



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA EL SISTEMA
BINARIO CLOROFORMO-METANOL A 583.1 mm
DE Hg.

T E S I S
PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A :
RICARDO SOTO MANZO



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D.F.

1996

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO:.

PRESIDENTE: Prof. Reyes Chumacero Antonio

VOCAL: Prof. Torre Aceves Natalia Elvira de la

SECRETARIO: Prof. Sandoval González Reynaldo

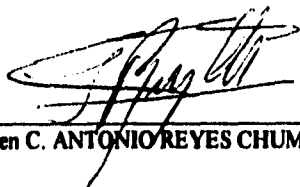
1er. SUPLENTE: Prof. Domínguez Danache Ramiro

2do. SUPLENTE: Prof. Gutiérrez Gómez José Ezequiel

SITIO EN DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: FACULTAD DE QUIMICA

LABORATORIO DE: TERMODINAMICA

ASESOR DEL TEMA:



M. en C. ANTONIO REYES CHUMACERO

SUSTENTANTE:



RICARDO SOTO MANZO

A la memoria de Martín,

Cuya vida fué una fuente inagotable de amor a su familia, amigos y toda forma de vida que estuvo cerca de él.

Tu luz, ilumina aún mi corazón y a ese camino que llamamos vida. Al final de ese camino espero algún día encontramos de nuevo.

A mis padres,
Gracias por darme la vida, enseñarme a querer y apoyarme siempre que lo he necesitado.

A mi esposa e hija,
Agradezco su cariño y paciencia en los tiempos difíciles. Gracias por las interminables horas que dedicaron a la elaboración del texto y correcciones en este trabajo.

A mi hijo,
Por hacerme comprender la inocencia y sencillez con que debe verse la vida.

A mis familiares,
Por enseñarme que la fortaleza verdadera solo se logra con el apoyo de cada uno de ustedes.

A mi querido maestro Antonio,
Por su orientación y paciencia en la elaboración de este trabajo durante todos los años que pasaron desde su inicio.

INDICE

Capítulo:		Página
1	Equilibrio Homogéneo y Heterogéneo	1
1.1	Equilibrio Homogéneo y Heterogéneo	1
1.2	Regla de las Fases	1
2	Equilibrio de Fases	3
2.1	Fugacidad. Coeficiente de Fugacidad	9
2.2	La regla de las fases. Teorema de Duhem	14
3	Termodinámica del Equilibrio de Fases	15
3.1	El Coeficiente de Fugacidad	16
3.2	El Coeficiente de Actividad	20
3.3	Convenciones Simétricas y Asimétricas para la Normalización	20
3.4	La Ecuación de Gibbs-Duhem	22
3.5	Fugacidad en el Estado de referencia para un componente condensable.	23
3.6	Fugacidad en el Estado de referencia para un componente no condensable.	24
3.7	Resumen de Ecuaciones importantes	25
4	Fase Vapor	27
4.1	Coeficiente de fugacidad	28
4.2	La Ecuación Virial	29
4.3	Conclusión. Efecto de las variables independientes en la no idealidad en fase vapor.	34
5	Fase Líquida	36
5.1	Coeficiente de Actividad	38
6	Equilibrio Líquido-Vapor	43
6.1	Diagramas de fases para sistemas miscibles	43
6.2	Cálculos del Equilibrio Líquido-Vapor para sistemas miscibles	55
6.3	Equilibrio Líquido-Vapor, a presiones bajas a partir de correlaciones de datos.	56
6.4	Cálculo del Punto de Burbuja y del Punto de Rocío (BUBL, DEW)	58
6.5	Coeficientes de Actividad a partir de datos de Equilibrio Líquido-Vapor	67
7	Consistencia Termodinámica	77
7.1	Datos de Equilibrio Líquido-Vapor	77

8	Determinación Experimental del Diagrama de Equilibrio Líquido-Vapor para el Sistema Cloroformo-Metanol a 583.1 mm de Hg.	81
8.1	Sección Experimental	81
9	Resultados y Conclusiones	87
9.1	Tratamiento de los datos de Equilibrio Líquido-Vapor	87
9.2	Consistencia Termodinámica	92
9.3	Conclusiones	96
	Apéndice A	97
	Apéndice B	102
	Apéndice C	105
	Bibliografía Adicional	110

Capítulo uno EQUILIBRIO HOMOGÉNEO Y HETEROGÉNEO.

1.1 EQUILIBRIO HOMOGÉNEO Y HETEROGÉNEO

Si una mezcla que consta de uno o más componentes posee propiedades físicas y químicas uniformes en cualquier parte del mismo se dice que este es un sistema de fase única homogénea. Si, por otra parte el sistema consiste de una o más partes que tengan propiedades diferentes y se encuentran separadas una de la otra mediante superficies limitadas, de tal manera que las fases son separables mecánicamente, el sistema es heterogéneo. Cuando existe equilibrio entre las distintas partes del sistema, a esta condición se le conoce como equilibrio heterogéneo.

1.2 REGLA DE LAS FASES

La regla de las fases de J. Willard Gibbs relaciona la variación (grados de libertad) para un sistema no reactivo químicamente y en equilibrio heterogéneo con el número de fases coexistentes y el número de componentes (especies químicas) presentes.

$$F = N - \Pi + 2 \quad (1-1)$$

F = Grados de libertad

N = Número de especies químicas

Π = Número de fases

El estado intensivo de un sistema en equilibrio, se establece cuando su temperatura, presión y la composición de todas las fases se encuentra fija. Debido a esto son consideradas como variables en la regla de las fases, pero ellas no son independientes del todo. La regla de las fases nos proporciona el número de variables de este conjunto, las cuales cuando son especificadas arbitrariamente, también establecerán las variables restantes con valores fijos.

Una fase es una región homogénea del sistema: un gas o una mezcla de gases, un líquido o una solución líquida, un cristal sólido; son ejemplos de fases. No es necesario que una fase sea continua. Ejemplos de fases discontinuas pueden ser: un gas disperso en un líquido (en forma de burbujas); un líquido disperso como pequeñas gotas en otro líquido en el cual es inmiscible y un sólido cristalino disperso en un gas o un líquido. En cada caso hay una fase dispersa y otra continua. Un cambio repentino en las propiedades siempre ocurre en la frontera entre las fases. Pueden coexistir varias fases, pero ellas se deben encontrar en equilibrio para que la regla de las fases aplique. Un ejemplo de un sistema en equilibrio el cual se encuentra formado por tres fases sería una solución saturada de una sal hirviendo, presentando un exceso de cristales de sal. Las tres fases son: sal cristalina, la solución acuosa saturada y el vapor generado al hervir.

Debe enfatizarse que la regla de las fases relaciona el estado intensivo de un sistema. Tal sistema es determinado cuando las propiedades intensivas de las fases individuales se fijan. Estas propiedades son independientes de la extensión del sistema y de las fases individuales. De esta manera la regla de las fases proporciona la misma información tanto como para un gran sistema como para uno pequeño, y sin importar las cantidades relativas de las diferentes fases presentes. Por otra parte, las únicas composiciones que son variables en la regla de las fases son aquellas de las fases individuales, las composiciones completas o totales no son variables en la regla de las fases cuando está presente más de una fase.

El número mínimo de grados de libertad de cualquier sistema es cero. Cuando $F = 0$ se dice que el sistema es invariante y la ecuación (1-1) se convierte en $\Pi = 2 + N$. Este valor de Π es el máximo número de fases que pueden coexistir en equilibrio para un sistema conteniendo N especies químicas. Cuando $N=1$, este número es 3 y tenemos un punto triple. Por ejemplo: el punto triple del agua, donde existen en equilibrio: líquido, vapor y la forma común del hielo ocurre a $0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 0.00602 (atm) . Cualquier cambio de estas condiciones causará por lo menos que una fase desaparezca.

Las variables de la regla de las fases son: temperatura, presión y la composición de las fases. Si se especifica dos de estas variables arbitrariamente, las otras deben tener valores únicos para que el sistema descrito exista. Las variables de composición consideradas en conjunto con la regla de las fases son: ya sea la fracción mol o el peso de las especies en una fase. Debe notarse que para cada fase la suma de las fracciones peso o mol deber ser la unidad. Así fijando la fracción mol del agua en la fase líquida de un sistema bajo consideración automáticamente fija la fracción mol del alcohol en la fase líquida. Estas dos composiciones no pueden ser especificadas en conjunto arbitrariamente.

Capítulo dos
EQUILIBRIO DE FASES

Un gran número de procesos importantes, tales como la destilación, absorción y extracción ponen en contacto 2 fases que no están en equilibrio. La velocidad a la cual una especie es transferida de una fase a la otra depende de la separación del sistema del equilibrio, y el tratamiento cuantitativo de estos procesos requiere del conocimiento de los estados de equilibrio del sistema.

El criterio termodinámico para el equilibrio entre fases se expresa en términos de propiedades especiales; la termodinámica también provee las ecuaciones que relacionan estas propiedades con las composiciones de las fases, temperatura y presión. De esa manera la conexión entre el equilibrio y la realidad física está establecido primeramente a través del coeficiente de fugacidad Φ_i para la fase vapor y el coeficiente de actividad γ_i para la fase líquida.

En virtud de nuestro interés en los procesos y de los cambios asociados de los parámetros extensivos, se anticipa que nos ocuparemos con la forma diferencial de la ecuación fundamental. Escribiendo la ecuación fundamental en la forma:

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r)$$

U = Energía Interna

S = Entropía

N_r = Número de moles del componente r

V = Volúmen

Se calcula la primera derivada ;

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, N_2, \dots, N_r} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, N_2, \dots, N_r} dV + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, N_k} dN_j \quad (2-2)$$

Las diversas derivadas parciales que aparecen en la ecuación precedente son encontradas muy frecuentemente de tal manera que es conveniente introducir símbolos especiales para ellas.

Ellas son llamadas **parámetros intensivos** y la notación siguiente es convencional:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{P, N_1, N_2, \dots} \equiv T, \quad \text{la temperatura} \quad (2-3)$$

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, N_2, \dots} \equiv P, \quad \text{la presión} \quad (2-4)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S, V, N_k} \equiv \mu_j, \quad \text{el potencial químico del componente } j \quad (2-5)$$

Con esta notación, la ecuación (2-2) se convierte en:

$$dU = TdS - PdV + \mu_1 dN_1 + \dots + \mu_j dN_j \quad (2-6)$$

El término $-PdV$ la ecuación (2-6) es identificado como el trabajo cuasi-estático dW_m . En el caso especial de que el número de moles sea constante, la ecuación (2-6) puede escribirse como:

$$\begin{aligned} TdS &= dV - dW_m & \text{si } dN_1 = dN_2 = \dots = dN_j = 0 \\ dV &= TdS - PdV \end{aligned} \quad (2-7)$$

De la misma manera identificamos TdS como el flujo de calor cuasi-estático.

$$dQ = TdS \quad (2-8)$$

Un flujo cuasi-estático de calor está asociado con un aumento de entropía del sistema.

Los términos restantes de la ecuación (2-6) representan un aumento de la energía interna asociado con la adición de materia a un sistema. Este tipo de flujo de energía, aunque con significado intuitivo, no es discutido frecuentemente fuera de la termodinámica y no tiene un nombre distintivo, lo llamaremos $\sum_j \mu_j dN_j$, el trabajo químico cuasi-estático.

$$dW_c \equiv \sum_{j=1}^i \mu_j dN_j \quad (2-9)$$

$$dU = dQ + dW_m + dW_c \quad (2-10)$$

Es conveniente definir, particularmente para aplicaciones en termodinámica de soluciones las siguientes funciones:

$$H^T = U^T + PV^T \quad \text{Entalpia}^* \quad (2-11)$$

$$A^T = U^T - TS^T \quad \text{Energia libre de Helmholtz} \quad (2-12)$$

$$G = H^T - TS^T \quad \text{Energia libre de Gibbs} \quad (2-13)$$

La energía libre de Gibbs juega el papel principal en el equilibrio de fases.

Diferenciando la ecuación (2-12) tenemos:

$$dA^T = dU^T - TdS^T - S^T dT \quad (2-14)$$

La sustitución de la ecuación (2-7), nos da:

$$dA^T = -PdV^T - S^T dT \quad (2-15)$$

De la misma manera se puede diferenciar la ecuación (2-13), y combinada con la ecuación diferencial de la Entalpia;

$$dH^T = TdS^T + V^T dP \quad (2-16)$$

y así tendremos:

$$dG^T = V^T dP - S^T dT \quad (2-17)$$

Considere un sistema cerrado de multicomponentes compuesto de un número arbitrario de fases en el cual la temperatura y la presión son uniformes (pero no necesariamente constantes). Se supone que el sistema no se encuentra en equilibrio inicialmente con respecto a la transferencia de masa entre fases y reacciones químicas. Cualesquiera cambio que ocurra en el sistema debe ser necesariamente irreversible, y debe llevar al sistema más cerca del estado de equilibrio. Podemos imaginar que el sistema se encuentra colocado dentro de los alrededores de tal manera que el sistema y los alrededores están siempre en equilibrio térmico y mecánico. El trabajo de expansión y de transferencia térmica son realizados entonces de manera reversible. Bajo estas circunstancias el cambio de entropía de los alrededores está dado mediante:

$$dS_{\text{alred}} = \frac{dQ_{\text{alred}}}{T_{\text{alred}}} = -\frac{dQ}{T} \quad (2-16)$$

* El superíndice T significa total.

Aquí la transferencia térmica con respecto al sistema tiene signo opuesto al de dQ_{alred} y la temperatura del sistema seemplaza a T_{alred} , debido a que ambos deben tener el mismo valor para la transferencia térmica reversible. La segunda ley de la termodinámica requiere que:

$$dS^T + dS_{alred} \geq 0 \quad (2-17)$$

donde S^T es la entropía total del sistema: una combinación entre (2-16) y (2-17) nos da:

$$dQ \leq TdS^T \quad (2-18)$$

Aplicando la primera ley de la Termodinámica:

$$dU^T = dQ - dW = dQ - PdV^T \quad (2-19)$$

$$\text{ó } dQ = dU^T + PdV^T$$

Combinando ésta ecuación con la ecuación (2-18) tenemos:

$$dU^T + PdV^T - TdS^T \leq 0 \quad (2-20)$$

A causa de que esta relación implica propiedades solamente, debe ser satisfecha para cambios de estado de cualquier sistema cerrado de temperatura y presión uniformes, sin restricción a las condiciones de reversibilidad mecánica y térmica supuestas en su derivación.

La desigualdad aplica a cualquier cambio aditivo del sistema entre estados de desequilibrio, y dicta la dirección del cambio que guie hacia el equilibrio.

La igualdad aplica para los cambios entre los estados de equilibrio (procesos reversibles). Así la ecuación (2-7) es un caso especial de la ecuación (2-20).

La ecuación (2-20) es tan general que su aplicación a problemas prácticos es difícil; las versiones restringidas son mucho más útiles. Por ejemplo, por inspección vemos que:

$$(dU^T)_{S^T, V^T} \leq 0 \quad (2-21)$$

Donde los suscritos nos indican las propiedades que son mantenidas con un valor constante. Similarmenete para los procesos que ocurren a U^T y V^T constantes.

$$(dS^T)_{U^T, V^T} \geq 0 \quad (2-22)$$

Un sistema aislado está restringido necesariamente a energía interna y volúmen constantes y para tal sistema, la segunda ley de la termodinámica nos indica que la ecuación (2-22) es válida.

Si un proceso está restringido a ocurrir a T y a P constantes, entonces la ecuación (2-20) se puede escribir:

$$dU_{T,P}^T + d(PV^T)_{T,P} - d(TS^T)_{T,P} \leq 0$$

$$\text{ó} \quad d(U^T + PV^T - TS^T)_{T,P} \leq 0$$

A partir de la definición de la energía interna de Gibbs, ecuación (2-13):

$$G^T = H^T - TS^T = U^T + PV^T - TS^T$$

Por lo tanto;

$$(dG^T)_{T,P} \leq 0 \quad (2-23)$$

De las expresiones que representan casos especiales de la ecuación (2-20), la ecuación (2-23) es la más útil, debido a que T y P son tratadas más convenientemente como constantes de lo que son tratadas otro par de variables de estado, tales como U^T y V^T asociadas a la ecuación (2-22).

La ecuación (2-23) indica que todos los procesos irreversibles que ocurren a T y P constantes proceden en una dirección tal que causan un decremento en la energía libre de Gibbs del sistema.

Por lo tanto el estado de equilibrio de un sistema cerrado es aquel estado para el cual la energía libre de Gibbs total es un mínimo con respecto a todos los cambios posibles a T y P dadas.

Este criterio provee un método general para los estados de equilibrio. Uno escribe una expresión para G^T como función del número de moles de los componentes en las diferentes fases, y después busca un conjunto de valores para el número de moles los cuales minimizan G^T , sujetos a las restricciones de la conservación de masa. Este procedimiento puede ser aplicado a problemas de fases, reacción química o a un equilibrio combinado de equilibrio de fases y reacción química, es más útil para problemas complejos de equilibrio.

En el equilibrio pueden ocurrir variaciones de estado diferenciales a T y P constantes sin producir ningún cambio en G^T . Este es el significado en la ecuación (2-23). Así tenemos otro criterio general para que un sistema este en equilibrio:

$$(dG^T)_{T,P} = 0 \quad (2-24)$$

Para aplicar este criterio se desarrolla una expresión para dG^T en función del número de moles de los componentes en las diferentes fases y se iguala a 0. La ecuación resultante en conjunto con aquellas que representan la conservación de masas, permiten la solución para el número de moles.

Si ahora restringimos nuestra consideración al equilibrio de fases podemos aplicar la ecuación (2-24). Al desarrollo de un criterio más especializado y de uso directo en el equilibrio.

Si se consideran dos fases en equilibrio en un sistema cerrado. Cada fase tomada por separado es un sistema abierto, capaz de transferir masa al otro.

Si combinamos la ecuación (2-11) y (2-13) tenemos:

$$G^T = U^T + PV^T - TS^T \quad (2-25)$$

Diferenciando tenemos:

$$dG^T = dU^T + PdV^T + V^T dP - TdS^T - S^T dT \quad (2-26)$$

Combinado esta expresión con la ecuación (2-6) obtendremos finalmente:

$$dG^T = -S^T dT + V^T dP + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j \quad (2-27)$$

Escribiendo esta ecuación para cada fase:

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dP + \sum_{j=1}^r \mu_j^\alpha dN_j^\alpha \quad (2-28)$$

$$dG^\beta = -S^\beta dT + V^\beta dP + \sum_{j=1}^r \mu_j^\beta dN_j^\beta$$

donde los superíndices α y β denotan las dos fases.

Note que se ha supuesto que T y P son constantes en ambas fases, las sumas de estas ecuaciones nos da dG^T y si se supone la condición de equilibrio establecida en la ecuación (2-24), el resultado es:

$$(dG^T)_{T,P} = \sum_{j=1}^r (\mu_j^\alpha dN_j^\alpha) + \sum_{j=1}^r (\mu_j^\beta dN_j^\beta) = 0$$

Sin embargo, el sistema está cerrado y no ocurre ninguna reacción química; los balances de materia por lo tanto, requieren:

$$dN_j^\beta = -dN_j^\alpha$$

Como resultado obtenemos:

$$\sum_{j=1}^i (\mu_j^\alpha - \mu_j^\beta) dN_j^\alpha = 0$$

A causa de que las cantidades dN_j^α son independientes y arbitrarias, la única forma en que ésta ecuación puede ser satisfecha es que sea cero para cada término separadamente. Por esto;

$$\mu_j^\alpha = \mu_j^\beta$$

Podemos generalizar éste resultado a más de dos fases considerando sucesivamente las fases por pares. El resultado general se expresa para π fases y N especies químicas mediante:

$$\mu_j^\alpha = \mu_j^\beta = \dots = \mu_j^\pi \quad (j=1,2,\dots,N) \quad (2-29)$$

2.1 FUGACIDAD. COEFICIENTES DE FUGACIDAD

La energía libre de Gibbs es una propiedad de particular importancia en la termodinámica química, por su única relación a la temperatura y presión a través de la ecuación:

$$dG = -SdT + VdP \quad (2-15)$$

Aplicada a 1 mol de fluido puro i a T constante, esta ecuación se convierte en:

$$dG_i = V_i dP \quad (T \text{ constante}) \quad (2-30)$$

Para un gas ideal $V_i = RT/p$ y

$$dG_i = RT \frac{dP}{P} \quad (T \text{ constante}) \quad (2-31)$$

ó

$$dG_i = RT d \ln P \quad (T \text{ constante})$$

Aunque correcta solo para un gas ideal, la simpleza en la forma de ésta ecuación sugiere que sería más conveniente reemplazar la presión P por una nueva función, que por definición haga que la ecuación resultante sea válida universalmente. Así escribimos.

$$dG_i = RT d \ln f_i \quad (T \text{ constante}) \quad (2-32)$$

donde f_i se llama la fugacidad de i puro, es una propiedad de i , con unidades de presión;

la ecuación (2-32) solo provee una definición parcial de f_i , por ello solo es posible calcular cambios en f_i , pero no valores absolutos de la misma. Para el caso especial de un gas ideal, dG_i como viene dada por la ecuación (2-32) puede ser igualada a $RTd \ln P$, la expresión particular de dG_i , aplicable a un gas ideal:

$$RTd \ln f_i = RTd \ln P$$

Integrando tenemos:

$$\ln f_i = \ln P + \ln c$$

$$f_i = cP \quad (\text{Gas ideal})$$

donde c es una constante. Completaremos la definición de f_i , especificando $c = 1$; o sea, definiremos la fugacidad de esa manera para un gas ideal que es igual a la presión. A causa de que el estado inicial en que un gas real representa un estado de gas ideal es a presión cero. La relación formal que completa la definición de f_i es:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{P} = 1 \quad (2-33)$$

Las ecuaciones (2-32) y (2-33) juntas proveen una definición de la fugacidad de una sustancia pura.

La fugacidad de un componente en solución \hat{f}_i , se define de una manera similar, la expresión análoga a la ecuación (2-32) es:

$$d\bar{G}_i = RTd \ln \hat{f}_i \quad (T \text{ constante}) \quad (2-34)$$

La definición se completa mediante una especificación análoga a la (2-33). Así:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i P} = 1 \quad (2-35)$$

Siendo x_i la fracción mol del componente i .

A causa de que una mezcla de gases ideales se comporta igual que una de gases reales $P \rightarrow 0$ la ecuación (2-35) puede ser escrita para cualquier componente en una mezcla de gases ideales de la manera siguiente:

$$\hat{f}_i = x_i P \quad (2-36)$$

El producto $x_i P$ es conocido como la presión parcial P_i de un componente i en una mezcla de gases y se usa frecuentemente en el equilibrio de fases y en el de reacciones químicas.

Debido a esta definición $p_i = x_i P$, podemos escribir:

$$\sum p_i = \sum x_i P = P \sum x_i = P \quad (2-37)$$

Esto es, la presión de una mezcla de gases es igual a la mezcla de sumas parciales de sus componentes individuales.

La presión ejercida por un mol de una mezcla de gases ideales es:

$$P = \frac{RT}{V}$$

donde V es el volumen molar de la mezcla. Si la mezcla contiene x_i moles de componente i , entonces esta cantidad de i puro ocupando el mismo volumen V a la misma temperatura ejerce una presión de componente puro dada por:

$$P_{i\text{ puro}} = \frac{x_i RT}{V} = x_i P = p_i$$

Así, la presión parcial es igual a la presión del componente puro para mezclas de gases ideales. Sin embargo, para gases reales esto no es cierto y la presión parcial no tiene significado físico.

Cuando la presión se aproxima a cero el volumen molar de un gas se aproxima a un valor infinito. La ecuación (2-30) lo guía a uno a concluir que la energía libre de Gibbs se aproxima a menos infinito a medida que $P \rightarrow 0$. Por otra parte la ecuación (2-32) define a la fugacidad de tal manera que se aproxima a la presión mientras $P \rightarrow 0$.

La naturaleza ligada a la fugacidad es una razón de peso de que es más útil que la energía libre de Gibbs en muchas aplicaciones.

El coeficiente de fugacidad se define como la razón que existe entre la fugacidad de un material y de su presión. Para los dos casos de un componente puro y de un componente en una mezcla homogénea, las ecuaciones de definición son:

Para una sustancia pura,

$$\Phi_i = \frac{f_i^V}{P} \quad (2-38)$$

Para un componente en solución,

$$\Phi_i = \frac{f_i}{x_i P} \quad (2-39)$$

Debido a que la fugacidad tiene unidades de presión, los coeficientes de fugacidad no tienen dimensiones.

Los valores de Φ_i y $\hat{\Phi}_i$ son calculados fácilmente a partir de valores de PVT. Las ecuaciones necesarias y sus derivaciones son similares. Por lo tanto, presentamos la derivación de Φ_i solamente.

Las ecuaciones (2-30) y (2-32) se combinan para dar:

$$RTd \ln f_i = V_i dP \quad (\text{T constante}) \quad (2-40)$$

La definición logarítmica de la expresión que define a Φ_i , ecuación (2-38), nos da:

$$d \ln f_i = d \ln \Phi_i + d \ln P = d \ln \Phi_i + \frac{dP}{P}$$

La sustitución de esta expresión para $d \ln f_i$ en la ecuación (2-40) nos da:

$$d \ln \Phi_i = \frac{PV_i}{RT} \frac{dP}{P} - \frac{dP}{P} \quad (\text{T constante})$$

A causa de que $\frac{PV_i}{RT} = \bar{Z}_i$, el factor de compresibilidad para el componente i , tenemos:

$$d \ln \Phi_i = (\bar{Z}_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (\text{T constante})$$

Finalmente la integración desde presión = cero, donde $\Phi_i = 1$ de acuerdo a la ecuación (2-33) hasta la presión P , da la ecuación requerida:

$$d \ln \Phi_i = \int_0^P (\bar{Z}_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (\text{T constante}) \quad (2-41)$$

A causa de que el volumen residual está relacionado al factor de compresibilidad mediante la expresión:

$$\Delta V_i = V_i' - V_i = \frac{RT}{P} - V_i = \frac{RT}{P} - \frac{\bar{Z}_i RT}{P} = -\frac{RT}{P} (\bar{Z}_i - 1)$$

V_i' = Volumen molar ideal

V_i = Volumen molar real

La ecuación (2-41) puede escribirse en una forma equivalente como:

$$\ln \Phi_i = -\frac{1}{RT} \int_0^P \left(\frac{RT}{P} - V_i \right) dP = -\frac{1}{RT} \int_0^P \Delta V_i' dP \quad (T \text{ constante}) \quad (2-42)$$

Las ecuaciones (2-41) y (2-42) han sido utilizadas ampliamente para el cálculo de los coeficientes de fugacidad y fugacidades a partir de datos experimentales de PVT.

