

# Criterio de isofugacidad en el cálculo del equilibrio líquido-vapor

En la condición de equilibrio líquido-vapor todos los componentes de una mezcla deben satisfacer el criterio de iso-fugacidad:

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad i = 1, 2, \dots, N$$

Existen dos caminos para calcular las fugacidades:

1. Tomar como estado de referencia la mezcla de gases ideales. En este caso el apartamiento de la condición de idealidad se cuantifica a través de los coeficientes de fugacidad  $\hat{\phi}_i$

$$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i y_i P \quad (1)$$

Si se utiliza un modelo PVT que sea capaz de representar las propiedades de las fases líquida y vapor (por ejemplo una ecuación de estado cúbica), se puede aplicar la ecuación anterior a ambas fases en equilibrio:

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

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

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

En este caso, el equilibrio líquido-vapor se resuelve calculando los coeficientes de fugacidad de cada componente en cada fase.

Este tipo de cálculo se conoce como **enfoque  $\phi$ - $\phi$**

En cada fase los valores de  $\hat{\phi}_i$  dependen de la temperatura, presión y composición de la fase (a la respectiva densidad, líquida o gaseosa).

2. Tomar como estado de referencia el concepto de solución ideal. En este caso el apartamiento de la condición de idealidad se cuantifica a través de los coeficientes de actividad. Tomando como referencia la ley de Lewis-Randall:

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i \quad (2)$$

Si se utiliza la opción (1) para representar las fugacidades en fase vapor y la opción (2) para representar las fugacidades en fase líquida, la condición de equilibrio líquido-vapor queda expresada en términos de un **enfoque  $\gamma$ - $\phi$**

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

donde  $f_i^L$  representa la fugacidad del componente  $i$  puro en estado líquido.

Para los líquidos puros vimos que:

$$f_i^L = f_i^{\text{sat}} P O Y_i = \phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{vap}} P O Y_i$$

donde  $\phi_i^{\text{sat}}$  se calcula a la temperatura de equilibrio y a la presión de vapor del componente  $i$  puro

Reemplazando en la condición de equilibrio:

$$\hat{\phi}_i^V y_i P = \gamma_i x_i \phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{vap}} P O Y_i$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{\text{vap}} \Phi_i}{P}$$

donde

$$\Phi_i = \frac{\phi_i^{\text{sat}} P O Y_i}{\hat{\phi}_i^V}$$

Partiendo de la última condición de equilibrio analizamos algunas situaciones particulares:

$$\hat{\phi}_i^V y_i P = \gamma_i x_i \phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{vap}} P O Y_i$$

Si la condición de equilibrio implica bajas presiones ( $P \rightarrow 0$ ) entonces  $\hat{\phi}_i^V \rightarrow 1$ :

$$y_i P = \gamma_i x_i \phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{vap}} P O Y_i$$

Si además la presión de vapor del componente  $i$  puro es baja ( $P_i^{\text{vap}} \rightarrow 0$ ) entonces  $\phi_i^{\text{sat}} \rightarrow 1$ :

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^{\text{vap}} \quad \text{Ley de Raoult modificada}$$

Si a esto se suma la condición de que la fase líquida es una solución ideal:

$$y_i P = x_i P_i^{\text{vap}} \quad \text{Ley de Raoult}$$

Si uno de los componentes está muy diluido

$$\hat{\phi}_i^V y_i P = k_{H_i} x_i \quad \text{Ley de Henry}$$

# Ejemplos de cálculo de equilibrio líquido-vapor

## Equilibrio líquido-vapor a presiones moderadas

Ejemplo: Calcular la presión de burbuja de una mezcla equimolar de metanol (1) y heptano (2) a 420 K

Las presiones de vapor del metanol y del heptano a 420 K valen

$$P_1^{\text{vap}} = 12.84\text{bar} \qquad P_2^{\text{vap}} = 3.49\text{bar}$$

Los volúmenes molares de los líquidos saturados son

$$V_1^{\text{L}} = 49.44\text{cc/mol} \qquad V_2^{\text{L}} = 177.96\text{cc/mol}$$

A 420 K los segundos coeficientes viriales valen:

$$B_{11} = -334\text{cc/mol} \qquad B_{22} = -1074\text{cc/mol} \qquad B_{12} = -714\text{cc/mol}$$

