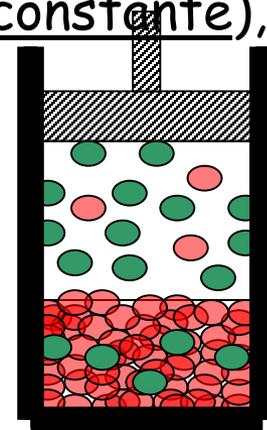


SOLUCIONES

Una **solución** es una mezcla homogénea (1 fase) de 2 o más sustancias.

Para n moles de una sustancia pura en estado homogéneo (también válido para n moles de una solución de composición constante), habíamos obtenido la siguiente relación fundamental:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT \quad \left\{ \begin{array}{l} nV = \left(\frac{\partial nG}{\partial P} \right)_{T,n} \\ -nS = \left(\frac{\partial nG}{\partial T} \right)_{P,n} \end{array} \right.$$



Si la composición de la mezcla puede variar, la energía total nG será función no sólo de T y P sino de la cantidad de moles de cada especie i :

$$d(nG) = \left(\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right)_{T, n_1 \dots n_{NC}} dP + \left(\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right)_{P, n_1 \dots n_{NC}} dT + \overbrace{\left(\frac{\partial(nG)}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_{j \neq 1}} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial(nG)}{\partial n_N} \right)_{T, P, n_{j \neq N}} dn_N}^{1, 2, \dots, N}$$

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_{i=1}^{NC} \left(\frac{\partial nG}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$$

Se define el **potencial químico** μ_i de la sustancia i :

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

μ_i representa la variación de la energía de Gibbs total del sistema con el número de moles de la sustancia i , manteniendo constantes temperatura, presión y número de moles de los restantes componentes.

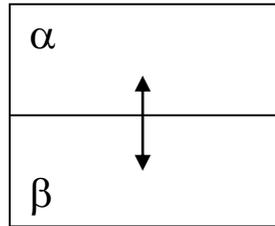
$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i dn_i$$

Esta es una de las relaciones fundamentales de la termodinámica de soluciones.

La propiedad potencial químico es la propiedad de base en el planteo de las condiciones de **equilibrio de las reacciones químicas** y del **equilibrio entre fases**.

Equilibrio entre fases

Sea un sistema cerrado que contiene n moles totales de una mezcla formada por NC sustancias distintas, en el que coexisten dos fases (α y β) en equilibrio a una temperatura T y presión P .



Por estar en equilibrio, T y P son iguales en ambas fases. La condición de equilibrio debe entenderse como una condición dinámica: a nivel de la interfase hay flujos locales de materia en ambas direcciones (de α a β y de β a α), cuyas magnitudes se cancelan mutuamente.

Plateamos la ecuación de $d(nG)$ para cada una de las fases en equilibrio:

$$\left. \begin{aligned} d(nG)^\alpha &= (nV)^\alpha dP - (nS)^\alpha dT + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \\ d(nG)^\beta &= (nV)^\beta dP - (nS)^\beta dT + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^\beta dn_i^\beta \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} dP \text{ y } dT \text{ deben tener el mismo valor} \\ \text{en ambas fases porque } T \text{ y } P \text{ son} \\ \text{uniformes (no hay gradientes)} \end{array}$$

Sumando las ecuaciones anteriores:

$$d\underbrace{\left((nG)^\alpha + (nG)^\beta\right)}_{(nG)} = \underbrace{\left((nV)^\alpha + (nV)^\beta\right)}_{(nV)} dP - \underbrace{\left((nS)^\alpha + (nS)^\beta\right)}_{(nS)} dT + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

En el sistema cerrado, de n moles totales, debe verificarse que:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT$$

Comparando las dos últimas ecuaciones:

$$\sum_{i=1}^{NC} \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0$$

Como la masa total es constante: $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$

Por lo tanto:

$$\sum_{i=1}^{NC} (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0$$

Como dn_i^α puede tomar valores independientes y arbitrarios para cada especie, la única forma de satisfacer la ecuación anterior es que cada uno de los términos $(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta)$ sea nulo. Por lo tanto:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

$$i = 1, 2, \dots, NC$$

Condición de equilibrio: T y P iguales en cada fase y el mismo potencial químico para cada compuesto en cada fase.

La igualdad anterior se puede extender a cualquier número π de fases en equilibrio, tomando de a dos fases a la vez:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi$$

$$i = 1, 2, \dots, N$$

Regla de las Fases de Gibbs

Establece el número de variables intensivas independientes o grados de libertad F a fijar en un problema de equilibrio entre π fases con N componentes:

Variables: $T, P, x_1^\alpha \dots x_{N-1}^\alpha, x_1^\beta \dots x_{N-1}^\beta, x_1^\pi \dots x_{N-1}^\pi$ $2 + (N-1) \pi$

Ecuaciones: $\mu_1^\alpha = \dots = \mu_1^\pi, \dots, \mu_{N-1}^\alpha = \dots = \mu_{N-1}^\pi$ $N (\pi-1)$

Grados de libertad = Número de variables - Número de ecuaciones

$$F = 2 + (N-1) \pi - N (\pi - 1)$$



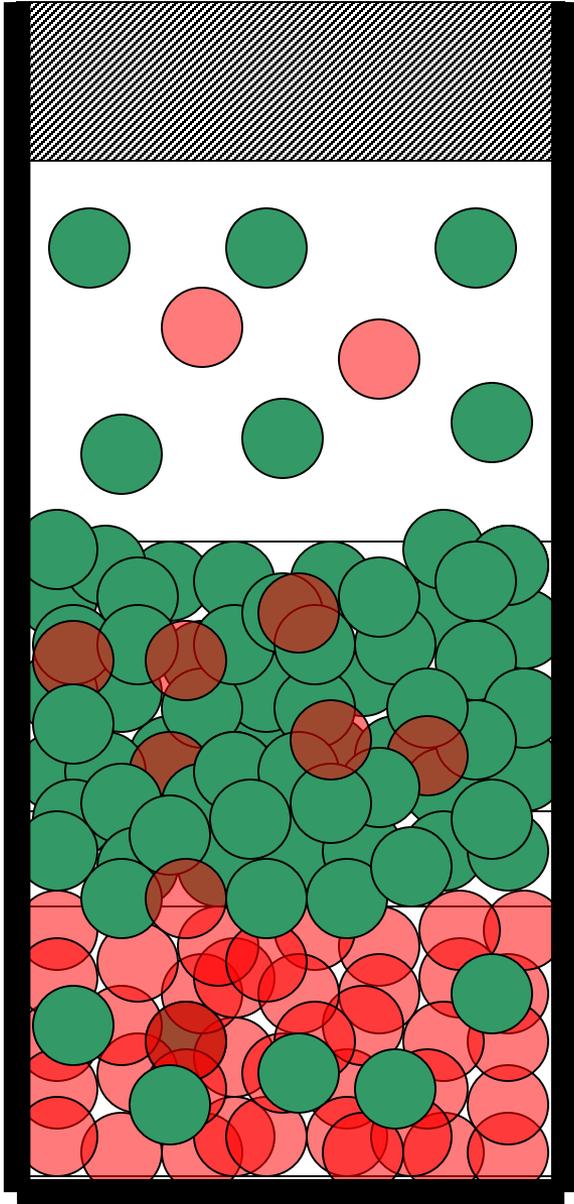
$$F = N - \pi + 2$$

Para $N = 1$

$F = 2$ si tenemos 1 fase

$F = 1$ si tenemos 2 fases

$F = 0$ si tenemos 3 fases



Mezcla de gases ideales

$$\begin{array}{c} T, n \\ V^t \end{array}$$

Sean n moles de una mezcla de gases ideales que ocupan un volumen total V^t a una temperatura T

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_N$$

Para los n moles:
$$P = \frac{nRT}{V^t}$$

Si en V^t colocáramos sólo los n_i moles de la especie i :
$$p_i = \frac{n_i RT}{V^t}$$

Dividiendo ambas ecuaciones:
$$\frac{p_i}{P} = \frac{n_i}{n} = y_i \quad \longrightarrow \quad p_i = y_i P \quad i = 1, 2, \dots, N$$

P_i representa la presión parcial e y_i la fracción molar de la especie i en la mezcla gaseosa

La suma de las presiones parciales es igual a la presión total P

El modelo de gas ideal supone que las moléculas tienen volumen despreciable frente al volumen del sistema y que no están sometidas al campo de fuerzas de las moléculas vecinas. Por este motivo, en una mezcla de distintas sustancias en la condición de gas ideal, cada especie contribuye a la propiedad de la mezcla con su propio valor de la propiedad, sin que dicho valor se vea afectado por la presencia de las otras especies químicas.

