

# Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA



---

---

DOS CLASES DE DIAGRAMAS DE FASES DE  
LA MEZCLA BINARIA DE VAN DER WAALS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A:

FERNANDO BAUTISTA RICO

MEXICO, D. F.

1983



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.

## INDICE GENERAL

	Pág.
1. Introducción.	1
2. Mezcla de Van Der Waals.	5
2.1 Ecuación de Van Der Waals y su comparación con la ecuación Virial.	5
2.2 Representación en términos de las variables presión, volumen y temperatura.	6
2.3 Ecuación en términos de las variables reducidas.	7
2.4 Construcción de Maxwell, curva de coexistencia de fases y curva espinodal para un sistema monocomponente.	9
2.5 Justificación molecular de las desviaciones de la ley de los gases ideales.	10
2.6 Teorías de campo promedio.	13
2.7 Teorías de mezclas.	14
2.8 Modelo de la mezcla de Van Der Waals.	18
3. Diagramas de fases.	23
3.1 Clasificación de los diagramas de fases.	23
3.2 Región de estabilidad y región espinodal.	26
3.3 Análisis de los diagramas de fases de la mezcla binaria clase I, tipo I.	33
3.3.1 Diagramas presión, temperatura y composición.	33
3.3.2 Diagramas potencial químico 1, potencial químico 2 y temperatura.	41
3.3.3 Diagramas densidad 1, densidad 2 y temperatura.	50
3.4 Análisis de los diagramas de fases de la mezcla binaria clase I, tipo II.	57

3.4.1	Diagramas, Presión, Temperatura y Composición	57
3.4.2	Diagramas potencial químico 1, potencial químico 2 y temperatura.	63
3.4.3	Diagramas densidad 1, densidad 2 y temperatura.	73
4.	Conclusiones.	86
	Apéndice A	88
	Apéndice B	93
	Apéndice C	98
	Apéndice D	105
	Bibliografía	

## INTRODUCCION

El presente trabajo muestra una parte de los estudios teóricos de los equilibrios de fase en mezclas binarias que obedecen la ecuación de Van Der Waals, se discuten dos tipos de diagramas (según la clasificación de Scott y Van Konynenburg) producidos por dicha ecuación. Se usan tres diferentes juegos de variables para describir el comportamiento de la mezcla binaria y son:

1. - Presión, temperatura y composición
2. - Potencial químico 1, potencial químico 2 y temperatura
3. - Densidad 1, densidad 2 y temperatura

con los cuales es posible construir diagramas tridimensionales. La primera representación es la que generalmente se usa tanto en los diagramas obtenidos experimentalmente como en los diagramas producidos por una ecuación de estado, esto se debe a que son variables, que es posible medir con relativa facilidad. Las dos representaciones restantes han sido poco usadas, pero presentan ventaja sobre la primera en problemas específicos.

Está dedicada fundamentalmente a los estudiantes de química, física, ingeniería y a los profesionales de la química que de alguna manera tengan relación con los problemas de sistemas multicomponentes y específicamente para trabajo futuro, ya que este trabajo es una pequeña parte de un proyecto de mayor <sup>o</sup> escala que actualmente se realiza en el departamento de Físicoquímica de la DEP de la facultad de Química.

El estudio de sistemas multicomponentes es importante, debido a que

son muchos los procesos donde intervienen (en la industria y en la investigación) y además se desconoce mucho de su comportamiento. Para dirigir de una manera óptima es preciso conocer las propiedades físicas, químicas y fisicoquímicas de los sistemas multicomponentes. En lo que concierne a la fisicoquímica es preciso conocer los diagramas de fase de dichos sistemas, ya que son una síntesis de propiedades fisicoquímicas que presentan un panorama de conjunto y es fácil extraer información de ellos. Debido a esto son muy utilizados en la industria y en la investigación.

Para conocer las propiedades de los sistemas multicomponentes es posible seguir dos caminos, el que siguen las teorías fenomenológicas y el que siguen las teorías estadísticas. Ambos intentan describir y predecir el comportamiento de los sistemas en estudio, pero el primero lo hace en base a los fenómenos observados macroscópicamente generando luego modelos que se ajustan a lo observado de una manera aproximada. Un ejemplo es la regla de las fases de Gibbs la cual relaciona los grados de libertad del sistema multicomponente con el número de fases y componentes existentes. El segundo parte de una serie de postulados sobre la estructura microscópica del sistema y de un modelo específico para representar esta estructura, pasando luego a tratar en detalle las interacciones entre partículas sometiendo estos resultados a los diversos tipos de ajustes y promedios dictados por la mecánica estadística con lo cual se obtiene una ecuación fundamental que se comprueba a posteriori al ser comparada con los datos experimentales, si concuerda es aceptada y si no es rechazada. El trabajo desarrollado en esta tesis

es una consecuencia de trabajos<sup>13, 18</sup> que siguen este último camino y a la fecha son aceptados como trabajos correctos. Scott y Van Konynenburg<sup>18</sup> dieron a conocer una clasificación de diagramas producidos por la ecuación de Van Der Waals y que corresponden a los dos primeros grupos de los tres siguientes:

Clase 1 Mezclas en las cuales los puntos críticos de los componentes puros no son muy diferentes y están conectados por una línea continua de puntos críticos.

Clase 2 Mezclas en las cuales los puntos críticos de los componentes puros son muy diferentes y no están conectados por una línea continua de puntos críticos.

Clase 3 Mezclas binarias muy complejas cuyo comportamiento es impredecible resultado de las fuertes interacciones intermoleculares entre los componentes, los cuales son diagramas obtenidos experimentalmente. Por esta razón se tomó como base dicho trabajo.

A continuación se describe brevemente el contenido de este trabajo;

Capítulo 2. Se describe la ecuación de Van Der Waals para un sistema monocomponente y se le compara con la ecuación Virial, luego se muestran las ecuaciones para las curvas de coexistencia de fases y es - pinodal para un sistema monocomponente, se presenta una deducción de la ecuación de Van Der Waals, se describen las teorías de campo promedio y se relacionan con la ecuación de Van Der Waals como un caso particular, en seguida se presenta una deducción de la ecuación de Van Der Waals para una mezcla binaria en términos modernos debida a Vana,

C., Valderrama, A. y Robledo, A., finalmente se discute la teoría de las mezclas.

Capítulo 3. Primeramente se da la clasificación de los nueve tipos de diagramas de fases producidos por la ecuación de Van Der Waals, clasificación hecha por Scott y Van Konynenburg, se analiza luego la estabilidad de la mezcla binaria mediante los diagramas espinodales con el fin de simplificar el trabajo. A continuación se hace un análisis de los diagramas de fases de la mezcla binaria Clase I tipo I y Clase I tipo II en términos de los tres juegos de variables que se mencionan anteriormente, finalmente se muestran los diagramas tridimensionales en los cuales es posible localizar regiones de vapor, líquido, equilibrios de dos o tres fases etc. se hace hincapié en que cada uno de los tipos de diagramas de fases posee toda la información termodinámica del sistema y se dan algunos ejemplos.

Capítulo 4. Se exponen las conclusiones acerca del trabajo realizado.

En virtud de los extensos cálculos que involucra el conocimiento de los diagramas de fases, este trabajo fué posible a la ayuda de una computadora. Así como experimentalmente es difícil obtener los puntos críticos, es difícil también calcularlos numéricamente.



## 2. MEZCLA DE VAN DER WAALS

### 2.1 Ecuación de Van Der Waals y su comparación con la ecuación Virial.

El modelo de Van Der Waals es un modelo sencillo que toma en cuenta el tamaño de las moléculas y las fuerzas atractivas entre ellas.

La ecuación de Van Der Waals es una buena aproximación cerca del punto crítico y por encima de él. Su éxito radica en representar semi-cuantitativamente las contribuciones de las fuerzas repulsivas y atractivas de las moléculas y además poder extraer de ella información sobre los equilibrios de fases. Esta ecuación tiene la forma siguiente

$$(P + an^2/v^2) (v - nb) = nRT . \quad (1)$$

Resulta interesante escribir la ecuación anterior en su forma Virial, ya que se sabe que las ecuaciones de estado se pueden escribir en términos de una serie de potencias cuyos coeficientes se pueden ajustar experimentalmente.

