



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIAGRAMA DE FASES DE LA MEZCLA BINARIA

TIPO V. DE VAN DER WAALS



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :

Q U I M I C O

PRESENTA :

GUSTAVO TAVIZON ALVARADO



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

CAPITULO	PAGINA
I INTRODUCCION	i
II TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO DE FASES	1
III DIAGRAMAS DE FASES	21
IV TEORIA DE MEZCLAS	32
V METODOLOGIA DE CALCULO	50
VI EXPOSICION DE RESULTADOS	54
VII CONCLUSIONES Y COMENTARIOS	72
APENDICE I	74
LISTA DE SIMBOLOS UTILIZADOS	75
VIII BIBLIOGRAFIA	78

I. INTRODUCCION

El estudio de las propiedades termodinámicas que manifiestan las mezclas multicomponentes ha significado siempre uno de los campos de mayor interés para los fisicoquímicos. La gran cantidad de estudios teóricos y experimentales que actualmente se desarrollan sobre este tema obedece a tres razones principalmente.

En primer lugar, el estudio de las propiedades de una mezcla de fluidos permite reafirmar la información que se tiene sobre las fuerzas de interacción molecular de especies diferentes. En segundo lugar, el estudio del comportamiento de fases en sistemas de más de un componente ha conducido al descubrimiento de fenómenos que no se presentan en sustancias puras; tal es el caso de la coexistencia de tres fases fluidas, inexistente en sistemas monocomponentes, con excepción del helio líquido en su punto λ . Finalmente debe mencionarse la creciente importancia que a nivel industrial tienen los procesos de alta presión, principalmente donde intervienen hidrocarburos ligeros.

El presente trabajo forma parte del proyecto que sobre termodinámica de mezclas y fluidos no uniformes se ha venido desarrollando en el Departamento de Fisicoquímica de la División de Estudios de Posgrado de esta Facultad. Una parte del mencionado proyecto consiste en determinar las propiedades de bulto e intercara de fluidos no uniformes, modelados éstos en una versión mecánico-estadística de la mezcla binaria de van der Waals.

El trabajo desarrollado en esta tesis se avoca al cálculo de las propiedades de bulto (potenciales químicos y densidades de los componentes) de un sistema binario, a las condiciones bajo las cuales presenta coexistencia de tres fases: dos líquidos y su fase gaseosa.

El comportamiento de fases que exhibe la mezcla que se ha seleccionado, corresponde al tipo V dentro de la clasificación que han hecho Scott y van Konynenburg. Para esta mezcla se han

reportado ya algunas propiedades de los puntos críticos que determinan la línea de coexistencia de tres fases; el interés por calcular las propiedades de bulbo del mencionado sistema a lo largo de esta línea de puntos triples, radica en que a partir de esta información es posible obtener las propiedades de las intercaras presentes en el sistema.

En el desarrollo del presente escrito se han intentado cubrir los temas más directamente relacionados con el trabajo, que no es otro que el de coexistencia de fases para una mezcla de dos componentes parcialmente miscibles cuyas moléculas son idénticas en tamaño.

En el Capítulo II se desarrollan los criterios de equilibrio y estabilidad termodinámica. Estos criterios son importantes ya que es a través de ellos como se obtienen los valores de las variables termodinámicas que hacen posible la existencia de una o más fases en un sistema como el tratado.

En el Capítulo III se exponen brevemente los tipos de diagramas de fases más frecuentemente encontrados en la literatura, y aunque las representaciones obtenidas con la metodología utilizada en este trabajo no son las mismas, es posible obtener a partir de estas últimas, diagramas de fases como los que se presentan en este capítulo.

En el Capítulo IV se hace una presentación general de los tratamientos en teoría de mezclas, particularmente de las binarias. Se exponen también, el tratamiento de Scott y van Konynenburg para el fluido binario de van der Waals y el fundamento mecánico-estadístico que da origen a la metodología utilizada en esta tesis.

En el Capítulo V se exponen el procedimiento de cálculo y la manera en que se obtienen los resultados significativos de este trabajo.

En el Capítulo VI se presentan y discuten los resultados obtenidos al calcular los diagramas de fases de la mezcla tipo V de van der Waals. Los resultados numéricos presentados en este trabajo se obtuvieron utilizando los programas de computadora (Burroughs 7800), diseñados en el Departamento de Fisicoquímica de la D.E.P.G.

En el Capítulo VII aparecen las conclusiones y comentarios sobre el trabajo desarrollado.

II. TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO DE FASES.

Durante una transición de fase cambian algunas propiedades del sistema. Desde cualquier tratamiento (clásico o estadístico) que se haga de la termodinámica, existen propiedades y relaciones entre éstas que deben mantenerse y que caracterizan al estado de un sistema. Se presentarán algunas ecuaciones fundamentales para establecer las condiciones termodinámicas que rigen al equilibrio de fases.

El teorema de Duhem establece que "independientemente del número de fases, de componentes o de reacciones químicas, el estado de equilibrio de un sistema cerrado, para el cual se conocen los valores iniciales de las masas de los componentes, puede ser completamente determinado por dos variables independientes"¹.

En la presentación axiomática de la termodinámica se postula la existencia de una ecuación fundamental que puede proporcionar toda la información sobre el sistema que se encuentra en el estado de equilibrio termodinámico:

$$U = U (S, V, N_1, N_2, \dots, N_n), \quad (2.1)$$

donde U representa la energía interna del sistema, S la entropía, V el volumen y N_1, N_2, \dots, N_n el número de moles de cada una de las especies involucradas. La ecuación (2.1) puede resolverse explícitamente para S y obtener lo que se conoce como representación entrópica:

$$S = S (U, V, N_1, N_2, \dots, N_n). \quad (2.2)$$

Existen además en termodinámica otras representaciones de la ecuación fundamental conocidas como potenciales termodinámicos. Junto con la energía interna, los potenciales termodinámicos son: la entalpía H , la energía libre de Helmholtz F y la energía libre de Gibbs G .

Estos potenciales están definidos por:

$$U = U (S, V, N_1, N_2, \dots, N_n) \quad (2.3)$$

$$H = H (S, P, N_1, N_2, \dots, N_n) = U + PV \quad (2.4)$$

$$F = F (T, V, N_1, N_2, \dots, N_n) = U - TS \quad (2.5)$$

$$G = G (T, P, N_1, N_2, \dots, N_n) = U - TS + PV \quad (2.6)$$

y sus formas diferenciales están dadas por:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad , \quad (2.7)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad , \quad (2.8)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad y \quad (2.9)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad . \quad (2.10)$$

Siendo éstas, diferenciales exactas, puede escribirse:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S, P, N_{j \neq i}} \quad (2.11)$$

$$= \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}}$$

donde μ_i es el potencial químico de la especie i .

Los valores de los potenciales termodinámicos U, H, F y G representan propiedades extensivas del sistema.

De la segunda ley de la termodinámica se obtienen criterios de equilibrio y estabilidad a partir de los cuales se postula el principio de máxima entropía:² Para un sistema aislado, la entropía total del mismo debe ser un valor máximo cuando el sistema se encuentra en su estado más estable.

Si para todo sistema se considera al estado de equilibrio estable como su estado inicial, entonces un cambio infinitesimal en las propiedades del sistema se puede tratar como una perturbación con respecto al estado original. Adoptando la versión entrópica

y considerando que la entropía es función de las variables Z_1, Z_2, \dots y Z_{n+2} ; en el estado inicial se cumple que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial Z_i}\right)_{Z_j \neq i} = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial Z_i^2}\right)_{Z_j \neq i} < 0 \quad \text{por}$$

ser S máxima, y el sistema se encuentra en un estado de equilibrio estable con respecto a la variable Z_i . Si ahora Z_i se modifica en dZ_i se puede calcular el cambio resultante en la entropía, ΔS , desarrollando S en serie de Taylor en la vecindad del estado original,²

$$\Delta S = dS + \frac{1}{2!} d^2S + \frac{1}{3!} d^3S + \dots + \frac{1}{m!} d^m S, \quad (2.12)$$

que expresa en ΔS el cambio de entropía debido a pequeñas perturbaciones de hasta m -ésimo orden. Generalizando a todas las variables se obtiene

$$dS = \sum_{i=1}^{n+2} \left(\frac{\partial S}{\partial Z_i}\right)_{Z_j \neq i} dZ_i = \sum_{i=1}^{n+2} S_{Z_i} dZ_i \quad (2.13)$$

$$d^2S = \sum_{i=1}^{n+2} \sum_{j=1}^{n+2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial Z_i \partial Z_j}\right) dZ_i dZ_j \quad (2.14)$$

$$= \sum_{i=1}^{n+2} \sum_{j=1}^{n+2} S_{Z_i Z_j} dZ_i dZ_j$$

$$d^3S = \sum_{i=1}^{n+2} \sum_{j=1}^{n+2} \sum_{k=1}^{n+2} \left(\frac{\partial^3 S}{\partial Z_i \partial Z_j \partial Z_k}\right) dZ_i dZ_j dZ_k \quad (2.15)$$

$$= \sum_{i=1}^{n+2} \sum_{j=1}^{n+2} \sum_{k=1}^{n+2} S_{Z_i Z_j Z_k} dZ_i dZ_j dZ_k$$

donde $dZ_i = Z_i - Z_i^0$. El superíndice cero indica el estado inicial y todas las derivadas son evaluadas bajo estas condiciones; además, se ha adoptado la convención de que $S_{Z_i Z_j Z_k} = \left(\frac{\partial}{\partial Z_k}\right) \left(\frac{\partial}{\partial Z_j}\right) \left(\frac{\partial S}{\partial Z_i}\right)$

En el estado inicial S es máxima y cualquier cambio en ella debido a las perturbaciones debe dar un valor menor, por lo que $\Delta S = S_f - S_i < 0$. Por otra parte, si S es una función de tipo $c m$ en Z_i , el valor máximo de S se encontrará cuando $dS = 0$ y $d^m S < 0$, donde $d^m S$ representa la perturbación de menor orden para la que su valor no sea cero.

Para un sistema aislado, ($dU = dV = dM = 0$), cuya masa es M la condición de equilibrio termodinámico estará regida por la igualdad

$$dS = 0 \quad ; \quad (2.16)$$

mientras que la condición de estabilidad termodinámica lo estará por la desigualdad

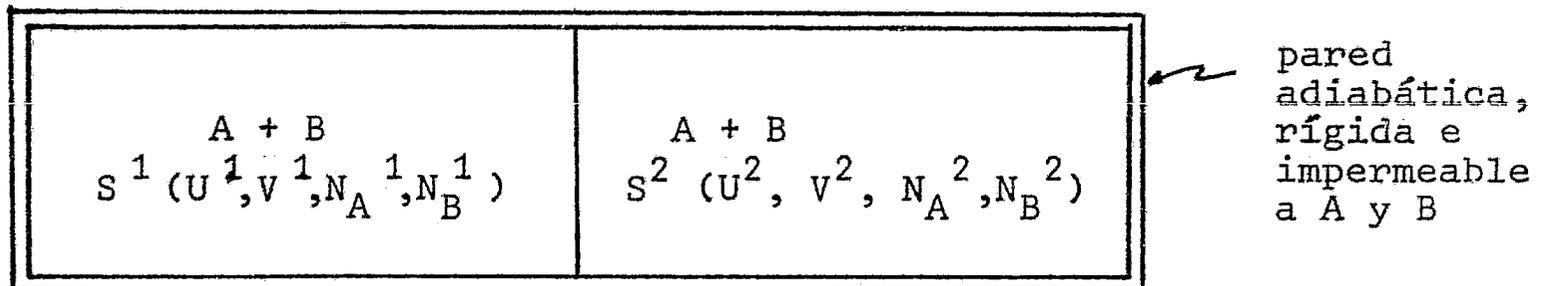
$$d^m S < 0 \quad m = 2, 3, \dots \quad (2.17)$$

Una extensión del principio de máxima entropía, conocido como principio de los valores extremos, establece que para un sistema aislado en el estado de equilibrio estable, los valores de las variables son tales que maximizan la entropía y hacen mínimo el valor de los potenciales termodinámicos.³ Los criterios de equilibrio y estabilidad termodinámica pueden ahora presentarse en la siguiente tabla :

FUNCIÓN	VARIABLES INDEPENDIENTES	CONDICION DE EQUILIBRIO	CONDICION DE ESTABILIDAD
S	$U, V, N_1, N_2, \dots, N_n$	$dS = 0$	$d^m S < 0$
U	$S, V, N_1, N_2, \dots, N_n$	$dU = 0$	$d^m U > 0$
H	$S, P, N_1, N_2, \dots, N_n$	$dH = 0$	$d^m H > 0$
F	$T, V, N_1, N_2, \dots, N_n$	$dF = 0$	$d^m F > 0$
G	$T, P, N_1, N_2, \dots, N_n$	$dG = 0$	$d^m G > 0$

TABLA 2.1

Para tratar el caso de coexistencia de dos fases podría diseñarse un sistema como el expuesto a continuación, con las restricciones indicadas:



Los componentes A y B -que no reaccionan entre ellos- existen tanto en el subsistema 1 como en el 2 (los superíndices indican las fases, subsistemas en este caso); si se considera que la pared que los separa es móvil, permeable a ambos componentes y además diatérmica, se estará en una buena aproximación del sistema que se desea estudiar^{2,4}

Las restricciones que impone la pared al sistema total, indicado por el subíndice T, pueden expresarse así:

$$dU_T = dV_T = dN_{A_T} = dN_{B_T} = 0. \quad (2.18)$$

Como la entropía es una propiedad aditiva, su valor total estará dado por:

$$S_T = S^1(U^1, V^1, N_A^1, N_B^1) + S^2(U^2, V^2, N_A^2, N_B^2). \quad (2.19)$$

La condición de equilibrio termodinámico requiere que

$$dS_T = d(S^1 + S^2) = 0, \quad (2.20)$$

donde dS tiene el sentido dado por la ec. (2.13), y ahora las Z_i corresponderían a U , V , N_A y N_B . Por otro lado tenemos que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V} = \frac{1}{T}, \quad (2.21)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{P}{T} \quad , \quad (2.22)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{U,V,N_{j \neq i}} = -\frac{\mu_i}{T} \quad , \quad (2.23)$$

con lo que la ec. (2.20) queda de la forma:

$$dS = \frac{1}{T^1} dU^1 + \frac{1}{T^2} dU^2 + \frac{P^1}{T^1} dV^1 + \frac{P^2}{T^2} dV^2 - \quad (2.24)$$

$$- \frac{\mu_A^1}{T^1} dN_A^1 - \frac{\mu_A^2}{T^2} dN_A^2 - \frac{\mu_B^1}{T^1} dN_B^1 - \frac{\mu_B^2}{T^2} dN_B^2$$

Para un sistema como el descrito

$$dU^1 + dU^2 = dU_T \quad , \quad (2.25 A)$$

$$dV^1 + dV^2 = dV_T \quad , \quad (2.25 B)$$

$$dN_A^1 + dN_A^2 = dN_{AT} \quad , \quad (2.25 C)$$

$$dN_B^1 + dN_B^2 = dN_{BT} \quad . \quad (2.25 D)$$

Teniendo en cuenta la ec. (2.18), la ec. (2.24) puede factorizarse y adoptar la forma siguiente:

$$dS = \left(\frac{1}{T^1} - \frac{1}{T^2}\right) dU^1 + \left(\frac{P^1}{T^1} - \frac{P^2}{T^2}\right) dV^1 - \quad (2.26)$$

$$- \left(\frac{\mu_B^1}{T^1} - \frac{\mu_B^2}{T^2}\right) dN_B^1 - \left(\frac{\mu_A^1}{T^1} - \frac{\mu_A^2}{T^2}\right) dN_A^1$$

Como para el equilibrio termodinámico $dS = 0$, puede verse de esta ecuación que para cualquiera variación de U , V , N_A y N_B debe cumplirse que:

$$T^1 = T^2 \quad , \quad (2.27 A)$$

$$P^1 = P^2 \quad , \quad (2.27 B)$$

$$\mu_A^1 = \mu_A^2 \quad , \quad (2.27 C)$$

$$\mu_B^1 = \mu_B^2 \quad . \quad (2.27 D)$$

Estas igualdades deben satisfacerse como condición necesaria para la coexistencia de dos fases.

La generalización de la ecuación (2.20) a un sistema de π fases conduce a la llamada regla de las fases de Gibbs.^{2,5,6}

Para un sistema de n componentes inertes, distribuidos en π fases la ecuación (2.20) quedaría

$$ds = \sum_{s=1}^{\pi} dS^{(s)} \quad (2.28)$$

$$= \sum_{s=1}^{\pi} S_U^{(s)} dU^{(s)} + \sum_{s=1}^{\pi} S_V^{(s)} dV^{(s)} + \sum_{s=1}^{\pi} \sum_{j=1}^n S_{N_j}^{(s)} dN_j^{(s)} = 0$$

donde $S_w = \left(\frac{\partial S}{\partial w} \right)_z$. Las restricciones al sistema estarán dadas

ahora por:

$$dU_T = \sum_{s=1}^{\pi} dU^{(s)} = 0 \quad , \quad (2.29 A)$$

$$dV_T = \sum_{s=1}^{\pi} dV^{(s)} = 0 \quad , \quad (2.29 B)$$

$$dN_j = \sum_{s=1}^{\pi} dN_j^{(s)} = 0 \quad , \quad j = 1, 2, \dots, n \quad . \quad (2.29 C)$$

Si existe un sistema de v variables, debe contarse con un total de v ecuaciones linealmente independientes para que todas las variables puedan ser conocidas con un valor único. Si no se tienen todas estas ecuaciones hay que asignar un valor a un número igual de variables como ecuaciones hagan falta.

Utilizando las ecs. (2.21, 22 y 23) y considerando las restricciones impuestas por las ecs. (2.29), mediante el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange, se encuentra^{2,5} que la ecuación (2.28) se puede escribir como:

$$ds = \sum_{s=2}^{\pi} \left(\frac{1}{T^{(s)}} - \frac{1}{T^1} \right) dU^{(s)} + \sum_{s=2}^{\pi} \left(\frac{p^{(s)}}{T^{(s)}} - \frac{p^1}{T^1} \right) dV^{(s)} \quad (2.30)$$

$$- \sum_{s=2}^{\pi} \sum_{j=1}^n \left(\frac{\mu_j^{(s)}}{T^{(s)}} - \frac{\mu_j^1}{T^1} \right) dN_j^{(s)} = 0 \quad ,$$

que tiene como solución

$$T^1 = T^2 = \dots = T^\pi \quad (2.31 \text{ A})$$

$$P^1 = P^2 = \dots = P^\pi \quad (2.31 \text{ B})$$

$$\mu_1^1 = \mu_1^2 = \dots = \mu_1^\pi \quad (2.31 \text{ C})$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots$$

$$\mu_n^1 = \mu_n^2 = \dots = \mu_n^\pi$$

las cuales representan las condiciones de equilibrio térmico, mecánico y difusional para la coexistencia de π fases.^{5,2}

Con el fin de evaluar el número de variables del sistema se escógen un total de $(n+2)$ propiedades de cada fase. Estas $(n+2)$ propiedades se reducen hasta $(n+1)$ si se trata de propiedades intensivas (expresando la composición en fracciones molares, X_1, X_2, \dots, X_{n-1} , se requieren sólo $(n-1)$ de éstas, en adición a otras dos propiedades intensivas, que suelen ser presión y temperatura). El número de estas variables intensivas para un sistema de π fases es pues $\pi(n+1)$.

Para describir la coexistencia de fases en términos de potenciales químicos para un solo componente distribuido en π fases se necesitan $(\pi - 1)$ ecuaciones, para n componentes será entonces $n(\pi - 1)$. Para la uniformidad de temperaturas y presiones se requieren $(\pi - 1)$ ecuaciones para cada uno.

El número mínimo de propiedades intensivas independientes, o grados de libertad, que se necesitan para especificar completamente el estado del sistema es:

$$L = \pi(n+1) - [n(\pi-1) + 2(\pi-1)] = n - \pi + 2 \quad (2.32)$$

La ecuación (2.32) se conoce como regla de las fases de Gibbs.

Al sumar estas $(n - \pi + 2)$ propiedades intensivas independientes con π variables extensivas (número total de moles en cada fase, por ejemplo), resultan $n+2$ propiedades -extensivas ó intensivas- independientes que describen completamente a un sistema

en el que coexisten π fases, tal como lo establece el teorema de Duhem.²

La condición establecida por la ecuación (2.16) es válida para equilibrios estables, metaestables o inestables, por lo que se hace necesario distinguir cada uno de éstos para un sistema. Para tratar el problema de la estabilidad es más conveniente recurrir a la representación energética, ya que a partir de ésta se pueden hacer transformaciones a los otros potenciales termodinámicos: H, F y G.

Como en la ecuación (2.12), ΔU puede ser desarrollada en serie de Taylor en la vecindad del estado inicial (considerado como el de equilibrio)

$$\Delta U = dU + \frac{1}{2!} d^2U + \frac{1}{3!} d^3U + \dots + \frac{1}{m!} d^mU. \quad (2.33)$$

Las perturbaciones a primer orden determinan el estado de equilibrio termodinámico ($dU = 0$), y el criterio de estabilidad se encuentra en el análisis de los términos de orden mayor.^{1,3}

Para un sistema de 2 componentes distribuidos en 2 fases, 1 y 2, el término de segundo orden es:

$$U = U^1 + U^2 \quad (2.34)$$

$$d^2U = d^2(U^1 + U^2).$$

Desarrollando la ecuación (2.34) quedaría así:

$$d^2U = \left[U_{ss}^1 (ds^1)^2 + U_{vv}^2 (dv^2)^2 + 2 U_{sv}^1 ds^1 dv^1 + \right. \quad (2.35)$$

$$+ \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 U_{N_i N_j}^i dN_i^i dN_j^j + 2 \sum_{i=1}^2 U_{sN_i}^i ds^i dN_i^i +$$

$$\left. + 2 \sum_{i=1}^2 U_{vN_i}^i dv^i dN_i^i + \text{términos similares con superíndice 2} \right],$$

donde $U_{xy} = \frac{\partial U}{\partial X \partial Y}$ y los superíndices se usan para distinguir las fases 1 y 2.

Si las propiedades molares, definidas por $\frac{X}{n}$ (n es el número de moles de cada especie), son denotadas con letras minúsculas y N^i representa el número de moles en la fase i:

$$N_T = N^1 + N^2, \quad (2.36)$$

entonces la ecuación (2.34) sería

$$d^2U = d^2(N^1 u^1 + N^2 u^2) = N^1 d^2 u^1 + N^2 d^2 u^2. \quad (2.37)$$

Las restricciones para el sistema son:

$$dN_T = d(N^1 + N^2) = 0, \quad (2.38 A)$$

$$N^1 d v^1 + N^2 d v^2 = 0, \quad (2.38 B)$$

$$N^1 d s^1 + N^2 d s^2 = 0. \quad (2.38 C)$$

Así como también se cumple que:

$$N^1 u^1_{xy} = N^2 u^2_{xy}, \quad (2.39 A)$$

$$(dU^1)^2 = (dU^2)^2, \quad (2.39 B)$$

$$(dV^1)^2 = (dV^2)^2, \quad (2.39 C)$$

$$(dN_j^1)^2 = (dN_j^2)^2, \quad (2.39 D)$$

para que ahora la ecuación (2.35) pueda escribirse de la siguiente forma:

$$d^2U = \frac{N}{N^2} \left(U'_{ss} (ds')^2 + 2 U'_{sv} ds' dv' + U'_{vv} (dv')^2 + \right. \\ \left. + \sum_{i=1}^2 U'_{sN_i} ds' dN'_i + 2 \sum_{i=1}^2 U'_{vN_i} dv' dN'_i + \right. \\ \left. + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 U'_{N_i N_j} dN'_i dN'_j \right). \quad (2.40)$$

$\frac{N}{N^2}$ es un número y puede no ser considerado en el análisis de

esta ecuación, que como se ve, ha reducido el problema de estabilidad de un sistema de dos fases a la estabilidad de una sola fase con dos componentes.

