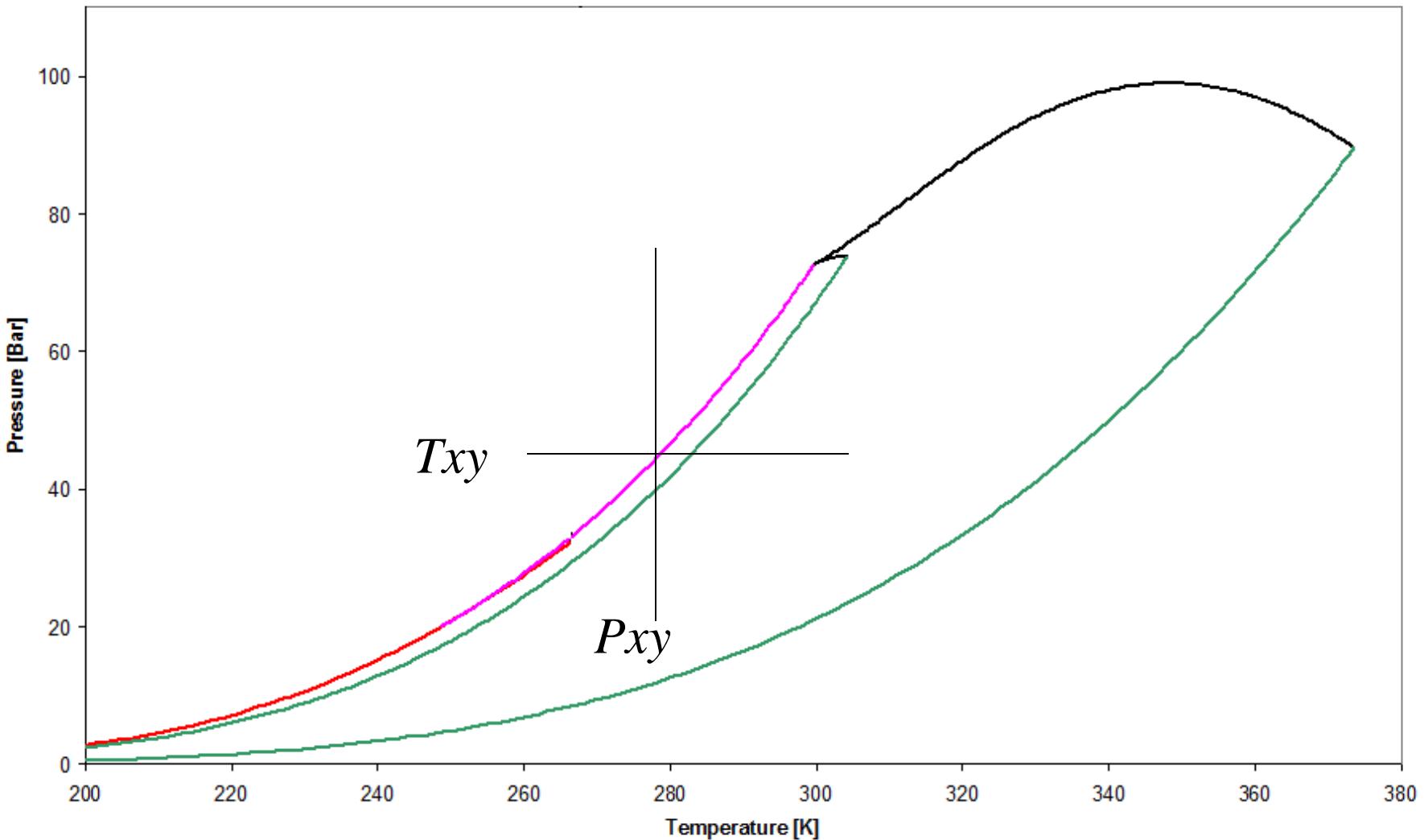
Diagrama Txy con mayor atracción



tipo I con azeotropía positiva

