

SOLUCIONES NO-IDEALES

Habíamos visto que cuando se mezclan dos o más sustancias que forman una **solución ideal**, no se produce ni contracción ni expansión de volumen. Esto queda expresado matemáticamente por las siguientes ecuaciones:

$$nV^{\text{id}} = \sum_i n_i V_i \qquad V^{\text{id}} = \sum_i x_i V_i \qquad \Delta V_M^{\text{id}} = V^{\text{id}} - \sum_i x_i V_i = 0$$

Así por ejemplo: Si se preparan 100 moles de una mezcla equimolar de hexano + heptano, mezclando **6.57 lt de hexano (50 moles)** y **7.35 lt de heptano (50 moles)** a condiciones ambientales de presión y temperatura, se obtiene un volumen total de:

$$V^t = 6.57 + 7.35 = 13.92 \quad \text{litros}$$

En cambio: Si se preparan 100 moles de una mezcla equimolar de metanol + agua, mezclando **0,90 lt de agua (50 moles)** y **2.03 lt de metanol (50 moles)** a condiciones ambientales de presión y temperatura, se produce una **contracción de volumen**, obteniéndose un volumen ligeramente inferior a la suma de 0.9 + 2.03

$$V^t = 2.83\text{lt} < 2.93\text{lt}$$

Se define **volumen molar de exceso** V^E a la diferencia ente el volumen de la solución real y aquel de la solución ideal, calculados a la misma T, P y composición

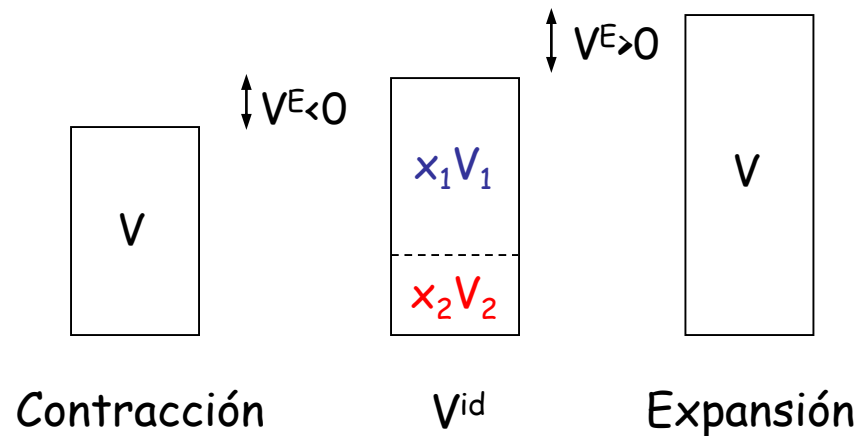
$$V^E = V - V^{id}$$

En el ejemplo de la solución equimolar de agua + metanol:

$$V^E = \frac{-100\text{cm}^3}{100\text{moles}} = -1\text{cm}^3 / \text{mol}$$

$$V^E = V - V^{id} = V - \sum_i x_i V_i = \Delta V_M \neq 0$$

Volumen de exceso y cambio de volumen de mezclado son numéricamente iguales



También habíamos visto que, en una **solución ideal**:

$$nH^{\text{id}} = \sum_i n_i H_i \quad H^{\text{id}} = \sum_i x_i H_i \quad \Delta H_M^{\text{id}} = H - \sum_i x_i H_i = 0$$

donde los componentes puros y la solución están a la **misma P y T**

Al mezclar los componentes de una solución ideal ni se libera ni se consume **calor**.

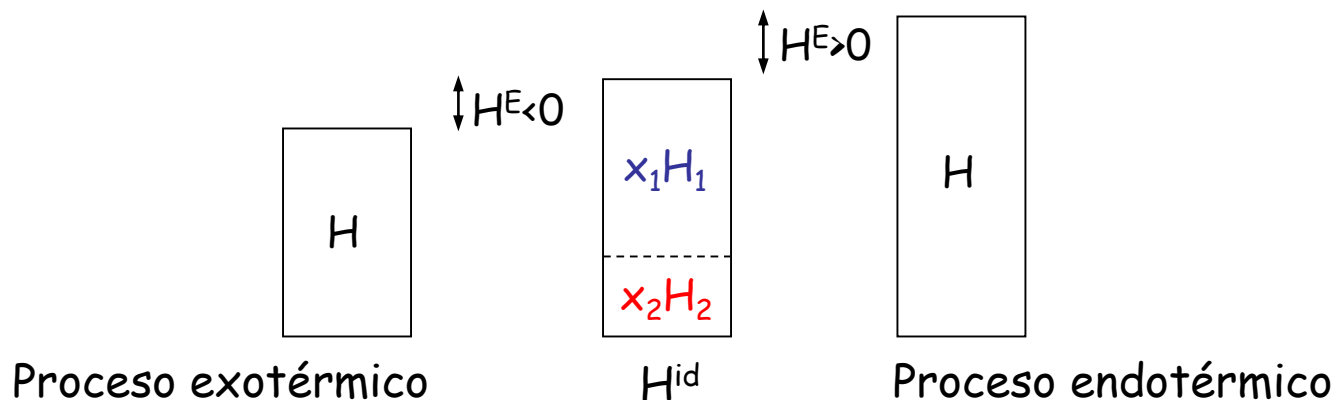
Esto no ocurre en las **soluciones no-ideales**. En algunos casos se libera calor (por ejemplo en la disolución del ácido sulfúrico con agua) y en otros se consume calor (por ejemplo al mezclar agua con una sal anhidra)

Se define **entalpía molar de exceso** H^E a la diferencia entre la entalpía de la solución real y la de la solución ideal, evaluadas a la **misma T, P** y composición

$$H^E = H - H^{\text{id}}$$

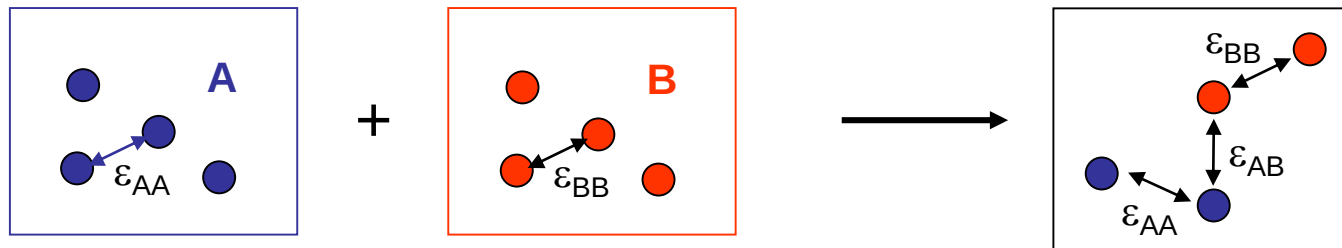
$$H^E = H - H^{\text{id}} = H - \sum_i x_i H_i = \Delta H_M \neq 0$$

H^E y ΔH_M son numéricamente iguales.



¿Por qué se producen estos efectos?

Porque en las mezclas las moléculas no sólo interaccionan con moléculas de su **misma especie**, sino con moléculas de las **otras especies** presentes en la mezcla. Por lo tanto, sus propiedades en la mezcla no necesariamente conservan el mismo valor que tenían como componente puros.



ϵ_{AA} = energía de interacción entre moléculas de la especie A

ϵ_{BB} = energía de interacción entre moléculas de la especie B

ϵ_{AB} = energía de interacción entre una molécula de la especie A y otra de la especie B

Generalizamos la definición de **propiedad de exceso** para otras propiedades:

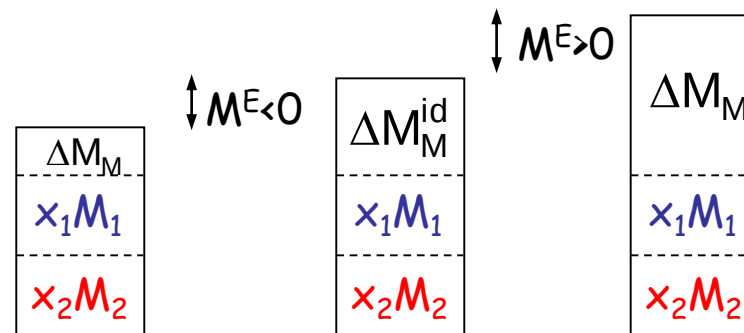
$$M^E = M - M^{id} = M - \left(\sum_i x_i M_i + \Delta M_M^{id} \right) = \left(M - \sum_i x_i M_i \right) - \Delta M_M^{id}$$

$$M^E = M - M^{id} = \Delta M_M - \Delta M_M^{id}$$

Recordemos que para las propiedades V, U y H: $\Delta M_M^{id} = 0$

Para la entropía: $\Delta S_M^{id} = -R \sum_I x_i \ln x_i > 0$

Para las funciones de Helmholtz y Gibbs: $\Delta G_M^{id} = \Delta A_M^{id} = RT \sum_I x_i \ln x_i < 0$



Para una solución ideal: $M^{id} = \sum_i x_i M_i + \Delta M_M^{id}$

Para una solución no ideal: $M = \sum_i x_i M_i + \Delta M_M$

Las propiedades de exceso de las soluciones reales son altamente dependientes de la composición

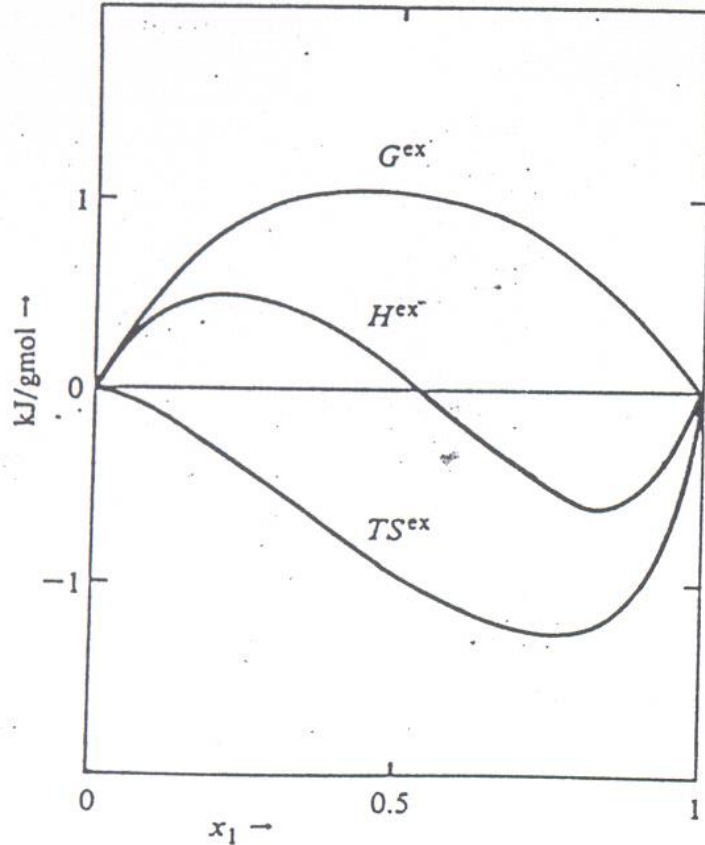


Figure 4.3(e). Water + dioxane at 25 C.

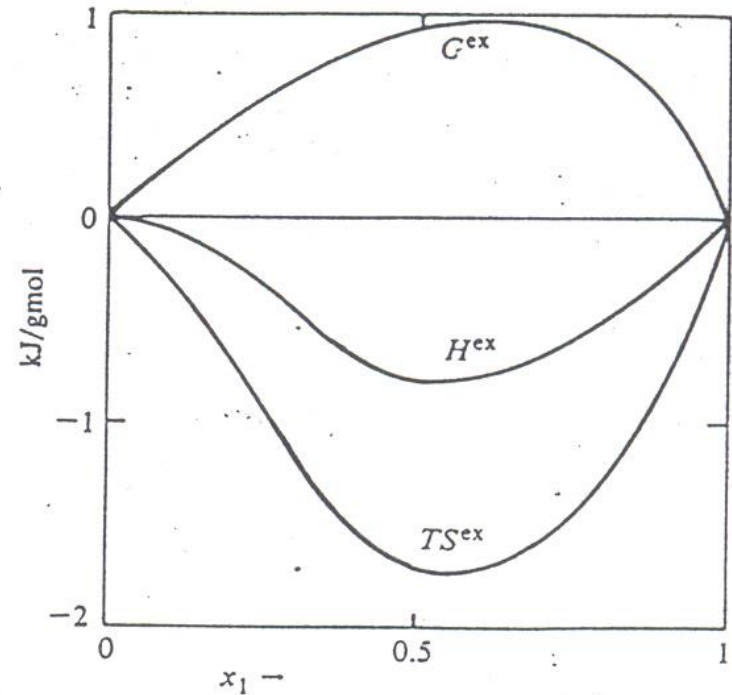


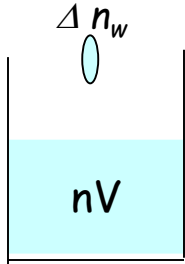
Figure 4.3(g). Water + pyridine at 80 C.

Como se observa en los ejemplos de los gráficos, las propiedades de exceso no varían linealmente con la composición, pueden cambiar de signo, pero siempre toman el valor **cero en los extremos** (compuestos puros)

Buscamos expresar matemáticamente estas variaciones.

PROPIEDADES MOLARES PARCIALES

Visualizamos qué ocurre al agregarle una gota de agua a una solución de **agua + metanol**:



Volumen inicial = nV (T y P ambientes)

Agregamos una gota de agua pura (a T y P) que aporta Δn_w moles.

Aumento esperado de volumen = $\Delta n_w \times V_w$ donde V_w es el volumen molar del agua pura a T y P .

Aumento real = $\Delta(nV) < \Delta n_w \times V_w$

Volumen "efectivo" $\tilde{V}_w$ aportado por cada mol de agua a la solución es $< V_w$

$$\tilde{V}_w = \frac{\Delta(nV)}{\Delta n_w}$$

Para una cantidad Δn_w diferencial:

$$\lim_{\Delta n_w \rightarrow 0} \tilde{V}_w = \lim_{\Delta n_w \rightarrow 0} \frac{\Delta(nV)}{\Delta n_w} = \left(\frac{\partial(nV)}{\partial n_w} \right)_{T, P, n_{\text{alcohol}}} = \bar{V}_w$$

Se denomina **volumen molar parcial** a la propiedad $\bar{V}_w$. En este caso representa la contribución del agua al volumen total de la solución.

En términos generales, para una propiedad termodinámica M de una mezcla multicomponente, se define una **propiedad molar parcial** como:

$$\overline{M}_i = \left(\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

Si recordamos la definición de **potencial químico** μ_i , resulta que el potencial químico representa la **energía de Gibbs molar parcial** del componente i en la solución

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

Sea M una propiedad termodinámica extensiva de una mezcla homogénea de N componentes. Sean $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_N$ los moles totales de mezcla. El diferencial de la propiedad total nM , en términos de las variables independientes T, P y n_i es:

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

ó:

$$d(nM) = n \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, n} dP + n \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \sum_{i=1}^N \bar{M}_i dn_i \quad \text{Ec. (1)}$$

De la relación entre fracción molar y número de moles: $x_i = n_i / n$ resulta:

$$dn_i = x_i dn + n dx_i$$

Reemplazando en la Ec. (1):

$$ndM + Mdn = n \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, x} dP + n \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, x} dT + \sum_{i=1}^N \bar{M}_i (x_i dn + n dx_i)$$

Agrupando los términos conteniendo n y dn :

$$n \left[dM - \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, x} dP - \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, x} dT - \sum_{i=1}^N \bar{M}_i dx_i \right] + \left[M - \sum_{i=1}^N \bar{M}_i x_i \right] dn = 0 \quad \text{Ec. (2)}_g$$

El primer corchete contiene la igualdad (1) escrita para $n=1$:

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \sum_{i=1}^N \bar{M}_i dx_i \quad \text{Ec. (3)}$$

Como los valores de dn son independientes y arbitrarios, el segundo corchete también debe ser igual a cero:

$$M = \sum_{i=1}^N \bar{M}_i x_i \quad \text{Ec. (4)}$$

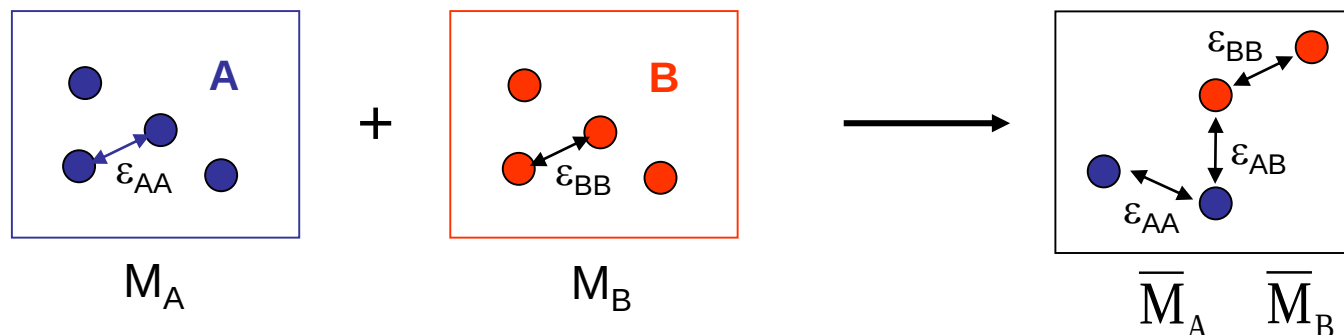
Esta ecuación puede escribirse en forma alternativa como:

$$nM = \sum_{i=1}^N \bar{M}_i n_i$$

El valor de una propiedad termodinámica extensiva puede obtenerse **sumando** las propiedades molares parciales de cada componente en la solución. Por lo tanto una **propiedad molar parcial** puede ser identificada como la “**porción**” de la **propiedad total de la mezcla** que “**aporta**” cada **uno de sus componentes**.