La no-idealidad de la fase líquida puede expresarse a través de la ecuación de Margules. Se conocen los siguientes valores de los coeficientes de actividad a dilución infinita, a 420K:

$$\gamma_1^{\infty} = 7.11 \qquad \gamma_2^{\infty} = 15.08$$

Aplicamos un enfoque  $\gamma$ - $\phi$ :  $y_i P = \gamma_i x_i P_i^{\text{vap}} \Phi_i$  donde  $\Phi_i = \phi_i^{\text{sat}} P_{OY_i} / \hat{\phi}_i^V$

$$P = \gamma_1 x_1 P_1^{\text{vap}} \Phi_1 + \gamma_2 x_2 P_2^{\text{vap}} \Phi_2$$

Teniendo en cuenta el orden de magnitud de las presiones de vapor de los componentes puros, aplicamos la ecuación virial para calcular los coeficientes de fugacidad

$$\ln \phi_1^{\text{sat}} = \frac{B_1 P_1^{\text{vap}}}{RT} = -\frac{334 \times 12.84}{83.14 \times 420} \quad \boxed{\phi_1^{\text{sat}} = 0.8844}$$

$$\ln \phi_2^{\text{sat}} = \frac{B_2 P_2^{\text{vap}}}{RT} = -\frac{1074 \times 3.49}{83.14 \times 420} \quad \boxed{\phi_2^{\text{sat}} = 0.8982}$$

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_1 - B_2 = -2 \times 714 + 334 + 1074 = -20 \text{cc/mol}$$

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT} (B_{11} + y_2^2 \delta_{12}) = \frac{P}{83.14 \times 420} (-334 - y_2^2 \times 20)$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT} (B_{22} + y_1^2 \delta_{12}) = \frac{P}{83.14 \times 420} (-1074 - y_1^2 \times 20)$$

Como  $\delta_{12}$  tiene un valor mucho menor que los segundos coeficientes viriales de los componentes puros, despreciamos el segundo término del paréntesis en las ecuaciones anteriores, lo que es equivalente a hacer  $\hat{\phi}_i = \phi_i$ . Es decir que analizamos la fase vapor como una solución ideal (no como una mezcla de gases ideales)

$$\ln \hat{\phi}_1 = \ln \phi_1 = \frac{-334 \times P}{83.14 \times 420}$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = \ln \phi_2 = \frac{-1074 \times P}{83.14 \times 420}$$

Corrección de Poynting:

$$POY_1 = \exp\left[\frac{V_1}{RT}(P - P_1^{\text{vap}})\right]$$

$$POY_1 = \exp\left[1.2871 \times 10^{-2}(P - 12.84)\right]$$

$$POY_2 = \exp\left[\frac{V_2}{RT}(P - P_2^{\text{vap}})\right]$$

$$POY_2 = \exp\left[5.0964 \times 10^{-3}(P - 3.49)\right]$$

Ambas expresiones ( $\ln \phi_i$  y  $POY_i$ ) son función de la incógnita (presión de burbuja)

## Coefficientes de actividad:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \longrightarrow \ln \gamma_1^\infty = \ln(7.11) = 1.9615 = A_{12}$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \longrightarrow \ln \gamma_2^\infty = \ln(15.08) = 2.7134 = A_{21}$$

Para un mezcla equimolar:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [1.9615 + 2(2.7134 - 1.9615)x_1] \longrightarrow \boxed{\gamma_1 = 1.9706}$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [2.7134 + 2(1.9615 - 2.7134)x_2] \longrightarrow \boxed{\gamma_2 = 1.6329}$$

Iniciamos el cálculo iterativo haciendo  $POY_1 = POY_2 = \hat{\phi}_1 = \hat{\phi}_2 = 1$

$$P = \gamma_1 x_1 P_1^{\text{vap}} \phi_1^{\text{sat}} + \gamma_2 x_2 P_2^{\text{vap}} \phi_2^{\text{sat}} = 0.5 \times (1.9706 \times 12.84 \times 0.8844 + 1.6329 \times 3.49 \times 0.8982) = 13.75$$