Para un sistema monocomponente la ec. (2.40) puede plantearse como un polinomio en dS , dV y dN . Por el procedimiento de suma de cuadrados queda representada así:²

$$d^2U = \frac{D_1}{D_0} (dz_1)^2 + \frac{D_2}{D_1} (dz_2)^2 + \frac{D_3}{D_2} (dz_3)^2 \quad (2.41)$$

$$\text{con } dz_1 = dS + \frac{U'_{sv}}{U'_{ss}} dV + \frac{U'_{sN}}{U'_{ss}} dN, \quad (2.42 A)$$

$$dz_2 = dV + \frac{U'_{ss} U'_{vN} - U'_{sv} U'_{sN}}{U'_{ss} U'_{vv} - (U'_{sv})^2} dN, \quad (2.42 B)$$

$$dz_3 = dN \quad \text{y} \quad (2.42 C)$$

$$D_0 = 1. \quad (2.42 D)$$

Los coeficientes D_i están dados por los determinantes:

$$D_1 = |U'_{ss}|, \quad (2.43 A)$$

$$D_2 = \begin{vmatrix} U_{SS} & U_{SV} \\ U_{SV} & U_{VV} \end{vmatrix}, \quad (2.43 \text{ B})$$

$$D_3 = \begin{vmatrix} U_{SS} & U_{SV} & U_{SN} \\ U_{SV} & U_{VV} & U_{VN} \\ U_{SN} & U_{VN} & U_{NN} \end{vmatrix}. \quad (2.43 \text{ C})$$

Extrapolando para n componentes se tiene

$$D_i = \begin{vmatrix} U_{SS} & U_{SV} & U_{SN_1} & \dots & U_{SN_{i-2}} \\ U_{SV} & U_{VV} & U_{VN_1} & \dots & U_{VN_{i-2}} \\ U_{SN_1} & U_{VN_1} & U_{N_1N_1} & \dots & U_{N_1N_{i-2}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{SN_{i-2}} & U_{VN_{i-2}} & U_{N_1N_{i-2}} & \dots & U_{N_{i-2}N_{i-2}} \end{vmatrix} \quad (2.44)$$

con

$$d^2U = \sum_{j=1}^{n+2} \frac{D_j}{D_{j-1}} (dz_j)^2, \quad (2.45)$$

que por la ecuación de Gibbs-Duhem, $SdV_S + VdU_V + \sum N_i dU_{N_i} = 0$, se reduce a:

$$d^2U = \sum_{j=1}^{n+1} \frac{D_j}{D_{j-1}} (dz_j)^2. \quad (2.46)$$

Ya que $D_j > 0$ implica que D_{j-1} también lo sea,² el problema de la estabilidad se reduce a que:

$$\frac{D_j}{D_{j-1}} > 0, \quad (j = 1, 2, \dots, n+1). \quad (2.47)$$

Por otra parte en el límite de estabilidad intrínseca se cumple la igualdad:

$$\frac{D_j}{D_{j-1}} = 0 .$$

De lo anterior puede postularse que para un sistema de n componentes la condición de estabilidad es:

$$\frac{D_{n+1}}{D_n} > 0 , \quad (2.48)$$

mientras que en el límite de ésta

$$\frac{D_{n+1}}{D_n} = 0 . \quad (2.49)$$

Efectuando transformaciones de Legendre sobre cada uno de los términos que aparecen en los determinantes, pueden obtenerse las condiciones de estabilidad y los límites de ésta en términos de H , F y G , a partir de representaciones energéticas. (Ver apéndice I).

Para un sistema monocomponente el límite de estabilidad intrínseca estará dado por:

$$\begin{aligned} \left(\frac{D_2}{D_1} \right)_U &= \frac{U_{SS} U_{VV} - (U_{SV})^2}{U_{SS}} & (2.50) \\ &= \left(\frac{D_1}{D_0} \right)_F = F_{VV} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0 . \end{aligned}$$

(La letra a la derecha del paréntesis indica el potencial termodinámico utilizado en los determinantes)-

Esta condición define lo que van der Waals llamó curva espinodal.

Para la región de estabilidad se debe satisfacer la desigualdad

$$\left(\frac{D_2}{D_1}\right)_U > 0. \quad (2.51)$$

Descomponiendo esta ecuación, se tiene para el denominador

$$(D_1)_U = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} \quad (2.52)$$

ya que T siempre es positiva se requiere que C_V también lo sea. La capacidad calorífica a volumen constante de todas las fases estables (estables y metaestables) es necesariamente positiva.¹ La ec. (2.52) define la condición de estabilidad térmica del sistema.

Para el numerador de la ec. (2.51)

$$\begin{aligned} (D_2)_U &= U_{SS} U_{SV} - (U_{SV})^2 > 0 \\ &= \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S > \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2. \end{aligned} \quad (2.53 A)$$

Para que se cumpla esta desigualdad es necesario¹ que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0, \quad (2.53 B)$$

por lo que el coeficiente de compresibilidad es siempre positivo para todas las fases estables (estables ó metaestables)¹. La ec. (2.53 B) establece la condición de estabilidad mecánica del sistema.

El lugar geométrico definido por las ecuaciones (2.50 y 53 B) se observa en un diagrama P-V que muestra la región crítica.

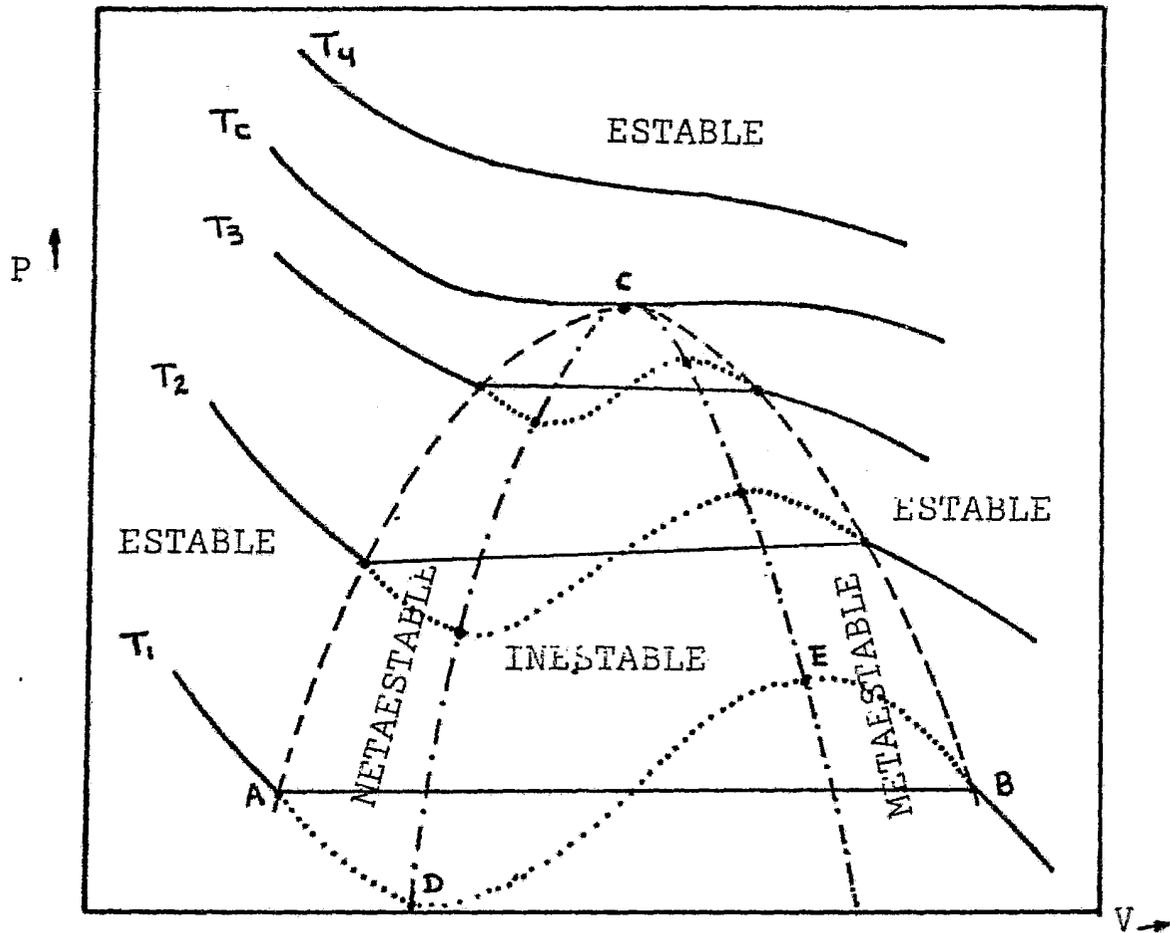


Figura 2.1 Isothermas para una sustancia pura donde

- - - señala la curva de coexistencia líquido-gas. AC es línea de Puntos de burbuja, CB de puntos de rocío. Ambas coinciden en C, el punto crítico.
- Isothermas de van der Waals
- .-. Curva espinodal $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$

Una representación geométrica en términos de la energía libre de Helmholtz para este sistema se vería como en la figura(2.2) En ésta f es la densidad de energía libre de Helmholtz y v es el volumen molar.

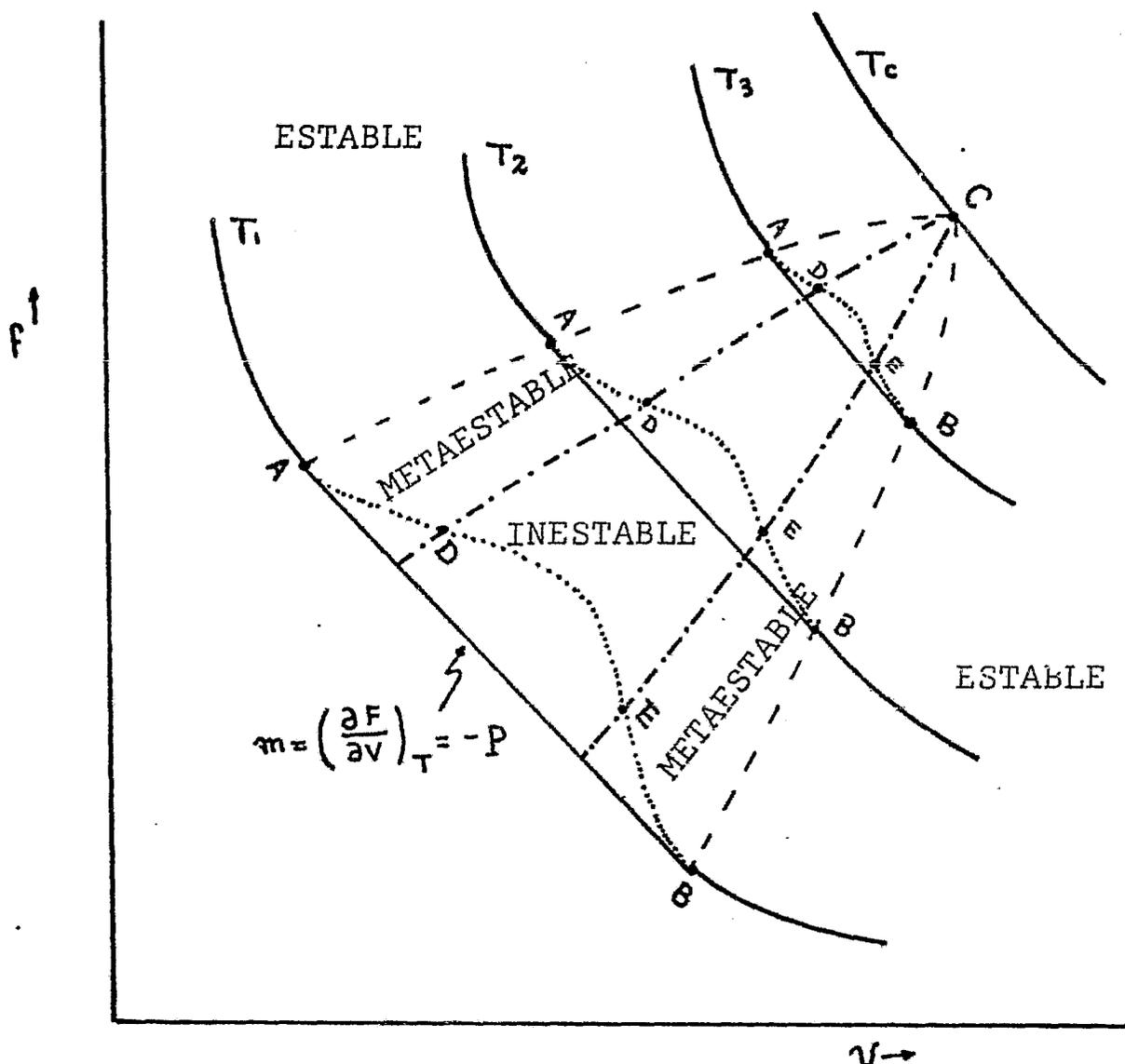


Figura 2.2 Isothermas para una sustancia pura donde

- - - Curva de coexistencia gas-líquido
- Isothermas de van der Waals
- Curva espinodal $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right)_T = 0 = -\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T$

La línea que une los puntos A es de líquido saturado (punto de burbuja) y la que une puntos B es de gas saturado (punto de rocío). En C coinciden ambas, es el punto crítico.

En la figura (2.2) la región de inestabilidad de una fase se encuentra entre los puntos D y E, para esta región $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right) < 0$.

En el punto crítico C convergen (D y E) y (A y B), ésta es la temperatura máxima a la que pueden coexistir las fases líquido y gas.

Para el punto crítico^{2,7}: $dF = 0$,

$$d^2 F = 0 \quad \delta \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0, \quad (2.54 A)$$

$$d^3 F = 0 \quad \delta \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0, \quad (2.54 B)$$

$$d^4 F \geq 0 \quad \delta \quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T \leq 0, \quad (2.54 C)$$

mientras que para $T > T^c$, $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$ y el sistema (una sola fase) es intrínsecamente estable.

Para sistemas de más de un componente, el problema se puede tratar básicamente de la misma manera, con la diferencia de que ahora se debe considerar un criterio más que está relacionado con la miscibilidad de los componentes. Las mezclas binarias exhiben solubilidades distintas, dependiendo de la naturaleza de los componentes y de las condiciones de temperatura y presión, como ejemplo considere el diagrama de la figura(2.3)

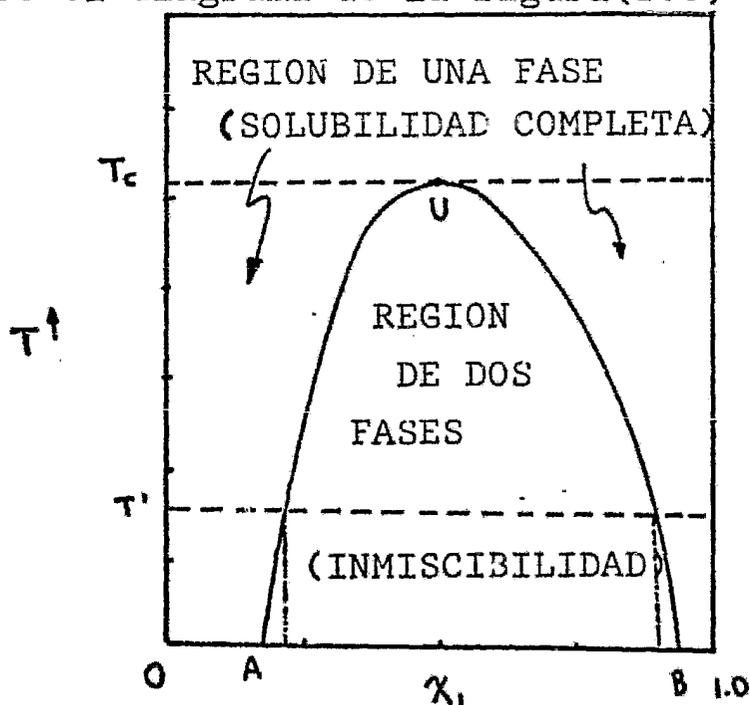


Figura 2.3 Diagrama de fases para el equilibrio líquido-líquido

- AU línea de solubilidad para solución rica en componente 2
- BU línea de solubilidad para solución rica en componente 1
- U punto crítico de solubilidad
- T^c temperatura crítica de consolubilidad

Para este sistema la condición de estabilidad es $\left(\frac{D_3}{D_2}\right)_U \geq 0$ donde la igualdad vale para el límite de estabilidad intrínseca (curva espinodal) y la desigualdad para la condición de estabilidad de una fase, cuando $d^2 U \neq 0$.

El tratamiento más conveniente en este caso^{1,2} es la representación en términos de G . (Ver apéndice I).

$$\left(\frac{D_3}{D_2}\right)_U = \left(\frac{D_2}{D_1}\right)_F = \left(\frac{D_1}{D_0}\right)_G = G_{N_1 N_1} \quad (2.55)$$

$$= \left(\frac{\partial^2 G}{\partial N_1^2}\right)_{T, P, N_2} \geq 0 \quad (2.56)$$

$$\text{ó} \quad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}\right)_{T, P, N_2} \geq 0$$

que expresada en fracciones molares es:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial X_1}\right)_{T, P} \left(\frac{\partial X_1}{\partial N_1}\right)_{T, P, N_2} = \frac{X_2}{N} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial X_1}\right)_{T, P} \geq 0. \quad (2.57)$$

Como $\frac{X_2}{N}$ es un número positivo, el criterio de estabilidad se reduce a que:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial X_1}\right)_{T, P} \geq 0 \quad (2.58)$$

La desigualdad de la ec. (2.58) incluye necesariamente las regiones de metaestabilidad de una fase. Las curvas de coexistencia de dos fases para las figuras (2.1, 2 y 4) no pueden ser obtenidas a partir del criterio de estabilidad solamente.

La ecuación (2.58) establece la condición de estabilidad difusional (o material). Esta condición de estabilidad difusional no es equivalente a la de estabilidad mecánica, la primera es necesaria y suficiente para el tratamiento de la estabilidad en sistemas multicomponentes. Cuando ésta se cumple también se satisface la segunda.¹

Una representación gráfica del potencial químico de uno de los componentes contra su fracción molar en un sistema binario se ve en la fig. (2.4)

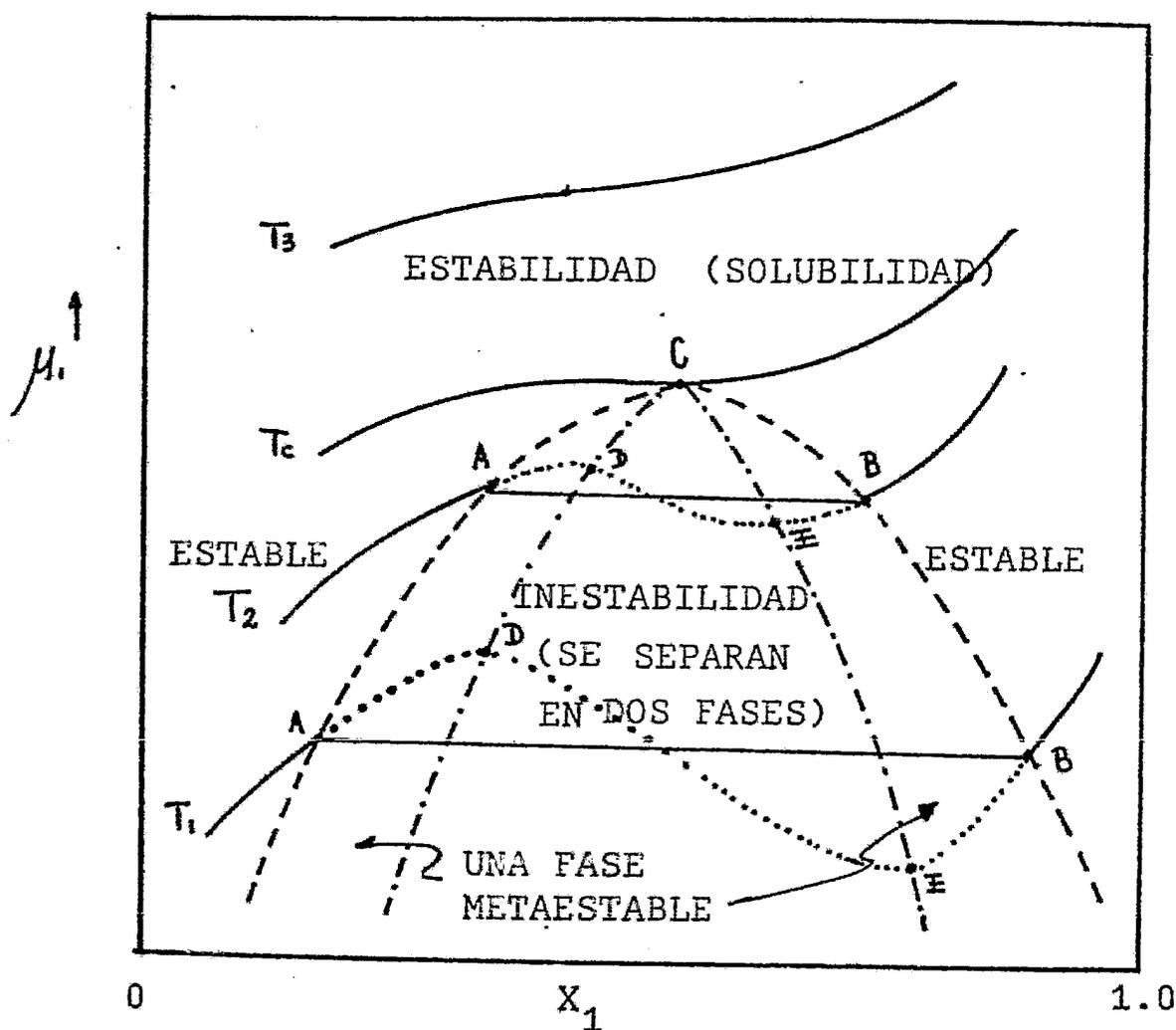


Figura 2.4 Isotermas para un sistema de dos componentes.

- - - Curva de coexistencia de dos fases, $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial X_1}\right)_{P,T} > 0$

..... Curva espinodal, $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial X_1}\right)_{P,T} = 0$

..... Isotermas de van der Waals.

En el punto crítico C se cumple

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_1^2}\right)_{P,T} = 0 \quad (2.59)$$

y la condición de estabilidad para C se debe buscar en perturbaciones de orden mayor que dos. A temperatura y presión constantes

$$\begin{aligned} d^3G = & G_{N_1N_1N_1} (dN_1)^3 + 3 G_{N_1N_1N_2} (dN_1)^2 dN_2 + \\ & + 3 G_{N_1N_2N_2} dN_1 (dN_2)^2 + G_{N_2N_2N_2} (dN_2)^3. \end{aligned} \quad (2.60)$$

Usando la ecuación de Gibbs-Duhem es posible expresar cada uno de los sumandos de la ec. (2.60) en función de $G_{N_1N_1N_1}$:

$$\begin{aligned} d^3G = & G_{N_1N_1N_1} \left(dN_1 - \frac{N_1}{N_2} dN_2\right)^3 - \\ & - 3 G_{N_1N_1} \frac{dN_2}{N_2} \left(dN_1 - \frac{N_1}{N_2} dN_2\right)^2. \end{aligned} \quad (2.61)$$

Aquí $G_{N_1N_1} = 0$ (la línea espinodal incluye también al punto crítico) y por otra parte el coeficiente de $G_{N_1N_1N_1}$ puede ser positivo o negativo. Se hace entonces necesario buscar en d^4G :

$$d^4G = G_{N_1N_1N_1N_1} \left[dN_1 - \left(\frac{N_1}{N_2}\right) dN_2\right]^4 + \dots > 0, \quad (2.62)$$

y entonces C es estable. En el punto crítico se cumple pues que

$$\left(\frac{\partial^3 \mu_1}{\partial x_1^3}\right)_{T,P} > 0 \quad (2.63)$$

III. DIAGRAMAS DE FASES

Los diagramas de fases son representaciones gráficas que muestran las propiedades termodinámicas del sistema como función de dos o más variables del mismo. Cada punto en un diagrama de fases representa un estado del sistema y es posible por lo tanto, conocer a partir de éste las condiciones termodinámicas bajo las cuales se presentarán una o más fases en el sistema. En este sentido, un diagrama de fases condensa la información sobre el sistema que representa.

La regla de las fases de Gibbs, dada por la ecuación (2.32), no especifica cuales variables deben conocerse para determinar por completo el estado de un sistema en equilibrio termodinámico; pero de las condiciones para coexistencia de fases, ecs. (2.31), es claro que lo más conveniente para describir este tipo de sistemas termodinámicos es hacer una representación en un sistema de coordenadas cuyos ejes representen a los valores de las variables presión, temperatura y composición -variables naturales de la energía libre de Gibbs-. En esta parte se describirán dichas representaciones, particularmente para mezclas fluídas de dos componentes.

