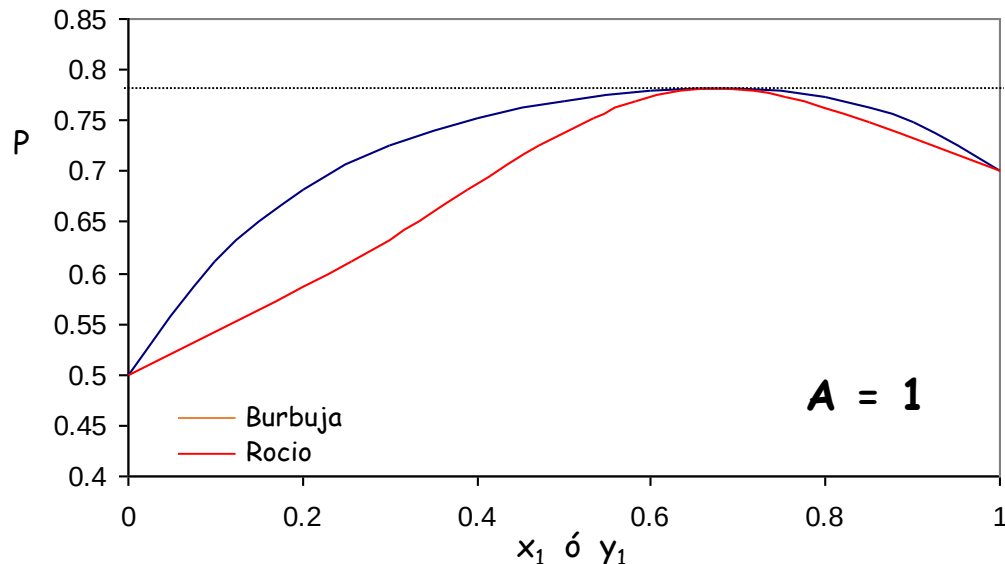


AZEOTROPIA

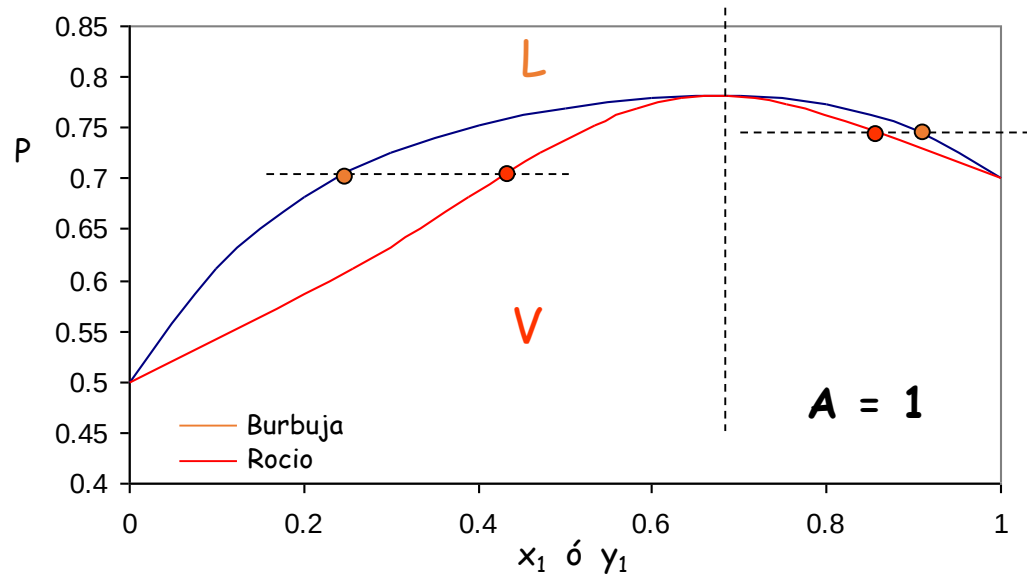
Los sistemas que presentan **desviaciones positivas** a la ley de Raoult pueden presentar un **máximo** en la curva de **presiones** de burbuja. Cuando esto sucede, la curva de presiones de rocío se hace tangente a la curva de burbuja en el punto de máximo, con lo cual las fracciones molares del líquido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



En este caso:

$$x_1^{az} = 0.668$$

$$P^{az} = 0.781$$



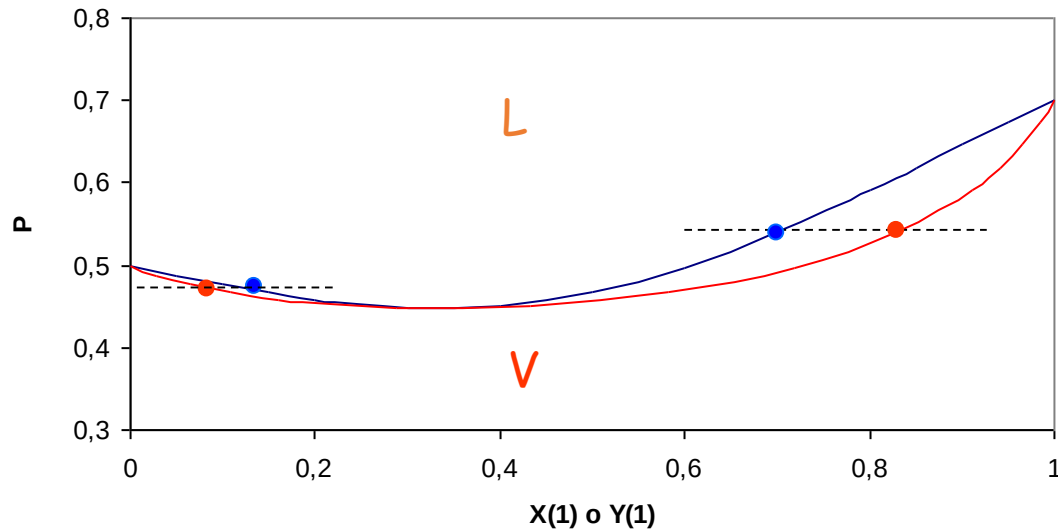
$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j}$$