Se puede derivar una ecuación similar para $\hat{\Phi}_i$ obteniendo:

$$\ln \hat{\Phi}_i = \int_0^P (\bar{Z}_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (T \text{ y } x \text{ constantes}) \quad (2-43)$$

A causa de que $\bar{Z}_i = P\bar{V}_i/RT$, otra forma de la ecuación (2-42) esta dada por:

$$\ln \hat{\Phi}_i = -\frac{1}{RT} \int_0^P \left(\frac{RT}{P} - \bar{V}_i \right) dP \quad (T \text{ y } x \text{ constantes}) \quad (2-44)$$

Nótese que para un gas ideal $Z_i = \bar{Z}_{i=1}$, y las ecuaciones (2-43) y (2-41) dan:

$$\Phi_i = \hat{\Phi}_i = 1$$

La ecuación (2-29) es un criterio general para el equilibrio entre fases. Establece que para fases múltiples a la misma T y P, la condición de equilibrio se satisface cuando el potencial químico de cada especie química en el sistema es el mismo en todas las fases.

Se puede derivar un criterio alternativo e igualmente general para el equilibrio entre fases. Se deriva de la ecuación (2-34). Por definición $\mu_i = \bar{G}_i$, y esta ecuación, puede escribirse como:

$$d\mu_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad (T \text{ constante})$$

La integración nos da:

$$\mu_i = RT \ln \hat{f}_i + \Theta_i$$

donde Θ_i es una constante que depende de la temperatura solamente. A causa de que todas las fases se encuentran a la misma temperatura, la sustitución de la ecuación precedente para las μ_i 's en la ecuación (2-29) nos conduce inmediatamente a:

$$f_i^a = f_i^b = \dots = f_i^n \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2-45)$$

2.2 LA REGLA DE LAS FASES. TEOREMA DE DUHEM

La regla de las fases para un sistema sin reacciones fué, presentada en la sección 1.2 sin prueba, ahora puede ser justificada. Considere un sistema consistente de π fases y conteniendo N especies no reaccionantes. El número de grados de libertad en el equilibrio es la diferencia entre el número de ecuaciones independientes que pueden ser escritas conectando estas variables. Las variables en la regla de las fases son temperatura, presión y $N - 1$ fracciones mol* para cada fase. El número total de estas variables es $2 + (N - 1) (\pi)$. Las cantidades de estas fases no son variables de la regla de las fases a causa de que no tienen influencia en el estado intensivo del sistema.

Las ecuaciones que pueden ser escritas que conectan las variables de la regla de las fases estan dadas por la ecuación (2-21) y (2-45). El número de ecuaciones de equilibrio entre fases independientes está representado por $(\pi - 1) (N)$. Estas ecuaciones relacionan los potenciales químicos que son funciones de la temperatura, presión y composición; las ecuaciones representan por eso relaciones que interconectan las variables de la regla de las fases. A causa de que F está dado por la diferencia entre el número de variables y el número de ecuaciones tenemos:

$$F = 2 + (N - 1)\pi - (\pi - 1) (N) \quad \text{ó} \quad F = 2 - \pi + N \quad (1-1)$$

El teorema de Duhem es otra regla, similar a la regla de las fases pero menos conocida. Establece que para cualquier sistema cerrado formado inicialmente por cantidades dadas de especies químicas, el equilibrio está completamente determinado cuando dos variables cualesquiera se fijan. Completamente determinado, no solo significa que el estado intensivo del sistema está fijo, también que las cantidades de las fases y así las propiedades tales del sistema completo están determinadas. En otras palabras, tanto las propiedades intensivas como extensivas están establecidas.

El estado de un sistema está determinado completamente cuando sabemos, además de las variables de la regla de las fases, el número total de moles en cada fase. Así el número total de ecuaciones es $(\pi - 1) (N) + N$, y la diferencia entre el número de variables y el número de ecuaciones es:

$$2 + (N - 1)\pi - [(\pi - 1) (N) + N] = 2$$

Este útil resultado también es válido para sistemas reaccionantes. Debe notarse que dos variables independientes sujetas a especificaciones arbitrarias, pueden ser intensivas o extensivas, sin embargo, el número de variables intensivas independientes está dada mediante la regla de las fases.

Así cuando $F < 2$, se debe fijar, por lo menos una variable extensiva para la determinación completa del sistema.

*Solo se requieren $N-1$ fracciones mol ya que $\sum x_i = 1.0$

Capítulo tres

TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO DE FASES

El tratamiento termodinámico del equilibrio de fases entre multicomponentes introducido por J.W. Gibbs, se basa en el concepto de potencial químico.

Dos fases están en equilibrio termodinámico cuando su temperatura, presión y la composición de fases se encuentra fija y cuando el potencial químico de cada componente presente, es el mismo en ambas fases.

Para propósitos de Ingeniería, el potencial químico es una cantidad difícil de manejar, G.N. Lewis demostró que una cantidad físicamente más significativa, equivalente al potencial químico podría obtenerse mediante una simple transformación, el resultado de esa transformación es una cantidad denominada **fugacidad**, la cual tiene unidades de presión.

Es conveniente pensar en la fugacidad como una presión termodinámica debido a que en una mezcla de gases ideales, la fugacidad de cada componente es igual a su presión parcial. En las mezclas reales la fugacidad puede ser considerada como una presión parcial corregida debido al comportamiento no ideal.

Para la fase vapor (superíndice v) y la fase líquida (superíndice L), a la misma temperatura, la ecuación de equilibrio para cada componente i se expresa en términos de la fugacidad f_i .

$$f_i^v = f_i^L \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3-1)$$

La ecuación anterior es de uso poco práctico, a menos que las fugacidades puedan relacionarse a las cantidades accesibles experimentalmente x , y , T y P , donde x representa a la composición (expresada en fracción mol) de la fase líquida, y representa la composición (también en fracción mol) de la fase vapor, T representa a la temperatura absoluta, y P a la presión total suponiendo que sea la misma para ambas fases.

La relación deseada entre las fugacidades y las cantidades accesibles experimentalmente se facilita mediante dos funciones auxiliares que son representadas mediante los símbolos ϕ y γ .

$$\Phi_i = \frac{f_i^V}{y_i P} = \text{Coeficiente de fugacidad} \quad (3-2)$$

El coeficiente de actividad relaciona la fugacidad de la fase líquida f_i^L con la fracción mol y la fugacidad en un estado estandar f_i^{0L} .

$$\gamma_i = \frac{f_i^L}{x_i f_i^{0L}} = \text{Coeficiente de actividad} \quad (3-3)$$

De las ecuaciones (3-1), (3-2) y (3-3) la ecuación de equilibrio para cualquier componente i se convierte en:

$$\Phi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^{0L} \quad (3-4)$$

La ecuación (3-4) es la ecuación clave para el cálculo del equilibrio líquido - vapor.

Para una fase líquida (superíndice ') en equilibrio con otra fase líquida (superíndice "), la ecuación análoga a la ecuación (3-1) es:

$$f_i' = f_i'' \quad (3-5)$$

Cuando se usa la misma fugacidad en estado de referencia estandar en ambas fases, la ecuación (3-5) puede escribirse como:

$$(\gamma_i x_i)' = (\gamma_i x_i)'' \quad (3-6)$$

La ecuación (3-6) es la ecuación clave para el cálculo del equilibrio líquido - líquido de multicomponentes.

3.1 EL COEFICIENTE DE FUGACIDAD

Existe una relación muy estrecha entre la fugacidad de un componente en fase vapor y las propiedades volumétricas de esa fase; estas propiedades están expresadas convenientemente en la forma de una ecuación de estado. Hay dos tipos comunes de ecuaciones de estado: una de estas expresa el volumen como función de la temperatura, presión, y número de moles, (ecuación explícita en el volumen) mientras que la otra expresa la presión como función de la temperatura, volumen y número de moles (ecuación explícita en la presión.). La segunda forma es la más común pero, debido a que la presión en lugar del volumen, es la variable independiente preferida; es más conveniente utilizar (cuando esto sea posible) una ecuación de estado explícita en el volumen.

El coeficiente de fugacidad es obtenido a partir de la relación termodinámica (2-41):

$$\ln \Phi_i = \int_0^P (\bar{Z}_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (3-7)$$

donde,

$$\bar{Z}_i = \frac{P \bar{v}_i}{RT} \quad (3-8)$$

Y el volúmen parcial molar \bar{v}_i está definido mediante:

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, \dots} \quad (3-9)$$

En la ecuación (3-9), V es el volúmen total que contiene n_i moles del componente i , n_j del componente j , etc.

La diferenciación se lleva a cabo de tal manera que, además de la temperatura y presión, todos los números de moles (excepto n_i) se mantienen constantes.

Para obtener las expresiones para determinar el coeficiente de fugacidad se utilizan comunmente las siguientes ecuaciones de estado:

1.- Redlich - Kwong

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)} \quad (3-10)$$

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RT^{3/2}V(V+b)}$$

2.- Redlich - Kwong - Soave

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\Omega_a}{\Omega_b} \frac{RTbF}{V(V+b)} \quad (3-11)$$

$$F = 1/T_r \left[1 + (0.480 + 1.574w - 0.176w^2)(1 - T_r^{0.4}) \right]^2$$

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{\Omega_a}{\Omega_b} \frac{bF}{V+b}$$

3.- Sugie - Lu

$$P = \frac{RT}{V-b+c} - \frac{a}{T^{1/2}(V+c)(V+b+c)} + \sum_{j=1}^{10} \frac{d_j T + e_j T^{-0.5}}{V^{j+1}} \quad (3-12)$$

$$Z = \frac{V}{V-b+c} - \frac{aV}{RT^{3/2}(V+c)(V+b+c)} + \sum_{j=1}^{10} \frac{d_j T + e_j T^{-1.5}}{RV^j}$$

4.- Lee - Erbar - Edminster

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V-b)} + \frac{bc}{V(V-b)(V+b)} \quad (3-13)$$

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a/RT}{(V-b)} + \frac{bc/RT}{(V-b)(V+b)}$$

5.-Benedict-Webb-Rubin

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{B_0 RT - A_0 - C_0 T^{-2}}{V^2} + \frac{bRT - a}{V^3} + \frac{a\alpha}{V^6} + \frac{c}{V^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{V^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{V^2} \right) \quad (3-14)$$

$$Z = 1 + \frac{B_0 RT - A_0 - C_0 T^{-2}}{RTV} + \frac{bRT - a}{RTV^2} + \frac{a\alpha}{RTV^3} + \frac{c}{RT^3 V^2} \left(1 + \frac{\gamma}{V^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{V^2} \right)$$

6.- Virial (incluyendo solo B)

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} + \dots \quad (3-15)$$

De estas ecuaciones y debido a que en la mezcla cloroformo - metanol interviene una sustancia polar (metanol) y la presión utilizada 583.1 mm de Hg las ecuaciones sugeridas (^ , *) serían:

Ver:
 ^ J.Prausnitz, T. Anderson. "Computer Calculations for Multicomponent Vapor - Liquid and Liquid - Liquid Equilibria" Prentice Hall. N.J. 1980. pág. 15.
 * Luis Felipe Moreno Molina " Comparación de 30 ecuaciones de estado para predecir propiedades de sustancias puras y de mezclas". Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de México, México D.F. 1983.

$$1.- \text{Surgie - Lu} \quad (3-12)$$

$$2.- \text{Virial (incluyendo solo B)} \quad (3-15)$$

Estas ecuaciones son sustituidas en la ecuación (3-7) y obtendremos:

Sugie - Lu

$$\ln \Phi_i = \ln \frac{f}{P} + \frac{(b-c)\beta_i - 0.08R\gamma_i\varepsilon}{V-b+c} + \frac{a(\beta_i - \alpha_i)}{bRT^{1.5}} \ln \frac{V+b+c}{V+c} +$$

$$\frac{a}{RT^{1.5}(V+b+c)} \left(\frac{c\beta_i + 0.08R\gamma_i\varepsilon}{V+c} - \beta_i \right) +$$

$$\frac{1}{RT} \sum_{j=1}^{10} \frac{i}{jV^j} \left\{ \left(j\beta_i + \gamma_i \frac{d_w^*}{d_j} \right) d_j T + \left[\alpha_i + (j-1)\beta_i + \gamma_i \frac{e_w^*}{e_j} \right] e_j T^{-0.5} \right\}$$

donde

$$\alpha_i = \frac{2}{\delta} \sum_k y_k \delta_{ik} - \delta$$

$$\beta_i = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{\varepsilon}$$

$$\gamma_i = \omega_i - \omega$$

$$\delta = \sum_k y_k \delta_{ik}$$

$$\delta_{ik} = \left(\frac{T_{ci}^{2.5}}{P_{ci}} \frac{T_{ck}^{2.5}}{P_{ck}} \right)^{0.5} (1 - k_{ik})$$

$$\varepsilon = \sum_k y_k \varepsilon_k$$

$$\varepsilon_k = \frac{T_{ck}}{P_{ck}}$$

Virial

$$\ln \Phi_i = \frac{\left(2 \sum_j y_j B_{ij} - B \right) P}{RT} \quad (3-17)$$

3.2 EL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD

Tal como se indica en la ecuación (3-3), el coeficiente de actividad está completamente definido solo si la fugacidad en el estado de referencia estandar, f_i^{0L} está especificada claramente. La definición de f_i^{0L} , es sin embargo, arbitraria y dictada solamente por conveniencia. Es necesario que f_i^{0L} sea la fugacidad del componente i , a la misma temperatura de la solución, a alguna composición y presión fijas; estas dos últimas variables sin embargo, pueden escogerse según se desee.

Es estrictamente conveniente que ciertos acuerdos sean adoptados en la elección de la fugacidad en el estado estandar. A la vez estos acuerdos son el resultado de dos consideraciones importantes:

- a) La necesidad de un tratamiento termodinámico no ambiguo de los componentes no condensables dentro de las soluciones líquidas.
- b) La relación entre los coeficientes de actividad dada por la ecuación de Gibbs - Duhem.

La primera de éstas consideraciones nos conduce a la normalización de los coeficientes de actividad para componentes no condensables, la cuál es diferente de aquella usada para los componentes condensables, y la segunda nos conduce a la definición y uso de coeficientes de actividad ajustados o independientes de la presión.

3.3 CONVENCIONES SIMETRICAS Y ASIMETRICAS PARA LA NORMALIZACION

Cuando hablamos de la normalización de los coeficientes de actividad, queremos decir una especificación del estado dentro del cual el coeficiente de actividad es la unidad, es costumbre normalizar el coeficiente de actividad de tal manera que:

$$\gamma_i \rightarrow 1 \quad \text{cuando} \quad x_i \rightarrow 1 \quad (3-18)$$

Para tales componentes, mientras la composición de la solución se aproxima a la del líquido puro, la fugacidad se iguala a la fracción mol multiplicada por la fugacidad en el estado estandar. En éste caso la fugacidad en estado estandar para el componente i es la fugacidad del líquido puro i a la temperatura T del sistema.

En muchos casos todos los componentes en una mezcla líquida son condensables y por lo tanto la ecuación (3-18) es utilizada para todos los componentes; en éste caso, y debido a que todos los componentes se tratan de la misma manera; se dice que la normalización de los coeficientes de actividad siguen una convención simétrica.

Sin embargo, si la solución líquida contiene un componente no condensable, la normalización que se muestra en la ecuación (3-18) no puede ser aplicada a ese

componente a causa de que un líquido supercrítico puro es físicamente imposible. Algunas veces es conveniente introducir el concepto de un líquido hipotético supercrítico y evaluar las propiedades mediante extrapolación; asumiendo que el componente en cuestión no se encuentra muy arriba de su temperatura crítica, éste concepto es útil tal y como se discutirá después. Nos referimos a esos líquidos como hipotéticamente condensables cada vez que siguen la convención adoptada en la ecuación (3-18). Sin embargo, para un componente altamente supercrítico (H_2 ó N_2 , por ejemplo; a temperatura ambiente) el concepto de líquido hipotético es de poco uso a causa de que la extrapolación de las propiedades de los líquidos puros en éste caso es tan excesiva que se pierde el significado físico.

Para un componente no condensable, es conveniente usar una normalización diferente de la que viene dada por la ecuación (3-18) en lugar de esa usaremos:

$$\gamma_i^* \rightarrow 1 \quad \text{a medida que } x_i \rightarrow 0 \quad (3-19)$$

El propósito del asterisco es el de llamar la atención a la diferencia de normalización.

De acuerdo a la ecuación (3-19), la fugacidad del componente i es igual a la fracción mol multiplicada por la fugacidad estandar de referencia de i en el límite en el que la fracción mol del componente i se vuelve muy pequeño. La región de concentración donde el coeficiente de actividad γ_i^* es (esencialmente igual a la unidad) se le llama región de solución diluida ó de la ley de Henry. En una solución binaria la constante característica para la solución ideal dividida es la constante de Henry H definida por:

$$H \equiv \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i^L}{x_i} \quad (3-20)$$

La constante de Henry es la fugacidad estandar de referencia para cualquier componente i , para el cual se normaliza mediante la ecuación (3-19).

En una solución binaria líquida que contiene un compuesto no condensable y otro condensable, es costumbre referirse al primero como soluto y al otro como disolvente. La ecuación (3-18) se usa para la normalización del coeficiente de actividad del disolvente y la ecuación (3-19) se usa para el soluto.

A causa de que las normalizaciones para los dos componentes no son las mismas, se dice que siguen una convención asimétrica.

La fugacidad en estado de referencia estandar del disolvente es la fugacidad del líquido puro.

La fugacidad de estado de referencia estandar del soluto es la constante de Henry.

El uso de la constante de Henry para la fugacidad del estado de referencia estandar significa que esta fugacidad para un componente no condensable depende no solo de la temperatura, también en la naturaleza del disolvente. Es esta característica en la convención asimétrica su más grande desventaja. Como resultado debe tenerse cuidado en el uso de esta convención para soluciones de multicomponentes.

3.4 LA ECUACION DE GIBBS - DUHEM

La fugacidad del estado estandar de cualquier componente debe ser evaluada a la misma temperatura que la de la solución, sin importar cual convención (simétrica o asimétrica) es utilizada para la normalización el coeficiente de actividad.

Pero, ¿qué podemos decir acerca de la presión? A bajas presiones, el efecto de la presión en las propiedades termodinámicas de las fases condensadas es despreciable y bajo esas condiciones las fugacidades de referencia son esencialmente independientes de la presión. A presiones mayores, sin embargo, éste no es el caso.

La presión a la cual las fugacidades de referencia son evaluadas más adecuadamente es sugerida mediante consideraciones basadas en al ecuación de Gibbs - Duhem que dice que a temperatura y presión constante:

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (T \text{ y } P \text{ constantes}) \quad (3-21)$$

La ecuación (3-21) es una ecuación diferencial que aplica igualmente a los coeficientes de actividad normalizados mediante la convención simétrica o asimétrica.

Solo en la forma integrada de la ecuación de Gibbs - Duhem se logra que el tipo de normalización se tome en cuenta en una condición limite.

Se han derivado formas más generales de la ecuación de Gibbs - Duhem para permitir variaciones en la temperatura o presión (o ambas) pero estas no son útiles para nuestros propósitos debido a que no son integradas fácilmente. La ecuación (3-21) esta satisfecha mediante varias formas algebraicas simples que relacionan $\ln \gamma$ con x ; son ejemplos bien conocidas las ecuaciones de Margules y Van Laar pero existen muchas otras que son soluciones a la ecuación diferencial de Gibbs - Duhem.

Si variamos la composición de una mezcla líquida sobre todos los valores de composición posibles a temperatura constante, la presión de equilibrio no permanece constante. Por lo tanto, si se usan formas integradas de la ecuación de Gibbs - Duhem [ecuación (3-21)] para correlacionar los datos isotérmicos de los coeficientes de actividad, es necesario que todos los coeficientes de actividad sean evaluados a la misma presión.

Desafortunadamente, sin embargo, los coeficientes de actividad obtenidos experimentalmente no están a la misma presión y por lo tanto deben ser corregidos a partir de la presión total experimental P y hasta la presión de referencia designada como P' lo cual puede hacerse mediante relaciones termodinámicas rigurosas a temperatura constante y composición:

$$\gamma_i^{(P')} = \gamma_i^{(P)} \exp \int_P^{P'} \frac{\bar{V}_i^L}{RT} dP \quad (3-22)$$

donde \bar{V}_i^L es el volumen molar parcial del líquido. La ecuación (3-22) es independiente de la forma de normalización usada para $\gamma_i^{(P)}$.

Al coeficiente de actividad $\gamma_i^{(P')}$ (ó $\gamma_i^{*(P')}$) se le llama un coeficiente de actividad ajustado porque ha sido corregido por el efecto de la presión y, a causa de esto es independiente de la presión experimental P , puede ser utilizada en la ecuación isotérmica e isobárica de Gibbs - Duhem [ecuación (3-21)] y sus diferentes formas integradas.

3.5 FUGACIDAD EN EL ESTADO DE REFERENCIA PARA UN COMPONENTE CONDENSABLE

Podemos considerar ahora la forma más conveniente para escribir la fugacidad de la fase líquida del componente i . Primeramente consideraremos la forma más conveniente para escribir la fugacidad de la fase líquida del componente i y escribiremos:

$$f_i^L = \gamma_i^{(P')} x_i f_i^{0L} \exp \int_{P'}^P \frac{\bar{V}_i^L}{RT} dP \quad (3-23)$$

Escogemos esta forma porque queremos expresar la fugacidad f_i^L en términos del coeficiente de actividad ajustado $\gamma_i^{(P')}$, el cual, a la vez puede relacionarse a la composición mediante una forma integrada de la ecuación isotérmica e isobárica de Gibbs - Duhem. La definición de f_i^{0L} ahora sigue directamente de la ecuación (3-23) utilizando la condición de normalización para un componente condensable utilizado en la integración de la ecuación de Gibbs - Duhem, o sea, $\gamma_i^{(P')} \rightarrow 1$ a medida que $x_i \rightarrow 1$.

Encontramos que la fugacidad en el estado de referencia es la fugacidad del líquido puro i a la temperatura de la solución y a la presión de referencia P' .

La fugacidad en el estado de referencia está representado por:

$$f_i^{0L} = P_i^{sat} \Phi_i^{sat} \exp \int_{P_i^{sat}}^{P'} \frac{V_i^L}{RT} dP \quad (3-24)$$

donde;

P_i^{sat} = Presión de vapor de saturación del líquido puro i a la temperatura T .

Φ_i^{sat} = Coeficiente de fugacidad del vapor saturado i a la temperatura T y Presión P_i^{sat} .

V_i^L = Volúmen molar del líquido i puro a temperatura T .

En éste trabajo, la presión de referencia P' se fija en cero para todos los componentes.*

Para tales condiciones es una práctica común fijar $P' = P^{sat}$ en las ecuaciones (3-23) y (3-24), junto con la suposición de que $\bar{V}_i^L = V_i^L$, sustituyendo en (3-23) tenemos:

$$f_i^L = \gamma_i x_i (P_i^{sat} \Phi_i^{sat}) \exp \int_{P_i^{sat}}^{P'} \frac{V_i^L}{RT} dP \quad (3-23a)$$

En éste caso, no hay superíndice en γ porque, por suposición, γ es independiente de la presión. La desventaja de éste procedimiento, es que la presión de referencia es diferente para cada componente, y como consecuencia introduce una inconsistencia en la ecuación isobárica de Gibbs - Duhem [ecuación (3-21)] En muchos casos, pero no en todos, esta inconsistencia no es de importancia práctica.

3.6 FUGACIDAD EN EL ESTADO DE REFERENCIA PARA UN COMPONENTE NO CONDENSABLE

Para un componente no condensable escribimos:

$$f_i^L = \gamma_i^{(P')} x_i f_i^{0L} \exp \int_{P'}^P \frac{V_i^L}{RT} dP \quad (3-25)$$

Utilizando la normalización $\gamma_i^{(P')} \rightarrow 1$ cuando $x_i \rightarrow 1$, encontramos que f_i^{0L} es la constante de Henry evaluada a la temperatura y presión que del sistema igual P' .

* Cuando la presión es baja y las condiciones de mezcla se encuentran lejos de las condiciones críticas, los coeficientes de actividades son esencialmente independientes de la presión.

Normalmente, la constante de Henry para el soluto 2 en el disolvente 1 se determina experimentalmente a la presión de vapor del disolvente P_i^{sat} . El efecto de la presión en la constante de Henry esta dada por:

$$H_{2,1}^{(P')} = H_{2,1}^{(P_i^{sat})} \exp \int_{P_i^{sat}}^{P'} \frac{\bar{V}_2^\infty}{RT} dP. \quad (3-26)$$

donde, ∞ indica solución infinita. Cuando $P' = 0$, la corrección en la ecuación (3-26) es pequeña usualmente y frecuentemente despreciable.

Conocemos poco acerca de $\gamma_i^{(P')}$ para los componentes no condensables a causa de que han sido obtenidos pocos datos experimentales y se le ha dado poca atención a la termodinámica molecular de las soluciones concentradas de componentes no condensables disueltos en disolventes líquidos.