Con este fin despejando  $P$  de la ecuación (1), multiplicando por el siguiente factor  $(V(1-b(n/V)))/nRT(1-b(n/V))$  y reorganizando se obtiene  $Z = \frac{PV}{nRT} = \frac{(V/(V-nb))(1-b(n/V)) - (a/RT)(n/V) + (ab/RT)(n/V)^2}{1-b(n/V)}$  (2)

se observa que uno de los términos es 1, luego haciendo una expansión del término  $(1-b(n/V))^{-1}$  en series de potencias y tomando los dos primeros términos ya que los términos cuadráticos y de orden superior son despreciables, es posible escribir la ecuación (1) como

$$Z = (1 - (a/RT)) (n/V) + (ab/RT) (n/V)^2 (1 - b(n/V)) + \dots$$

$$\text{o bien como } Z = 1 + (b - (a/RT)) (n/V) + b^2 (n/V)^2 + \dots \quad (3)$$

Si se le compara con la ecuación Virial los coeficientes Viriales para la ecuación de Van Der Waals son  $B = b - (a/RT)$  y  $C = b^2$  donde B depende de la temperatura, esto es tiende a ser positivo a altas temperaturas y negativo a bajas temperaturas resultado que concuerda con la experiencia, a diferencia de C que no depende de la temperatura y por ende es erróneo.

## 2.2 Representación en términos de las variables presión, volumen y temperatura.

Para un sistema de un solo componente eligiendo  $n = 1$ , la ecuación (1) se transforma en  $P = (RT/V-b) + a/V^2$  donde  $a$  y  $b$  son siempre constantes positivas y  $R$  es la constante de los gases. Si se construye una gráfica  $P$  vs.  $V$  (fig. 1) se obtiene una familia de curvas cúbicas que se parecen a las isothermas reales de un fluido a excepción de la ondulación que para sistemas reales no existe. Sin embargo sobre las isothermas de Van Der Waals es posible hacer una correspondencia con los estados metaestables que se presentan en los sistemas reales bajo ciertas condiciones. Si se lleva el sistema a través de la isoterma (fig. 1) del punto F a cualquier punto antes del punto E se llama líquido sobreenfriado. En ambos casos ante una perturbación caen a la línea horizontal generando un sistema heterogéneo. Todos los puntos son inestables entre C y E pertenecen a un sistema heterogéneo. Los puntos son similares a C y E para las demás isothermas marcan la línea de coexistencia de fases.

## 2.3 Ecuación en términos de las variables reducidas.

Figura 1. Diagrama presión vs. volumen para la ecuación de Van Der Waals.

1 isothermas ( $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$ )

2 curva de coexistencia de fases

3 curva espinodal

4 punto crítico

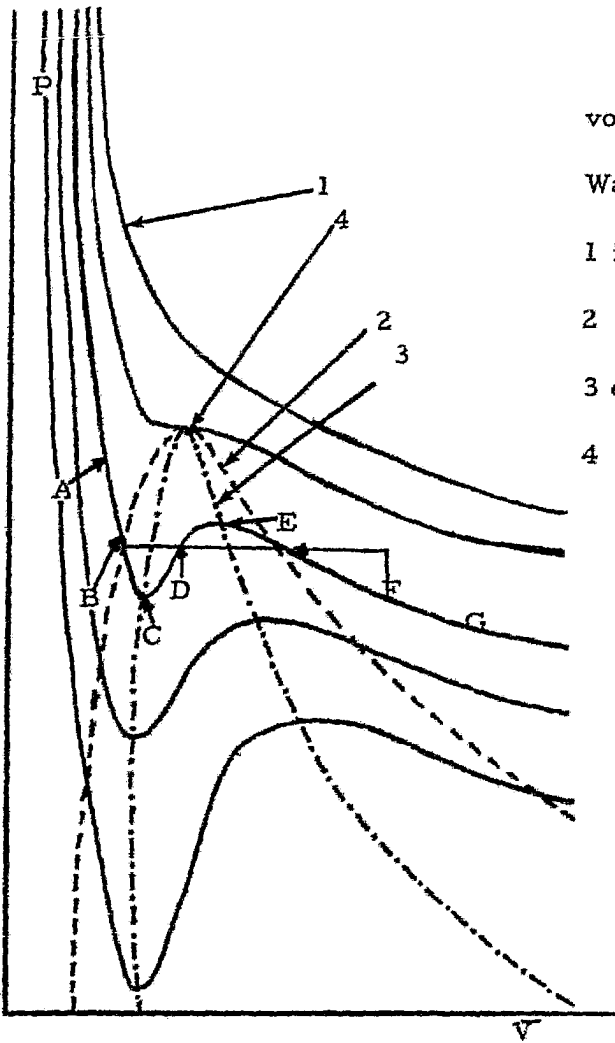
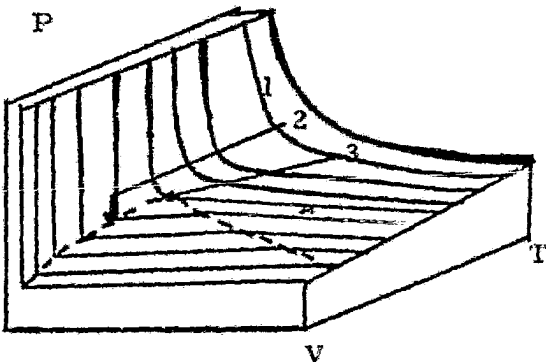


Fig 2. Diagrama tridimensional de un sistema real monocomponente.

1 isothermas ( $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$ )

2 curva de coexistencia de fases

3 punto crítico



Debido a la introducción de dos constantes características para cada fluido, la ecuación de Van Der Waals pierde parte de la generalidad que tiene el gas ideal pero reescribiendola en término de otras variables es posible recuperar la generalidad.<sup>3,2</sup> A medida que se aumenta la temperatura, la distancia entre el máximo y el mínimo relativos de la isoterma disminuye y en el punto crítico se anula, se puede decir que como el punto crítico es también un punto de inflexión entonces  $dP/dV=0$  y  $d^2P/dV^2 = 0$  evaluadas en el punto crítico.

Al tomarse en cuenta estas dos condiciones y diferenciando con respecto a V la ecuación (1) se obtiene

$$dP/dV = (RT_c/(V_c-b)^2) + 2a/V_c^3 = 0 \quad (4)$$

$$d^2P/dV^2 = (2RT_c/(V_c-b)^3) + 6a/V_c^4 = 0 \quad (5)$$

de las ecuaciones anteriores se obtiene

$$V_c = 3b, \quad T_c = 8a/27Rb \quad \text{y} \quad P_c = a/27b^2 \quad (6)$$

Con el procedimiento anterior se obtienen las constantes de Van Der Waals en términos de las propiedades críticas.

Al ser reemplazadas las constantes a, b y R en la ecuación de Van Der Waals por sus expresiones como funciones de los parámetros críticos se obtiene  $P=P_c( (8T/3T_c)V_c/(V-(V_c/3)) - 3(V_c/V)^2 )$  (7)

y reorganizando es posible escribirla como

$$( (P/P_c) + 3(V_c/V)^2 ) ( (V/V_c) - 1/3 ) = 8 (T/T_c)/3 \quad (8)$$

al definir las variables reducidas como

$$P_r = P/P_c, \quad V_r = V/V_c \quad \text{y} \quad T_r = T/T_c \quad (9)$$

donde  $P_c$ ,  $V_c$  y  $T_c$  son la presión, el volumen y la temperatura en el punto

crítico. Por lo tanto al sustituir se obtiene

$$(Pr + 3/Vr^2) (Vr-1/3) = 8Tr/3 \quad (10)$$

Con lo cual se obtiene una ecuación sencilla como función de las variables reducidas. En esta ecuación al ser despejada la presión reducida como función de la temperatura y volumen reducidos indica que todos los gases a una temperatura y volumen reducidos dados tienen la misma presión reducida. El resultado anterior se conoce como el principio de los estados correspondientes.