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

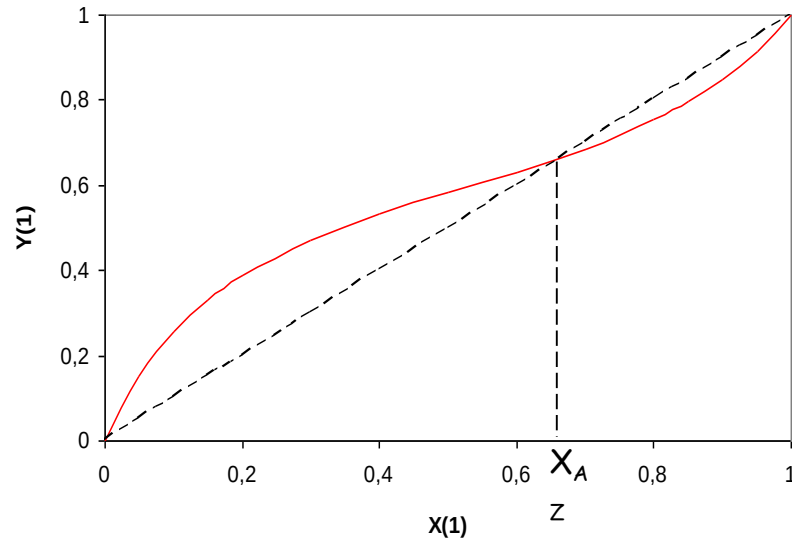


$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j}$$

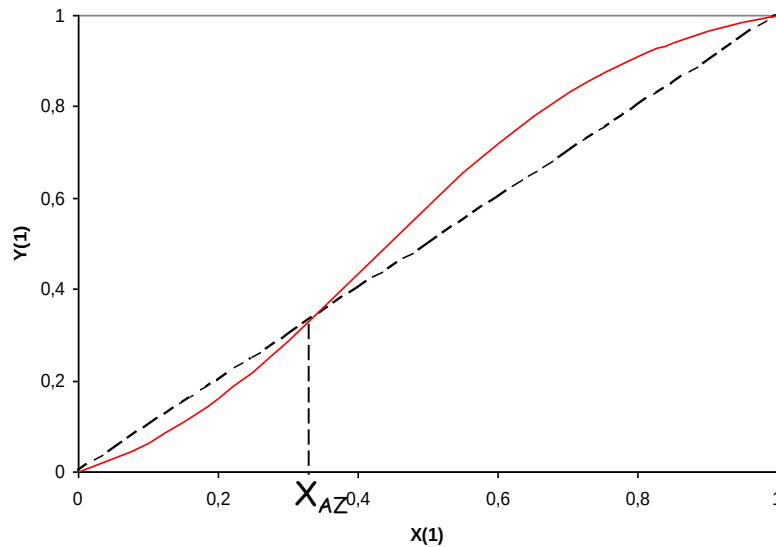
El componente 1 es más volátil que el 2 a composiciones mayores que la azeotrópica

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



Azeótropo de presión mínima

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:

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

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 varía con la temperatura).

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

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

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

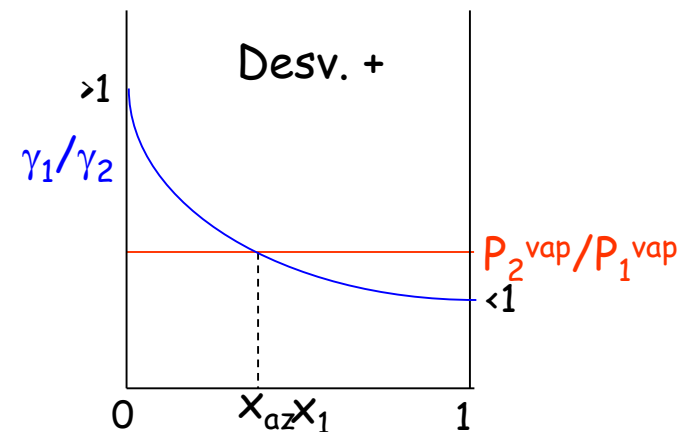
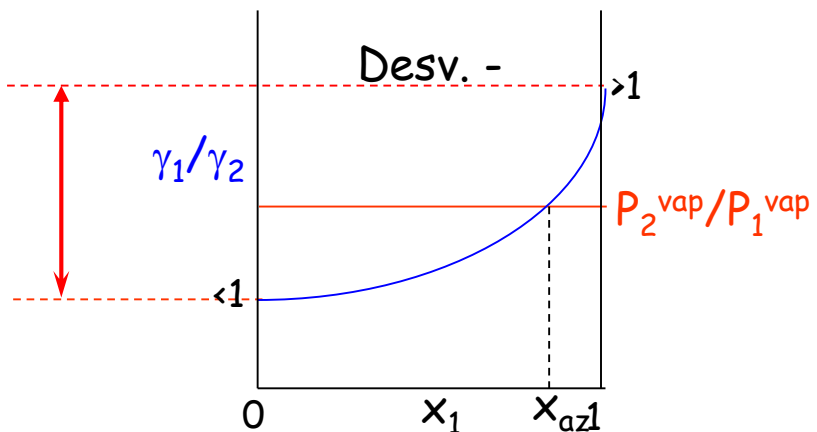
Si el sistema presenta **desviaciones positivas** a la ley de Raoult $\gamma_1^\infty > 1$ $\frac{1}{\gamma_2^\infty} < 1$