Por eso pondremos atención solamente a la región diluida; donde la fracción mol del componente no condensable en la fase líquida es pequeña. Para esta región supondremos:

$$\gamma_i^{(P')} \exp \int_{P'}^P \frac{\bar{V}_i^L}{RT} dP = 1 \quad (3-27)$$

En las soluciones diluidas típicas $\gamma_i^{(P')} < 1$ y $\bar{V}_i^L > 0$, se concluye inmediatamente que la ecuación (3-27) nos da una aproximación razonable cada vez que $x_i \ll 0$ y cada vez que $P - P'$ es pequeña de tal manera que;

$$\int_{P'}^P \frac{\bar{V}_i^L}{RT} dP \ll 1$$

A causa de la aproximación dada por la ecuación (3-27), obtenemos un método conveniente para determinar f_i^{ol} para un soluto no condensable disuelto en una mezcla de disolventes. Para éste caso, f_i^{ol} es la constante de Henry para el componente i en la mezcla de disolventes, evaluada a la temperatura del sistema T y a la presión de referencia P' .

3.7 RESUMEN DE ECUACIONES IMPORTANTES

Para el equilibrio líquido - vapor de multicomponentes, la ecuación de equilibrio para cada componente condensable i es:

$$\Phi_{i,y,P} = \gamma_i^{(P')} x_i f_i^{0L} \exp \int_{P'}^P \frac{\bar{V}_i^L}{RT} dP \quad (3-28)$$

donde la fugacidad en el estado de referencia viene dada por:

$$f_i^{0L} = P_i^{sat} \Phi_i^{sat} \exp \int_{P_i^{sat}}^{P'} \frac{V_i^L}{RT} dP \quad (3-29)$$

Para un componente no condensable, la ecuación de equilibrio está limitada a la región diluida ($x_i \ll 1$) y es:

$$\Phi_{i,y,P} = H_M^i x_i \quad (3-30)$$

donde H_M^i es la constante de Henry para el soluto i en la mezcla de disolventes.

Para el equilibrio líquido - líquido, la ecuación de equilibrio para cada componente es:

$$\left(\gamma_i^{(P')} x_i \right)' = \left(\gamma_i^{(P')} x_i \right)'' \quad (3-31)$$

Capítulo cuatro FASE VAPOR

En los cálculos para el equilibrio líquido - vapor, es necesario calcular por separado la fugacidad de cada componente en cada una de las dos fases. Las fases líquido y vapor requieren de técnicas diferentes; en éste capítulo consideraremos los cálculos para la fase vapor.

A presiones hasta de unos cuantos bars, la fase vapor es de una densidad relativamente baja. En promedio las moléculas interaccionan entre sí menos fuertemente de lo que hacen las moléculas en la fase líquida mucho más densa. Por eso es común suponer para efectos de simplificación, que la no idealidad en los sistemas líquido - vapor existe en la fase líquida y que la fase vapor puede ser tratada como un gas ideal. Esto nos conduce a un estado simple, que dice que la fugacidad del componente i está dada mediante su presión parcial (el producto de y_i , la fracción mol de i en el vapor, y P , la presión total). Una simplificación menos restringida es la regla de la fugacidad de Lewis,* la cual define a la fugacidad de i en la mezcla vapor como proporcional a su fracción mol en la fase vapor; la constante de proporcionalidad es la fugacidad del vapor i puro a la temperatura y presión de la mezcla.

Estas simplificaciones son atractivas a causa de que hacen más fáciles los cálculos del equilibrio líquido - vapor; los factores K_i ($K_i \equiv y_i/x_i$) y las volatilidades relativas ($\alpha_{ij} = K_i/K_j$) no son funciones de la composición del vapor. Como resultado de esto no se requieren iteraciones, cuando se llevan a cabo cálculos de punto de burbuja y cálculos de evaporación espontánea.

Desafortunadamente, la suposición de gas ideal puede algunas veces producir errores serios. Mientras que los errores con la ley de Lewis son frecuentemente menores, esa regla tiene problemas propios al evaluar la fugacidad de una sustancia ficticia, a causa de que al menos uno de los componentes condensables no puede, en general, existir como vapor puro a la temperatura y presión de la mezcla.

* J.M. Prausnitz. Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria. 1969. pags. 22 y 23

Con la existencia de las computadoras electrónicas, no es necesario hacer simplificaciones drásticas para reducir los cálculos a proporciones manejables. Bajo ciertas condiciones favorables, la condición supuesta de gas ideal y la regla de fugacidad de Lewis proveen aproximaciones excelentes. Pero aún a presiones moderadas la suposición de gas ideal puede tener errores del 5 al 10%, para componentes típicos y la regla de Lewis solo es buena para el componente presente en exceso en la fase vapor. Para una mezcla típica, la no idealidad en la fase líquida parece ser dominante, pero en muchos casos, la no idealidad de la fase vapor es también significativa.

Este capítulo presenta un método general para estimar las no idealidades en la mezcla vapor conteniendo cualquier número de componentes, éste método se basa en las ecuaciones de estado viriales para sustancias ordinarias. El método es limitado a presiones limitadas tales como las frecuentemente encontradas en el equipo técnico de Ingeniería Química, y solo se utiliza para condiciones alejadas del punto crítico de la mezcla.

4.1 COEFICIENTE DE FUGACIDAD

La fugacidad f_i^v para un componente i en fase vapor está relacionada a su fracción mol y_i en fase vapor y a la presión total P ; mediante el coeficiente de fugacidad:

$$\phi_i = \frac{f_i^v}{y_i P} \quad (4-1)$$

El coeficiente de fugacidad es una función de la temperatura, la presión total y la composición de la fase vapor; puede ser calculada a partir de datos volumétricos para la mezcla vapor. Para una mezcla que contiene n componentes, esos datos pueden ser expresados en la forma de una ecuación de estado explícita en la presión:

$$P = P(T, V, n_1, n_2, \dots, n_n) \quad (4-2)$$

donde V es el volumen total compuesto de n_1 moles de 1, n_2 moles de 2, etc. El coeficiente de fugacidad puede ser encontrado mediante la ecuación de estado usando la relación termodinámica:

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j, n_n} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad (4-3)$$

Donde Z es el factor de compresibilidad de la mezcla vapor.

$$Z = \frac{PV}{(n_1 + n_2 + \dots + n_n)RT} = \frac{Pv}{RT} \quad (4-4)$$

De otra manera, los datos PVT - n pueden expresarse funcionalmente como:

$$V=(n_1 + n_2 + \dots + n_n)V(T, P, y_1, y_2, \dots, y_m) \quad (4-5)$$

El coeficiente de fugacidad se calcula a partir de:

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j,n_k} - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (4-6)$$

Si la mezcla vapor contiene solo gases ideales, las integrales en las ecuaciones (4-3) y (4-6) tienen un valor de 0, Z es igual a 1 para todas las composiciones, y ϕ_i es igual a 1 para cada componente *i*.

A presiones bajas, típicamente menores a 1 bar = 1.013 atm, es una buena suposición frecuentemente fijar $\phi = 1$, pero aún a presiones moderadamente bajas de 1 a 10 bars, ϕ , es significativamente diferente a la unidad especialmente si *i* es un compuesto polar.

Es importante el ser consistente en el uso de los coeficientes de fugacidad, cuando se reducen los datos experimentales para obtener los coeficientes de actividad, un método particular debe adaptarse para el cálculo de los coeficientes de fugacidad. Este mismo método debe ser utilizado cuando se utilizan correlaciones de coeficientes de actividad para generar equilibrio líquido - vapor.

4.2 LA ECUACION VIRIAL

Se han propuesto numerosas ecuaciones empíricas de estado, pero la ecuación virial con bases teóricas (Mason and Spurling 1969) es la más útil para nuestros propósitos, utilizaremos esta ecuación para el sistema cloroformo - metanol.

La ecuación virial de estado es una serie de potencias en el volumen molar recíproco o en la presión:

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \quad (4-7a)$$

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} + C \left(\frac{P}{RT} \right)^2 + \dots \quad (4-7b)$$

Las cuales truncadas en el segundo coeficiente nos dan:

$$Z = 1 + \frac{B}{V} \quad (4-8a)$$

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (4-8b)$$

donde V es el volúmen molar del gas, B es el segundo coeficiente virial, C y C' son los terceros coeficientes viriales.

Para un vapor puro los coeficientes viriales son funciones solamente de la temperatura; para una mezcla son también funciones de la composición. Una ventaja de la ecuación virial es que existen relaciones teóricamente válidas entre los coeficientes viriales de la mezcla y de su composición. Estas relaciones son:

$$B_{\text{mezcla}}(T, y_1, \dots, y_m) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j B_{ij}^{(T)} \quad (4-9)$$

$$C_{\text{mezcla}}(T, y_1, \dots, y_m) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m y_i y_j y_k C_{ijk}^{(T)} \quad (4-10a)$$

$$C'_{\text{mezcla}} = C_{\text{mezcla}} - (B_{\text{mezcla}})^2 \quad (4-10b)$$

Donde los coeficientes individuales B_{ij} y C_{ijk} son funciones solo de temperatura. Cuando las ecuaciones (4-7a), (4-9) y (4-10a) son sustituidas en la ecuación (4-3), obtenemos:

$$\ln \phi_i = \frac{2}{V} \sum_{j=1}^m y_j B_{ij} + \frac{3}{2V^2} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m y_j y_k C_{ijk} + \dots - \ln Z \quad (4-11a)$$

La ecuación (4-11a) es algo inconveniente, primero porque es preferible utilizar la presión en lugar del volúmen como muestra variable independiente, y segundo porque se conoce poco acerca de los terceros coeficientes viriales C_{ijk} . Es por eso más práctico sustituir las ecuaciones (4-7b) y (4-8) en la ecuación (4-6) despreciando todos los terceros coeficientes viriales. Entónces obtenemos:

$$\ln \phi_i = \left(2 \sum_{j=1}^m y_j B_{ij} - B_{\text{mezcla}} \right) \frac{P}{RT} \quad (4-11b)$$

Existe mucha experimentación teórica y experimental para los segundos coeficientes viriales B_{ij} , para los dos casos $i = j$ y para $i \neq j$. Pero poco se conoce acerca de los coeficientes viriales más altos. Como consecuencia, la ecuación virial debe ser usada solamente para densidades bajas o moderadas; en principio la ecuación responde para densidades más altas, pero a esas densidades, se requiere un gran número de coeficientes viriales para darnos una representación correcta.

A densidades moderadas, la ecuación (4-11b) nos da una buena aproximación. Esta aproximación debe ser utilizada a densidades menores de la mitad de la densidad crítica, como una aproximación, la ecuación virial truncada después del segundo término; las ecuaciones (4-8a) y (4-8b) son válidas para el intervalo siguiente:

$$P \leq \frac{T \sum_{i=1}^m y_i P_{ci}}{2 \sum_{i=1}^m y_i T_{ci}} \quad (4-12)$$

Donde P_{ci} y T_{ci} se refieren a la presión crítica y temperatura del componente i (Prausnitz, 1957)*. Para muchas operaciones industriales, tales como la destilación, absorción, o separación por flasheo a presiones moderadas, la ecuación (4-12) puede cumplirse.

Para usar la ecuación (4-11b), necesitaremos coeficientes B_{ij} que dependan de la temperatura. (Esto será discutido a detalle en el apéndice A).

Los parámetros requeridos para cada componente son:

T_c	Temperatura Crítica
P_c	Presión Crítica
μ	Momento dipolo
R_D	Radio medio de giro
η	Parámetro de asociación

Para cada par binario.
Parámetro de asociación η_{ij} .

*Prausnitz J.M. Chem Eng S.C. 6, 112, (1957)

La figura 4.1 muestra los segundos coeficientes viriales para 4 líquidos puros, como función de la temperatura. Los segundos coeficientes viriales para fluidos típicos son negativos y aumentan así a medida que la temperatura baja; cuando la temperatura es aproximadamente 2.5 la temperatura crítica (punto Boyle), el segundo coeficiente virial se convierte en positivo. En una temperatura dada abajo del punto Boyle; la magnitud del segundo coeficiente virial aumenta en función del tamaño molecular y la polaridad.

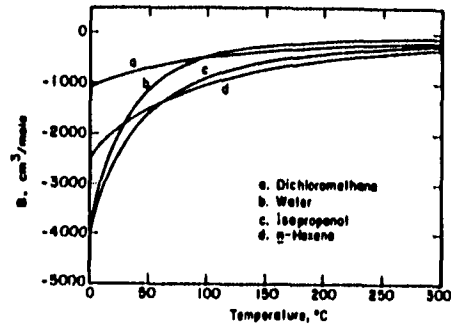


Figura 4.1 Segundos coeficientes viriales para cuatro fluidos.

La figura 4.2 muestra los coeficientes viriales B_{11} , B_{22} y B_{12} para dos sistemas binarios: acetona - ciclohexanona y acetato de etilo - cloroformo.

En el primer sistema [acetona(1), ciclohexanona(2)] las fuerzas intermoleculares entre moléculas iguales son similares a las de las moléculas diferentes y por lo tanto la curva B_{12} se encuentra entre las curvas B_{11} y B_{22} . Sin embargo, en el segundo sistema [acetato de etilo(1) - cloroformo(2)], las fuerzas intermoleculares entre las moléculas diferentes son más fuertes que aquellas que entre moléculas iguales; el cloroformo y el acetato de etilo forman enlaces de hidrógeno entre ellos, pero solo enlaces muy débiles entre ellos mismos.

Por eso la curva para B_{12} se encuentra abajo de las de B_{11} y B_{22} .

Las figuras 3 y 4 muestran coeficientes de fugacidad para dos sistemas binarios calculados con la ecuación (4-11b). Aunque la presión no es alta, las desviaciones de la idealidad y de la regla de Lewis no son despreciables.

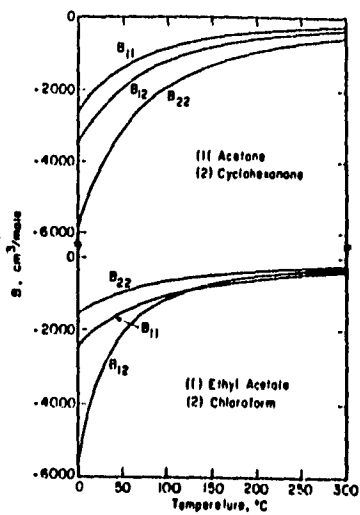


Figura 4.2 .Segundos coeficientes viriales para cuatro sistemas binarios

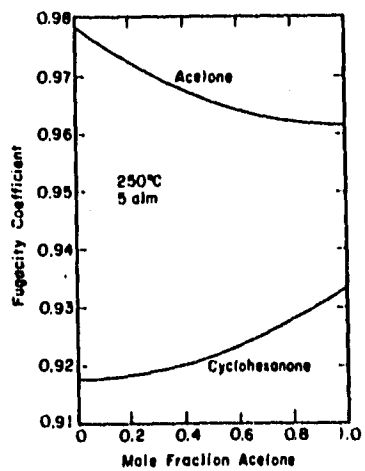


Figura 4.3 .Coeficientes de fugacidad para el sistema acetona ciclohexanona

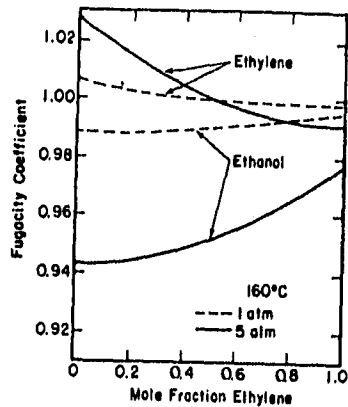


Figura 4.4 . Coeficientes de fugacidad para el sistema etileno-etanol

4.3 CONCLUSION. EFECTO DE LAS VARIABLES INDEPENDIENTES EN LA NO IDEALIDAD EN FASE VAPOR

Un componente en una mezcla vapor exhibe un comportamiento no ideal, debido a las interacciones moleculares, solo cuando esas interacciones son muy débiles o muy poco frecuentes se aproximan al comportamiento ideal.

El coeficiente de fugacidad ϕ_i es una medida de la no idealidad y los valores de ϕ_i que son diferentes a la unidad, son una medida de la intensidad de la interacción entre la molécula i con sus vecinos. El coeficiente de fugacidad depende de la presión, la temperatura y de la composición del vapor; ésta dependencia, en la región de presiones moderadas es cubierta por la ecuación virial truncada, como a continuación se comenta:

a) a T y y constante un aumento en P causa que ϕ_i se aparte de la unidad, usualmente en la dirección $\phi_i < 1$.

b) a P y y constantes, un aumento en T causa que ϕ_i se aproxime a la unidad.

c) a P y T constantes, el efecto de la composición en ϕ_i es mucho mayor cuando y_i es pequeño. Si y_i está cerca de la unidad, el cambio en la composición tiene relativamente poco efecto en ϕ_i .

A P , T y y , constantes el efecto de la molécula j en ϕ , es más pronunciado en la medida en que j es químicamente muy diferente a i .

En las mezclas polares donde pueden ocurrir interacciones específicas tales como los puentes de hidrógeno, el efecto de la composición puede ser muy grande, un ejemplo bien conocido es el del sistema éter dietílico - cloroformo, donde son formados puentes de hidrógeno entre moléculas diferentes pero no en las moléculas iguales.

Mientras que las correcciones en la fase vapor pueden ser pequeñas para las moléculas no polares a presiones bajas, tales correcciones no son despreciables usualmente para las mezclas que contienen moléculas polares.

Capítulo cinco
FASE LIQUIDA

Para reproducir el equilibrio líquido - líquido o el equilibrio líquido - vapor, en los sistemas de multicomponentes, requerimos de un método para calcular la fugacidad de un componente i en una mezcla líquida. A la temperatura T y presión P del sistema, esta fugacidad se escribe en función de 3 términos:

$$f_i^L = \gamma_i^{(P')} x_i \left[f_i^{(P')} \exp \frac{\bar{V}_i^L (P - P')}{RT} \right] \quad *$$
(5-1)

donde, tal como fué discutido en el capítulo 3, γ es el coeficiente de actividad a la presión de referencia P' , x es la fracción mol y la fugacidad de referencia, entre corchetes, es el producto de la fugacidad de referencia a P' por el factor de corrección de Poynting**, la ecuación (5-1) supone que el volúmen parcial molar \bar{V}_i^L es una función solo de la temperatura. Sigue entonces que para un componente condensable, a una temperatura fija, \bar{V}_i^L puede ser reemplazado por V_i^L a una temperatura y presión del sistema.

Para nuestra presión de referencia, escogemos $P' = 0$. Por eso, la cantidad $f_i^{(P')}$, también escrita como $f_i^{(P^0)}$ cuando $P' = 0$, es la fugacidad del líquido puro i a la temperatura del sistema, corregida a presión 0. Se obtiene a partir de:

$$f_i^{(P^0)} = P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp \frac{\bar{V}_i^L P_i^{sat}}{RT} \quad (5-2)$$

* f^o es la misma aquí, que f^{0L} en la ecuación (3-23)
 ** El término exponencial en la ecuación (5-1) es la corrección de Poynting

donde P_i^{sat} es la presión de saturación (vapor) del líquido puro i y ϕ_i^{sat} es el coeficiente de fugacidad de i puro, ambos a la misma temperatura T .

En la ecuación (2), el término importante es P^{sat} ; los otros términos nos proveen correcciones, las cuales a presiones de bajas a moderadas son cercanas a la unidad. Para usar la ecuación (5-2); necesitamos datos de presión de vapor y datos de la densidad de líquidos como función de la temperatura. También necesitamos coeficientes de fugacidad tal como son discutidos en el capítulo 4.

La presión de saturación viene representada por la ecuación de Antoine a presiones menores de 2 atmósferas.

$$\ln \frac{P_i^{sat}}{P_c} = A_{i1} - \frac{A_{i2}}{T + A_{i3}} \quad (5-3)$$

P_i^{sat} = Presión de saturación para el componente i (Psia)

P_c = Presión crítica del componente i (Psia)

A_{i1}, A_{i2}, A_{i3} = Constantes para cada componente

T = Temperatura en grados Farenheith

Otra variante de la ecuación de Antoine encontrada en la literatura es:

$$\ln P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{C + T} \quad (5-4)$$

P_i^{sat} = Presión de saturación en mm. de Hg

A, B y C constantes

T = Temperatura en °K ó °C.

Utilizando la ecuación virial truncada en el segundo término tenemos:

$$\phi_i^{sat} = \exp \frac{B_{ii} P_i^{sat}}{RT} \quad (5-5)$$

ϕ_i^{sat} = El coeficiente de fugacidad para un componente i puro como vapor saturado.

$$\bar{V}_i^L = \left[\frac{\partial (nV)}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (5-6)$$

Esta ecuación define el volumen molar parcial \bar{V}_i de la especie en solución. Es simplemente la respuesta volumétrica del sistema a la adición a T constante y P a una cantidad diferencial de especie i . Una propiedad molar parcial puede definirse de una manera similar para cada propiedad termodinámica extensiva. Si M representa el valor molar de esa propiedad, escribimos la ecuación general que define una propiedad molar parcial como:

$$\bar{M}_i \equiv \left[\frac{\partial M}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j, \dots, n_n} \quad (5-7)$$

\bar{M}_i = Propiedad molar parcial.
 M = Valor molar de la propiedad.
 n_i = moles del componente i .

5.1 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

En una mezcla líquida, todos los coeficientes de actividad están directamente relacionados a la energía molar en exceso de Gibbs la cual se define mediante:

$$G^E = G_i - G_i^d \quad (5-8)$$

Multiplicando esta ecuación por n y derivando con respecto a n_i a T , P y n_j constantes nos da el valor parcial de la energía de Gibbs.

$$\bar{G}_i^E = \bar{G}_i - \bar{G}_i^d \quad (5-9)$$

De acuerdo a la ecuación (2-32), una vez integrada T y P constantes para el cambio de la especie i de un estado de i puro, donde $\bar{G}_i = G_i$ y $f_i^L = f_i^{(P^0)}$, a un estado en solución a una fracción mol arbitraria x_i ,

$$\bar{G}_i - G_i = RT \ln \frac{f_i^L}{f_i^{(P^0)}} \quad , \quad \bar{G}_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j, \dots, n_n} \quad (5-10)$$

La ecuación para soluciones ideales es:

$$\bar{G}_i^d = \mu_i^d = G_i + RT \ln x_i$$

y nos da la energía molar parcial de Gibbs para la especie i en una solución ideal.

$$\bar{G}^{id} - G_i = RT \ln x_i \quad (5-11)$$

restando (5-11) de (5-10) obtenemos:

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} = RT \ln \frac{f_i^L}{x_i f_i^{(P0)}} \quad (5-12)$$

de acuerdo a la ecuación (5-9), $\bar{G}_i - \bar{G}_i^{id}$ es la energía parcial en exceso de Gibbs \bar{G}_i^E ; y a la relación dimensional $\frac{f_i^L}{x_i f_i^{(P0)}}$, se le llama coeficiente de actividad de la especie i en solución y se le dá el símbolo de γ . Así, por definición:

$$\gamma_i \equiv \frac{f_i^L}{x_i f_i^{(P0)}} \quad (5-13)$$

$$\text{y} \quad \frac{\bar{G}_i^E}{RT} = \ln \gamma_i \quad (5-14)$$

para una solución ideal $\bar{G}_i^E = 0$ y por lo tanto, $\gamma_i = 1$. Para éste caso la ecuación (5-13) se torna en:

$$f_i^L = x_i f_i^{(P0)} \quad (5-15)$$

A esta expresión se le conoce como la regla de Lewis/Randall.

Debido a que \bar{G}_i^E/RT es una propiedad parcial con respecto a G^E/RT , se concluye a partir de la ecuación (5-14) que $\ln \gamma_i$ es también una propiedad parcial con respecto a G^E/RT . Como resultado final tendremos:

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (nG^E / RT)}{\partial x_i} \right]_{P, T, n_j, n_k} \quad (5-16)$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad \text{Ver apéndice C} \quad (5-17)$$

$$y \quad \sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (T \text{ y } P \text{ constantes}) \quad (5-18)$$

$$x_i = \frac{n_i}{n_T} \quad , \quad n_T = \sum_i n_i$$

La utilidad de estas ecuaciones se deriva del hecho de que los valores de γ_i son accesibles experimentalmente a través de datos de equilibrio líquido - vapor.

El problema restante será el de encontrar una ecuación adecuada que represente G^E/RT en función de la temperatura y composición. Los siguientes modelos serán utilizados:

- 1.- Margules
- 2.- Van Laar
- 3.- Wilson
- 4.- NRTL
- 5.- UNIQUAC

TABLA 5.1 Modelos para la energía en exceso de Gibbs y los coeficientes de actividad para sistemas binarios.

NOMBRE	g^E / RT	PARAMETROS BINARIOS	$\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$
Margules 3 sufijos	$g^E / RT = x_1 x_2 [A_{12} x_2 + A_{21} x_1]$	A_{12}, A_{21}	$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12}) x_1]$ $\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21}) x_2]$
Van Laar	$g^E / RT = x_1 x_2 \left[\frac{A_{12} A_{21}}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right]$	A_{12}, A_{21}	$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(1 + \frac{A_{12} x_1}{A_{21} x_2} \right)^{-2}$ $\ln \gamma_2 = A_{21} \left(1 + \frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1} \right)^{-2}$
Wilson	$g^E / RT = -x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21})$	$\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$	$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right)$ $\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) + x_1 \left(\frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} - \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} \right)$
NRTL	$g^E / RT = x_1 x_2 \left[\frac{G_{21} \tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{G_{12} \tau_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right]$ donde: $\tau_{12} = \frac{\Delta g_{12}}{RT}$ $\tau_{21} = \frac{\Delta g_{21}}{RT}$ $G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})$ $G_{21} = \exp(-\alpha_{21} \tau_{21})$	$\Delta g_{12}, \Delta g_{21}, \alpha_{12}$	$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{G_{12} \tau_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right]$ $\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{G_{21} \tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]$

UNIQUAC	$g^E / RT = g^E(\text{combinatorias}) + g^E(\text{residual})$ $\frac{g^E(\text{combinatoria})}{RT} = x_1 \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2} \right)$ $\frac{g^E(\text{residual})}{RT} = -q_1 x_1 \ln[\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}] - q_2 x_2 \ln[\theta_2 \tau_{12}]$ $\Phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2}$ $\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad \theta'_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$ $\theta_2 = 1 - \theta_1 \quad \theta'_2 = 1 - \theta_1$ $\ln \tau_{12} = -\frac{\Delta\mu_{21}}{RT} \quad \ln \tau_{21} = -\frac{\Delta\mu_{12}}{RT}$ <p>r y q son parámetros de los componentes puros.</p> <p>z = número de coordinación = 10 Recientemente:</p> <p>$z = 35.2 - 0.1272T + 0.00014T^2 \quad T = ^\circ\text{K}$</p>	$\Delta\mu_{12}, \Delta\mu_{21}$	$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{x_j q_i}{2} \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + \Phi_i \left(l_i - \frac{r_i}{r_j} l_j \right) - q_i \ln(\theta_i + \theta_j \tau_{ji}) + \theta_j q_i \left[\frac{\tau_{ji}}{\theta_i + \theta_j \tau_{ji}} - \frac{\tau_{ij}}{\theta_j + \theta_i \tau_{ij}} \right]$ <p>donde $i = 1 \quad j = 2$ ó $i = 2 \quad j = 1$</p> $l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$ $l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1)$
---------	---	----------------------------------	---

Capítulo Seis EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

6.1 DIAGRAMAS DE FASES PARA SISTEMAS MISCIBLES

El equilibrio líquido-vapor se encuentra con mayor frecuencia en sistemas constituidos por dos o más especies químicas que son completamente miscibles en la fase líquida. Nos limitaremos a considerar los sistemas de dos componentes, ya que el sistema estudiado es de este tipo.