ΔM_M $x_1 M_1$ $x_2 M_2$	$\updownarrow$ M	$x_1 \bar{M}_1$ $x_2 \bar{M}_2$
$M = \sum_i x_i M_i + \Delta M_M$		$M = \sum_{i=1}^N \bar{M}_i x_i$

Nuevamente, las **diferencias** entre las **propiedades molares parciales** de un compuesto en solución y las respectivas **propiedades molares del compuesto puro** son consecuencia de que las **fuerzas** con que **interactúan** moléculas de distinta especie difieren de las fuerzas entre moléculas de la misma especie.



Ecuación de Gibbs - Duhem

Diferenciando la ecuación $M = \sum \bar{M}_i x_i$

$$dM = \sum_i \bar{M}_i dx_i + \sum_i x_i d\bar{M}_i$$

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \sum_{i=1}^N \bar{M}_i dx_i$$

Ec. (3)

e igualándola a la Ec. (3), se obtiene la **ecuación de Gibbs - Duhem**:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT - \sum_i x_i d\bar{M}_i = 0$$

Esta ecuación debe cumplirse para todo cambio en P , T y $\bar{M}_i$ causado por **cambios de estado** de un sistema homogéneo.

Para el caso particular de cambios a **presión y temperatura constantes**:

$$\sum_i x_i d\bar{M}_i = 0$$

Esta ecuación indica que **las propiedades molares parciales no pueden cambiar en forma independiente**. Aplicada a una mezcla binaria, por ejemplo, la ecuación nos dice que si la propiedad molar parcial de uno de los componentes crece, la del otro componente debe disminuir.

Cambio de las propiedades molares parciales con la composición

Sea una mezcla binaria de componentes 1 y 2, con composiciones x_1 y x_2 . La propiedad molar M de la mezcla puede obtenerse de la suma de las propiedades molares parciales a través de:

$$M = \bar{M}_1 x_1 + \bar{M}_2 x_2$$

Diferenciando:

$$dM = \bar{M}_1 dx_1 + x_1 d\bar{M}_1 + \bar{M}_2 dx_2 + x_2 d\bar{M}_2$$

Después de aplicar la ecuación de Gibbs - Duhem resulta:

$$dM = \bar{M}_1 dx_1 + \bar{M}_2 dx_2$$

Como $x_1 + x_2 = 1$, entonces $dx_1 = -dx_2$ y en consecuencia:

$$\frac{dM}{dx_1} = \bar{M}_1 - \bar{M}_2$$

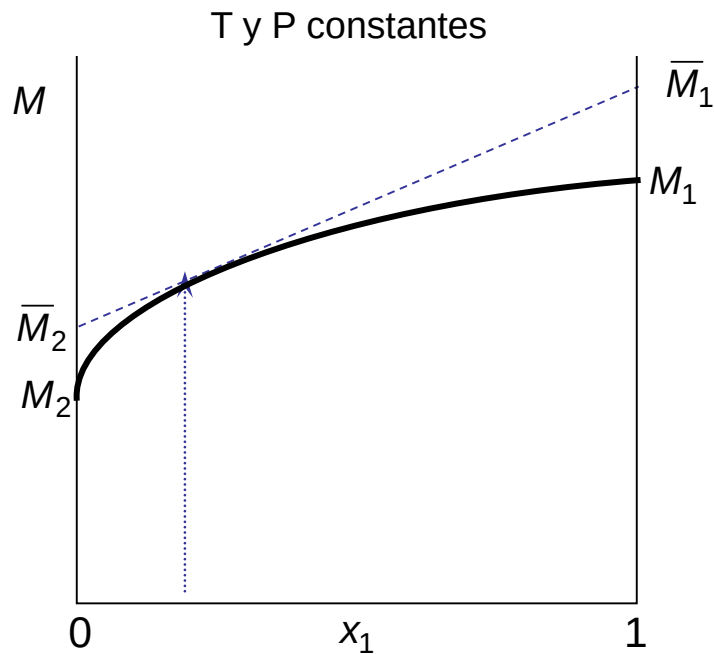
De acuerdo con esta ecuación, en una mezcla binaria los valores de $\bar{M}_1$ y $\bar{M}_2$ pueden obtenerse gráficamente a partir de la tangente de la curva M vs. x_1 .

Combinando esta ecuación con $M = \bar{M}_1 x_1 + \bar{M}_2 x_2$ se obtiene:

$$\bar{M}_1 = M + x_2 \frac{dM}{dx_1}$$

y

$$\bar{M}_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1}$$



La figura muestra la tangente a la curva M vs. x_1 para un dado valor de composición. La intersección de la tangente con $x_1 = 1$ representa $\bar{M}_1$ y la intersección con $x_1 = 0$ es $\bar{M}_2$

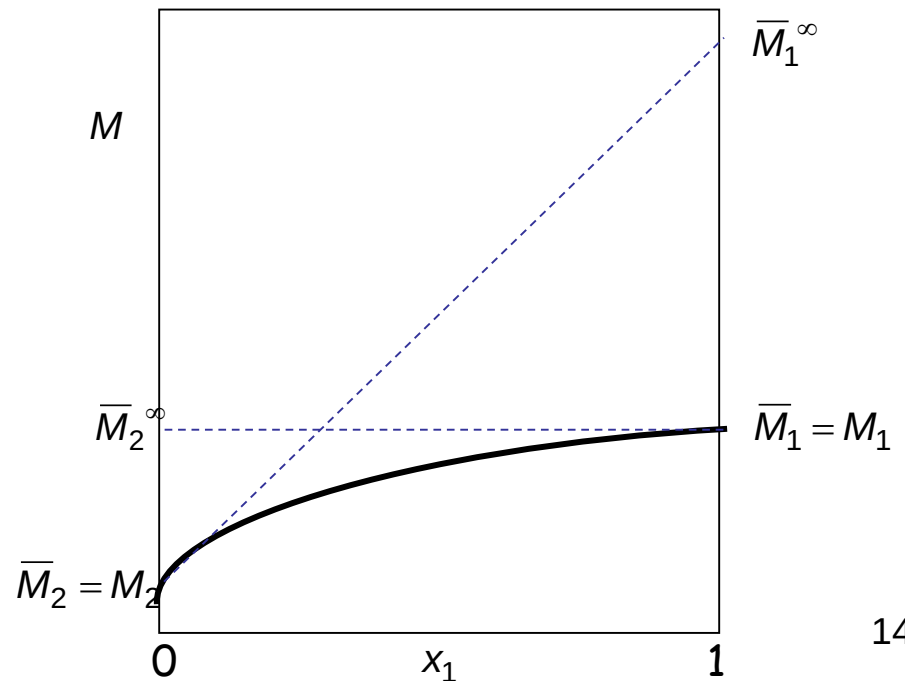
En los extremos de composición:

$x_1 \cong 1$; $x_2 \cong 0$ (x_2 infinitamente diluido):

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \bar{M}_1 = M_1 \quad \text{y} \quad \lim_{x_1 \rightarrow 1} \bar{M}_2 = \bar{M}_2^\infty$$

$x_2 \cong 1$; $x_1 \cong 0$ (x_1 infinitamente diluido):

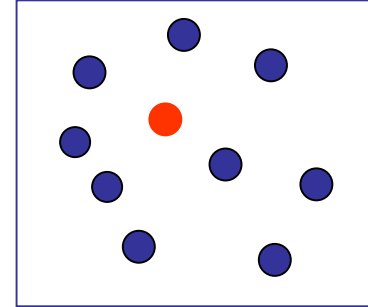
$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \bar{M}_2 = M_2 \quad \text{y} \quad \lim_{x_1 \rightarrow 0} \bar{M}_1 = \bar{M}_1^\infty$$



En los extremos de composición

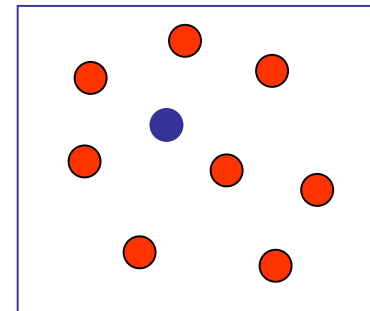
$x_B \rightarrow 0$ ● B está sometido a fuerzas intermoleculares distintas de las de componente puro. Por lo tanto $\bar{M}_B \neq M_B$

$x_A \rightarrow 1$ ● A está sometido a fuerzas intermoleculares prácticamente iguales a las de componente puro. Por lo tanto $\bar{M}_A \cong M_A$



$x_A \rightarrow 0$ ● A está sometido a fuerzas intermoleculares distintas de las de componente puro. Por lo tanto $\bar{M}_A \neq M_A$

$x_B \rightarrow 1$ ● B está sometido a fuerzas intermoleculares prácticamente iguales a las de componente puro. Por lo tanto $\bar{M}_B \cong M_B$



Ejemplo: El volumen molar de una mezcla binaria de componentes 1 y 2, a temperatura y presión fijas, está dado por la siguiente ecuación

$$V = 90x_1 + 50x_2 + (6x_1 + 9x_2)x_1x_2 \quad \text{cc/mol}$$

a) Calcular el volumen molar de los componentes puros:

$$X_1 = 1 \quad \rightarrow \quad V_1 = 90 \text{ cc/mol}$$

$$X_2 = 1 \quad \rightarrow \quad V_2 = 50 \text{ cc/mol}$$

b) Calcular los volúmenes molares parciales de cada componente en la solución:

Por definición:
$$\bar{V}_1 = \frac{\partial}{\partial n_1} \left(90n_1 + 50n_2 + (6n_1 + 9n_2) \frac{n_1n_2}{n^2} \right)_{T,P,n_2}$$

$$\bar{V}_1 = 90 + 6 \frac{n_1n_2}{n^2} + (6n_1 + 9n_2) \frac{n_2n^2 - n_1n_2 \cdot 2n}{n^4}$$

$$\bar{V}_1 = 90 + 6x_1x_2 + (6x_1 + 9x_2)(x_2 - 2x_1x_2)$$

$$\boxed{\bar{V}_1 = 99 - 24x_1 + 21x_1^2 - 6x_1^3}$$

Aplicando la ecuación $\bar{V}_1 = V + x_2 \frac{dV}{dx_1}$ y reemplazando x_2 por $(1 - x_1)$

$$V = 50 + 49x_1 - 12x_1^2 + 3x_1^3 \longrightarrow \frac{dV}{dx_1} = 49 - 24x_1 + 9x_1^2 \quad \boxed{\bar{M}_1 = M + x_2 \frac{dM}{dx_1}}$$

$$\boxed{\bar{V}_1 = 99 - 24x_1 + 21x_1^2 - 6x_1^3}$$

Siguiendo un procedimiento similar para el componente 2:

$$\text{Por definición: } \bar{V}_2 = 50 + 9 \frac{n_1 n_2}{n^2} + (6n_1 + 9n_2) \frac{n_1 n^2 - n_1 n_2 2n}{n^4}$$

$$\bar{V}_2 = 50 + 9x_1 x_2 + (6x_1 + 9x_2)(x_1 - 2x_1 x_2)$$

$$\boxed{\bar{V}_2 = 50 + 12x_1^2 - 6x_1^3}$$

$$\boxed{\bar{M}_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1}}$$

Idéntico resultado se obtiene aplicando la ecuación $\bar{V}_2 = V - x_1 \frac{dV}{dx_1}$

c) Calcular los volúmenes molares parciales a dilución infinita

$$X_1 = 0 \rightarrow \boxed{\bar{V}_1^\infty = 99 \text{ cc / mol}} \quad \leftarrow \quad \boxed{\bar{V}_1 = 99 - 24x_1 + 21x_1^2 - 6x_1^3}$$

$$X_2 = 0 \rightarrow \boxed{\bar{V}_2^\infty = 56 \text{ cc / mol}} \quad \leftarrow \quad \boxed{\bar{V}_2 = 50 + 12x_1^2 - 6x_1^3}$$

d) Calcular el volumen de exceso

$$V^E = V - V^{\text{id}}$$

$$\boxed{V = 90x_1 + 50x_2 + (6x_1 + 9x_2)x_1x_2} \quad \boxed{\text{cc/mol}}$$

$$V^{\text{id}} = x_1V_1 + x_2V_2 = 90x_1 + 50x_2$$

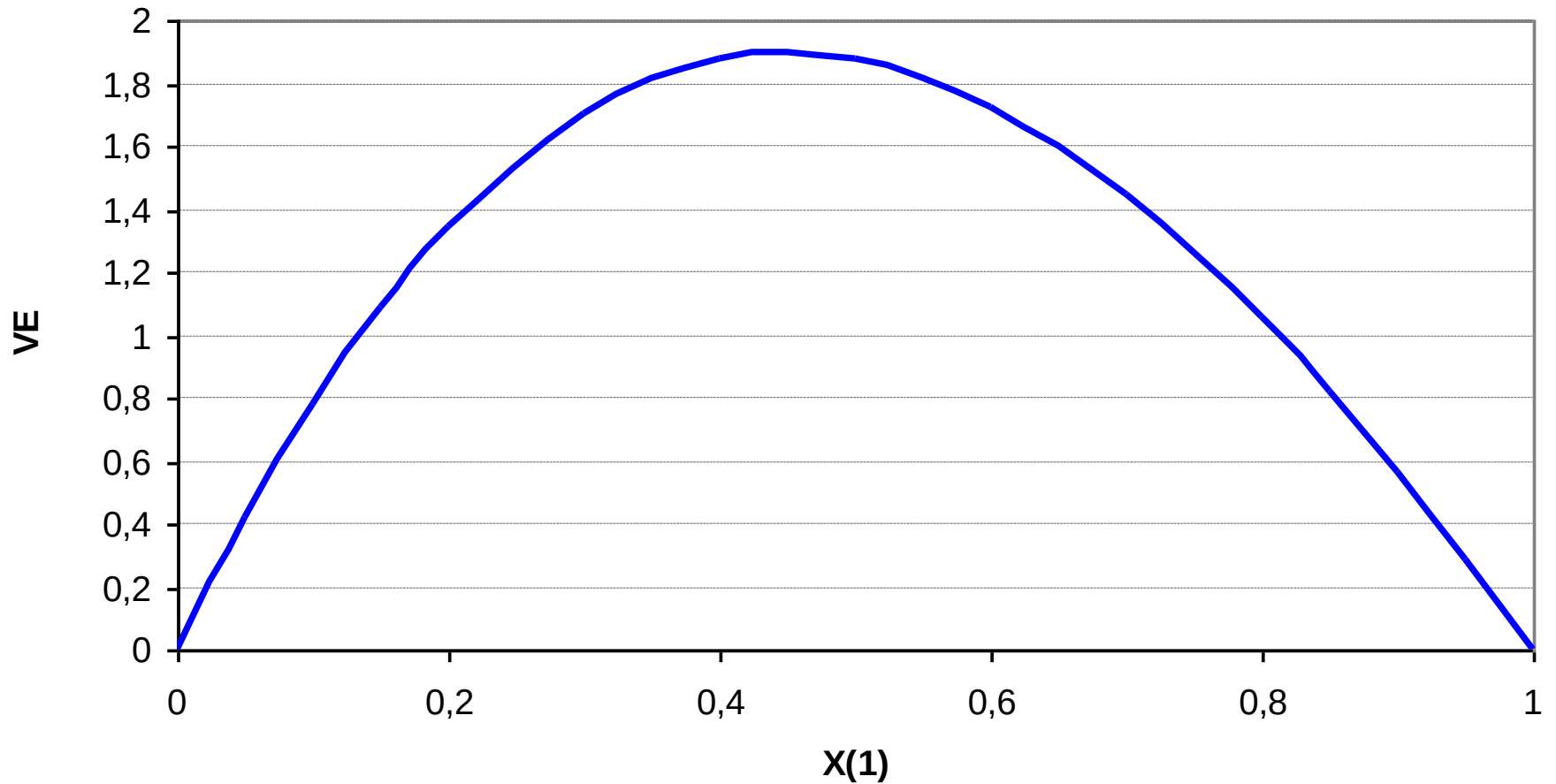
$$\boxed{V^E = (6x_1 + 9x_2)x_1x_2}$$

$$X_1 = 1 \rightarrow V_1 = 90 \text{ cc/mol}$$

$$X_2 = 1 \rightarrow V_2 = 50 \text{ cc/mol}$$

Graficamos V^E en función de x_1 :

$$V^E = (6x_1 + 9x_2)x_1x_2$$



COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

Sirven por ejemplo para calcular equilibrios de fases de sistemas reales

Sabemos que, en una **solución ideal**: $\mu_i^{\text{id}} = \bar{G}_i^{\text{id}} = G_i + RT \ln x_i$

Para una solución **no-ideal** se define la **actividad** a_i como una "fracción molar corregida", tal que:

$$\mu_i = \bar{G}_i = G_i + RT \ln a_i$$

Restando ambas ecuaciones: $\bar{G}_i - \bar{G}_i^{\text{id}} = \bar{G}_i^E = RT \ln \left(\frac{a_i}{x_i} \right)$

Se denomina **coeficiente de actividad** γ_i al cociente a_i/x_i . Su valor numérico da una idea del grado de no-idealidad de una solución.