Esto queda expresado matemáticamente por el **teorema de Gibbs**:

$$nM^{gi}(T,P) = \sum_{i=1}^{NC} n_i M_i^{gi}(T, p_i)$$

Dividiendo por n :

$$M^{gi}(T,P) = \sum_{i=1}^{NC} y_i M_i^{gi}(T, p_i)$$

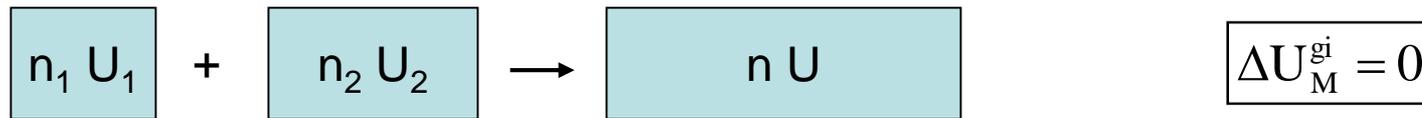
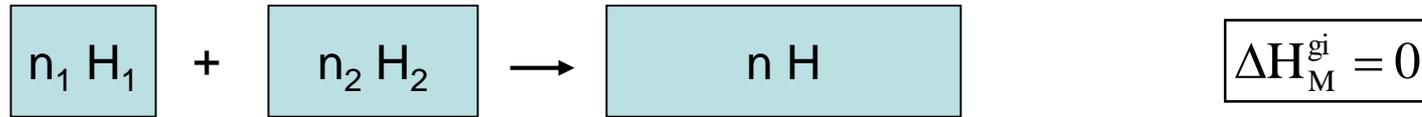
Aplicamos esta ecuación a distintas propiedades termodinámicas M^{gi}

Para la **entalpía** y la **energía interna**, que no son función de la presión:

$$H^{gi}(T,P) = \sum_{i=1}^{NC} y_i H_i^{gi}(T,P)$$

$$U^{gi}(T,P) = \sum_{i=1}^{NC} y_i U_i^{gi}(T,P)$$

Estas ecuaciones expresan que los **cambios en entalpía y en energía interna producidos en el proceso de mezclado son nulos**



Las ecuaciones anteriores pueden expresarse como:

$$H^{gi}(T,P) - \sum_{i=1}^{NC} y_i H_i^{gi}(T,P) = 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta H_M^{gi} = 0$$

$$U^{gi}(T,P) - \sum_{i=1}^{NC} y_i U_i^{gi}(T,P) = 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta U_M^{gi} = 0$$

La **entropía** del gas ideal es función de la presión. En un proceso isotérmico:

$$dS^{gi} = -R d(\ln P) \quad \longrightarrow \quad S^{gi}(T, p_i) - S^{gi}(T, P) = -R \ln \frac{p_i}{P} = -R \ln y_i$$

La **entropía** del gas ideal es función de la presión. En un proceso isotérmico:

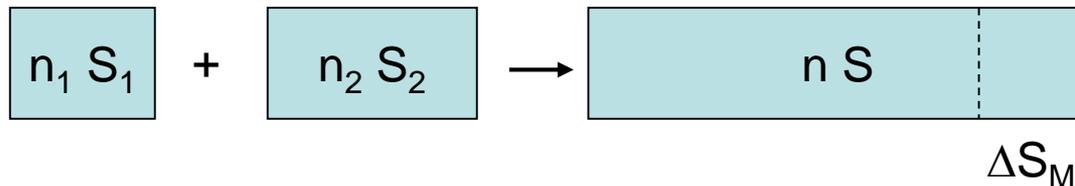
$$dS^{\text{gi}} = -Rd(\ln P) \quad \longrightarrow \quad S^{\text{gi}}(T, p_i) - S^{\text{gi}}(T, P) = -R \ln \frac{p_i}{P} = -R \ln y_i$$

Aplicando el teorema de Gibbs a la función entropía:

$$S^{\text{gi}}(T, P) = \sum_i y_i S_i^{\text{gi}}(T, p_i) \quad \longrightarrow \quad \boxed{S^{\text{gi}}(T, P) = \sum_i y_i S_i^{\text{gi}}(T, P) - R \sum_i y_i \ln y_i}$$

$$\boxed{\Delta S_M^{\text{gi}} = -R \sum_i y_i \ln y_i > 0}$$

El proceso de mezclado de gases ideales produce un aumento de entropía (**cambio de entropía de mezclado positivo**):



Para la función **energía de Gibbs**:

$$G^{\text{gi}}(T, P) = \sum_i y_i G_i^{\text{gi}}(T, p_i) \longrightarrow G^{\text{gi}}(T, P) = \sum_i y_i \left(H_i^{\text{gi}}(T, p_i) - TS_i^{\text{gi}}(T, p_i) \right)$$

$$G^{\text{gi}}(T, P) = \sum_i y_i \left(H_i^{\text{gi}}(T, P) - TS_i^{\text{gi}}(T, P) + TR \ln y_i \right)$$

$$G^{\text{gi}}(T, P) = \sum_i y_i G_i^{\text{gi}}(T, P) + RT \sum_i y_i \ln y_i$$

Para el **potencial químico**: $\mu_i^{\text{gi}} = \left(\frac{\partial n G^{\text{gi}}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$

Se deriva la expresión: $n G^{\text{gi}}(T, P) = \sum_i n_i G_i^{\text{gi}}(T, P) + RT \sum_i n_i \ln(n_i / n)$

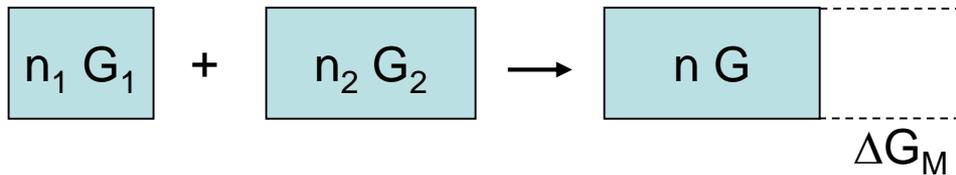
$$\mu_i^{\text{gi}} = G_i^{\text{gi}} + RT \ln y_i$$

$$G^{\text{gi}}(T, P) = \sum_i y_i G_i^{\text{gi}}(T, P) + RT \sum_i y_i \ln y_i$$

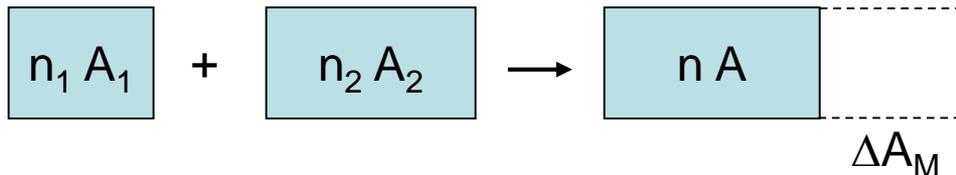
Similarmente, para la función **energía de Helmholtz**:

$$A^{\text{gi}}(T, P) = \sum_i y_i A_i^{\text{gi}}(T, P) + RT \sum_i y_i \ln y_i$$

El proceso de mezclado de gases ideales produce una disminución de las energías de Gibbs y Helmholtz:



$$\Delta G_M^{\text{gi}} = RT \sum_i y_i \ln y_i < 0$$



$$\Delta A_M^{\text{gi}} = RT \sum_i y_i \ln y_i < 0$$

Finalmente, para el volumen:

$$P = \frac{nRT}{V^t}$$

$$p_i = \frac{n_i RT}{V^t}$$

$$\Delta V_M^{gi}(T, P) = V^{gi}(T, P) - \sum_i y_i V_i^{gi}(T, P) = \frac{RT}{P} - \sum_i y_i \frac{RT}{P} = 0$$

El proceso de mezclado de gases ideales se produce sin expansión ni contracción de volumen



Resumiendo:

$$V^{gi}(T, P) = \sum_i y_i V_i^{gi}(T, P) \longrightarrow \Delta V_M^{gi}(T, P) = 0$$

$$H^{gi}(T, P) = \sum_i y_i H_i^{gi}(T, P) \longrightarrow \Delta H_M^{gi}(T, P) = 0$$

$$S^{gi}(T, P) = \sum_i y_i S_i^{gi}(T, P) - R \sum_i y_i \ln y_i \longrightarrow \Delta S_M^{gi}(T, P) = -R \sum_i y_i \ln y_i > 0$$

$$G^{gi}(T, P) = \sum_i y_i G_i^{gi}(T, P) + RT \sum_i y_i \ln y_i \longrightarrow \Delta G_M^{gi}(T, P) = RT \sum_i y_i \ln y_i < 0$$

$$\mu_i^{gi}(T, P) = G_i^{gi}(T, P) + RT \ln y_i$$

SOLUCIONES IDEALES

La evidencia experimental indica que cuando se mezclan sustancias de la misma naturaleza química y de tamaños similares, los cambios que experimentan las propiedades termodinámicas en el proceso de mezclado son iguales a las de los gases ideales, aunque estas sustancias se encuentren en otro estado físico.