Para un sistema que contiene dos especies químicas ($N=2$), la regla de las fases nos muestra que $F = 4 - \pi$. A causa de que por lo menos hay una fase ($\pi = 1$), el número máximo de variables independientes que deben ser especificadas para especificar el estado intensivo del sistema es 3.

Si las variables independientes son T, P además de una de las fracciones molares de los estados de equilibrio del sistema pueden ser representados en un espacio (P-T-composición) tridimensional. Dentro de este espacio los estados de fases (por pares); coexisten en ($F=4-2=2$) superficies definidas en equilibrio.

Un diagrama esquemático tridimensional, que ilustre estas superficies para el equilibrio líquido - vapor se muestra en la figura (6-1).

Esta figura representa esquemáticamente la superficie P-T y composición, la cual representa estados de equilibrio del vapor y del líquido saturado para un sistema binario. La superficie interior representa estados de vapor saturados; que están en la superficie P-T. y. Estas superficies se intersectan a lo largo de las líneas UBHC1 y KAC2.; las cuales representan las curvas de presión de vapor vs T para los componentes puros 1 y 2. Además, las superficies superior e inferior forman una superficie continua y redondeada entre C_1 y C_2 en la parte superior del diagrama. Los puntos C_1 y C_2 son los puntos críticos de los componentes puros C_1 y C_2 ; los puntos críticos para las diferentes mezclas de 1 y 2 se encuentran a lo largo de una línea en el extremo redondeado de la superficie entre C_1 y C_2 . Este sitio crítico está definido por los puntos en los cuales las fases líquido y vapor en equilibrio se tornan idénticas.

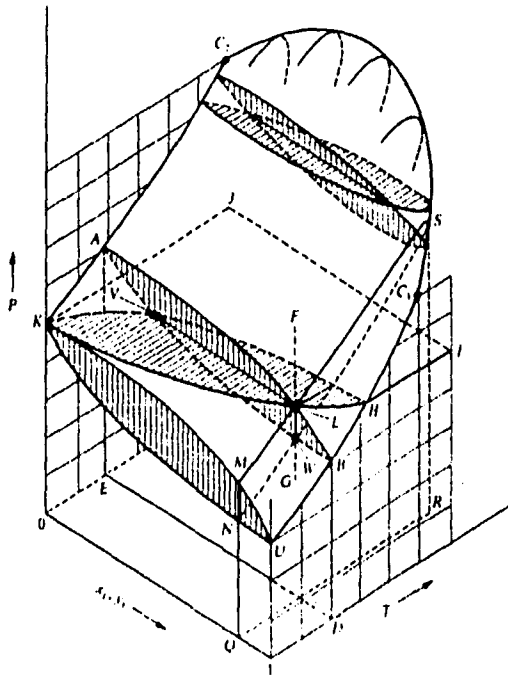


Fig. (6-1) Diagrama Ptxy para equilibrio líquido-vapor

La región que se encuentra sobre la superficie superior de la figura 6-1 es la región del líquido-subenfriado ; aquella bajo la superficie inferior en la región del vapor-sobrecalentado. El espacio interior entre las dos superficies es la región de coexistencia de ambas fases, líquido y vapor. Si uno empieza con un líquido en F reduce la presión a temperatura constante y composición a lo largo de la línea vertical FG , la primera gota de vapor aparece en el punto L, el cual se encuentra en la superficie superior. Por esta razón a L se le llama punto de ebullición y la superficie superior es conocida como la superficie de puntos de ebullición. El estado de la burbuja de vapor en equilibrio con el líquido en L debe ser representado por un punto en la superficie inferior a la temperatura y presión de L . Este punto está indicado por la letra V ; la línea VL es un ejemplo de una línea de enlace, la cual conecta los puntos que se representan a las fases en equilibrio. A medida que la presión es reducida a lo largo de la línea FG , se vaporiza más y más líquido hasta que en un W el proceso es completo. Así W se encuentra sobre la superficie inferior y representa el estado de vapor saturado teniendo la composición de la mezcla. A causa de que W es el punto en el cual la última gota de líquido (condensado) desaparece, se le llama el punto de rocío, y a la superficie inferior se le conoce como superficie de los puntos de rocío. Continuando la reducción en la presión nos lleva dentro de la región del vapor sobrecalentado.

A causa de la complejidad de la figura 6-1, las características detalladas de los diagramas binarios de ELV están representadas en diagramas bi-dimensionales que muestran lo que se ve en varios planos que cortan el diagrama tridimensional. Los tres planos principales, cada uno perpendicular a uno de los ejes coordenados, se ilustran en la figura 6-1. Así un plano vertical perpendicular al plano de la temperatura está señalado por ALBDEA. Las líneas en este plano representan un diagrama de fases de presión-composición a temperatura constante. Si se proyectan de diferentes planos en un solo plano paralelo se obtiene un diagrama como el de la figura 6-2, este muestra diagramas Pxy para 3 temperaturas diferentes. El de T_a representa la sección de la figura 6-1 indicada por ALBDEA. Las líneas horizontales son líneas de unión que interconectan las composiciones de las fases en equilibrio. La temperatura T_b , se encuentra entre las dos temperaturas críticas de los componentes puros identificados por C_1 y C_2 en la figura 6-1 y la temperatura T_d está sobre estas dos temperaturas críticas. Las curvas para estas dos temperaturas, por lo tanto no se extienden a lo largo del diagrama. Sin embargo, el primero pasa a través de un punto crítico de mezcla, y el segundo a través de dos de tales puntos. Todos estos tres puntos vienen denotados por la letra C. Cada uno es un punto crítico en el cual una línea horizontal toca la curva. Esto es así, debido a que todas las líneas de unión que unen a las fases en equilibrio son horizontales, y la línea de unión que conecta fases idénticas (definición de un punto crítico) debe por eso ser la última línea en cortar el diagrama.

Un plano horizontal que pase a través de la figura 6-1, perpendicular al eje P está identificado por HIJLH. Vistas desde arriba, las líneas en este plano representan un diagrama Txy.

Cuando se proyectan varios conjuntos de esas líneas a diferentes presiones en un plano paralelo, el diagrama resultante aparece en la figura 6-3. Esta figura es análoga a la figura 6-2 excepto que representa valores para tres presiones constantes P_a , P_b , P_d .

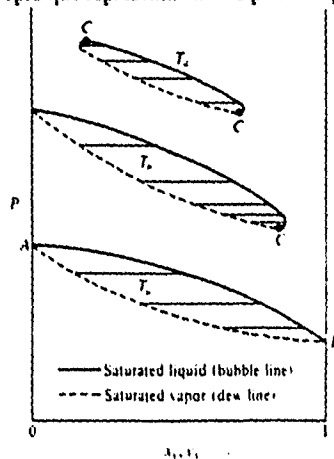


Fig. 6-2 Diagrama Pxy para tres temperaturas constantes.

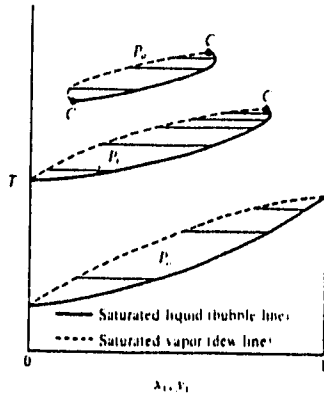


Fig. 6-3 Diagrama Txy para tres presiones constantes

También es posible graficar la fracción mol del vapor y_1 contra la fracción mol del líquido x_1 , ya sea para condiciones de temperatura constante de la figura 6-2 ó condiciones de presión constante de la figura 6-3. Ejemplos de tales diagramas serán mostrados posteriormente.

El tercer plano identificado en la figura 6-1 es el vertical perpendicular al eje de la composición e indicado mediante MNQRSLM cuando se proyecta en un plano paralelo, las líneas de varios de esos planos presentan un diagrama tal como el que se muestra en la figura 6-4.

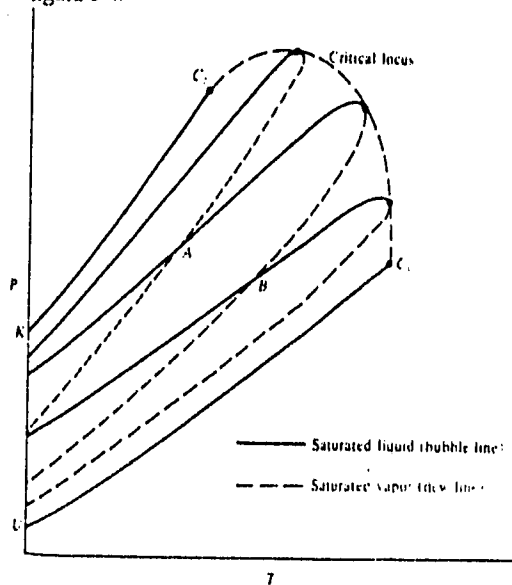


Fig. 6-4 Diagrama PT para varias composiciones.

Este es el diagrama PT; las líneas UC_1 y KC_2 son las curvas ordinarias de presión de vapor para los componentes puros identificadas por las mismas letras en la figura 6-1. Cada surco interior representa el comportamiento PT del líquido y vapor saturados para una mezcla de composición fija, los surcos diferentes son para composiciones diferentes. Claramente, la relación PT para el líquido saturado es diferente de aquella del vapor saturado a la misma composición. Esto está en contraste con el comportamiento de un material puro, para el cual la línea de ebullición y la línea de condensación coinciden. En los puntos A y B de la figura 6-4 se ve que las líneas del líquido y vapor saturados se intersectan. En tales puntos de intersección un líquido saturado de una composición y un vapor saturado de otra composición tiene la misma T y P, y las dos fases deben, por lo tanto, estar en equilibrio. La línea de unión que conecta los puntos que coinciden en A ó B es perpendicular al plano PT, tal como se ilustra por la línea de unión VL en la figura 6-1.

El punto crítico de una mezcla binaria ocurre cuando el punto máximo del surco en la figura 6-4 es tangente a la curva envolvente. Dicho de otra manera, la curva envolvente es el gráfico crítico. Uno puede verificar esto considerando dos surcos adyacentes cercanos y notando lo que pasa en el punto de intersección a medida que su separación se torna infinitesimal. La figura 6-4 ilustra que la localización del punto crítico en el punto máximo del surco varía de una composición a otra. En general, ni el punto de temperatura más alta, ni el de la presión mayor es en el que las fases vapor y líquida pueden coexistir, como es el caso de un fluido puro. Es por eso posible bajo ciertas condiciones observar un proceso de condensación como resultado de la reducción de la presión.

Considere una sección ampliada de la sección de la nariz de un surco PT el cual se muestra en la figura 6-5. El punto crítico se encuentra en C. Los puntos de máxima presión y temperatura son identificados como M_p y M_T .

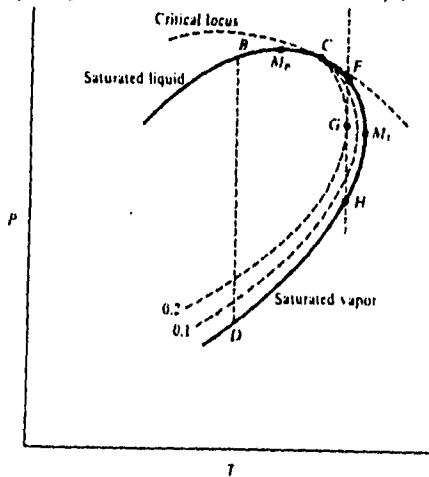


Fig 6-5 Porción de un diagrama PT mostrando el comportamiento de fases en la región crítica

Las curvas a intervalos de la figura anterior indican la fracción del sistema total que es líquida en una mezcla de 2 fases de líquido y vapor. A la izquierda del punto crítico C una reducción en la presión a lo largo de una línea tal como BD va acompañada mediante vaporización desde el punto de ebullición hasta el punto de rocío, tal y como sería esperado. Sin embargo, si la condición original corresponde al punto F, un estado de vapor saturado, ocurre una licuefacción a medida que se reduce la presión y alcanza un máximo en G. Después de lo cual la vaporización toma su lugar hasta que se alcanza el punto de rocío en H. A éste fenómeno se le conoce con el nombre de condensación retrógrada. Esto ha llegado a ser de gran importancia en la producción de petróleo, a partir de pozos profundos de gas donde la presión en la formación subterránea es lo suficientemente alta para encontrarse en la región F. Bajo esas condiciones, si se mantiene la presión en la superficie en un valor cercano al punto G, es posible llevar a cabo una licuefacción considerable, y de aquí una separación parcial de los componentes más pesados de la mezcla.

Si la presión en la superficie es reducida bajo el punto de rocío H, no ocurre licuefacción y se pierde la separación inicial. Es común resaturar en esos casos; por ejemplo el gas pobre (aquel gas del cual se han removido los componentes menos volátiles) se regresa al pozo en el subsuelo para mantener una alta presión. Si esto no se hiciera, la caída de la presión con el retiro del gas causaría condensación en la formación subterránea y de esa manera reduciría la producción final proveniente del pozo.

A continuación se muestra diagrama PT para el sistema etano-heptano y también se presenta un diagrama $y-x$ para varias presiones para el mismo sistema.

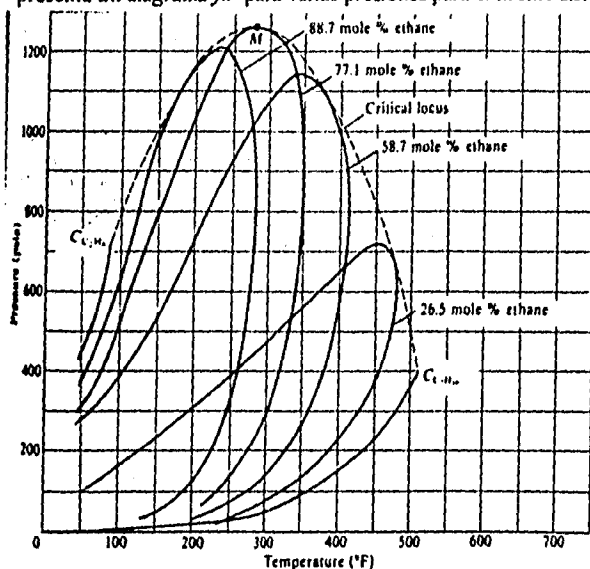


Fig. 6-6 Diagrama presión/temperatura para el sistema etano/heptano.

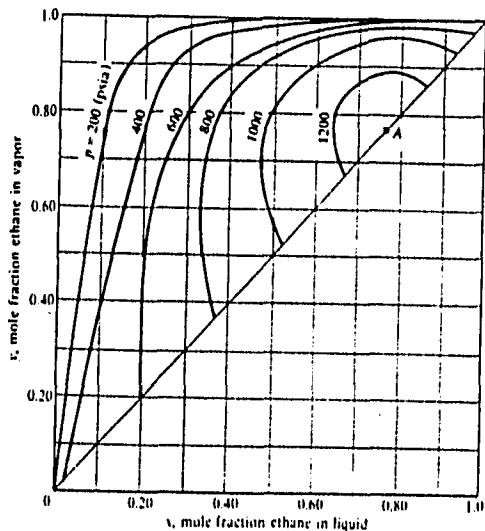


Fig. 6-7 Diagrama y_x para el sistema etano-heptano

Es conveniente graficar como y vs. x las fracciones mol del componente más volátil de la mezcla, como se muestra en la fig. 6-7. Las concentraciones máximas y mínimas del componente más volátil que pueden obtenerse mediante una destilación a una presión dada, están indicados mediante los puntos de intersección de la curva y_x apropiada con la diagonal. Para estos puntos el vapor y el líquido tienen la misma composición. Estos son por lo tanto puntos críticos de mezcla, a no ser que $y = x = 0$ ó $y = x = 1$. El punto A de la figura anterior representa la composición de las fases líquidas y vapor a la máxima presión a la cual pueden coexistir las fases en el sistema etano-heptano. La composición es aproximadamente 77% mol etano y la presión es aproximadamente 1,263 (Psia). Al punto correspondiente en la figura 6-6 se le designa como M.

El diagrama PT de la figura 6-6, es típico para mezclas de hidrocarburos no polares. Un ejemplo para un sistema altamente no ideal (metanol- benceno) se muestra en la figura 6-8. La naturaleza compleja y específica de las curvas en esta figura sugiere la dificultad que se encuentra frecuentemente en la predicción del comportamiento de las fases, particularmente para componentes tan diferentes entre sí tales como el metano! y el benceno.

Aunque el ELV en la región crítica es de considerable importancia, particularmente en la industria del petróleo, la mayoría de los procesos químicos son llevados a cabo a presiones más bajas. Tal y como se estableció con anterioridad, la principal razón de las desviaciones de la ley de Raoult para los sistemas de presiones bajas (bien separados de la región crítica) es que las soluciones líquidas raramente muestran un comportamiento de soluciones ideales. Por eso el comportamiento entre fases es clasificado convenientemente

de acuerdo al carácter de las desviaciones de la ley de Raoult. Los sistemas para los cuales la curva P-x o curva de ebullición en un diagrama Pxy a T constante se encuentra bajo la relación lineal provista bajo la ley de Raoult, se dice que exhiben desviaciones negativas.

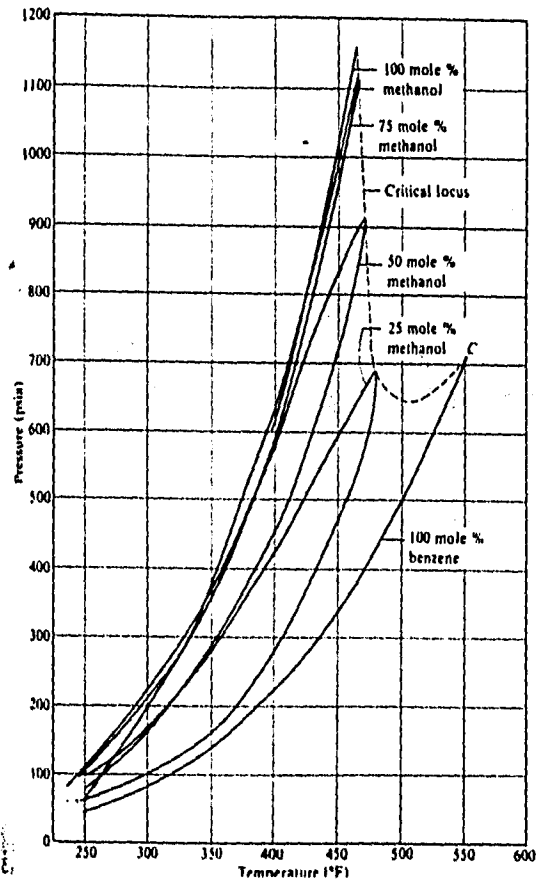


Fig. 6-8 Diagrama Presión/Temperatura para el sistema metanol-benceno

Un ejemplo de esto se muestra en la figura 6-9a, aquí se pueden observar los datos graficados para el sistema tetracloruro de carbono- tetrahidrofurano a 30°C. Cuando las desviaciones son lo suficientemente grandes en relación a la diferencia entre las presiones de vapor de los dos componentes puros, la curva P-x exhibe un mínimo, tal como se ilustra en la figura 6-9b para el sistema cloroformo- tetrahidrofurano a 30°C.

Se ve que la curva Py también tiene un mínimo en el mismo punto. Por lo que las curvas de punto de ebullición y de rocío son tangentes, $x = y$, en este punto un líquido hirviendo

con esta composición produce un vapor con las mismas características, y por lo tanto el líquido no cambia de composición a medida que se evapora. No es posible llevar a cabo ninguna separación de los componentes de tal solución en ebullición constante mediante destilación. El término azeótropo es utilizado para describir éste estado.

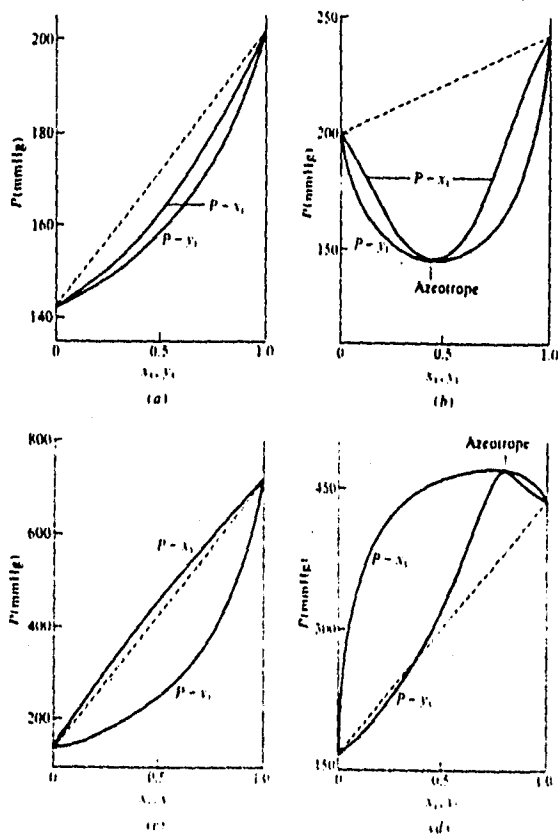


Fig. 6.9 Diagrama Pxy a T constante (a) tetrahydrofurano (1) tetrachloruro de carbono (2) a 30 °C; (b) cloroformo (1)/tetrahydrofurano (2) a 30 °C; (c) furano (1)/tetrachloruro de carbono (2) a 30 °C; (d) etanol (1)/tolueno (2) a 65 °C. Las líneas fragmentadas, muestran la relación Px de la ley de Raoult

Se dice que las soluciones muestran desviaciones positivas de la ley de Raoult, cuando la curva P-x a T constante se encuentra sobre la línea que representa la ley de Raoult. Los datos para tetracloruro de carbono-furano a 30°C mostrados en la figura 6-9c dan un ejemplo de un sistema para el cual las desviaciones positivas son muy pequeñas. El sistema etanol-tolueno es un sistema para el cual las desviaciones positivas son lo suficientemente grandes como para producir un máximo en la curva P-x como se muestra a 65°C en la figura 6-9d. Así como un mínimo en la curva P-x representa un azeótropo, también lo representa la existencia de un máximo. Por lo que hay azeótropos de presión máxima y mínima. En cualquier caso las fases líquida y vapor en el estado azeotrópico tienen la misma composición.

A nivel molecular las desviaciones negativas apreciables de la ley de Raoult reflejan fuerzas moleculares de atracción mayores entre moléculas diferentes que entre moléculas iguales. Inversamente resultan fuerzas intermoleculares mayores para las desviaciones positivas de la ley de Raoult para los pares similares que para los pares de moléculas diferentes. En éste último caso, las fuerzas entre las moléculas iguales pueden llegar a ser tan fuertes en comparación con las moléculas diferentes como para producir la inmiscibilidad completa. En ésta situación la mezcla forma dos fases líquidas separadas en el intervalo completo de composición.

A causa de que los procesos de destilación son llevados a cabo a presión constante más que a temperatura constante, los diagramas T-x-y a P constante, encuentran un uso bastante extendido. Los diagramas correspondientes a la figura 6-9 se muestran a presión atmosférica en la figura 6-10. Nótese que las curvas T-y de punto de rocío, ahora se encuentran sobre las curvas de punto de ebullición T-x. Además en azeótropo de presión mínima de la figura 6-9b, corresponde ahora a uno de máxima temperatura o máxima ebullición de la figura 6-10b.

Hay una correspondencia análoga entre las figuras 6-9d y 6-10d. Los diagramas y-x a presión constante para los mismos cuatro sistemas se muestran en la figura 6-11. El punto en el cual una curva cruza la línea diagonal en el diagrama representa un azeótropo para tal punto $y_1 = x_1$.

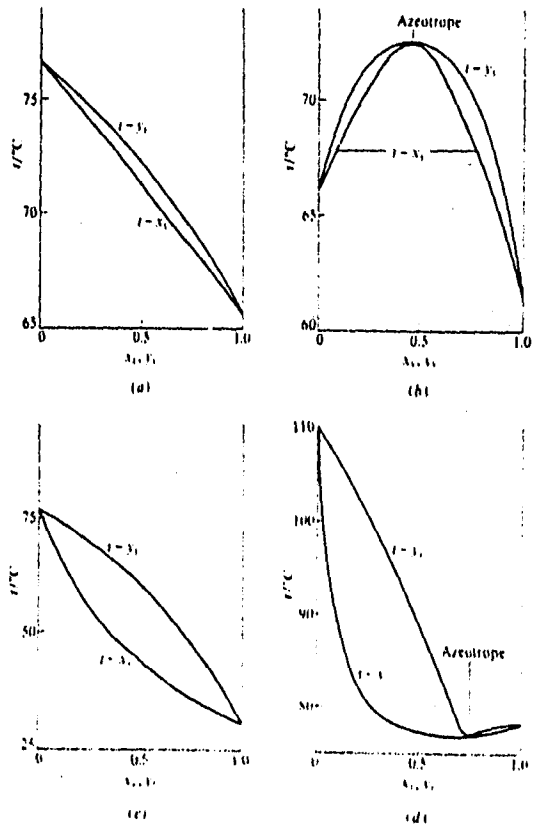


Fig. 6-10 Diagramas Txy a presión constante de una (atm). (a) tetrahydrofurano (1)/tetracloruro de carbono (2); (b) cloroformo (1)/tetrahydrofurano (2); (c) furano (1)/tetracloruro de carbono (2); (d) etanol (1)/tolueno (2).