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \longrightarrow a_i = \gamma_i x_i$$

$$\frac{\bar{G}_i^E}{RT} = \ln(\gamma_i)$$

$\ln(\gamma_i)$ es una propiedad molar parcial correspondiente a la propiedad

$$\longrightarrow \frac{G^E}{RT}$$

$$\frac{G^E}{RT} \Leftrightarrow \frac{\bar{G}_i^E}{RT} = \ln(\gamma_i) \quad \text{es decir} \quad M = \frac{G^E}{RT} \Leftrightarrow \bar{M}_i = \frac{\bar{G}_i^E}{RT} = \ln(\gamma_i)$$

La función $\ln \gamma_i$ satisface todas las relaciones válidas para las propiedades molares parciales:

$$\bar{M}_i = \left(\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \longrightarrow \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial(nG^E / RT)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

$$M = \sum_{i=1}^N \bar{M}_i x_i \longrightarrow \frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i$$

$$a_i = \gamma_i x_i$$

$$\text{A } T \text{ y } P \text{ constantes: } \sum_i x_i d\bar{M}_i = 0 \longrightarrow \sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0$$

Condición limite:

$$\lim x_i \rightarrow 1 \longrightarrow \bar{G}_i = G_i \longrightarrow \gamma_i = 1 \longrightarrow a_i = x_i = 1$$

Aún cuando forme parte de una solución no-ideal, el **componente que está a altas concentraciones** se encuentra en condiciones de idealidad (rodeado de moléculas de su propia especie)

$$\left. \begin{array}{l} G = H - TS \\ G^{\text{id}} = H^{\text{id}} - TS^{\text{id}} \end{array} \right\} \boxed{G^E = H^E - TS^E}$$

La función G^E mide, a través de H^E y S^E , el grado de no-idealidad de una solución

G^E es función de la temperatura, la presión y la composición de la solución.

Para soluciones líquidas en particular, como sus propiedades no varían mucho con la presión:

$$G^E = f(T, x_i)$$

De la misma forma: $\gamma_i = f(T, x_i)$

Existen en la literatura científica muchos modelos de G^E propuestos para representar la no-idealidad de las soluciones líquidas.

Para mezclas binarias, los modelos más simples expresan G^E como polinomios de la composición, con coeficientes que dependen de la temperatura:

$$\boxed{\frac{G^E / RT}{x_1 x_2} = A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + \dots}$$

$$\frac{G^E / RT}{x_1 x_2} = A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + \dots$$

Soluciones ideales: $A=B=C=\dots=0$

$$\frac{G^E / RT}{x_1 x_2} = 0$$

$$\ln \gamma_1 = \ln \gamma_2 = 0$$

$$\gamma_1 = \gamma_2 = 1$$

Modelo de Porter (solución simétrica): $B=C=\dots=0$

$$\frac{G^E / RT}{x_1 x_2} = A$$

$$\ln \gamma_1 = \left(\frac{\partial n G^E / RT}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \frac{\partial}{\partial n_1} \left(A \frac{n_1 n_2}{n} \right) = A \frac{n_2 n - n_1 n_2}{n^2} = A \frac{n_2 (n - n_1)}{n^2}$$

$$\ln \gamma_1 = A x_2^2$$

$$\ln \gamma_2 = A x_1^2$$

Modelo de Margules: $C = \dots = 0$

$$\frac{G^E / RT}{x_1 x_2} = A + B(x_1 - x_2) = (A + B)x_1 + (A - B)x_2 = A_{21}x_1 + A_{12}x_2$$

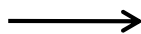
$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]$$

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

Modelo de van Laar (expansión recíproca):

$$\frac{x_1 x_2}{G^E / RT} = A' + B' (x_1 - x_2) = (A' + B')x_1 + (A' - B')x_2 = \frac{x_1}{A'_{21}} + \frac{x_2}{A'_{12}}$$

$$\frac{x_1 x_2}{G^E / RT} = \frac{A'_{12} x_1 + A'_{21} x_2}{A'_{12} A'_{21}}$$



$$\frac{G^E / RT}{x_1 x_2} = \frac{A'_{12} A'_{21}}{A'_{12} x_1 + A'_{21} x_2}$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'_{12}}{\left(1 + \frac{A'_{12} x_1}{A'_{21} x_2}\right)^2}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A'_{21}}{\left(1 + \frac{A'_{21} x_2}{A'_{12} x_1}\right)^2}$$

Otros modelos más complejos

Modelo de soluciones regulares de Scatchard-Hildebrand

Modelo de Wilson

Modelo de Flory-Huggins

Modelo NRTL (Non-Random-Two-Liquids)

Modelo UNIQUAC (Universal Quasi Chemical theory)

Modelo UNIFAC (Uniquac Functional Group Activity Coefficients)

Equilibrio Líquido-Vapor de Soluciones No-Ideales a Bajas Presiones

Supongamos una mezcla de compuestos que forman una solución líquida no-ideal.

Si esos mismos compuestos están en fase gas y a bajas presiones, formarán una mezcla de gases ideales porque, aunque presenten fuerzas intermoleculares distintas, las moléculas "no se molestan" por la muy baja densidad de la fase gas.
Esta última condición no se satisface en la fase líquida, debido a su alta densidad.

Tendremos por lo tanto un **equilibrio entre una fase líquida no-ideal y una fase vapor ideal**.

Planteamos la condición de equilibrio líquido-vapor para cada componente i :

$$\mu_i^V = \mu_i^L \longrightarrow G_i^V + RT \ln y_i = G_i^L + RT \ln a_i \longrightarrow RT \ln \left(\frac{y_i}{a_i} \right) = G_i^L - G_i^V$$

donde G_i^V y G_i^L representan las energías de Gibbs del **componente i puro** a T y P de equilibrio. Siguiendo el mismo razonamiento utilizado en la derivación de la ley de Raoult:

$$G_i^L(T, P) - G_i^V(T, P) = G_i^L(T, P_i^{\text{vap}}) - G_i^V(T, P) = G_i^L(T, P_i^{\text{vap}}) - G_i^V(T, P_i^{\text{vap}}) = RT \ln \left(\frac{P_i^{\text{vap}}}{P^\circ} \right)$$

Liq puro sat

Vap puro sat

Compuesto puro

$$\frac{y_i}{a_i} = \frac{P_i^{\text{vap}}}{P} \longrightarrow y_i P = a_i P_i^{\text{vap}}$$

En términos de coeficientes de actividad γ_i :

$$Py_i = \gamma_i x_i P_i^{\text{vap}} \quad \text{Ley de Raoult corregida}$$

La ley de Raoult corregida nos permite calcular las condiciones de **equilibrio líquido-vapor de soluciones no-ideales a bajas presiones**.

La relación de equilibrio K_i se calcula ahora como:

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

Como vemos, ahora el valor de K_i no sólo depende de la temperatura y la presión, sino también de la composición de la fase líquida

$$K_i = f(T, P, x_i)$$

La dependencia de K_i con x_i **complica los cálculos de equilibrio** en los casos en los que se desconoce la composición de la fase líquida (cálculos de puntos de rocío).

PRESION DE BURBUJA

Datos: T, x_i Incógnitas: P, γ_i

$$Py_i = \gamma_i x_i P_i^{\text{vap}} \longrightarrow \boxed{P = \sum_{i=1}^{NC} \gamma_i x_i P_i^{\text{vap}}}$$

El cálculo es directo, no iterativo.

Conocidas T y x_i se calculan los γ_i adoptando un modelo de G^E

Según el signo de G^E los sistemas no-ideales se clasifican en:

1. Sistemas con desviaciones positivas a la ley de Raoult

En estos sistemas $G^E / RT > 0 \longrightarrow \ln \gamma_i > 0 \longrightarrow \gamma_i > 1$

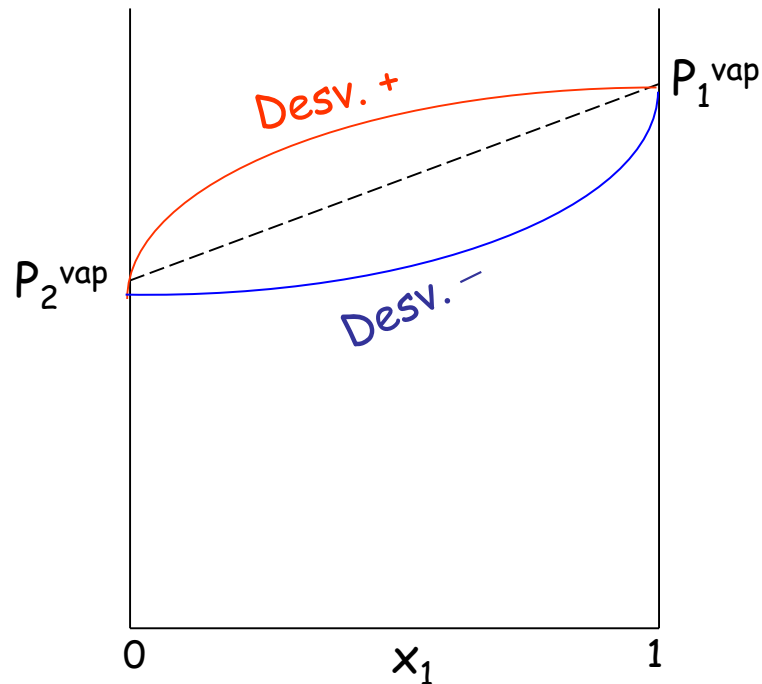
$$Py_i = \gamma_i x_i P_i^{\text{vap}} > x_i P_i^{\text{vap}} \longrightarrow \boxed{P > P_{\text{Raoult}}}$$

2. Sistemas con desviaciones negativas a la ley de Raoult

En estos sistemas $G^E / RT < 0 \longrightarrow \ln \gamma_i < 0 \longrightarrow \gamma_i < 1$

$$Py_i = \gamma_i x_i P_i^{\text{vap}} < x_i P_i^{\text{vap}} \longrightarrow \boxed{P < P_{\text{Raoult}}}$$

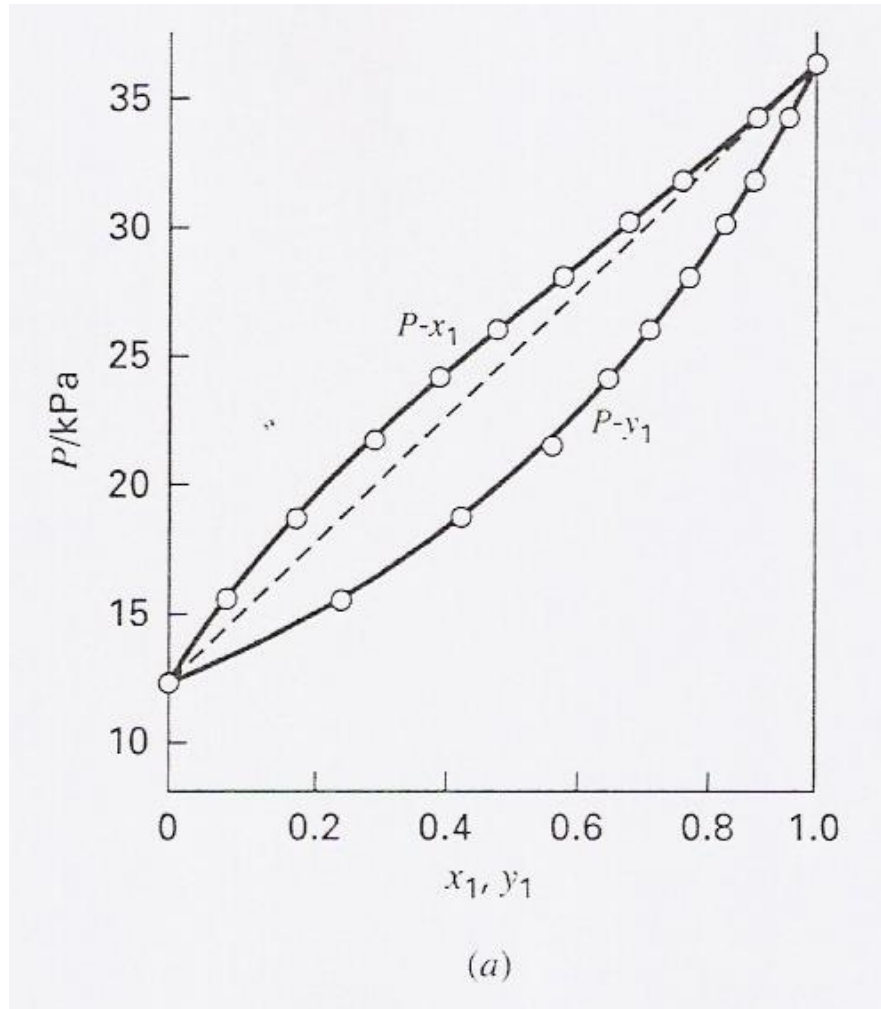
Gráficamente:



En los sistemas con desviaciones positivas a la ley de Raoult los componentes tienen mayor tendencia a irse a la fase vapor

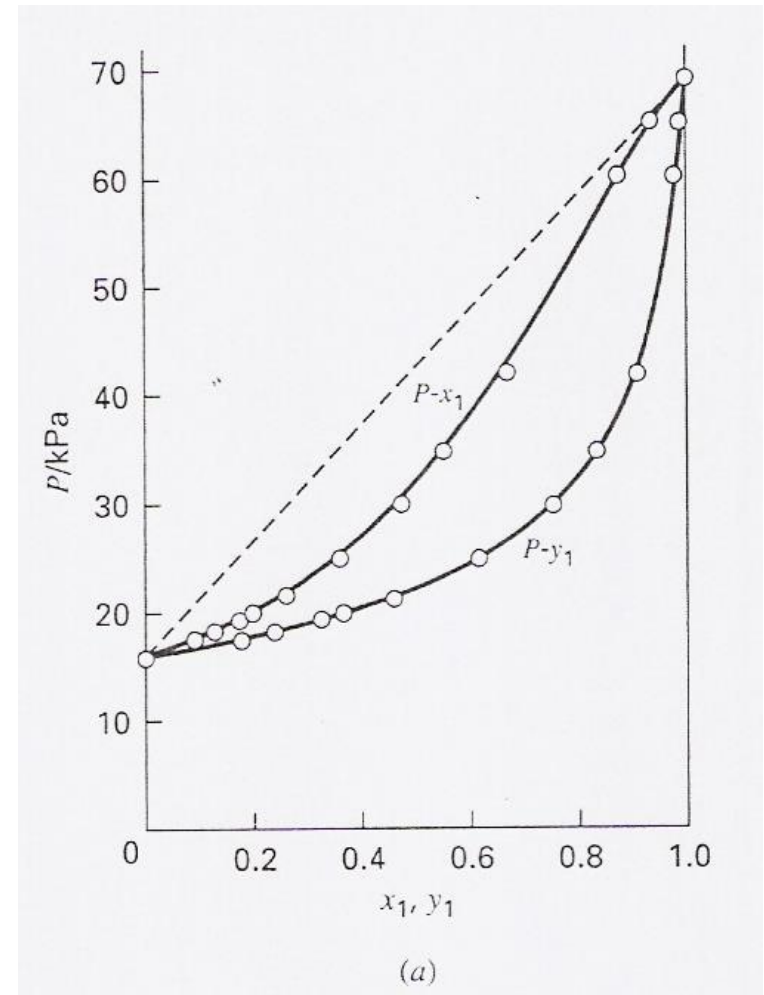
En los sistemas con desviaciones negativas a la ley de Raoult los componentes son más retenidos en la fase líquida

Desviaciones positivas



Metil etil cetona + Tolueno a 50°C

Desviaciones negativas



Cloroformo + 1,4-dioxano a 50°C

PRESION DE ROCIO

Datos: T, y_i Incógnitas: P, x_i

$$P y_i = \gamma_i x_i P_i^{\text{vap}} \quad x_i = y_i P / \gamma_i P_i^{\text{vap}}$$

$$\sum x_i = 1 = P \sum_i y_i / \gamma_i P_i^{\text{vap}} \quad \longrightarrow \quad \boxed{P = \frac{1}{\sum_i y_i / \gamma_i P_i^{\text{vap}}}}$$

El cálculo es ahora **iterativo** porque γ_i es función de la composición x_i de la fase líquida (desconocida)

El cálculo puede iniciarse **suponiendo** válida la ley de **Raoult** ($\gamma_i=1$)