P	POY <sub>1</sub>	POY <sub>2</sub>	$\hat{\phi}_1$	$\hat{\phi}_2$	$\Phi_1$	$\Phi_2$	P
13.75	1.0013	1.0537	0.8768	0.6551	1.0100	1.4446	16.89
16.89	1.0058	1.0707	0.8508	0.5948	1.0455	1.6168	17.83
17.83	1.0071	1.0758	0.8432	0.5779	1.0563	1.6722	18.13

$$\boxed{P = 18.27 \text{ bar}}$$

$$y_1 = \frac{\gamma_1 x_1 P_1^{\text{vap}} \Phi_1}{P}$$

$$\boxed{y_1 = 0.735}$$

$$\boxed{y_2 = 0.265}$$

# Equilibrio líquido-líquido

Las mezclas líquidas de compuestos que presentan desviaciones positivas a la ley de Raoult pueden llegar a presentar miscibilidad líquida parcial, con formación de dos fases líquidas de distinta densidad y composición.

Para poder conocer cómo se distribuyen los componentes de la mezcla en cada una de estas fases líquidas, se debe plantear la condición de equilibrio entre fases.

Si designamos a las fases líquidas en equilibrio como  $L_I$  y  $L_{II}$ , el criterio de isofugacidad establece que:

$$\left(\gamma_i x_i f_i\right)_{L_I} = \left(\gamma_i x_i f_i\right)_{L_{II}}$$

La fugacidad  $f_i$  del compuesto  $i$  puro en estado líquido tiene un único valor a la  $T$  y  $P$  de equilibrio. Por lo tanto puede simplificarse

$$\left(\gamma_i x_i\right)_{L_I} = \left(\gamma_i x_i\right)_{L_{II}}$$

**Criterio de isoactividad**

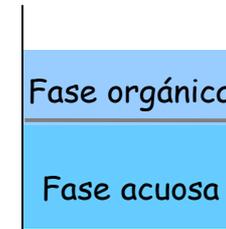
## Ejemplo de equilibrio líquido-líquido en un sistema binario

A 25°C la solubilidad del agua(1) en hexano(2) es de  $0.606 \times 10^{-3}$  en fracción molar. A la misma temperatura la solubilidad del hexano(2) en agua(1) es de  $0.278 \times 10^{-5}$ . Calcular el valor de los coeficientes de actividad del agua y el hexano en ambas fases en equilibrio.

Planteamos las condición de equilibrio líquido-líquido para ambos componentes.

Para el agua:  $(\gamma_1 x_1)^{\text{acuosa}} = (\gamma_1 x_1)^{\text{organica}}$

Para el hexano:  $(\gamma_2 x_2)^{\text{acuosa}} = (\gamma_2 x_2)^{\text{organica}}$