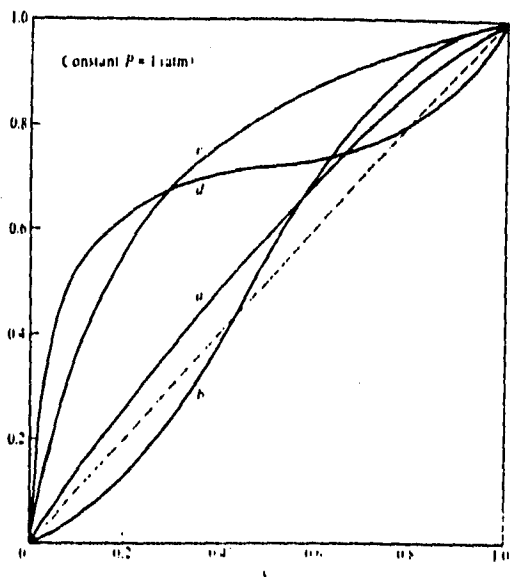


Fig. 6-11 Diagramas de equilibrio y_x a presión constante de 1 atm (a) tetrahydrofurano (1)/tetrachloruro de carbono (2) ; (b) cloroformo (1)/tetrahydrofurano (2); (c) furano (1)/tetrachloruro de carbono (2); (d) etanol (1)/tolueno (2).

6.2 CALCULOS DEL EQUILIBRIO LIQUIDO- VAPOR PARA SISTEMAS MICIBLES.

El criterio que debe ser satisfecho para el equilibrio entre una fase líquida y un vapor a la misma T y P viene dado por la ecuación (3-1):

$$f_i^v = f_i^l \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3-1)$$

Para un componente en una mezcla vapor la ecuación (3-2) se escribe como a continuación:

$$f_i^v = y_i \phi_i P \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (6-1)$$

Y para un componente en una solución líquida la ecuación (3-3) puede escribirse como:

$$f_i^l = x_i \gamma_i f_i^{0l} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (6-2)$$

De acuerdo a la ecuación (3-1) estas dos expresiones deben ser iguales; por lo tanto:

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i f_i^{0l} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (6-3)$$

El contenido informativo de esta ecuación no es mayor ni menor que la de la ecuación (3-1). Sin embargo, fija la dirección que será tomada en nuestro desarrollo de soluciones para los problemas de ELV. Lo más importante, es que está estructurada de tal manera que combina funciones termodinámicas que tienen una dependencia limitada en la composición. Por lo tanto, ϕ_i depende de la composición en fase vapor, pero no en la del líquido; por el contrario, γ_i es función solamente de la composición en fase líquida. La fugacidad del estado estandar de referencia f_i^{0l} , es una propiedad de i puro. En el caso más general tenemos las siguientes relaciones funcionales:

$$\phi_i = \phi_i(T, P, y_1, y_2, \dots, y_{N-1})$$

$$\gamma_i = \gamma_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_{N-1})$$

$$f_i^0 = f_i^0(T, P)$$

La ecuación (6-3) por lo tanto representa N relaciones complejas conectando las 2N variables de la regla de las fases. Como primer paso hacia la solución se deben especificar N de esas 2N variables, entonces pueden ser resueltas N ecuaciones (6-3) para las variables N faltantes.

6.3 EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR, A PRESIONES BAJAS A PARTIR DE CORRELACIONES DE DATOS

La relación de equilibrio dada por la ecuación (6-3), puede ser escrita de la siguiente forma al sustituir el valor de f_i^{OL} representada por la ecuación (3-29) en (3-28).*

$$y_i \phi_i^P = x_i \gamma_i P_i^{Sat} \phi_i^{Sat} \exp \left[\frac{\bar{V}_i^L (P - P_i^{Sat})}{RT} \right] \quad (6-4)$$

$$\text{Si definimos } \Phi_i \equiv \frac{\phi_i}{\phi_i^{Sat}} \exp \left[\frac{\bar{V}_i^L (P - P_i^{Sat})}{RT} \right] \quad (6-5)$$

$$\text{Tendremos: } y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{Sat} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (6-6)$$

Tomando en cuenta las suposiciones del epigrafe:

$$\Phi_i = \frac{\phi_i}{\phi_i^{Sat}} \quad (6-7)$$

La aplicación sistemática de las ecuaciones (6-6) y (6-7) dependen de la disponibilidad de correlaciones para los datos a partir de los cuales pueden ser obtenidos valores para P_i^{Sat} , Φ_i , γ_i .

Las presiones de vapor para las especies puras se calculan usualmente a partir de ecuaciones que den P_i^{Sat} en función de la temperatura. Las más comúnmente usadas son las de Antoine en sus formas ya mencionadas (5-3) y (5-4).

$$\ln \frac{P_i^{Sat}}{P_c} = A_{11} - \frac{A_{12}}{T + A_{13}} \quad \text{ó} \quad \ln P_i^{Sat} = A_1 - \frac{B_1}{C_1 + T}$$

Con restricciones para presiones de bajas a moderadas se pueden calcular los coeficientes de fugacidad de la ecuación (6-7) a partir de la ecuación virial expandida en dos términos en P, ecuación (4-8b).

Cuando la presión es baja y las condiciones de la mezcla están lejos de las críticas, es común fijar $P^r = P^{Sat}$ y $\bar{V}^L = V_i^L$

En este caso la expresión para ϕ_i , el coeficiente de fugacidad para las especies i en solución sigue de la ecuación (B-13). Ver Apéndice B.

$$\phi_i = \exp \frac{P}{RT} \left\{ B_{ii} + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k \left[y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk}) \right] \right\} \quad (6-8)$$

donde: $\delta_{ji} = \delta_{ij} = 2B_{ji} - B_{jj} - B_{ii}$

y: $\delta_{jk} = \delta_{kj} = 2B_{jk} - B_{jj} - B_{kk}$

Los valores de los coeficientes viriales se calculan a partir de las ecuaciones propuestas por Hayden y O'Connell. Ver Apéndice A.

El coeficiente de fugacidad para i puro con un vapor saturado ϕ_i^{Sat} se obtiene de la ecuación (6-8) con todos los δ_{ji} y δ_{jk} igual a 0:

$$\phi_i^{Sat} = \exp \frac{B_{ii} P_i^{Sat}}{RT} \quad (6-9)$$

Combinado (6-7), (6-8) y (6-9) obtenemos:

$$\Phi_i = \exp \frac{B_{ii} (P - P_i^{Sat}) + 1/2 \sum_j \sum_k y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk})}{RT} \quad (6-10)$$

Y para un sistema binario de especies 1 y 2, esto se convierte en:

$$\Phi_1 = \exp \frac{B_{11} (P - P_1^{Sat}) + P y_2^2 \delta_{12}}{RT} \quad (6-11)$$

$$\Phi_2 = \exp \frac{B_{22} (P - P_2^{Sat}) + P y_1^2 \delta_{12}}{RT} \quad (6-12)$$

6.4 CALCULO DEL PUNTO DE BURBUJA Y DEL PUNTO DE ROCIO (BUBL, DEW)

Aunque son posibles problemas de ELV con otras combinaciones de variables, aquellas que tienen interés en ingeniería se encuentran contenidas en cuatro clases:

- I.- BUBL P: Calcular $\{y_i\}$ y P, dadas $\{x_i\}$ y T
- II.- DEW P: Calcular $\{x_i\}$ y P, dadas $\{y_i\}$ y T
- III.- BUBL T: Calcular $\{y_i\}$ y T, dadas $\{x_i\}$ y P
- IV.- DEW T: Calcular $\{x_i\}$ y T, dadas $\{y_i\}$ y P

Así se especifican T o P y ya sea la composición de la fase líquida a fase vapor fijando $1+(N-1)$ o N variables de la regla de las fases, exactamente las requeridas por la regla de las fases para el equilibrio líquido - vapor. Todos estos cálculos requieren esquemas iterativos a causa de la funcionalidad compleja implícita en las ecuaciones (6-6) y (6-7). En particular, tenemos las siguientes relaciones funcionales para ELV a presiones bajas:

$$\Phi_i = \Phi(T, P, y_1, y_2, \dots, y_{N-1})$$

$$\gamma_i = \gamma(T, P, x_1, x_2, \dots, x_{N-1})$$

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

Por ejemplo, cuando resolvemos para $\{y_i\}$ y P, no tenemos los valores necesarios para el cálculo de las Φ_i , y cuando resolvemos para $\{x_i\}$ y T, no podemos resolver las P_i^{sat} ni las γ_i . Mediante los procedimientos iterativos simples, descritos en los párrafos siguientes, es posible la solución eficiente de cada uno de los cuatro tipos de problemas. En todos los casos la ecuación (6-6) provee las bases para el cálculo. Esta ecuación válida para cada especie i en un sistema de multicomponentes puede ser escrita ya sea:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P} \quad (6-13)$$

o así:

$$x_i = \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{sat}} \quad (6-14)$$

Debido a que $\sum y_i = 1$ y $\sum x_i = 1$, también tenemos:

$$1 = \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{Sat}}{\Phi_i P} \quad (6-15)$$

$$\text{ó} \quad P = \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{Sat}}{\Phi_i}$$

$$\text{y} \quad 1 = \sum_i \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{Sat}} \quad (6-16)$$

$$\text{ó} \quad P = \frac{1}{\sum_i \frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i P_i^{Sat}}}$$

Cuando $\gamma_i = \Phi_i = 1$ las ecuaciones (6-15) y (6-16) se reducen a las expresiones de la ley de Raoult:

$$P = \sum_i x_i P_i^{Sat} \quad (6-17)$$

$$\text{y} \quad P = \frac{1}{\sum_i (y_i / P_i^{Sat})} \quad (6-18)$$

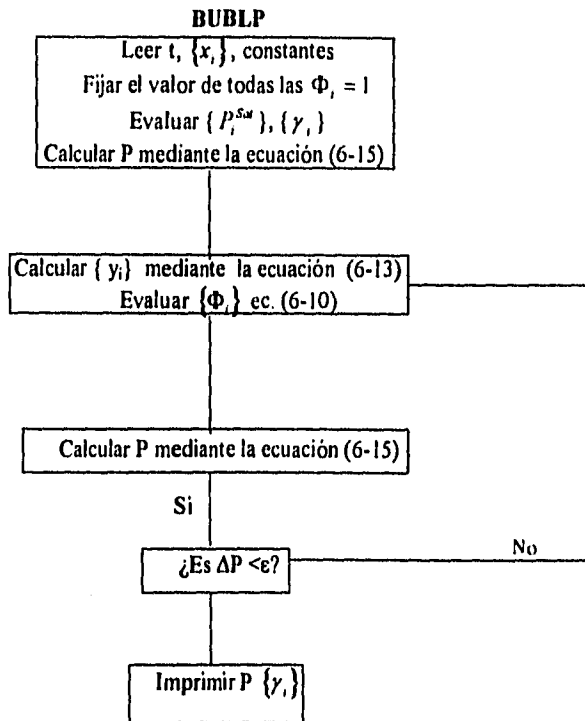
BUBL P (Presión del punto de burbuja)

El esquema de iteración para este cálculo simple y directo se muestra en la figura 6.12.

Con referencia a un programa de computación, para llevarlo a cabo, se deben almacenar los valores dados para T y $\{x_i\}$, acompañados de todas las constantes requeridas para la evaluación de P_i^{Sat} , γ_i y Φ_i . Debido a que $\{y_i\}$ no está dada, no podemos aún determinar los valores para las Φ_i , y a cada una se le fija el valor de 1.

Los valores para $\{P_i^{Sat}\}$ se calculan a partir de la ecuación de Antoine (5-3) o (5-4) y los valores para $\{\gamma_i\}$ provienen de una correlación para coeficientes de actividad [véase tabla (5-1)]. Las ecuaciones (6-15) y (6-13) son ahora resueltas para P y $\{y_i\}$. Los valores de Φ_i , provenientes de la ecuación (6-10) permiten el recálculo de P mediante la ecuación (6-15). Las iteraciones nos proporcionan los valores finales para P y $\{y_i\}$.

Figura 6.12 Diagrama de bloques para calcular BUBL P.



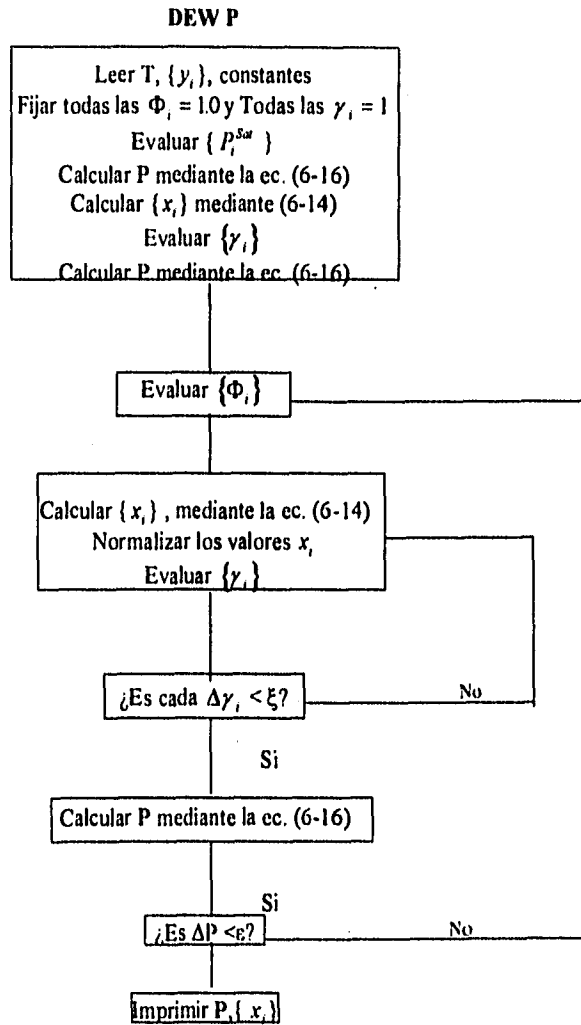
DEW P (Presión del punto de rocío).

En el esquema de cálculos que se muestra en la figura 6.13, se leen y almacenan T y {y_i} así como las constantes requeridas. A causa de que no es posible calcular las Φ_i ni las γ_i, a estos se les asigna el valor de 1. Los valores de {P_i^{sw}} se calculan a partir de la ecuación de Antoine, y las ecuaciones (6-16) y (6-14) son resueltas para P y {x_i}. La evaluación de {γ_i} ahora nos permite recalcular P mediante la ecuación (6-16). Con este estimado bastante mejor para P, evaluamos {Φ_i} y entramos en un loop de iteraciones internas que converge en los valores para {x_i} y γ_i. El cálculo subsecuente de P mediante la ecuación (6-16) nos lleva al loop de iteraciones externo el cual establece el valor final para P, debido a que las x_i calculadas dentro del loop interno no están restringidas por la suma igual a la unidad, cada valor se divide por Σx_i :

$$x_i = \frac{x_i}{\sum x_i}$$

Esto nos dá una serie de valores x_i normalizados, que suman la unidad. El loop interno puede ser omitido e incluido simplemente para hacer el procedimiento de cálculo más eficiente.

Figura 6.13 Diagrama de bloques para el cálculo de DEW P.



En los cálculos BUBL P y DEW P, se conoce la temperatura inicialmente y esto nos permite el cálculo inmediato de las cantidades clave P_i^{Sat} . Este no es el caso para los dos procedimientos restantes, BUBL T y DEW T, donde la temperatura debe ser encontrada. Aquí, tal como en los cálculos análogos de la ley de Raoult nosotros trataremos con las fracciones de las presiones de vapor, porque estas son funciones débiles de la temperatura. Para presentar estas fracciones en los lados derechos de las ecuaciones (6-15) y (6-16), multiplicaremos por P_i^{Sat} (fuera de la sumatoria) y dividiremos por P_i^{Sat} (dentro de la sumatoria). La solución para P_i^{Sat} afuera de la suma nos dá:

$$P_k^{Sat} = \frac{P}{\sum_i (x_i \gamma_i / \Phi_i) (P_i^{Sat} / P_k^{Sat})} \quad (6-19)$$

$$\text{y} \quad P_k^{Sat} = P \sum_i \left(\frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i} \right) \left(\frac{P_i^{Sat}}{P_k^{Sat}} \right) \quad (6-20)$$

En estas ecuaciones las sumatorias son sobre todas las especies incluyendo k, la cual es una especie arbitrariamente seleccionada del conjunto $\{i\}$. Cuando $\gamma_i = \Phi_i = 1$, las ecuaciones (6-19) y (6-20) se reducen a las ecuaciones:

$$P_k^{Sat} = \frac{P}{\sum_i x_i \alpha_{ik}} \quad (6-21)$$

$$\text{donde} \quad \alpha_{ik} = P_i^{Sat} / P_k^{Sat}$$

$$\text{y} \quad P = \frac{P_k^{Sat}}{\sum_i y_i (P_i^{Sat} / P_k^{Sat})} \quad (6-22)$$

$$\text{o} \quad P_k^{Sat} = P \sum_i (y_i / \alpha_{ik})$$

Utilizadas en los cálculos análogos para la ley de Raoult. La temperatura correspondiente a la presión de vapor P_k^{Sat} se encuentra de una expresión adecuada que nos proporcione la presión de vapor como función de la temperatura T, la ecuación de Antoine:

$$T = \frac{B_k}{A_k - \ln P_k^{Sat}} - C_k \quad (6-23)$$

donde A_k , B_k y C_k son las constantes de Antoine para la especie k.

Para propósitos de encontrar una temperatura inicial, para iniciar el proceso de iteración necesitamos valores de las temperaturas de saturación de las especies puras T_i^{sat} a la presión P . Esto también viene expresado mediante la ecuación de Antoine, escrita como:

$$T_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i \quad (6-24)$$

BUBL T (Temperatura del punto de burbuja)

La figura 6.14 nos muestra el esquema iterativo para este cálculo del punto de burbuja.

Los valores dados de P y $\{x_i\}$ acompañados de las constantes apropiadas son leídas y almacenadas. En la ausencia de valores para T y y_i , todas las Φ_i son igualadas a la unidad. La iteración se controla mediante T , y para una estimación inicial tenemos:

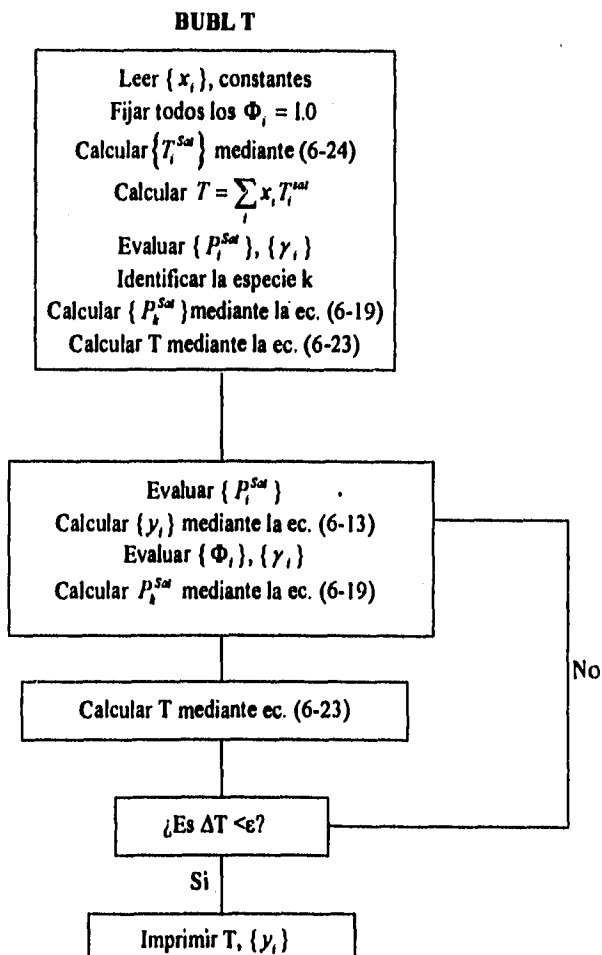
$$T = \sum_i x_i T_i^{sat} \quad (6-25)$$

donde las T_i^{sat} son calculadas a partir de la ecuación (6-24). Con este valor inicial de T encontraremos los valores para $\{P_i^{sat}\}$ a partir de las ecuaciones de Antoine y los valores de $\{\gamma_i\}$ a partir de las correlaciones de coeficientes de actividad (véase la tabla 5.1).

Se identifica la especie k , P_k^{sat} se calcula mediante la ecuación (6-19) y se encuentra un nuevo valor de T a partir de la ecuación (6-23).

Las P_i^{sat} son reevaluados inmediatamente y las y_i son calculadas mediante la ecuación (6-13). Ahora pueden ser calculados los valores para ambas $\{\Phi_i\}$ y $\{\gamma_i\}$, permitiendo el cálculo de un valor revisado para P_k^{sat} mediante la ecuación (6-19), y un mejor estimado para T a partir de la ecuación (6-23). La iteración nos conduce a los valores de T y $\{y_i\}$.

Figura 6.14



DEW T (Temperatura del punto de rocío)

El problema para el cálculo del punto de rocío se muestra en la figura 6.15. A causa de que no conocemos ni los valores de x_i ni los de la temperatura, todos los valores tanto de Φ_i como de γ_i se fijan con el valor de la unidad. La iteración se controla nuevamente mediante T, y aquí encontramos un valor inicial mediante:

$$T = \sum_i y_i T_i^{sat} \quad (6-26)$$

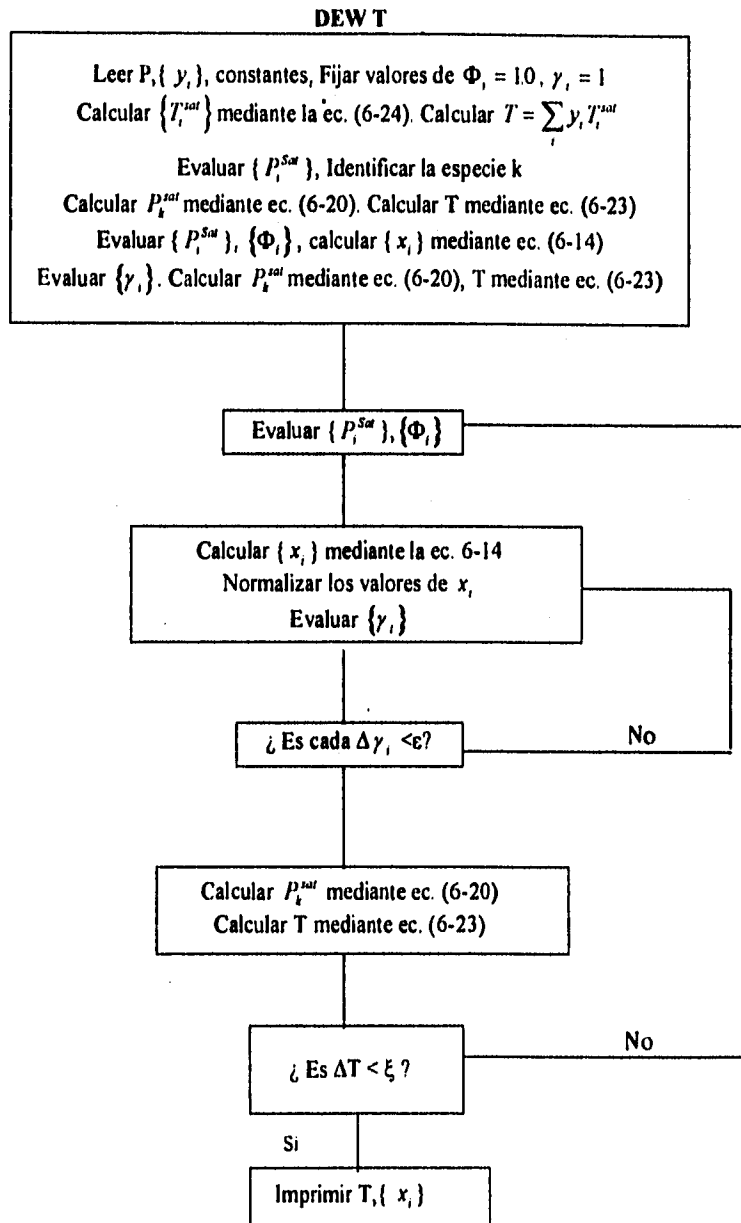
Con éste valor de T, determinamos P_i^{sat} a partir de las ecuaciones de Antoine, todas las cantidades del lado derecho de la ecuación (6-20) están ahora fijas; especificamos la especie k y resolvemos para P_k^{sat} , a partir de la cual obtenemos un nuevo valor para T por medio de la ecuación (6-23).

Inmediatamente reevaluamos $\{P_i^{sat}\}$ las cuales, junto con $\{\Phi_i\}$, permiten el cálculo de las x_i mediante la ecuación (6-14). Esto permite recalcular la P_k^{sat} mediante la ecuación (6-20) y de la T mediante la ecuación (6-23). Con esta buena estimación de T, evaluamos nuevamente $\{P_i^{sat}\}$ y $\{\Phi_i\}$ y entramos en una loop interno que converge en valores de $\{x_i\}$ y $\{\gamma_i\}$. Los cálculos subsecuentes de P_k^{sat} y T nos conducen entonces al loop externo de iteración el cual produce un valor final de T. Tal como el procedimiento para DEW P, las x_i calculadas dentro del loop interno no están restringidas a sumar la unidad, y cada valor se divide por $\sum x_i$:

$$x_i = \frac{x_i}{\sum x_i}$$

Este conjunto de x_i normalizadas suman la unidad. De nuevo, el loop interno está incluido simplemente para hacer el procedimiento de cálculo más funcional.