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

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

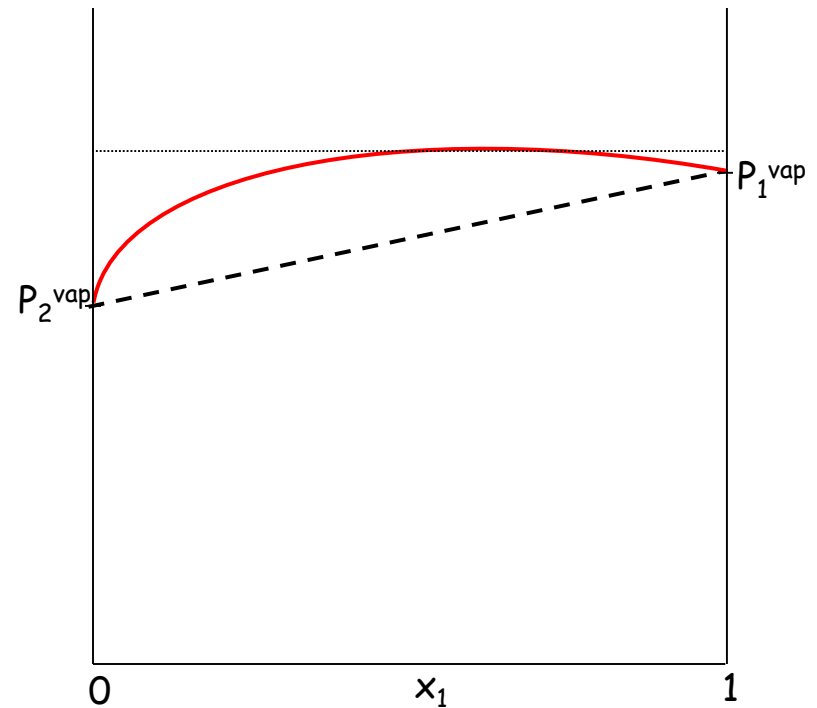
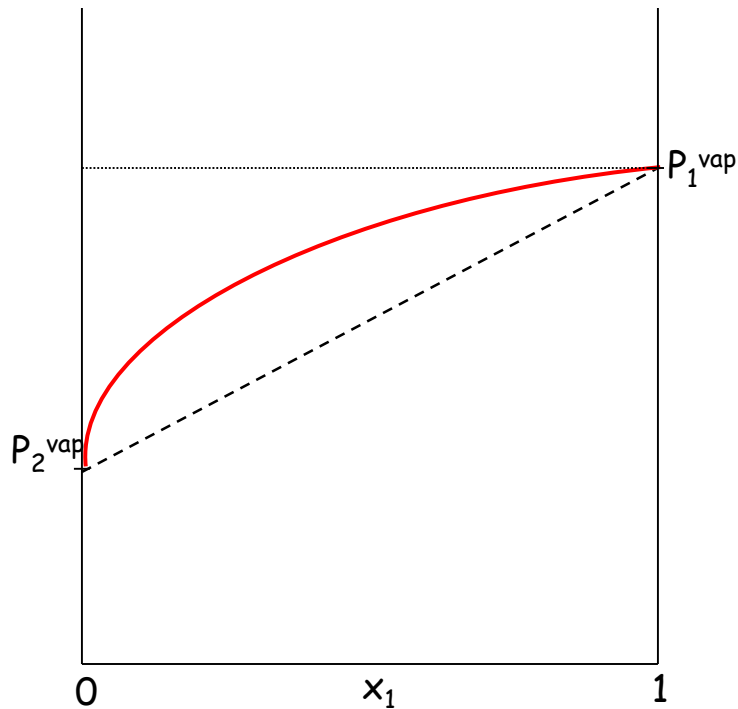
En este caso existirá un azeótropo si se verifica que $\gamma_1^\infty < \frac{P_2^{vap}}{P_1^{vap}} < \frac{1}{\gamma_2^\infty}$

Gráficamente:



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



PROPIEDADES RESIDUALES

Se definen como la diferencia entre la propiedad de una sustancia en su estado real y el valor correspondiente al del gas ideal a la misma temperatura y presión.

Para una propiedad termodinámica M :

$$M^R(T, P) = M(T, P) - M^{gi}(T, P)$$

En el límite de bajas presiones: $\lim_{P \rightarrow 0} M^R = 0$

$$dM^R = \left(\frac{\partial M^R}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial M^R}{\partial P} \right)_T dP$$

A $T = \text{cte}$:

$$dM^R = \left(\frac{\partial M^R}{\partial P} \right)_T dP \qquad dM^R = \left[\left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial M^{gi}}{\partial P} \right)_T \right] dP$$

Integrando desde $P=0$ ($M^R=0$):

$$M^R = \int_{P=0}^P \left[\left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial M^{gi}}{\partial P} \right)_T \right] dP$$

$$M^R = \int_{P=0}^P \left[\left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial M^{gi}}{\partial P} \right)_T \right] dP \quad T = \text{cte}$$

Si $M = H$:

$$H^R = \int_{P=0}^P \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

$$H^R = \int_{P=0}^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad T = \text{cte}$$

Si $M = S$:

$$S^R = \int_{P=0}^P \left[\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + \frac{R}{P} \right] dP$$

$$S^R = \int_{P=0}^P \left[- \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \frac{R}{P} \right] dP \quad T = \text{cte}$$

La entalpía y entropía residuales se calculan a partir de propiedades volumétricas PVT de la materia. Para ello se propone un modelo adecuado y se derivan las ecuaciones correspondientes.

Fugacidad

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

A temperatura constante: $dG_i = V_i dP$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\ln \varphi = \sum_i x_i \widehat{\ln \varphi}_i$$

A T y P ctes.:

$$\sum_i x_i d \widehat{\ln \varphi}_i = 0$$

(Gibbs-Duhem)

Condición de equilibrio entre fases en términos de fugacidades

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Cálculo de coeficientes de fugacidad de compuestos puros

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

$$dG_i = RT d \ln f_i$$

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

$$dG_i = V_i dP$$

→

$$d \ln f_i = \frac{V_i}{RT} dP$$

$T = \text{cte}$

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

$$d \ln \varphi_i + \frac{dP}{P} = \frac{V_i}{RT} dP$$

→

$$d \ln \varphi_i = \left(\frac{V_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP$$

$T = \text{cte}$

Integrando entre $P=0$ y P :

$$\ln \varphi_i = \int_0^P \left(\frac{V_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP$$

$T = \text{cte}$

Para calcular ϕ_i se requiere conocer el comportamiento PVT o comportamiento volumétrico de la materia.

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

Coeficientes de fugacidad de compuestos puros

Ecuación virial

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

Tablas de Lee-Kesler

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

Ecuación de van der Waals

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

Ecuación de Redlich-Kwong

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

Ecuación de Soave-Redlich-Kwong

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

Ecuación de Peng-Robinson

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

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

a) Utilizando la ecuación del virial

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

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

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

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

$$\varphi_i = 0.952 \quad \longrightarrow$$

$$f_i = 9.52\text{bar}$$

b) Utilizando las tablas de Lee-Kesler

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

De tablas, interpolando:

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

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

$$\varphi = 0.9506$$

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

c) Utilizando la ecuación de van der Waals

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

Debemos resolver primero la ecuación cúbica en Z

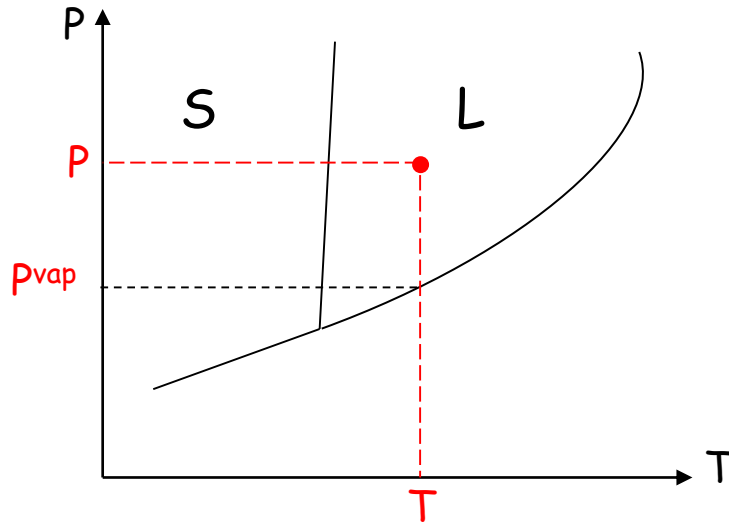
$$z = \frac{z}{z - B} - \frac{A}{z} \quad A = \frac{27}{64} \frac{P_r}{T_r^2} = 3.5813 \times 10^{-2} \quad B = \frac{1}{8} \frac{P_r}{T_r} = 7.7558 \times 10^{-3} \quad z = 0.9712$$

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

$$\varphi_i = 0.972$$

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

Fugacidades de líquidos puros



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

A la temperatura T el líquido tendrá una presión de vapor P_{vap}

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

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

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

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

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

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

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

e integramos entre P^{vap} y P

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

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

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

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

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

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

$$f_i = f_i^{sat} P OY_i = \varphi_i^{sat} P_i^{vap} P OY_i$$

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

Cálculo de coeficientes de fugacidad en mezclas

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

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

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

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

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

$$b = \sum y_i b_i$$

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

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

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

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

Para la ecuación de van der Waals

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

Ecuación de Soave-Redlich-Kwong

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

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

¿Qué son las reglas de mezclado y las reglas de combinación en las ecuaciones de estado?