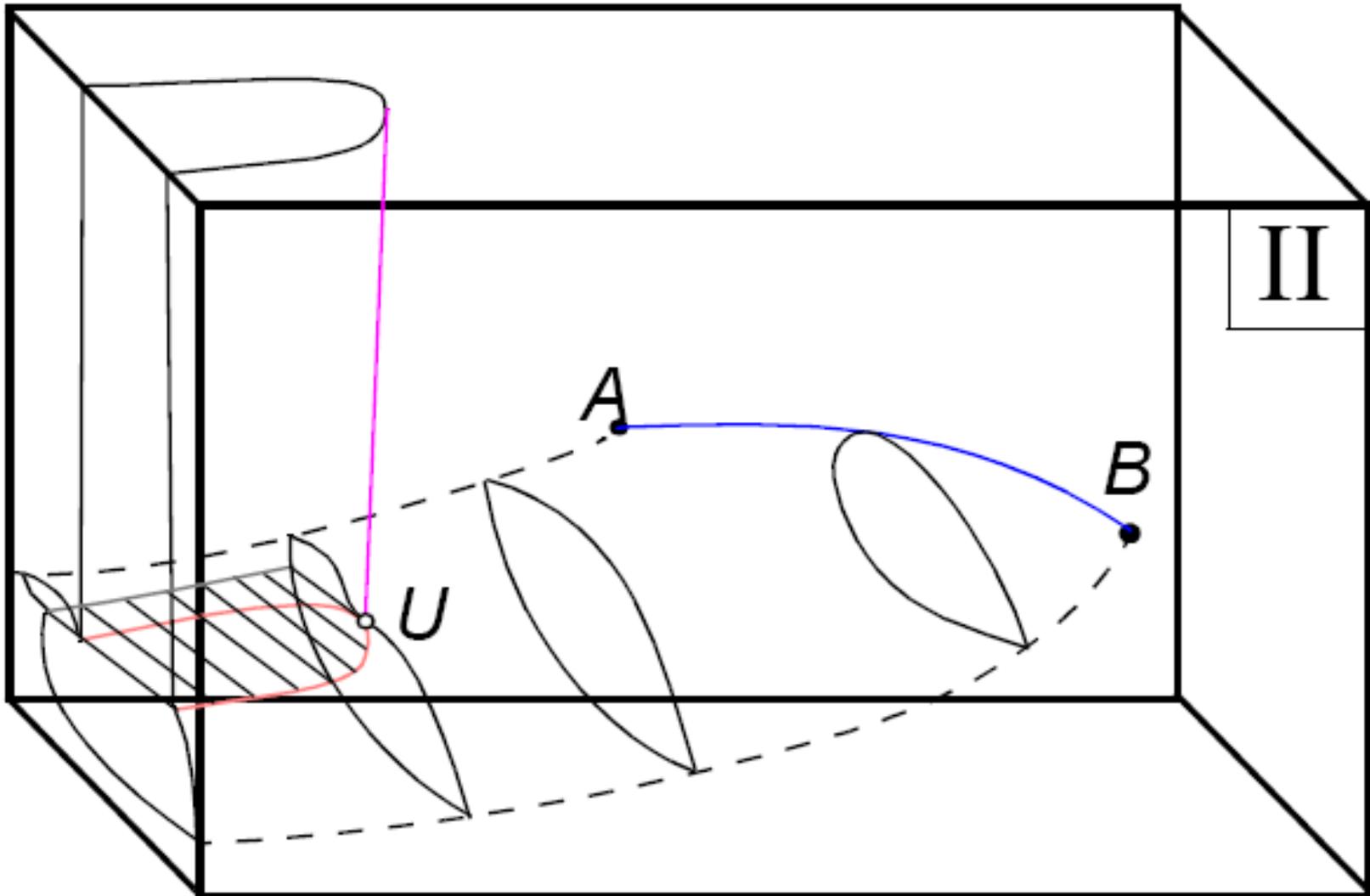
En la fase acuosa  $x_1 = 1 - 0.278 \times 10^{-5} \cong 1 \rightarrow \boxed{\gamma_1^{\text{acuosa}} = 1}$

$$(1 \times 1)^{\text{acuosa}} = (\gamma_1 x_1)^{\text{organica}} \rightarrow \gamma_1^{\text{organica}} = \frac{1}{x_1^{\text{organica}}} = \frac{1}{0.606 \times 10^{-3}} \quad \boxed{\gamma_1^{\text{organica}} = 1650}$$

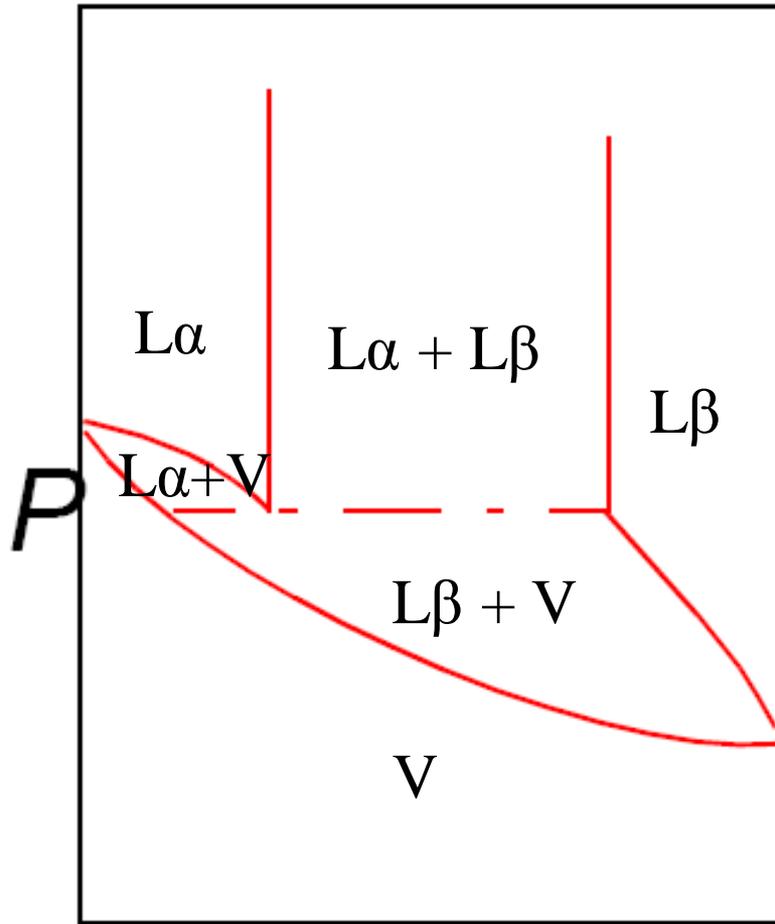
En la fase orgánica  $x_2 = 1 - 0.606 \times 10^{-3} \cong 1 \rightarrow \boxed{\gamma_2^{\text{organica}} = 1}$