Fig. 6.15 Diagrama de bloques para el cálculo de DEW T



6.5 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD A PARTIR DE DATOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR

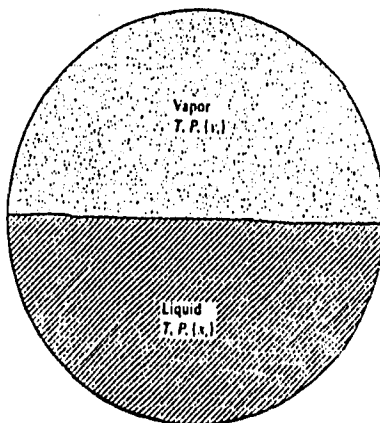


Fig. 6.16 Condición de equilibrio líquido-vapor representada esquemáticamente.

La figura 6.16 muestra un recipiente en el cual una mezcla de vapores y una solución líquida coexisten en equilibrio. La temperatura T y la presión P son uniformes en todo el recipiente y pueden medirse con los instrumentos adecuados. Se pueden extraer muestras de las fases líquida y vapor para análisis y esto nos proporciona valores experimentales de las fracciones mol en el vapor $\{y_i\}$ y las fracciones en el líquido $\{x_i\}$.

Para las especies i en la mezcla de vapores la ecuación (4-1), se escribe como:

$$f_i^V = y_i \phi_i P$$

Y para la especie i en solución líquida la ecuación (5-13), se transforma en:

$$f_i^L = x_i \gamma_i f_i^{OL}$$

De acuerdo a la condición de equilibrio establecida en la ecuación (3-1), tenemos:

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i f_i^{OL} \quad (6-3)$$

Y como ya fué obtenida en la sección 6.3, tenemos (6-6) que resuelta para γ_i , nos dá:

$$\gamma_i = \frac{y_i \Phi_i P}{x_i P_i^{sat}} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (6-6a)$$

Φ_i fué definida mediante la ecuación (6-5):

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

Podemos desde luego calcular los valores de Φ_i mediante la ecuación (6-5) para condiciones de ELV a bajas presiones y combinarlas con los resultados experimentales de P, T, y_i, x_i para la evaluación de los coeficientes de actividad mediante la ecuación (6-6a). Sin embargo, a presiones bajas (por lo menos hasta un bar), la fase vapor usualmente se aproxima a los gases ideales para los cuales $\Phi_i = \phi_i^{sat} = 1$ y el factor de Poynting representado por la parte exponencial difiere de la unidad en milésimas. Además los valores de Φ_i y ϕ_i^{sat} diferente significativamente menos de cada una de ellas que de la unidad y su influencia en la ecuación (6-5) tiende a cancelarse. Por lo que la suposición de que $\Phi_i = 1$ introduce poco error para el ELV a bajas presiones y la ecuación (6-6a) se reduce a:

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (6-27)$$

Esta simple ecuación es adecuada para nuestros propósitos presentes y nos permite un cálculo sencillo de los coeficientes de actividad a partir de datos a presiones bajas para el ELV. Para motivos de comparación cuando el sistema obedece la ley de Raoult, $y_i P = x_i P_i^{sat}$ y $\gamma_i = 1$.

Las tres primeras columnas de la tabla 6.1 contienen datos experimentales P, x_i, y_i , para el sistema metil-etil-cetona (1)/tolueno (2) a 50°C *

Tabla 6.1 Datos de ELV para metil-etil-cetona (1)/tolueno (2) a 50 °C

P/kPa	x_1	y_1	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	G^E/RT	$G^E/x_1 x_2 RT$
12.301	0.0000	0.0000	0.000	0.000	
13.51	0.0895	0.2716	0.266	0.009	0.032	0.389
18.61	0.1981	0.4565	0.172	0.025	0.054	0.342
21.63	0.3193	0.5934	0.108	0.049	0.068	0.312
24.01	0.4232	0.6813	0.069	0.075	0.072	0.297
25.92	0.5119	0.7440	0.043	0.100	0.071	0.283
29.96	0.6096	0.8050	0.023	0.127	0.063	0.267
30.12	0.7133	0.8639	0.010	0.151	0.051	0.248
31.75	0.7934	0.9048	0.003	0.173	0.038	0.234
34.13	0.9102	0.9590	-0.003	0.237	0.019	0.227
36.091	1.0000	1.0000	0.000	0.000	

* P_i^{sat}
 P_i^{sat}

* M. Díaz Peña, A. Crespo Colín, and A. Composito
 J.Chem Thermodynamics 10; 337, 1978

Estos datos también se muestran encerrados por círculos en la figura 6.17. Los valores de $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ calculados para cada punto mediante la ecuación (6-27), se listan en las columnas 4 y 5 de la tabla 6.1 y están marcados mediante pequeños cuadros y triángulos de la figura 6.18. Estos datos se sustituyen de acuerdo a la ecuación (5-16) para un sistema binario:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad (6-28)$$

Estos valores una vez calculados se les divide entre $x_1 x_2$, para tener los valores calculados de $G^E / x_1 x_2 RT$. Los dos conjuntos de números aparecen en la tabla 6.1 y aparecen como círculos sólidos en la figura 6.18.

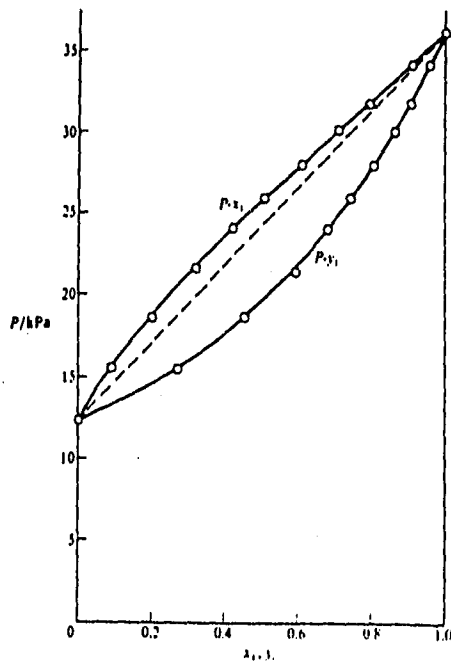


Fig. 6.17 Datos Pxy a 50 °C para metil-etil-cetona(1)/ tolueno (2)

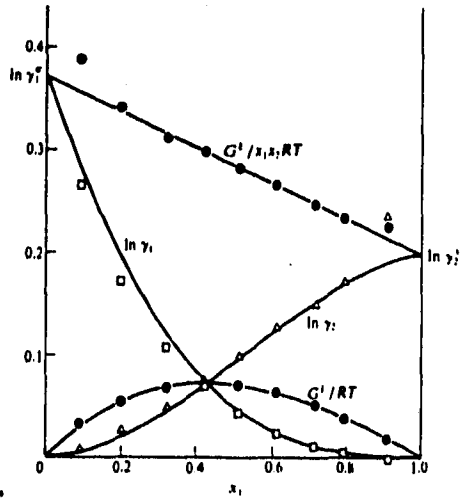


Fig. 6.18 Propiedades de la fase líquida a partir del ELV para metil-etil-cetona (1)/Tolueno (2) a 25 °C,

Las cuatro funciones termodinámicas para las cuales tenemos valores experimentales $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$, G^E / RT , $G^E / x_1 x_2 RT$, son propiedades de la fase líquida. La figura 6.18 muestra como varía cada una con la composición. Esta figura es característica de los sistemas para los cuales:

$$\gamma_i \text{ y } \ln \gamma_i \geq 0 \quad (i = 1, 2)$$

A estos sistemas se les dice que presentan desviaciones positivas de la ley de Raoult. Esto también se ve en la figura 6.17, donde los puntos P-x se encuentran todos arriba de la línea punteada, la cual representa a la ley de Raoult.

Los puntos de la figura 6.18 representando $\ln \gamma_i$ ($i = 1, 2$) se ve que tienden a 0 a medida que $x_i \rightarrow 1$. Esto está de acuerdo con las ecuaciones (5-13) y (6-27); por la última tenemos:

$$\ln \gamma_i = \lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} = \frac{(1)P_i^{sat}}{(1)P_i^{sat}} = 1$$

Así el coeficiente de actividad de una especie en solución se convierte en la unidad a medida que esta especie tiende a la pureza absoluta. En el otro límite, cuando $x_i \rightarrow 0$ y la especie se torna en infinitamente diluida, $\ln \gamma_i$ parece ser que tiende a algún valor finito el cual representaremos mediante γ_i^∞ .

En el límite, a medida que $x_i \rightarrow 0$, la energía en exceso adimensional de Gibbs G^E / RT , tal como se representa en la ecuación (6-28) se convierte en:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{G^E}{RT} = (0) \ln \gamma_i^\infty + (1)(0)$$

Este mismo resultado se obtiene para $x_2 \rightarrow 0$ ($x_1 \rightarrow 1$). Por lo que el valor de G^E / RT tiende a 0 a $x_1 = 0$ y $x_1 = 1$. La cantidad $G^E / x_1 x_2 RT$ tiende a ser indeterminada a $x_1 = 0$ y $x_1 = 1$ a causa de que G^E es 0 en ambos límites, tal como lo es el producto $x_1 x_2$. Así para $x_1 \rightarrow 0$ tenemos:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{G^E / RT}{x_1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{d(G^E / RT)}{dx_1} \quad (A)$$

La derivada del miembro final se encuentra mediante la diferenciación de la ecuación (6-28) con respecto a x_1

$$\frac{d(G^E / RT)}{dx_1} = x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + \ln \gamma_1 + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} - \ln \gamma_2 \quad (B)$$

El signo negativo que precede el último término viene a partir de que $\frac{dx_2}{dx_1} = -1$. La ecuación de Gibbs Duhem ecuación (5-18), puede ser escrita para un sistema binario y dividida por dx_1 nos da:

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} = 0 \quad (T \text{ y } P \text{ constantes}) \quad (6-29)$$

Aunque los datos tratados aquí están a T constante, la presión varía, y la ecuación (6-29) no se aplica estrictamente. Sin embargo, los coeficientes de actividad para las fases

líquidas a presiones bajas, son casi independientes de P y se introduce un pequeño error con la aplicación de la ecuación (6-29) con la ecuación (B) para obtener:

$$\frac{d(G^E / RT)}{dx_1} = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (6-30)$$

En el límite a medida que $x_1 \rightarrow 0$ ($x_2 \rightarrow 1$), esto se convierte en:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{d(G^E / RT)}{dx_1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \ln \gamma_1^\infty$$

y mediante la ecuación A:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \ln \gamma_1^\infty$$

similarmente a medida que $x_1 \rightarrow 1$ ($x_2 \rightarrow 0$)

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \ln \gamma_2^\infty$$

Por lo que los valores límite $G^E / x_1 x_2 RT$ son iguales a los límites a dilución infinita de $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$. La ecuación (6-29), la ecuación de Gibbs Duhem tiene misma influencia en la naturaleza de la figura 6.18 reescrita como:

$$\frac{d}{dx_1} \ln \gamma_1 = -\frac{x_2}{x_1} \frac{d}{dx_1} \ln \gamma_2$$

Muestra la relación directa requerida entre las pendientes de las curvas dibujadas con los datos para $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$. Cualitativamente, observamos que a cada composición la pendiente de la curva $\ln \gamma_1$ es de signo opuesto a la curva de $\ln \gamma_2$. Aún más, cuando $x_2 \rightarrow 0$ ($x_1 \rightarrow 1$) la pendiente de la curva $\ln \gamma_1$ es 0. Similarmente, cuando $x_1 \rightarrow 0$, la pendiente de la curva es 0. Así cada curva $\ln \gamma_i$ ($i = 1, 2$) se torna horizontal a $x_i = 1$.

De los conjuntos de puntos mostrados en la figura 6.18, aquellos para $G^E / x_1 x_2 RT$ conforman más de cerca a una relación matemática simple. Por eso dibujamos una línea

recta como una aproximación razonable a éste conjunto de puntos y damos una expresión matemática a esta supuesta relación lineal mediante una ecuación de la forma:

$$G^E / x_1 x_2 RT = A_{21} x_1 + A_{12} x_2 \quad (6-31a)$$

Donde A_{21} y A_{12} son constantes en cualquier aplicación particular, en otra forma.

$$G^E / RT = (A_{21} x_1 + A_{12} x_2) x_1 x_2 \quad (6-31b)$$

Aplicando la ecuación (5-16) a esta expresión nos da ecuaciones para $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$.

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \quad (6-32a)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \quad (6-32b)$$

Estas son las ecuaciones de Margules, y ellas representan un modelo empírico comunmente empleado para mostrar el comportamiento de las soluciones. Para las condiciones límite de dilución infinita, ellas muestran que cuando $x_1 = 0$, $\ln \gamma_1^\infty = A_{12}$ y cuando $x_2 = 0$, $\ln \gamma_2^\infty = A_{21}$.

Para el modelo aquí representado metil etil - cetona/ tolueno, las curvas de la figura 6.18 para G^E / RT , $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ representan las ecuaciones (6-31a), (6-31b) y (6-31c) Con $A_{12} = 0.372$ y $A_{21} = 0.198$ las intersecciones a $x_1 = 0$ y $x_1 = 1$, de la línea recta dibujada que representa los puntos $G^E / x_1 x_2 RT$.

Hemos reducido los datos de ELV a una ecuación matemática simple, a partir de la energía en exceso adimensional de Gibbs:

$$G^E / RT = (0.198 x_1 + 0.372 x_2) x_1 x_2$$

la cual almacena concisamente la información del conjunto de datos. En verdad con las ecuaciones de Margules para $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$, podemos contruir fácilmente una correlación de los datos originales P , x_1 , y_1 .

El rearreglo de la ecuación (6-27) nos provee de una ley de Raoult modificada:

$$y_1 P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} \quad (6-33)$$

Para las especies 1 y 2 de un sistema binario:

$$y_1 P = x_1 \gamma_1 P_1^{Sat}$$

$$y_2 P = x_2 \gamma_2 P_2^{Sat}$$

Sumándolas tenemos:

$$P = x_1 \gamma_1 P_1^{Sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{Sat} \quad (6-34)$$

Sustituyendo (6-34) en (6-33) y resolviendo para y_1 , tenemos:

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{Sat}}{x_1 \gamma_1 P_1^{Sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{Sat}} \quad (6-35)$$

Encontrando los valores de γ_1 y γ_2 a partir de las ecuaciones (6-32) con A_{12} y A_{21} , tal y como fueron determinadas y tomando los datos experimentales P_1^{Sat} y P_2^{Sat} pueden calcularse mediante (6-34) y (6-35), P y y_1 para diferentes valores de x_1 .

Los resultados se muestran en las curvas de la figura 6.17 los cuales proveen una correlación adecuada de los puntos experimentales.

Un segundo conjunto de datos P - x_1 - y_1 , para el sistema cloroformo(1)/ 1,4 dioxano (2) a 50 °C lo tenemos en la tabla 6.2 acompañado de los valores pertinentes de las funciones termodinámicas. Figuras 6.19 y 6.20.

Tabla 6.2 Datos de ELV para cloroformo (1)/ 1,4 Dioxano (2) a 50 °C

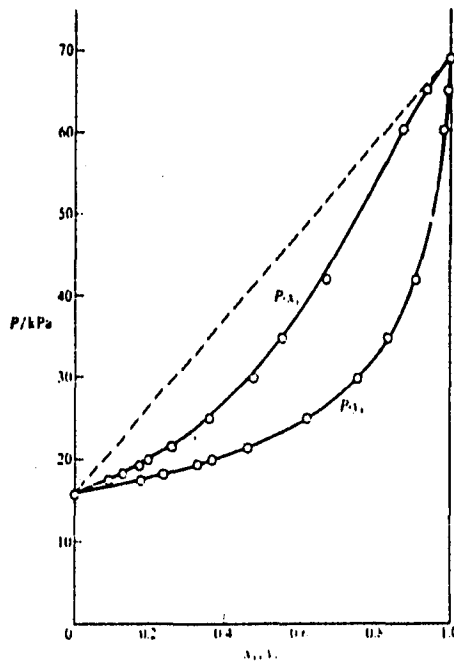
P/kPa	x_1	y_1	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	G^E/RT	$G^E/x_1 x_2 RT$
15.791	0.0000	0.0000	0.000	0.000	
17.51	0.0932	0.1794	-0.722	0.004	-0.064	-0.758
18.15	0.1248	0.2383	-0.694	-0.000	-0.086	-0.790
19.30	0.1757	0.3302	-0.648	-0.007	-0.120	-0.823
19.89	0.2000	0.3691	-0.636	-0.007	-0.133	-0.828
21.37	0.2826	0.4628	-0.611	-0.014	-0.171	-0.882
24.95	0.3615	0.6184	-0.486	-0.057	-0.212	-0.919
29.82	0.4750	0.7552	-0.380	-0.127	-0.248	-0.992
34.80	0.5555	0.8378	-0.279	-0.218	-0.252	-1.019
42.10	0.6718	0.9137	-0.192	-0.355	-0.245	-1.113
60.38	0.8780	0.9860	-0.023	-0.824	-0.120	-1.124
65.39	0.9198	0.9945	-0.002	-0.972	-0.061	-1.074
69.36†	1.0000	1.0000	0.000	0.000	

† P_1^{Sat}
 ‡ P_2^{Sat}

Se muestran a continuación los valores determinados experimentalmente. Este sistema muestra desviaciones negativas de la ley de Raoult; debido a que γ_1 y γ_2 son menores a la unidad; los valores de $\ln\gamma_1$ y $\ln\gamma_2$, G^E/RT y G^E/x_1x_2RT son negativos.

Además los puntos P - x en la figura 6.19, todos se encuentran debajo de la línea segmentada que representa a la correlación de Raoult. De nuevo los datos para G^E/x_1x_2RT están razonablemente bien correlacionados mediante la ecuación (6-31a) y las ecuaciones de Margules [Ecs (6-32)] de nuevo son aplicables con $A_{12} = -0.72$ y $A_{21} = -1.27$. Los valores de G^E/RT , $\ln\gamma_1$ y $\ln\gamma_2$, P y y_1 calculados mediante las ecuaciones (6-31b), (6-32), (6-34) y (6-35) proveen las curvas que se muestran en las curvas para estas cantidades en las figuras 6.19 y 6.20. De nuevo, los valores experimentales Pxy están correlacionados adecuadamente.

Fig. 6.19 Datos Pxy a 50 °C para cloroformo (1)/ 1,4 Dioxano (2)



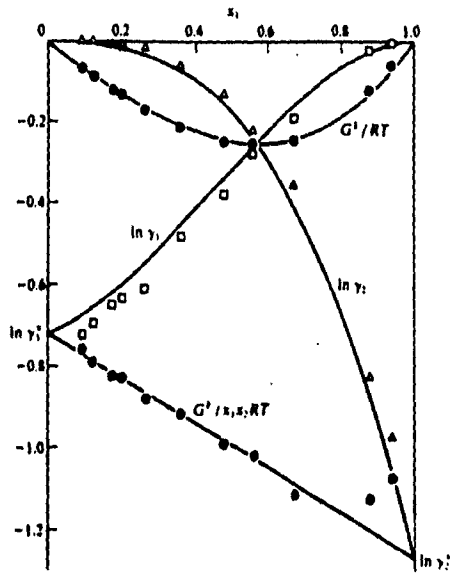


Fig. 6.20 Propiedades de la fase líquida a partir de datos de ELV para cloroformo (1)/1,4 Dioxano a 50 °C.

Aunque las correlaciones provistas mediante las ecuaciones de Margules para los dos conjuntos de datos de ELV presentadas aquí son satisfactorias, no son perfectas. Las dos razones posibles son, primera, que las ecuaciones de Margules no están adaptadas precisamente para representar este conjunto de datos; segundo, que los datos en sí se encuentran sistemáticamente erróneos de tal manera que no se adaptan a los requisitos impuestos por la ecuación de Gibbs/ Duhem.

Capítulo siete
CONSISTENCIA TERMODINAMICA.

7.1 DATOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO -VAPOR

Fueron aplicados dos procedimientos de prueba para seleccionar los datos de equilibrio liquido-vapor.

- 1.- La prueba de los puntos extremos
- 2.- La prueba de consistencia termodinámica.

PRUEBA DE LOS PUNTOS EXTREMOS

En la prueba de los puntos extremos (los puntos $x_1 = 0$ y $x_1 = 1$) las presiones de vapor de los componentes puros fueron comparadas con los valores calculados por las ecuaciones de presión de vapor recomendadas.

Los errores de los puntos extremos se calculan a partir de la siguiente fórmula:

$$\Delta p_i = \frac{|P_{i,ex} - P_{i,calc}|}{P_{i,calc}}, i \quad (7-1)$$

donde $P_{i,ex}$ es la presión de vapor experimental y $P_{i,calc}$ es la presión de vapor calculada mediante la expresión de la ecuación de Antoine recomendada para el componente i.

- + La presión de vapor experimental, está de acuerdo con los valores calculados hasta con una desviación de $\Delta p_i < 0.1\%$.
- ° La presión de vapor experimental es diferente al valor calculado
 $0.1\% \leq \Delta p_i < 0.25\%$
- La presión de vapor experimental difiere considerablemente del valor calculado
 $\Delta p_i \geq 0.255$.

Las desviaciones mayores a 0.25% del valor calculado indican que el experimentador no utilizó componentes de alta pureza o que las mediciones de la presión ó temperatura no fueron muy exactas.

PRUEBA DE CONSISTENCIA

Las pruebas de consistencia verifican si los datos experimentales P-T-x-y obedecen a las relaciones termodinámicas. Estas pruebas están basadas principalmente en la ecuación de Gubbs-Duhem, la cual en su forma integral está definida como:

$$\int_{x_1=0}^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = - \int_{x_1=0}^1 \frac{\Delta V}{RT} dp \quad \text{a } V = \text{constante} \quad (7-2)$$

$$\int_{x_1=0}^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = - \int_{x_1=0}^1 \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad \text{a } P = \text{constante} \quad (7-3)$$

El término $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ en las ecuaciones anteriores puede ser calculado a partir de datos experimentales P-T-x-y.

La gráfica de $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ vs. x_1 se aproxima mediante una función de ajuste polinomial.

Dependiendo de la forma de la gráfica y del número de datos; $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ se representa mediante un polinomio cúbico.

Generalmente los términos del lado derecho de las ecuaciones (7-2) y (7-3) deben ser estimados, debido a que los datos experimentales para un cálculo exacto no se encuentran disponibles la mayoría de las veces.

Herington*, propuso las siguientes reglas para evaluación de estas integrales.

i) Condiciones Isotérmicas

El término $\int_{x_1=0}^1 \frac{\Delta V}{RT} dp$ es muy pequeño y puede ser despreciado.

* Herington, E.F.G.; J. Inst. Petrol; 37, 457 (1951)

con esta simplificación, la ecuación (7-2) queda así:

$$\int_{x_1=0}^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_{2,1}} = 0 \quad (7-4)$$

Obviamente esta condición queda satisfecha si las áreas: A= arriba del eje x y B= debajo del eje x son iguales. Debido a que los coeficientes de actividad están calculados a partir de propiedades medidas experimentalmente, las cuales pueden presentar incertidumbre, la ecuación anterior nunca se cumple exactamente. Como una medida de la exactitud de la prueba de las áreas, Herington definió la relación de áreas D como:

$$D = \frac{|A - B|}{A + B} \quad (7-5)$$

un conjunto de datos isotérmicos puede ser considerado consistente si la condición,

$$D < 0.1$$

se satisface.

ii) Condiciones Isobáricas.

En este caso el término $\int_{x_1=0}^1 \frac{\Delta H}{RT^2} dT$ no puede despreciarse. D. Herington definió la cantidad J para tomar en cuenta la influencia de esta integral en la relación de áreas.

$$J = 1.5 \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\min}} \quad (7-6)$$

donde T_{\min} es el mínimo y T_{\max} es el máximo punto de ebullición de la mezcla. Para una mezcla no azeotrópica T_{\min} es la temperatura de ebullición del componente con menor punto de ebullición y T_{\max} la temperatura de ebullición del componente con el mayor punto de ebullición. La constante 1.5 es empírica y está basada en el análisis de ellos datos típicos de Entalpía de mezclado.

Un conjunto de datos es considerado como probablemente consistente si se satisface la condición:

$$D-J < 0.1 \quad (7-7)$$

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

La prueba de áreas de Herington es una condición necesaria para la consistencia de los datos experimentales de equilibrio líquido-vapor y permite identificar a los conjuntos de datos inconsistentes.

El método de Herington es necesariamente una aproximación, pero en ausencia de datos de entalpía de mezclado es una técnica semiempírica útil para probar datos isobáricos de equilibrio líquido-vapor.

Capítulo ocho
**DETERMINACION EXPERIMENTAL DEL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO
LIQUIDO-VAPOR PARA EL SISTEMA CLOROFORMO-METANOL A
583.1 mm. DE Hg.**

8.1 SECCION EXPERIMENTAL

Purificación de los componentes

El cloroformo utilizado fué de grado espectrofotométrico (J.T. Baker). Pero fué destilado en una columna empacada con anillos Raschig de 1 cm² y con una altura de 1 m. La pureza determinada por cromatografía de gases fué del 99.85%.

El metanol utilizado fué de grado reactivo (J.T. Baker). El material fue reflujo durante 5 horas con magnesio metálico a una concentración de 5 g/l y después destilado en una columna empacada con anillos Raschig de vidrio de 1 cm² y de un metro de longitud, la pureza determinada mediante cromatografía de gases fué de 99.9%.

Aparato y Procedimiento de operación.

El equilibrio líquido-vapor fué obtenido utilizando un equipo diseñado por James, W. Rogers, Jack W. Knight y A.R. Choppin * y modificado por R. Soto (las modificaciones incluidas fueron : el aislamiento del equipo mediante una chaqueta al vacío y la inclusión de una llave de muestreo para la fase líquida).

El aparato se muestra en la figura 8.1 y consiste de una bomba Cottrell a la cual se le ha adicionado una llave de 3 pasos y otra más de 2 pasos. Un brazo sirve para toma de muestras de la fase líquida: En la parte inferior del brazo de reflujo se encuentra un tubo de muestreo para la fase vapor condensada.

*An improved apparatus for Determining Vapor-Liquid Equilibrium. Journal of Chem. Education October 1947, 491.