Con el objeto de definir algunos conceptos, considérese un sistema monocomponente. La regla de las fases predice $\mathcal{L} = 3 - \pi$ grados de libertad. Una representación gráfica de dicho sistema consistirá necesariamente de dos ejes de coordenadas como mínimo para observar los valores de las variables termodinámicas bajo las cuales la presencia de π fases es posible. Así, el diagrama de fases para una sustancia pura será como el de la figura (3.1)

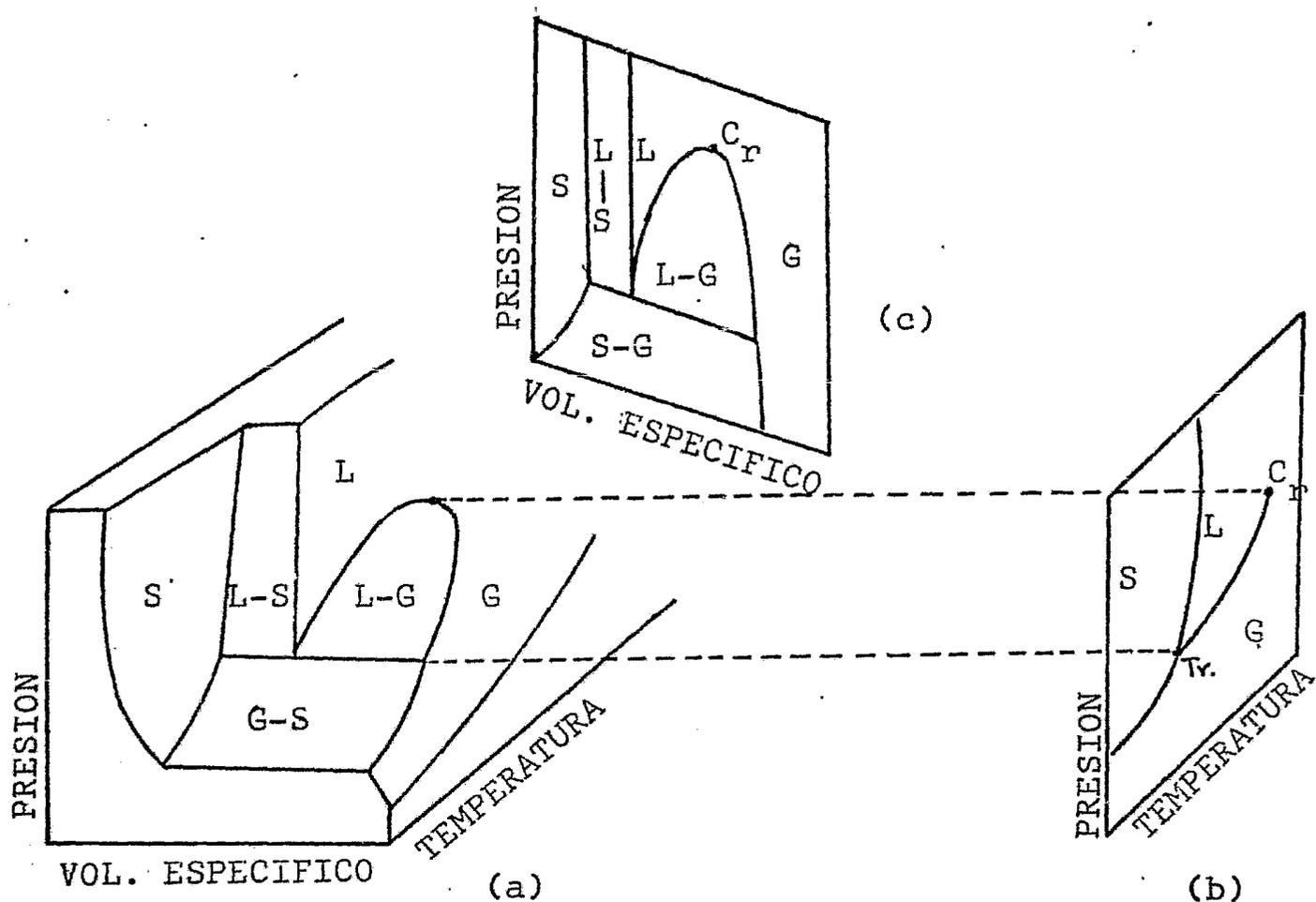


Figura 3.1 En a) Diagrama (P,V,T) para un sistema monocomponente, en b) Proyección (P,T) y en c) Proyección (V,P), ambos para el mismo sistema.

En la figura (3.1) los estados de coexistencia de dos fases se encuentran marcados con G-S, para gas-sólido; G-L., para gas-líquido y L-S, para líquido-sólido. Las regiones marcadas con S, L y G corresponden a zonas de estabilidad de una sola fase: sólida, líquida o gaseosa, respectivamente. El punto marcado con C_r representa el punto crítico de esta sustancia e indica las condiciones para las cuales las propiedades de la fase líquida se hacen idénticas a las de la fase gaseosa. En la proyección sobre el plano presión-temperatura, fig. (3.1b), la línea de coexistencia entre las fases sólida y líquida se denomina curva de fusión; la de líquido-gas, curva de vaporización y la de sólido-gas, curva de sublimación.

Para la coexistencia de dos fases $\mathcal{L} = 1$, y por tanto el sistema es monovariante. Para un valor dado de la temperatura (o la presión) el valor de la presión (o la temperatura) quedará determinado.

El punto marcado con T_r es el punto triple para este sistema, y corresponde a las condiciones de coexistencia de las fases sólida, líquida y gaseosa. Para este punto $\mathcal{F} = 0$, el sistema es invariante, por lo que sólo existirá un valor de las variables presión y temperatura para las que se presente esta situación.

Los diagramas de fases para sistemas binarios son en general más diversos que los de un componente. La regla de las fases de Gibbs predice $\mathcal{F} = 4 - \pi$ grados de libertad. Ya que por lo menos debe existir una fase, el número máximo de variables independientes requerido para especificar el estado del sistema es tres. Para sistemas completamente miscibles un diagrama de fases representativo es el de la figura (3.2)⁸.

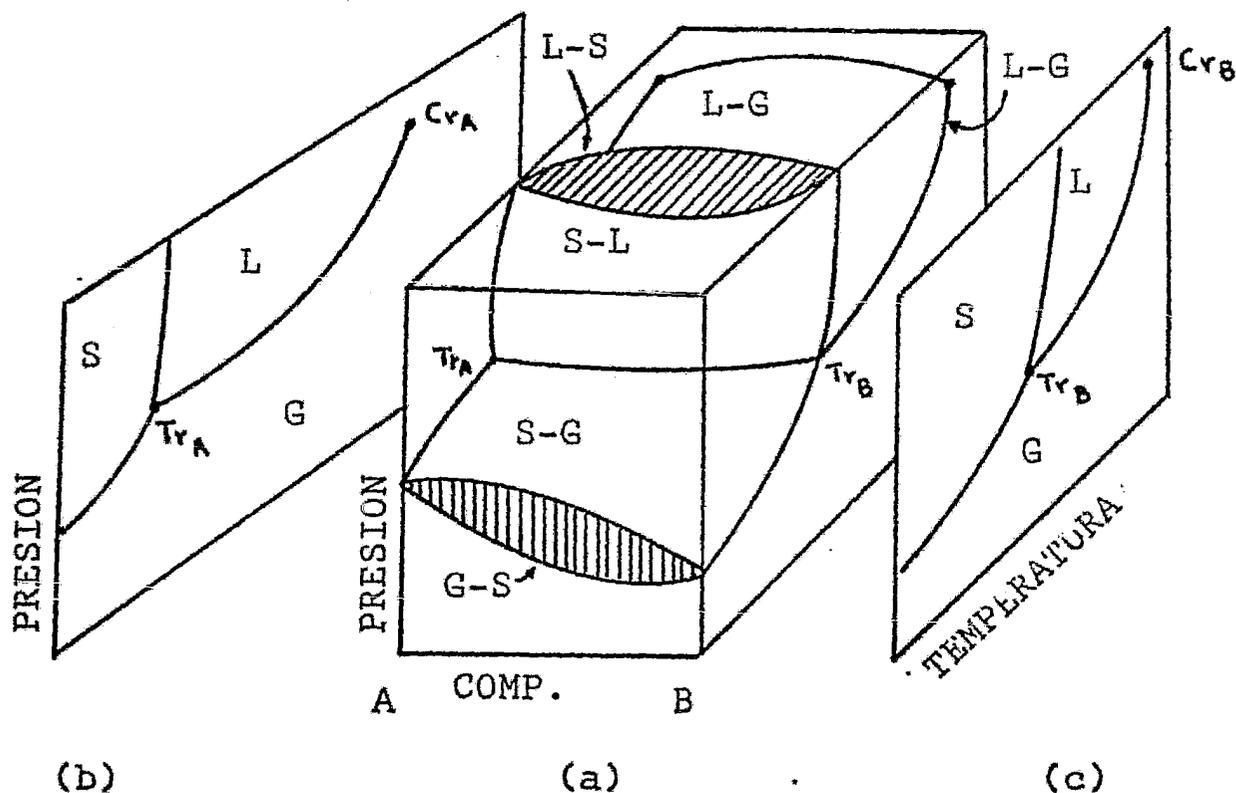


Figura 3.2 a) Representación (P,T,x) de un sistema binario donde los dos componentes son completamente miscibles. b) Proyección (P,T) para el componente A puro. c) Proyección (P,T) para el componente B puro.

Para la figura (3.2a) los puntos que caen sobre las superficies sólido-gas (S-G); gas-sólido (G-S); sólido-líquido (S-L); líquido-sólido (L-S); líquido-gas (L-G) y gas-líquido (G-L), representan estados de saturación y en coexistencia con al menos otra fase. Los puntos encerrados por dos superficies corresponden a dos o tres fases en coexistencia (nótese que la intersección de las superficies es una línea, en ésta coexistirían tres fases), y los puntos que no pertenecen a las regiones antes señaladas son estados de una sola fase: sólida, líquida o gaseosa. Para las figuras (3.2 b y c), T_{rA} y T_{rB} indican el punto triple de cada componente; S, L y G son regiones de una sola fase; C_{rA} y C_{rB} son los puntos críticos de los componentes puros y la línea que los une (en el diagrama central), muestra los puntos críticos para la mezcla a diferentes composiciones de A y B. Para una composición dada, los puntos críticos de la mezcla no tienen el mismo significado que para un componente puro, o sea, no es el punto de temperatura más alto ni el punto de mayor presión en el que pueden coexistir las fases líquida y gaseosa; por lo tanto, es posible observar bajo ciertas condiciones, los fenómenos conocidos como condensación y vaporización retrógradas.

Una sección de la región de coexistencia líquido-gas de la figura (3.2), muestra de mejor manera las proyecciones más frecuentemente usadas en diagramas de fases de sistemas binarios: presión composición (P,x) a temperatura constante; temperatura-composición (T,x) a presión constante y presión-temperatura (P,T) a composición constante.

En la figura (3.3) se pueden ver tres planos que corresponden a las proyecciones mencionadas: el plano XLYDE que representa una proyección (P,x) a temperatura constante; el plano MNQRSL que corresponde a una proyección (P,T) a composición constante y el plano KJIHL que representa una proyección (T,x) a presión constante. La superficie superior muestra la región de todos los puntos de burbuja, líquido saturado o "liquidus"; la superficie inferior es la de puntos de rocío, vapor saturado o "vaporus"; y el espacio entre estas dos superficies corresponde a la región,

"locus", de coexistencia de ambas fases: líquido y gas. La línea que une a los puntos L y V es una recta de reparto, que relaciona las cantidades de las fases en coexistencia.

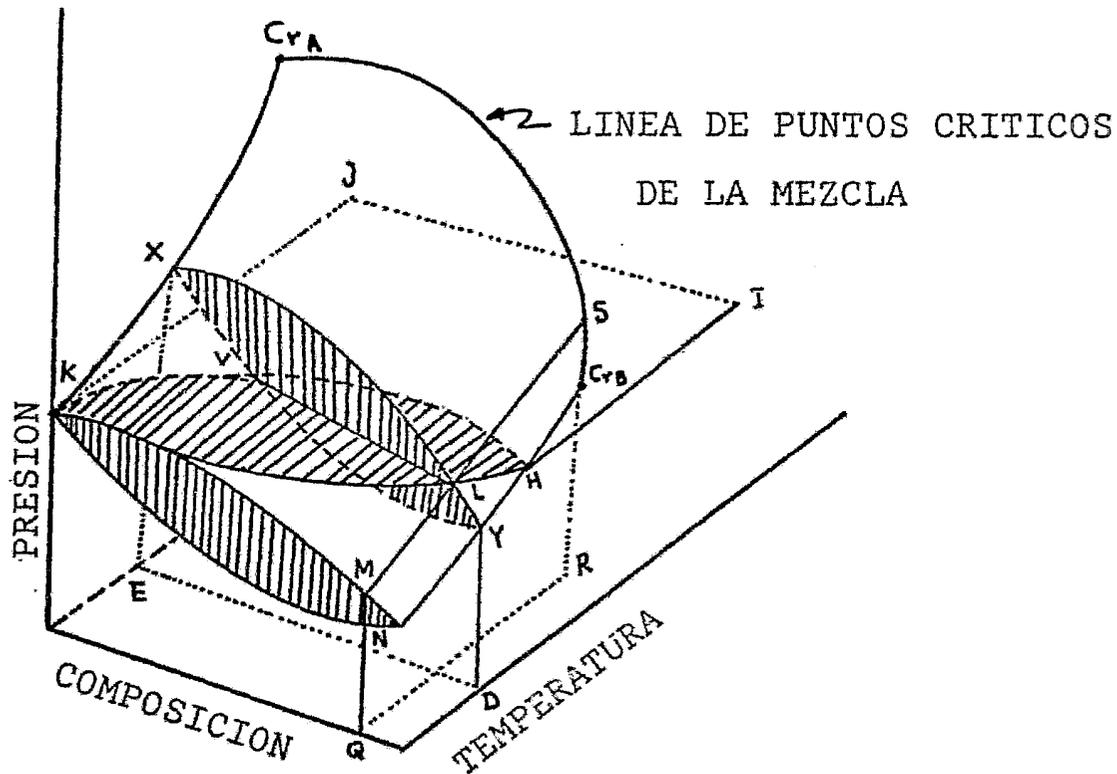


Figura 3.3 Región de coexistencia líquido-gas para una mezcla binaria en diagrama (P,T,x)

Cada una de las proyecciones es importante ya que contiene diferente información sobre el sistema. Una representación muy utilizada en sistemas binarios es la (P,T) a composición constante. Un ejemplo de esta se da en la figura (3.4).

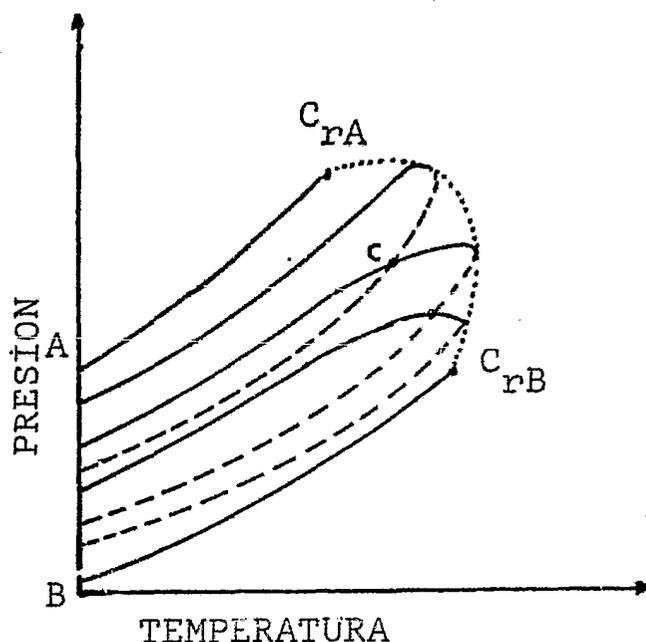


Figura 3.4 Diagrama $(P,T)_g$ para una mezcla binaria a diferentes composiciones.

- líquido saturado (línea de puntos de burbuja)
- - - gas saturado (línea de puntos de rocío)
- . . . línea de críticos de la mezcla (foco crítico)
- A- C_{rA} Curva de presión de vapor del componente A
- B- C_{rB} Curva de presión de vapor del componente B

En el diagrama de la figura (3.4) cada curva (en forma de lazo) representa un comportamiento (P,T) del líquido y vapor saturados para una mezcla de composición fija. Cabe señalar ahora que la línea de puntos de burbuja y la de puntos de rocío coinciden siempre para cualesquiera de los componentes puros; pero no para su mezcla, que como puede verse en las proyecciones, encierra un área de coexistencia de las fases líquido y gas -como lo predice la regla de fases-.

En el punto C de la figura (3.4) las líneas de líquido y vapor saturados se intersecan. En este punto un líquido y un vapor saturados, de distinta composición, se encuentran a la misma temperatura y presión: ambas fases deben estar en equilibrio. La línea de unión que relaciona los puntos coincidentes en C es perpendicular al plano (P,T) mostrado, tal como se muestra por la línea v_L de la figura (3.3).

Un fenómeno que se presenta frecuentemente en las mezclas de líquidos miscibles es la azeotropía. Se presenta un azeótropo cuando las superficies del líquido y vapor saturados se intersecan en un valor máximo o mínimo de la presión, como puede verse en la figura (3.5)

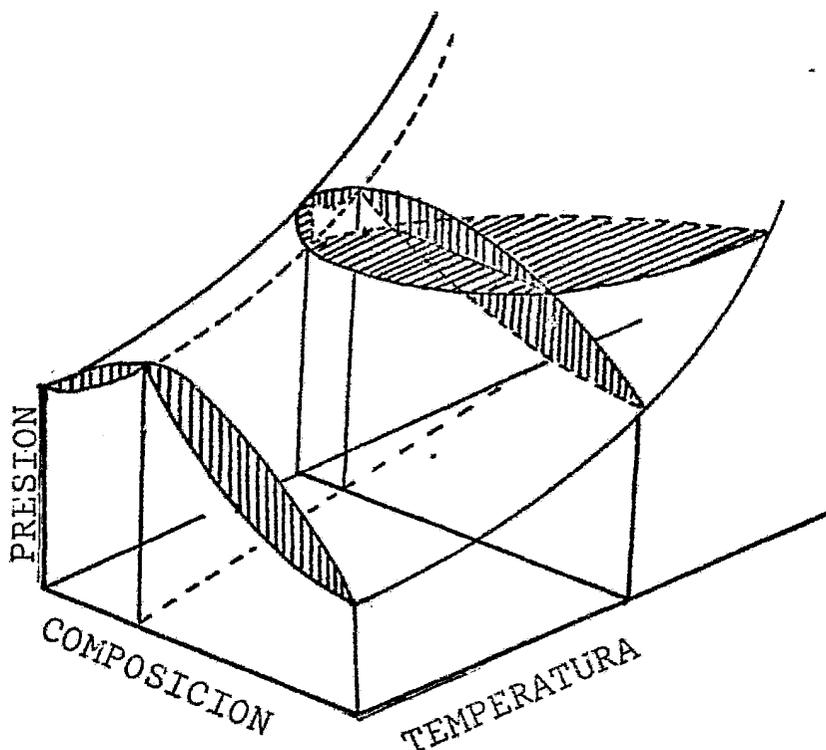


Figura 3.5 Diagrama (P,T,x) para un sistema binario que presenta azeotropía positiva.⁷

La consecuencia más inmediata de este fenómeno es que las dos fases coexistentes (líquido y gas) presentan bajo estas condiciones la misma composición; esto hace aparecer a la mezcla en el punto azeótropo como verdaderas sustancias puras.

Como puede verse en la figura (3.5), la composición del azeótropo puede cambiar con la presión e inclusive no existir a determinadas presiones. Por convención, un azeótropo es positivo cuando presenta un valor máximo en la presión, y consecuentemente un mínimo en su punto de ebullición. El azeótropo es negativo en el caso contrario.

La presencia de estos azeótropos en un diagrama (P,T) puede verse en la figura (3.6).

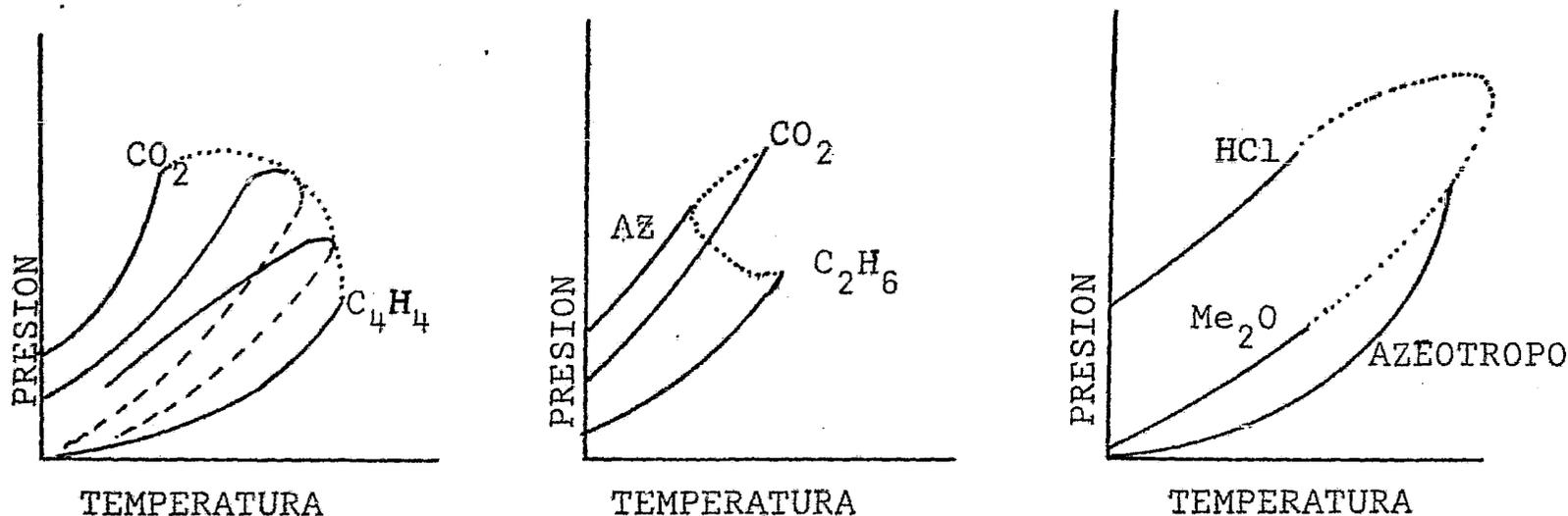


Figura 3.6 Diagramas (P,T) para: a) un sistema zeotrópico (que no presenta azeotropía), b) para un sistema con azeotropía positiva y c) sistema con azeotropía negativa.⁷

Cuando en una mezcla binaria se encuentran involucrados dos líquidos que sólo son parcialmente miscibles, debe considerarse, en adición a la coexistencia líquido-gas, la coexistencia líquido-líquido. Para la mayor parte de las mezclas binarias reales puede encontrarse un intervalo de inmiscibilidad.

Un diagrama que ilustra el equilibrio líquido-líquido se muestra en la fig. (3.7), donde las zonas oscuras representan las regiones de miscibilidad parcial. Para una presión fija, se define la temperatura crítica superior de solubilidad (UCST) como la temperatura por encima de la cual un sistema heterogéneo (dos fases) pasa a ser homogéneo (una fase) al aumentar la temperatura, también se le llama temperatura superior de consolubilidad. La temperatura crítica inferior de solubilidad (LCST) será aquella por debajo de la cual un sistema heterogéneo pase a ser homogéneo. A temperaturas constantes pueden también definirse las presiones críticas inferior y superior de solubilidad (LCSP y UCSP), aunque son raramente usadas. A temperaturas mayores que la UCST y menores que la LCST los dos componentes del sistema son completamente miscibles (una sola fase).

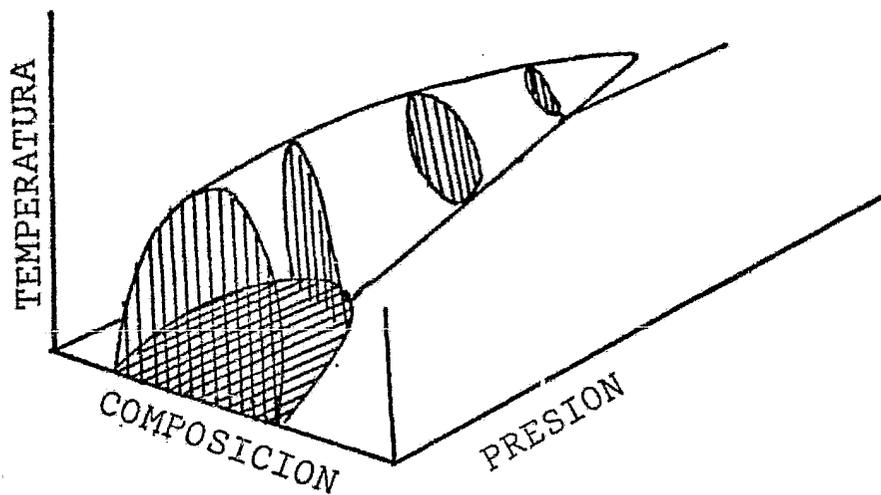


Figura 3.7 Diagrama (P,T,x) para dos componentes que son parcialmente miscibles.¹⁰

La mayoría de los sistemas binarios exhiben una temperatura de consolubilidad, ya que puede ocurrir que la región de miscibilidad completa coincida con la de coexistencia líquido-gas a esa presión y entonces la UCST quede enmascarada, manifestando sólo un punto de consolubilidad inferior.

La LCST puede también ser enmascarada por las líneas de coexistencia sólido-líquido. Cuando el intervalo entre la UCST y la LCST es grande, puede, inclusive, no presentarse en el diagrama de fases ninguno de los puntos de consolubilidad.

Para fluidos binarios que presentan tanto LCST como UCST, el diagrama de fases consiste en considerar, aparte de la coexistencia líquido-gas, la región de inmiscibilidad (coexistencia líquido-líquido), como se ve en la figura (3.8).

Para sistemas en los que a una determinada temperatura, la región de miscibilidad interseca la región de coexistencia líquido-gas, los tipos de diagramas de fases en representación (P,x) que resultan se muestran en la figura (3.9).