#### 2.4 Construcción de Maxwell, curva de coexistencia de fases y curva espinodal para un sistema monocomponente.

Los <sup>2,4</sup> diagramas de fases de los sistemas reales no tienen ondulación sobre sus isothermas (fig. 2) sino una línea de presión constante para la cual existe una infinidad de volúmenes posibles, dicha línea representa los estados heterogéneos del sistema real. Usando la ecuación de Van Der Waals es posible obtener los puntos sobre la isoterma que correspondan a la línea de estados heterogéneos. La construcción de Maxwell consiste en integrar la ecuación  $TdS = DU + PdV$ , cuando existe coexistencia de fases, todos los términos deben ser nulos y es la condición que determina la línea de estados heterogéneos. Usando la ecuación en términos de las variables reducidas se tiene

$$Pr \int dVr = \int (8Tr/(3Vr - 1)) dVr - \int (1/Vr^2) dVr \quad (11)$$

de la cual al integrarla se obtiene

$$(8/3) Tr \ln(3Vr_2 - 1)/(3Vr_1 - 1) + 3(Vr_2^{-1} - Vr_1^{-1}) = Pr (Vr_2 - Vr_1) \quad (12)$$

donde  $Vr_1$  y  $Vr_2$  corresponden a los volúmenes reducidos extremos. La

ecuación anterior corresponde a la curva de coexistencia de fases para un sistema monocomponente.

Para calcular la ecuación de la curva espinodal se toman en cuenta las siguientes condiciones  $dP_r/dV_r = 0$  y  $d^2P_r/dP_r^2$  menor que cero, al derivar la ecuación (10) se obtiene

$$dP_r/dV_r = - (24 Tr/3(V_r-1)^2) + 6/V_r^3 \quad (13)$$

y al sustituir en la ecuación (10) se obtiene

$$P_r = (3V_r-2)/V_r^3 \quad (14)$$

que es la ecuación de la curva espinodal, y separa los estados homogéneos estables de los inestables.

## 2.5 Justificación molecular de las desviaciones de la ley de los gases ideales.

Se toma como primera suposición que las moléculas del gas ocupan un espacio el cual no es posible despreciar en comparación con el volumen total (particularmente a densidades elevadas) y la segunda suposición es que las moléculas se atraen entre sí de manera uniforme.

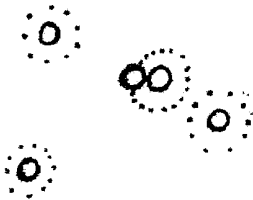
### a) Efecto del volumen finito de las moléculas.

Debido al espacio que ocupan las moléculas, el volumen del que disponen las moléculas para moverse es menor que el volumen total del recipiente. En consecuencia se produce un mayor número de colisiones por unidad de tiempo que las que habría si fueran partículas puntuales, algunas moléculas no chocan contra las paredes quedando atrapadas en el seno del recipiente, pero este efecto es compensado por aquellas moléculas que quedan atrapadas en las cercanías de la pared y chocan re-

petidamente con la misma, por lo tanto haciendo un ajuste se tiene que el volumen real en que se desplazan las moléculas es  $(V-nb)$  donde  $nb$  es el volumen excluído correspondiente a las moléculas, por lo que la ecuación con el volumen corregido es  $P(V -nb) = nRT$ .

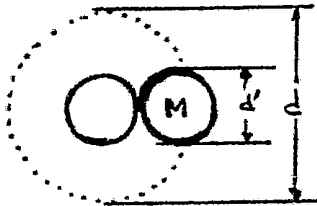
Si las moléculas son esferas duras la constante  $b$  es cuatro veces el espacio real ocupado por las moléculas en un mol de gas. Si se elige una molécula en particular, el centro de la molécula  $M$  no puede penetrar dentro de las regiones limitadas por esferas de exclusión de radio  $r$ , alrededor de las  $N-1$  moléculas restantes del sistema.

a)



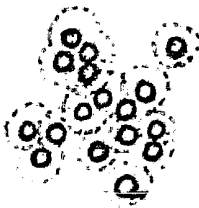
Cada esfera de exclusión tiene un volumen ocho veces mayor que el volumen de una esfera  $v^0$  por lo tanto si  $d=2d^1$ ,  $v= d^3/6$  y  $v^0 = d^1^3/6$  entonces  $v = 8v^0$  . (15)

b)



En el caso de que la densidad no sea muy alta de tal manera que se a despreciable el traslapamiento mutuo de las esferas de exclusión distintas

c)



de  $M$ , el centro de  $M$  quedará excluído de un volumen  $B = 8(N-1) N_0$  donde  $N_0$  es el número de Avogadro y sabiendo que  $N$  es un número muy grande se tiene que  $B=8N \cdot v^0$  y tomando en cuenta que  $N=nN_0$  se obtiene  $b=4N \cdot v^0$  . (16)

Figura 3

Es posible obtener este resultado por un procedimiento alternativo (ver apéndice B).

Debe tomarse en consideración que los cálculos realizados no son válidos a altas densidades donde es mayor la probabilidad de que una determinada molécula  $M$  se aproxime a dos o moléculas que están próximas entre sí (fig. 3a) por lo que  $b$  no es independiente del volumen y del número de moles  $n$ . Además las moléculas no son esferas rígidas dado que sus diámetros dependen de la violencia de los choques que sufren, por lo que  $b$  depende de la temperatura y de la densidad del sistema.

#### b) Efecto de las interacciones intermoleculares.

El impacto sobre la pared se reduce por el hecho de que en el instante de la colisión con la pared la molécula sufre un empuje hacia atrás a causa de las fuerzas atractivas ejercidas por las moléculas vecinas sobre la molécula por lo que la pared hace un esfuerzo menor para cambiar el momento total de las moléculas que colisionen con ella, ya que parte lo dá el mismo gas. El valor medio de la reducción del impacto de una sola molécula dependerá del número de moléculas vecinas, y por tanto es proporcional a la densidad  $n/V$ , aunque también es proporcional al número de moléculas que sufren colisiones por unidad de area de la pared lo cual es también proporcional a la densidad, por lo que es posible escribir la reducción de presión como  $P = a(n/V)^2$  en donde  $a$  debe ser una constante independiente de la temperatura y del volumen. La presión ideal sería la suma de la presión real y la



reducción de presión, esto es  $P_{\text{rd.}} = P + a(n/V)^2$ . (17)

Finalmente al combinar los efectos producidos por el tamaño finito de las moléculas y la atracción entre ellas se obtiene la ecuación de Van Der Waals para un fluido uniforme y tiene la forma siguiente

$$(P + a(n/V)^2) (V - nb) = nRT \quad (18)$$

Una deducción en términos modernos de la ecuación de Van Der Waals para estados no uniformes se presentará mas adelante.

## 2.6 Teorías de campo promedio.

En <sup>14</sup> términos modernos es posible escribir la ecuación de Van Der Waals suponiendo que entre cada par de moléculas existe un potencial  $\Phi(r) < 0$  en un volumen  $V$  por lo tanto la energía potencial está dada por

$$K = -\frac{1}{2} (n/V)^2 \int \Phi(r) dr \quad (19)$$

La ecuación anterior es válida cuando se trata de esferas duras con un potencial atractivo de largo alcance, lo que quiere decir que una molécula interacciona de la misma manera con una molécula vecina que con una molécula muy alejada. La energía configuracional  $U$  puede ser calculada correctamente si se conoce el potencial entre pares de moléculas para todas las configuraciones de la estructura microscópica de un fluido denso.

Dicha estructura está descrita por la densidad de probabilidad  $g(r)$  la cual es la relación de la densidad local a una distancia  $r$  de una molécula dada a la densidad promedio, por lo tanto la energía configuracional  $U$  es posible escribirla como

$$U = \frac{1}{2} (n^2/V) \int \Phi(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (20)$$

por lo que si  $r$  es menor que el diámetro de la esfera entonces  $g(r)=0$  y si  $r$  es mayor que el diámetro de la esfera entonces  $g(r)=1$  lo cual quiere decir que una molécula interactúa de la misma manera con cualquier molécula sin importar la distancia. Estas consideraciones constituyen la aproximación de campo promedio.

La aproximación de campo promedio es aplicable a sistemas ferromagnéticos y genera la teoría de Curie-Weiss<sup>27</sup>, también es posible aplicarla a las transiciones orden-desorden en aleaciones binarias donde recibe el nombre de aproximación de Bragg-William<sup>28</sup>, existen otros modelos además de los antes mencionados. El modelo de Van Der Waals usa esta aproximación, ya que  $g(r) = 1$  se justifica que el potencial entre dos moléculas sea de largo alcance. En una versión moderna un modelo hecho por Kac<sup>26,27</sup> muestra que el modelo de Van Der Waals implica un potencial de la forma  $\phi(r) = -\alpha V^3 \exp(-\gamma r)$  (21)

donde  $\alpha$  es una constante,  $S$  es la dimensionalidad y  $\gamma$  la correlación.

## 2.7 Teoría de mezclas.

Las mezclas son sistemas multicomponentes en los cuales dependiendo de las condiciones fisicoquímicas presentarán una, dos o más fases de acuerdo a la regla de las fases de Gibbs.