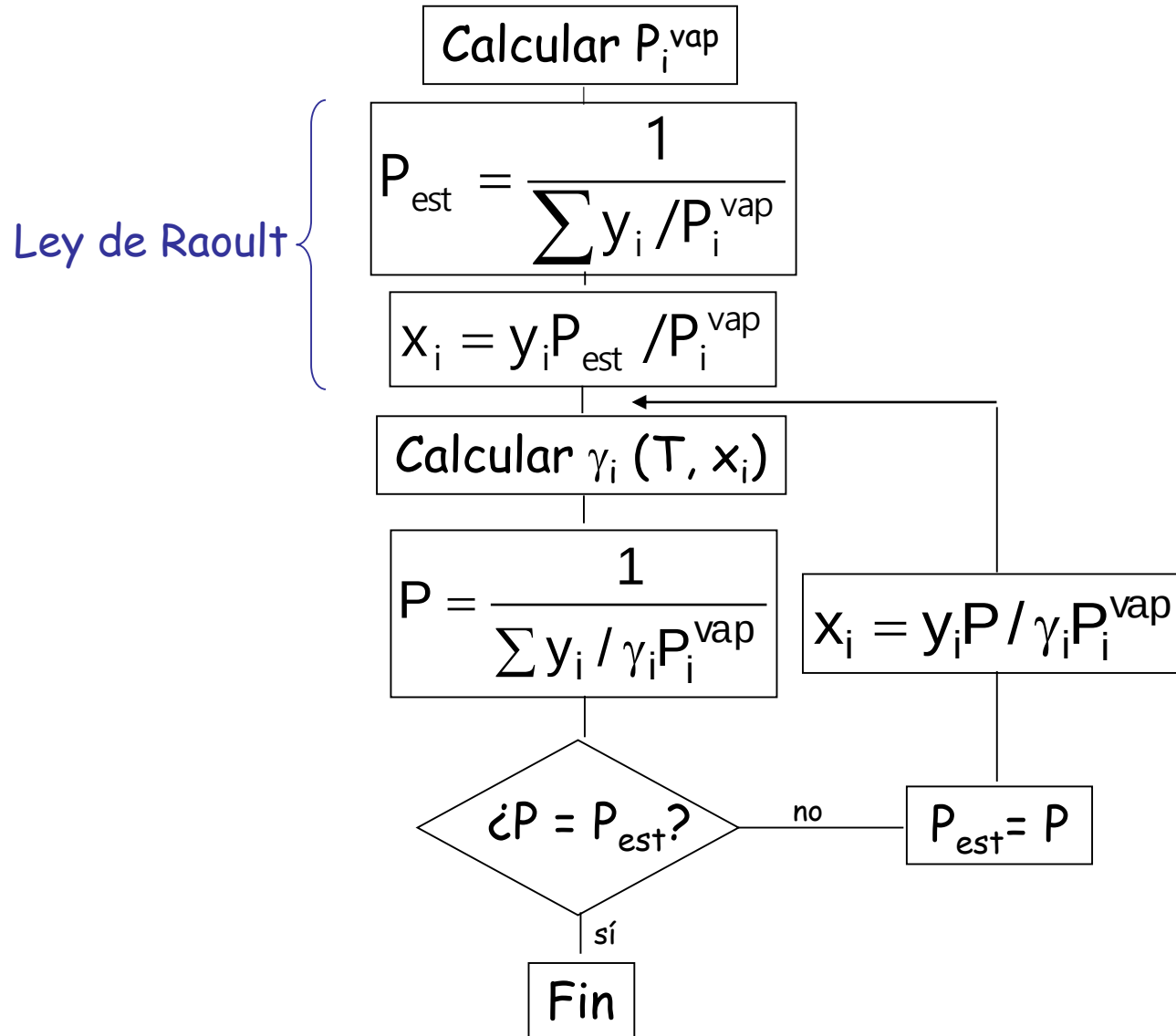
En sistemas con desviaciones positivas a la ley de Raoult $P_{\text{rocio}} > (P_{\text{rocio}})_{\text{Raoult}}$

En sistemas con desviaciones negativas a la ley de Raoult $P_{\text{rocio}} < (P_{\text{rocio}})_{\text{Raoult}}$

La curva de presión de rocío "acompaña" a la curva de presión de burbuja

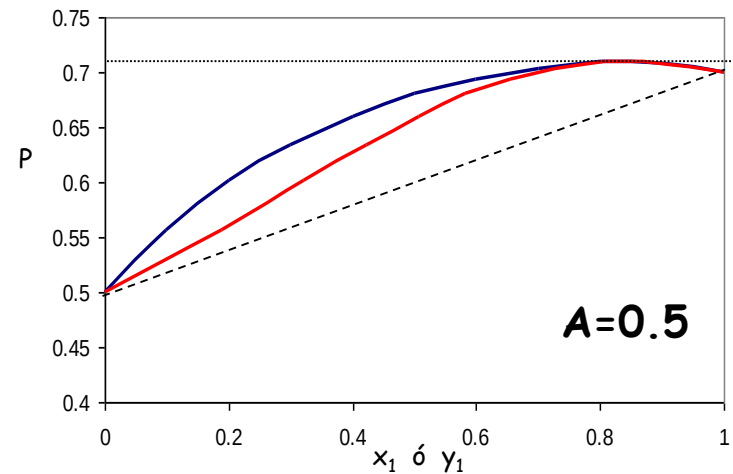
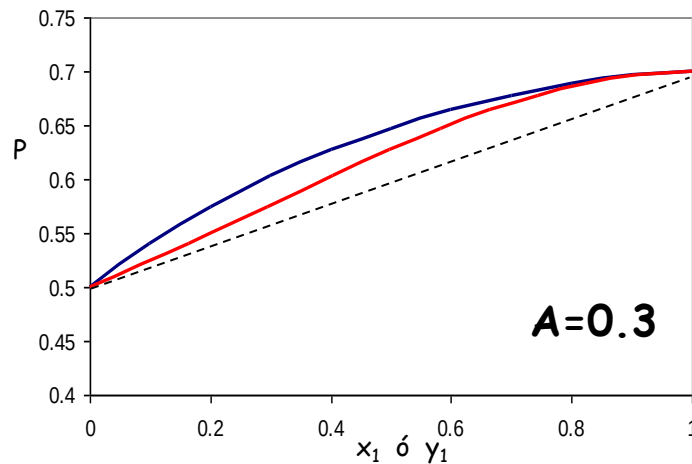
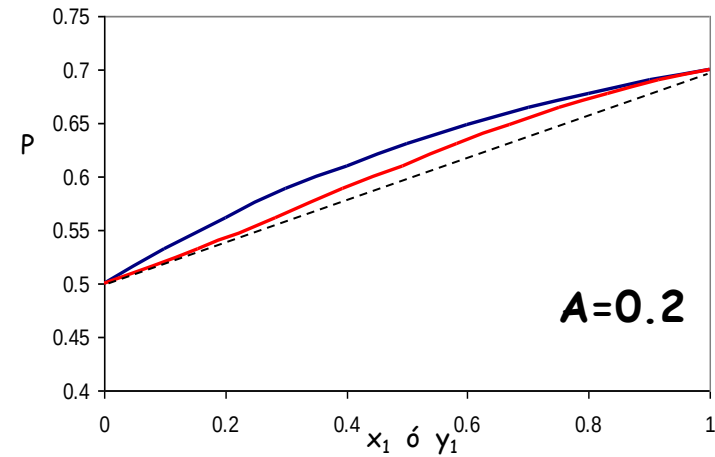
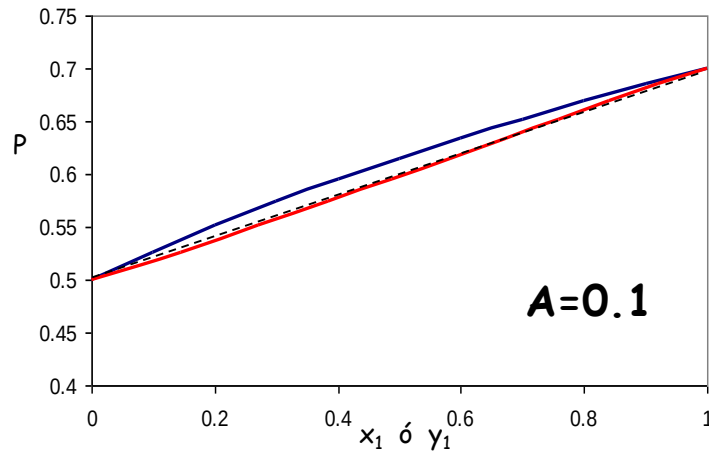
Presión de Rocio

Datos: T, y_i

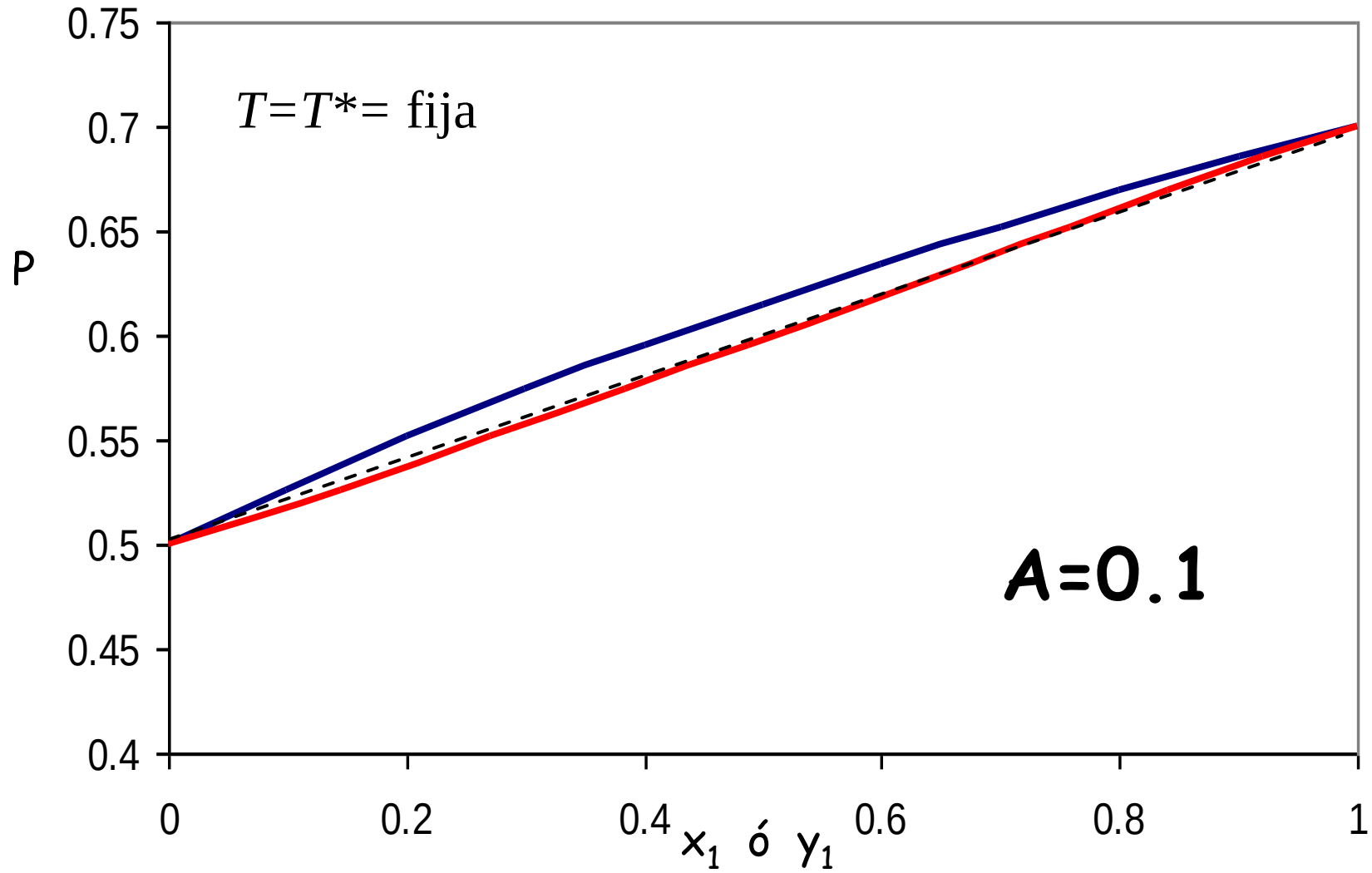


ELV en sistemas no-ideales con creciente no-idealidad

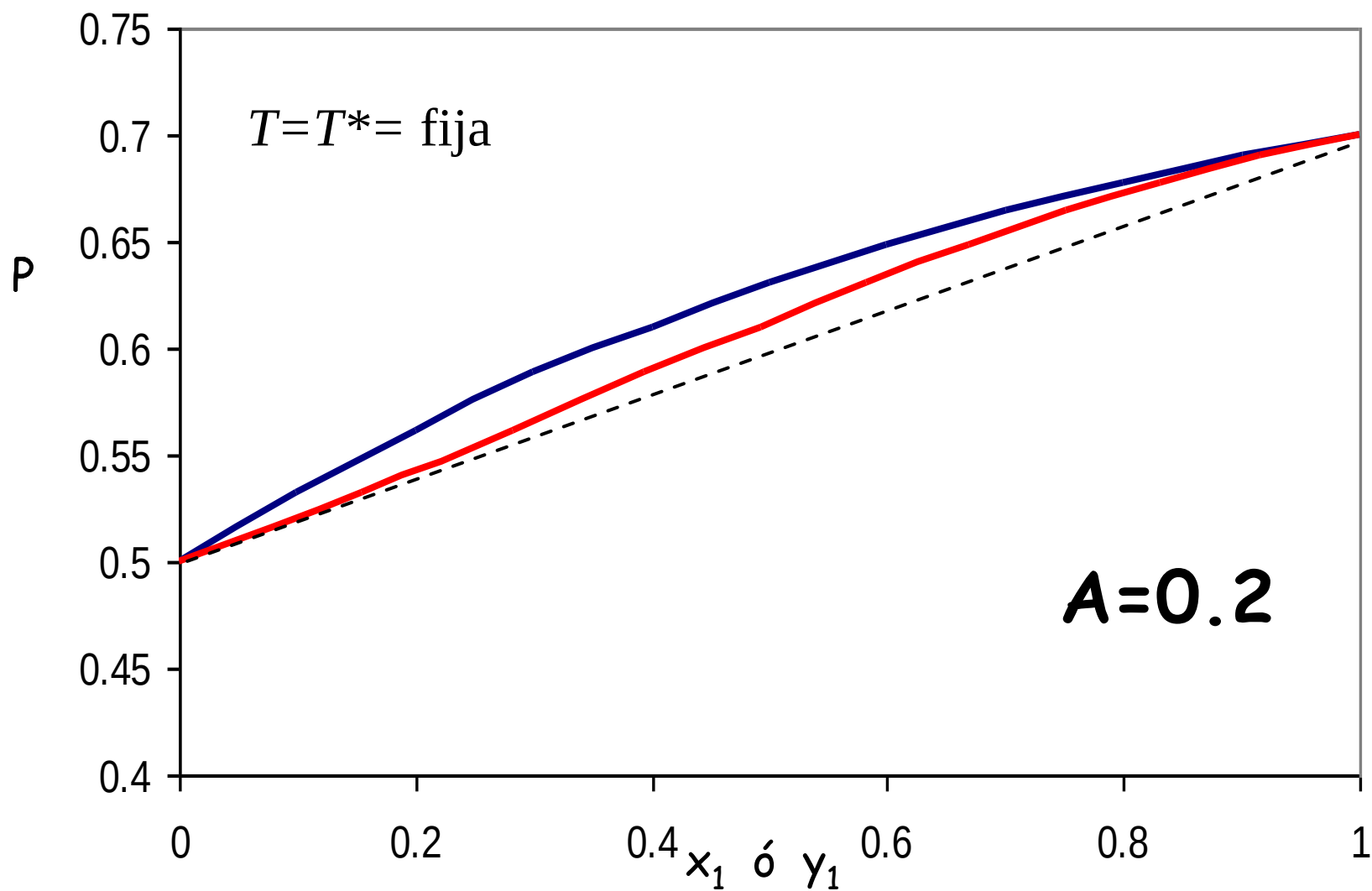
Sistema binario de componentes (1) y (2) donde $P_1^{\text{vap}} = 0.7 \text{ bar}$, $P_2^{\text{vap}} = 0.5 \text{ bar}$ y $G^E/RT = Ax_1x_2$ con $A > 0$ $T = T^* = \text{fija}$



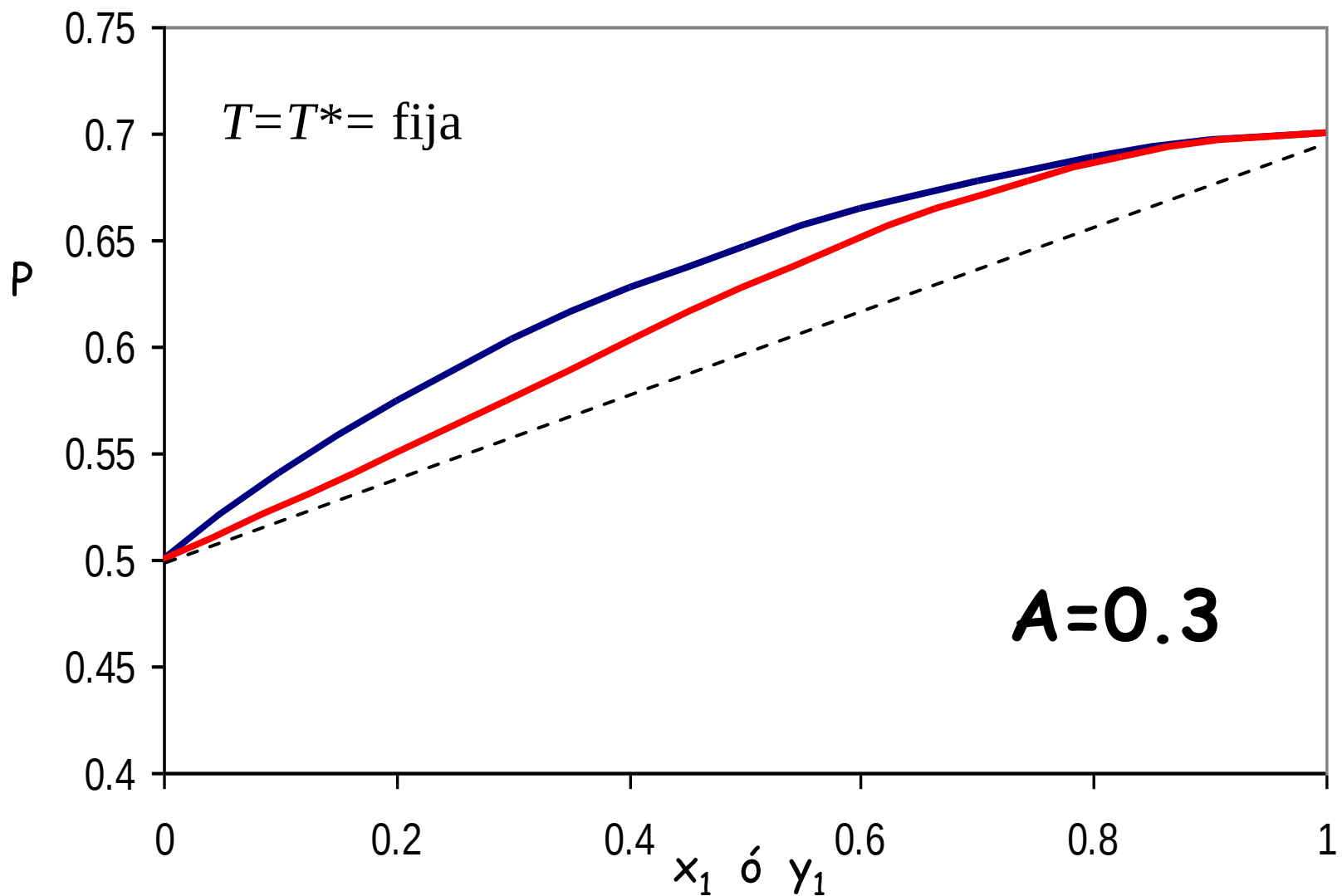
— Burbuja — Rocio - - - - - Burbuja Raoult