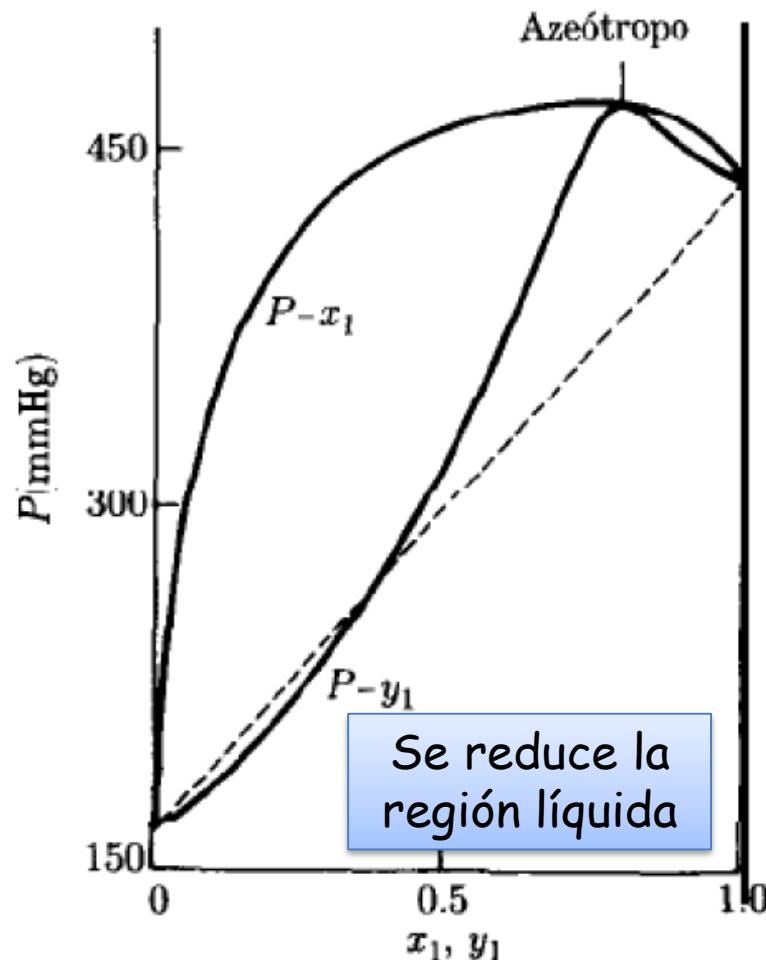
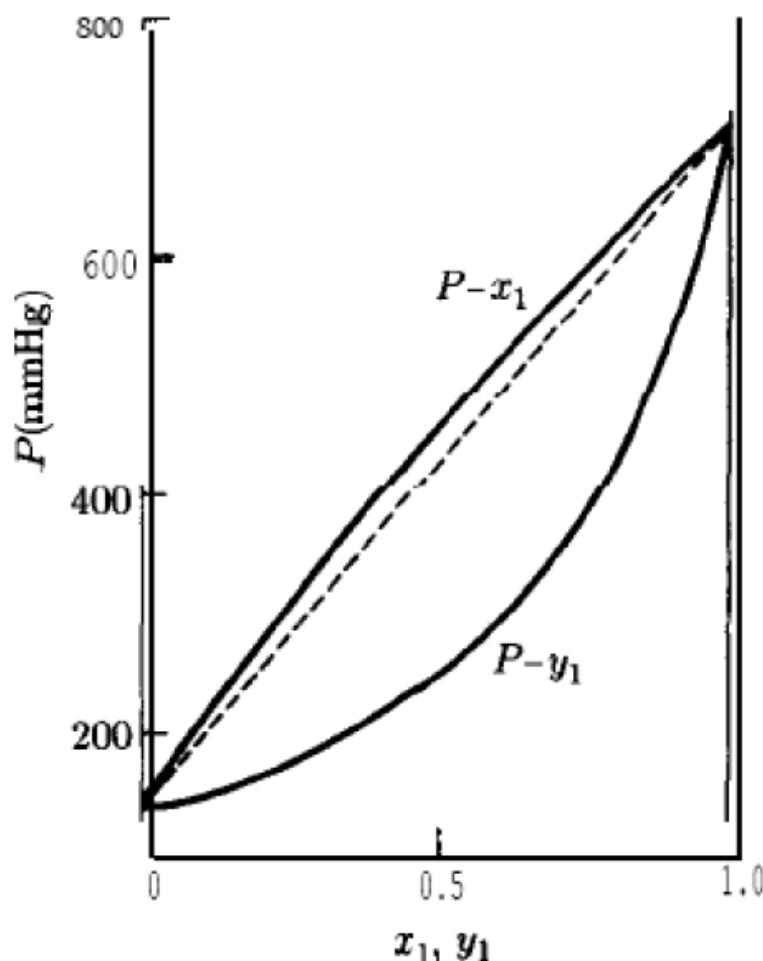