En todos los diagramas de la fig. (3.9) aparece una línea horizontal que une tres fases en equilibrio (dos líquidos y un vapor). La regla de las fases predice $f = 1$, un grado de libertad, por lo que al fijar la temperatura quedarán determinados

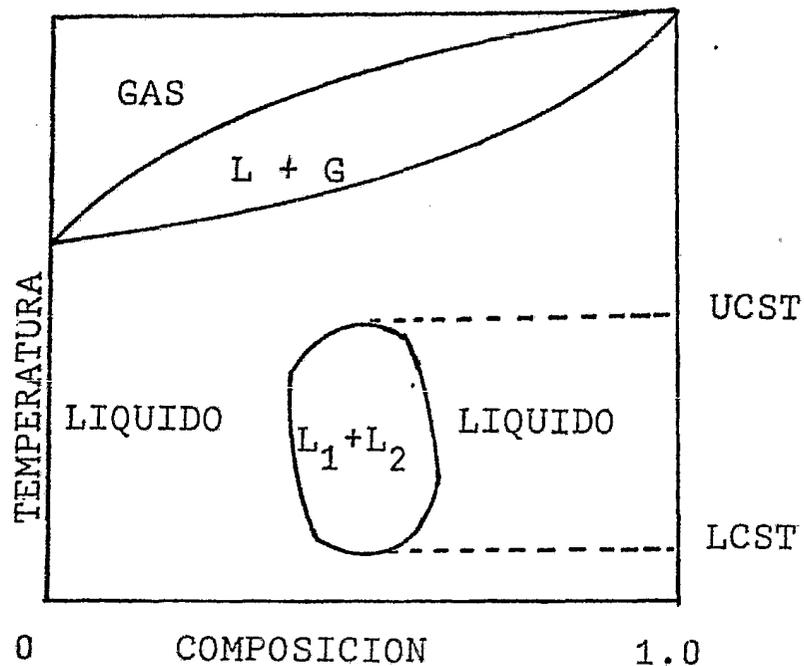


Figura 3.8 Diagrama (T,x) para sistema parcialmente miscible que muestra UCST y LCST (líquido-líquido)

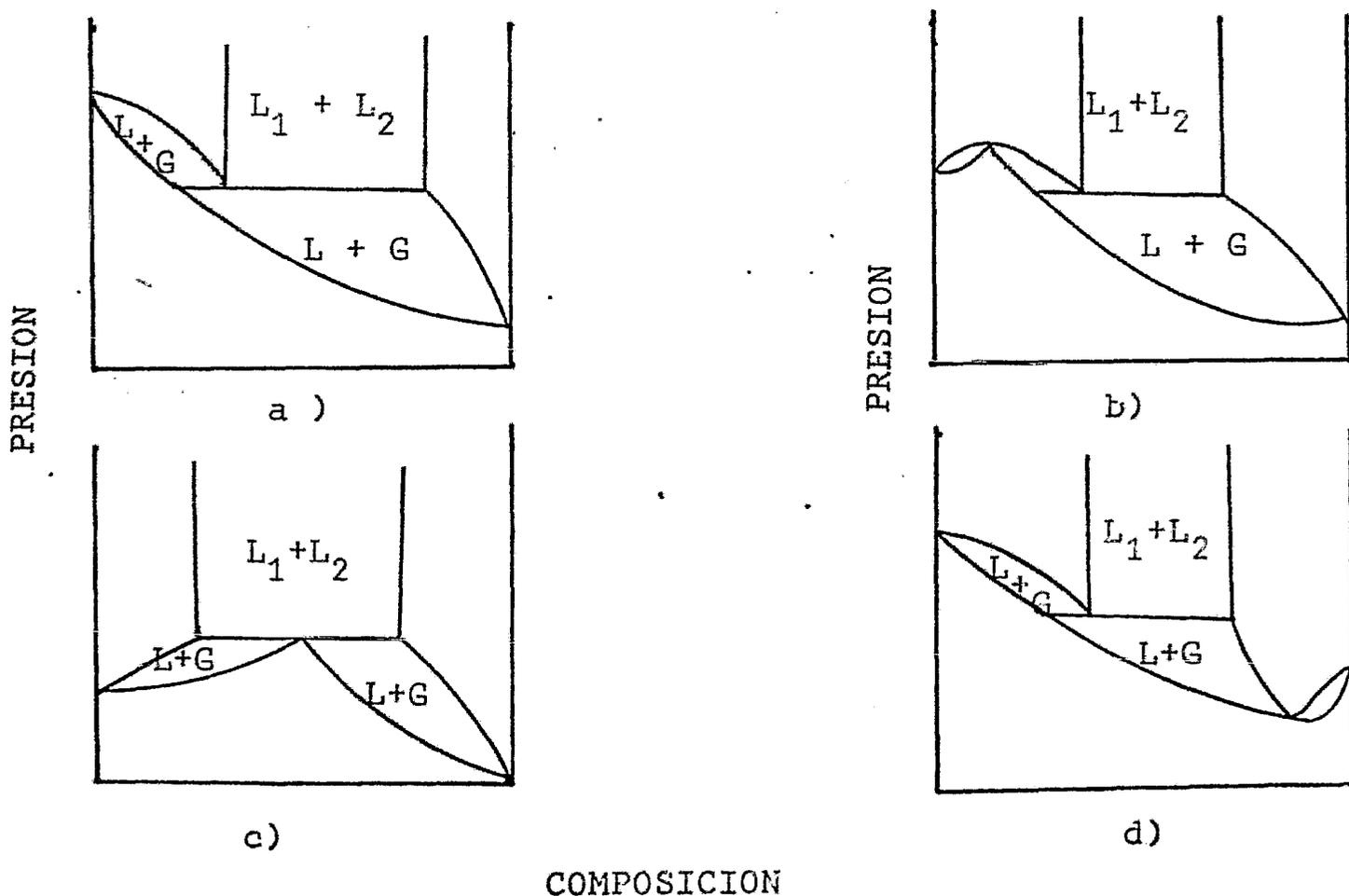


Figura 3.9 Diagramas (P,x) para componentes parcialmente miscibles y con intersección de regiones de coexistencia líquido-líquido con líquido-gas (ver explicación en el texto).⁷

tanto la presión como la composición. Cada una de estas líneas representará un punto en un diagrama (P,T). En estos diagramas, se presentará un punto crítico terminal superior (UCEP), cuando una línea de puntos de tres fases interseque una línea crítica al aumentar la temperatura. Un punto crítico terminal inferior (LCEP) se presentará cuando la misma intersección ocurra al disminuir la temperatura.¹¹

En el primero de los diagramas de la figura (3.9), la línea de tres fases se encuentra entre las presiones de vapor saturado de los dos componentes puros, y no hay formación de azeótropo. En el (b) se forma un azeótropo positivo fuera del intervalo de composiciones de miscibilidad parcial, azeótropo positivo homogéneo. Para el diagrama (c) la línea de tres fases coincide con la presión más alta a la que puede coexistir la fase gaseosa, esto trae como consecuencia la formación de un azeótropo heterogéneo (heteroazeótropo); aquí la composición del vapor cae en el intervalo de coexistencia de los dos líquidos. Para el último diagrama, (d), puede verse la formación de un azeótropo homogéneo negativo (a una composición fuera del intervalo de composición de la línea de coexistencia de tres fases).

Diagramas de fases como el primero se presentan en sistemas cuyos componentes tienen muy diferentes volatilidades, por ejemplo⁷ n-pentano + nitrobenzono; n-hexano + anilina; bióxido de carbono + agua; amoníaco + tolueno y agua + nicotina, desde la LCST (61°C) hasta 85°C. El tipo de diagrama de fases de la fig. (3.9b) es menos común pero se presenta en algunas mezclas acuosas: agua + fenol; agua + nicotina, a temperaturas mayores que 85°C, y agua + metiletil-cetona. Las mezclas que exhiben diagramas de fases del tipo (c), son aquellas en las que los componentes puros tienen presiones de vapor muy parecidas pero que son sólo parcialmente miscibles, por ejemplo, los hidrocarburos ligeros saturados y sus correspondientes compuestos fluorados; MeOH + ciclohexano; agua + trietilamina; agua + anilina; agua + isobutanol y agua + acetato de etilo. El tipo de diagramas de la figura (3.9d) es excepcionalmente raro pero se presenta tanto en soluciones acuosas de HCL como de HBr.⁷

IV. TEORÍA DE MEZCLAS

En 1873 Johannes Diderik van der Waals propuso una trascendental ecuación de estado. En ésta él hace una extensión de la teoría cinética de los gases al campo de los gases comprimidos y los líquidos.

La suposición básica de van der Waals consistía en considerar que el comportamiento de los líquidos (y las desviaciones de la "perfección" en los gases), era debida a fuerzas intermoleculares. Supuso que las moléculas eran esferas compactas que ejercían sobre sí fuerzas atractivas de corto alcance (presión de cohesión, en términos de van der Waals); estas fuerzas mantenían juntas a las moléculas en los líquidos y se oponían al "movimiento por calor"¹². Van der Waals propuso que estas fuerzas de cohesión eran proporcionales al cuadrado de la densidad.

Para las fuerzas repulsivas van der Waals supuso que sólo afectaban la presión debida al movimiento de las moléculas, RT/v , y no a las fuerzas de cohesión. El efecto del volumen de las moléculas sobre esta presión fue obtenido a partir de argumentos de recorrido libre medio de la teoría cinética de los gases.

Con estos argumentos van der Waals propuso como ecuación de estado:

$$P = \frac{RT}{v - \sigma} - \frac{\alpha}{v^2} \quad (4.1)$$

donde P es la presión, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta, v el volumen molar y α y σ son constantes características de cada sustancia. Una representación gráfica de

esta ecuación puede verse en la figura (2.1), donde ya se ha considerado la corrección de Maxwell para la región de $T < T_c$.⁷

Conjuntamente con esta ecuación de estado, van der Waals presentaba en su tesis doctoral el "Principio de Continuidad de los Estados". De esta manera mostraba que era posible extender la teoría cinética de los gases, usando la hipótesis molecular, desde un gas diluido hasta el estado condensado. El estado líquido y el gaseoso pueden ser descritos por la misma ecuación, que puede cubrir gases comprimidos, condensados y líquidos y además considera la transición entre un estado y el otro.¹²

Hacia 1880 J.D. van der Waals publicó la "Ley de los Estados Correspondientes" que en el interés de Dewar y Kamerlingh Onnes significó avances muy importantes en el estudio de sustancias a bajas temperaturas. Actualmente, de esta ley se sustentan las más importantes teorías de mezclas fluidas.

Con base en su ecuación de estado, en 1891 publicó el artículo "Teoría Molecular de un Sistema Compuesto de dos Sustancias Diferentes". En éste, van der Waals elabora una teoría de mezclas binarias considerando que la ec. (4.1) puede describirlas si las dos constantes α y σ dependen de la composición X de la mezcla:

$$\alpha_m(x) = \alpha_{11}(1-x)^2 + 2\alpha_{12}x(1-x) + \alpha_{22}x^2, \quad (4.2)$$

$$\sigma_m(x) = \sigma_{11}(1-x)^2 + 2\sigma_{12}x(1-x) + \sigma_{22}x^2, \quad (4.3)$$

donde α_{11} , σ_{11} , α_{22} y σ_{22} son las constantes α y σ para las sustancias puras 1 y 2; α_{12} representa la interacción entre las moléculas de los dos componentes, y σ_{12} el "volumen medio" de las mismas.

Si en la ecuación (4.3) $\bar{\sigma}_{12}$ es tomada como la media aritmética de las σ para cada sustancia pura,

$$\bar{\sigma}_{12} = \frac{1}{2} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) , \quad (4.4)$$

entonces $\sigma_m(x)$ puede ser expresado como una ecuación lineal en x :

$$\sigma_m(x) = \sigma_{11} (1-x) + \sigma_{22} (x) . \quad (4.5)$$

La ecuación de estado para la mezcla queda entonces de la forma

$$P(T, V, x) = \frac{RT}{v - \sigma_m} - \frac{\alpha_m}{v^2} . \quad (4.6)$$

Hacia 1876 J.W. Gibbs había publicado "The Thermodynamics of Heterogeneous Systems"; van der Waals usó los métodos termodinámicos desarrollados por Gibbs para plantear apropiadamente el problema de la coexistencia de fases: qué valores de V y x , para una temperatura fija, corresponden a un equilibrio estable de una fase y qué valores conducen a la separación en dos o más fases. En términos de la energía libre de Helmholtz, el problema de van der Waals consistía en resolver la ecuación ¹¹

$$F_m(T, V, x) - F_m^{\circ}(T, V_m^{\circ}, x) = - \frac{\alpha_m}{V_m} - RT \ln \frac{V_m - \sigma_m}{V_m^{\circ}} + RT \left\{ (1-x) \ln(1-x) + x \ln x \right\} , \quad (4.7)$$

para la que el superíndice cero indica el estado de referencia, tomado como el de los gases ideales no mezclados cuyo volumen molar es V_m° .

Las investigaciones de van der Waals motivaron grandemente el trabajo, tanto teórico como experimental, en sistemas heterogéneos. En 1892 Kuenen descubrió el fenómeno de la condensación retrógrada

que sólo se presenta en mezclas⁷; poco tiempo después van der Waals predice el fenómeno conocido como "inmiscibilidad gas-gas" que no fue encontrado experimentalmente hasta 1941 para el sistema $N_2 + NH_3$ y otros 20 sistemas binarios más^{12,14}. Hay que mencionar sin embargo, que el desarrollo de la teoría no fue a la par con el desarrollo experimental y que es hasta 1968 cuando, como resultados de los progresos en teoría de líquidos puros, se observa un renaciente interés en la teoría de mezclas¹⁵.

De acuerdo con Hicks y Young¹⁶, el desarrollo en teorías de mezclas puede ser caracterizado básicamente por tres suposiciones centrales:

- 1) Existe una sustancia hipotética equivalente que tiene las mismas propiedades configuracionales que la mezcla. Las propiedades de ésta están dadas por una regla de combinación que es función de la composición de la mezcla y de parámetros de volumen y energía que caracterizan las interacciones entre moléculas idénticas y distintas.
- 2) Los parámetros de energía y volumen para moléculas distintas pueden ser calculados usando ecuaciones que combinan las interacciones de las moléculas de los componentes puros.
- 3) La sustancia equivalente, la mezcla y los componentes puros obedecen la misma ecuación reducida de estado. Esto es, obedecen el principio de los estados correspondientes.

Los distintos tratamientos que sobre teorías de mezclas se han realizado pueden ahora ser distinguidos, o por la ecuación de estado que obedecen, o por las reglas de combinación que siguen para obtener los parámetros de energía y volumen que caracteriza a la sustancia equivalente. Debe aclararse que estas consideraciones son independientes de las correlaciones obtenidas empíricamente. La utilidad de éstas muy probablemente disminuirá con el avance de las predicciones teóricas¹⁶.

Las ecuaciones de estado más frecuentemente usadas en la predicción de las propiedades de la mezcla son¹⁶: de Dieterici; de Redlich-Kwong¹⁷, con sus modificaciones^{18,19}; de Davis-Rice²⁰; de Beattie-Bridgeman²¹ y la de van der Waals¹¹. Esta última, con

todo y los inconvenientes que presenta, tiene la ventaja de ser fácilmente manejable -más aún en coordenadas reducidas- por lo que es muy favorecida al efectuar estudios teóricos con aproximaciones meramente cualitativas.⁷

Para modelar la sustancia equivalente los tratamientos han ido desde una formulación basada en teorías de líquidos puros hasta una prescripción en términos de propiedades experimentales, también de líquidos puros.²² Estas formulaciones han sido clasificadas por Scott y Febny²³ como sigue:

1) En el modelo de "un fluido" se supone que las propiedades termodinámicas de exceso de la mezcla son las mismas que las de la sustancia hipotética con parámetros α_m y σ_m (α_m es el parámetro de energía y σ_m el de volumen, ambos para la mezcla m) dados por una prescripción adecuada. Por ejemplo, para la función de Plank ($Y = -G/T$)

$$Y_m^*(T, P, x) = Y_0^*(T \alpha_0 / \alpha_m, P \alpha_0 \sigma_m^3 / \alpha_m \sigma_0^3) , \quad (4.8)$$

donde * indica que es propiedad de exceso y el subíndice cero señala los parámetros de la sustancia de referencia.

Para el modelo de "un fluido" el parámetro de energía se obtiene frecuentemente promediando sobre la energía por pares de moléculas, (indicado por $\langle \rangle$):

$$\alpha_m = \langle x_1^2 \alpha_{11} + 2 x_1 x_2 \alpha_{12} + x_2^2 \alpha_{22} \rangle , \quad (4.9)$$

en esta ecuación, α_{11} y α_{22} son los parámetros de interacción entre moléculas idénticas (de cada componente) y α_{12} corresponde al parámetro de interacción de moléculas distintas. Para evaluar α_{12} se toma una media aritmética,

$$\alpha_{12} = \frac{1}{2} (\alpha_{11} + \alpha_{22}) , \quad (4.10)$$

o alternativamente se usa la regla de Berthelot (media geométrica)

$$\alpha_{12} = (\alpha_{11} \cdot \alpha_{22})^{1/2} . \quad (4.11)$$

El parámetro de volumen más frecuentemente usado en este modelo está dado por las ecuaciones (4.3 y 4)

- 2) En el modelo de "dos fluidos" se efectúa un promedio menos general que el anterior: se asignan diferentes valores ($\alpha_1, \sigma_1, \alpha_2, \sigma_2$) a las interacciones de los dos tipos de moléculas, 1 y 2, cada una en su ambiente:

$$Y_m^*(T, P, X) = X_1 Y_0^*(T \alpha_0 / \alpha_1, P \alpha_0 \sigma_1^3 / \alpha_1 \sigma_0^3) + \quad (4.12)$$

$$+ X_2 Y_0^*(T \alpha_0 / \alpha_2, P \alpha_0 \sigma_2^3 / \alpha_2 \sigma_0^3)$$

y los parámetros se obtienen de promedios lineales²³:

$$\alpha_1 = \langle X_1 \alpha_{11} + X_2 \alpha_{12} \rangle, \quad \alpha_2 = \langle X_1 \alpha_{12} + X_2 \alpha_{22} \rangle \quad (4.13)$$

- 3) En el modelo de "tres fluidos" se hacen a un lado las correlaciones entre las dos clases de moléculas y se suman las contribuciones independientes de los dos fluidos y de su mezcla

$$Y_m^*(T, P, X) = X_1^2 Y_0^*(T \alpha_0 / \alpha_{11}, P \alpha_0 \sigma_{11}^3 / \alpha_{11} \sigma_0^3) + \quad (4.14)$$

$$+ 2 X_1 X_2 Y_0^*(T \alpha_0 / \alpha_{12}, P \alpha_0 \sigma_{12}^2 / \alpha_{12} \sigma_0^3) +$$

$$+ X_2^2 Y_0^*(T \alpha_0 / \alpha_{22}, P \alpha_0 \sigma_{22}^3 / \alpha_{22} \sigma_0^3).$$

Estas diferentes maneras de promediar pueden interpretarse así²³: en el modelo de "un fluido" se promedia sobre parámetros moleculares; en el de "tres fluidos" sobre propiedades termodinámicas y en el de "dos fluidos" se combinan ambos procedimientos.

La comparación entre las predicciones teóricas, surgidas de estos modelos, y los resultados experimentales no puede ser definitiva para ninguno de ellos; más bien debe hacerse notar que la concordancia de las predicciones con el ex

perimento depende, tanto de la ecuación de estado propuesta, como de la manera en que se escojan los parámetros de interacción molecular. Cabe señalar, sin embargo, que el modelo de "un fluido" de van der Waals es el más frecuentemente usado en los estudios teóricos ²⁴.

El trabajo de van der Waals en teoría de mezclas afrontó un problema sin solución en su tiempo: los cálculos que requería eran tardados. Aunque ideó maneras alternativas para apresurar sus estudios, su fructífero trabajo puede considerarse inconcluso ¹⁶. Recientemente R.L. Scott y P.H. van Konynenburg ^{11,25} han retomado muchas de las ideas de van der Waals para que, con la ayuda de una computadora, se pudieran predecir los diferentes tipos de diagramas de fases que presentan las mezclas binarias de sustancias no polares. Su trabajo es esencialmente cualitativo pero debe concedersele importancia especial ya que hasta la fecha es el único estudio que considera la localización de todas las regiones críticas. ¹¹

En el tratamiento de van Konynenburg y Scott ¹¹ las mezclas binarias son clasificadas por tres parámetros adimensionales:

$$\xi = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{11}}{\sigma_{11} + \sigma_{22}}, \quad (4.15)$$

$$\zeta = \frac{\frac{\alpha_{22}}{\sigma_{22}^2} - \frac{\alpha_{11}}{\sigma_{11}^2}}{\frac{\alpha_{11}}{\sigma_{11}^2} + \frac{\alpha_{22}}{\sigma_{22}^2}}, \quad (4.16)$$

$$\Lambda = \frac{\frac{\alpha_{11}}{\sigma_{11}^2} - \frac{2\alpha_{12}}{\sigma_{11}\sigma_{22}} + \frac{\alpha_{22}}{\sigma_{22}^2}}{\frac{\alpha_{11}}{\sigma_{11}^2} + \frac{\alpha_{22}}{\sigma_{22}^2}}, \quad (4.17)$$

donde α y σ tienen el sentido definido anteriormente.

Para $\sigma_{11} = \sigma_{22}$, ($\xi = 0$), Λ está relacionado con la entalpía de mezclado a bajas temperaturas y ζ con la diferencia entre los puntos críticos gas-líquido de los componentes puros.

A muy bajas temperaturas y altas presiones los líquidos son prácticamente incompresibles, es aceptable suponer entonces que $V_{1m} \approx \sigma_{11}$, $V_{2m} \approx \sigma_{22}$ y que $V_m \approx \sigma_{12} = \sigma$. (V_{1m} y V_{2m} son los volúmenes molares de los componentes 1 y 2 en la mezcla, y V_m es el volumen de la mezcla).

Esto conduce a que el volumen de exceso de la mezcla sea cero, $V_m^* = 0$, y que el calor de mezclado (entalpía de exceso), $H_m^*(T=0)$ pueda ser expresado como:¹¹

$$H_m^*(T=0) = \left(\frac{\alpha_{11}}{\sigma_{11}^2} - \frac{2\alpha_{12}}{\sigma_{11}\sigma_{22}} + \frac{\alpha_{22}}{\sigma_{22}^2} \right) \frac{x(1-x)\sigma_{11}\sigma_{22}}{(1-x)\sigma_{11} + x\sigma_{22}} \quad (4.18)$$

Para este mismo sistema en el límite de $P = \infty$, se puede considerar que la entropía de mezclado es cero, $S_m^* = 0$, y que la energía libre de exceso es igual al calor de mezclado:

$$G_m^* = H_m^* - TS_m^* = H_m^*(T=0) \quad , \quad (4.19)$$

y ahora de la ecuación (4.18) es posible obtener una expresión para G_m^*

$$G_m^* = X(1-X)(\alpha_{11} - 2\alpha_{12} + \alpha_{22})/\sigma \quad (4.20)$$

Las mezclas que obedecen esta ecuación son conocidas como mezclas simples.

Para un sistema de dos componentes las condiciones del punto crítico están dadas por las ecuaciones (2.60). Aplicando éstas sobre la expresión para la energía libre de mezclado se obtiene:²⁶

$$\left(\frac{\partial^2 G_m^*}{\partial x^2}\right)_{T,P} = -\frac{RT}{x(1-x)}, \quad (4.21)$$

$$\left(\frac{\partial^3 G_m^*}{\partial x^3}\right)_{T,P} = -\frac{RT(2x-1)}{x^2(1-x)^2}. \quad (4.22)$$

Procediendo de igual manera con la ec. (4.20) e igualando las expresiones se obtiene la composición crítica de mezclado $x^c = \frac{1}{2}$, y ahora

$$(G_m^*)^c = \frac{1}{2} RT^c = \frac{1}{4} (\alpha_{11} + d_{22} - 2d_{12}) / \sigma. \quad (4.23)$$

Esta temperatura crítica, T^c , se expresa convenientemente en su forma reducida teniendo como referencia la temperatura crítica del componente 1 (el de menor T^c gas-líquido), que en términos de las condiciones críticas para la ec. (4.1) es $\frac{8 \alpha_{11}}{27 R \sigma_{11}}$. Así para la mezcla $T_m^\infty = \frac{T^c}{T_F}$ (el superíndice ∞ indica que es en el límite de $P = \infty$), y en función de ξ y Λ ,

$$T_m^\infty = \frac{27}{8} \frac{\Lambda}{1-\xi}. \quad (4.24)$$

La ecuación de van der Waals (4.1) en la región de coexistencia líquido-gas presenta tres valores de volumen para una sola presión, por lo que conviene más escoger como variables independientes V y T , y expresar las condiciones críticas en términos de la energía libre de Helmholtz. Así pues, para un punto crítico de la mezcla binaria deben satisfacerse las siguientes ecuaciones^{11,7}

$$F_{2V} F_{2X} - F_{VX}^2, \quad (4.25)$$

$$F_{3V} F_{2X}^2 - 3F_{2VX} F_{VX} F_{2X} + 3F_{V2X} F_{VX}^2 - F_{3X} F_{2V} F_{VX} = 0, \quad (4.26a)$$

$$F_{3X}F_{2V}^2 - 3F_{2XV}F_{VX}F_{2V} + 3F_{X2V}F_{VX}^2 - F_{3V}F_{2X}F_{VX} = 0, \quad (4.26b)$$

donde $F_{nX}F_{V} = \frac{\partial^{n+1} F_m}{\partial X^n \partial V_m^1}$ y X es la fracción molar del componente 2.

Van Konynenburg y Scott¹¹ aplicaron estas ecuaciones a la expresión de F para una mezcla, dada por las ecuaciones (4.4 y 7), para encontrar una línea de puntos críticos (P_r , T_r) en términos de V_m y X (P_r y T_r representan la presión y temperatura reducidas, definidas por $T_r = \frac{T}{T_c}$, $P_r = \frac{P}{P_c}$, $V_r = \frac{V_m}{\sigma}$). Para un valor dado de X las raíces de la ecuación final aparecen entre $V_r/\sigma = 1$ y $V_r/\sigma = 3$, ésto indica que se encuentra entre el volumen de empacamiento máximo y el volumen correspondiente al punto crítico de un sistema monocomponente. Cada una de las raíces fueron usadas por van Konynenburg y Scott para calcular P_r y T_r del punto crítico de la mezcla.