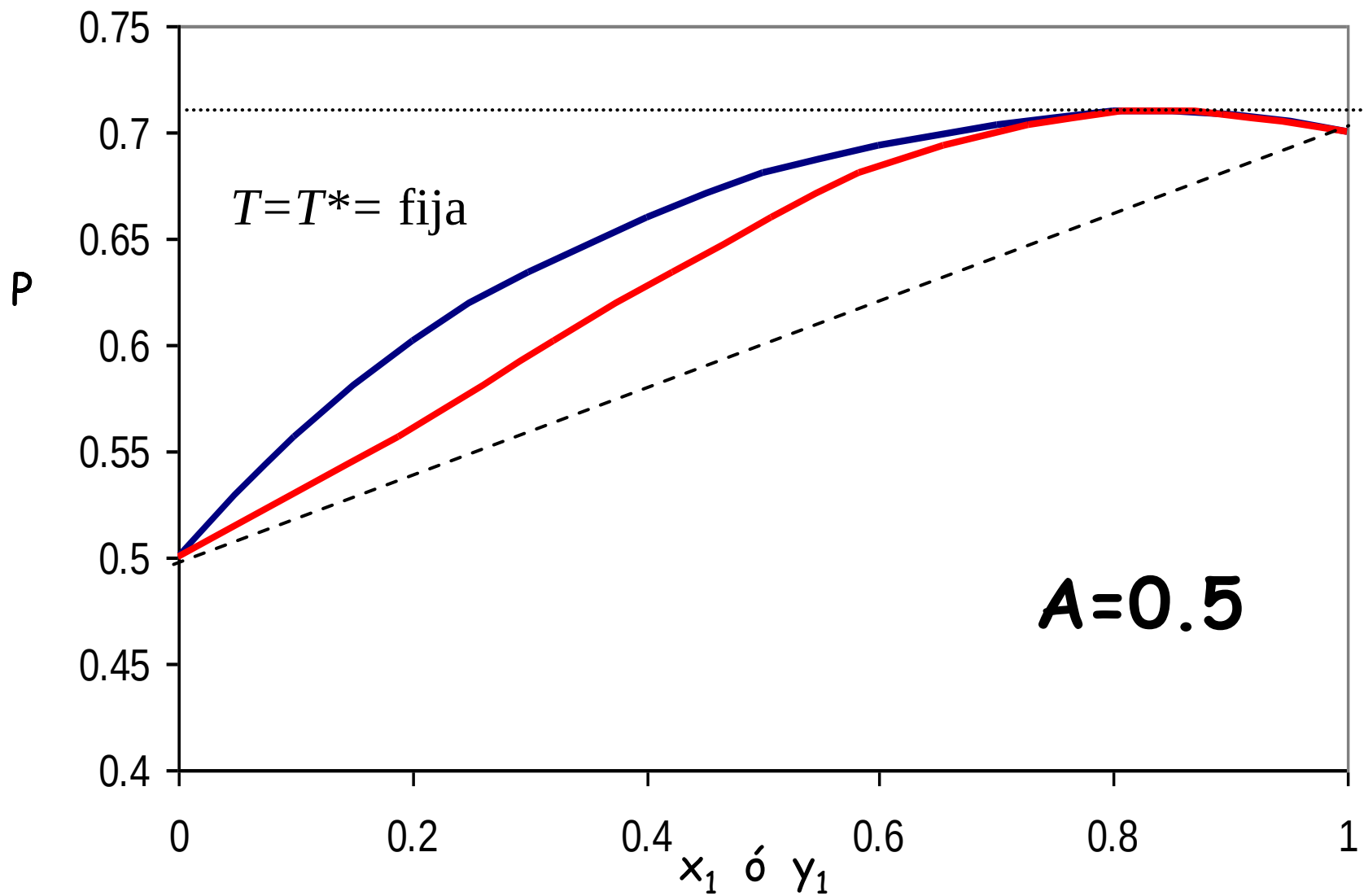
$$G^E/RT = Ax_1x_2 \text{ con } A>0$$



$$G^E/RT = Ax_1x_2 \text{ con } A>0$$



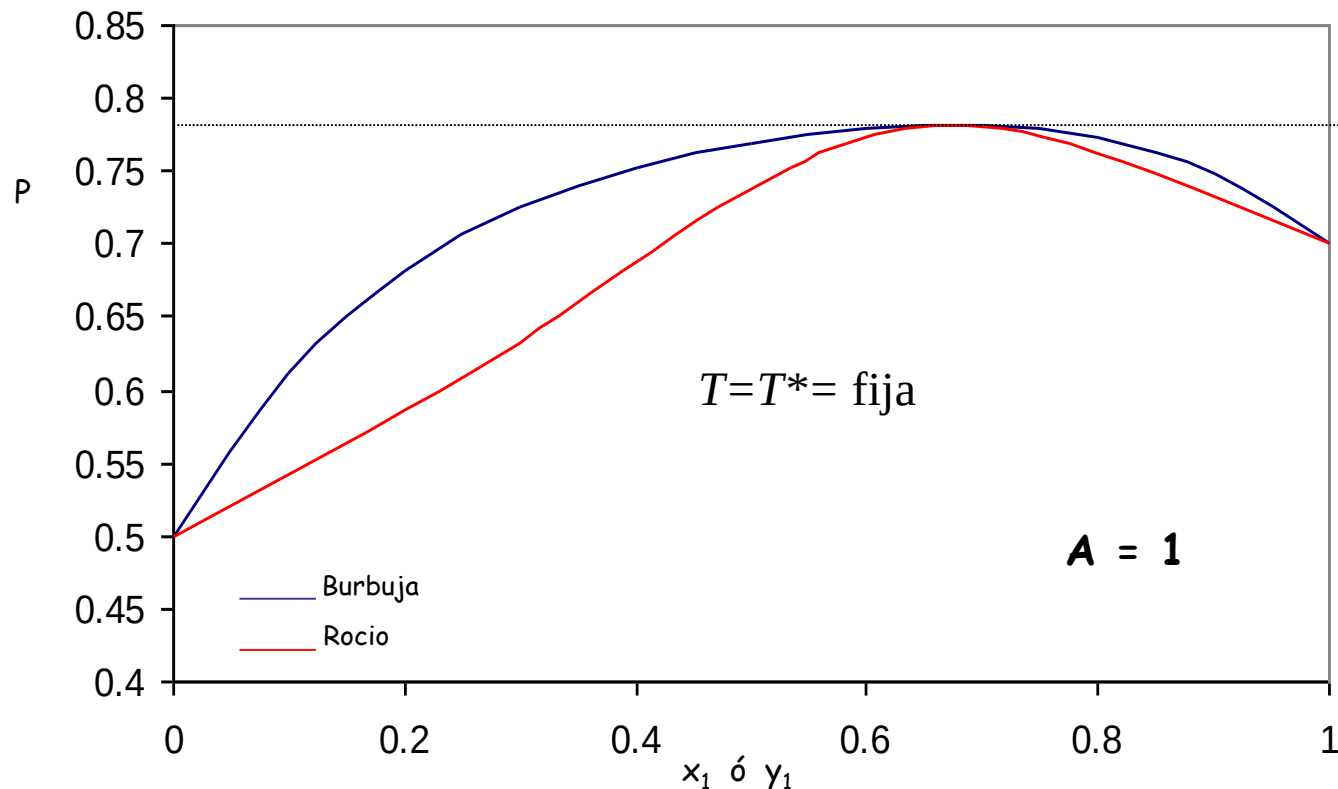
$$G^E/RT = Ax_1x_2 \text{ con } A>0$$



$$G^E/RT = Ax_1x_2 \text{ con } A>0$$

AZEOTROPIA

Los sistemas que presentan **desviaciones positivas** a la ley de Raoult pueden presentar un **máximo** en la curva de **presiones** de burbuja. Cuando esto sucede, la curva de presiones de rocío se hace tangente a la curva de burbuja en el punto de máximo, con lo cual las fracciones molares del líquido y el vapor son iguales en dicho punto. A este punto se lo denomina **azeótropo**.

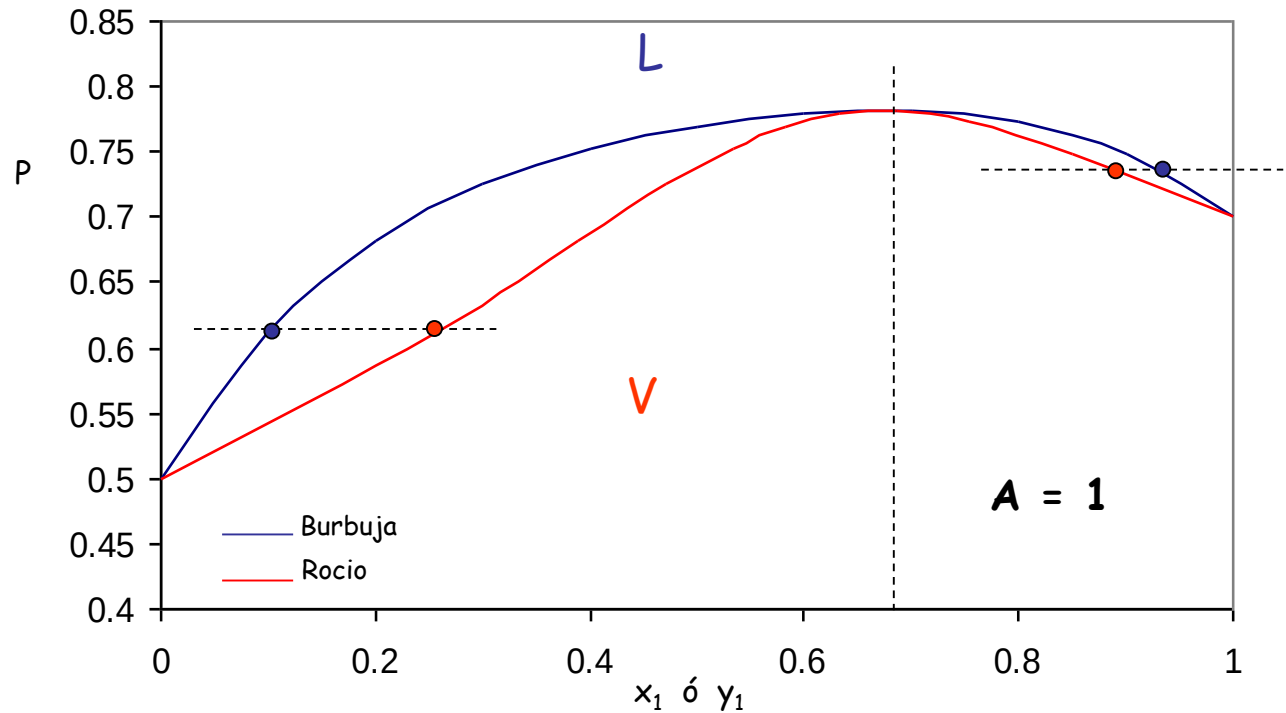


En este caso:

$$x_1^{az} = 0.668$$

$$P^{az} = 0.781 \text{ bar}$$

$T = T^* = \text{fija}$

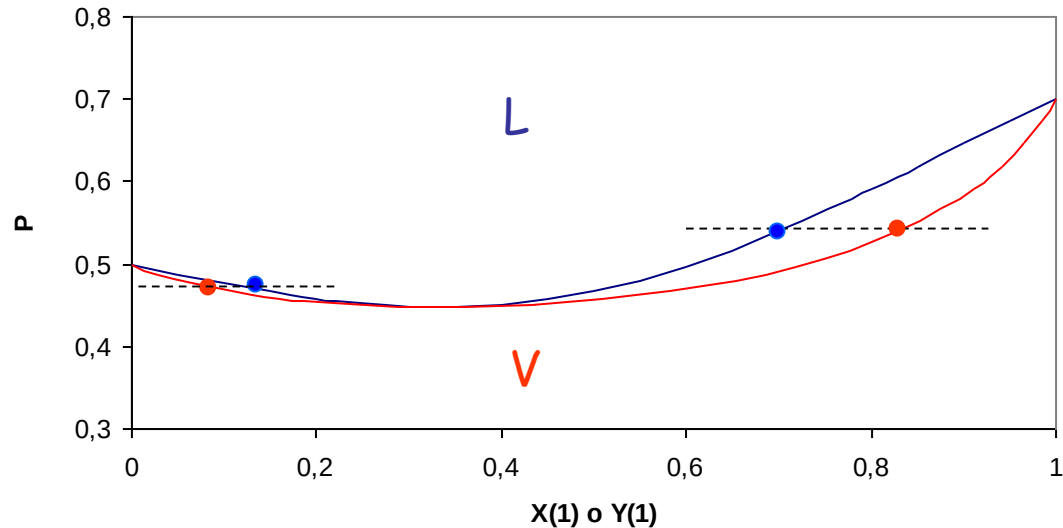


En esta figura podemos ver que:

- El componente 1 es más volátil que el 2 a composiciones menores que la azeotrópica
- El componente 1 es menos volátil que el 2 a composiciones mayores que la azeotrópica

Por esta razón las mezclas que forman azeótropo no se pueden separar por destilación común, más allá de la concentración azeotrópica

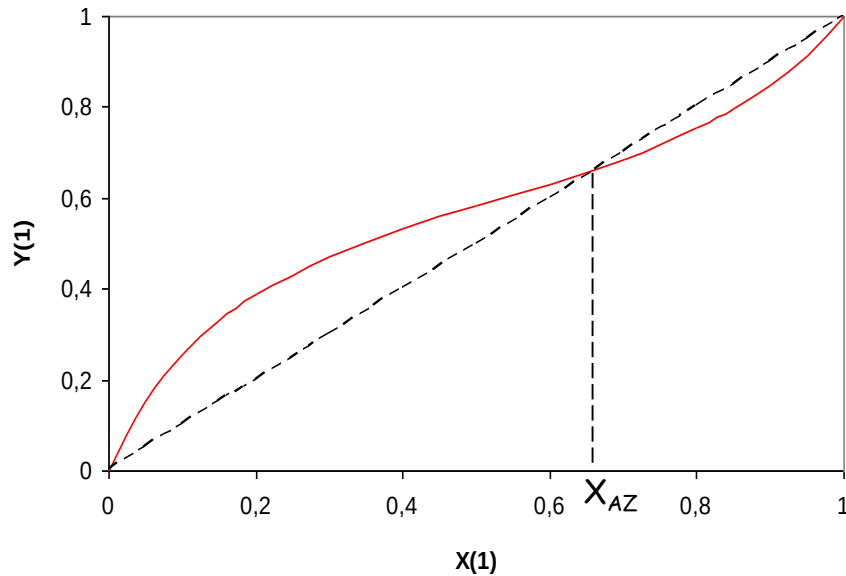
Similarmente, los sistemas que presentan desviaciones negativas a la ley de Raoult pueden presentar un mínimo de presión y en el mínimo se produce la tangencia entre las curvas de burbuja y de rocío



El componente 1 es más volátil que el 2 a composiciones mayores que la azeotrópica

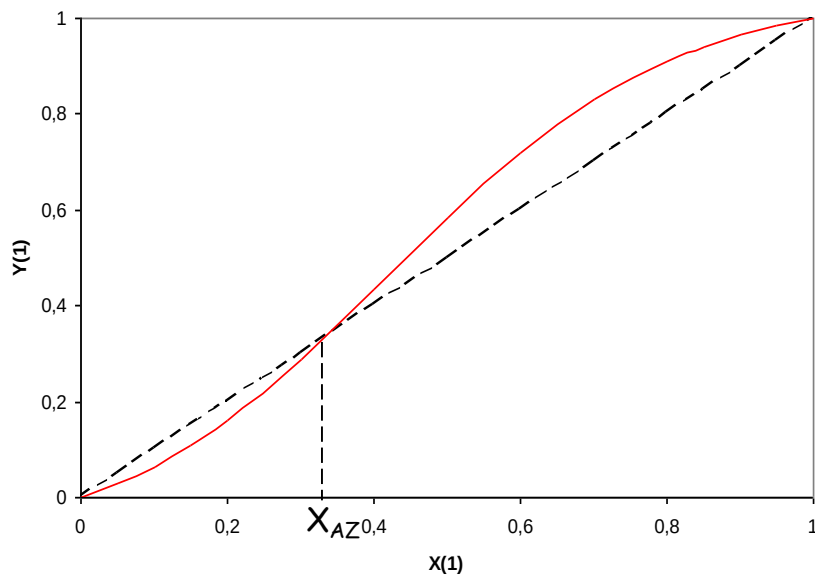
El componente 1 es menos volátil que el 2 a composiciones menores que la azeotrópica