$$(\gamma_2 x_2)^{\text{acuosa}} = (1 \times 1)^{\text{organica}} \rightarrow \gamma_2^{\text{acuosa}} = \frac{1}{x_2^{\text{acuosa}}} = \frac{1}{0.278 \times 10^{-5}} \quad \boxed{\gamma_2^{\text{acuosa}} = 359712}$$

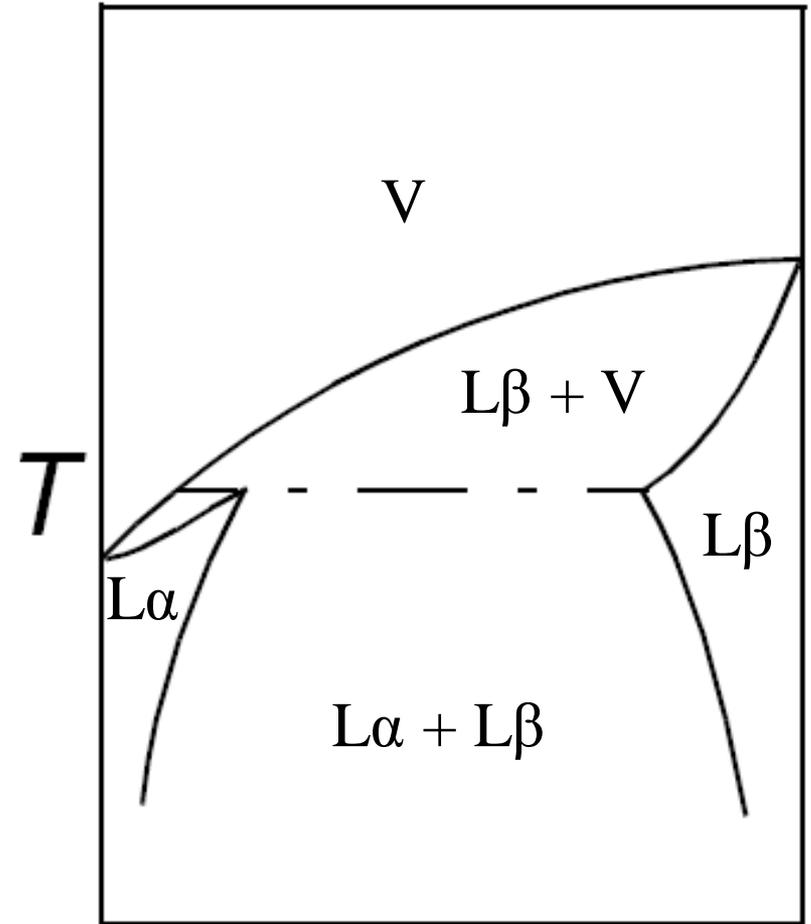
# *Comportamiento de tipo II*



# Comportamiento de tipo II

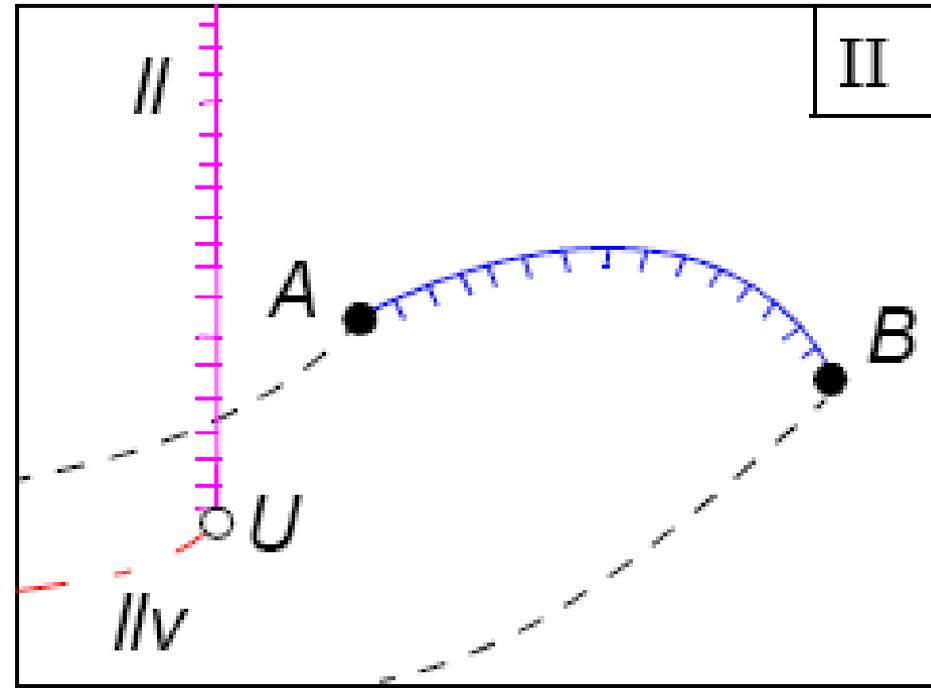
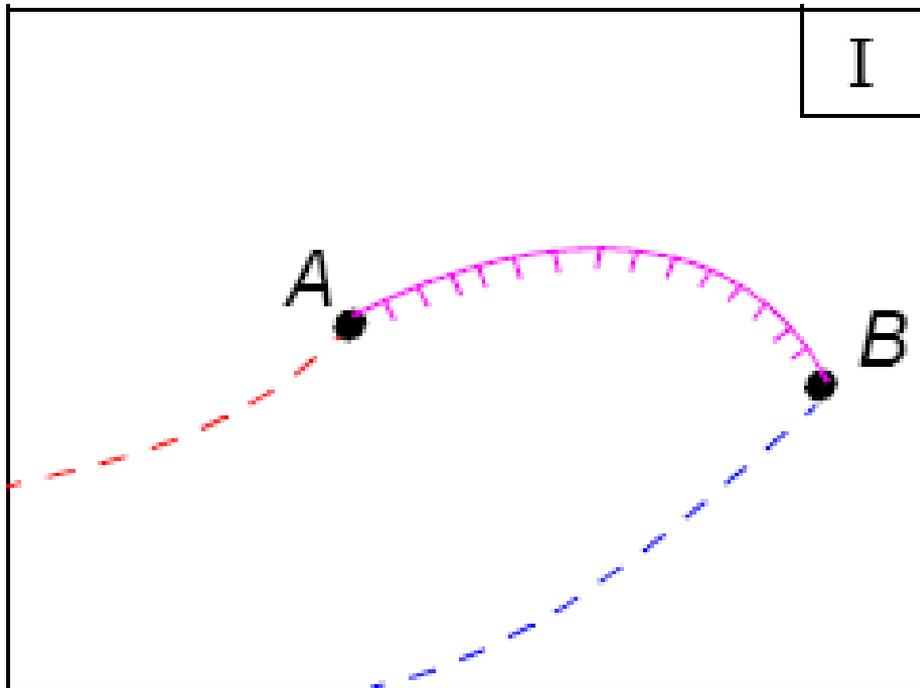