A estas mezclas se las conoce como **soluciones ideales**.

Una solución ideal es aquella en la cual las moléculas de las distintas especies son tan semejantes unas a otras que las moléculas de uno de los componentes pueden sustituir a las del otro sin que se produzca una variación de la estructura espacial de la disolución ni de la energía de las interacciones intermoleculares presentes en la misma.



Las mezclas de gases ideales son un caso particular de soluciones ideales (mezclas en estado gaseoso y a bajas presiones). En este caso no importa la naturaleza química ni el tamaño molecular, porque a bajas densidades las moléculas no se ven sometidas a fuerzas intermoleculares.

Identificamos a las soluciones ideales con el superíndice id

Para las **soluciones ideales**, entonces, resulta:

$$V^{\text{id}}(T,P) = \sum_i x_i V_i(T,P)$$

$$H^{\text{id}}(T,P) = \sum_i x_i H_i(T,P)$$

$$S^{\text{id}}(T,P) = \sum_i x_i S_i(T,P) - R \sum_i x_i \ln x_i$$

$$G^{\text{id}}(T,P) = \sum_i x_i G_i(T,P) + RT \sum_i x_i \ln x_i$$

$$\mu_i^{\text{id}}(T,P) = G_i(T,P) + RT \ln x_i$$

donde x_i representa la fracción molar del componente i de la mezcla.

Equilibrio Líquido-Vapor de soluciones ideales a bajas presiones

LEY DE RAOULT

Permite calcular la condición de **equilibrio líquido-vapor** de **mezclas líquidas ideales a bajas presiones**.

A bajas presiones la fase vapor se comportará como una **mezcla de gases ideales**.

Condición de equilibrio líquido-vapor: $\mu_i^V = \mu_i^L \quad i=1,2,\dots,N$

Como ambas fases son ideales: $\mu_i^{gi} = \mu_i^{id}$

Denominando y_i a las fracciones molares en la fase vapor y x_i a las fracciones molares en fase líquida, la condición de equilibrio a la temperatura **T** y presión **P** es:

$$G_i^{gi} + RT \ln y_i = G_i^L + RT \ln x_i$$

$$RT \ln \left(\frac{y_i}{x_i} \right) = G_i^L(T, P) - G_i^{gi}(T, P) \quad (1)$$

Despreciamos el efecto de la **presión** sobre la energía de Gibbs del componente i en la **fase líquida**

$$G_i^L(T, P) = G_i^L(T, P_i^{\text{vap}})$$

En la condición de saturación del componente i puro, la energía de Gibbs de la fase líquida es igual a la energía de Gibbs de la fase vapor (gas ideal):

$$G_i^L(T, P_i^{\text{vap}}) = G_i^V(T, P_i^{\text{vap}}) = G_i^{\text{gi}}(T, P_i^{\text{vap}})$$

Reemplazando en la ecuación (1):

$$RT \ln\left(\frac{y_i}{x_i}\right) = G_i^{\text{gi}}(T, P_i^{\text{vap}}) - G_i^{\text{gi}}(T, P)$$

En un proceso a **T constante**, el cambio de energía de Gibbs con la presión es función de propiedades volumétricas. Para el compuesto i puro tendremos entonces que:

$$dG_i^{\text{gi}} = V_i^{\text{gi}} dP = \frac{RT}{P} dP \longrightarrow G_i^{\text{gi}}(T, P_i^{\text{vap}}) - G_i^{\text{gi}}(T, P) = RT \ln\left(\frac{P_i^{\text{vap}}}{P}\right)$$

Reemplazando:
$$RT \ln \left(\frac{y_i}{x_i} \right) = RT \ln \left(\frac{P_i^{\text{vap}}}{P} \right)$$

$$\boxed{\frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{\text{vap}}}{P}}$$

La condición de equilibrio líquido-vapor queda expresada por la ley de Raoult:

$$\boxed{y_i P = x_i P_i^{\text{vap}}} \quad i=1,2,\dots,N$$

Gas ideal  Bajas presiones
Solución ideal  Compuestos similares

La relación y_i / x_i se denomina **relación de equilibrio K_i** . Su valor indica cómo se distribuye el componente i entre las fases vapor y líquida.

$$\boxed{K_i = \frac{y_i}{x_i}}$$

En los sistemas que cumplen con la ley de Raoult, la relación de equilibrio es sólo función de la temperatura y presión y se calcula como:

$$\boxed{K_i = \frac{P_i^{\text{vap}}}{P}}$$

Cálculos de Equilibrio

Al plantear la condición de equilibrio de una mezcla ideal de NC componentes, podremos plantear NC ecuaciones de equilibrio:

$$y_i P = x_i P_i^{vap} \quad \text{NC ecuaciones}$$

$$P_i^{vap} = f(T)$$

$$\ln P_i^{vap} = A - \frac{B}{T + C}$$

Estas ecuaciones involucran las siguientes $2 \times \text{NC}$ variables independientes:

$$T, P, x_1, x_2, \dots, x_{N-1}, y_1, y_2, \dots, y_{N-1} \quad 2 + 2 \times (\text{NC} - 1) = 2 \times \text{NC} \text{ variables}$$

$$\text{Los grados de libertad resultan entonces:} \quad 2 \times \text{NC} - \text{NC} = \text{NC}$$

Los problemas típicos a resolver resultan:

Datos	Incógnitas	Tipo de Cálculo
$T, x_1, x_2, \dots, x_{NC-1}$	$P, y_1, y_2, \dots, y_{NC-1}$	Presión de burbuja
$P, x_1, x_2, \dots, x_{NC-1}$	$T, y_1, y_2, \dots, y_{NC-1}$	Temperatura de burbuja
$T, y_1, y_2, \dots, y_{NC-1}$	$P, x_1, x_2, \dots, x_{NC-1}$	Presión de rocío
$P, y_1, y_2, \dots, y_{NC-1}$	$T, x_1, x_2, \dots, x_{NC-1}$	Temperatura de rocío

Presión de Burbuja

Ejemplo: Obtener una expresión para calcular las presiones de burbuja de soluciones ideales a bajas presiones. En particular, obtener el valor de la presión de burbuja de una mezcla equimolar de hexano(1) + heptano(2) a 80°C y calcular la composición de la primer burbuja de vapor que se separa del seno de la fase líquida.

$$\left. \begin{array}{l} y_1 P = x_1 P_1^{\text{vap}} \\ y_2 P = x_2 P_2^{\text{vap}} \end{array} \right\} (y_1 + y_2)P = x_1 P_1^{\text{vap}} + x_2 P_2^{\text{vap}} = x_1 P_1^{\text{vap}} + (1 - x_1) P_2^{\text{vap}}$$

$$P = P_2^{\text{vap}} + (P_1^{\text{vap}} - P_2^{\text{vap}}) x_1$$

Datos: Las presiones de vapor de los compuestos puros varían con la temperatura según la ecuación de Antoine:

$$\ln P_1^{\text{vap}} (\text{kPa}) = 13.8216 - 2697.55 / (\tau \text{ } ^\circ \text{C}) + 224.37)$$

$$\ln P_2^{\text{vap}} (\text{kPa}) = 13.8587 - 2911.82 / (\tau \text{ } ^\circ \text{C}) + 216.64)$$

$$\text{A } 80^\circ \text{C: } P_1^{\text{vap}} = 142.43 \text{kPa} \quad P_2^{\text{vap}} = 56.98 \text{kPa}$$