Nota: Este equipo fué donado al Departamento de Termodinámica de Soluciones de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química de la UNAM y servirá para generar un banco de datos de ELV a 585 mm de Hg.

En la toma de presiones, se utilizó un barómetro de precisión marca MOCO modelo Höhenwerk 3 (Este instrumento se calibró en el Observatorio Astronómico Nacional) su exactitud es de ± 0.2 mm. de Hg.

Procedimiento de Operación

1.- Prepare muestras de 100 ml a concentraciones que permitan cubrir el intervalo de estudio de la mezcla binaria en frascos viales de 120 ml *. Pese diferentes cantidades de A y B y confirme su concentración real en fracción mol, utilizando un cromatógrafo de gases con una columna PORAPACK Q de 6 ft. de largo y por 1/8" de Φ utilizando N_2 como gas de arrastre.

Nota: El cromatógrafo utilizado fué un Pelkin-Elmer Sigma 3B, equipado con un detector de flama. Las muestras fueron analizadas en el Departamento de Cromatografía de Gases de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química . UNAM.

* Identifique las muestras en orden secuencial. Por ejem. : 1,2,3,.....n.

2.- Cargue el aparato por la parte superior del condensador West utilizando un embudo con 100 ml. de muestra (antes coloque la llave de 3 pasos en la posición 1). Vea la figura (8.2).

3.- Caliente el líquido con una mantilla de calentamiento de tal manera que por la bomba Cotrell circule una cantidad generosa de líquido en la superficie del termómetro de precisión y el vapor condensado regrese del condensador a una velocidad constante.

4.- Continúe calentando hasta que la temperatura sea constante y deje refluendo por espacio de 30 minutos.

5.- Coloque la llave de 3 pasos en la posición 2 y permita que el líquido (Vea fig. 8.2) del brazo de retorno salga (2 a 3 seg. aprox.) después regrese la llave a la posición 3 y deje acumular el condensado en el brazo de retorno. El tubo de salida se drena colocando la punta de una papel filtro. Abra la llave de 3 pasos y al mismo tiempo colecte 2 ml. de muestra en un frasco vial de 5 ml. Cierre inmediatamente (*Ver nota de la pag. 83) e identifique la muestra tomada como V_n , $n = \#$ de muestra del vapor.

6.- Tome la muestra líquida por la llave de 2 pasos en posición 4 (2 ml. aprox.). Cierre inmediatamente. Tome las lecturas de P y T en el barómetro y en el termómetro de precisión respectivamente y registre las. (*Ver nota de la pag. 83). Identifique la muestra como L_n ; $n = \#$ de muestra del líquido

- 7.- La primera y segunda muestra deberán ser las de los líquidos puros A y B : para este experimento A= cloroformo y B= metanol .
- 8.- Retire el sobrante dentro de los frascos viales originales y los sellelos nuevamente (apague la mantilla antes de llevar a cabo este paso).
- 9.- Coloque las otras muestras dentro del equipo después de enjuagarlo completamente con cloroformo y soplearlo hasta que esté totalmente seco.
- 10.- Continue a partir del paso 2.

Nota: Puede variarse la concentración, añadiendo pequeñas cantidades del componente 2 al equipo introduciéndolo por la parte superior del condensador West y retirando cierta cantidad (antes de la adición del componente 2) de la mezcla anteriormente analizada, aforando siempre a 100 ml. con la mezcla extraída por la llave de muestreo de 2 pasos.

Para llevar a cabo este experimento se trazó un diagrama de equilibrio líquido-vapor como borrador y en pruebas posteriores se prepararon muestras a concentraciones intermedias de tal manera que cubriera el diagrama lo mejor posible a la misma presión.

Presiones de vapor.

Se utilizaron las siguientes constantes para la ecuación de Antoine de 3 parámetros. Estas fueron las que mejor representaron los puntos terminales del digrama. Ver Tabla 8.1.

Los resultados obtenidos de las concentraciones en fracción mol para el líquido y vapor se muestran en la misma tabla.

***Nota: (Puntos 5 y 6).** Todas las muestras fueron analizadas por triplicado, fueron llevadas a cabo 3 corridas y se seleccionaron 10 puntos que cubrieran el diagrama en el intervalo de concentraciones de 0 a 1.

TABLA 8.1

Datos experimentales para el equilibrio líquido-vapor del sistema Cloroformo-Metanol a 583.1 mm de Hg

PUNTO	x_1	y_1	$P_1^{\text{mm Hg}}$	$P_2^{\text{mm Hg}}$	γ_1	γ_2	T °C
1	0.0000	0.0000	0.0000	583.1	-	1.0000	57.9
2	0.0563	0.1476	628.54	526.56	2.4321	1.0002	55.5
3	0.1110	0.2542	582.94	479.96	2.2907	1.0192	53.3
4	0.2560	0.4451	504.97	402.33	2.0770	1.0809	49.2
5	0.3428	0.4904	483.80	381.72	1.7242	1.10845	48.0
6	0.4760	0.5940	473.48	371.75	1.5368	1.2153	47.4
7	0.5946	0.6293	458.33	357.21	1.3465	1.4927	46.5
8	0.9571	0.8403	506.77	404.09	1.0102	5.3717	49.3
9	0.9648	0.8640	519.49	416.58	1.0052	5.4081	50.0
10	1.0000	1.0000	583.10	482.00	1.0000	-	53.3

$$P_1^{SAT} = A_1 + \frac{B_1}{C_1 + T}$$

$$P_2^{SAT} = A_2 + \frac{B_2}{C_2 + T}$$

$$\begin{aligned} A_1 &= 6.95465 \\ B_1 &= -1170.966 \\ C_1 &= 226.232 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_2 &= 8.08097 \\ B_2 &= -1582.271 \\ C_2 &= 239.726 \end{aligned}$$

Nota: Estos datos experimentales muestran el promedio de tres muestras analizadas por punto, es decir 30 muestras en total.

DIAGRAMA DEL EQUIPO

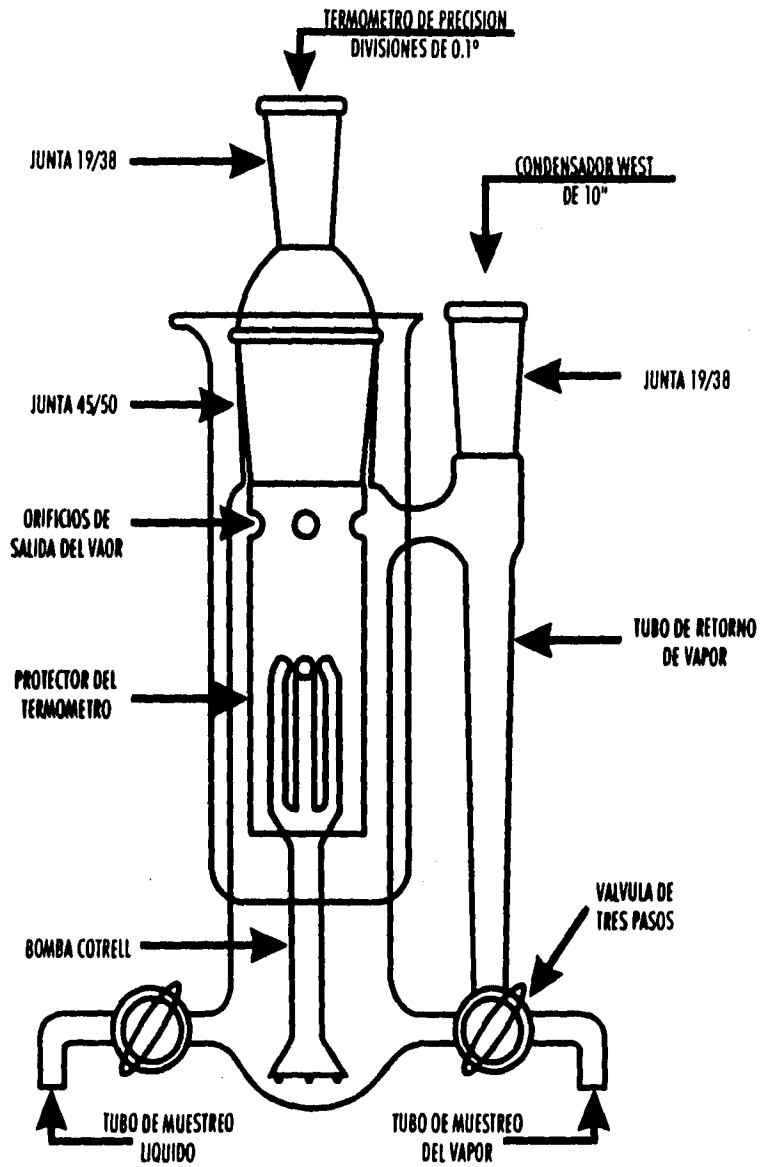
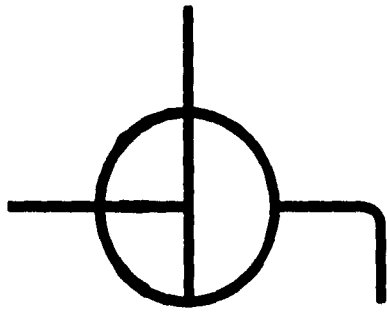
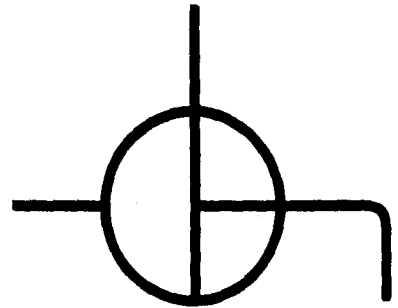


FIGURA 8.1

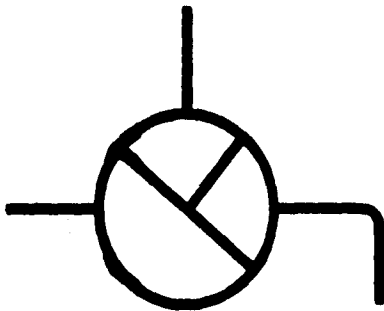
DIAGRAMA ESQUEMATICO DE LAS POSICIONES DE LAS VALVULAS



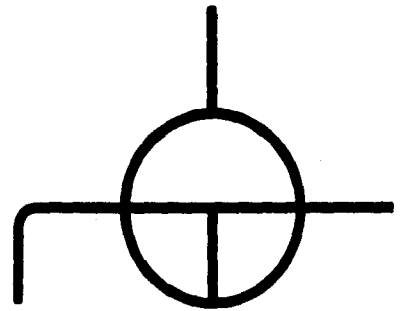
1



2



3



4

FIGURA 8.2

Capítulo nueve
RESULTADOS Y CONCLUSIONES

9.1 TRATAMIENTO DE LOS DATOS DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR.

Se ajustaron los datos obtenidos, utilizando el algoritmo de Gauss-Newton para regresión no lineal para los modelos para la energía en exceso de Gibbs: Margules, Van Laar, Wilson, NRTL y UNIQUAC.

RESULTADOS:

Los datos experimentales y los parámetros de ajuste están dados en la tabla 9.2 para los diferentes modelos de energía de Gibbs en exceso y fueron determinados mediante el uso de las propiedades de los componentes puros que se muestran en las tablas 9.1 y 9.3 y suponiendo idealidad en la fase vapor.

Tabla 9.1 Constantes de Antoine

Constante	Cloroformo (1)	Metanol (2)
A	6.95465	8.08097
B	-1170.966	-1582.271
C	226.232	239.726

Tabla 9.2 Parámetros para el sistema Cloroformo (1)/Metanol (2) a 583.1 mm de Hg

	A_{12}	A_{21}	α_{12}	Desviación Promedio en y_1
Margules	0.91768	1.57605	--	0.0056
Van Laar	0.95382	1.77323	--	0.0044
Wilson Isotérmica + $A_{12} = \Lambda_{12}$ $A_{21} = \Lambda_{21}$	0.9008	0.1355	--	0.0101
Wilson No Isotérmica $A_{12} = \lambda_{12} - \lambda_{11}$ cal/mol $A_{21} = \lambda_{21} - \lambda_{22}$ cal/mol	-339.27356	1793.93694	--	0.0127
NRTL $A_{12} = g_{12} - g_{11}$ cal/mol $A_{21} = g_{21} - g_{22}$ cal/mol	1112.9925	2.31250	0.33762	0.0042
UNIQUAC $A_{12} = \mu_{12} - \mu_{11}$ cal/mol $A_{21} = \mu_{21} - \mu_{22}$ cal/mol	1548.67522	-303.03796	--	0.0059

+ Esta ecuación debe ser utilizada cuando no existan datos experimentales de V_1^L y V_2^L en función de la temperatura.

Tabla 9.3 Propiedades de los componentes puros.

Componente	V_i ml/mol	r_i	q_i
Cloroformo (1)	80.67	2.87	2.41
Metanol (2)	40.73	1.4311	1.4320

Las figuras 9.1 y 9.2 nos muestran los gráficos isobáricos de (T-x-y) y (x vs y) calculadas mediante la ecuación que tuvo la menor desviación promedio en fracción mol del vapor (en este caso Van Laar). Dentro de este mismo gráfico se encuentran marcados con pequeños cuadros los datos experimentales. También se muestran los valores del coeficiente de actividad a dilución infinita γ_1^∞ y γ_2^∞ .

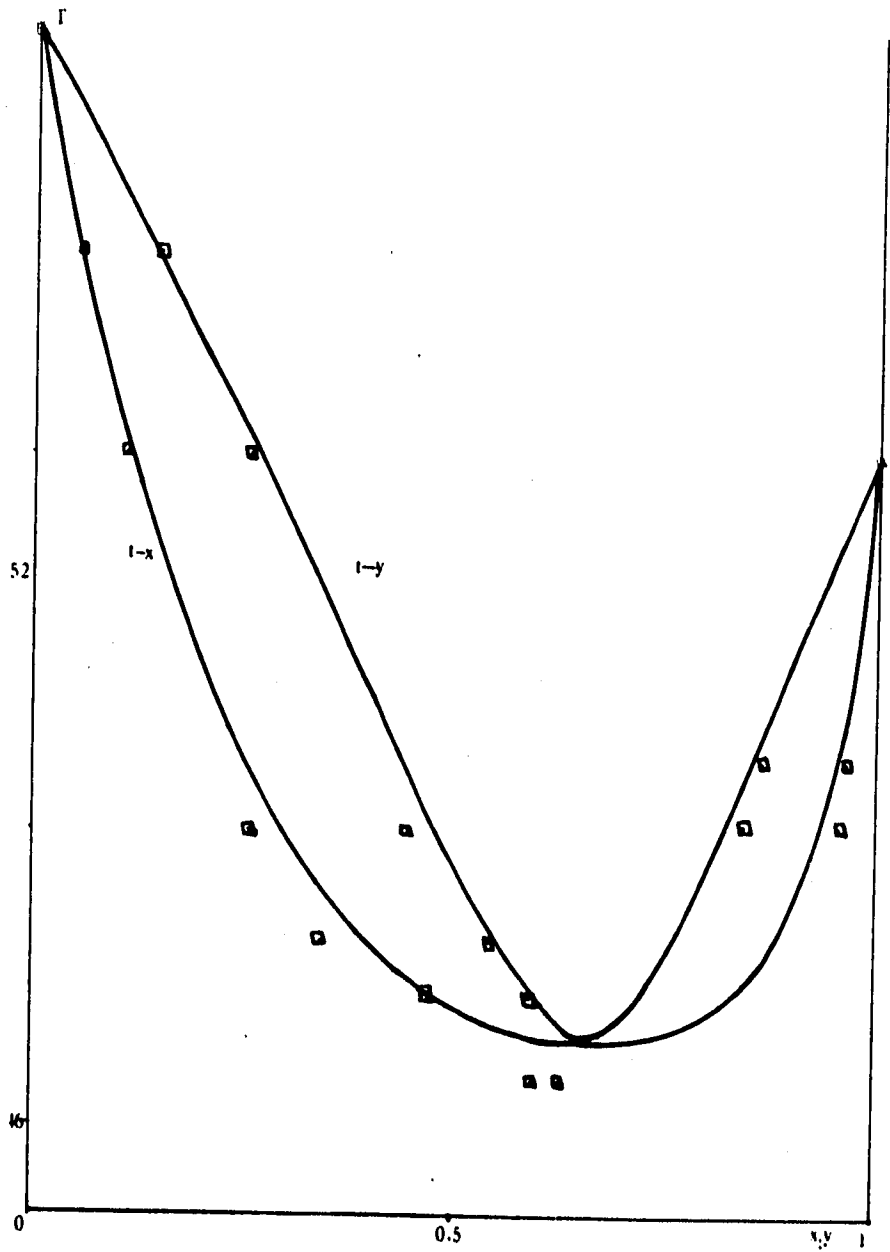


Fig. 9.1 ($T-x_1-y_1$)

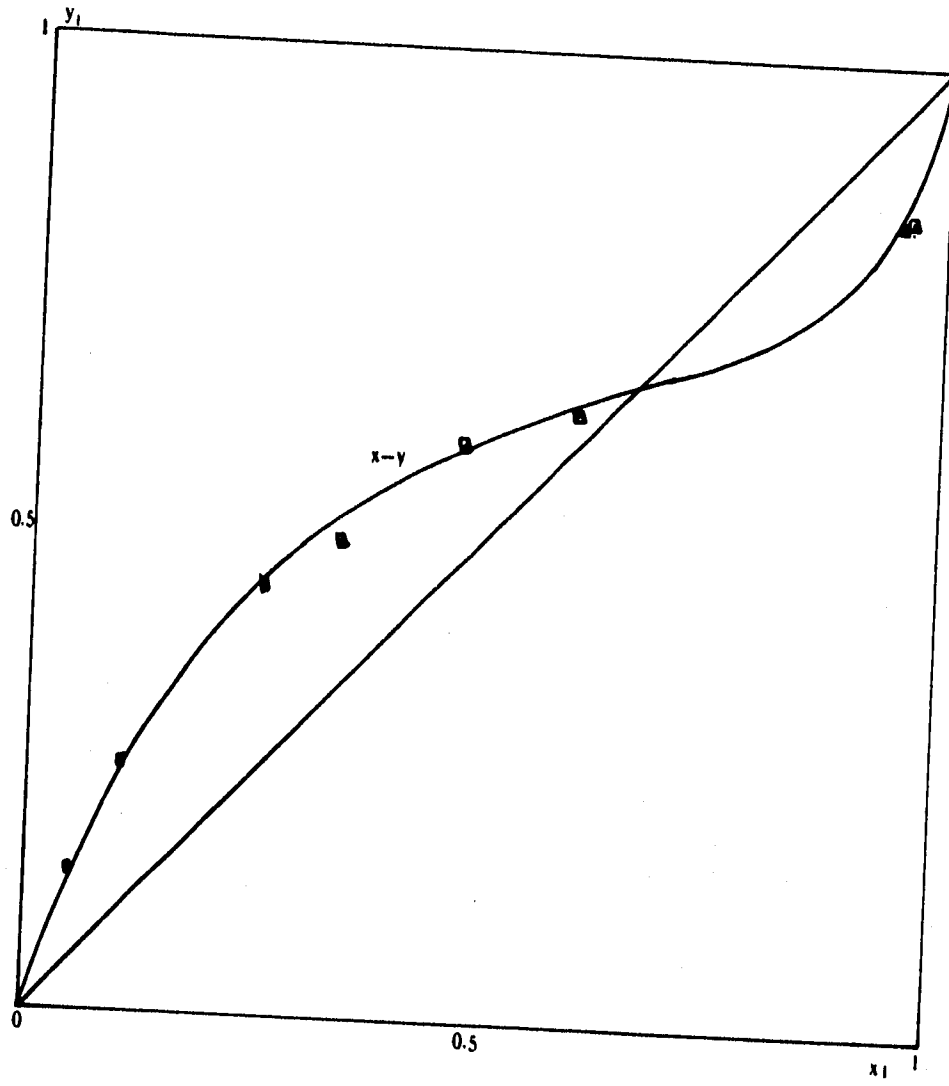


Fig. 9.2 ($x_1 - y_1$)

La figura 9.3 muestra los gráficos de $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ vs x_1 , para este sistema y nuevamente los datos experimentales se encuentran encerrados por pequeños cuadros y triángulos.

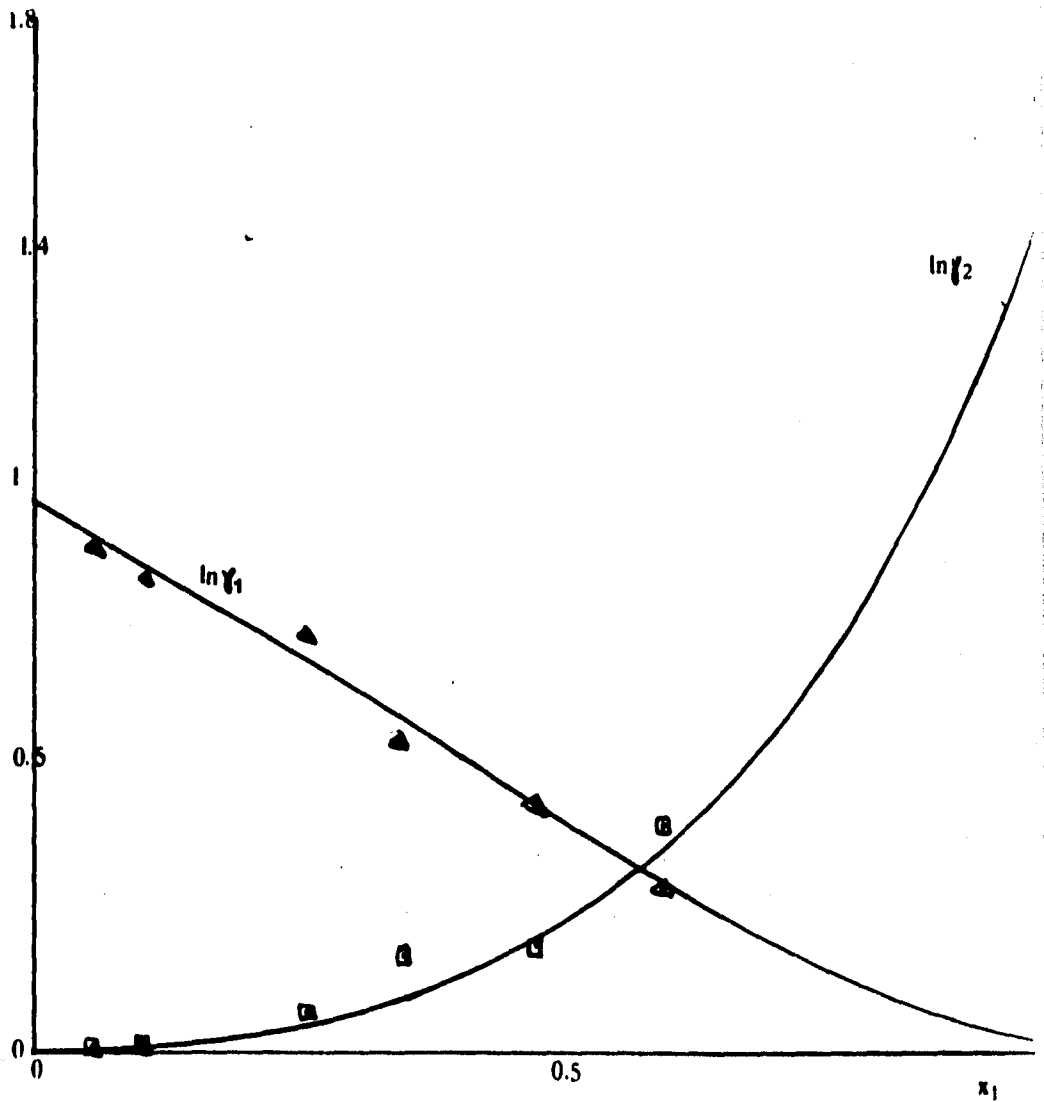


Fig. 9.3 ($\ln \gamma_1, \ln \gamma_2$) vs. x_1

9.2 Consistencia Termodinámica

a) Prueba de los puntos extremos.