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

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

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

donde $a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$ $b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij})$

k_{ij} y l_{ij} son **parámetros de interacción binaria**. Mediante el ajuste de datos experimentales del equilibrio entre fases de mezclas generan la **forma más inteligente de “promediar” los parámetros de los compuestos puros** para reproducir el comportamiento de fases de la mezcla.

¿Qué son las reglas de mezclado y las reglas de combinación en las ecuaciones de estado?

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

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

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

donde $a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$ $b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij})$

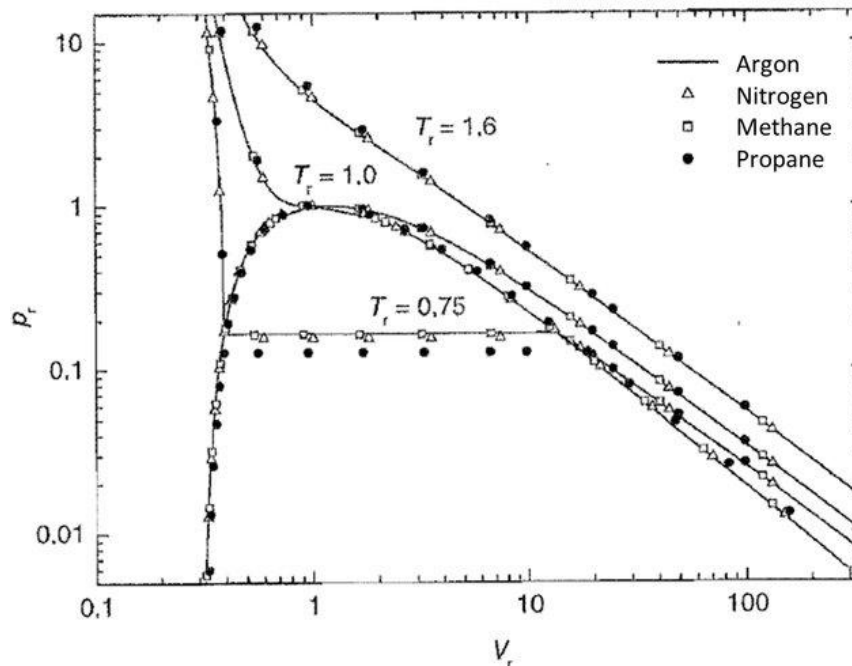
Se basan en **el principio de los estados correspondientes**:

Existe una continuidad de las fases líquida y vapor en el punto crítico, y todas cumplen con las siguientes condiciones:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0$$

Principio de los estados correspondientes

Existe una continuidad de las fases líquida y vapor en el punto crítico, y todas cumplen con las siguientes condiciones:



$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

Plantea la existencia de una función universal que se cumple para todos los fluidos que relaciona sus variables reducidas:

$$F(T_r, P_r, V_r) = 0$$

Como en las Ecuaciones de Estado los parámetros (a y b) dependen de las constantes críticas, las EdE consideran **a las mezclas como una nueva sustancia** que cumple con el principio de los estados correspondientes, cuyos nuevos parámetros de mezcla a y b se obtienen **promediando los parámetros de los compuestos puros** que constituyen la mezcla

Relación entre propiedades de exceso y propiedades residuales

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

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

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

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

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

Una solución ideal verifica los mismos cambios de propiedades de mezclado que los gases ideales. Por lo tanto: $\Delta M_M^{id} = \Delta M_M^{gi}$ (3)

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\ln \varphi_i = G_i^R/RT \quad (4)$$

Para cada componente puro:

Combinando las ecuaciones (1) a (4):

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

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

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

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

$$\gamma_i = \frac{\hat{\varphi}_i}{\varphi_i}$$

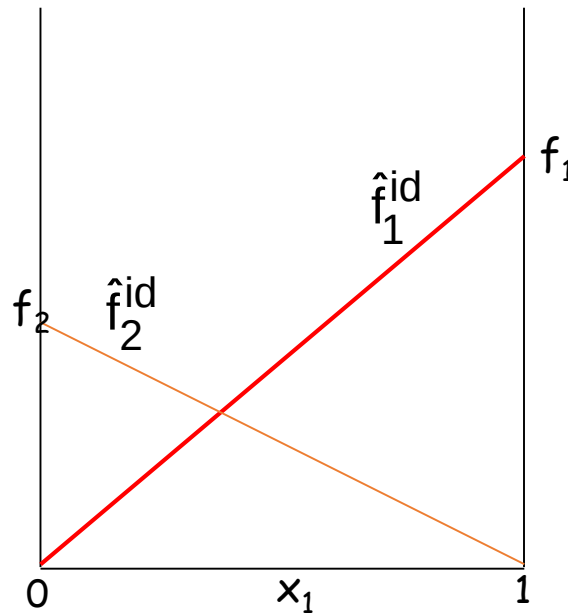
En una solución ideal $\gamma_i = 1$ en todo el rango de composiciones. Por lo tanto el coeficiente de fugacidad del componente i en la mezcla ideal es igual al coeficiente de fugacidad del componente puro a la misma T y P :

$$\hat{\varphi}_i^{id} = \varphi_i$$

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

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

En una mezcla binaria ideal:



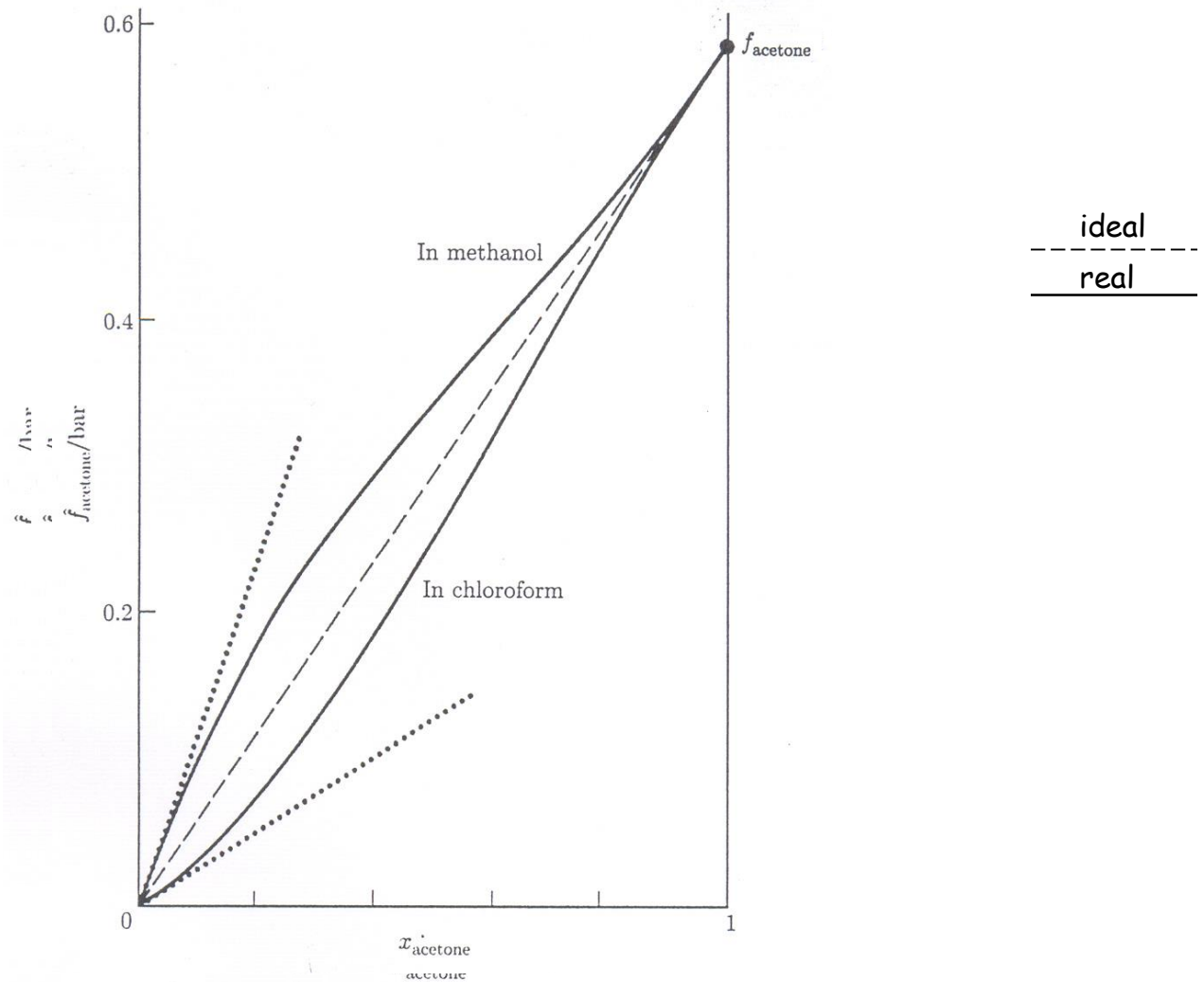
Fugacidades $\hat{f}_i$ en soluciones no-ideales

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

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

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

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



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

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

En los límites de concentración se observan los siguientes comportamientos:

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

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

$$\boxed{\lim_{x_i \rightarrow 1} \hat{f}_i = f_i x_i} \quad \text{Ley de Lewis-Randall}$$

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

Este límite de idealidad se define como ley de Henry. La constante de proporcionalidad se denomina constante de Henry H_i del compuesto i en la solución.

$$\boxed{\lim_{x_i \rightarrow 0} \hat{f}_i = H_i x_i} \quad \text{Ley de Henry}$$

$$\boxed{\hat{f}_i = H_i x_i = \gamma_i^\infty x_i f_i} \longrightarrow \boxed{H_i = \gamma_i^\infty f_i}$$

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

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

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 ϕ - ϕ**

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 γ - ϕ**

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

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

Para los líquidos puros vimos que:

$$f_i^L = f_i^{sat} POY_i = \phi_i^{sat} P_i^{vap} POY_i$$

donde ϕ_i^{sat} se calcula a la temperatura de equilibrio y a la presión de vapor del componente i puro

Reemplazando en la condición de equilibrio:

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

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

donde

$$\Phi_i = \frac{\phi_i^{sat} POY_i}{\hat{\phi}_i^V}$$

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

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

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

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

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

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

Ley de Raoult modificada

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

$$y_i P = x_i P_i^{vap}$$

Ley de Raoult

REPASO PARA EL PLANTEO DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES

Equilibrio Termodinámico

Equilibrio
Térmico

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T^{\gamma} \dots$$

Equilibrio
Mecánico

$$P^{\alpha} = P^{\beta} = P^{\gamma} \dots$$

Equilibrio
Material

$$\mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta} = \mu_1^{\gamma} \dots$$

$$\mu_2^{\alpha} = \mu_2^{\beta} = \mu_2^{\gamma} \dots$$

$$\vdots$$

REPASO PARA EL PLANTEO DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES

ELV

Fase líquida: solución ideal

Fase vapor: gas ideal

(solo a bajas presiones)

Ley de Raoult

$$y_i P = x_i P_i^{vap}$$

ELV

Fase líquida: solución no ideal

Fase vapor: gas ideal

(solo a bajas presiones)

Ley de Raoult modificada

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

ELV

Fase líquida: solución no ideal

Fase vapor: gas real

(a presiones moderadas o altas)