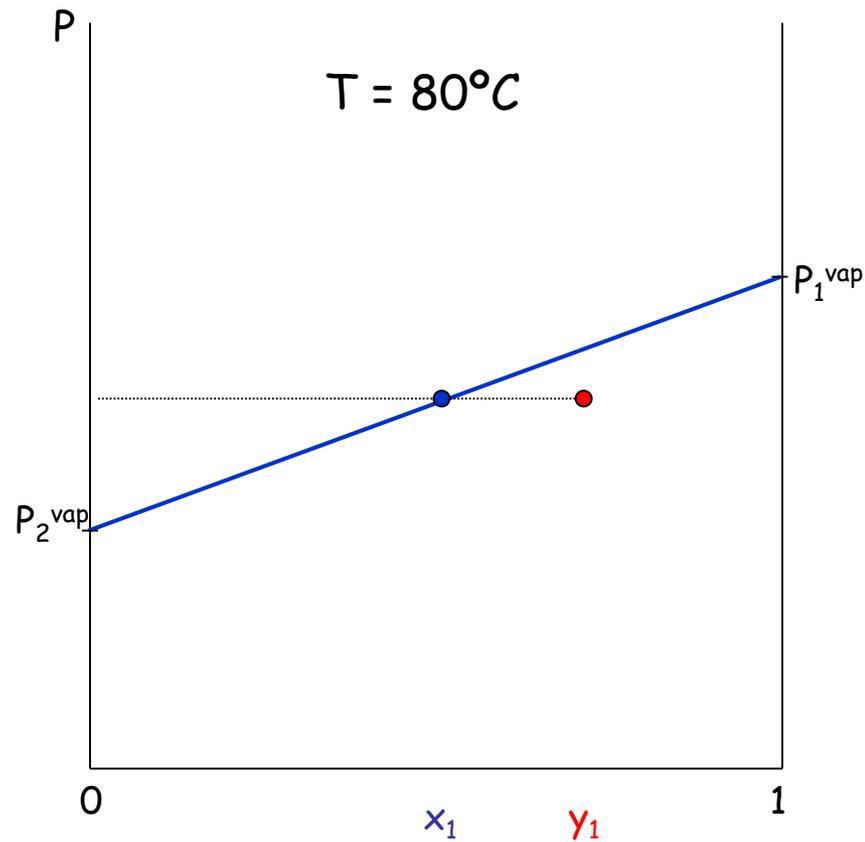
$$\text{Para } x_1 = 0.5 \quad P = 99.71 \text{kPa}$$

$$y_1 = x_1 P_1^{\text{vap}} / P$$

$$y_1 = 0.5 \times 142.43 / 99.71$$

$$y_1 = 0.714$$

$$y_2 = 0.286$$



Extrapolando el cálculo anterior a una mezcla multicomponente, la presión de burbuja se calcula como:

$$P = \sum_{i=1}^{NC} x_i P_i^{\text{vap}}$$

Presión de Rocío

Obtener una expresión para calcular las presiones de rocío de soluciones ideales a bajas presiones. En particular obtener el valor de la presión de rocío de una mezcla equimolar de hexano(1) + heptano(2) a 80°C y calcular la composición de la primer gota de líquido que condensa desde la fase vapor.

$$\left. \begin{aligned} y_1 P &= x_1 P_1^{\text{vap}} \longrightarrow x_1 = y_1 P / P_1^{\text{vap}} \\ y_2 P &= x_2 P_2^{\text{vap}} \longrightarrow x_2 = y_2 P / P_2^{\text{vap}} \end{aligned} \right\} 1 = P \left(\frac{y_1}{P_1^{\text{vap}}} + \frac{y_2}{P_2^{\text{vap}}} \right)$$

$$P = \frac{1}{\left(\frac{y_1}{P_1^{\text{vap}}} + \frac{y_2}{P_2^{\text{vap}}} \right)}$$

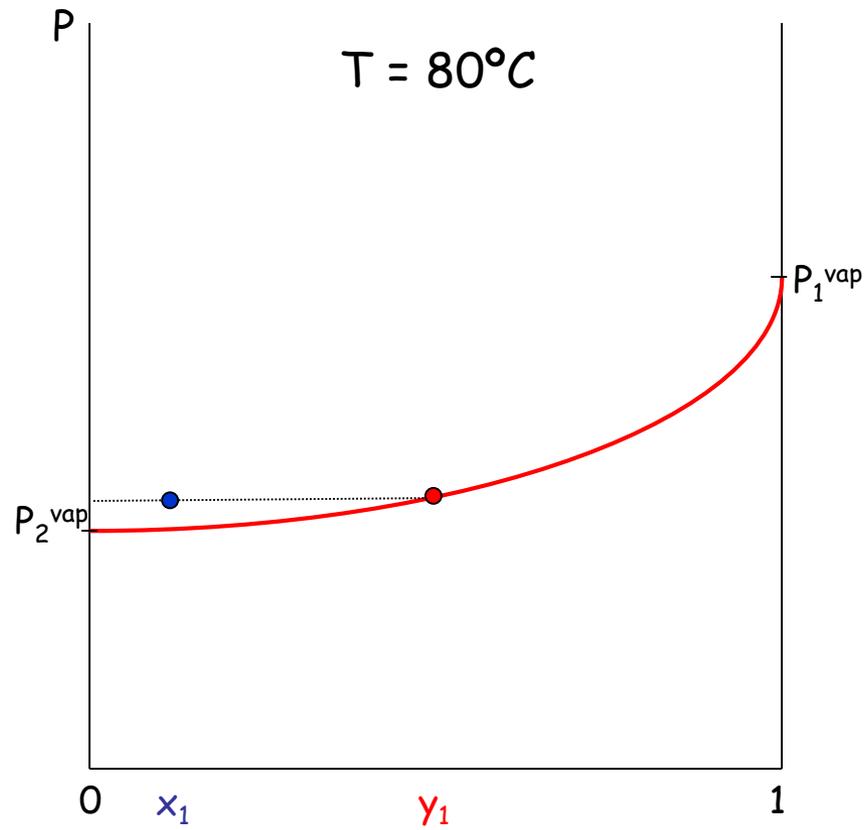
Para una mezcla multicomponente:

$$P = \frac{1}{\sum_{i=1}^{NC} \frac{y_i}{P_i^{\text{vap}}}}$$

$$\text{A } 80^\circ\text{C: } P_1^{\text{vap}} = 142.43\text{kPa} \quad P_2^{\text{vap}} = 56.98\text{kPa}$$

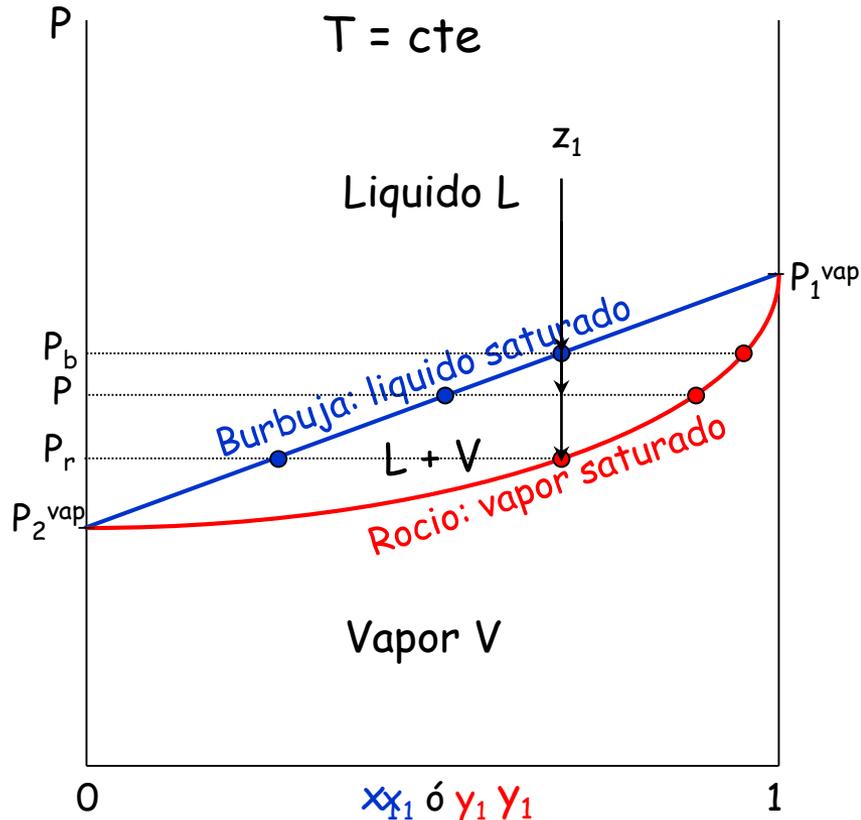
$$\text{Para } y_1 = 0.5 \quad P = 81.40\text{kPa}$$

$$x_1 = y_1 P / P_1^{\text{vap}} \quad x_1 = 0.5 \times 81.4 / 142.43 \quad x_1 = 0.286$$