$x, y$



$x, y$

# Proyecciones Globales P-T



# Equilibrio LLV y UCEP



**Figure 3.** Vapor-liquid-liquid equilibrium for the ethane-methanol system.



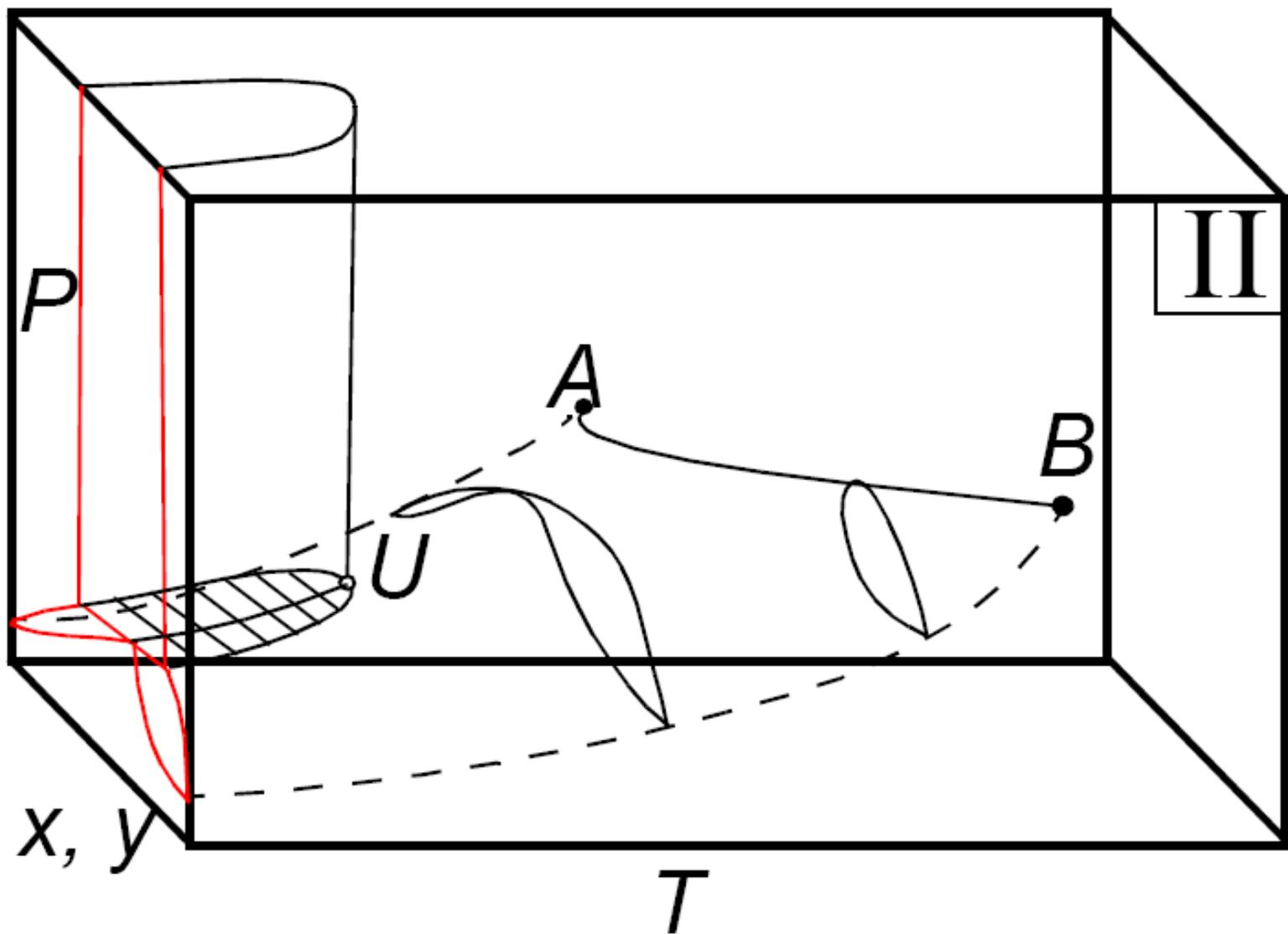
**Figure 4.** Critical opalescence observed at the upper critical end point for the ethane-methanol system.

# *Azeotropía*

Homogénea ( $V \rightarrow L$ )

Heterogénea ( $V \rightarrow L_I + L_{II}$ )

*tipo II con azeotropía (positiva)*



# *Ejemplo de azeotropía positiva*