La formulación matemática no establece diferencias entre los puntos críticos gas-líquido y líquido-líquido para mezclas; ambos puntos son de inestabilidad insipiente y las densidades que caracterizan a las fases involucradas no cambian la descripción termodinámica.¹¹ Los puntos críticos descritos por las ecuaciones (4.25 y 26) del sistema pueden ser estables, metaestables o inestables con respecto a la separación en dos o más fases a la misma temperatura y presión. La parte estable de una línea de puntos críticos puede terminar en un UCEP o en un LCEP, donde la línea de puntos críticos interseca una línea de tres fases. Para determinar con detalle estos puntos es necesario recurrir a las condiciones de coexistencia de fases dadas por las ecuaciones (2.31).

Para mezclas de radios iguales ($\sigma_{11} = \sigma_{22}$), van Konynenburg y Scott¹¹ obtuvieron nueve tipos diferentes de diagramas de fases, caracterizados por la naturaleza de sus proyecciones (P_r , T_r). Representados en coordenadas Λ - ξ , éstos se exponen en la figura (4.1).

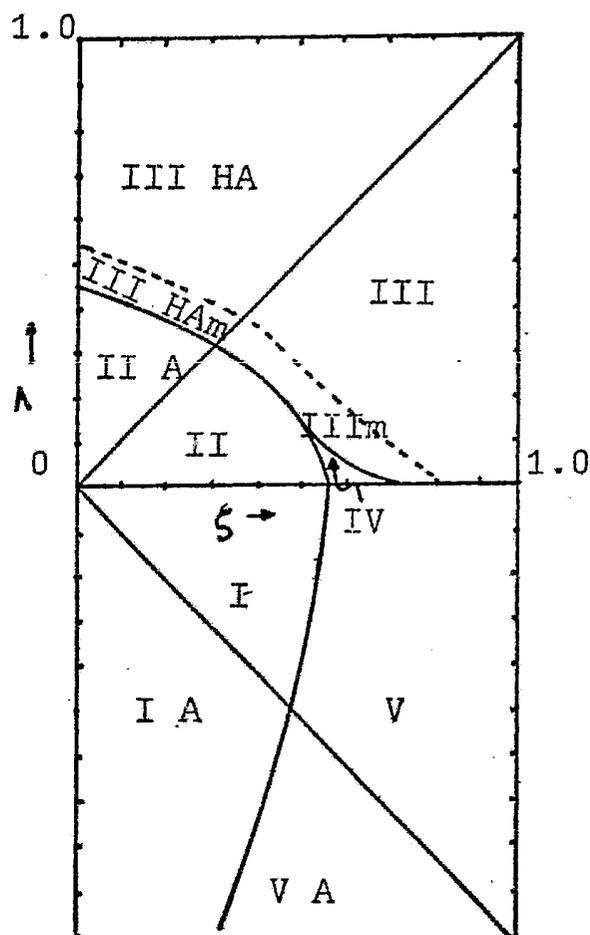


Figura 4.1 Comportamiento en diagramas de fases para la mezcla binaria de van der Waals. A cada región separada por una línea continua corresponde un comportamiento diferente ¹¹.

Si con (G-L) se indica que es línea crítica gas-líquido y con (L-L) que es líquido-líquido, siendo C_1 y C_2 los puntos críticos de los componentes 1 y 2 y C_m el de la mezcla, el comportamiento característico que presentarán las mezclas en un diagrama de fases (P,T) de cada una de las regiones señaladas es ¹¹:

- I. Una línea crítica: de C_1 a C_2 (G-L)
- IA. Como I, con adición de un azeótropo negativo
- II. Dos líneas críticas: de C_1 a C_2 (G-L) y de C_m a UCEP (L-L)
- IIA. Como II, con adición de un azeótropo positivo
- III HA Dos líneas críticas: de C_1 a UCEP (G-L) y de C_m a C_2 (L-L).

Una línea de tres fases va desde un UCEP hasta ($P_r=0$, $T_r=0$) a temperaturas menores que la de la curva de presión de vapor de uno de los componentes, dando como

- resultado un comportamiento de azeotropía heterogénea.
- III Como III HA, excepto que la línea de tres fases cae entre las curvas de presión de vapor de los dos componentes.
- IV Tres líneas críticas: de C_1 a UCEP (G-L); de LCEP a C_2 (L-L a G-L) y de C_m a UCEP (L-L).
- V Dos líneas críticas: de C_1 a UCEP (G-L) y de LCEP a C_2 (L-L a G-L)
- V A Como V, con adición de un azeótropo negativo.

Las regiones señaladas con III_m y III HA_m difieren de III y de III HA en que existen presiones máximas y mínimas en la línea crítica que va de C_m a C_2 . Esto lleva a que a cierta presión existan tres temperaturas críticas, dos UCST y un LCST.

Para las mezclas no simples ($\sigma_{11} \neq \sigma_{22}$) el estudio de van Konynenburg y Scott es menos detallado, pero muestra que cuando la diferencia entre σ_{11} y σ_{22} no es grande, el comportamiento de las mezclas puede ser descrito por la figura (4.1).

Las contribuciones de van der Waals al estudio de sistemas fluidos, basados en la existencia de fuerzas intermoleculares, ha motivado un interés especial por la elucidación de estas fuerzas de interacción. Los métodos desarrollados por la mecánica estadística han permitido, a la vez que una reobtención de los resultados de van der Waals en el campo de la termodinámica, un mayor entendimiento de la naturaleza y generalidad de sus métodos. En la función de partición configuracional, la energía potencial total se escribe como una suma de términos de repulsión de corto alcance, más términos de fuerzas atractivas¹²

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int_V \exp[-\beta(\phi^{rep} + \phi^{at.})] dr_1 \dots dr_N \quad (4.27)$$

que puede ser transformada en

$$Q_N = Q_N^{rep} \langle \exp(-\beta \phi^{at.}) \rangle \quad (4.28)$$

donde Q_N^{rep} es la función de partición del fluido interactuante con fuerzas repulsivas de corto alcance y $\langle \exp(-\beta \phi^{\text{ot}}) \rangle$ representa el promedio de $\exp(-\beta \phi^{\text{ot}})$ para este mismo sistema.

La aproximación de campo promedio consiste en considerar que

$$\langle \exp(-\beta \phi^{\text{ot}}) \rangle \approx \exp(-\beta \langle \phi^{\text{ot}} \rangle). \quad (4.29)$$

Por este procedimiento se obtiene para la presión

$$P = kT \frac{\partial \ln Q^{\text{rep}}}{\partial V} - \frac{\partial \langle \phi^{\text{ot}} \rangle}{\partial V} \quad (4.30)$$

en la cual los dos términos corresponden a los que aparecen en la ecuación de van der Waals,

$$P = \frac{NkT}{v - \sigma} - \frac{\alpha}{v^2} \quad (4.30)$$

considerando como aproximaciones adicionales

$$Q_N^{\text{rep}} \approx (v - \sigma)^N \quad \text{y} \quad \langle \phi^{\text{ot}} \rangle \approx - \frac{\alpha}{v} \quad (4.31)$$

Así, la ecuación de van der Waals se obtiene a partir de la aproximación de campo promedio, donde se considera que la atracción entre las moléculas es independiente de la distancia entre las mismas.

En lo que a teorías de mezclas se refiere, a través de una formulación mecánico-estadística para fluidos no uniformes, se ha propuesto la teoría de distribución de potencial ²⁷. Una de las aplicaciones más interesantes de esta teoría ha sido la formulación de las propiedades de sistemas fluidos usando la aproximación de campo promedio. La teoría de distribución de potencial ha probado ser la ruta más directa para la obtención de la ecuación de estado de un fluido homogéneo, y también de la estructura de la intercara entre las fases coexistentes en equilibrio heterogéneo, ambos en aproximación de campo promedio ²⁸.

Recientemente, C. Varea, A. Valderrama y A. Robledo²⁹, utilizando esta teoría, han obtenido expresiones para las propiedades del fluido binario de van der Waals. En su trabajo obtienen una expresión que relaciona la actividad termodinámica con la función de distribución de una partícula, para sistemas de más de un componente. Esta expresión se obtiene de considerar un promedio canónico que incluye la diferencia de energía configuracional que resulta cuando se añade una partícula en la posición \underline{r} a un sistema de $N-1$ partículas idénticas.

Considérese ²⁹ una mezcla fluída, posiblemente no uniforme, de N_1 y N_2 moléculas de las especies 1 y 2 en equilibrio a temperatura T y volúmen V . La función de distribución de una partícula $P_1(\underline{r})$ en la posición \underline{r} para las moléculas de la especie 1 está dada por

$$P_1(\underline{r}) = \frac{N_1}{Z_{N_1, N_2}} \int \dots \int \exp\{-\beta W_{N_1, N_2}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_{N-1}, \underline{s}_1, \dots, \underline{s}_{N_2})\} \quad (4.32)$$

$$d\underline{r}_1 \dots d\underline{r}_{N-1} d\underline{s}_1 \dots d\underline{s}_{N_2} ,$$

donde W_{N_1, N_2} es la energía potencial del sistema en la configuración $\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_{N_1}, \underline{s}_1, \dots, \underline{s}_{N_2}$; Z_{N_1, N_2} es la integral de configuración dada por

$$Z_{N_1, N_2} = \int \dots \int \exp\{-\beta W_{N_1, N_2}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_{N_1}; \underline{s}_1, \dots, \underline{s}_{N_2})\} \quad (4.33)$$

$$d\underline{r}_1 \dots d\underline{r}_{N_1} d\underline{s}_1 \dots d\underline{s}_{N_2} ,$$

con $\beta = 1/kT$.

Cuando la N_1 -ésima molécula de la especie 1 se añade en \underline{r} al sistema de $N_1 + N_2 - 1$ moléculas en la configuración $\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_{N_1-1}, \underline{s}_1, \dots, \underline{s}_{N_2}$ la energía potencial del sistema cambia en

$$\Psi_1(\underline{r}) = W_{N_1, N_2}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_{N_1-1}, \underline{r}; S_1, \dots, S_{N_2}) - \\ - W_{N_1-1, N_2}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_{N_1-1}; S_1, \dots, S_{N_2})$$

y en términos de esta diferencia la ec. (4.32) se puede expresar como

$$P_1(\underline{r}) = \frac{N_1 Z_{N_1-1, N_2}}{Z_{N_1, N_2}} \langle \exp[-\beta \Psi_1(\underline{r})] \rangle \quad (4.35)$$

donde $\langle \exp[-\beta \Psi_1(\underline{r})] \rangle$ representa el promedio canónico para un sistema de $N_1 + N_2 - 1$ moléculas. Para una mezcla binaria uniforme la cantidad $N_1 Z_{N_1-1, N_2} / Z_{N_1, N_2}$ puede reconocerse como la actividad λ_1 de la especie 1; además $\lambda_1 = \exp(\beta \mu_1)$, donde μ_1 es el potencial químico configuracional para ese componente. Una característica importante de la teoría de distribución de potencial es que el cociente de $P_1(\underline{r})$ y $\langle \exp[-\beta \Psi_1(\underline{r})] \rangle$ es independiente de \underline{r} , también para un sistema no uniforme. Por lo tanto, una vez que se han definido las actividades generalizadas para el sistema como

$$\lambda_1 = \frac{N_1 Z_{N_1-1, N_2}}{Z_{N_1, N_2}} \quad \lambda_2 = \frac{N_2 Z_{N_1, N_2-1}}{Z_{N_1, N_2}} \quad , \quad (4.36)$$

la teoría proporciona una respuesta mecánico-estadística al problema de Gibbs sobre la uniformidad de los potenciales químicos en un fluido no uniforme.

La teoría de distribución del potencial puede entenderse como un problema de eigenvalores en el espacio de funciones en el que la función de distribución de una partícula está definida. Los operadores asociados a esta función problema son llamados operadores de inserción $\hat{q}^{(1)}$, que para el caso de un fluido de esferas duras tienen el siguiente significado: $\hat{q}^{(1)}$ aplicado a la función de distribución de l partículas, $\rho^{(l)}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_l)$, proporciona la probabilidad de añadir l esferas duras en la configuración $\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_{N-l}$ en un fluido de partículas idénticas sin traslaparse con las $N-l$ partículas del sistema.

Para el sistema de dos componentes se definen los operadores de inserción \hat{q}_1 y \hat{q}_2 para las especies 1 y 2 como

$$\hat{q}_1 \rho_1(\underline{r}) = \langle \exp[-\beta \Psi_1(\underline{r})] \rangle \quad (4.37a)$$

$$\hat{q}_2 \rho_2(\underline{r}) = \langle \exp[-\beta \Psi_2(\underline{r})] \rangle \quad (4.37b)$$

En este caso los eigenvalores de los operadores de inserción son los inversos de las actividades termodinámicas; mientras que las eigenfunciones son las distribuciones de equilibrio apropiadas a las condiciones a la frontera impuesta.

En el caso del fluido de van der Waals, las interacciones atractivas se tratan en aproximación de campo promedio cuya expresión está dada por la ec. (4.29). Utilizando la ec. (4.29), las ecuaciones (4.37) pueden escribirse como

$$\hat{q}_i^{ot} \rho_i(\underline{r}) = \exp[-\beta \langle \Psi_i^{ot}(\underline{r}) \rangle] \quad i = 1, 2, \quad (4.38)$$

donde

$$\langle \Psi_i^{ot}(\underline{r}) \rangle = \int \phi_{i1}^{ot}(|\underline{r} - \underline{r}'|) \rho_1(\underline{r}') d\underline{r}' + \int \phi_{i2}^{ot}(|\underline{r} - \underline{r}'|) \rho_2(\underline{r}') d\underline{r}' \quad (4.39)$$

siendo ϕ_{ij}^{ot} los potenciales de interacción por pares.

El operador de inserción para un sistema de un componente ha sido construido exactamente para una dimensión; para más dimensiones sólo aproximadamente ³⁰. Para un sistema de barras rígidas, y suponiendo que la función de distribución de la densidad es una función de variación lenta en una escala de distancia del orden de la magnitud de la barra rígida σ , se obtiene

$$\hat{q} \rho(x) = [1 - \sigma \rho(x)] \exp\left[-\frac{\sigma P(x)}{1 - \sigma \rho(x)}\right] \quad (4.40)$$

donde x es la variable distancia que reemplaza a r en la nueva escala del orden de σ .

Para un sistema bicomponente se puede escribir

$$\hat{q}_1 P_1(x) = \left[1 - \sigma_1 P_1(x) - \sigma_2 P_2(x) \right] \exp \left[- \frac{\sigma_1 P_1(x) + \sigma_1 P_2(x)}{1 - \sigma_1 P_1(x) - \sigma_2 P_2(x)} \right] \quad (4.41a)$$

y

$$\hat{q}_2 P_2(x) = \left[1 - \sigma_1 P_1(x) - \sigma_2 P_2(x) \right] \exp \left[- \frac{\sigma_2 P_1(x) + \sigma_2 P_2(x)}{1 - \sigma_1 P_1(x) - \sigma_2 P_2(x)} \right]. \quad (4.41b)$$

Las expresiones tradicionales para el fluido de van der Waals se pueden obtener modelando el potencial atractivo $\phi_{ij}^{at}(r)$ propuesto por Kac³¹ que tiene la forma

$$\phi_{11}^{at}(r) = - \alpha_{11} \gamma e^{-\gamma |r|}, \quad |r| > \sigma_1 \quad (4.42a)$$

$$\phi_{12}^{at}(r) = - \alpha_{12} \gamma e^{-\gamma |r|}, \quad |r| > \bar{\sigma}, \quad \bar{\sigma} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2) \quad (4.42b)$$

$$\phi_{22}^{at}(r) = - \alpha_{22} \gamma e^{-\gamma |r|}, \quad |r| > \sigma_2. \quad (4.42c)$$

En el límite $\gamma \rightarrow 0$, la aproximación de campo promedio es exacta.

Para el sistema uniforme, o sea $P_1(x) = P$ y $P_2(x) = P_2$, se puede escribir

$$\lambda_i = \frac{P_i}{1 - \sigma_1 P_1 - \sigma_2 P_2} \exp \left[\frac{\sigma_i (P_1 + P_2)}{1 - \sigma_1 P_1 - \sigma_2 P_2} \right] \times \left[- 2 \beta (\alpha_{i1} P_1 + \alpha_{i2} P_2) \right] \quad i = 1, 2 \quad (4.43)$$

de la cual se pueden obtener las otras propiedades termodinámicas de estados uniformes de la mezcla binaria de van der Waals, tales como la presión:

$$\beta P = \frac{P}{1 - \sigma(\bar{x})P} - \beta a(\bar{x})P^2 \quad (4.44)$$

y la densidad de energía libre de Helmholtz

$$\beta P^{-1}f = \ln \frac{P}{1 - \sigma(\bar{x})P} - \beta a(\bar{x})P - 1 + \quad (4.45)$$

$$+ \bar{x} \ln \bar{x} + (1 - \bar{x}) \ln (1 - \bar{x}) + \beta P^{-1}f^0(\beta)$$

para las cuales $a(\bar{x}) = \alpha_{11} \bar{x}^2 + 2\alpha_{12} \bar{x}(1 - \bar{x}) + \alpha_{22}(1 - \bar{x})^2$,

$$\sigma(\bar{x}) = \sigma_1 \bar{x} + \sigma_2 (1 - \bar{x}) \quad , \quad \bar{x} = P_1/P \quad \text{y} \quad P = P_1 + P_2 \quad \text{en ana-}$$

logía con las ecuaciones (4.2 y 4.5).

Como puede verse, las expresiones finales de las propiedades termodinámicas de este modelo de mezcla binaria corresponden a las de la sustancia hipotética equivalente, dentro de la formulación de "un fluido". A partir de éstas pueden obtenerse las condiciones de estabilidad y de coexistencia de fases de manera similar a como se ha presentado en el Capítulo II.

V. METODOLOGIA DE CALCULO

Si como se ha mencionado anteriormente, un diagrama de fases representa información sobre las propiedades del sistema, entonces, predecir un cierto comportamiento de fases equivale a predecir las propiedades del mismo.

Para la predicción de estas propiedades existen dos caminos a seguir, uno es con base en las propiedades fenomenológicas (macroscópicas) determinadas experimentalmente y el otro consiste en modelar completamente al sistema en términos de su estructura microscópica por los métodos de la mecánica estadística.

El grupo de mecánica estadística del Departamento de Fisicoquímica de la División de Estudios de Posgrado ha desarrollado la metodología necesaria para calcular los diagramas de fases de la mezcla binaria de van der Waals, con ayuda de una computadora.³³ En este procedimiento se utilizan representaciones que no son comúnmente usadas: P_1 vs P_2 , las densidades de los componentes 1 y 2 y $\beta\mu_1$ vs $\beta\mu_2$, los potenciales químicos de los mismos a temperatura constante, con $\beta = 1/kT$. A partir de estas representaciones puede obtenerse cualquiera otra.³⁴

El primer paso para la determinación de las parejas (P_1, P_2) de coexistencia de fases consiste en localizar el intervalo de valores de las mismas para las que el sistema presentara estabilidad termodinámica.

A los valores de las densidades que separan las regiones de estabilidad e inestabilidad se les conoce como curva espinodal.

La curva espinodal está definida por la ecuación (5.1)

$$d^2F = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P_1}\right) \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P_2}\right) - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P_2}\right) \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P_1}\right) = 0 \quad (5.1)$$

Esta ecuación está considerada en la tabla (2.1) para la representación en términos de la energía libre de Helmholtz en el límite de estabilidad intrínseca para un sistema de dos componentes.

Con la determinación de los valores de P_1 y P_2 que cumplen la condición de la ec. (5.1) se facilita la búsqueda de las condiciones de coexistencia de fases, ya que éstas se encuentran en la región de estabilidad del sistema.

Para el cálculo de las parejas (P_1, P_2) que satisfacen la ec. (5.1) se utiliza un método numérico en un programa de computadora. Al intervalo de valores que puede tomar P_i ($0 \leq P_i \leq 1$) se le subdivide en un cierto número de puntos, a un valor fijo de β . Para una P_i inicial se recorren todos los puntos P_i y se detecta el signo de la ecuación (5.1); cuando existe un cambio de signo se efectúa el método de bipartición para encontrar el valor de P_i que satisfaga la igualdad en la ec. (5.1) con un límite de precisión inicialmente escogido.

Con los valores de (P_1, P_2) obtenidos se calculan las parejas $(\beta\mu_1, \beta\mu_2)$ de la curva espinodal. La expresión para los potenciales químicos μ_i de cada uno de los componentes está dada por ³³:

$$\beta\mu_i = \ln \frac{P_i}{1 - \sigma_1 P_1 - \sigma_2 P_2} + \frac{\sigma_i (P_1 + P_2)}{1 - \sigma_1 P_1 - \sigma_2 P_2} - 2\beta \sum_{j=1}^2 \alpha_{ij} P_j, \quad i=1,2 \quad (5.2)$$

donde cada uno de los términos involucrados tiene el mismo sentido que para la ec. (4.45).

Con la información obtenida en la determinación de la curva espinodal se pueden calcular las condiciones de coexistencia de fases. Para hacerlo es necesario resolver el sistema de ecuaciones (5.3), que proporciona las condiciones de igualdad en presión y potenciales químicos, a un valor fijo de β , $(1/kT)$, para la coexistencia de las fases γ y δ .

$$\beta P^{\gamma}(\beta, \rho_1^{\gamma}, \rho_2^{\gamma}) = \beta P^{\delta}(\beta, \rho_1^{\delta}, \rho_2^{\delta}), \quad (5.3a)$$

$$\beta \mu_1^{\gamma}(\beta, \rho_1^{\gamma}, \rho_2^{\gamma}) = \beta \mu_1^{\delta}(\beta, \rho_1^{\delta}, \rho_2^{\delta}), \quad (5.3b)$$

$$\beta \mu_2^{\gamma}(\beta, \rho_1^{\gamma}, \rho_2^{\gamma}) = \beta \mu_2^{\delta}(\beta, \rho_1^{\delta}, \rho_2^{\delta}). \quad (5.3c)$$

Al programa que se utiliza para encontrar las raíces del sistema de ecuaciones (5.3) se le proporcionan como datos iniciales un intervalo de potenciales químicos, tomados de la curva espínodal, y las densidades que corresponden aproximadamente a las de coexistencia de fases (puntos dobles); estos últimos deben localizarse en la región de estabilidad termodinámica de las fases involucradas. Se fija un valor del potencial químico inicial $\beta \mu_i$ y se resuelven las ecuaciones para $\beta \mu_j$ y βP con los valores de las densidades iniciales. De este programa se obtiene, además de los valores de $\beta \mu_1$ y $\beta \mu_2$ y la presión reducida, la fracción molar de los componentes ($x = \rho_2/\rho$, $\rho = \rho_1 + \rho_2$) para cada punto de coexistencia.

A un valor fijo de β , el programa incrementa el valor del potencial químico $\beta \mu_i$; calcula los valores de las densidades y de $\beta \mu_j$, hasta describir una secuencia de puntos que tiene como límite la región de inestabilidad termodinámica (incluye pues, equilibrios estables y metaestables entre las fases γ y δ).

La manera en que el sistema binario se plantea, consiste en considerar la presencia de dos fluidos en adición con su fase gaseosa V. El fluido L_1 es rico en componente 1; mientras que L_2 lo es en el componente 2; para ambos es común la fase gaseosa. Cuando en la gráfica de $\beta \mu_1$ vs $\beta \mu_2$, obtenida de la curva espínodal, las regiones de estabilidad de las tres fases se traslapan parcialmente, es posible encontrar a esa temperatura un punto triple: L_1 y L_2 (inmiscibles) y su vapor. ($L_1 L_2 V$).

La manera de determinar numéricamente las condiciones de existencia de este punto triple (tres fases coexistentes), consiste

en localizar las coordenadas $(\beta\mu_1, \beta\mu_2)$ en que las tres líneas de equilibrio de dos fases (L_1V , L_2V y L_1L_2) se intersecan.

Esto significa determinar separadamente las líneas de equilibrio de los fluidos 1 y 2, cada uno con su fase gaseosa, y la línea de equilibrio entre ambos (L_1L_2), para posteriormente localizar el punto de coincidencia de las tres.

La secuencia de estos puntos triples a varias temperaturas terminará en un LCEP o en un UCEP, donde, como han sido definidos en el Capítulo III, la línea de triples interseca la línea de puntos críticos de la mezcla; desapareciendo consecuentemente una de las tres líneas de equilibrio de dos fases, tanto en el LCEP como en el UCEP.

Los valores de las temperaturas donde se presentan LCEP y UCEP fueron determinados por van Konynenburg y Scott con el mismo valor de los parámetros ξ y Λ ($\xi = 0$). Esta información aligeró considerablemente el trabajo realizado en esta tesis.

VI. EXPOSICION DE RESULTADOS

La versión que el grupo de mecánica estadística de la DEPG ha desarrollado sobre el trabajo de Varea-Valderrama-Robledo²⁹, conduce a la caracterización de la mezcla fluída binaria de van der Waals en términos de los parámetros ξ , ζ y Λ introducidos por P.H. van Konynenburg y R.L. Scott¹¹.