Enfoque ϕ - ϕ

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

ELV

Fase líquida: solución no ideal

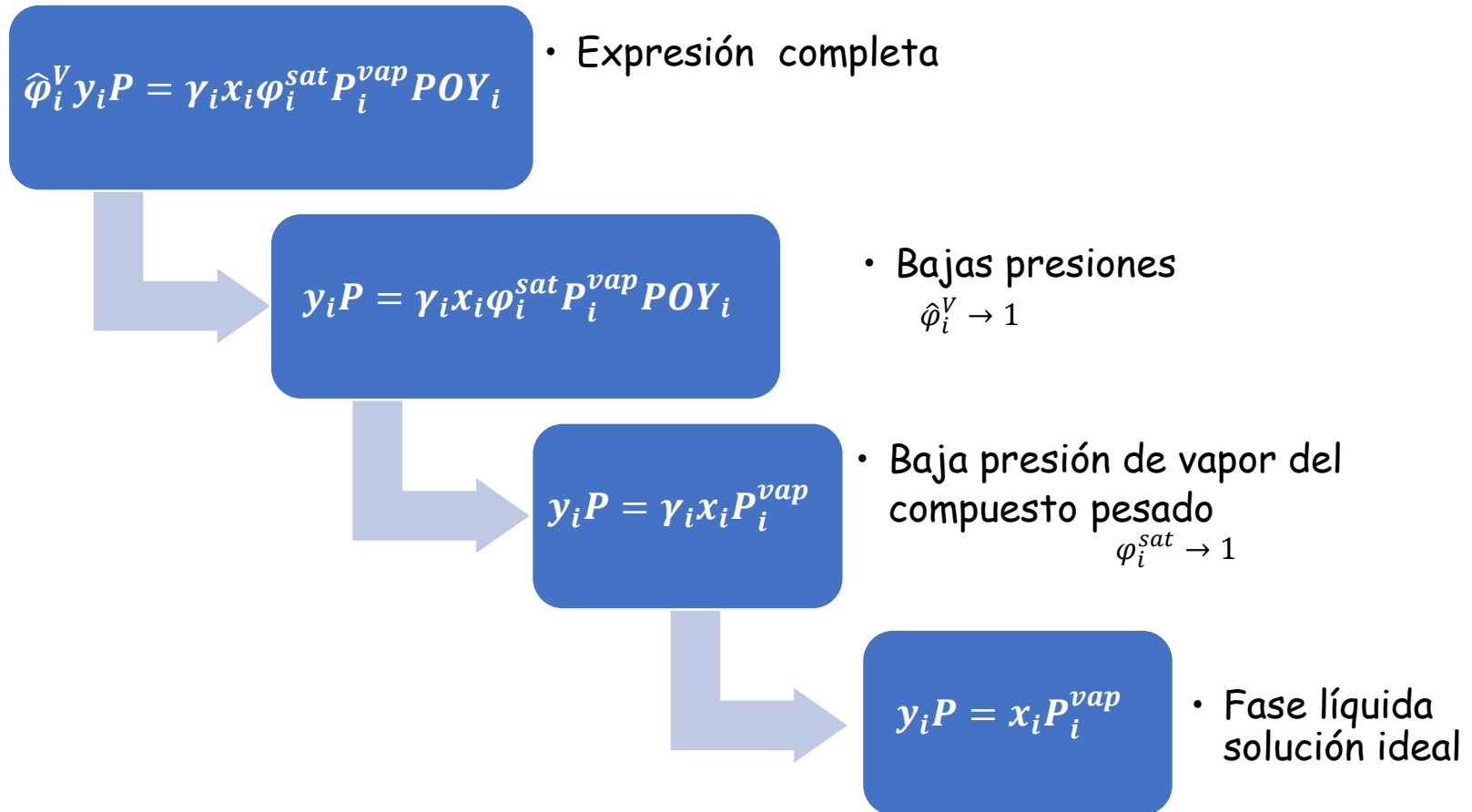
Fase vapor: gas real

(a presiones moderadas o altas)

Enfoque γ - ϕ

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

REPASO PARA EL PLANTEO DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES



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:

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

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

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

Enfoque λ - λ

Isoactividad

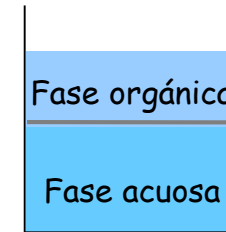
Ejemplo de ELL en un sistema binario

A 25°C la solubilidad del agua(1) en hexano(2) es de 0.606×10^{-3} en fracción molar. A la misma temperatura la solubilidad del hexano(2) en agua(1) es de 0.278×10^{-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: $(\gamma_1 x_1)^{\text{acuosa}} = (\gamma_1 x_1)^{\text{orgánica}}$

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



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

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

$$\gamma_1^{\text{orgánica}} = 1650$$

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

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

$$\gamma_2^{\text{acuosa}} = 359712$$

Estabilidad

Otros dos conceptos importantes dentro del equilibrio entre fases de son:

- La curva espinodal

Se define de esta forma a la curva en un plano T, x definida por los puntos en que

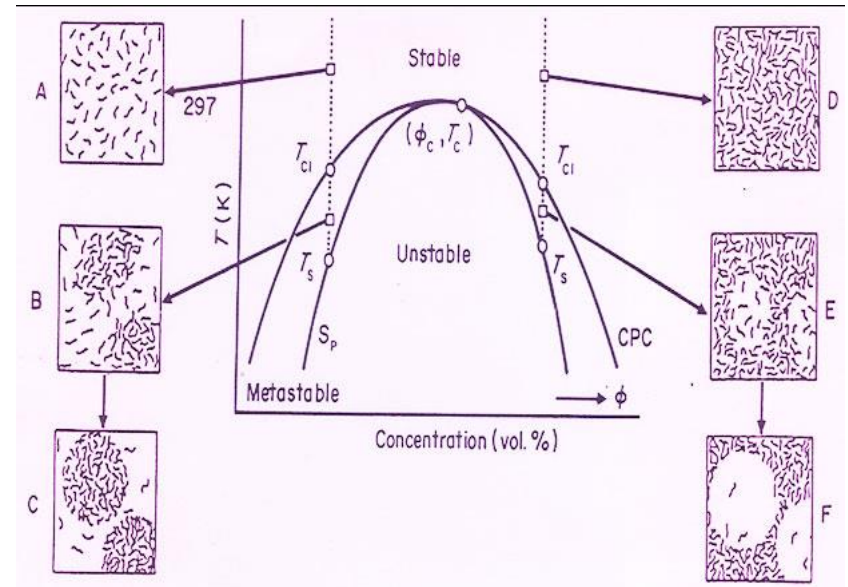
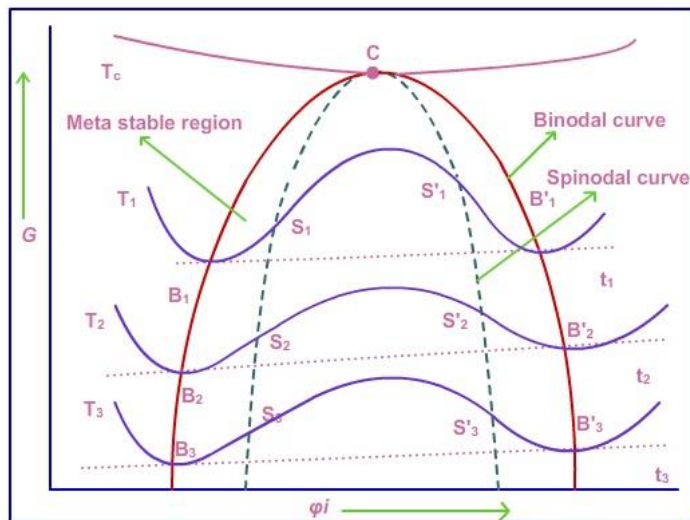
$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} \right|_{T,P} = 0$$