Graficando las composiciones de las fases en equilibrio:



Azeótropo de presión máxima

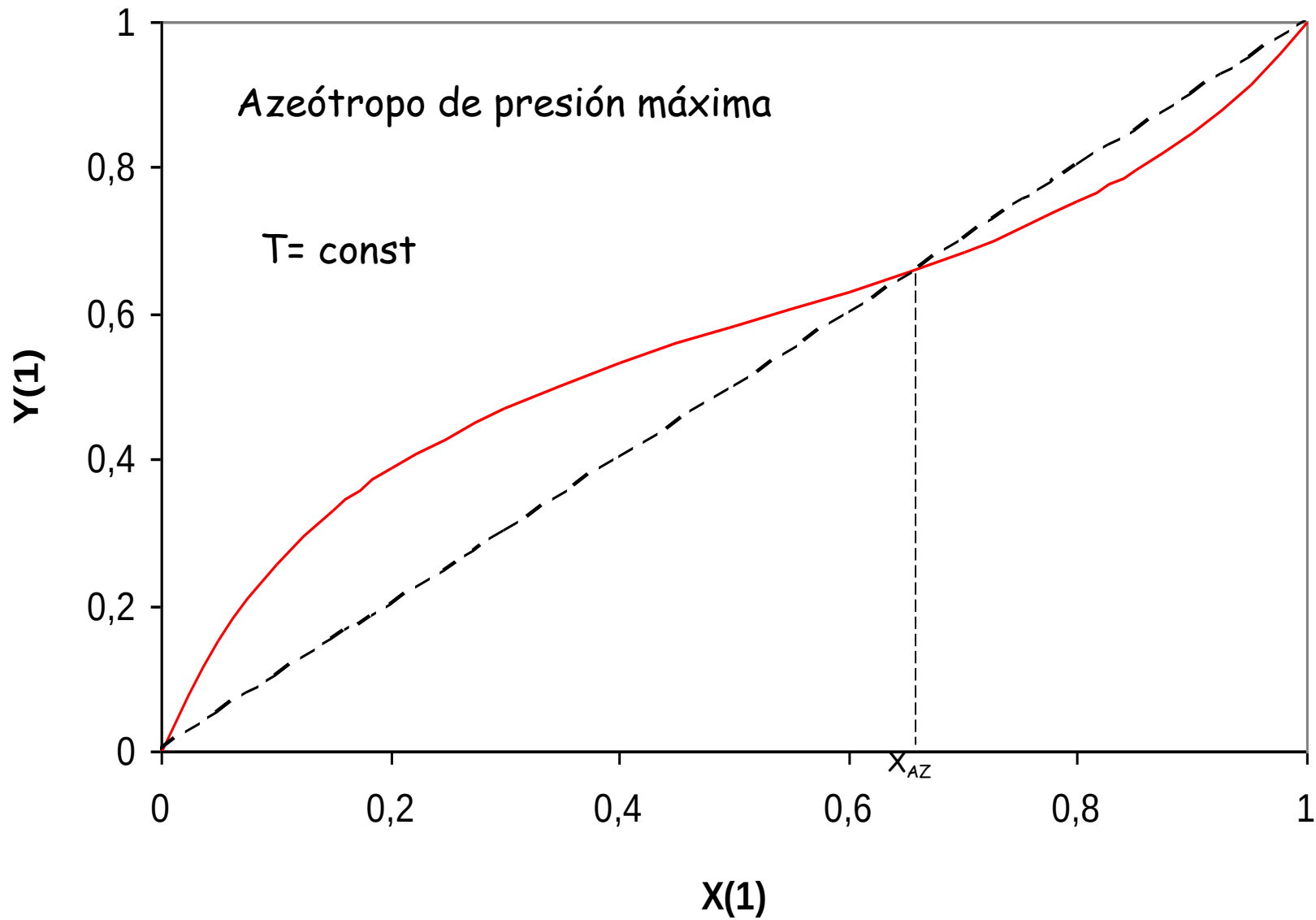
$T = \text{const}$



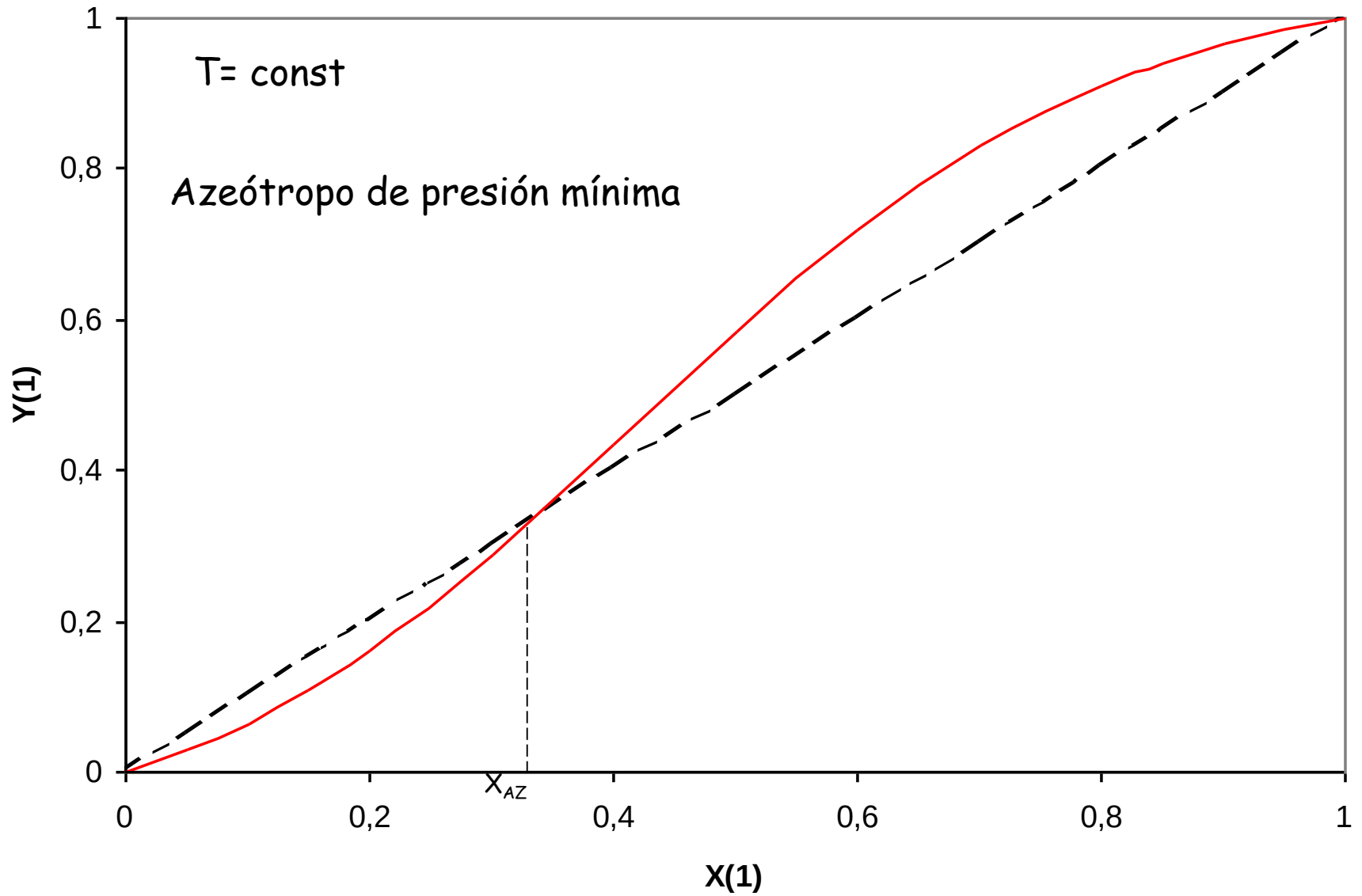
Azeótropo de presión mínima

$T = \text{const}$

Graficando las composiciones de las fases en equilibrio:



Graficando las composiciones de las fases en equilibrio:



Ejemplo: Calcular en qué rango de presiones una mezcla de **metanol (1) + agua (2)** conteniendo un **60% molar de metanol** se encontrará en condiciones de **equilibrio líquido-vapor** a **333.15K**

Datos: $P_{\text{metanol}}^{\text{vap}} = 84.56\text{kPa}$ $P_{\text{agua}}^{\text{vap}} = 19.95\text{kPa}$

Suponer que la no-idealidad de la fase líquida puede expresarse a través de la ecuación de **Porter**, con un **coeficiente $A = 0.5$** a **333.15K**

Debemos calcular las **presiones de burbuja y rocío** de la mezcla a **333.15 K**

Presión de burbuja: $P = \sum \gamma_i x_i P_i^{\text{vap}}$

$$\ln \gamma_1 = A \times x_2^2 = 0.5 \times (0.4)^2 = 0.08$$

$$\gamma_1 = 1.0833$$

$$\ln \gamma_2 = A \times x_1^2 = 0.5 \times (0.6)^2 = 0.18$$

$$\gamma_2 = 1.1972$$

$$P = 1.0833 \times 0.6 \times 84.56 + 1.1972 \times 0.4 \times 19.95$$

$$P = 64.52\text{kPa}$$

Presión
de rocío:

$$P = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{\gamma_i P_i^{\text{vap}}}} \quad x_i = \frac{y_i P}{\gamma_i P_i^{\text{vap}}}$$

$$\gamma_1 = \exp(0.5 \times x_1^2) \quad \gamma_2 = \exp(0.5 \times x_2^2)$$

$$P = \frac{1}{\frac{0.6}{\gamma_1 84.56} + \frac{0.4}{\gamma_2 19.95}} = \frac{1}{\frac{0.007095}{\gamma_1} + \frac{0.02005}{\gamma_2}}$$

Cálculo iterativo porque desconocemos el valor de γ_i (función de x_i)

Iniciamos la iteración suponiendo solución líquida ideal ($\gamma_i = 1$)

Compuesto	γ_i	P	x_i	γ_i
Metanol	1	36.84	0.261	1.3140
Agua	1		0.739	1.0346

Compuesto	γ_i	P	x_i	γ_i
Metanol	1.3140	40.36	0.218	1.3576
Agua	1.0346		0.782	1.0240

Compuesto	γ_i	P	x_i	γ_i
Metanol	1.3576	40.32	0.211	1.3651
Agua	1.0240		0.789	1.0225

$$P = 40.32 \text{ kPa}$$

De acuerdo al modelo de Porter, la mezcla de 60% molar de metanol (1) + 40% molar de agua (2) presentará separación de fases si opera entre 40.32 kPa y 64.52 kPa, a 333.15 K

$$40.32 \text{ kPa} \leq P \leq 64.52 \text{ kPa}$$

↑
Rocío

↑
Burbuja

$$Py_i = \gamma_i x_i P_i^{\text{vap}}$$

CALCULO DE AZEOTROPOS

En el azeótropo $y_i = x_i$: $\longrightarrow$ $K_i = 1$ $\longrightarrow$ $\alpha_{ij} = 1$

En el azeótropo de un sistema binario: $y_1 = x_1$ e $y_2 = x_2$, entonces:

$$P^{\text{az}} = \gamma_1 P_1^{\text{vap}} = \gamma_2 P_2^{\text{vap}} \longrightarrow \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{az}} = \frac{P_2^{\text{vap}}}{P_1^{\text{vap}}}$$

Es decir que en el azeótropo el cociente γ_1 / γ_2 iguala al cociente de las presiones de vapor. Este último cociente es constante con la composición (las presiones de vapor de los componentes puros sólo varían con la temperatura).

Veamos cómo cambia el cociente γ_1 / γ_2 con la composición de la mezcla binaria:

En el límite $x_1 \rightarrow 0$ $\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\gamma_1^\infty}{1} = \gamma_1^\infty$

En el límite $x_1 \rightarrow 1$ $\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{1}{\gamma_2^\infty}$

Si el sistema presenta **desviaciones positivas** a la ley de Raoult $\gamma_1^\infty > 1$ y $\frac{1}{\gamma_2^\infty} < 1$

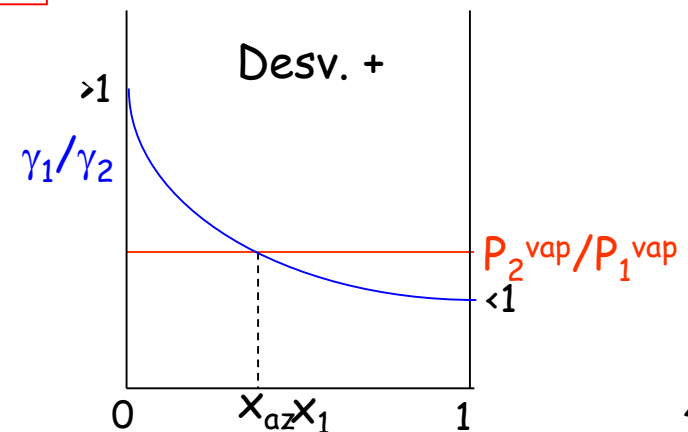
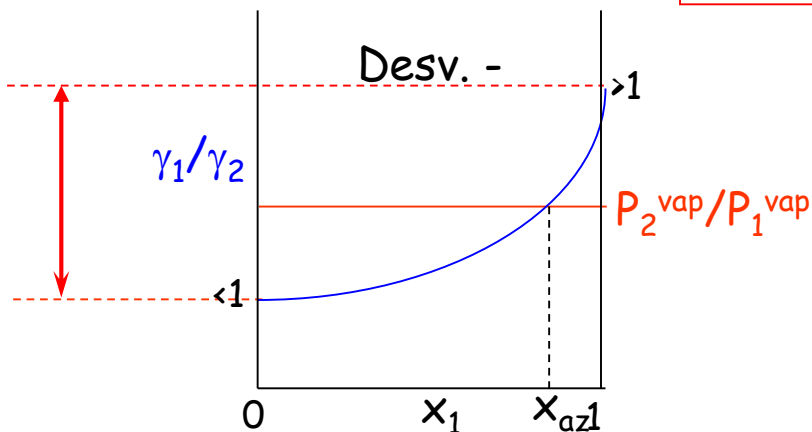
En este caso existirá un azeótropo si se verifica que $\gamma_1^\infty > \frac{P_2^{\text{vap}}}{P_1^{\text{vap}}} > \frac{1}{\gamma_2^\infty}$

Si el sistema presenta **desviaciones negativas** a la ley de Raoult $\gamma_1^\infty < 1$ y $\frac{1}{\gamma_2^\infty} > 1$

En este caso existirá un azeótropo si se verifica que $\gamma_1^\infty < \frac{P_2^{\text{vap}}}{P_1^{\text{vap}}} < \frac{1}{\gamma_2^\infty}$

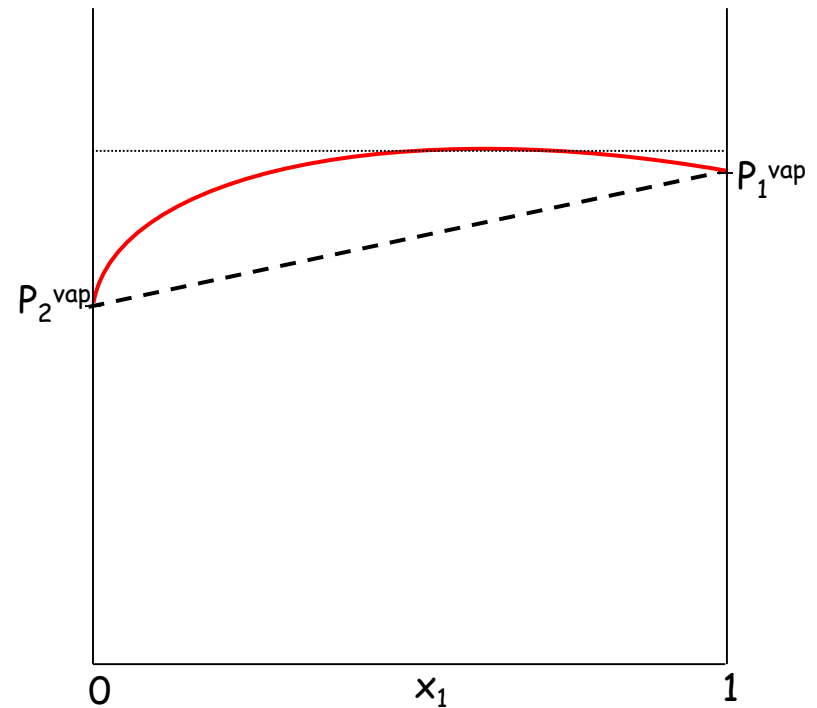
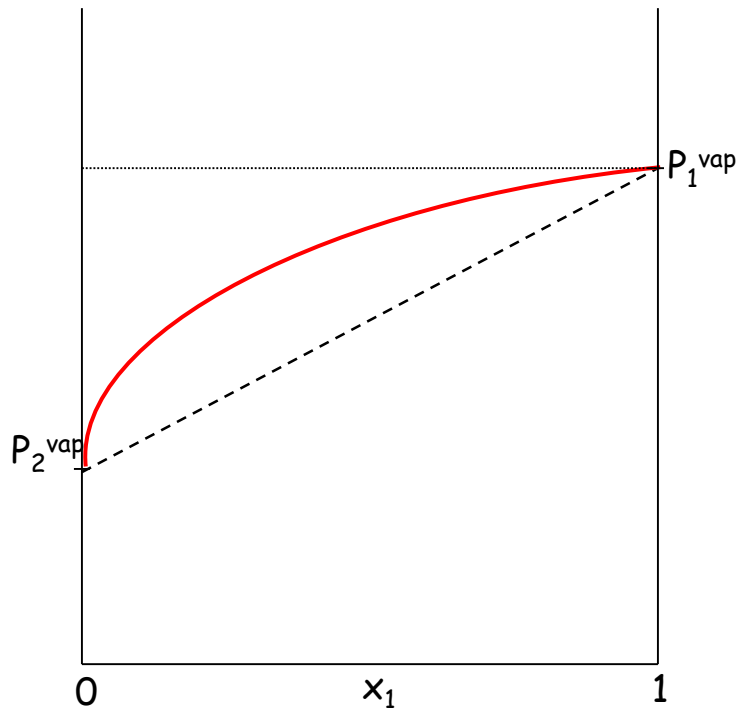
Gráficamente:

$$\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{az}} = \frac{P_2^{\text{vap}}}{P_1^{\text{vap}}}$$



Cuanto más cercanos son los valores de las presiones de vapor de los componentes puros, mayor es la posibilidad de que formen un **azeótropo**.