Para la mezcla binaria tratada en el presente trabajo los parámetros tienen como valores:

$$\begin{aligned}\xi &= 0.0 \\ \zeta &= 0.5833 \\ \Lambda &= -0.0833\end{aligned}\tag{6.1}$$

De acuerdo con el diagrama de la figura (4.1), esta mezcla exhibirá el comportamiento de fases del tipo V, dentro de la clasificación de van Konynenburg y Scott.

Con el valor de los parámetros ζ y Λ ($\xi = 0$), dados por (6.1), se pueden determinar numéricamente los valores de α_{22} y α_{12} , si se considera como referencia $\sigma_1 = 1.0$ y $\alpha_{11} = 1.0$ (recordar que $\sigma_2 = \sigma_1$). Utilizando las ecuaciones (4.15, 16 y 17) se encuentra que

$$\alpha_{22} = 3.79962 \quad \text{y} \quad \alpha_{12} = 2.5998\tag{6.2}$$

σ_i y α_{ij} tienen el significado anteriormente señalado.

Utilizando los valores de σ_i y α_{ij} para el cálculo de la curva espinodal³³ se obtienen, como ya se ha mencionado, un conjunto de parejas (P_1, P_2) que separan a las regiones de estabilidad e inestabilidad a una temperatura dada. Para la mezcla definida por los parámetros (6.1), las representaciones P_1 vs P_2 describen diagramas como el presentado en la figura (6.1). En esta figura las regiones marcadas con (+) contienen valores de (P_1, P_2) para las que el sistema es estable o metaestable. La región marcada con (-) implica inestabilidad.

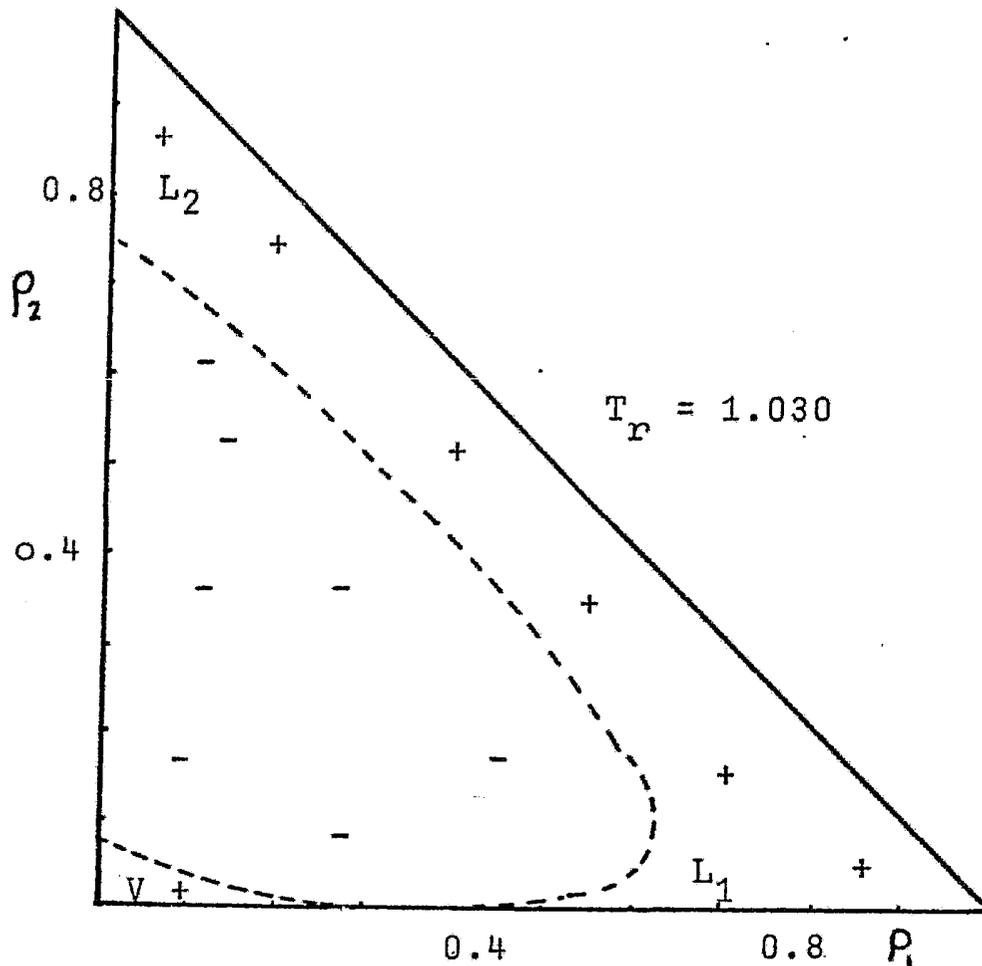


Figura 6.1 Curva espínodal ρ_1 vs ρ_2 para un sistema binario con parámetros dados por la ec. (6.1)

En la región marcada con V, de la fig. (6.1), se encuentran los valores más bajos para la densidad ($\rho = \rho_1 + \rho_2$): corresponde a la fase gaseosa del sistema. En L_1 el valor de ρ_1 es grande y el de ρ_2 pequeño: corresponde al fluido 1 (pobre en componente 2). En L_2 se encuentra el fluido rico en componente 2.

Una vez determinada la curva espínodal, se pueden determinar los valores de los potenciales químicos ($\beta\mu_1, \beta\mu_2$), dados por la ec. (5.2), para cada pareja (ρ_1, ρ_2), y construir representaciones como las de la figura (6.2). En ésta, la secuencia de puntos marcada con V señala el límite, en valores de ($\beta\mu_1, \beta\mu_2$), para la región de estabilidad de la fase gaseosa común a ambos fluidos, (señalada con líneas verticales). La secuencia L_2 marca el límite de estabilidad para el fluido 2 (indicada con líneas horizontales) y L_1 lo hace para el fluido 1 (señalado con líneas diagonales).

Como puede apreciarse en la figura (6.2), a un determinado valor de β , las áreas limitadas por V, L_1 y L_2 pueden presentar regiones en común. Cuando se traslapan las áreas de V y L_2 es posible encontrar, entre estas líneas, los valores de $(\beta\mu_1, \beta\mu_2)$ de equilibrio entre estas dos fases, que cumplan con las ecs. (5.2). Esta secuencia de valores $(\beta\mu_1, \beta\mu_2)$, llamada línea de dobles, se indica con xxx en la figura (6.2). De manera similar pueden encontrarse líneas de coexistencia de dos fases entre L_1 y V y entre L_1 y L_2 (no señaladas en esta figura).

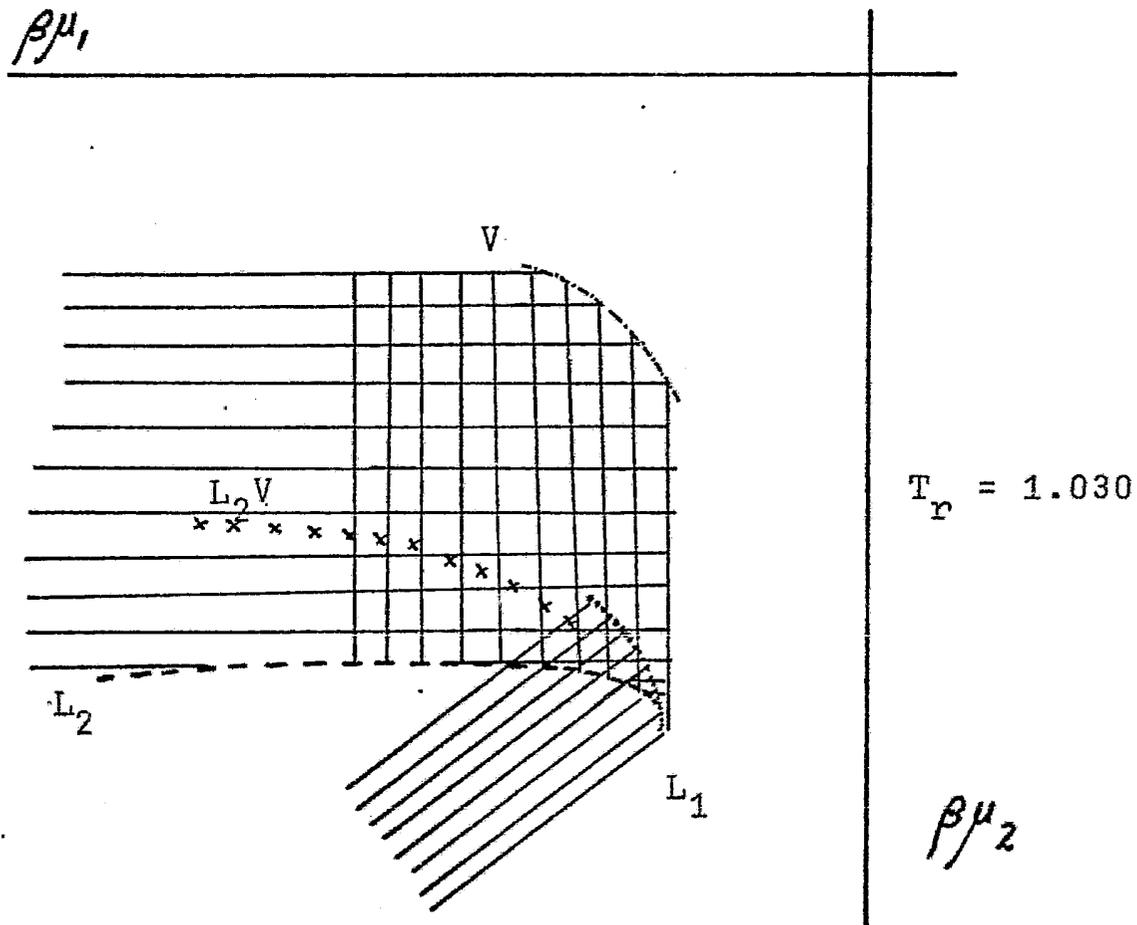


Figura 6.2 Curva Espinodal de potenciales químicos de las tres fases presentes en el sistema.

En la figura (6.2) puede notarse que existe una región donde las zonas de estabilidad de las tres fases se traslapan. En ésta, se encuentra que las tres líneas de coexistencia de dos fases (L_1 -V, L_2 -V y L_1 - L_2) coinciden en un valor de $(\beta\mu_1, \beta\mu_2)$ llamado punto triple, ver figura (6.3). En el punto triple coexistirán tres fases fluídas: L_1 , L_2 y V (dos fluídos inmiscibles y su fase gaseosa).

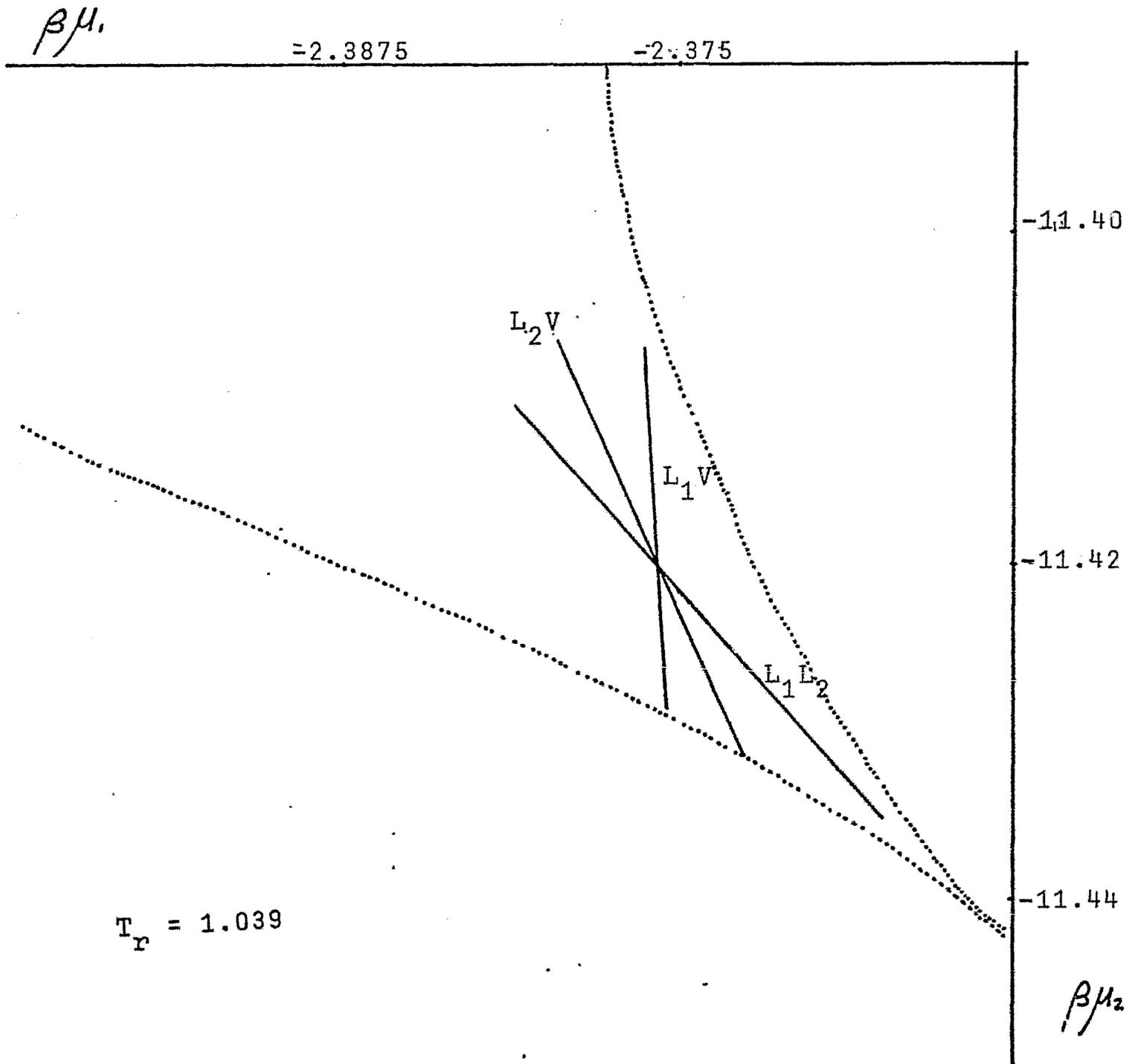


Figura 6.3 Localización de un punto triple. Las líneas punteadas señalan la región espinodal; las llenas son de coexistencia de dos fases

Para un sistema de dos componentes la regla de las fases de Gibbs predice $\mathcal{L} = 1$, un grado de libertad, por lo que, a diferencia de los sistemas monocomponentes, en sistemas binarios sí es posible encontrar un intervalo de temperaturas para las que el sistema presente puntos triples. Para la mezcla con parámetros dados por la ec. (6.1), este intervalo se encuentra señalado en el diagrama (P,T) de la figura (6.11).

Si para las líneas de coexistencia de dos fases de la fig. (6.3) se calcula la densidad de potencial gran canónico ³³, dado por la ecuación (6.3)

$$\beta w = - (P_1 + P_2) \ln(1 - P_1 - P_2) - P_1(1 - \ln P_1) - P_2(1 - \ln P_2) - \beta(\alpha_{11}P_1^2 + 2\alpha_{12}P_1P_2 + \alpha_{22}P_2^2) - \beta\mu_1P_1 - \beta\mu_2P_2 \quad (6.3)$$

se verá que antes del punto triple la función βw presenta tres mínimos: 2 absolutos (menor valor de βw), que corresponden a las fases en coexistencia, y uno relativo (con valor mayor de βw) para la fase metaestable. En el punto triple los tres mínimos de la función se hacen idénticos (coexistencia estable de las tres fases). Cuando las coordenadas del punto triple son rebasadas βw presenta dos mínimos relativos, con idéntico valor de βw , y un mínimo absoluto: existirán dos fases en coexistencia metaestable y una fase estable.

Las figuras (6.4 y 5) indican las regiones de $\beta\mu_1 - \beta\mu_2$ donde se localizaron los puntos triples al valor de la temperatura indicada.

Si los valores de las densidades de las fases coexistentes son localizados en una representación P_1 vs P_2 se obtienen diagramas como los de las figuras (6.6-7), donde las líneas discontinuas relacionan las densidades de las fases L_1-V , L_2-V y L_1-L_2 en coexistencia. El triángulo formado con líneas llenas corresponde a las densidades de las fases L_1 , L_2 y V en el punto triple a la temperatura indicada.

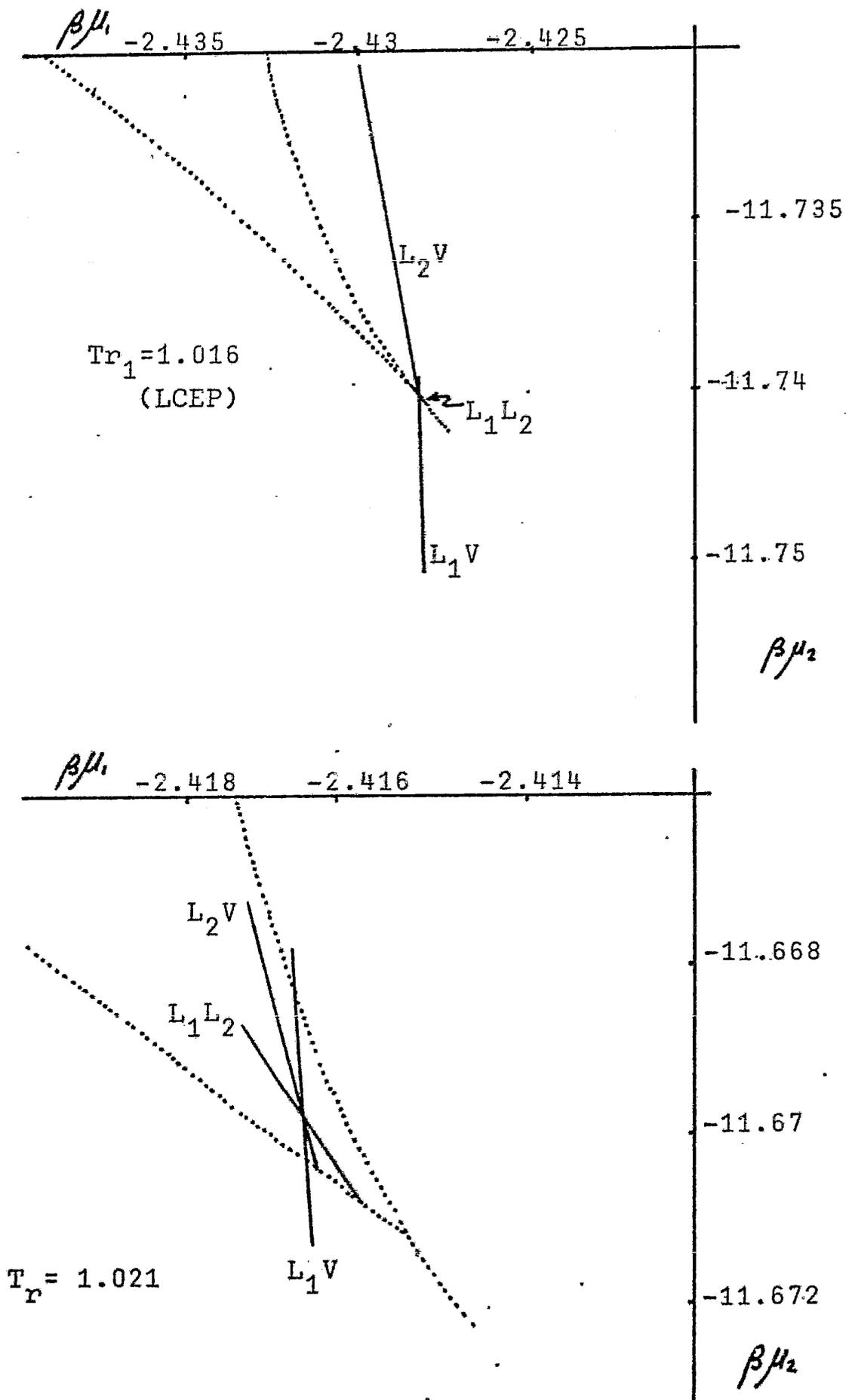


Figura 6.4 Localización del punto triple para dos valores de temperatura. Las líneas punteadas indican la curva espinodal y las llenas corresponden a coexistencia de dos fases.

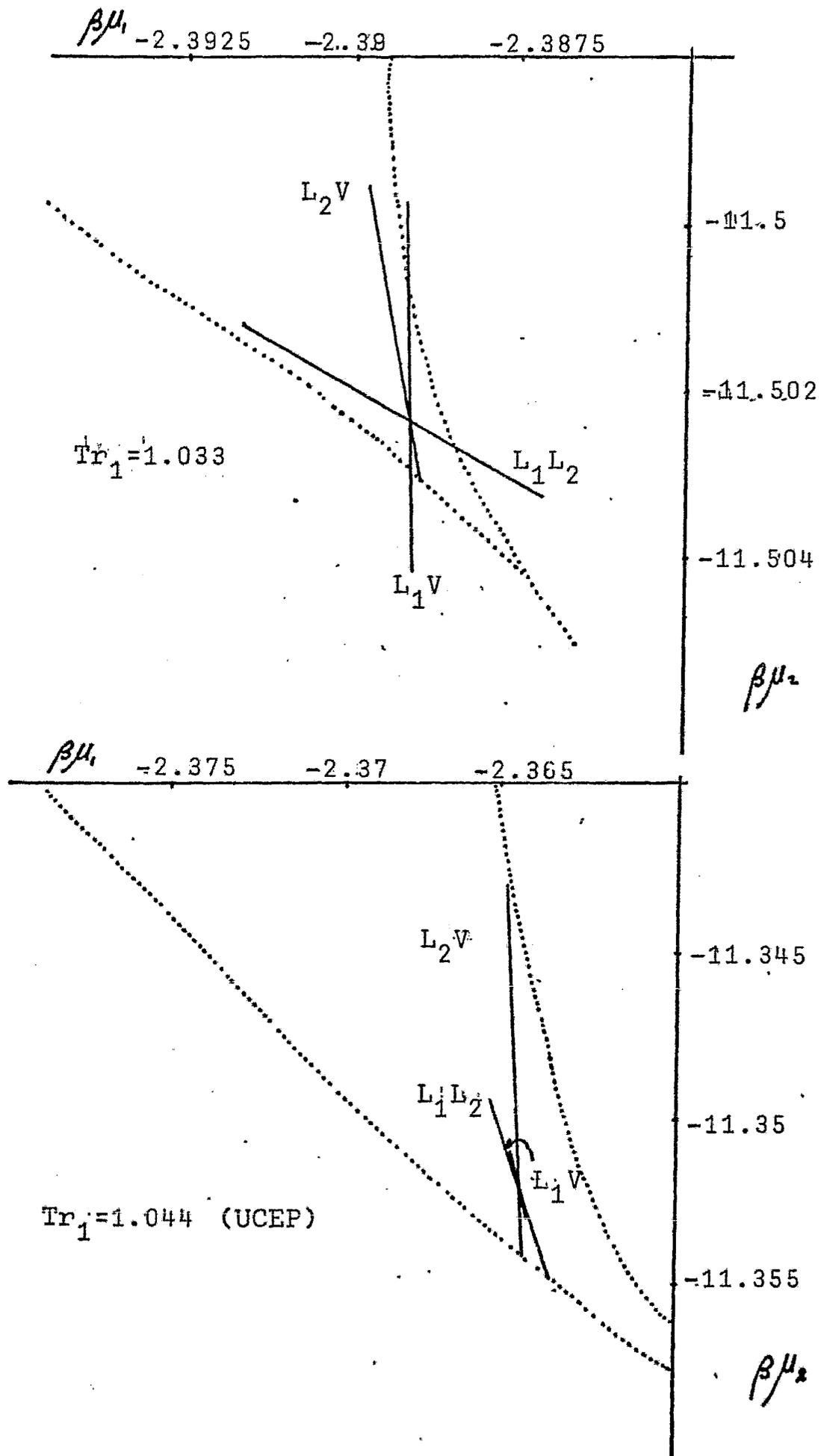


Figura 6.5 Localización del punto triple para dos valores de temperatura. Las líneas punteadas indican la curva espinodal y las llenas corresponden a coexistencia de dos fases.