$P_{\text{rocío}} < P_{\text{burbuja}}$

Diagrama de Fases Presión vs. Composición



En la región de equilibrio líquido-vapor, una mezcla de F moles de composición z_1 , se separa en V moles de vapor de composición y_1 y L moles de un líquido de composición x_1

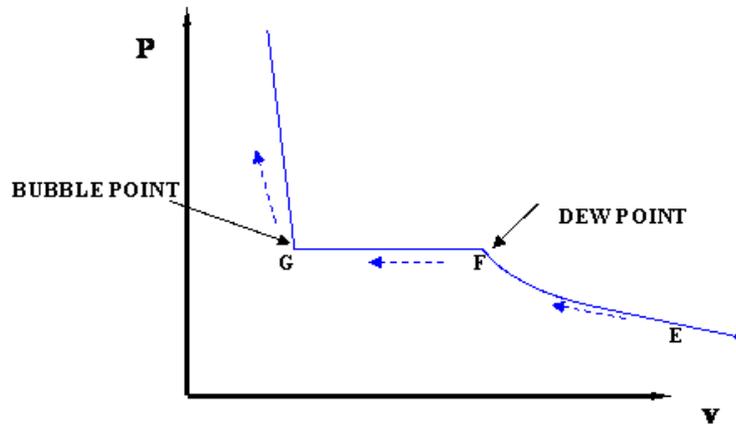
$$\begin{cases} z_1 = Vy_1 + Lx_1 \\ 1 = V + L \end{cases}$$

$$(z_1 - x_1) = V(y_1 - x_1)$$

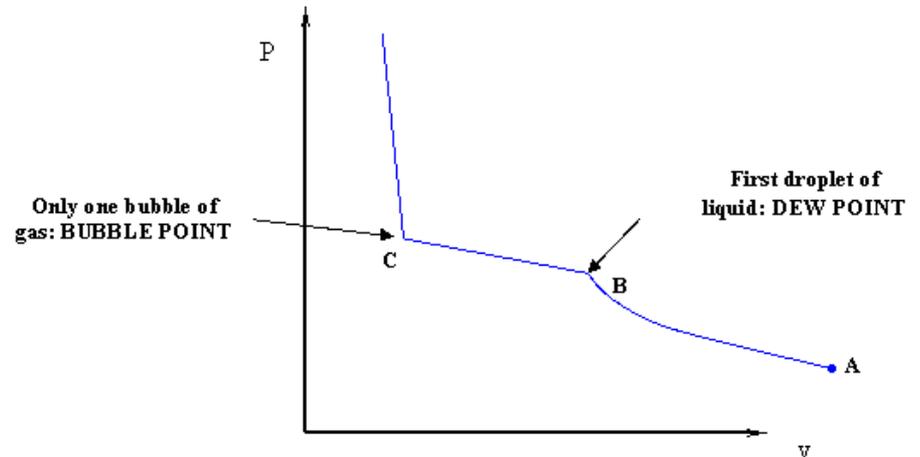
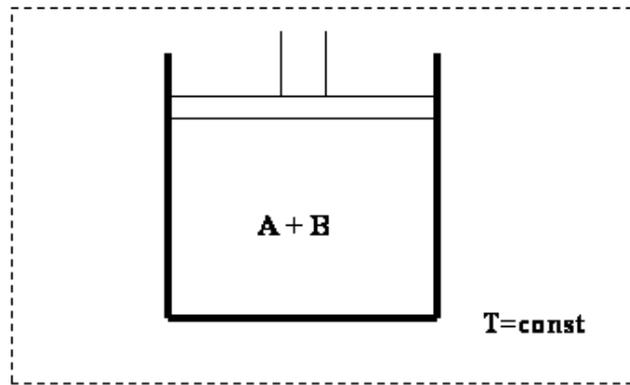
Fracción de vapor = $V = \frac{\text{moles de vapor}}{\text{moles originales}}$

$$V = \frac{z_1 - x_1}{y_1 - x_1}$$

¿Qué pasa si comprimo isotérmicamente una mezcla binaria?



A diferencia de lo que sucede en compuestos puros, a temperatura fija, la presión de burbuja es distinta a la presión de rocío



¿Cómo se pueden ver los puntos de burbuja y de rocío para un sistema cerrado experimentalmente?



Canal de YouTube
YouThermo
del Profesor
Marcelo Castier
(Brasil)

<https://www.youtube.com/watch?v=C178ZWrCU2A&t>

-2c



<https://www.youtube.com/watch?v=g7KdH4E5y>

fU

Temperatura de Burbuja

Obtener una expresión para calcular la temperatura de burbuja de soluciones ideales a bajas presiones. En particular obtener el valor de la temperatura de burbuja de una mezcla equimolar de hexano(1) + heptano(2) a 80 kPa y calcular la composición de la primer burbuja de vapor que se separa del seno de la fase líquida.

$$\left. \begin{aligned} y_1 P &= x_1 P_1^{\text{vap}} \\ y_2 P &= x_2 P_2^{\text{vap}} \end{aligned} \right\} P = x_1 P_1^{\text{vap}} + x_2 P_2^{\text{vap}}$$

La temperatura esta implícita en los valores de las presiones de vapor → cálculo iterativo

Buscamos una fórmula iterativa para T con buena convergencia.

Definimos la **volatilidad relativa** α entre dos componentes i y j como cociente entre las relaciones de equilibrio de los componentes i y j

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i / x_i}{y_j / x_j} = \frac{K_i}{K_j}$$

Si $\alpha_{ij} > 1$ el compuesto i es más volátil que el j y se concentra preferentemente en la fase vapor

Para la ley de Raoult:
$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{P_i^{\text{vap}}}{P_j^{\text{vap}}}$$

Compuestos de una misma familia presentarán variaciones similares de la P^{vap} con la temperatura. Por lo tanto el cociente α_{ij} será aproximadamente constante con T

Dividimos la ecuación $P = x_1 P_1^{\text{vap}} + x_2 P_2^{\text{vap}}$ por P_2^{vap}

$$\frac{P}{P_2^{\text{vap}}} = x_1 \alpha_{12} + x_2 \rightarrow \boxed{P_2^{\text{vap}} = \frac{P}{x_1 \alpha_{12} + x_2}}$$

Fórmula iterativa para el cálculo de la temperatura de burbuja: Se estima un valor de T , se calculan las presiones de vapor de cada componente y con ellas α_{12} . Se recalcula la P_2^{vap} del componente 2 a través de la ecuación de iteración, y de allí se despeja un nuevo valor de T hasta convergencia

La ecuación anterior se puede reescribir de la siguiente forma:

$$P_2^{\text{vap}} = \frac{P}{x_1 \frac{P_1^{\text{vap}}}{P_2^{\text{vap}}} + x_2} \rightarrow P_2^{\text{vap}} = \frac{P_2^{\text{vap}} P}{x_1 P_1^{\text{vap}} + x_2 P_2^{\text{vap}}} \rightarrow P_2^{\text{vap}} = \frac{P_2^{\text{vap}}}{x_1 K_1 + x_2 K_2} \rightarrow \boxed{P_2^{\text{vap}} = \frac{P_2^{\text{vap}}}{y_1 + y_2}}$$

De esta última ecuación vemos que sólo cuando la temperatura de burbuja estimada sea la correcta se verificará que la suma $y_1 + y_2 = 1$

Aplicamos esta última ecuación al cálculo de la temperatura de burbuja de una mezcla equimolar de hexano(1) + heptano(2) a 80 kPa

Iniciamos el cálculo estimando una T intermedia entre las temperaturas de ebullición de los componentes puros a 80 kPa: $61.4^\circ\text{C} < T < 90.6^\circ\text{C}$

Cálculo iterativo:

	T	P_i^{vap}	$K_i = P_i^{\text{vap}}/P$	$y_i = K_i x_i$
Comp. 1	75	122.8	1.535	0.7675
Comp. 2		48.1	0.601	0.3005
				1.068