Dicha regla está relacionada con los puntos de equilibrio y con la estabilidad que presenta el sistema (ver apéndices A y D).

La ecuación de estado se puede ver como una extensión de la ecuación de estado de un sistema monocomponente. En<sup>6</sup> principio es simple para la ecuación de Van Der Waals, ya que las constantes  $a$  y  $b$  para una

mezcla binaria son funciones de las fracciones mol de los componentes, debido a esto es posible escribirla como

$$a(x) = (1-x)^2 a_{11} + 2(1-x)x a_{12} + x^2 a_{22} \quad y$$

$$b(x) = (1-x)^2 b_{11} + 2(1-x)x b_{12} + x^2 b_{22} \quad (22)$$

en notación abreviada son

$$a(x) = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad y \quad b(x) = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (23)$$

donde las  $a_{ij}$  y  $b_{ij}$  son constantes,  $x_i$  y  $x_j$  son las fracciones mol de los componentes de la mezcla binaria.

Las constantes  $a_{11}$  y  $a_{22}$  son medidas de las fuerzas atractivas entre pares de moléculas iguales de los componentes puros 1 y 2 respectivamente, la constante  $a_{12}$  es una medida de las fuerzas atractivas entre pares de moléculas diferentes. Las constantes  $b_{11}$  y  $b_{22}$  son una medida del tamaño de las moléculas de los componentes puros, la constante  $b_{12}$  es un promedio del tamaño de dos moléculas diferentes. En su ecuación Van Der Waals escogió  $b_{12}$  como la media aritmética de  $b_{11}$  y  $b_{22}$  por lo que es posible expresarla como

$$b_{12} = (b_{11} + b_{22})/2 \quad (24)$$

sustituyendo en  $b(x)$  y reorganizando se obtiene

$$b(x) = (1-x)b_{11} + x b_{22} \quad (25)$$

para moléculas de igual tamaño se tiene que  $b_{11} = b_{22} = b_{12}$ .

En la práctica los sistemas se estudian por lo general a temperatura y presiones reducidas pequeñas, por lo que es posible hacer la aproximación  $V_m = b$  donde  $V_m$  es el volumen de mezclado ya que un líquido es incompresible, si  $V_1 = b_{11}$ ,  $V_2 = b_{22}$  y  $V_m = b_{12}$  se tiene que  $b(x) = 0$ , por

lo tanto el calor de mezclado a temperatura cero se escribe como

$$Hm^e = ((a_{11}/b_{11}^2) - (2a_{12}/b_{11}b_{22}) + (a_{22}/b_{22}^2))(x(1-x)b_{11}b_{22}) / ((1-x)b_{11} + xb_{22}) \quad (26)$$

que es una expresión que solo depende de la composición.

En 1970 Scott y Van Konynenburg<sup>18</sup>, introdujeron definiciones de tres parámetros con los cuales es posible describir de manera más conveniente la mezcla de Van Der Waals. Estos parámetros son  $\xi$ ,  $\zeta$  y  $\Lambda$  cuyas fórmulas son

$$\xi = (b_{22} - b_{11}) / (b_{11} + b_{22}) \quad (27)$$

$$\zeta = ((a_{22}/b_{22}^2) - (a_{11}/b_{11}^2)) / ((a_{11}/b_{11}^2) + (a_{22}/b_{22}^2)) \quad (28)$$

$$\Lambda = ((a_{11}/b_{11}^2) - (2a_{12}/b_{11}b_{22}) + (a_{22}/b_{22}^2)) / ((a_{11}/b_{11}^2) + (a_{22}/b_{22}^2)) \quad (29)$$

El parámetro  $\xi$  está relacionado con el tamaño de las moléculas. El parámetro  $\zeta$  está relacionado con la diferencia en temperaturas o presiones críticas de los componentes puros y el parámetro  $\Lambda$  está relacionado con la entalpía de mezclado. Para cuando son moléculas de igual tamaño en el límite de presión infinita el volumen de la mezcla es  $b$  y se tiene una entropía de mezclado nula por lo tanto la energía libre de Gibbs molar de mezclado es igual a la entalpía de mezclado, por lo que es posible escribir  $Gm^e$  como

$$Gm^e = (a_{11}/b^2) - (2a_{12}/b^2) + (a_{22}x(1-x)b^2 / (x+(1-x))b^3 \text{ y reorganizando}$$

$$Gm^e = (a_{11} - 2a_{12} + a_{22})x(1-x)/b \quad (30)$$

y aplicando las condiciones del punto crítico se obtiene

$$(\partial^2 Gm^e / \partial x^2) = -RT/x(1-x) \text{ y } (\partial^3 Gm^e / \partial x^3) = -RT(1-2x)/(1-x)x^2 \quad (31)$$

estas condiciones implican  $x^c = \frac{1}{2}$  por lo que la energía libre de Gibbs molar de mezclado es posible escribirla como

$$Gm^e = T^c R/2 = (a_{11} - 2a_{12} + a_{22})/4b \quad (32)$$

por conveniencia esta temperatura crítica se escribe como  $T_m = T^c/T_1^c$  (donde  $T_1^c$  es la temperatura crítica del primer componente,  $T^c$  es la temperatura crítica y  $T_m$  es la temperatura a presión infinita). Para  $\xi = 0$  es posible escribir  $T_m$  en términos de  $\xi$  y  $\Lambda$  obteniéndose  $T_m = 27 \Lambda / 8(1 - \xi)$ , es el punto crítico a presión infinita  $C_m$  cuyas coordenadas son  $(T_m, \infty, \frac{1}{2})$  y puede ser usado para describir el curso de algunas líneas críticas.

Como las variables con que se cuenta son  $T$ ,  $V$ ,  $P$  y  $x$ , y las dos primeras son variables naturales de la energía libre de Helmholtz por lo tanto se usará para describir el sistema. Esta función es una de las representaciones que definen totalmente el estado de equilibrio del sistema. Scott y Van Konynenburg<sup>18</sup> encontraron para la energía libre de Helmholtz molar de la mezcla binaria de Van Der Waals la siguiente expresión  $A_m(T, V_m) - A_m^o(T, V_m^o) = -a/V_m - RT \ln((V_m - b)/V_m^o) + RT \ln(1-x)(1-x) + x \ln x$  (33)

Denotando como estado de referencia el superíndice  $^o$  y para el punto crítico las condiciones son

$$A_{2v} A_{2x} - A_{xv}^2 = 0 \quad (34)$$

$$A_{3v} A_{2x}^2 - 3A_{2vx} A_{vx} A_{2x} + 3A_{v2x} A_{vx}^2 - A_{3x} A_{2v} A_{vx} = 0 \quad (35)$$

$$A_{3x} A_{2v}^2 - 3A_{2vx} A_{vx} A_{2v} + 3A_{x2v} A_{vx}^2 - A_{3v} A_{2x} A_{vx} = 0 \quad (36)$$

La notación usada en las ecuaciones anteriores es la usada por Rowlinson<sup>20</sup> para la diferenciación múltiple  $A_{nxmv} = (\partial^{n+m} A / \partial x^n \partial v^m)$

De las tres expresiones anteriores solo dos son independientes, pero al ser utilizadas simultáneamente y eliminando la temperatura es posi-

ble obtener una ecuación para la línea crítica en términos de  $V_m$  y  $x$ .

Para moléculas de igual tamaño y suponiendo que  $b_{11}=b_{22}$ , Scott y Van Konynenburg encontraron que la ecuación de la línea crítica es de séptimo orden en  $V_r$  y en  $x$ . Al escoger el valor de  $x$ , las raíces en la ecuación final aparecen entre  $V_r/b=1$  y  $V_r/b=3$ , esto indica que se encuentra entre el volumen de empaquetamiento máximo y el volumen correspondiente al punto crítico de un sistema monocomponente. Cada una de las raíces fueron usadas por Scott y Van Konynenburg para calcular la  $P_r$  y  $T_r$  de un punto crítico de la mezcla.

## 2.8 Modelo de la mezcla de Van Der Waals.

A partir de la teoría de distribución de potencial debida a Widom<sup>21, 22</sup> y al tratamiento mecánico estadístico hecho por Varea, C., Valderrama, A. y Robledo, A. mostrado a continuación, obtuvieron una generalización del potencial químico para sistemas no uniformes a la vez que produce una ecuación funcional para el perfil de densidad  $\rho(x)$  en un fluido monocomponente que es posible tratar exitosamente bajo la aproximación de campo promedio y encuentran que reproduce el modelo de Van Der Waals y las expresiones de Cahn-Hillard para la región no uniforme que separa el líquido de su vapor.