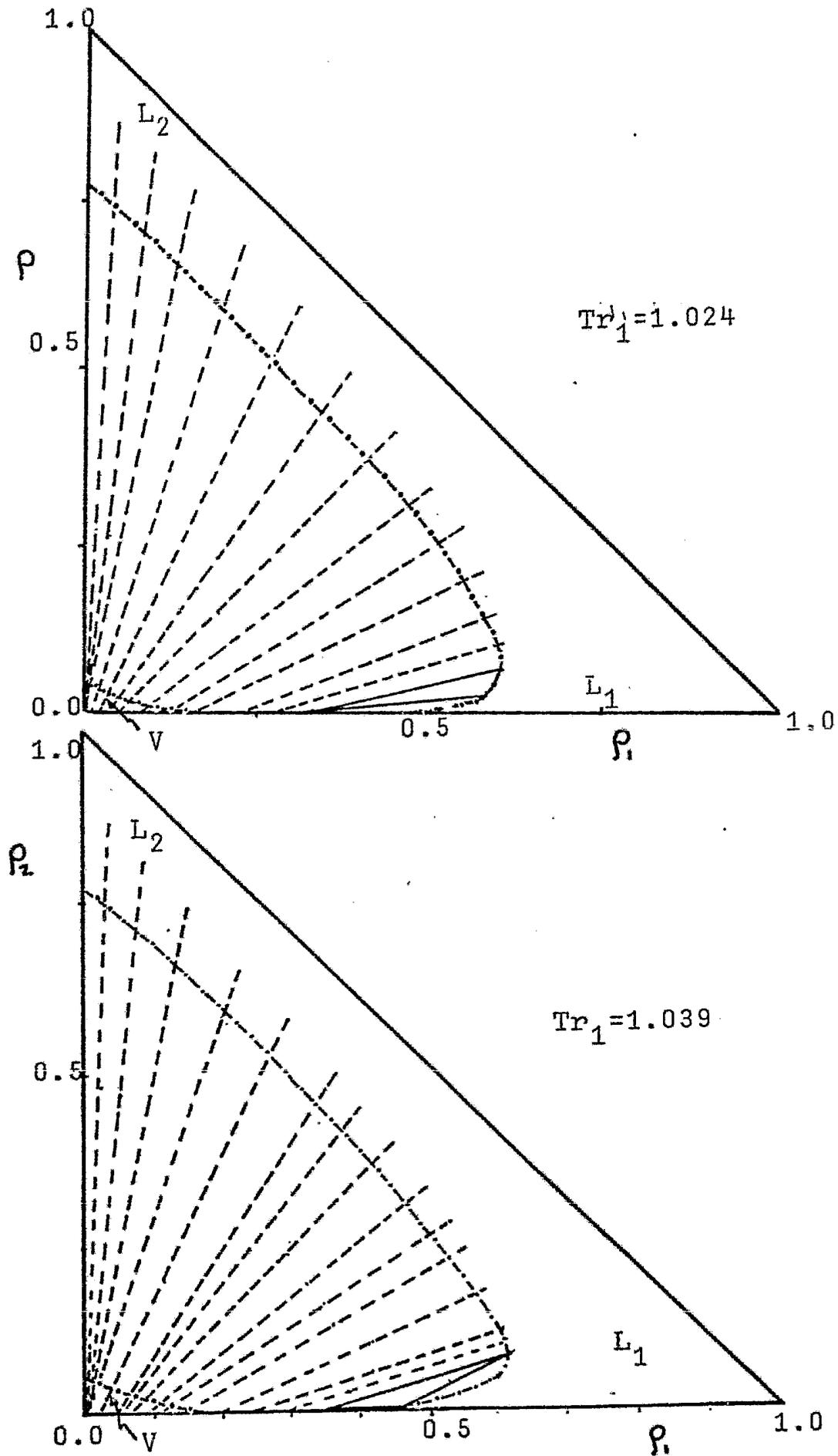


Figura 6.6 Representación en un diagrama (P_1, P_2) de las densidades de coexistencia de dos y tres fases entre L_1 , L_2 y V . Ver valores en la Tabla 6.1.

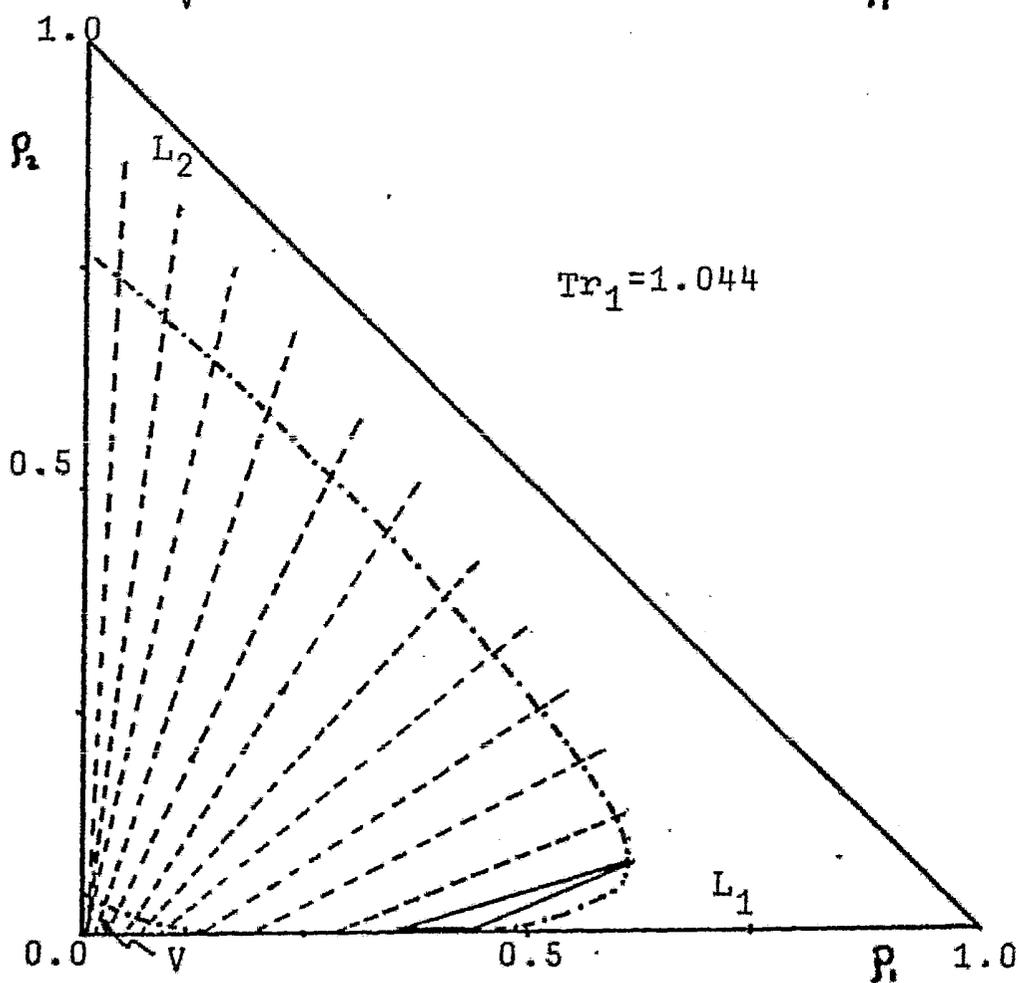
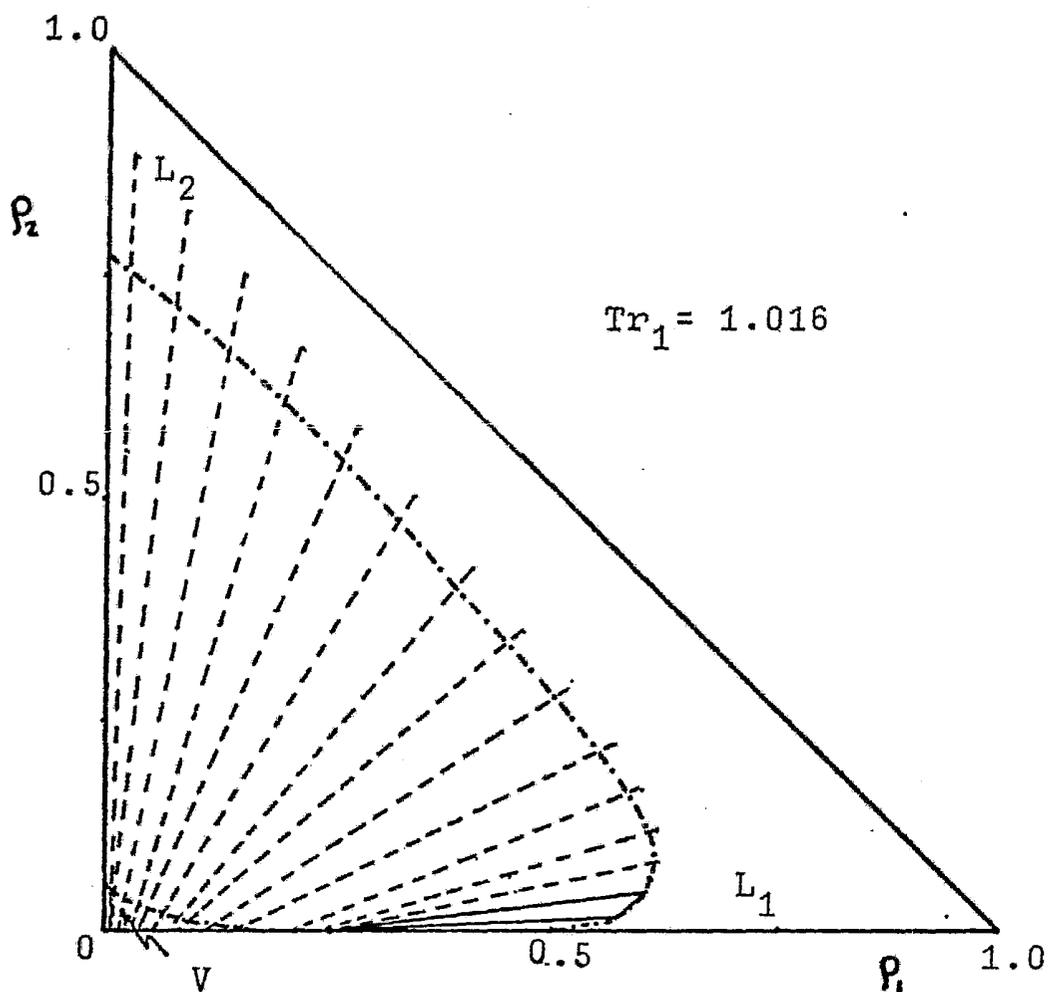


Figura 6.7 Ver leyenda de fig. (6.6). Las líneas discontinuas relacionan las densidades de coexistencia de dos fases. El triángulo formado con líneas llenas relaciona las densidades de las tres fases en el punto triple.

Al llevar a un diagrama ρ_1 vs ρ_2 las densidades de coexistencia de los dos fluidos (L_1 - L_2) en el punto triple, para diferentes valores de temperatura, puede verse en la figura (6.8a) que al disminuir T_r (la temperatura del sistema dividida por la temperatura crítica del componente 1), las densidades de los dos fluidos tienden a un punto (ρ_1, ρ_2) . Al llegar a éste (LCEP) ya no habrá más coexistencia L_1 - L_2 y solo existirá un fluido con densidad uniforme (L_1 y L_2 se hacen miscibles).

De manera análoga, puede verse en la figura (6.8b) que al aumentar la temperatura la línea que relaciona las densidades de las fases L_1 y V en coexistencia va desapareciendo. Existirá una temperatura en la que las densidades de L_1 y V se hagan idénticas, (UCEP), y después de ésta ya no será posible encontrar coexistencia entre el fluido L_1 y su fase gaseosa V.

P.H. van Konynenburg y R.L. Scott¹¹ encontraron que la línea de puntos críticos de la mezcla se une a la línea de puntos triples y que para esta mezcla en particular existen dos líneas de puntos críticos: una que va del punto crítico del componente 1 puro al UCEP, donde desaparece la coexistencia entre los fluidos L_1 - L_2 , y otra que va del LCEP al punto crítico del componente 2 puro. Ver figura (6.11). En su trabajo, Konynenburg y Scott¹¹ reportaron para el LCEP una temperatura de 1.015 y 1.045 para el UCEP.

A temperaturas menores que 1.015 (LCEP) ya no es posible encontrar líneas de coexistencia entre los fluidos L_1 y L_2 ; al hacerse idénticos éstos sólo aparecen dichas líneas entre la fase gaseosa y este fluido. De igual manera, a temperaturas mayores que 1.045 (UCEP) no existen líneas de coexistencia entre L_1 y la fase gaseosa, sólo prevalecen las coexistencias L_2 -V y L_1 - L_2 . Estas afirmaciones pueden verse en las figs. (6.9).

Finalmente, en la fig. (6.10) se encuentran localizados en un diagrama ρ_1 vs ρ_2 las densidades de las fases L_1 , L_2 y V para

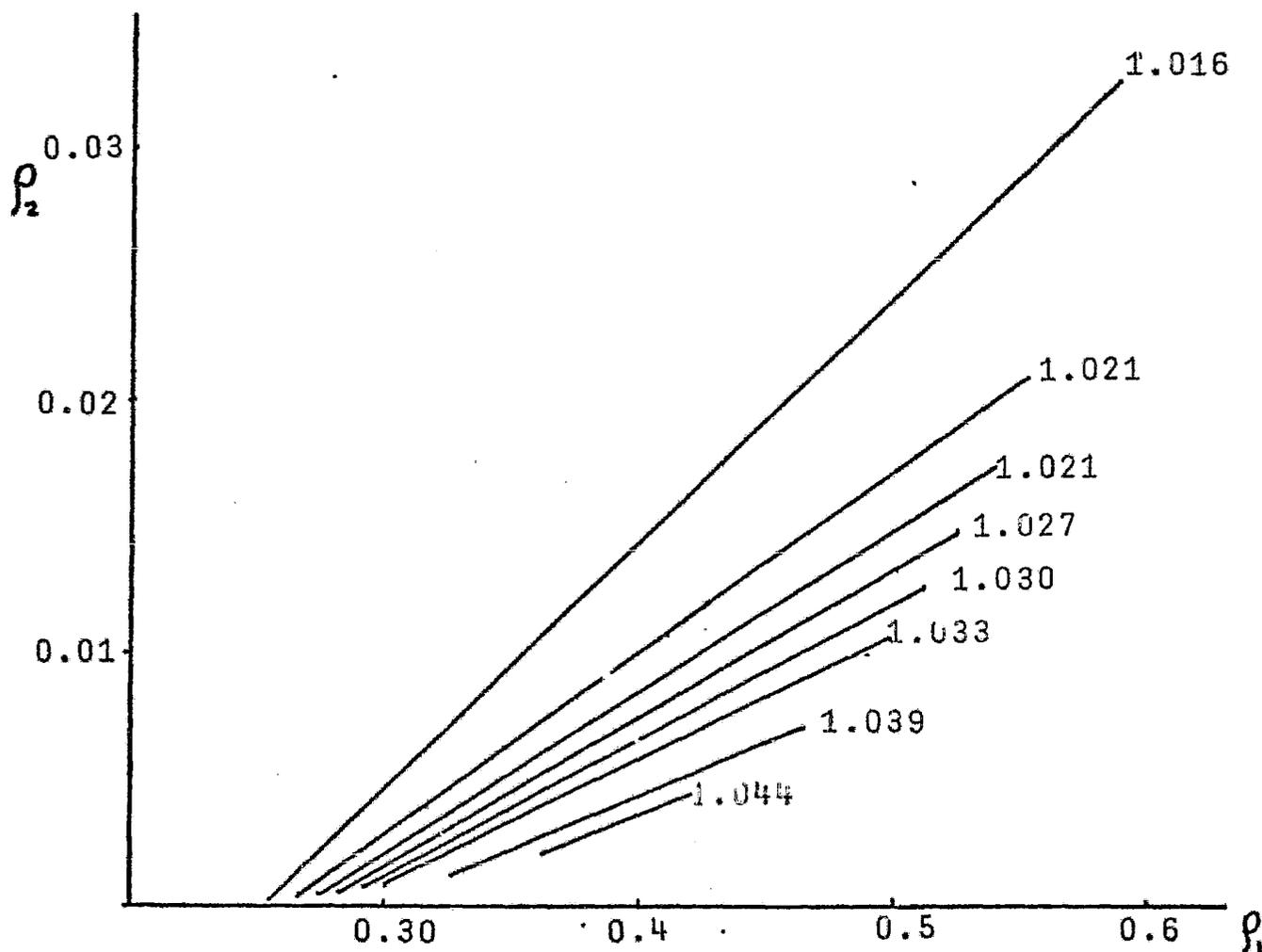
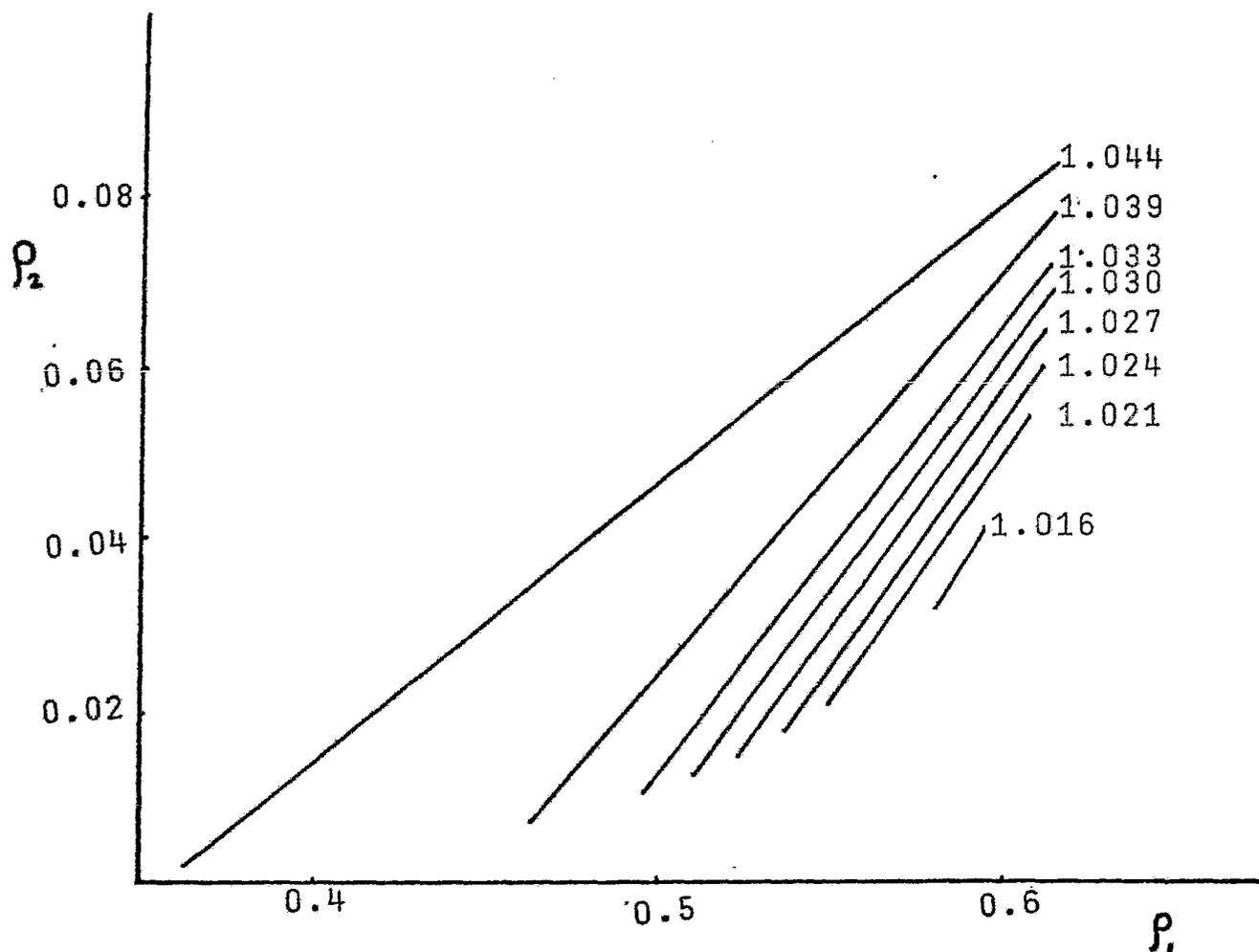
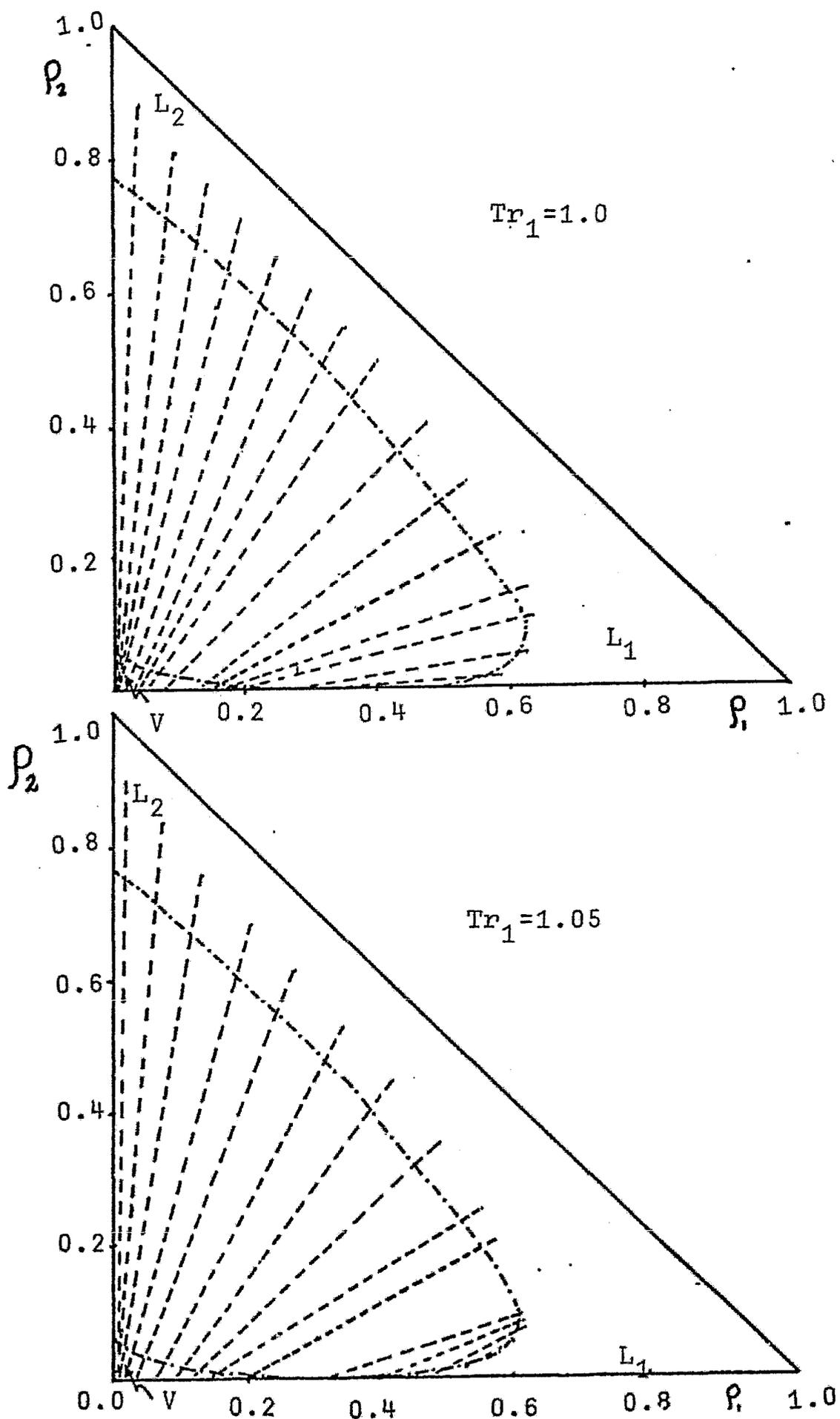


Figura 6.8 a) Las líneas relacionan las densidades de coexistencia L_1-L_2 en el punto triple.

b) Esta misma relación entre las fases L_1 y V



Figuras 6.9 a) Representación ρ_1 vs ρ_2 de puntos dobles para $T < LCEP$; b) para $T > UCEP$

los puntos triples a diferentes valores de temperatura. Los valores de temperatura, fracciones molares, presiones del sistema, densidades de los componentes y potenciales químicos de los mismos, para los puntos triples de la mezcla tratada, se presentan en la Tabla 6.1.

Para la interpretación de la información contenida en la Tabla 6.1, T_r representa la temperatura del sistema dividida por la temperatura crítica del componente más volátil (designado como 1); L_1V , L_2V y L_1L_2 indican que fases se encuentran en coexistencia; X_2 es la fracción molar del componente 2 ($X_2 = \rho_2 / (\rho_1 + \rho_2)$), $\rho = \rho_1 + \rho_2$; P_r es la presión del sistema dividida por la presión crítica del componente 1. El primer renglón de densidades ρ_1 y ρ_2 , proporciona el valor de las densidades de los componentes 1 y 2, respectivamente, en una de las fases; el segundo renglón proporciona los mismos valores para la otra fase (los valores más bajos en ρ_1 para una cierta temperatura corresponden a la fase gaseosa, excepto a $T_r = 1.044$ donde la fase gaseosa se hace más densa que L_1); $\beta\mu_1$ y $\beta\mu_2$ son los potenciales químicos de cada uno de los componentes en el punto triple.

El límite de precisión escogido para el cálculo de las densidades de la curva espinodal fue de 10^{-6} . Las condiciones de coexistencia de fases se determinaron con una precisión de 10^{-8} en potencial químico y presión.