	T	P_i^{vap}	$K_i = P_i^{\text{vap}}/P$	$y_i = K_i x_i$
	73.06	115.82	1.448	0.724
		45.04	0.563	0.2815
				1.0055

	T	P_i^{vap}	$K_i = P_i^{\text{vap}}/P$	$y_i = K_i x_i$
	72.90	115.26	1.441	0.7205
		44.79	0.560	0.280
				1.0005

$$T = 72.89^\circ\text{C}$$

$$y_1 = 0.720$$

$$y_2 = 0.280$$

$$P_2^{\text{vap}} = \frac{48.1}{1.068} = 45.04 \rightarrow T = 73.06^\circ\text{C}$$

$$P_2^{\text{vap}} = \frac{45.04}{1.0055} = 44.79 \rightarrow T = 72.90^\circ\text{C}$$

$$P_2^{\text{vap}} = \frac{44.79}{1.0005} = 44.77 \rightarrow T = 72.89^\circ\text{C}$$

Las ecuaciones anteriores se pueden extender a mezclas multicomponentes, tomando un componente de **referencia** con respecto al cual se definen las volatilidades relativas.

$$P_{\text{ref}}^{\text{vap}} = \frac{P}{\sum_{i=1}^{\text{NC}} x_i \alpha_{i,\text{ref}}}$$

$$P_{\text{ref}}^{\text{vap}} = \frac{P_{\text{ref}}^{\text{vap}}}{\sum_{i=1}^{\text{NC}} K_i x_i} = \frac{P_{\text{ref}}^{\text{vap}}}{\sum_{i=1}^{\text{NC}} y_i}$$

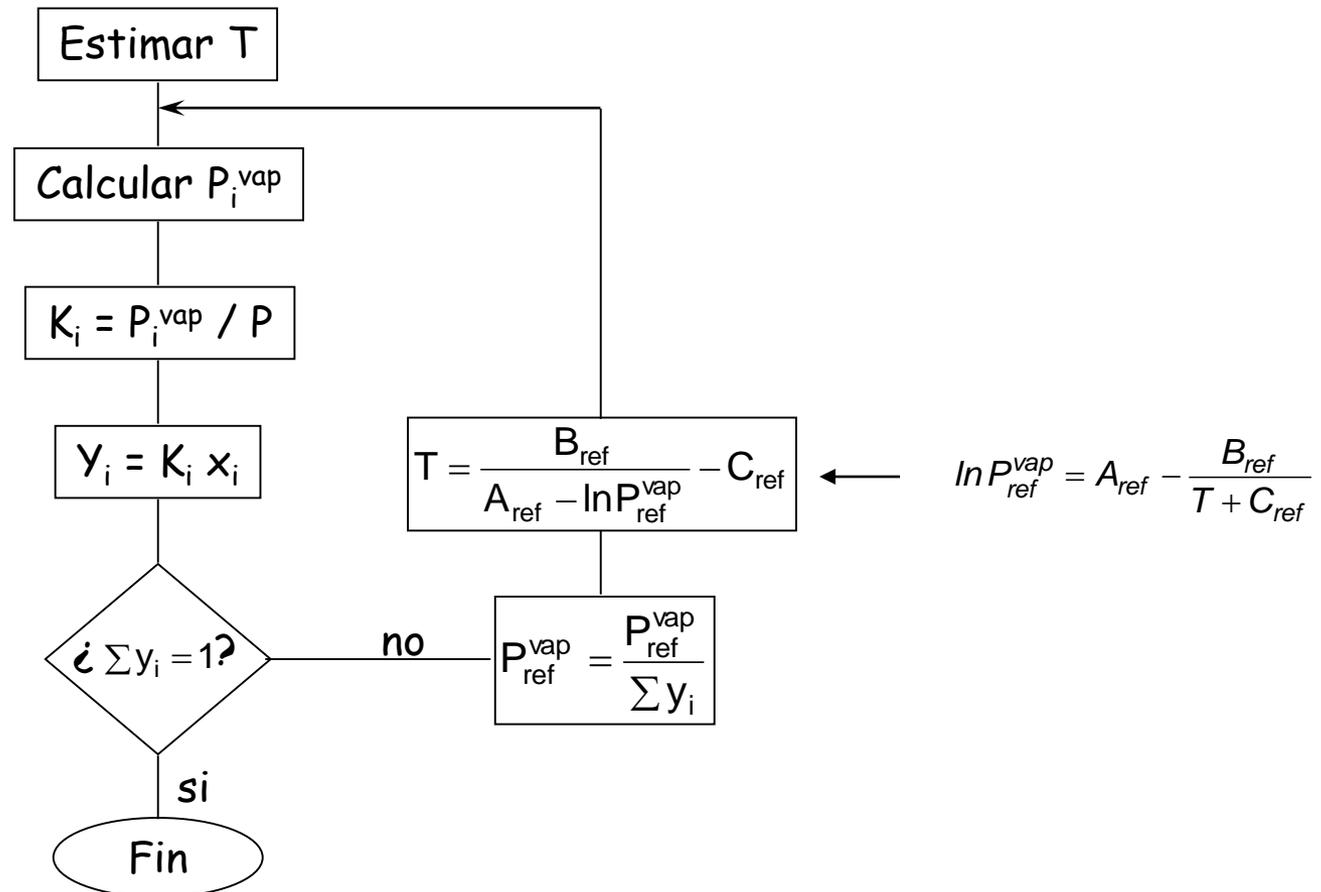
En general se toma como componente de referencia al compuesto menos volátil de la mezcla.

La ecuación $\sum_{i=1}^{\text{NC}} K_i x_i = \sum_{i=1}^{\text{NC}} y_i = 1$ representa la condición de punto de burbuja

Temperatura de Burbuja

Datos: P, x_i

Incógnitas: T, y_i



Temperatura de Rocío

Obtener una expresión para calcular la temperatura de rocío de soluciones ideales a bajas presiones. En particular obtener el valor de la temperatura de rocío de una mezcla equimolar de hexano(1) + heptano(2) a 80 kPa y calcular la composición de la primera gota de líquido que condensa.

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= y_1 P / P_1^{\text{vap}} \\ x_2 &= y_2 P / P_2^{\text{vap}} \end{aligned} \right\} 1 = \frac{y_1 P}{P_1^{\text{vap}}} + \frac{y_2 P}{P_2^{\text{vap}}}$$

La temperatura esta implícita en los valores de las presiones de vapor \rightarrow cálculo iterativo

Usamos el concepto de volatilidad relativa para encontrar una fórmula iterativa

$$P_2^{\text{vap}} = P \left(\frac{y_1 P_2^{\text{vap}}}{P_1^{\text{vap}}} + \frac{y_2 P_2^{\text{vap}}}{P_2^{\text{vap}}} \right) \rightarrow \boxed{P_2^{\text{vap}} = P \left(\frac{y_1}{\alpha_{12}} + y_2 \right)}$$

$$P_2^{\text{vap}} = P_2^{\text{vap}} \left(\frac{y_1 P}{P_1^{\text{vap}}} + \frac{y_2 P}{P_2^{\text{vap}}} \right) \rightarrow P_2^{\text{vap}} = P_2^{\text{vap}} \left(\frac{y_1}{K_1} + \frac{y_2}{K_2} \right) \quad \boxed{P_2^{\text{vap}} = P_2^{\text{vap}} (x_1 + x_2)}$$

De esta última ecuación vemos que sólo cuando la temperatura de rocío estimada sea la correcta se verificará que la suma $x_1 + x_2 = 1$

Cálculo iterativo:

	T	P_i^{vap}	$K_i = P_i^{\text{vap}}/P$	$x_i = y_i / K_i$
Comp. 1	72.9	115.3	1.44	0.347
Comp. 2		44.8	0.56	0.893
				1.24

$$P_2^{\text{vap}} = 44.8 \times 1.24 = 55.54 \rightarrow T = 79.23^\circ \text{C}$$

	T	P_i^{vap}	$K_i = P_i^{\text{vap}}/P$	$x_i = y_i / K_i$
	79.23	139.27	1.74	0.287
		55.54	0.69	0.720
				1.007

$$P_2^{\text{vap}} = 55.54 \times 1.007 = 55.95 \rightarrow T = 79.45^\circ \text{C}$$