Ejemplo de azeotropía positiva



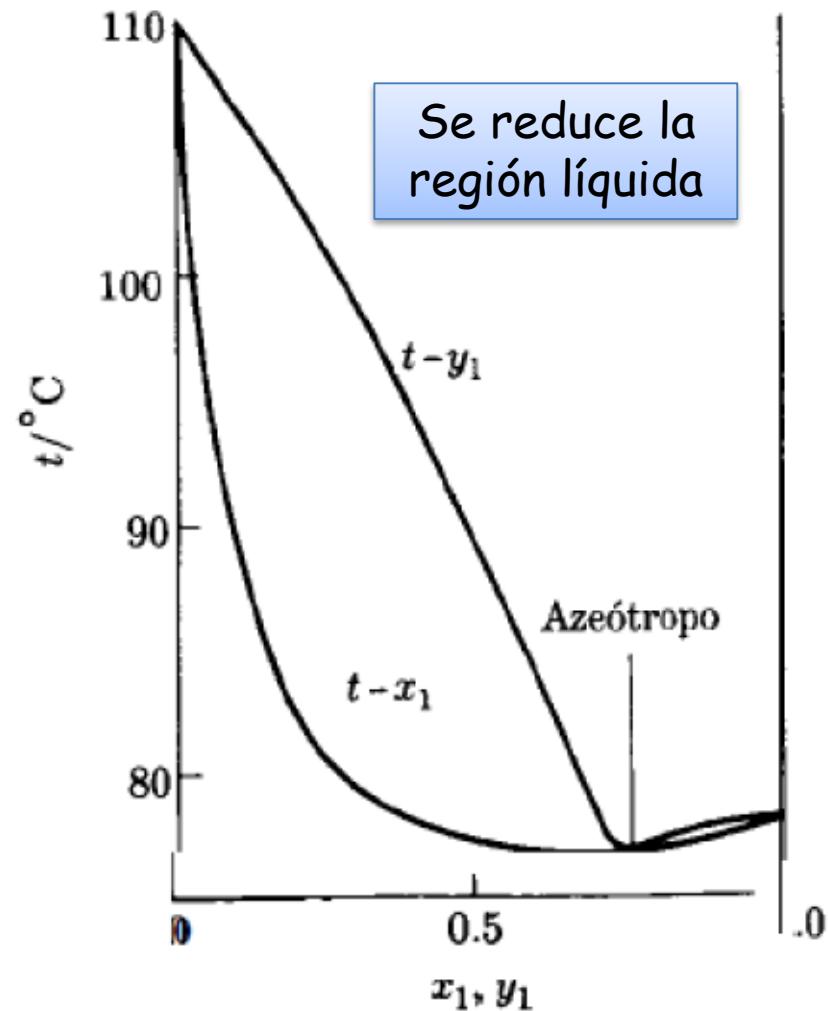
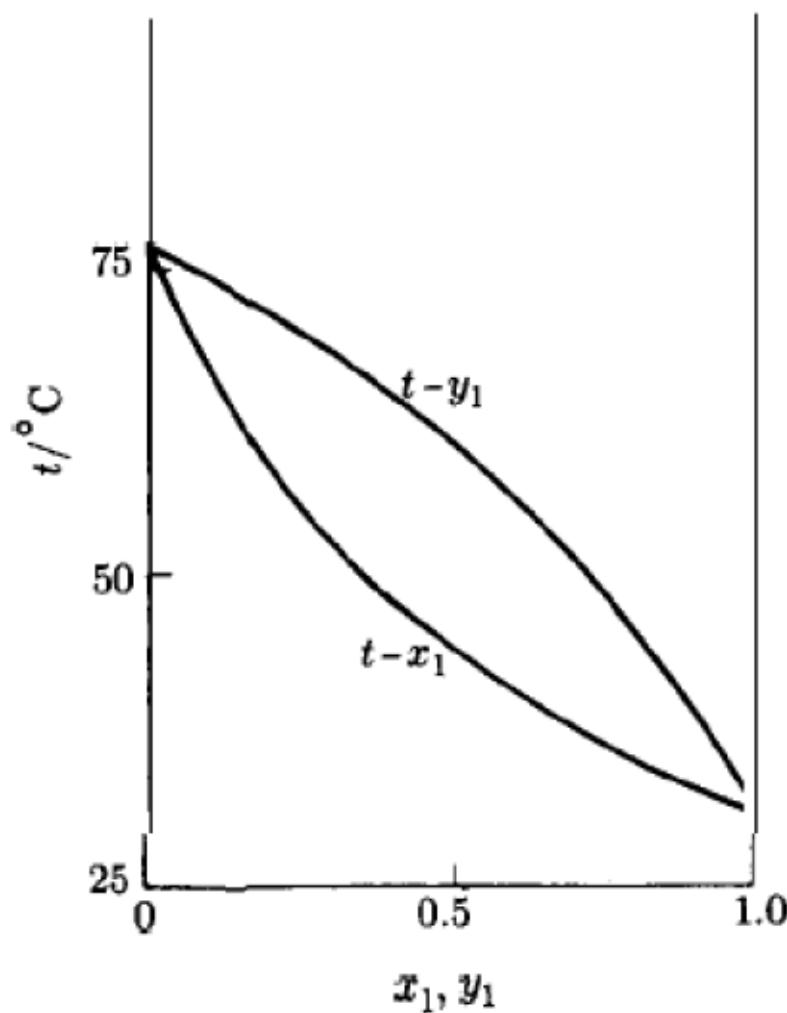
Equilibrio Líquido-Vapor