- El punto crítico de la mezcla

Se define de esta forma al punto en un plano T, x definido por:

$$\left. \frac{\partial^3 G}{\partial x_1^3} \right|_{T,P} = 0$$

Estabilidad



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:

$$\ln \gamma_1 = \frac{0.1264}{(1 + 1.3735x_1/x_2)^2} \quad \ln \gamma_2 = \frac{0.09203}{(1 + 0.7280x_2/x_1)^2}$$

A 77.6°C las presiones de vapor valen $P_1^V = 704$ mmHg y $P_2^V = 691$ 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 $x_2=0 \longrightarrow \ln \gamma_2^\infty = 0.09203 \longrightarrow \boxed{\gamma_2^\infty = 1.0964} \longrightarrow \boxed{1/\gamma_2^\infty = 0.9121}$

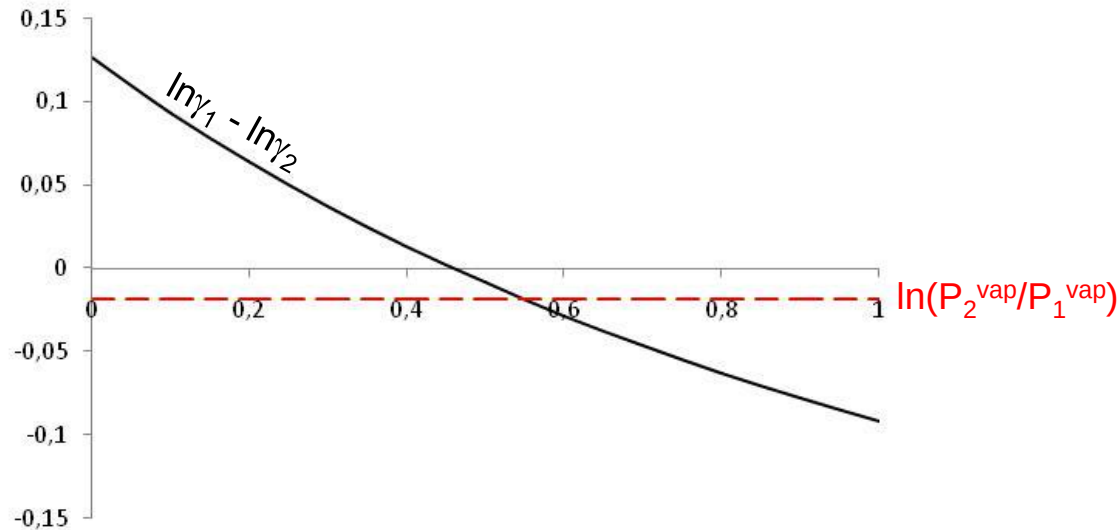
El cociente de presiones de vapor vale: $\boxed{P_2^{\text{vap}}/P_1^{\text{vap}} = 691/704 = 0.9815}$

$$1.1347 > 0.9815 > 0.9121$$

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

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

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.

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

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

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

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:

$$\ln \gamma_1 = \frac{0.1264}{(1 + 1.3735x_1/x_2)^2} \quad \ln \gamma_2 = \frac{0.09203}{(1 + 0.7280x_2/x_1)^2}$$

A 77.6°C las presiones de vapor valen $P_1^V = 704$ mmHg y $P_2^V = 691$ 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: $\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{P_2^{\text{vap}}}{P_1^{\text{vap}}} \longrightarrow \boxed{\ln \gamma_1 - \ln \gamma_2 = \ln(P_2^{\text{vap}}/P_1^{\text{vap}})}$

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

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

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

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

$$\phi_1^{\text{sat}} = 0.8844$$

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

$$\phi_2^{\text{sat}} = 0.8982$$

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

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

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

Como δ_{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 $\phi_i = \phi_i$. 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:

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

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

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

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

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 $POY_1 = POY_2 = \hat{\phi}_1 = \hat{\phi}_2 = 1$

$$P = \gamma_1 x_1 P_1^{\text{vap}} \hat{\phi}_1^{\text{sat}} + \gamma_2 x_2 P_2^{\text{vap}} \hat{\phi}_2^{\text{sat}} = 0.5 \times (1.9706 \times 12.84 \times 0.8844 + 1.6329 \times 3.49 \times 0.8982) = 13.75$$

P	POY ₁	POY ₂	$\hat{\phi}_1$	$\hat{\phi}_2$	Φ_1	Φ_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

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

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

$$\boxed{y_1 = 0.735}$$

$$\boxed{y_2 = 0.265}$$

Ejemplo de aplicación de la ley de Henry

En un equipo industrial que opera a 25°C y 20 bar, una corriente de metano gaseoso toma contacto con un aceite mineral lubricante, constituido por una mezcla de hidrocarburos no-volátiles de peso molecular equivalente al del eicosano ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}$). Queremos evaluar cuánto metano puede disolverse en el aceite mineral.

Datos del metano: $T_c = 190.6 \text{ K}$ $P_c = 45.99 \text{ bar}$ $\omega = 0.012$

Algunas consideraciones:

1. El aceite mineral es una mezcla de hidrocarburos de peso molecular relativamente alto, por lo que podemos suponer que el aceite es no-volátil y que su concentración en la fase vapor es nula.
2. Si el metano se disuelve en el aceite mineral, tendremos metano distribuido entre las fases líquida y vapor.
3. Como la fase líquida es una mezcla de hidrocarburos (metano y aceite mineral) podemos suponer que se trata de una solución aproximadamente ideal.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, sólo planteamos la condición de equilibrio para el metano, que estará puro en la fase vapor ($y=1$). Bajo la hipótesis de solución líquida ideal el coeficiente de actividad γ del metano lo suponemos igual a la unidad en todo el rango de concentraciones.

$$\boxed{\hat{f}_{\text{CH}_4}^{\text{V}} = \hat{f}_{\text{CH}_4}^{\text{L}}} \longrightarrow \boxed{\phi_{\text{CH}_4}^{\text{V}} P = x_{\text{CH}_4} f_{\text{CH}_4}}$$

Si quisiéramos aplicar el estado de referencia de Lewis-Randall, deberíamos calcular la fugacidad del metano puro a las condiciones de equilibrio:

$$f_{\text{CH}_4} = \phi_{\text{CH}_4}^{\text{sat}} P_{\text{CH}_4}^{\text{vap}} \text{POY}_{\text{CH}_4}$$

No es posible calcular la presión de vapor del metano a 25°C porque esta temperatura es superior a la temperatura crítica del metano.