	T	P_i^{vap}	$K_i = P_i^{\text{vap}}/P$	$x_i = y_i / K_i$
	79.45	140.16	1.75	0.2854
		55.95	0.70	0.7149
				1.0003

$$T = 79.45^\circ \text{C}$$

$$x_1 = 0.285$$

$$x_2 = 0.715$$

Las ecuaciones anteriores se pueden extender a mezclas multicomponentes, tomando un componente de **referencia** con respecto al cual se definen las volatilidades relativas.

$$P_{\text{ref}}^{\text{vap}} = P \sum_{i=1}^{\text{NC}} \frac{y_i}{\alpha_{i,\text{ref}}}$$

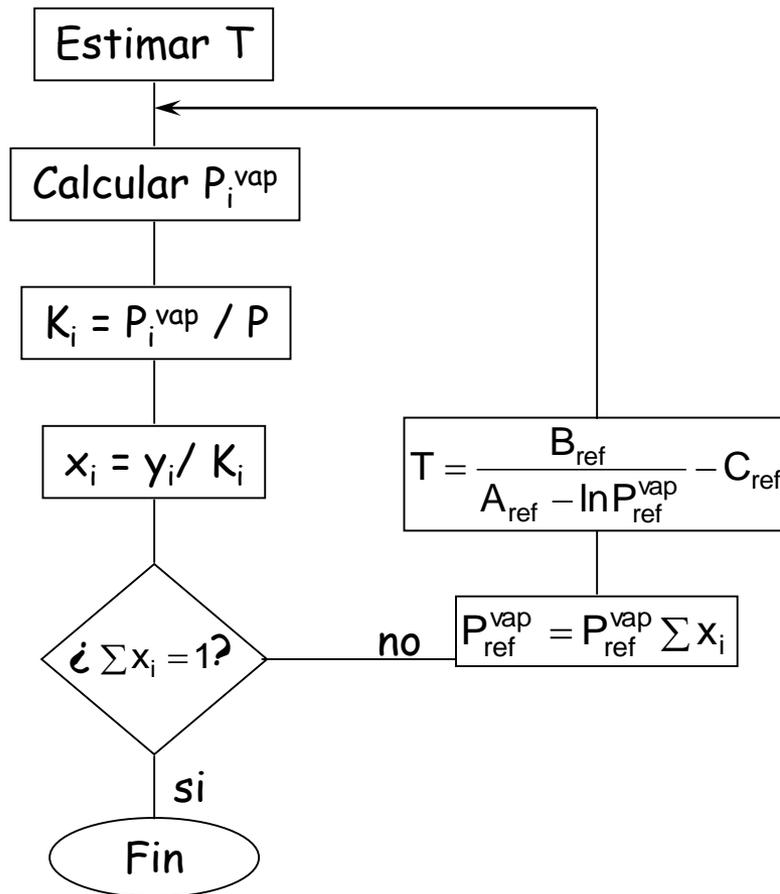
$$P_{\text{ref}}^{\text{vap}} = P_{\text{ref}}^{\text{vap}} \sum_{i=1}^{\text{NC}} \frac{y_i}{K_i} = P_{\text{ref}}^{\text{vap}} \sum_{i=1}^{\text{NC}} x_i$$

En general se toma como componente de referencia al compuesto menos volátil de la mezcla.

La ecuación $\sum_{i=1}^{\text{NC}} \frac{y_i}{K_i} = \sum_{i=1}^{\text{NC}} x_i = 1$ representa la condición de punto de rocío

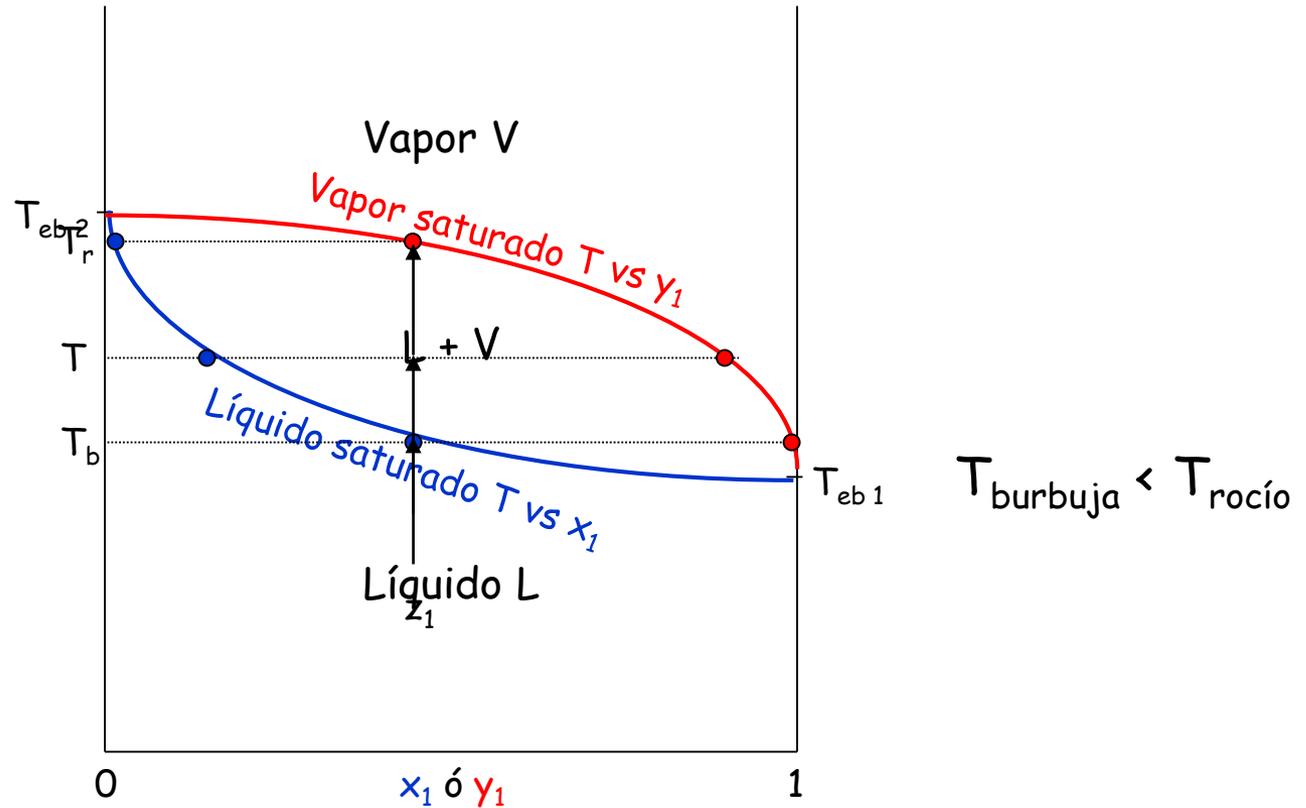
Temperatura de Rocío

Datos: P, y_i Incógnitas: T, x_i



Temperatura de burbuja y rocío

Diagrama de Fases Temperatura vs. Composición

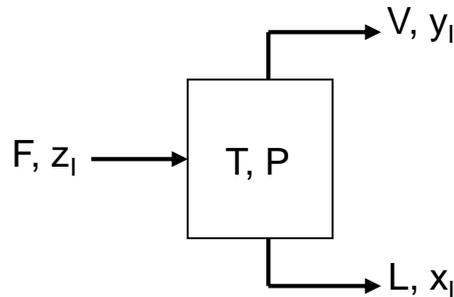


Fracción de vapor = $\frac{\text{moles de vapor}}{\text{moles originales}}$

$$\frac{V}{F} = \frac{z_1 - x_1}{y_1 - x_1}$$

Cálculo flash (Vaporización instantánea)

Se alimenta un caudal F de composición z_i a un tanque que opera a temperatura T y presión P tal que se produce una separación de fases, con un vapor de caudal V y composición y_i y un líquido de caudal L y composición x_i



Para que se produzca separación de fases, T y P deben estar comprendidas entre las condiciones del punto de burbuja y de rocío de la alimentación.