Diagrama Pxy con menor atracción

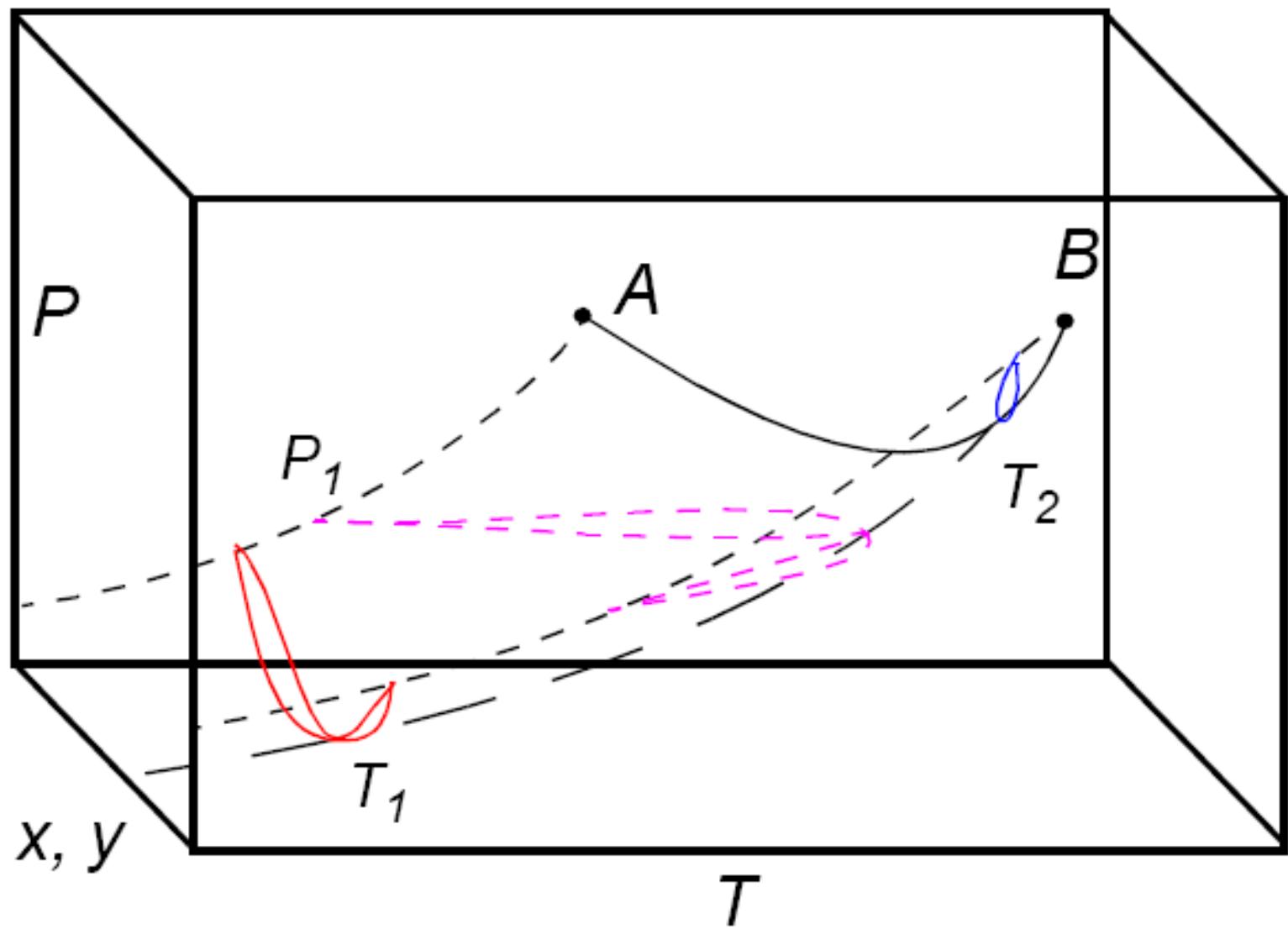


Equilibrio Líquido-Vapor

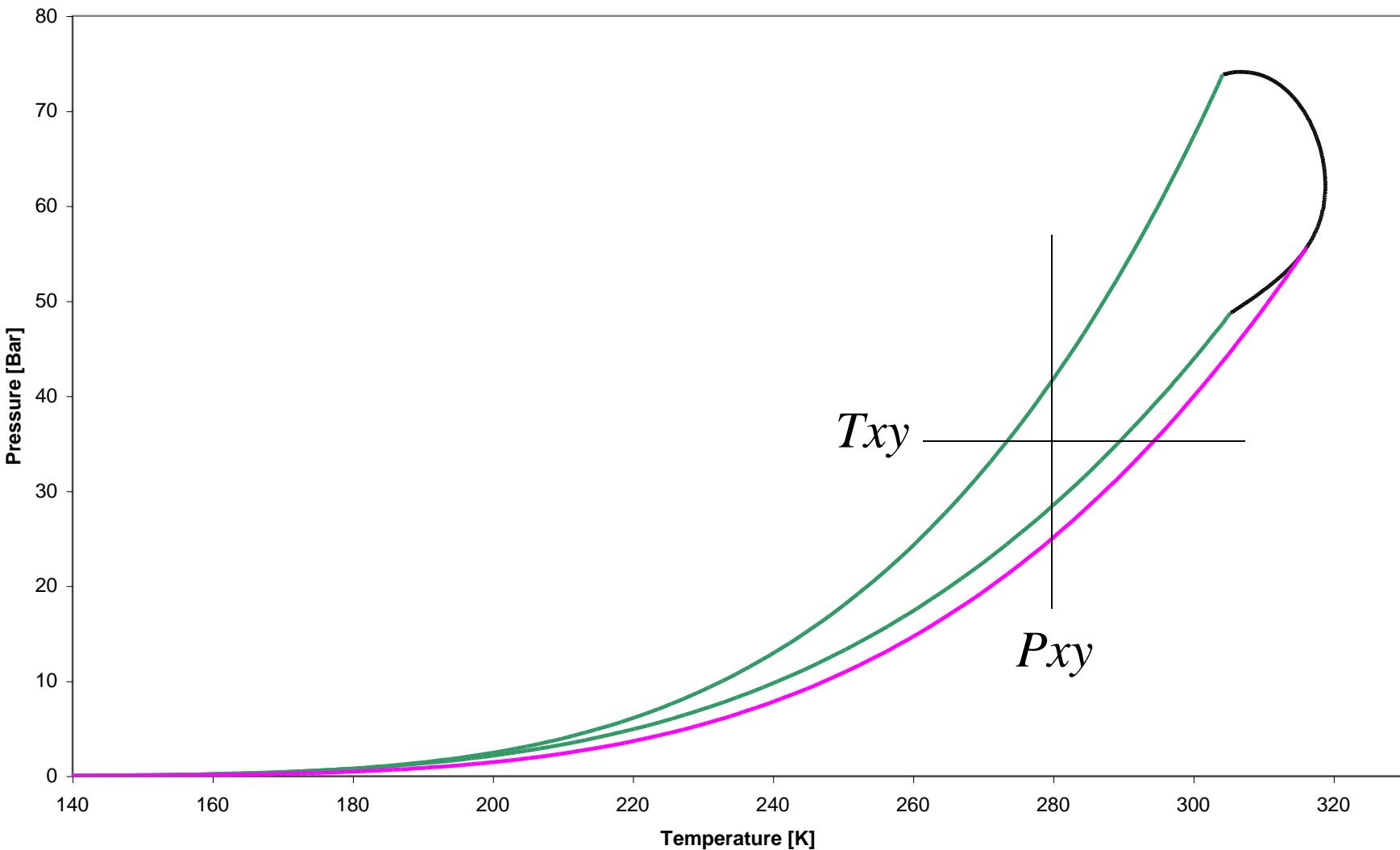
Diagrama Txy con menor atracción



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: $dG_i^{gi} = RTd \ln P$

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

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

En el límite 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 ϕ_i**

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

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

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

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 ϕ de una mezcla de composición constante.

$$\boxed{dG^R = RTd \ln \phi}$$

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

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

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

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

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:

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

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

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

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

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

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

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

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

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 α y β 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:

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

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:

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

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

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

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

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

$$M^E = M^R - \sum x_i M_i^R$$

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: $\ln \phi_i = G_i^R / RT$ (4)

Combinando las ecuaciones (1) a (4):