Para aplicar un enfoque γ - ϕ debemos recurrir a la ley de Henry

De la literatura podemos obtener el valor de la constante de Henry del metano en eicosano. Si caracterizamos al aceite mineral con este compuesto:

$$k_{\text{H}_{\text{CH}_4}} = 170 \text{ bar}$$

Planteando la condición de equilibrio en base a la ley de Henry y manteniendo la hipótesis de solución ideal:

$$\phi_{\text{CH}_4}^V P = x_{\text{CH}_4} k_{\text{HCH}_4}$$

Calculamos el coeficiente de fugacidad del metano puro a 20 bar y 298K utilizando la ecuación virial

$$\left. \begin{array}{l} T_r = T / T_C = 1.563 \\ P_r = P / P_C = 0.435 \end{array} \right\} \quad B^0 = -0.1235 \quad B^1 = +0.1126 \quad \boxed{B = -42.09 \text{ cc/mol}}$$

$$\ln \phi = BP / RT = -0.03397 \quad \longrightarrow \quad \boxed{\phi = 0.966}$$

La solubilidad del metano en el aceite mineral es:

$$x_{\text{CH}_4} = \phi_{\text{CH}_4}^V P / k_{\text{HCH}_4} = 0.966 \times 20 / 170 \quad \boxed{x_{\text{CH}_4} = 0.114}$$

Como la solubilidad es relativamente baja, podemos aceptar la validez de la ley de Henry.

El problema también puede ser planteado aplicando un enfoque ϕ - ϕ junto con una ecuación de estado cúbica

$$\hat{\phi}_{\text{CH}_4}^V y_{\text{CH}_4} = \hat{\phi}_{\text{CH}_4}^L x_{\text{CH}_4}$$

Resolviendo por SPECS un cálculo flash a 298 K y 20 bar, con la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong, obtenemos el siguiente valor de solubilidad del metano en el aceite mineral (identificado como eicosano)

$$x_{\text{CH}_4} = 0.12$$

El modelo predice una concentración nula del eicosano en la fase vapor, en coincidencia con la hipótesis adoptada durante el cálculo.

Equilibrio líquido-vapor en mezclas con volatilidades muy diferentes

Se alimenta una mezcla de hexano (1) y aceite de girasol (2) a un tanque flash que opera a una temperatura de 180°C. Si la mezcla líquida que abandona el tanque tiene una fracción molar de hexano de 0.1, ¿cuál es la presión de operación del tanque?

El aceite de girasol puede considerarse prácticamente no-volátil. Suponer que a 180°C las mezclas líquidas de hexano + aceite satisfacen la siguiente ecuación:

$$G^E/RT = -0.44 x_1 x_2$$

Datos del hexano: $T_c = 507.6 \text{ K}$ $P_c = 30.25 \text{ bar}$ $\omega = 0.301$

$$\ln P_1^{\text{vap}} [\text{mmHg}] = 15.8366 - 2697.55 / (T [\text{K}] - 48.78)$$

$$\text{Volumen líquido a } 180^\circ\text{C} = 181.4 \text{ cc/mol}$$

Condición de equilibrio: $y_i P = \gamma_i x_i P_i^{\text{vap}} \Phi_i$ donde $\Phi_i = \phi_i^{\text{sat}} P O Y_i / \hat{\phi}_i^v$

Como el aceite de girasol es no-volátil, planteamos la condición de equilibrio sólo para el hexano que es el único que distribuye entre las fases líquida y vapor.

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

El coeficiente de actividad del hexano vale: $\ln \gamma_1 = -0.44 x_2^2 \rightarrow \boxed{\gamma_1 = 0.7002}$

La presión de vapor del hexano a 180°C es 12.55 bar. A esta presión $\phi^{\text{sat}} \neq 1$

Aplicando la ecuación virial:

$$\left. \begin{array}{l} P_r^{\text{vap}} = 12.55/30.25 = 0.4149 \\ T_r = 453/507.6 = 0.8924 \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} B^0 = -0.42328 \\ B^1 = -0.1384 \end{array} \right\} \ln \phi_1^{\text{sat}} = -0.21614 \quad \boxed{\phi_1^{\text{sat}} = 0.8056}$$

Iniciamos el cálculo suponiendo $\hat{\phi}_1^{\text{v}}$ y POY_1 iguales a 1 $\longrightarrow \Phi_i = \phi_i^{\text{sat}} = 0.8056$

$$P = \gamma_1 x_1 P_1^{\text{vap}} \Phi_1 = 0.7002 \times 0.1 \times 12.55 \times 0.8056 \quad \longrightarrow \quad \underline{P = 0.708 \text{ bar}}$$

A esta presión $\hat{\phi}_1^{\text{v}} = 1$

Corregimos por Poynting: $POY_1 = \exp\left(\frac{181.4 \cdot 0.708 - 12.55}{83.14 \times 453}\right)$ $POY_1 = 0.9445$

Iteramos sobre la presión:

$$P = 0.7002 \times 0.1 \times 12.55 \times 0.8056 \times 0.9445 / 1 \quad \underline{P = 0.669 \text{ bar}}$$

Modificando Poynting: $POY_1 = \exp\left(\frac{181.4 \cdot 0.669 - 12.55}{83.14 \times 453}\right)$ $POY_1 = 0.9444$

$$P = 0.7002 \times 0.1 \times 12.55 \times 0.8056 \times 0.9444$$

$$\underline{P = 0.668 \text{ bar}}$$

Presión de operación

Equilibrio líquido-vapor a altas presiones

Obtener el diagrama Pxy del sistema propano (1) + n-hexano (2) a 400K

Datos de propano: $T_c = 369.8 \text{ K}$ $P_c = 42.5 \text{ bar}$ $\omega = 0.152$

Datos de n-hexano: $T_c = 507.4 \text{ K}$ $P_c = 29.3 \text{ bar}$ $\omega = 0.301$

Condición de ELV:

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

Utilizamos el programa SPECS para calcular presiones de burbuja a 400K de mezclas de distinta composición, utilizando la ecuación SRK

X(1)	P [atm]	Y(1)	Z _{liq}	Z _{vap}
0.0	4.64	0.0	0.025	0.873
0.1	8.57	0.452	0.045	0.858
0.2	12.71	0.629	0.066	0.832
0.3	17.08	0.724	0.087	0.799
0.4	37.74	0.784	0.109	0.762
0.5	21.72	0.825	0.133	0.718
0.6	31.92	0.855	0.160	0.665
0.7	37.59	0.878	0.194	0.600
0.8	43.69	0.894	0.247	0.509
0.873	47.83	0.892	0.332	0.395

Z = factor de compresibilidad

← Cerca del punto crítico

Con los resultados del programa construimos el diagrama de fases del sistema propano + n-hexano a 400K