El modelo de Van Der Waals es un límite de la interacción de Kac<sup>25, 26</sup> que para un sistema monocomponente está dado por

$$\phi(r) = -a \exp - \gamma |x| \quad \text{donde } |r| > \text{el radio de la esfera } \sigma \quad (37)$$

al asumir estas condiciones se obtienen las fórmulas tradicionales para este fluido.

La teoría de distribución de potencial puede escribirse de manera más compacta en la forma de una ecuación de valores propios en la forma que lo hizo Robledo, A.<sup>23</sup> al introducir los operadores de inserción. Se define operador de inserción como aquel operador que aplicado a la función de distribución de partículas  $\rho^{(k)}(r_1, \dots, r_k)$  de un fluido de esferas duras produce la probabilidad de añadir un conjunto de  $k$  partículas a la configuración  $(r_1, \dots, r_k)$  sin que interfieran con las demás partículas del sistema con  $N-k$  partículas y generalizando para fluidos no uniformes obtiene las ecuaciones de valores propios siguientes

$$\hat{q}^{(1)} \rho(r) = \lambda^{-1} \rho(r) \quad \text{y} \quad \hat{q}^{(2)} \rho(r, r') = \lambda^{-2} \rho(r, r') \quad (38)$$

donde  $\hat{q}$  es el operador de inserción,  $\lambda$  es la actividad termodinámica,  $\rho$  es el valor de la densidad como función de la posición,  $\hat{q}^{(2)}$ ,  $\lambda^{-2}$  y  $\rho(r, r')$  tienen definiciones semejantes a las anteriores pero corresponden a una expresión que produce la probabilidad de añadir dos partículas a un sistema con  $N-2$  partículas. Por lo tanto la ecuación de valores propios  $\hat{q}^{(1)} \rho(r) = \lambda^{-1} \rho(r)$  que obtuvo al considerar la atracción en la aproximación de campo promedio así como la expresión para esferas duras es de la forma

$$(1-t(r)) \exp \left[ - \int_{r-\sigma}^r \frac{\rho(y) dy}{1-t(r)} \right] \chi \exp \left[ \beta \psi \left( \int_{r-\sigma}^r e^{-\psi|r-r'|} \rho(r') dr' + \int_{r-\sigma}^{\infty} e^{-\psi|r-r'|} \rho(r) dr \right) \right] = \lambda^{-1} \rho(r)$$

donde  $t(r) = \int_r^{r+\sigma} dy(y)$  (39)

Ahora, en el límite de  $\psi \rightarrow 0$  en el cual el alcance de la interacción de Kac es infinita, se satisfacen las condiciones bajo las cuales la aproximación de campo promedio es exacta. Las propiedades termodinámicas de los estados uniformes se pueden determinar para la ecuación anterior al tomar

$$\gamma \rightarrow 0 \text{ y } \rho(r) = \rho.$$

En este caso se obtiene para la actividad

$$\lambda = \frac{\rho}{1 - \sigma\rho} \exp\left(-\frac{\sigma\rho}{1 - \sigma\rho}\right) \exp(-2\beta\alpha\rho) \quad (40)$$

Esta expresión es la que corresponde a la actividad del fluido de Van Der

Waals. Para obtener información acerca de los perfiles líquido vapor

para una temperatura debajo de la crítica, es necesario emplear las con-

diciones a la frontera  $\rho(-\infty) = \rho_L$  y  $\rho(\infty) = \rho_V$  con  $\rho_V$  y  $\rho_L$  densi-

dades vapor y líquido respectivamente, cuando  $\gamma \rightarrow 0$  en la ecuación (40)

se transforma, después de tomar logaritmos en

$$\ln(1-t(r)) - \int_{r-\sigma}^r \frac{\rho(y)}{1-t(r)} dy + \beta\alpha(\rho_L + \rho_V) = \ln \lambda^{-1} \rho(r) \quad (41)$$

y después de diferenciar se obtiene

$$-(1/\rho(r)) (d\rho(r)/dr) = \rho(r+\sigma)/t(r) - \rho(r-\sigma)/t(r-\sigma) \quad (42)$$

De aquí que la pendiente  $\rho(r)$  a  $r$  es esencialmente determinada por

la diferencia en densidad entre el punto  $r+\sigma$  y  $r-\sigma$  pero con el signo

cambiado. Donde  $t(r)$  es siempre menor que la unidad produciéndose so-

luciones periódicas para el perfil.

No se obtiene el perfil de densidad esperado debido a que no se está

empleando la escala de distancia adecuada. La interfase fluido-fluido es

del orden de magnitud de la longitud de correlación y diverge cuando  $\gamma \rightarrow 0$

pero si se adopta la distancia variable  $x = r\gamma$  la ecuación (40) se transfor-

ma en

$$(1 - \sigma\rho(x))' \exp(-(\sigma\rho(x))/(1 - \sigma\rho(x))) \exp(\beta\alpha \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho(x') dx') = \lambda^{-1} \rho(x) \quad (43)$$

cuando se reconoce la pequeña variación del operador de inserción para



esferas duras. La ecuación integral para  $\rho(r)$  puede ser escrita en forma abreviada de la siguiente manera

$$M^h(\rho(x)) - \alpha \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho(x') dx' = \mu \quad (44)$$

donde  $M^h(\rho)$  es el potencial configuracional del fluido uniforme de esferas duras esto es

$$\beta M^h(\rho) = \ln(\rho/(1-\sigma\rho)) + \sigma\rho/(1-\sigma\rho) \quad (45)$$

y  $\mu = \beta^{-1} \ln \lambda$ . Esto es evidente ahora para el potencial de Kac, que en el límite de Van Der Waals desacopla los efectos de las interacciones de las partes atractivas y repulsivas.

Ahora para un sistema de dos componentes la interacción de Kac específica es de la forma<sup>13</sup>

$$\begin{array}{l} \text{attr} \\ \phi_{11}(r) = -\alpha_{11} \gamma e^{-\gamma|r|}, |r| > \sigma_1, \end{array} \quad (46)$$

$$\begin{array}{l} \text{attr} \\ \phi_{12}(r) = -\alpha_{12} \gamma e^{-\gamma|r|}, |r| > \bar{\sigma}, \end{array} \quad (47)$$

$$\begin{array}{l} \text{attr} \\ \phi_{22}(r) = -\alpha_{22} \gamma e^{-\gamma|r|}, |r| > \sigma_2, \end{array} \quad (48)$$

esto cuando  $\gamma \rightarrow 0$  y  $x = \gamma r$ , la ecuación de valores propios es posible escribirla como

$$\hat{q}_1 \rho_1(r) = \lambda_1^{-1} \rho_1(r) \quad \text{y} \quad \hat{q}_2 \rho_2(r) = \lambda_2^{-1} \rho_2(r) \quad (49)$$

la forma explícita se puede ver en la ref. 13. Luego, asumiendo que la mezcla es uniforme, se obtienen las siguientes expresiones para las actividades

$$\lambda_1 = \frac{p_1}{1-\sigma_1 p_1 - \sigma_2 p_2} \exp \frac{\sigma_1 (p_1 + p_2)}{1-\sigma_1 p_1 - \sigma_2 p_2} \exp -2\beta (\alpha_{11} p_1 + \alpha_{12} p_2) \quad (50)$$

y

$$\lambda_2 = \frac{p_2}{1-\sigma_1 p_1 - \sigma_2 p_2} \exp \frac{\sigma_2 (p_1 + p_2)}{1-\sigma_1 p_1 - \sigma_2 p_2} \exp -2\beta (\alpha_{12} p_1 + \alpha_{22} p_2) \quad (51)$$

De las ecuaciones anteriores se pueden obtener todas las propiedades termodinámicas para los estados uniformes de la mezcla binaria de Van Der Waals y son las siguientes

$$P = (p / 1 - \sigma(\bar{x}) p) - \beta a(\bar{x}) p^2 \quad \text{y} \quad (52)$$

$$\beta p^{-1} A + \ln (p / 1 - \sigma(\bar{x}) p) - \beta a(\bar{x}) p - (1+x) \ln(x) + (1-x) \ln(1-x) + \beta p^{-1} A^0(\beta) \quad (53)$$

donde P es la presión y A es la energía libre de Helmholtz. Además

$$\bar{x} = p_1 / p, \quad p = p_1 + p_2, \quad \sigma(\bar{x}) = \sigma_1(x) + \sigma_2(1-x)$$

$$\text{y } a(\bar{x}) = \alpha_{11} x^2 + 2 \alpha_{12} x(1-x) + \alpha_{22} (1-x)^2$$

\*

### 3. DIAGRAMAS DE FASES.

#### 3.1 Clasificación de los diagramas de fases.

Para mezclas binarias que obedecen la ecuación de Van Der Waals; Scott y Van Konynenburg clasifican los diagramas de fases de acuerdo a las proyecciones presión-temperatura de los equilibrios representados en el espacio presión, temperatura y composición. En la clasificación hecha para moléculas de igual tamaño se distinguen dos clases de mezclas binarias.