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

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

Cálculo de coeficientes de fugacidad de compuestos puros

De la definición de fugacidad f_i , a $T = \text{cte}$: $dG_i = RTd \ln f_i$

De la relación fundamental, a $T = \text{cte}$: $dG_i = V_i dP$

$$\rightarrow \boxed{d \ln f_i = \frac{V_i}{RT} dP} \quad T = \text{cte}$$

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

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

Integrando entre $P=0$ y P :

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

Para calcular ϕ_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

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

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°C, entre un estado de referencia (*) a baja presión en el que $f^* = P$, y la presión P = 10 bar

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

c) Utilizando las tablas de Lee-Kesler

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

De tablas, interpolando:

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

$$\phi = 0.9621(0.9659)^{0.345}$$

$$\phi = 0.9506$$

$$f = 9.506 \text{ bar}$$

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

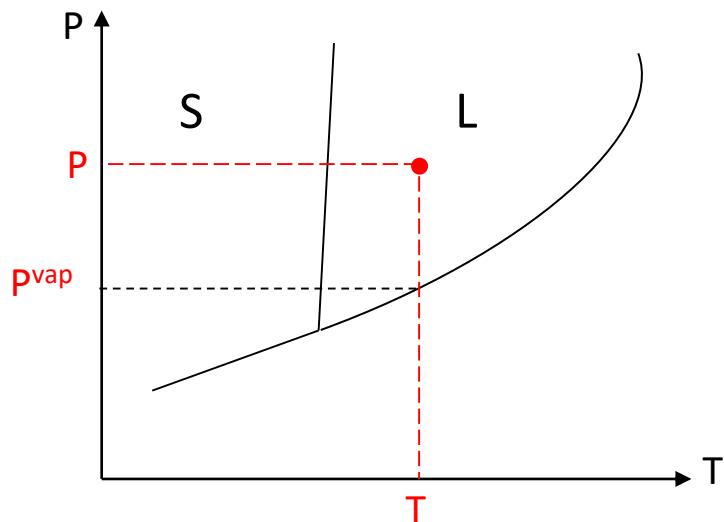
$$z = \frac{z}{z - B} - \frac{A}{z} \quad A = \frac{27}{64} \frac{P_r}{T_r^2} = 3.5813 \times 10^{-2} \quad B = \frac{1}{8} \frac{P_r}{T_r} = 7.7558 \times 10^{-3} \quad z = 0.9712$$

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

$$\phi_i = 0.972$$

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

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_{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_{vap} El criterio de isofugacidad establece que la fugacidad del líquido saturado debe ser igual a la del vapor saturado a las mismas condiciones

$$f^{L_{sat}} = f^{V_{sat}} = \phi^{sat} P_{vap}$$

donde ϕ^{sat} se evalúa a la temperatura T y la presión P_{vap} del componente

El cálculo de ϕ^{sat} puede hacerse utilizando un modelo PVT de fase vapor

2. Corregimos el valor de f_i^{sat} teniendo en cuenta cómo varía la fugacidad con la presión

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

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

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

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

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

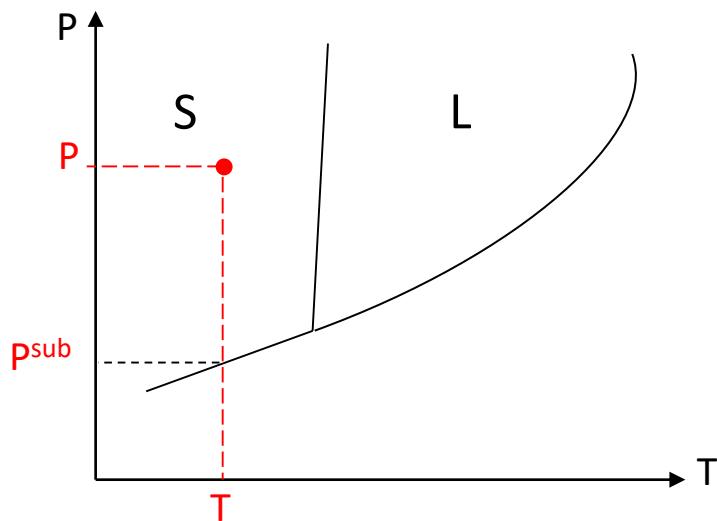
El término exponencial se denomina **corrección de Poynting POY**

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

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 ϕ^{sat} se evalúa a T y a la presión de sublimación. El volumen en la corrección de Poynting corresponde al volumen de un sólido



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

ϕ^{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 ($P_{vap}^* = 1554.9 \text{ kPa}$)

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

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

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

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

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

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

$$POY_i = 1.013$$

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

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

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

Calculamos el valor del coeficiente de fugacidad del agua líquida a 200°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 $\ln\hat{\phi}_i$ es la propiedad molar parcial correspondiente a la propiedad molar $\ln\phi$