Esto puede observarse en los siguientes gráficos. **Para un mismo grado de no-idealidad**, la posibilidad de alcanzar un máximo crece cuando los valores de las presiones de vapor se acercan



Ejemplo: Averiguar si el sistema **benceno (1) + ciclohexano (2)** forma un azeótropo a **77.6°C**. En caso afirmativo, calcular su composición.

Los coeficientes de actividad del sistema satisfacen la ecuación de van Laar:

$$\ln \gamma_1 = \frac{0.1264}{(1 + 1.3735x_1/x_2)^2}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{0.09203}{(1 + 0.7280x_2/x_1)^2}$$

$$\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{az}} = \frac{P_2^{\text{vap}}}{P_1^{\text{vap}}}$$

A **77.6°C** las presiones de vapor valen $P_1^V = 704 \text{ mmHg}$ y $P_2^V = 691 \text{ mmHg}$

Calculamos los valores de γ_1^∞ y γ_2^∞ :

Para $x_1=0 \longrightarrow \ln \gamma_1^\infty = 0.1264 \longrightarrow \boxed{\gamma_1^\infty = 1.1347}$

Para $x_2=0 \longrightarrow \ln \gamma_2^\infty = 0.09203 \longrightarrow \boxed{\gamma_2^\infty = 1.0964} \longrightarrow \boxed{1/\gamma_2^\infty = 0.9121}$

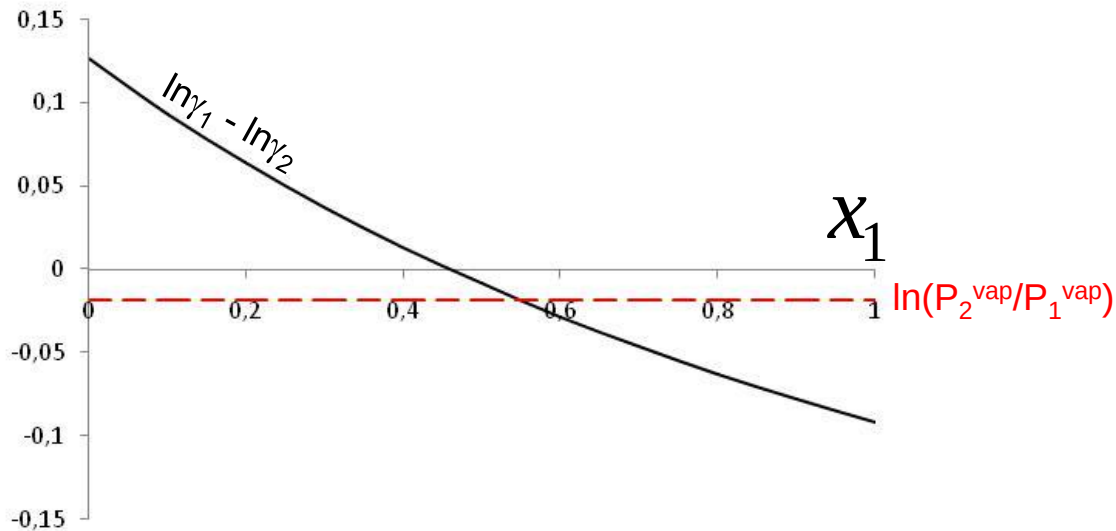
El cociente de presiones de vapor vale: $\boxed{P_2^{\text{vap}}/P_1^{\text{vap}} = 691/704 = 0.9815}$

$$1.1347 > 0.9815 > 0.9121$$

El sistema forma un azeótropo

En el azeótropo: $\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{P_2^{\text{vap}}}{P_1^{\text{vap}}} \longrightarrow \boxed{\ln \gamma_1 - \ln \gamma_2 = \ln(P_2^{\text{vap}}/P_1^{\text{vap}})}$

$$\frac{0.1264}{(1 + 1.3735x_1/x_2)^2} - \frac{0.09203}{(1 + 0.7280x_2/x_1)^2} = \ln 0.9815 = -0.0187$$



Composición azeotrópica: $x_1^{az} = 0.5507$

Para $x_1 = 0.5507 \longrightarrow \begin{cases} \ln \gamma_1 = 0.01755 & \longrightarrow \gamma_1 = \mathbf{1.0177} \\ \ln \gamma_2 = 0.03622 & \longrightarrow \gamma_2 = \mathbf{1.0369} \end{cases}$

Presión de equilibrio: $P = \gamma_1 x_1 P_1^{vap} + \gamma_2 x_2 P_2^{vap} \longrightarrow P = \mathbf{716 \text{ mmHg}}$

Calculamos la presión de burbuja de una mezcla líquida 20% molar de benceno y 80% molar de ciclohexano.

$$\text{Para } x_1=0.20 \longrightarrow \begin{cases} \ln \gamma_1 = 0.07004 & \longrightarrow \boxed{\gamma_1 = 1.07255} \\ \ln \gamma_2 = 0.006012 & \longrightarrow \boxed{\gamma_2 = 1.00603} \end{cases}$$

$$\text{Presión de burbuja: } P = \gamma_1 x_1 P_1^{\text{vap}} + \gamma_2 x_2 P_2^{\text{vap}} \longrightarrow \boxed{P = 707.15 \text{ mmHg}}$$

$$y_1 = \gamma_1 x_1 P_1^{\text{vap}} / P \longrightarrow \boxed{y_1 = 0.214} \longrightarrow \boxed{y_1 > x_1} \quad 1 \text{ es más volátil que 2}$$

Calculamos la presión de burbuja de una mezcla líquida 80% molar de benceno y 20% molar de ciclohexano.

$$\text{Para } x_1=0.80 \longrightarrow \begin{cases} \ln \gamma_1 = 0.00300 & \longrightarrow \boxed{\gamma_1 = 1.003} \\ \ln \gamma_2 = 0.06587 & \longrightarrow \boxed{\gamma_2 = 1.06809} \end{cases}$$

$$\text{Presión de burbuja: } P = \gamma_1 x_1 P_1^{\text{vap}} + \gamma_2 x_2 P_2^{\text{vap}} \longrightarrow \boxed{P = 712.5 \text{ mmHg}}$$

$$y_1 = \gamma_1 x_1 P_1^{\text{vap}} / P \longrightarrow \boxed{y_1 = 0.793} \longrightarrow \boxed{y_1 < x_1} \quad 1 \text{ es menos volátil que 2}$$

(el cambio de volatilidad se debe a la existencia del azeótropo)

Temperatura de Burbuja y Rocio

Los cálculos son similares a aquellos efectuados para sistemas ideales aplicando la ley de Raoult. El procedimiento es iterativo

$$\left(P_{\text{ref}}^{\text{vap}}\right)_{j+1} = \frac{\left(P_{\text{ref}}^{\text{vap}}\right)_j}{\sum_i \left(K_i x_i\right)_j}$$

Temperatura de burbuja

$$\left(P_{\text{ref}}^{\text{vap}}\right)_{j+1} = \left(P_{\text{ref}}^{\text{vap}}\right)_j \sum_i \left(\frac{y_i}{K_i}\right)_j$$

Temperatura de rocío

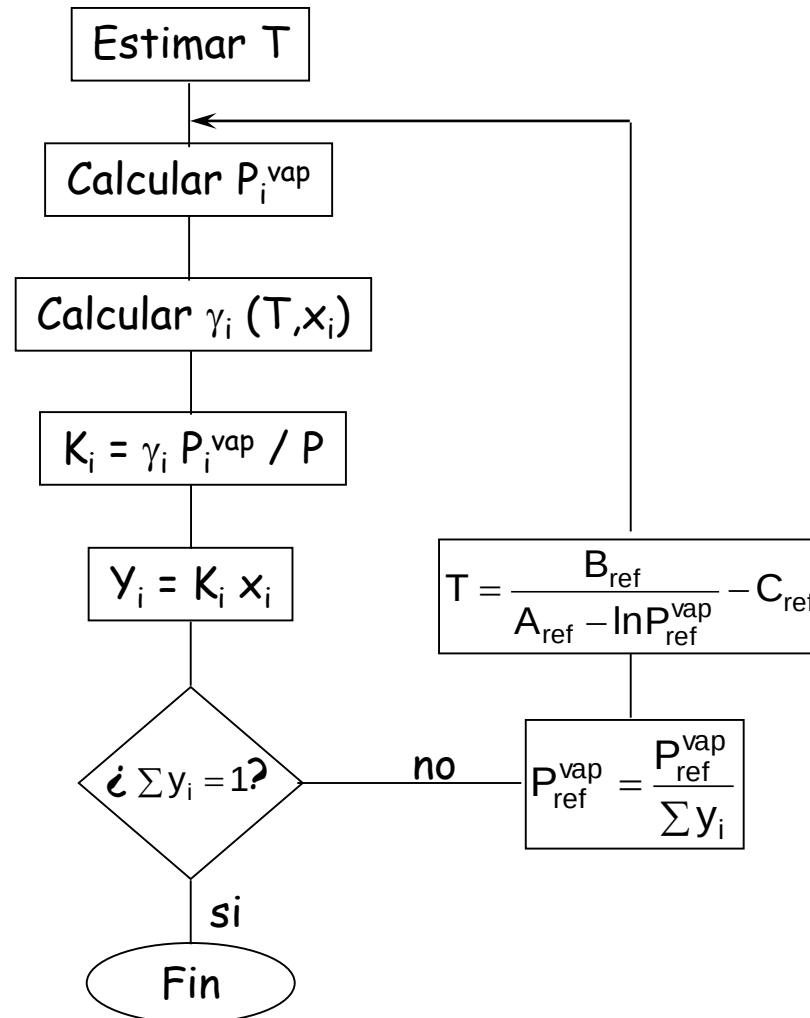
En el cálculo de la **temperatura de rocío**, al calcular los γ_i en las sucesivas iteraciones (en las que $\sum x_i \neq 1$), se deben "**normalizar**" las fracciones molares de manera que sumen la unidad, antes de proceder a calcular los γ_i

Para normalizar los x_i en cada iteración, hacemos: $x_i = \frac{x_i}{\sum_i x_i}$

$$Py_i = \gamma_i x_i P_i^{\text{vap}}$$

Temperatura de Burbuja

Datos: P, x_i

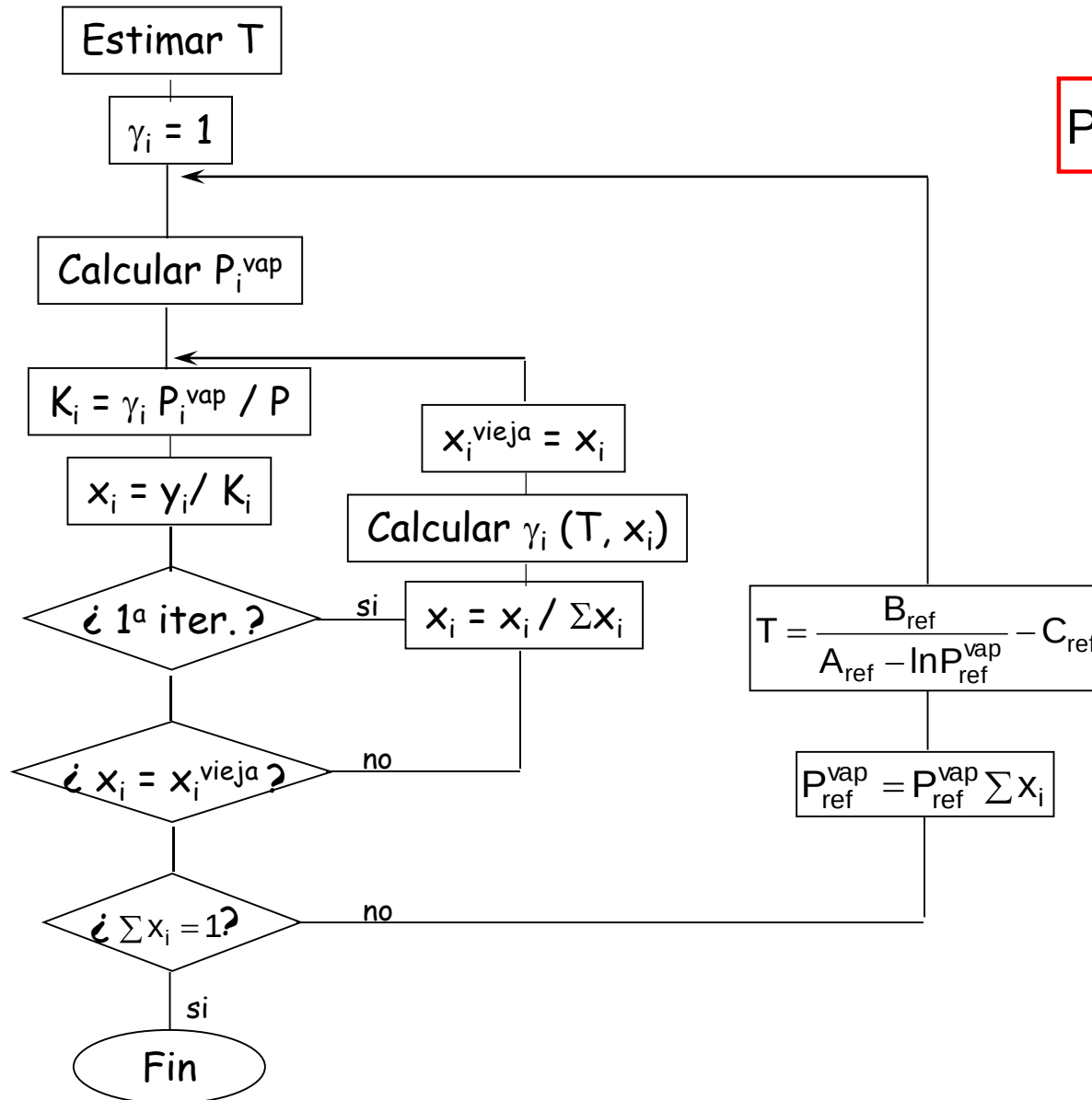


Ecuación de Antoine

Temperatura de Rocío

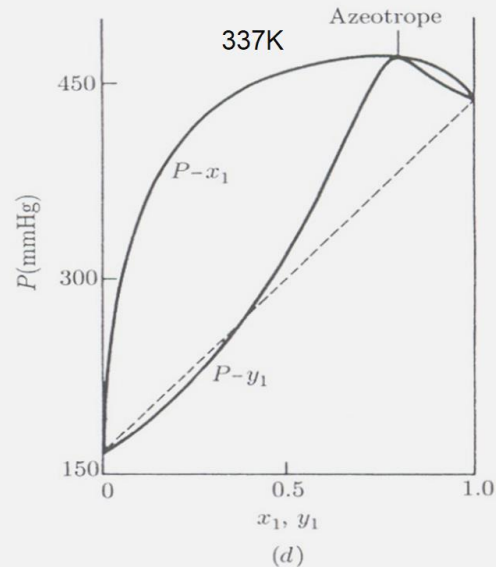
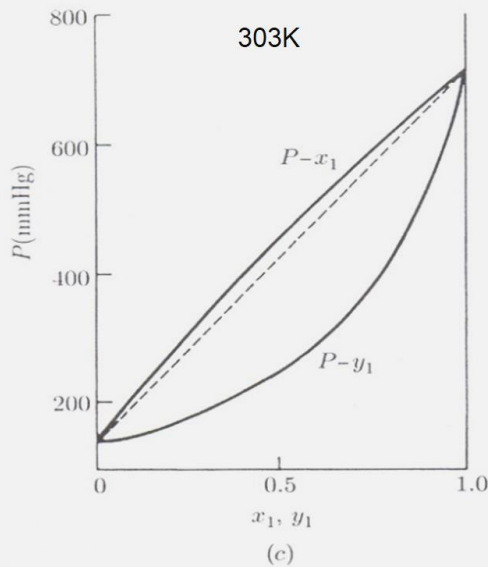
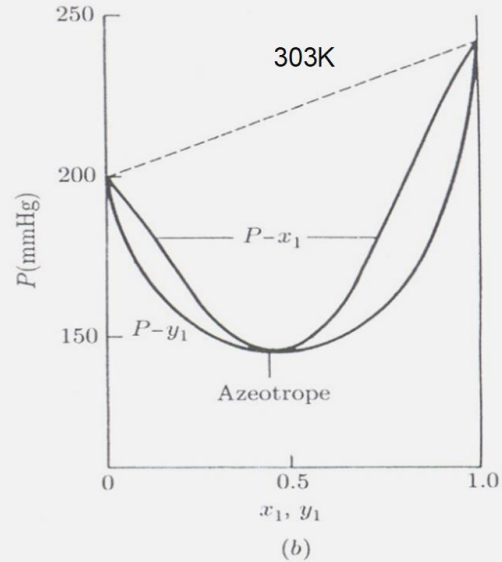
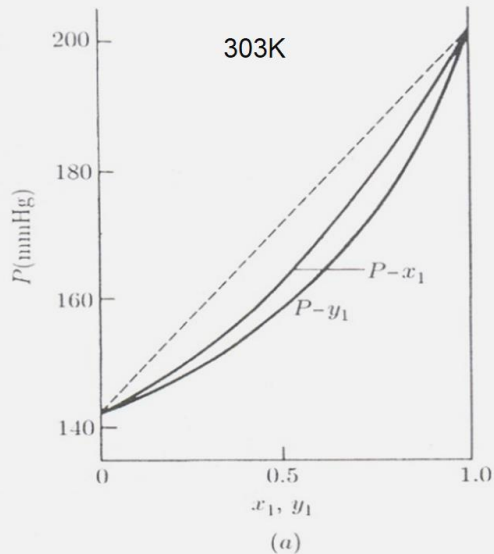
Datos: P, y_i