La primera es aquella en la que los puntos críticos de los componentes puros están unidos por medio de una línea continua de puntos críticos, la llamaremos Clase Uno, dicha clase agrupa a cuatro tipos de mezclas binarias. La segunda clase de mezcla difiere en que los puntos críticos de los componentes puros no están unidos por una línea continua de puntos críticos, la llamaremos Clase Dos y agrupa a cinco tipos de mezclas binarias. Por lo tanto son nueve tipos de mezclas binarias para moléculas de igual tamaño y son las siguientes.

#### Clase 1.

Tipo I. Los puntos críticos de la mezcla graficados en coordenadas  $P_r$  vs.  $x$  forman una línea continua entre los puntos críticos de los componentes puros, pasando por un máximo, en coordenadas  $T_r$  vs.  $x$  forman una línea continua sin pasar por un máximo.

Tipo Ia. El comportamiento es el mismo que para I, excepto que en coordenadas  $T_r$  vs.  $x$  también pasa por un máximo llamado azeotropo negativo.

Tipo II. Existen dos líneas continuas de puntos críticos que graficadas en coordenadas de  $P_r$  vs.  $x$ , la primera une los puntos críticos de los componentes puros pasando por un máximo y la segunda une el  $C_m$  con el UCEP. En coordenadas  $T_r$  vs.  $x$  no pasan por un máximo. Existen equilibrios líquido-vapor, líquido-líquido y también equilibrio de tres fases.

Tipo IIa. Tiene la misma descripción que la II, excepto que para la línea que une los puntos críticos de los componentes puros, al graficarlos en coordenadas  $T_r$  vs.  $x$  pasa por un máximo llamado azeótropo positivo.

#### Clase 2.

Tipo III. Existen dos líneas de puntos críticos de la mezcla graficadas en coordenadas  $P_r$  vs.  $x$  (una une el punto crítico del primer componente con el UCEP y otra une el del segundo componente con el  $C_m$ ).

Tipo IIIa. Tiene la misma descripción que la tipo II, pero con adición de una línea de tres fases que va desde  $P = T = 0$  hasta el UCEP. Muestra un comportamiento heteroazeotrópico.

Tipo IV. Existen tres líneas de puntos críticos, graficadas en coordenadas  $P_r$  vs.  $x$  una une el punto crítico del componente 1 puro con el UCEP otra que une el punto crítico del componente 2 puro con el LCEP y otra que une el  $C_m$  con un UCEP. Existen equilibrios dobles y triples.

Tipo V. Existen dos líneas críticas graficadas en coordenadas  $P_r$  vs.  $x$  una que une el punto crítico del componente 1 puro con el UCEP y otra que une el punto crítico del componente 2 puro con el LCEP.

Tipo Va. La misma descripción que la mezcla tipo V, pero con adición de un azeótropo negativo.

Como se dijo antes la clasificación anterior corresponde al comportamiento de los diagramas ( $P_r$ ,  $T_r$ ,  $x$ ). Dichos diagramas se pueden representar en una gráfica de los parámetros  $\text{csi}$ ,  $\text{dzeta}$  y  $\text{lambda}$ . Tomando el caso de  $\text{csi}=0$  (moléculas de igual tamaño) en el plano  $\text{dzeta}$ - $\text{lambda}$  se definen nueve regiones que corresponden a los nueve tipos de mezclas antes clasificadas, que son descritas (ref. 18).

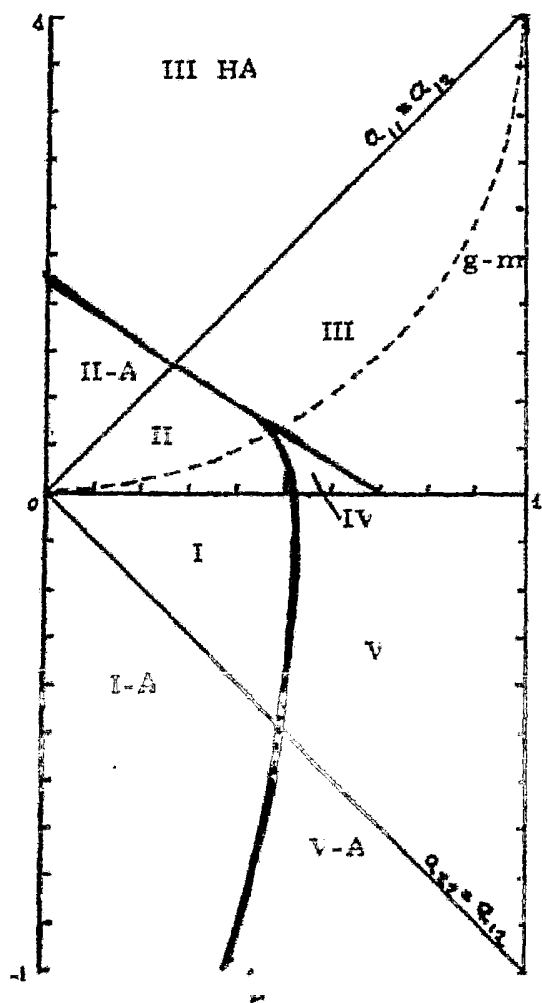


Figura 4. Comportamiento de los diagramas de fases. Diagrama  $\text{lambda}$ - $\text{dzeta}$ .

Las líneas continuas son frontera entre dos regiones diferentes; por el contrario las líneas punteadas nos indican que existen poca diferencia en el comportamiento del diagrama de fases ( $P_r$ ,  $T_r$ ,  $x$ ).

El diagrama de la figura 4 es cerrado al límite  $a_{12}=0$  donde no hay fuerzas atractivas 1 y 2 pero esto no es un límite físico obvio. Sin embargo la parte mostrada incluye probablemente todos los valores físicos razonablemente negativos de  $\text{lambda}$  (la línea continua separa las regiones Ia. y Va).

Todo el diagrama es simétrico respecto a la reflexión sobre el eje  $\lambda$ . La imagen en el espejo resulta del intercambio de papeles de  $a_{11}$  y  $a_{22}$ , pero únicamente es mostrado el caso para  $\zeta$  mayor que cero. Las curvas fronterizas fueron calculadas por Scott y Van Konyenburg (ref.18) al obtener ejemplos de cada uno de los diagramas ( $P$ ,  $T$ ,  $x$ ) y de esta manera establecer la clasificación de los diagramas de fases.

### 3.2 Región de estabilidad y región espinodal.

La región de estabilidad está separada de la región espinodal por una línea llamada curva espinodal. Dicha curva separa los estados estables de los estados inestables. Es importante mencionar que entre la curva espinodal y la curva de coexistencia se localizan los estados metaestables.

Para la mezcla de Van Der Waals es más fácil hacer el análisis en términos de los potenciales químicos y las densidades, de manera similar al análisis hecho por Robledo, A. y Varea, C. para una aleación (ref.19). Este análisis corresponde a un símil de un sistema fluido monocomponente aunque cabe mencionar que para una mezcla binaria el diagrama sería tridimensional, pero conservaría una forma similar de manera que las líneas que se presentan en la figura 5 serían superficies y las áreas, regiones de volumen. El análisis para la mezcla binaria es similar al que se presenta a continuación.