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

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 $\ln\hat{\phi}_i = \frac{PB_i}{RT}$ 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:

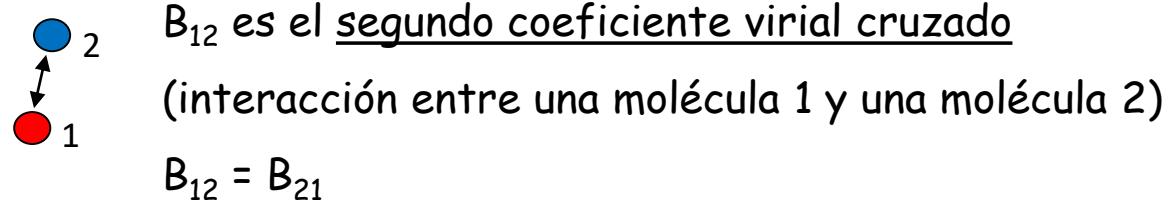
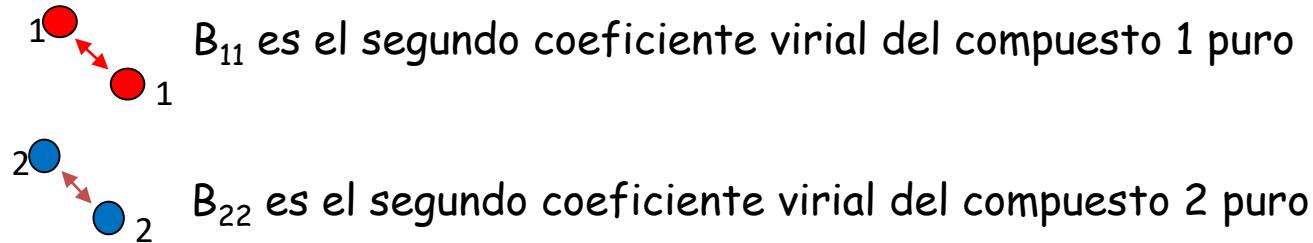
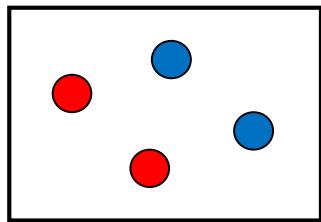
$$B = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j B_{ij}$$

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



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

$$B = y_1 B_{11} + y_2 B_{22} + y_1 y_2 \delta_{12}$$

donde

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

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

$$\ln \hat{\phi}_i = \left(\frac{\partial nBP/RT}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i} = \frac{P}{RT} \left(\frac{\partial nB}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i} \longrightarrow \ln \hat{\phi}_i = \frac{P \bar{B}_i}{RT}$$

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

Similarmente:

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

Los coeficientes de fugacidad en una mezcla binaria son:

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT} (B_{11} + y_2^2 \delta_{12})$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT} (B_{22} + y_1^2 \delta_{12})$$

con:

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

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

$$b = \sum y_i b_i$$

$$a = \sum \sum y_i y_j a_{ij}$$

donde

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$$

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

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

Ecuación de Soave-Redlich-Kwong

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

$$b = \sum y_i b_i$$

$$a\alpha = \sum \sum y_i y_j (a\alpha)_{ij}$$

$$(a\alpha)_{ij} = \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j} (1 - k_{ij})$$

Fugacidades \hat{f}_i en soluciones ideales

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

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

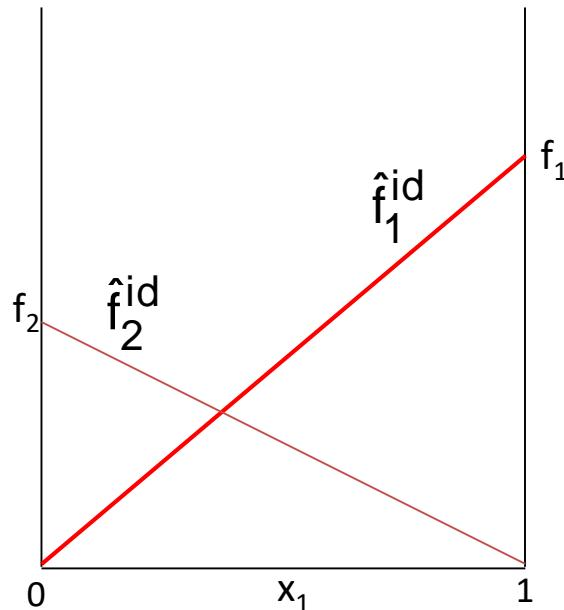
En una solución ideal $\gamma_i = 1$ en todo el rango de composiciones. Por lo tanto el coeficiente de fugacidad del componente i en la mezcla ideal es igual al coeficiente de fugacidad del componente puro a la misma T y P:

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

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

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

En una mezcla binaria ideal:



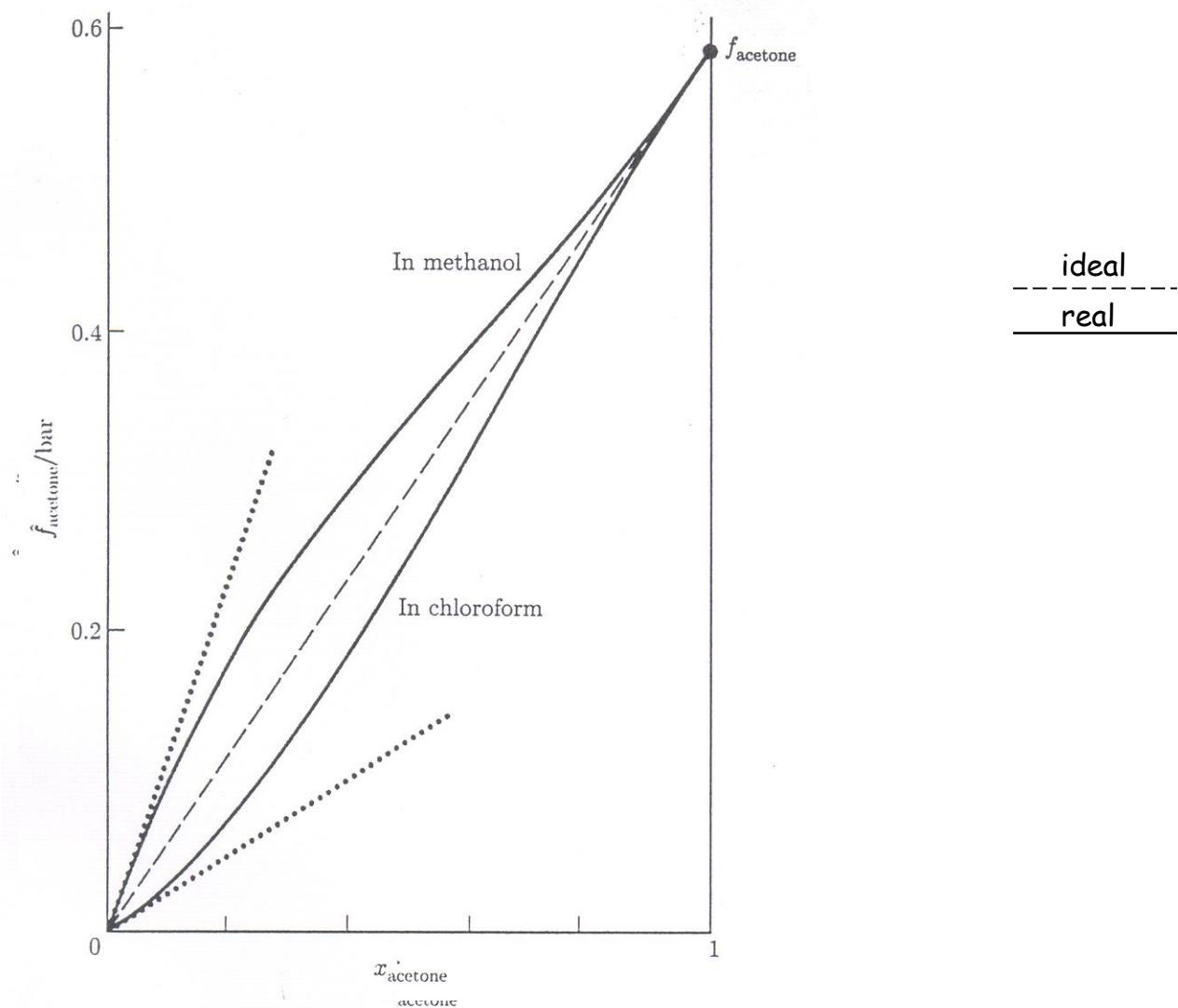
Fugacidades \hat{f}_i en soluciones no-ideales

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 $\hat{f}_i > x_i f_i > f_i^{\text{id}}$

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

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



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 $x_i \rightarrow 1$ $\gamma_i \approx 1$ $\longrightarrow \hat{f}_i$ 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:

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



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

$$\phi_i = \frac{f_i}{P} \longrightarrow \ln\phi_i = \ln f_i - \ln P$$

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

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

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

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

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

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

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:

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

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

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