$$Py_i = \gamma_i x_i P_i^{\text{vap}}$$



Antoine

Desviaciones a la ley de Raoult - Diagrama presión vs. composición



Desviaciones negativas

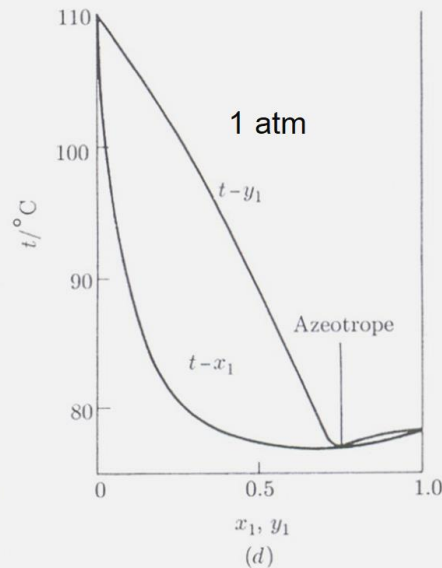
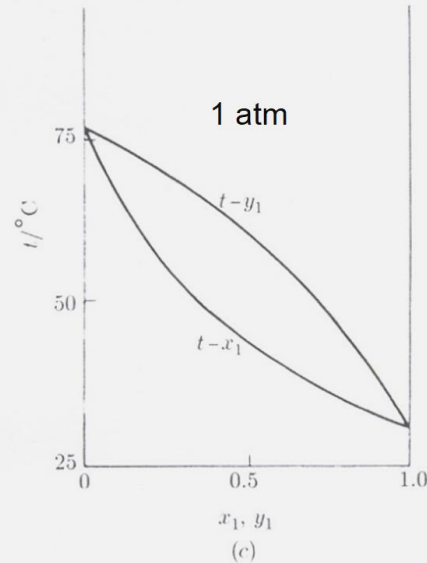
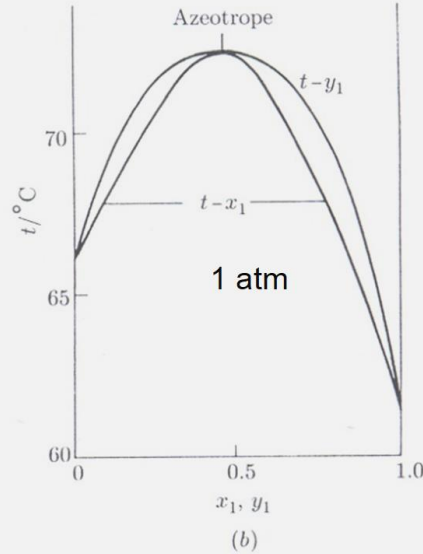
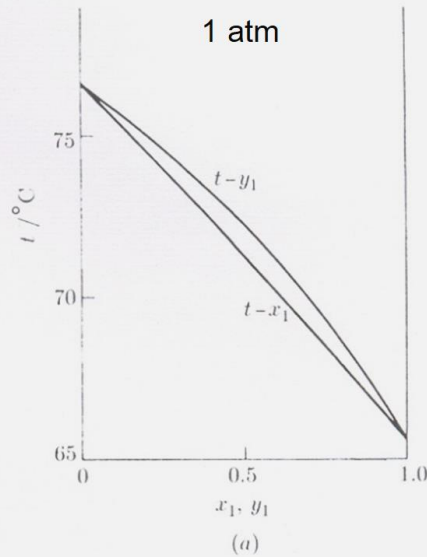
Desviaciones positivas

(a) Tetrahidrofurano + tetracloruro de carbono; (b) Cloroformo + tetrahidrofurano;
(c) Furano + tetracloruro de carbono; (d) etanol + tolueno

Desviaciones a la ley de Raoult - Diagrama temperatura vs. composición

Desviaciones negativas

Desviaciones positivas



(a) Tetrahidrofurano + tetracoloruro de carbono; (b) Cloroformo + tetrahidrofurano;
(c) Furano + tetracoloruro de carbono; (d) etanol + tolueno

Ejemplo: Una corriente gaseosa conteniendo 40% molar de acetona (1) y 60% molar de eter etílico (2) se enfrían y fluyen luego a una cámara de separación que opera a presión atmosférica. Del tanque de separación se obtiene una fase líquida saturada equimolar. Calcular el valor de la temperatura del tanque y la composición del vapor que deja el mismo. ¿Qué fracción de la alimentación se obtendrá como líquido?

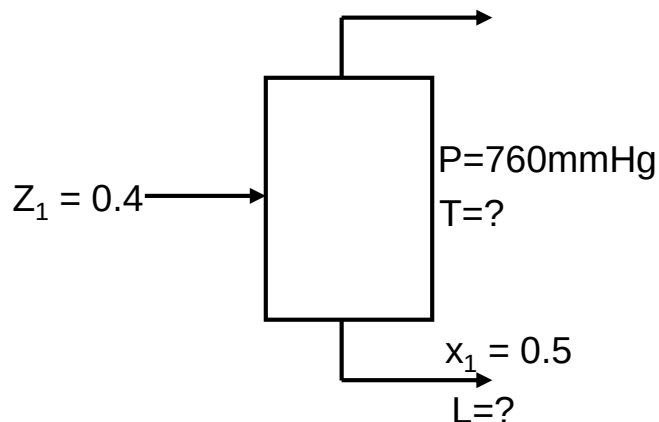
$$Py_i = \gamma_i x_i P_i^{\text{vap}}$$

DATOS:

$$G^E / RT = 0.711x_1x_2 \quad \text{constante con } T$$

$$\log_{10} P_1^{\text{vap}} (\text{ mmHg}) = 7.11714 - \frac{1210.595}{(T \text{ K}) - 43.486}$$

$$\log_{10} P_2^{\text{vap}} (\text{ mmHg}) = 6.92032 - \frac{1064.066}{(T \text{ K}) - 44.351}$$



Calculamos la temperatura de burbuja de una mezcla equimolar de 1 + 2

Aplicamos la ecuación iterativa: $P_2^{\text{vap}} = P_2^{\text{vap}} / \sum y_i$ donde $y_i = K_i x_i = \frac{\gamma_i P_i^{\text{vap}}}{P} x_i$

$$\ln \gamma_1 = 0.711x_2^2 = 0.711 \times (0.5)^2 = 0.17775$$

$$\gamma_1 = 1.1945$$

$$\gamma_2 = 1.1945$$

Estimación inicial de la temperatura: $T_{eb2} < T < T_{eb1} \rightarrow 307.7K < T < 329.3K$

$$K_i = \gamma_i P_i^{\text{vap}} / P \longrightarrow K_1 = 1.1945 \times P_1^{\text{vap}} / 760 \longrightarrow K_2 = 1.1945 \times P_2^{\text{vap}} / 760$$

T	P_1^v	P_2^v	K_1	K_2	y_1	y_2	Σy_i	P_2^v
320	548.4	1148.4	0.8619	1.8050	0.4310	0.9025	1.3335	861.2
311.4	396.1	861.2	0.6225	1.3536	0.3113	0.6768	0.9881	871.7
311.7	401.4	871.7	0.6309	1.3700	0.3155	0.6850	1.0005	

$$T = 311.7K$$

$$y_1 = 0.3155$$

Base: 100 moles (Se aplica el principio de **conservación de masa**)

$$0.4 \times 100 = 0.5 \times L + 0.3155 \times V \quad 40 = 0.5 \times L + 0.3155 \times (100 - L)$$

$$40 = 0.5 \times L + 31.55 - 0.3155L \quad L = \frac{40 - 31.55}{0.5 - 0.3155}$$

$$L = 45.8 \text{ moles}$$

Ejemplo: La siguiente tabla muestra datos de equilibrio líquido-vapor a 318.15K del sistema 2-propanona (1) + n-hexano (2)

x_1	y_1	P(kPa)	P_1^{vap} (kPa)	P_2^{vap} (kPa)
0.30	0.562	81.7	68.39	45.13

a) Calcular los valores de los coeficientes de actividad del hexano y de la propanona en la fase líquida en estas condiciones

$$y_1 P = \gamma_1 x_1 P_1^{\text{vap}} \quad \gamma_1 = y_1 P / x_1 P_1^{\text{vap}} \quad \gamma_1 = 0.562 \times 81.7 / (0.3 \times 68.39) \quad \boxed{\gamma_1 = 2.238}$$

$$y_2 P = \gamma_2 x_2 P_2^{\text{vap}} \quad \gamma_2 = y_2 P / x_2 P_2^{\text{vap}} \quad \gamma_2 = 0.438 \times 81.7 / (0.7 \times 45.13) \quad \boxed{\gamma_2 = 1.133}$$

b) Calcular el valor de G^E en dicha fase

$$G^E / RT = \sum_i x_i \ln \gamma_i = 0.3 \times \ln 2.238 + 0.7 \times \ln 1.133$$

$$G^E / RT = 0.329 \quad \longrightarrow \quad \boxed{G^E = 870 \text{ Joule / mol}}$$

- c) Qué tipo de desviaciones respecto de la ley de Raoult presenta el sistema, ¿positivas o negativas?

$G^E > 0 \rightarrow$ desviaciones positivas

- d) Indicar si el sistema forma un azeótropo a 318.15 K

El dato experimental muestra que P es mayor que las presiones de vapor de cada uno de los componentes puros. Esto implica que el sistema debe presentar un máximo y por ende un azeótropo

- e) Estimar la composición del azeótropo suponiendo que el modelo de Margules representa bien los datos experimentales

Ecuación de Margules: $\ln \gamma_1 = [A + 2(B - A)x_1]x_2^2$ $\ln \gamma_2 = [B + 2(A - B)x_2]x_1^2$

De los datos experimentales:

$$\left. \begin{array}{l} \ln 2.238 = [A + 2(B - A)0.3](0.7)^2 \\ \ln 1.133 = [B + 2(A - B)0.7](0.3)^2 \end{array} \right\} \quad \boxed{A = 1.4898} \quad \boxed{B = 1.7468}$$

En el azeótropo: $\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{P_2^v}{P_1^v} \longrightarrow \ln \gamma_1 - \ln \gamma_2 = \ln(P_2^v / P_1^v)$

$$Py_i = \gamma_i x_i P_i^{\text{vap}}$$

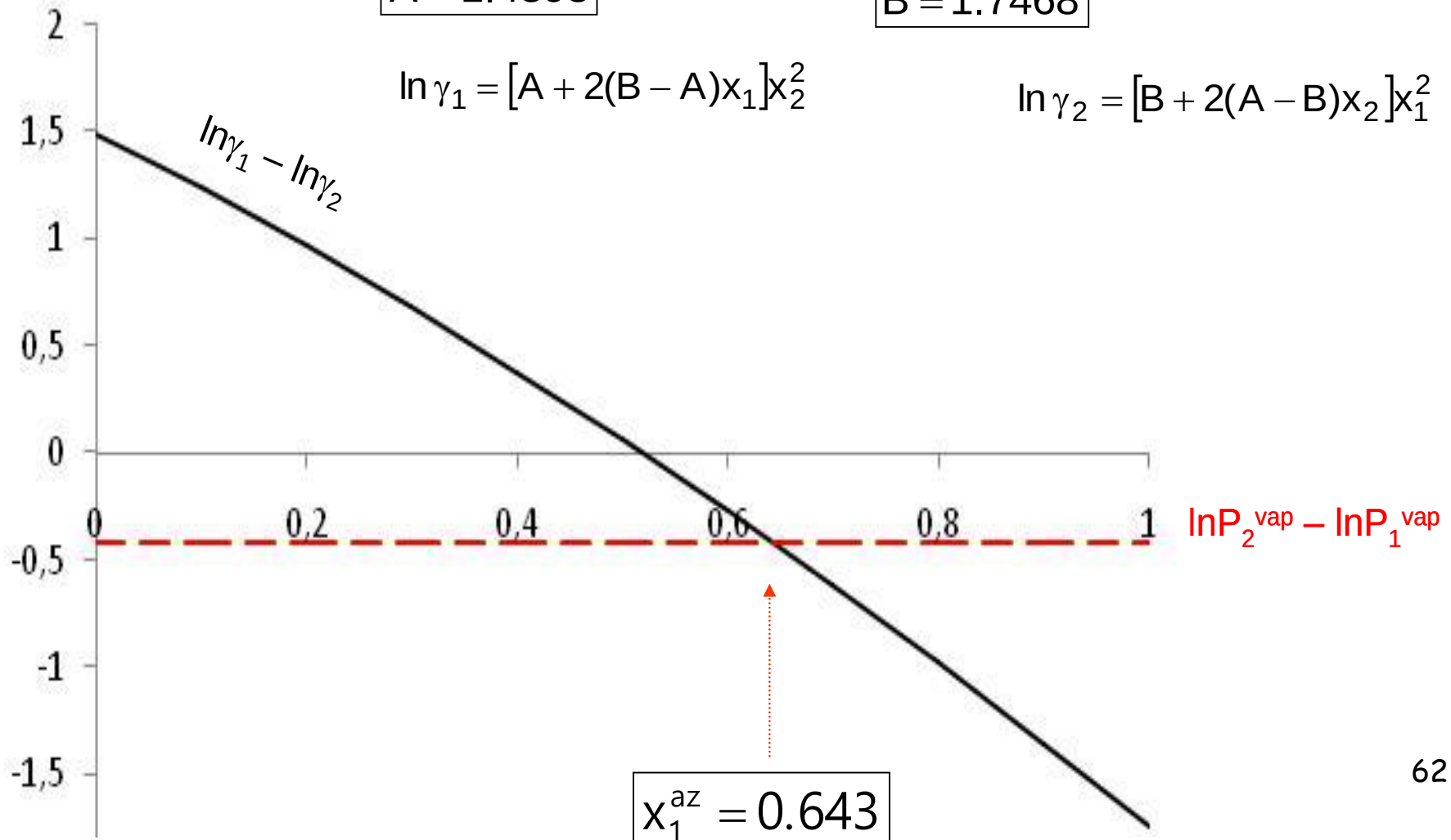
$$[1.4898 + 2(0.257)x_1]x_2^2 - [1.7468 + 2(-0.257)x_2]x_1^2 = -0.41568$$

$$A = 1.4898$$

$$B = 1.7468$$

$$\ln \gamma_1 = [A + 2(B - A)x_1]x_2^2$$

$$\ln \gamma_2 = [B + 2(A - B)x_2]x_1^2$$



Ejemplo: La siguiente ecuación empírica describe la variación de la volatilidad relativa α_{12} entre el disulfuro de carbono (1) y la acetona (2) a 35.17°C

$$\alpha_{12} = \frac{1 + 7.1875x_2 - 2.4064x_2^2}{1 + 1.4685x_1 + 2.5891x_1^2}$$

donde x_1 y x_2 representan, respectivamente, las fracciones molares del disulfuro de carbono y de la acetona en la fase líquida. A 35.17°C las presiones de vapor de los compuestos puros valen:

$$P_1^{\text{vap}} = 0.698\text{bar} \quad P_2^{\text{vap}} = 0.469\text{bar}$$

Estimar los valores de los coeficientes de actividad a dilución infinita y la composición azeotrópica a 35.17°C

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \frac{\gamma_1 P_1^{\text{vap}}}{P} \\ K_2 &= \frac{\gamma_2 P_2^{\text{vap}}}{P} \end{aligned} \right\}$$

$$\alpha_{12} = \frac{\gamma_1 P_1^{\text{vap}}}{\gamma_2 P_2^{\text{vap}}}$$

$$\boxed{\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \alpha_{12} \frac{P_2^{\text{vap}}}{P_1^{\text{vap}}}}$$

$$Py_i = \gamma_i x_i P_i^{\text{vap}}$$

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \alpha_{1,2} \frac{P_2^{\text{vap}}}{P_1^{\text{vap}}} = \alpha_{1,2} \times 0.67192 = \frac{1 + 7.1875x_2 - 2.4064x_2^2}{1 + 1.4685x_1 + 2.5891x_1^2} \times 0.67192$$

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \gamma_1^\infty = \frac{1 + 7.1875 - 2.4064}{1} \times 0.67192 \quad \boxed{\gamma_1^\infty = 3.8844}$$

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{1}{\gamma_2^\infty} = \frac{1}{1 + 1.4685 + 2.5891} \times 0.67192 \quad \boxed{\gamma_2^\infty = 7.5271}$$

En el azeótropo $\alpha_{1,2} = 1$

$$1 + 7.1875x_2 - 2.4064x_2^2 = 1 + 1.4685x_1 + 2.5891x_1^2$$

$$\boxed{x_1^{\text{az}} = 0.6665}$$