Se observa en la figura 5 que para temperaturas mayores que la temperatura del punto crítico existe un valor del potencial químico para cada valor de la densidad, pero para temperaturas menores que la temperatu-

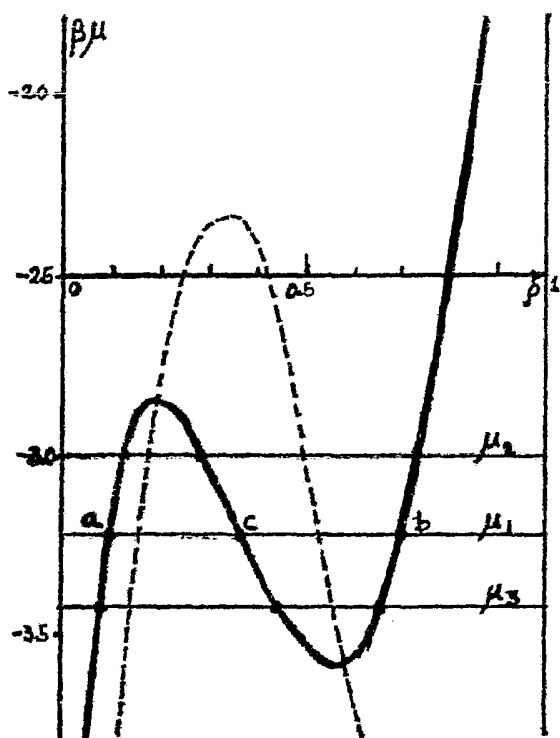


Figura 5 . Diagrama  
potencial químico-densidad.

ra del punto crítico tres diferentes valores de la densidad están asociadas a un mismo valor de potencial químico, esto quiere decir que es posible tener un sistema donde coexistan dos fases ya que existiendo dos puntos que son mínimos de energía y un punto es inestable. Para averiguar cuales son los valores de densidad que corresponden a las dos fases en coexistencia necesitamos conocer el valor del potencial gran canónico o energía libre que tiene cada uno de ellos. En la figura 6 se observa que para la existencia de un sistema que tenga dos fases en coexistencia ambas deben tener el mismo valor de potencial gran canónico a la misma temperatura y potencial químico. Para el potencial  $\mu_1$  los puntos a y b corresponden a dos mínimos con el mismo valor de potencial gran canónico por lo tanto estos puntos tienen los valores de potencial químico y las densidades de las dos fases que coexisten. El punto c corresponde al tercer valor de la densidad para el potencial químico  $\mu_1$ , que es estacionario y tiene un valor máximo relativo de potencial gran canónico por lo que es además

ra del punto crítico tres diferentes valores de la densidad están asociadas a un mismo valor de potencial químico, esto quiere decir que es posible tener un sistema donde coexistan dos fases ya que existiendo dos puntos que son mínimos de energía y un punto es inestable. Para averiguar cuales son los valores de densidad que corresponden a las dos fases en coexistencia necesitamos conocer el valor del potencial gran canónico o energía libre que

un punto inestable. Los estados homogéneos metaestables se asocian a los mínimos relativos del diagrama 6.

Se construyeron para el caso de un sistema binario, curvas espinodales cuyas variables son densidad de cada uno de los componentes para una serie de temperaturas. También se construyeron los diagramas de las curvas espinodales en términos de los potenciales químicos de cada

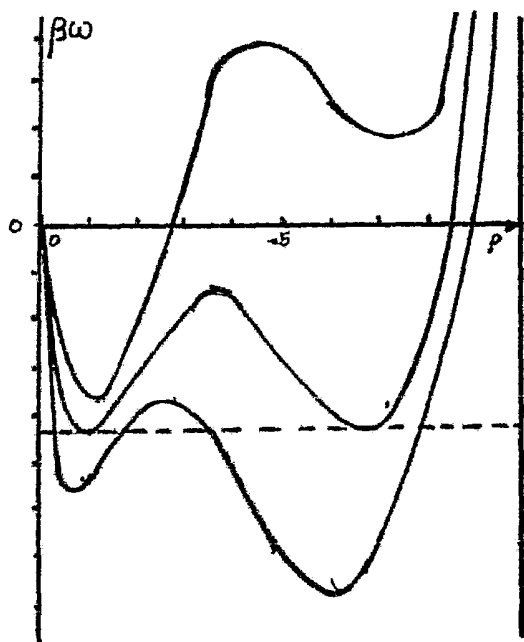


Figura 6. Diagrama Densidad-potencial gran canónico.

uno de los componentes para una serie de temperaturas.

Esto se llevó a cabo para dos ejemplos que representan los dos tipos de mezclas que se estudian esto es para las mezclas tipo I y II.

Se construyeron dichas gráficas con el fin de hacer más fácil la búsqueda de puntos de coexistencia de fases ya que poseen una forma similar (ver Figs.7 - 10 ).

En dichas gráficas se indica qué regiones son estables, por lo tanto los puntos de coexistencia de fases se encuentran en estas regiones.



MEZCLA TIPO I .

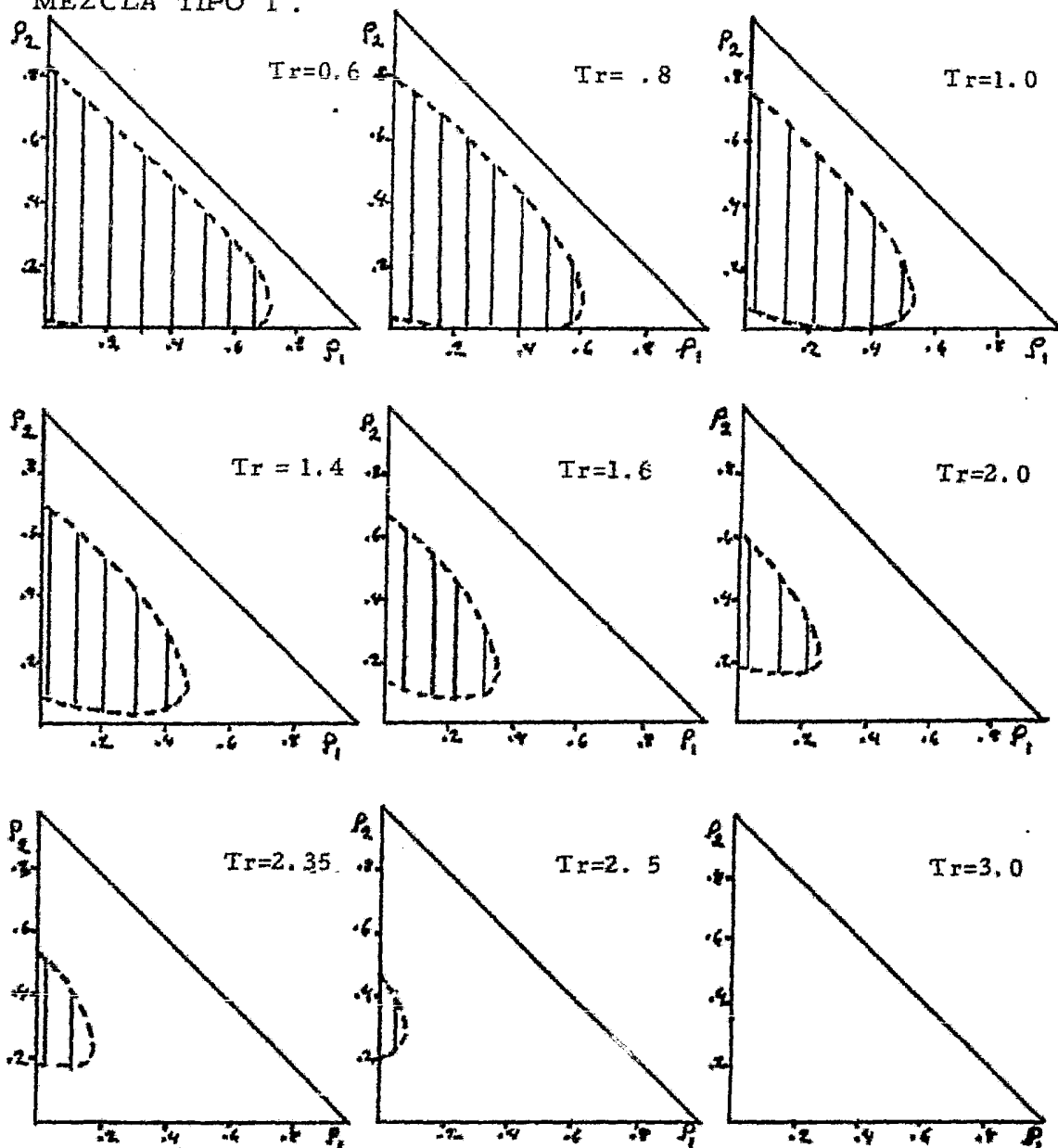


Figura 7. Serie de curvas y regiones espinodales a  $Tr = cte.$

La región sombreada es la región inestable. En ella el sistema no puede permanecer homogéneo y evoluciona a un sistema de dos fases fluidas. La línea diagonal es la línea de empacamiento máximo ya que la suma de las densidades no debe exceder la unidad. Se consideran los diámetros de los componentes iguales a la unidad.