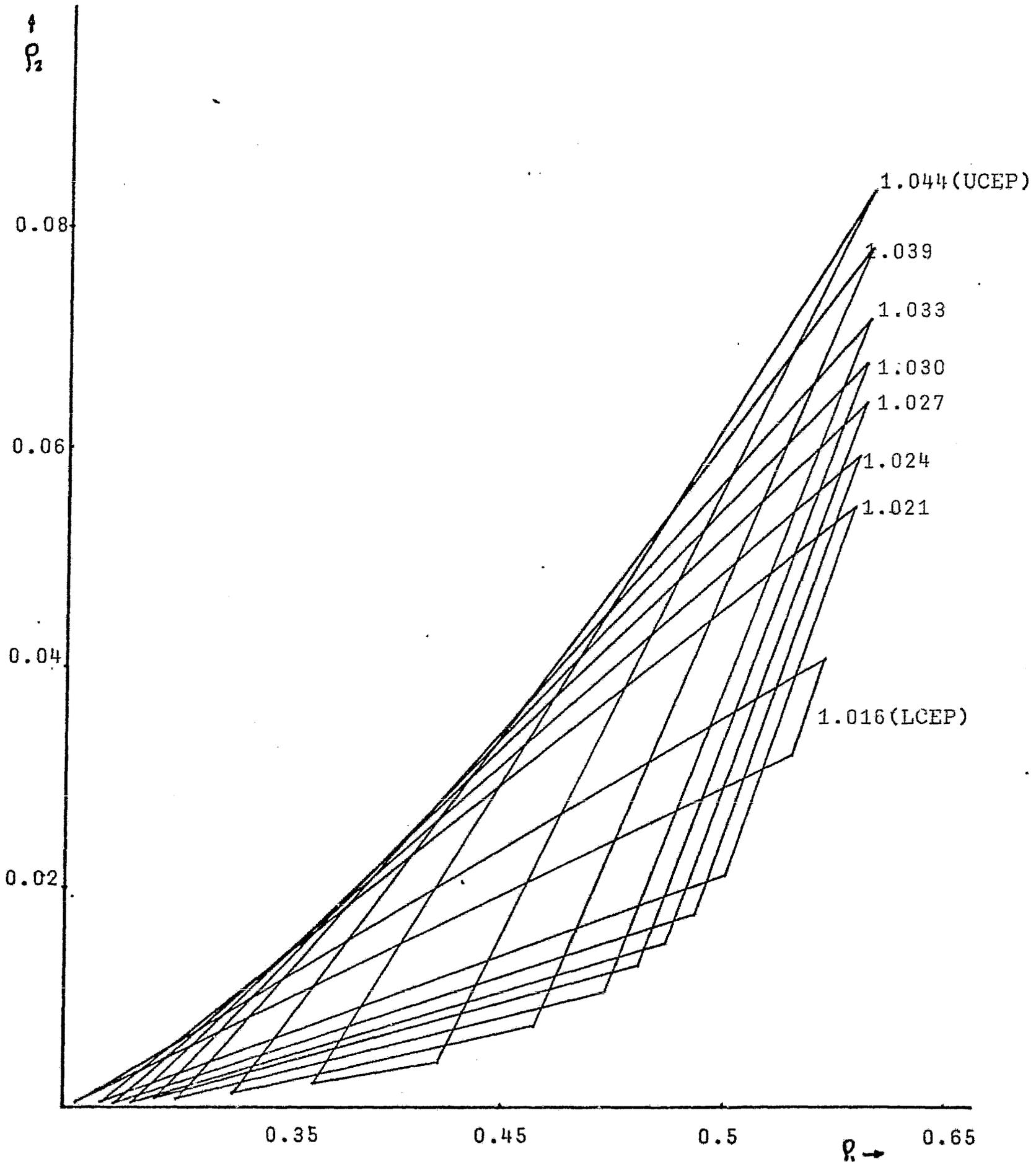


Figura 6.10 Densidades de coexistencia entre las fases L_1 , L_2 y V para los puntos triples.

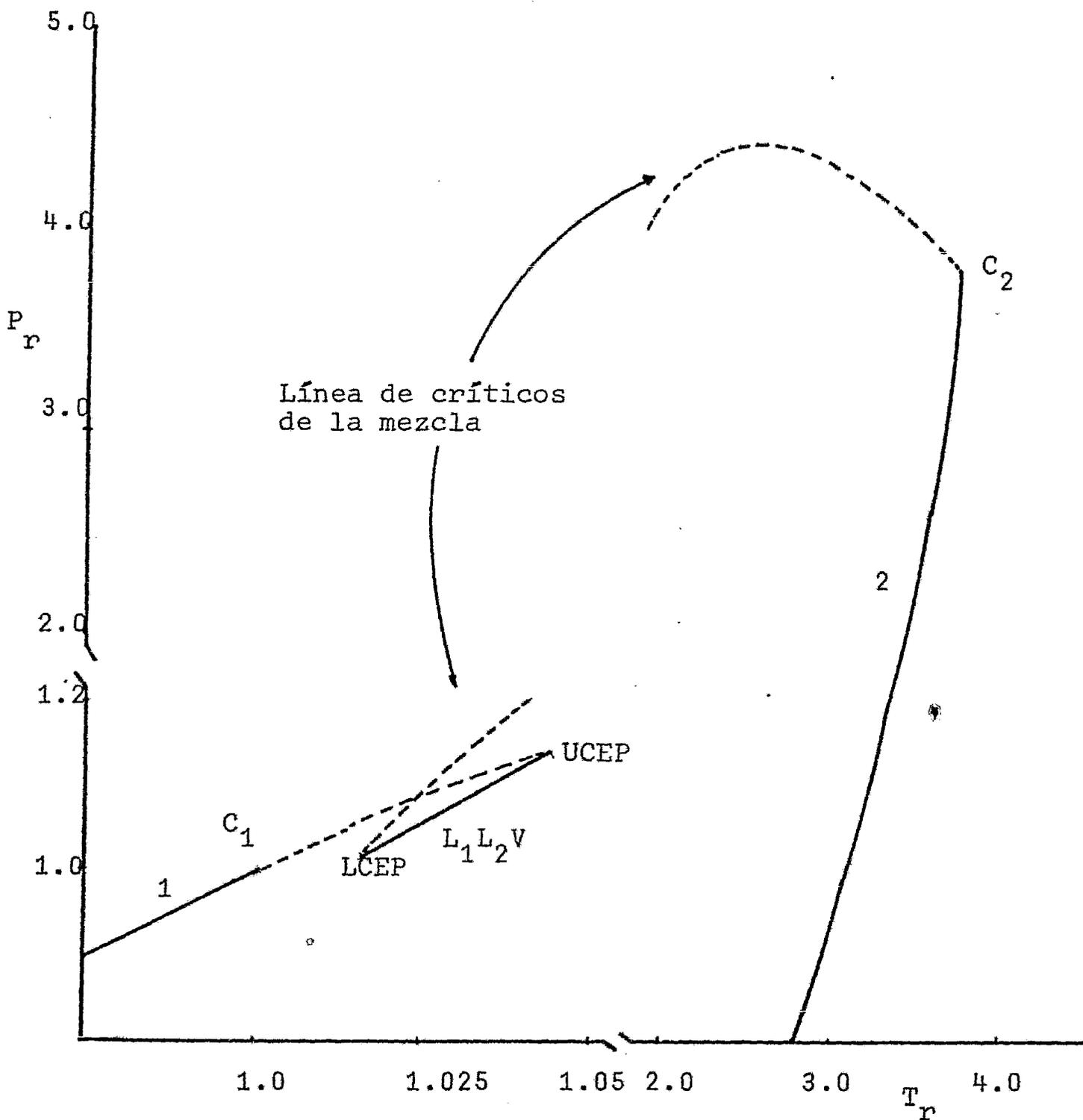


Figura 6.11 Diagrama (P,T) para la mezcla binaria Tipo V con parámetros dados por la ec. (6.1). Las líneas llenas 1 y 2 son de equilibrio líquido-gas para cada uno de los componentes. C_1 y C_2 son los puntos críticos de los mismos. $L_1 L_2 V$ indica las condiciones de coexistencia de tres fases. Las líneas discontinuas señalan los puntos críticos de la mezcla. De éstas, la que parte de LCEP terminará en C_2 .

TABLA 6.1
 MEZCLA TIPO V
 LINEA DE TRES FASES

$$\begin{aligned}
 \sigma_1 &= 1.0 \\
 \sigma_2 &= 1.0 \\
 \alpha_{11} &= 1.0 \\
 \alpha_{22} &= 3.79962 \\
 \alpha_{12} &= 2.59978
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \xi &= 0.0 \\
 \zeta &= 0.58330 \\
 \Lambda &= -0.08333
 \end{aligned}$$

T_r	X_2	P_r	P_1	P_2	$\beta\mu_1$	$\beta\mu_2$
1.016						
L_1V	0.00138370 0.05261091	1.020224	0.25665255 0.58001995	0.00035562 0.03220998	-2.428317	-11.74058
L_2V	0.00138367 0.06450905	1.020222	0.25664958 0.59383619	0.00035561 0.04094942	-2.428318	-11.74057
L_1L_2	0.06405567 0.05252062	1.020220	0.59338177 0.57989810	0.04061082 0.03214487	-2.428318	-11.74058
1.021						
L_1V	0.00163094 0.03667398	1.041292	0.26783212 0.55015576	0.00043753 0.02094452	-2.416631	-11.66977
L_2V	0.00163094 0.08244793	1.041291	0.26783067 0.60621103	0.00043753 0.05447530	-2.416631	-11.66977
L_1L_2	0.08244696 0.03667489	1.041291	0.60620740 0.55015762	0.05447092 0.02074513	-2.416631	-11.66977
1.024						
L_1V	0.00181158 0.03172438	1.054061	0.27521125 0.53676234	0.00049947 0.01758637	-2.409684	-11.62759
L_2V	0.00181158 0.08904907	1.054061	0.27521122 0.60896472	0.00049947 0.05952872	-2.409684	-11.62760

L_1L_2	0.08904903 0.03172437	1.054063	0.60896476 0.53676251	0.05952870 0.01758637	-2.409684	-11.62760
1.027 L_1V	0.00202474 0.02769422	1.066928	0.28322953 0.52372667	0.00057463 0.01491732	-2.402786	-11.58566
L_2V	0.00202474 0.09470126	1.066929	0.28323028 0.61072388	0.00057463 0.06388645	-2.402786	-11.58566
L_1L_2	0.09470130 0.02769147	1.066929	0.61072390 0.52371865	0.06388648 0.01491557	-2.402786	-11.58566
1.030 L_1V	0.00288102 0.02429396	1.079894	0.29205756 0.51046667	0.00066771 0.01266178	-2.395936	-11.54396
L_2V	0.00228102 0.09976396	1.079894	0.29205756 0.61188438	0.00066771 0.06780869	-2.395936	-11.54396
L_1L_2	0.09976369 0.02420391	1.079894	0.61188438 0.51046651	0.06780869 0.01266175	-2.395936	-11.54396
1.033 L_1V	0.00259715 0.02106359	1.092959	0.30195159 0.49654756	0.00078626 0.01068412	-2.389133	-11.50250
L_2V	0.00259700 0.10442295	1.092956	0.30194538 0.61264293	0.00078619 0.07143325	-2.389134	-11.50250
L_1L_2	0.02106320 0.1042256	1.092954	0.49654510 0.61264273	0.01068387 0.07143293	-2.389134	-11.50250
1.039 L_1V	0.00355294 0.01531349	1.119379	0.32704799 0.46421948	0.00116612 0.00721938	-2.375669	-11.42025
L_2V	0.00355311 0.11288233	1.119380	0.32705326 0.61334390	0.00116620 0.07804566	-2.375669	-11.42025

$L_1 L_2$	0.01531438 0.11288066	1.119380	0.46421922 0.61334382	0.00721931 0.07804543	-2.375669	-11.42025
1.044 $L_1 V$	0.00544123 0.01003038	1.141700	0.36391146 0.42177743	0.00199096 0.00427345	-2.364590	-11.35241
$L_2 V$	0.01001608 0.11932653	1.141695	0.42164317 0.61336463	0.00426594 0.08310762	-2.364591	-11.35241
$L_1 L_2$	0.00543945 0.11932463	1.141699	0.36387997 0.61336428	0.00199013 0.08310607	-2.364590	-11.35241

TABLA 6.1 (continuación)

VII. CONCLUSIONES

La versión sobre la mezcla fluída binaria de van der Waals que han desarrollado Varea-Valderrama-Robledo y el grupo de mecánica-estadística de la D.E.P.G., permite reproducir los resultados obtenidos por van Konynenburg y Scott al calcular los diagramas de fases de la misma.

En el presente trabajo se han calculado, para la mezcla binaria tipo V de van der Waals, las propiedades de bulto de las fases a las condiciones bajo las cuales se presenta coexistencia de tres fluídos (dos líquidos inmiscibles y su vapor).

En lo que se refiere al valor de estas propiedades en los puntos críticos que limitan la línea de puntos triples de la mezcla estudiada, se obtuvieron resultados que coinciden con los reportados por Konynenburg y Scott.

COMENTARIOS

El tratamiento desarrollado por Varea, Valderrama y Robledo sobre el fluido de van der Waals, representa una manera -formal- de enfrentar teóricamente el problema de predecir las propiedades, tanto de bulto como de intercara, de las fases coexistentes en un sistema bicomponente.

Para el caso de la mezcla que se ha estudiado, el cálculo de las propiedades de intercara presentó dificultades con respecto al método numérico utilizado. El intervalo de temperaturas para el que se presentan puntos triples de la mezcla es demasiado pequeño; ésto implica que para cualquiera temperatura, a la que se desee calcular las mencionadas propiedades, existirá un punto crítico (LCEP o UCEP) próximo. En éste las propiedades intensivas de las fases involucradas en el mismo se hacen idénticas. Lo anterior motiva a que en futuros trabajos sobre la mezcla tipo V se localicen parámetros ξ y λ que hagan que este intervalo de temperatura sea más amplio.

Determinantes \mathcal{D}_i para estabilidad de sistemas de hasta tres componentes.⁷

$$U(S, V, N_1, N_2, N_3)$$

$$F(T, V, N_1, N_2, N_3)$$

$$G(T, P, N_1, N_2, N_3)$$

$$G'(T, P, \mu_1, N_2, N_3)$$

$$\left(\frac{\mathcal{D}_1}{\mathcal{D}_0}\right)_U = U_{SS}$$

$$\left(\frac{\mathcal{D}_1}{\mathcal{D}_0}\right)_U = -\frac{1}{F_{TT}}$$

$$\left(\frac{\mathcal{D}_1}{\mathcal{D}_0}\right)_U = \frac{-G_{PP}}{\begin{vmatrix} G_{TT} & G_{TP} \\ G_{TP} & G_{PP} \end{vmatrix}}$$

$$\left(\frac{\mathcal{D}_1}{\mathcal{D}_0}\right)_U = \frac{-\begin{vmatrix} G'_{PP} & G'_{PN_1} \\ G'_{PN_1} & G'_{N_1N_1} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} G'_{TT} & G'_{TP} & G'_{TN_1} \\ G'_{TP} & G'_{PP} & G'_{PN_1} \\ G'_{TN_1} & G'_{PN_1} & G'_{N_1N_1} \end{vmatrix}}$$

$$\left(\frac{\mathcal{D}_2}{\mathcal{D}_1}\right)_U = \frac{\begin{vmatrix} U_{SS} & U_{SV} \\ U_{SV} & U_{VV} \end{vmatrix}}{U_{SS}}$$

$$\left(\frac{\mathcal{D}_2}{\mathcal{D}_1}\right)_U = F_{VV} = \left(\frac{\mathcal{D}_1}{\mathcal{D}_0}\right)_F$$

$$\left(\frac{\mathcal{D}_2}{\mathcal{D}_1}\right)_U = -\frac{1}{G_{PP}}$$

$$\left(\frac{\mathcal{D}_2}{\mathcal{D}_1}\right)_U = \frac{-G'_{N_1N_1}}{\begin{vmatrix} G'_{PP} & G'_{PN_1} \\ G'_{PN_1} & G'_{N_1N_1} \end{vmatrix}}$$

$$\left(\frac{\mathcal{D}_3}{\mathcal{D}_2}\right)_U = \frac{\begin{vmatrix} U_{SS} & U_{SV} & U_{SN_1} \\ U_{SV} & U_{VV} & U_{VN_1} \\ U_{SN_1} & U_{VN_1} & U_{N_1N_1} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} U_{SS} & U_{SV} \\ U_{SV} & U_{VV} \end{vmatrix}}$$

$$\left(\frac{\mathcal{D}_3}{\mathcal{D}_2}\right)_U = \frac{F_{VV} F_{VN_1}}{F_{VN_1} F_{N_1N_1}} = \left(\frac{\mathcal{D}_2}{\mathcal{D}_1}\right)_F$$

$$\left(\frac{\mathcal{D}_3}{\mathcal{D}_2}\right)_U = \left(\frac{\mathcal{D}_1}{\mathcal{D}_0}\right)_G = G_{N_1N_1} \quad \left(\frac{\mathcal{D}_3}{\mathcal{D}_2}\right)_U = -\frac{1}{G'_{N_1N_1}}$$

$$\left(\frac{\mathcal{D}_4}{\mathcal{D}_3}\right)_U = \frac{\begin{vmatrix} U_{SS} & U_{SV} & U_{SN_1} & U_{SN_2} \\ U_{SV} & U_{VV} & U_{VN_1} & U_{VN_2} \\ U_{SN_1} & U_{VN_1} & U_{N_1N_1} & U_{N_1N_2} \\ U_{SN_2} & U_{VN_2} & U_{N_1N_2} & U_{N_2N_2} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} U_{SS} & U_{SV} & U_{SN_1} \\ U_{SV} & U_{VV} & U_{VN_1} \\ U_{SN_1} & U_{VN_1} & U_{N_1N_1} \end{vmatrix}}$$

$$\left(\frac{\mathcal{D}_4}{\mathcal{D}_3}\right)_U = \left(\frac{\mathcal{D}_3}{\mathcal{D}_2}\right)_F = \frac{\begin{vmatrix} F_{VV} & F_{VN_1} & F_{VN_2} \\ F_{VN_1} & F_{N_1N_1} & F_{N_1N_2} \\ F_{VN_2} & F_{N_1N_2} & F_{N_2N_2} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} F_{VV} & F_{VN_1} \\ F_{VN_1} & F_{N_1N_1} \end{vmatrix}}$$

$$\left(\frac{\mathcal{D}_4}{\mathcal{D}_3}\right)_U = \left(\frac{\mathcal{D}_2}{\mathcal{D}_1}\right)_G \quad \left(\frac{\mathcal{D}_4}{\mathcal{D}_3}\right)_U = G'_{N_2N_2} = \left(\frac{\mathcal{D}_1}{\mathcal{D}_0}\right)_{G'}$$

LISTA DE SIMBOLOS UTILIZADOS

U = Energía interna del sistema

u = Energía interna molar

S = Entropía del sistema

s = Entropía molar

s = Se usa para distinguir las fases (pág. 7)

V = Volumen del Sistema

v = volumen molar

N = Número de moles en una fase (Cap. II)

N_A^i = Número de moles de la especie A en la fase i

N = Número de partículas del sistema (Cap. IV)

n = Número de componentes del sistema

n = Número de moles de la especie X (Pág. 10)

En otro caso un entero

H = Entalpía del sistema

F = Energía libre de Helmholtz

f = Densidad de energía libre de Helmholtz $\frac{F}{V}$

G = Energía libre de Gibbs

T = Temperatura absoluta del sistema

T = Indica totalidad

T_r = Temperatura reducida del sistema, referida a la temperatura crítica del componente más volátil (designado como 1)

T_r = Punto triple

P = Presión del sistema

P_r = Presión reducida del sistema, referida a la presión crítica del componente más volátil (designado como 1)

dM = Diferencial de la función M

dM = En los términos de la serie de Taylor $dM_i = M_i - M_i^{\circ}$, donde $^{\circ}$ indica el valor en el estado inicial

$\left(\frac{\partial M}{\partial Z}\right)_W$ = Diferencial parcial de la función M con respecto a la variable Z, manteniendo W constante

$d^m M$ = Diferencial de m-ésimo orden cuyo valor no sea cero

Z_i = Cualquiera de las variables naturales de una función

Z_{N_1, N_2} = Integral de configuración

$\Delta M = M \text{ final} - M \text{ inicial}$

$M =$ Función de estado

$M =$ Masa del sistema

$\mu_i =$ Potencial químico de la especie i

$\pi =$ Número de fases del sistema

$$M_{WYZ} = \left(\frac{\partial}{\partial Z} \right) \left(\frac{\partial}{\partial Y} \right) \left(\frac{\partial M}{\partial W} \right)$$

$$u_{xy}^1 = \frac{1}{N^1} \left(\frac{\partial u}{\partial X \partial Y} \right)$$

$X =$ Fracción molar del componente 2

$X_i =$ Fracción molar del componente i

$\mathcal{L}^i =$ Grados de libertad o variancia del sistema

$R =$ Constante universal de los gases

$m =$ Indica una propiedad de la mezcla

$*$ = Se usa para indicar una propiedad de exceso

$\rho_1(r) =$ Función de distribución para una partícula de la especie 1 con respecto a la variable r (posición)

$$\rho = \frac{N}{V}$$

$k =$ Constante de Boltzmann

$\alpha =$ Constante a de la ecuación de van der Waals

$\sigma =$ Constante b de la ecuación de van der Waals

$\alpha_{ij} =$ Parámetro a para la interacción de las moléculas de los componentes i y j ($i = 1, 2$ $j = 1, 2$)

$\sigma_{ij} =$ Parámetro b para interacción de volumen entre las moléculas de los componentes i y j ($i = 1, 2$ $j = 1, 2$)

$\sigma_i =$ Longitud de las "barras rígidas" del componente i

$cm =$ Tipo de función que presente m -ésima derivada definida con respecto a la variable Z_i . Función suave de Z_i

LCST= Temperatura crítica inferior de solubilidad

UCST= Temperatura crítica superior de solubilidad

LCEP= Punto crítico terminal inferior

UCEP= Punto crítico terminal superior

$C =$ Para indicar propiedad en punto crítico

$C_i =$ Punto crítico del componente i

$Y =$ Función de Planck $Y = -G/T$

$\phi^{\text{rep}} =$ Potencial de interacción repulsivo por pares

ϕ^{at} = Potencial de interacción atractivo por pares

Q_N = Función de partición configuracional

$W_{N_1 N_2}$ = Energía potencial del sistema formado por N_1 partículas de la especie 1 y N_2 partículas de la especie 2

λ_i = Actividad termodinámica

q = Operador de inserción

Ψ = Cambio de energía potencial del sistema

γ = Parámetro de escalamiento

BIBLIOGRAFIA

1. Priogogine, I. and Defay, R., Chemical Thermodynamics, Longmans. London (1962).
2. Modell, M. and Reid, R.C., Thermodynamics and its Applications. Prentice-Hall. U.S.A. (1974).
3. Callen, H.B. Thermodynamics. John Willey and Sons. New York (1976).
4. García-Colín, S.L., Introducción a la Termodinámica de Sistemas Abiertos. El Colegio Nacional. México (1981).
5. Zemansky, M.W. and Dittman, R.H. Heat and Thermodynamics. Sixth Ed. Mc Graw-Hill. Tokyo (1981).
6. Reiss; H., Methods of Thermodynamics. Blaisdell Pub. Co. U.S.A. (1963).
7. Rowlinson, J.S. Liquids and liquid Mixtures. Butterworth. London (1971).
8. Wales, C.F. Chem. Eng., Aug 19 (1963).
9. Smith, J.M. y van Ness, H.C., Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química. Mc Graw-Hill. México (1980).
10. Ferguson, F.D. y Jones, T.K. La Regla de las Fases. Alhambra Madrid (1977).
11. Van Konynenburg, P.H. and Scott, R.L. Phil. Trans. Royal Soc. of London, 298, 495 (1980).
12. De Boer, J. Physica, 73, 1 (1974).
13. Fraunsnitz, J.M. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. Prentice-Hall. New Jersey (1969)

14. Mc Glashan, M.L., Stead, K. and Warr, C. J. Chem. Soc. F. T. II, 73, 1889 (1977).
15. Henderson, D. Ann. Rev. Phys. Chem. 25, 461 (1974).
16. Hicks, C.P. and Young, C.L. Chem. Rev. 75 (2), 119 (1975).
17. Redlich, O. and Kwong, J.N.S. Chem. Rev. 44, 233 (1949).
18. Redlich, O. et al Ind. Eng. Chem. 4(4) 369 (1965).
19. Redlich, O. and Ngo, V.B., Ind. Eng. Chem. Fundam. 9 (2) 287 (1970).
20. Davies, B.W. and Rice, O.K. J. Chem. Phys. 47, 5043 (1967).
21. Beattie, J.A. Chem. Rev. 44, 141 (1949).
22. Scott, R.L. J. Chem. Phys. 25 (°) 193 (1956).
23. Scott, R.L. and Febny, D. Ann. Rev. Chem. Phys. 20, 111 (1969).
24. Stokes, R.H. and Marsh, K.N. Rev. Phys. Chem. 23, 65 (1972).
25. Scott, R.L. and van Konynenburg, P.H. Disc. Faraday Soc. 49, 87 (1970).
26. Guggenheim, E.A. Thermodynamics. Fifth Ed. North-Holland. Amsterdam (1967).
27. Widom, B. J. Phys. Chem. 39, 2808 (1963)
28. Widom, B. J. Phys. Chem. 86 (6) 869 (1982)
29. Varea, C., Valderrama, A. and Robledo, A. J. Chem. Phys 73 (12) 6265 (1980).

30. Robledo, A. J. Chem. Phys. 72 (3) 170 (1980).
31. Kac, M., Uhlenbeck, E. and Hemer, P.C. J. Math. Phys. 4 (2) 216 (1963).
32. Rowlinson, J.S. and Watson, D. Chem. Eng. SC. 24, 1565 (1969).
33. Costas, B. M.E., Tesis de Maestría. Fac. de Química U.N.A.M. (1983).
34. Bautista, F. Tesis de Licenciatura. Fac. de Química U.N.A.M. (1983).