Según (7-1) tenemos:

$$\Delta P_i = \frac{|P_{i,ex} - P_{i,calc}|}{P_{i,calc}} ; y$$

Para el Cloroformo (1) tenemos;

$$P_1^{exp} = 583.12 \text{ mm de Hg}$$

$$T_{b1} = 53.3 \text{ } ^\circ\text{C}$$

De acuerdo a la ecuación de Antoine se calcula P_1^{calc}

$$P_1^{calc} = \text{Antilog} \left(A_1 + \frac{B_1}{C_1 + T} \right) = \text{Antilog} \left(6.95465 - \frac{1170.966}{226.232 + 53.3} \right) = 582.94 \text{ mm de Hg}$$

$$\Delta P_1 = \frac{|583.12 - 582.94|}{582.94} = 0.03\% < 0.1\%$$

Para el Metanol (2), tenemos:

$$P_2^{exp} = 583.12 \text{ mm de Hg.}$$

$$T_{b2} = 57.9 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Según Antoine tenemos:

$$P_2^{calc} = \text{Antilog} \left(A_2 + \frac{B_2}{C_2 + T} \right) = \text{Antilog} \left(8.08097 - \frac{1582.271}{239.726 + 57.9} \right) = 581.65 \text{ mm de Hg}$$

$$\Delta P_2 = \frac{|583.12 - 581.65|}{581.65} = 0.0025 = 0.25\% > 0.1\%$$

b) Prueba de Consistencia Termodinámica

Tabla 9.4

x_1	γ_1	γ_2	γ_2/γ_1	$\ln\gamma_2/\gamma_1$
0.0000	1.0000	2.6092	0.3833	-0.9590
0.0563	1.0002	2.4321	0.4120	-0.8886
0.1110	1.0192	2.2907	0.4449	-0.8098
0.2560	1.0809	2.0770	0.5204	-0.6531
0.3428	1.1845	1.7242	0.6870	-0.3754
0.4760	1.2153	1.5368	0.7908	-0.2347
0.5946	1.4927	1.3465	1.1086	0.1031
0.9571	5.3717	1.0102	5.3175	1.6710
0.9648	5.4081	1.0052	5.3801	1.6827
1.0000	5.5799	1.0000	5.5799	1.7192

Polinomio de Ajuste

Se obtiene por regresión por mínimos cuadrados.

$$y = \ln\gamma_2/\gamma_1 = A_1 + A_2x_1 + A_3x_1^2 + A_4x_1^3$$

$$A_1 = -0.9505$$

$$A_2 = 1.0877$$

$$A_3 = 0.5617$$

$$A_4 = 1.1259$$

$$y = -0.9505 + 1.0877x_1 + 0.5617x_1^2 + 1.1259x_1^3 \quad (9-1)$$

Utilizando el método de Newton-Raphson encontramos la raíz de $f(x) = 0$ que será necesario para definir los límites de integración.

$$f(x) = y = \ln\gamma_2/\gamma_1 = A_1 + A_2x_1 + A_3x_1^2 + A_4x_1^3 \quad (9-2)$$

$$f'(x) = y' = \frac{d(\ln \gamma_2 / \gamma_1)}{dx} = A_2 + 2A_3x + 3A_4x^2 \quad (9-3)$$

la solución final será encontrada cuando $|x_{n+1} - x_n| < \epsilon$ $\epsilon = 1 \times 10^{-6}$

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad (9-4)$$

Teniendo la aproximación inicial

$$x_0 = 0.5400$$

y después de 3 iteraciones tenemos

$$x_3 = 0.5482$$

Por lo tanto $A =$ Area sobre el eje x

$$= \int_{0.5482} f(x) dx = 0.36342$$

$B =$ Area bajo el eje x

$$= \int_0^{0.5482} f(x) dx = 0.30136$$

Según la ecuación (7-5) tenemos:

$$D = \frac{|A - B|}{A + B} = \frac{|0.36342 - 0.30136|}{0.36342 + 0.30136} = 0.09335$$

De acuerdo a los datos ajustados con el Modelo NRTL, el punto azeotrópico se encuentra en:

$$x_1 = y_1 = 0.660$$

$$T_{\min} = 46.92 \text{ } ^\circ\text{C} = 320.07 \text{ } ^\circ\text{K}$$

de acuerdo a la ecuación (7-6)

$$J = 1.5 \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{min}}$$

$$T_{max} = T_{b(2)} = 57.9 + 273.15 = 331.05 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$T_{min} = T_{AZ} = \quad \quad \quad = 320.07 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$J = 1.5 \frac{331.05 - 320.07}{320.07} = 0.0343 \times 1.5 = 0.0515$$

Obteniendo la diferencia entre D y J, según la prueba de Herington, ecuación (7-7) tenemos:

$$D = 0.09335$$

$$J = 0.05145$$

$$D - J = 0.0419 < 0.1$$

Por lo tanto, el conjunto de datos obtenidos, será considerado como **probablemente consistente**.

Los resultados de las pruebas de consistencia, se encuentran resumidas a continuación:

Tabla 9.5

PRUEBA	RESULTADOS	CONCLUSION
Puntos extremos	$\Delta P_1 = 0.03\%$	+ Consistente
	$\Delta P_2 = 0.25\%$	o Presión diferente al valor calculado
Herington	$D - J = 0.0419 < 0.1$	+ Consistente

9.3 CONCLUSIONES

El sistema estudiado a 583.1 mm de Hg muestra que los datos obtenidos, están de acuerdo con los calculados ya que se tienen desviaciones con respecto a la fase vapor menores al 1% en fracción mol.

Debido a que la presión de estudio fué menor a 1 atm no fué necesario corregir la fase vapor utilizando coeficientes viriales; el comportamiento de este sistema puede considerarse ideal bajo estas condiciones.

Con el equipo probado fueron obtenidos datos consistentes, no obstante a las limitaciones con que fué operado.

a) Faltó un manostato para evitar variaciones de presión mayores a ± 0.02 mm de Hg.*

b) No se contaba con termómetros de alta resolución ± 0.02 °C ni con un barómetro capaz de medir la presión con variaciones de ± 0.02 mm de Hg.

La prueba de los puntos extremos no fué satisfactoria, debido a que las ecuaciones para la presión de vapor en función de la temperatura fueron seleccionadas de la literatura, y en este tipo de pruebas se determinan las presiones de vapor en función de la temperatura utilizando barómetros de alta resolución.

* Nota. El no contar con este equipo, requirió de paciencia y de 2 años de trabajo continuo, ya que la presión atmosférica sufre variaciones a lo largo del día y el valor requerido de 583.1 mm de Hg no se mantenía más de 2 horas y en algunas ocasiones fué imposible lograrla.

APENDICE A

En el método generalizado de Hayden y O'Connell (1975)*, los coeficientes viriales para componentes puros y los cruzados B_{ij} se obtienen mediante la suma de 2 contribuciones.

$$B_y = B_y^F + B_y^D \quad (\text{A-1})$$

$$B_y^F = (B_{\text{nonpolar}}^F)_y + (B_{\text{polar}}^F)_y \quad (\text{A-2})$$

$$B_y^D = (B_{\text{metastable}})_y + (B_{\text{enlace}})_y + (B_{\text{química}})_y \quad (\text{A-3})$$

Aquí el superíndice F denota moléculas relativamente libres (fuerzas físicas débiles), y D denota moléculas relativamente enlazadas o dimerizadas (fuerzas químicas).

Las contribuciones individuales para los segundos coeficientes viriales se calculan a partir de correlaciones dependientes de la temperatura.

$$(B_{\text{nonpolar}}^F)_y = b_{0y} \left(0.94 - \frac{1.47}{T_y^*} - \frac{0.85}{T_y^{*2}} - \frac{1.015}{T_y^{*3}} \right) \quad (\text{A-4})$$

$$(B_{\text{polar}}^F)_y = -b_{0y} \mu_y^* \left(0.74 - \frac{3.0}{T_y^*} - \frac{2.1}{T_y^{*2}} + \frac{2.1}{T_y^{*3}} \right) \quad (\text{A-5})$$

$$(B_{\text{metastable}})_y + (B_{\text{enlace}})_y = b_{0y} A_y \exp\left(\frac{\Delta h_y}{T_y^*}\right) \quad (\text{A-6})$$

$$(B_{\text{química}})_y = b_{0y} E_y \left[1 - \exp\left(-\frac{1500n_y}{T_y^*}\right) \right] \quad (\text{A-7})$$

$$\frac{1}{T_y^*} = \frac{1}{T_y} - 1.6\omega_y \quad (\text{A-8})$$

$$T_y^* = \frac{T}{\left(\frac{\epsilon_y}{k}\right)} \quad (\text{A-9})$$

*Hayden, J.G., O'Connell, J.P., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 14, 221 (1975)

Parámetros independientes de la temperatura utilizados en las ecuaciones (A-4) a (A-9).

$$b_{0y} = 1.26184\sigma_y^3 \quad (\text{cm}^3 / \text{g} - \text{mole}) \quad (\text{A-10})$$

$$\begin{aligned} \mu_y^* &= \mu_y^{\circ} & \mu_y^{\circ} &< 0.04 \\ &= 0 & 0.04 \leq \mu_y^{\circ} &< 0.25 \\ &= \mu_y^{\circ} - 0.25 & \mu_y^{\circ} &\geq 0.25 \end{aligned} \quad (\text{A-11})$$

$$A_y = -0.3 - 0.5\mu_y^{\circ} \quad | \quad (\text{A-12})$$

$$\Delta h_y = 1.99 + 0.2\mu_y^{\circ 2} \quad (\text{A-13})$$

$$\mu_y^{\circ} = \frac{7243.8\mu_i\mu_j}{\left(\frac{\epsilon_y}{k}\right)\sigma_y^3} \quad (\text{A-14})$$

$$E_{ij} = \exp \left\{ n_y \left[\frac{650}{\left(\frac{\epsilon_y}{k}\right) + 300} - 4.27 \right] \right\} \quad \text{Para } n_y < 4.5 \quad (\text{A-15a})$$

ó

$$E_{ij} = \exp \left\{ n_y \left[\frac{42800}{\left(\frac{\epsilon_y}{k}\right) + 22400} - 4.27 \right] \right\} \quad \text{Para } n_y \geq 4.5 \quad (\text{A-15b})$$

donde,

T = temperatura, K.

$\left(\frac{\epsilon_y}{k}\right)$ = Energía característica para la interacción ij, K.

σ_{ij} = tamaño molecular, \AA

μ_i = momento dipolo del componente i, Debye.

n_y = parámetro de asociación ($i = j$); parámetro de solvatación ($i \neq j$)

ω_y = Factor acéntrico no polar.

Para $i = j$, los parámetros $\left(\frac{\varepsilon_{ii}}{k}\right)$, σ_{ii} y ω_{ii} se predicen a partir de las propiedades para componentes puros.

$$\omega_{ii} = 0.006026R_{Di} + 0.02096R_{Di}^2 - 0.001366R_{Di}^3 \quad (\text{A-16})$$

$$\left(\frac{\varepsilon_{ii}}{k}\right) = \left(\frac{\varepsilon_{ii}}{k}\right)' \left\{ 1 - \xi c_1 \left[1 - \frac{\xi(1+c_1)}{2} \right] \right\} \quad (\text{A-17})$$

$$\sigma_{ii} = \sigma_{ii}' (1 + \xi c_2)^{1/3} \quad (\text{A-18})$$

donde,

$$\left(\frac{\varepsilon_{ii}}{k}\right)' = T_{ci} \left[0.748 + 0.91\omega_{ii} - \frac{0.4n_{ii}}{2 + 20\omega_{ii}} \right] \quad (\text{A-19})$$

$$\sigma_{ii}' = (2.44 - \omega_{ii}) \left(\frac{1.0133T_{ci}}{P_{ci}} \right)^{1/3} \quad (\text{A-20})$$

$$\xi = 0 \quad \text{para } \mu_i < 1.45 \quad \text{ó} \quad (\text{A-21a})$$

$$\xi = \frac{1.7941 \times 10^7 \mu_i^4}{\left[\left(2.882 - \frac{1.882\omega_{ii}}{0.03 + \omega_{ii}} \right) T_{ci} \sigma_{ii}' \left(\frac{\varepsilon_{ii}}{k}\right)' \right]} \quad \text{Para } \mu_i \geq 1.45 \quad (\text{A-21b})$$

$$c_1 = \frac{16 + 400\omega_{ii}}{10 + 400\omega_{ii}} \quad (\text{A-22})$$

$$c_2 = \frac{3}{10 + 400\omega_{ii}} \quad (\text{A-23})$$

Los parámetros requeridos en las ecuaciones (A-16) a (A-23) son:

T_{ci} = Temperatura crítica del componente y, K.

P_c = Presión crítica del componente y, bars.

R_{D_i} = Radio medio del giro del componente i, A

Los parámetros cruzados (ϵ_{ij}/k) , σ_{ij} y ω_{ij} ($i \neq j$) se calculan, utilizando reglas de mezclado adecuadas y parámetros de componentes puros dados mediante las ecuaciones (A-16) a (A-23).

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2}(\omega_{ii} + \omega_{jj}) \quad (\text{A-24})$$

$$(\epsilon_{ij}/k) = (\epsilon_{ij}/k) (1 + \xi^2 c_i) \quad (\text{A-25})$$

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij} (1 + \xi^2 c_i) \quad (\text{A-26})$$

donde

$$(\epsilon_{ij}/k) = 0.7 \left[(\epsilon_{ii}/k) (\epsilon_{jj}/k) \right]^{1/2} + \frac{0.6}{\left[1/(\epsilon_{ii}/k) + 1/(\epsilon_{jj}/k) \right]} \quad (\text{A-27})$$

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} \sigma_{jj})^{1/2} \quad (\text{A-28})$$

$$\xi^2 = \frac{\mu_i^2 (\epsilon_{ik}/k)^{2/3} \sigma_{ii}^4}{(\epsilon_{ij}/k) \sigma_{ij}^6} \quad \text{Para } \mu_i \geq 2 \text{ y } \mu_j = 0 \quad (\text{A-29a})$$

ó

$$\xi^2 = \frac{\mu_j^2 (\epsilon_{jk}/k)^{2/3} \sigma_{jj}^4}{(\epsilon_{ij}/k) \sigma_{ij}^6} \quad \text{Para } \mu_j \geq 2 \text{ y } \mu_i = 0 \quad (\text{A-29b})$$

ó

$$\xi' = 0.0 \text{ para todos los demás valores de } \mu_1 \text{ y } \mu_2 \quad (\text{A-29c})$$

$$c_1 = \frac{16 + 400\omega_y}{10 + 400\omega_y} \quad (\text{A-30})$$

$$c_2 = \frac{3}{10 + 400\omega_y} \quad (\text{A-31})$$

APENDICE B

Cálculo de coeficientes de fugacidad Φ , de los componentes en una mezcla de gases.

La ecuación virial se escribe para una mezcla de gases tal como se escribe para una especie pura:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (\text{B-1})$$

La cual expresa el factor de compresibilidad.

Sustituyendo en la ecuación (2-41), la ecuación nos da como resultado:

$$\ln \Phi = \frac{B}{RT} \int_0^P dP \quad (T \text{ y } x \text{ constantes}) \quad (\text{B-2})$$

Integrando obtenemos:

$$\ln \Phi = \frac{BP}{RT} \quad (\text{B-3})$$

El coeficiente de fugacidad de una mezcla de gases de composición constante. Aquí el segundo coeficiente es función de la composición, una dependencia que surge a causa de las diferencias entre los campos de fuerza de las moléculas diferentes. Su dependencia exacta en la composición está dada mediante mecánica estadística, y esto hace que la ecuación virial predomine sobre otras ecuaciones de estado cuando es aplicable. Por ejemplo, gases a presiones bajas a moderadas.

La ecuación que nos da esa dependencia es:

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (\text{B-4})$$

Donde y representa las fracciones mol en una mezcla gaseosa. Los índices i y j identifican a las especies, y ambas van delante de todas las especies presentes en una mezcla. El coeficiente virial B_{ij} caracteriza una interacción bimolecular entre la molécula i y la molécula j , por lo tanto, $B_{ij} = B_{ji}$. La sumatoria que toma en cuenta todas las interacciones moleculares posibles.

Para una mezcla binaria $i = 1, 2$ y $j = 1, 2$ y la expansión de la ecuación (B-4) nos da:

$$B = y_1 y_1 B_{11} + y_1 y_2 B_{12} + y_2 y_1 B_{21} + y_2 y_2 B_{22}$$
$$\text{ó } B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \quad (\text{B-5})$$

Han aparecido dos tipos de coeficientes viriales B_{11} y B_{22} para los cuales los subíndices son los mismos, y B_{12} , para el cuál los dos superíndices son diferentes.

El primero representa el coeficiente virial de las especies puras, el segundo es una propiedad de mezcla, conocido como coeficiente cruzado. Ambos son función de la temperatura solamente.

La ecuación (B-5) nos permite encontrar expresiones para $\ln \Phi_1$ y $\ln \Phi_2$, para una mezcla binaria que obedece a la ecuación (B-1), la forma más simple de la ecuación virial.

La ecuación (B-3) puede ser multiplicada por n:

$$n \ln \Phi = \frac{(nB)P}{RT} \quad (\text{B-6})$$

La diferenciación con respecto a n_1 nos dá :

$$\left[\frac{\partial (n \ln \Phi)}{\partial n_1} \right]_{P,T,n_2} = \frac{P}{RT} \left[\frac{\partial (nB)}{\partial n_1} \right]_{T,n_2} \quad (\text{B-7})$$

En vista de que $\ln \Phi_1$ es una propiedad parcial con respecto a ∂n_1 :

$$\ln \Phi_1 = \left[\frac{\partial (n \ln \Phi)}{\partial n_1} \right]_{P,T,n_2} \quad (\text{B-8})$$

(B-7) puede escribirse como:

$$\ln \Phi_1 = \frac{P}{RT} \left[\frac{\partial (nB)}{\partial n_1} \right]_{T,n_2} \quad (\text{B-9})$$

Y todo lo que falta es la evaluación de la derivada.

La ecuación (B-5) puede escribirse como:

$$B = y_1 B_{11} + y_2 B_{22} + y_1 y_2 \delta_{12} \quad (\text{B-10})$$

$$\text{donde } \delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

a causa de que $n_1 = n_1 / n$

$$nB = n_1 B_{11} + n_2 B_{22} + \frac{n_1 n_2}{n} \delta_{12}$$

la diferenciación nos dá :

$$\left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_1} \right]_{T, n_2} = B_{11} + y_2^2 \delta_{12}$$

Por lo que sustituyendo en (B-9):

$$\ln \Phi_1 = \frac{P}{RT} (B_{11} + y_2^2 \delta_{12}) \quad (\text{B-11})$$

Y de manera similar:

$$\ln \Phi_2 = \frac{P}{RT} (B_{22} + y_1^2 \delta_{12}) \quad (\text{B-12})$$

Las ecuaciones (B-11) y (B-12) pueden ser extendidas para su aplicación a mezclas de multicomponentes, la ecuación general es:

$$\ln \Phi_i = \frac{P}{RT} \left[B_{ii} + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk}) \right] \quad (\text{B-13})$$

donde i , identifica a un componente particular, mientras que j y k denotan al componente general y toma en cuenta a todos los valores incluyendo a i , debe notarse que:

$$\delta_{ii} = \delta_{jj} = \delta_{kk} = 0 \quad \text{y} \quad \delta_{jk} = \delta_{kj}$$

APENDICE C

La ecuación de Gibbs - Duhem.

Una breve discusión de la ecuación de Gibbs - Duhem se da en la sección 5.1. En este apéndice daremos una derivación de la ecuación fundamental y presentaremos formas especiales de la ecuación tal como se aplican a los coeficientes de actividad.

Supongamos que M sea una propiedad extensiva de una mezcla. Para una fase homogénea, M es función de la temperatura, presión y número de moles.

La diferencial total de M está dada mediante:

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \sum_i \bar{M}_i dn_i \quad (\text{C-1})$$

donde,

$$\bar{M}_i = \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} \quad (\text{C-2})$$

La propiedad extensiva M está relacionada a las propiedades molares parciales $\bar{M}_1, \bar{M}_2, \dots$, etc., mediante el teorema de EULER.

$$M = \sum_i \bar{M}_i n_i \quad (\text{C-3})$$

La diferenciación de (C-3) nos da :

$$dM = \sum_i \bar{M}_i dn_i + \sum_i n_i d\bar{M}_i \quad (\text{C-4})$$

Las ecuaciones (C-1) y (C-4) nos proporcionan la ecuación de Gibbs - Duhem:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, n} dP - \sum_i n_i d\bar{M}_i = 0 \quad (\text{C-5})$$

Suponga que M es la energía de Gibbs.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n} = -S \quad (\text{C-6})$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} = V \quad (\text{C-7})$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i} = \mu_i \quad (\text{C-8})$$

donde μ es el potencial químico. La ecuación (C-5) se convierte en:

$$SdT - VdP + \sum_i n_i \mu_i = 0 \quad (\text{C-9})$$

En términos de las funciones de exceso se convierte en:

$$S^E dT - V^E dP + \sum_i n_i \mu_i^E = 0 \quad (\text{C-10})$$

El potencial químico en exceso del componente i se relaciona al coeficiente de actividad mediante:

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (\text{C-11})$$

A temperatura y presión constante, tenemos que:

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (5-18)(\text{C-12})$$

La regla de las fases nos dice que en un sistema binario de las fases no es posible cambiar la composición de cualquiera de ellas al mantener la temperatura y la presión constantes. Por eso, en un sistema binario, los datos experimentales utilizados para calcular los coeficientes de actividad, pueden ser, ya sea isotérmicos o isobáricos pero no ambos. Como resultado la ecuación (C-12) no es aplicable estructuralmente a los coeficientes de actividad para un sistema binario, para obtener una ecuación similar a, pero menos restringida que la ecuación (C-12), consideraremos, como la ecuación (C-9) puede ser reescrita a términos de los coeficientes de actividad. Primero trataremos el caso a presión constante y temperatura variable y después el caso a temperatura constante y presión variable.

* Nótese que la ecuación general de Gibbs - Duhem se aplica a cualquier propiedad extensiva, no solo a la energía de Gibbs.

CASO ISOBARICO, NO ISOTERMICO

La ecuación (C-9) en base molar, ahora es:

$$\sum_i x_i d\mu_i = -SdT \quad (C-13)$$

donde S es la entropía por mol de mezcla. Introduciendo el coeficiente de actividad.

$$\frac{\mu_i}{T} - \frac{\mu_i^o}{T} = R \ln \gamma_i x_i \quad (C-14)$$

donde el superíndice o se aplica en el estado estandar, donde:

$$a_i = \gamma_i x_i = 1$$

diferenciando la ecuación (C-14) y reorganizando:

$$d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = d\left(\frac{\mu_i^o}{T}\right) + R d \ln \gamma_i + R d \ln x_i \quad (C-15)$$

Después, utilizando la ecuación de Gibbs - Helmholtz:

$$d\left(\frac{\mu_i^o}{T}\right) = -\frac{H_i^o dT}{T^2} \quad (C-16)$$

Y la identidad matemática $d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = \frac{d\mu_i - \mu_i dT}{T^2}$ (C-17)

Sustituyendo las ecuaciones (C-16) y (C-17) en la ecuación (C-15), tenemos:

$$d\mu_i = -\frac{H_i^o dT}{T} + RT \ln \gamma_i + RT d \ln x_i + \frac{\mu_i}{T} dT \quad (C-18)$$

Para simplificar el resultado recordemos que:

$$\frac{\mu_i}{T} = \frac{\bar{H}_i}{T} - \bar{S} \quad (C-19)$$

Sustituyendo las ecuaciones (C-18) y (C-19) en la ecuación (C-13) y usando las relaciones:

$$S = \sum_i x_i \bar{S}_i \quad \text{y} \quad \sum_i x_i d \ln x_i = 0$$

Se obtiene finalmente:

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = -\frac{H^E}{RT^2} dT \quad (\text{C-20})$$

donde $H^E = H - \sum_i x_i H_i^o$, y donde H es la entalpía molar de la mezcla.

La ecuación (C-20) es el resultado deseado. Nos muestra que los coeficientes de actividad de un sistema de multicomponentes a presión constante están relacionados uno al otro mediante una ecuación diferencial que incluye la entalpía de mezcla.

En muchos casos el estado estandar para el componente i se toma como el líquido puro i a la temperatura y presión del sistema. En ese caso H^E es el cambio de entalpía que resulta al mezclar los líquidos puros isotérmicamente o isobáricamente para formar la solución

CASO ISOTERMICO PERO NO ISOBARICO

La ecuación (C-9) en base molar ahora es:

$$\sum_i x_i d\mu_i = V dP \quad (\text{C-21})$$

donde V es el volumen molar de la mezcla de nuevo, introduciremos al coeficiente de actividad:

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \gamma_i x_i \quad (\text{C-22})$$

Diferenciando la ecuación (C-22) a temperatura constante:

$$d\mu_i = d\mu_i^o + RT d \ln \gamma_i + RT d \ln x_i \quad (\text{C-23})$$

Para decir algo sobre $d\mu_i^o$ debemos ahora distinguir entre los dos casos a los cuales llamaremos caso A y caso B. Estos casos corresponden a nuestra elección de la presión para el estado de referencia estandar.

Caso A.

Sea el estado estandar para el componente i a la temperatura del sistema y a una composición fija y a alguna presión constante que no varíe con la composición, entonces $d\mu_i^o = 0$ y las ecuaciones (C-21) y (C-22) se combinan para dar:

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = \frac{V dP}{RT} \quad (\text{C-24})$$

Caso B.

Sea el estado estandar para el componente i a la temperatura del sistema y a una composición fija, y a la presión total P del sistema, que no es constante pero varía con la composición. En éste caso:

$$d\mu_i^{\circ} = V_i^{\circ} dP \quad (\text{C-25})$$

Donde V_i° es el volúmen molar del componente i en el estado estandar.

La sustitución de la ecuación (C-23) y (C-25) en la ecuación (C-21) nos dá :

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = \frac{V^E dP}{RT} \quad (\text{C-26})$$

donde,

$$V^E = V - \sum_i x_i V_i^{\circ}$$

Las ecuaciones (C-24) y (C-26) son el resultado deseado. Ellas muestran que los coeficientes de actividad de un sistema de multicomponentes a temperatura constante se relacionan uno a otro a través de una ecuación diferencial que contiene el volúmen de la mezcla líquida. Frecuentemente el estado estandar es elegido como el líquido puro a la temperatura y presión de la mezcla. En éste caso V^E es el cambio en el volúmen que resulta cuando los líquidos puros se mezclan a temperatura y presión constante.

BIBLIOGRAFIA ADICIONAL:

1. Brian W. Clare. Nonlinear Regression on a Pocket Calculator. Chemical Engineering . August 23, 1982. pp. 83-89.
2. H.B. Callen, Thermodynamics. Wiley Int. 1960.
3. Draper H. Smith. Applied Regresion Analysis. John Wiley & Sons. 1966
4. Ernest J. Henley. J. D. Seader. Equilibrium Stage Separation Operations in Chemical Engineering. John Wiley & Sons. 1981.
5. Kunio Nagahama, Isao Susuki. Estimation of Wilson Parameters. J. Chem. Eng of Japan 4:1 (1971)
6. Isamu Nagata. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System. Chloroform.Methanol-Ethyl acetate. J. Chem. Eng. of Japan 7:367 (1962)
7. Robert C. Reid, J.M. Prausnitz. The Properties of Gases and Liquids. Mc. Graw Hill Book Company. 1977, 1987
8. J.M. Prausnitz, T. Anderson & Others Computer Calculations for Multicomponent Vapor Liquid and Liquid-Liquid Equilibria . Prentice Hall, Inc. N.J. 1980
9. J.M. Prausnitz. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. Mc.Graw Hill 1969
- 10.T.K. Serghides. Iterative Solutions by Direct Substitution. Chemical Engineering September 6, 1982. pp. 107-110.
- 11.J.M. Smith, H.C. Van Ness. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. Mc. Graw Hill, 1975, 1987.
- 12.Stanley M. Walas. Phase Equilibria in Chemical Engineering. Butterworth-Heineman. 1985.