Balance de materia	$F = L + V$ $Fz_i = Lx_i + Vy_i$	} N ecuaciones con $3N$ variables
Condición de equilibrio	$y_i P = x_i P_i^{\text{vap}}$ <p style="text-align: center;">ó</p> $y_i = K_i x_i$	
Grados de libertad	$(3N + 2) - 2N = N + 2$	

Datos: F, z_i, T, P Incógnitas: V, y_i, L, x_i

Se conocen los valores de $K_i = P_i^{\text{vap}}/P$. Por lo tanto se conoce la relación y_i/x_i pero se desconocen los valores individuales de y_i y x_i

Para un sistema binario:

Planteamos condición de burbuja para el líquido:

$$\left. \begin{array}{l} y_1 = K_1 x_1 \\ y_2 = K_2 x_2 \end{array} \right\} K_1 x_1 + K_2 x_2 = 1 \longrightarrow K_1 x_1 - K_2 x_1 + K_2 = 1$$

$$x_1 = \frac{1 - K_2}{K_1 - K_2}$$

$$y_1 = K_1 x_1$$

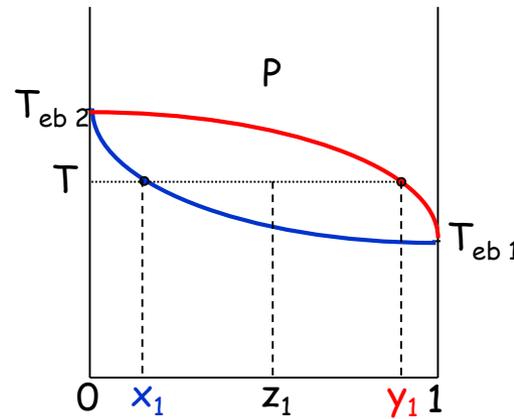
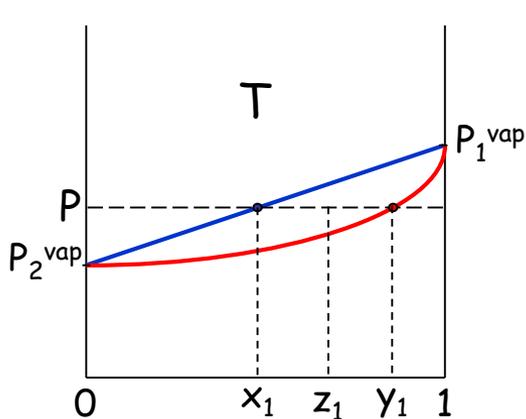
Planteamos balance de masa para el componente 1:

$$F z_1 = V y_1 + L x_1 = V y_1 + (F - V) x_1$$

$$R (z_1 - x_1) = V (y_1 - x_1)$$

$$\frac{V}{F} = \frac{z_1 - x_1}{y_1 - x_1}$$

$$\frac{L}{F} = \frac{y_1 - z_1}{y_1 - x_1}$$



De un tanque flash sale un líquido saturado (en su punto de burbuja) y un vapor saturado (en su punto de rocío)

Ejemplo: Se alimentan 100 moles/hr de una mezcla equimolar de hexano (1) + heptano (2) a una separador flash que opera a 100 kPa y 82°C. ¿Se producirá separación de fases? En caso afirmativo, ¿qué caudal de vapor sale del tanque y cuál es su composición?

$$\begin{array}{lll}
 T = 82^{\circ}\text{C} & P_1^{\text{vap}} = 150.92 & K_1 = 1.5092 \\
 P = 100 \text{ kPa} & P_2^{\text{vap}} = 60.85 & K_2 = 0.6085
 \end{array}$$

Presión de burbuja: $P = 0.5 \times 150.92 + 0.5 \times 60.85$ $P = 105.9 \text{ kPa}$

Presión de rocío: $P = 1 / (0.5 / 150.92 + 0.5 / 60.85)$ $P = 86.7 \text{ kPa}$

$$\boxed{86.7 < P < 105.9} \longrightarrow \text{Separación}$$

$$x_1 = \frac{1 - K_2}{K_1 - K_2} = \frac{1 - 0.6085}{1.5092 - 0.6085} \quad \boxed{x_1 = 0.435}$$

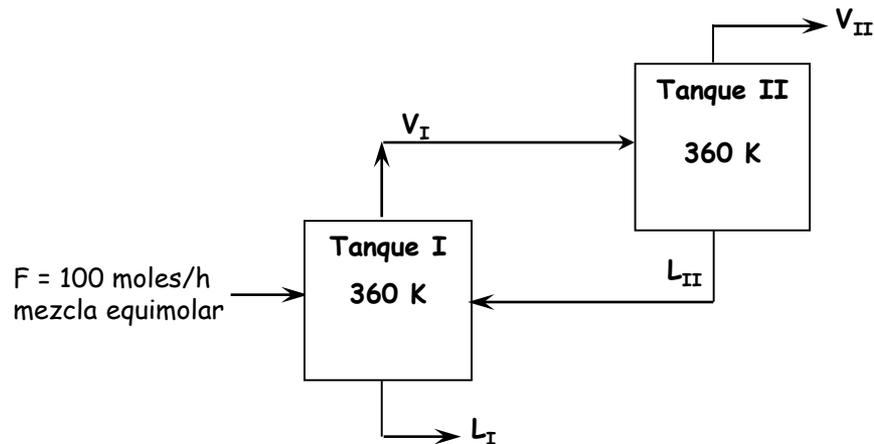
$$y_1 = K_1 x_1 = 1.5092 \times 0.435 \quad \boxed{y_1 = 0.6565}$$

$$\frac{V}{F} = \frac{z_1 - x_1}{y_1 - x_1} = \frac{0.5 - 0.435}{0.6565 - 0.435} \quad \boxed{\frac{V}{F} = 0.293}$$

$$\boxed{V = 29.30 \text{ moles/hr}}$$

$$\boxed{L = 70.70 \text{ moles/hr}}$$

Ejemplo: El siguiente esquema de separación es alimentado con 100 moles/hr de una mezcla equimolar de benceno(1) + tolueno(2)



¿Cuál es el estado de fases de la alimentación a 360K y 1 bar?

¿Cuál es la presión de operación del tanque I si el líquido tiene una fracción molar $x_1 = 0.30$?

¿Cuál es la fracción molar de benceno en la corriente V_{II} que sale del tanque II si el contenido total de benceno de dicha corriente representa un 80% del total de benceno alimentado al tren de separación en la mezcla equimolar?

¿Cuál es la presión de operación del tanque II?

Las presiones de vapor de los compuestos puros varían con la temperatura según la ecuación de Antoine:

$$\ln P_1^{\text{vap}} (\text{ mmHg}) = 15.9008 - 2788.51 / (T \text{ K}) - 52.36$$

$$\ln P_2^{\text{vap}} (\text{ mmHg}) = 16.0137 - 3096.52 / (T \text{ K}) - 53.67$$

A 360K: $P_1^{\text{vap}} = 931.32 \text{ mmHg}$ $P_2^{\text{vap}} = 366.96 \text{ mmHg}$

Presión de burbuja de la alimentación: $P = P_1^{\text{vap}} x_1 + P_2^{\text{vap}} x_2$

$$P = 931.32 \times 0.5 + 366.96 \times 0.5 \quad \boxed{P = 649.14 \text{ mmHg}}$$

La alimentación se encuentra a una presión mayor que la de burbuja. Por lo tanto está en estado líquido (líquido subenfriado)

La Presión de operación del tanque I corresponde a la presión de burbuja de un líquido que contiene un 0.3 en fracción molar de benceno

$$P = P_1^{\text{vap}} x_1 + P_2^{\text{vap}} x_2 \quad P = 931.32 \times 0.3 + 366.96 \times 0.7 \quad \boxed{P = 536.27 \text{ mmHg}}$$

De acuerdo al enunciado del problema:

$$V_{II}y_1 = 0.8Fz_1 = 0.8 \times 100 \times 0.5 = 40$$

Haciendo un balance de masa de benceno en el conjunto de los dos tanques:

$$Fz_1 = L_1x_1 + V_{II}y_1 \rightarrow L_1x_1 = 100 \times 0.5 - 40 = 10 \rightarrow L_1 = 10/0.3 \rightarrow \boxed{L_1 = 33.33 \text{ moles/hr}}$$

$$V_{II} = 66.67 \text{ moles/hr} \rightarrow y_1 = 40/66.67 \rightarrow \boxed{y_1 = 0.6}$$

La Presión de operación del tanque II corresponde a la presión de rocío de un vapor que contiene un 0.6 en fracción molar de benceno

$$P = \frac{1}{y_1/P_1^{\text{vap}} + y_2/P_2^{\text{vap}}} \rightarrow P = \frac{1}{0.6/931.32 + 0.4/366.96} \rightarrow \boxed{P = 576.61 \text{ mmHg}}$$