MEZCLA TIPO II.

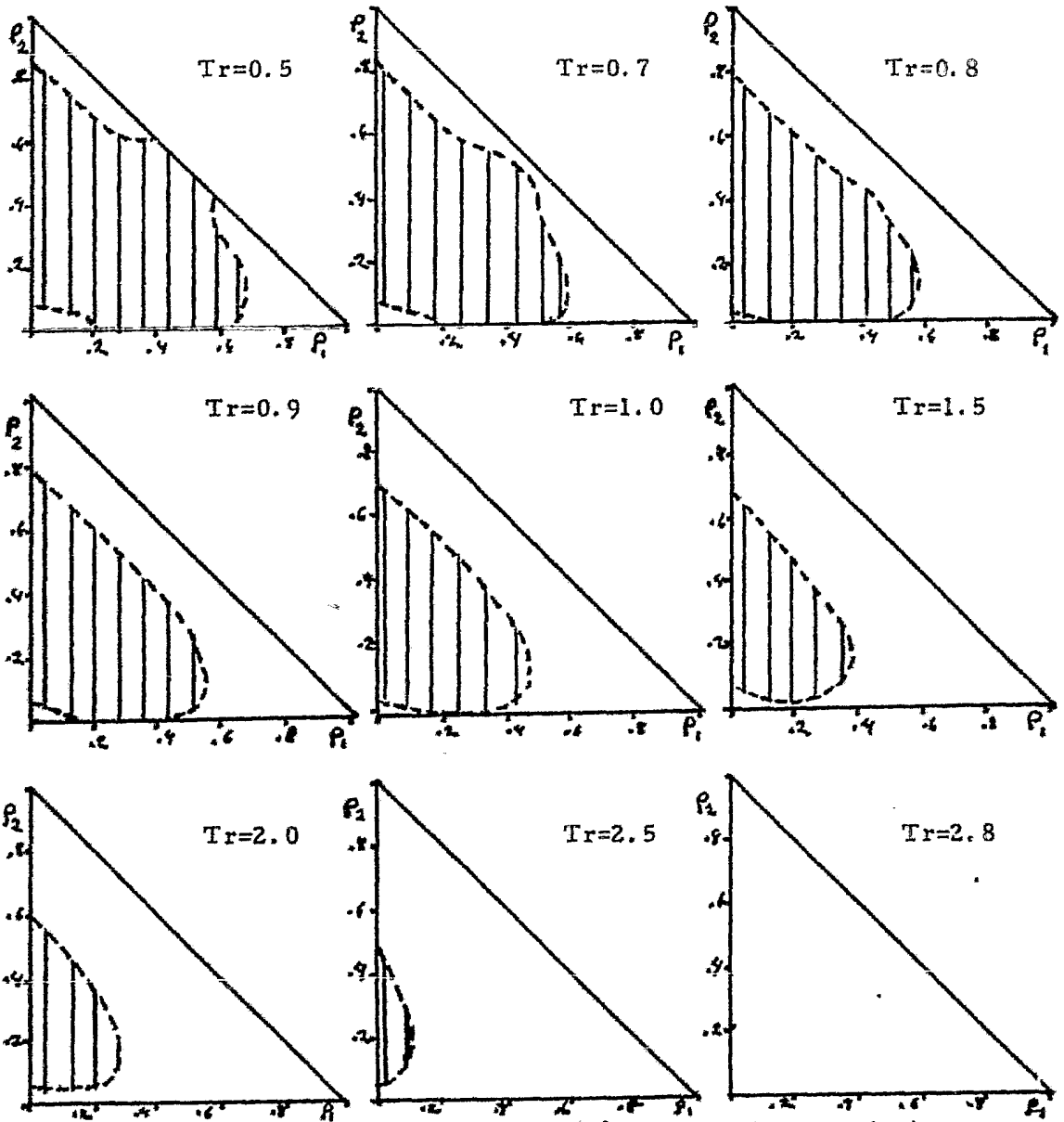


Figura 8. Serie de curvas y regiones espinodales a temperatura constante.

La región sombreada es la región inestable. Es importante notar que existe la posibilidad de equilibrios triples además de los equilibrios dobles ya que para bajas temperaturas hay tres regiones estables diferentes. Existe también la posibilidad de puntos críticos de dos fases líquidas.

MEZCLA TIPO I

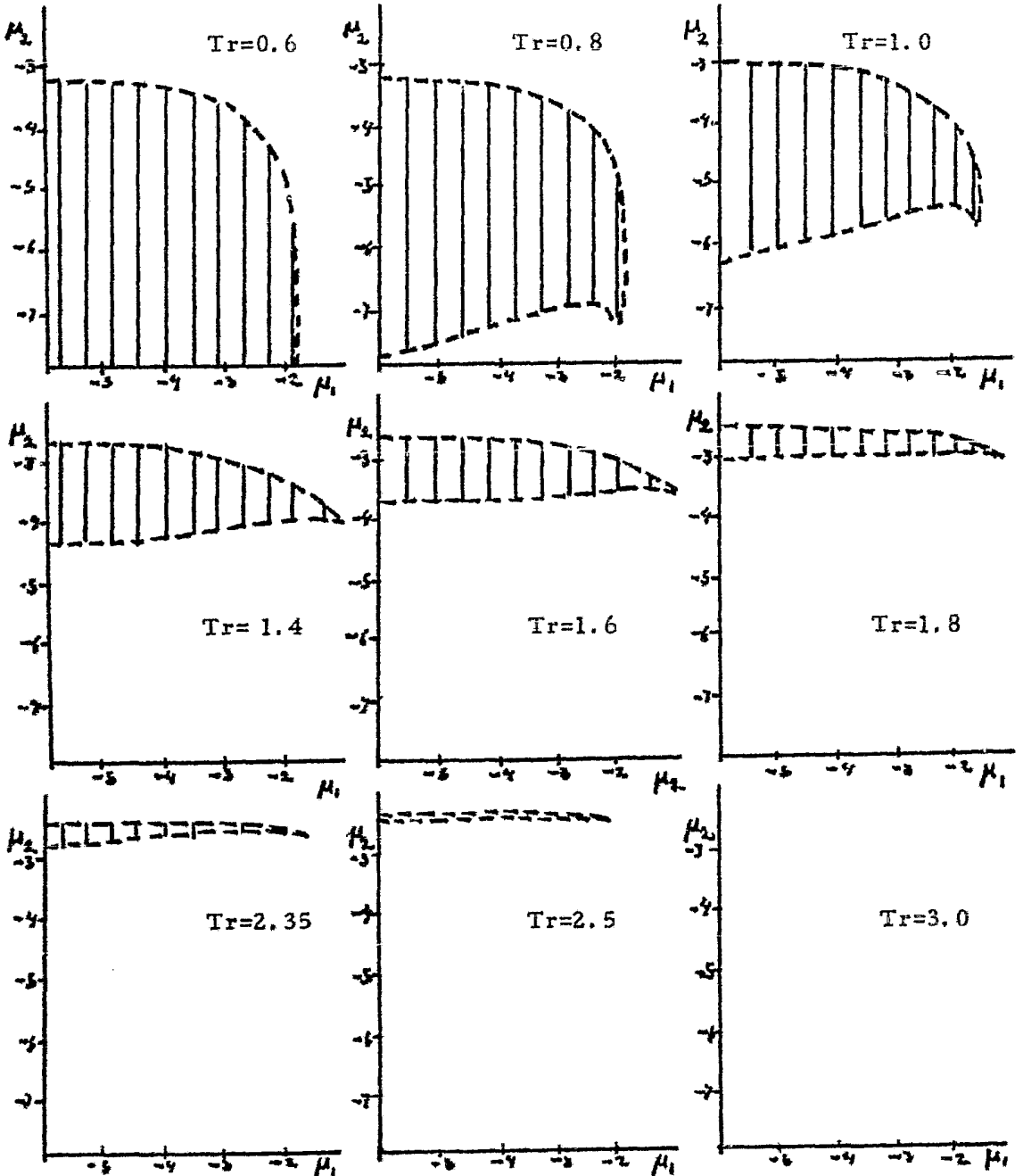


Figura 9. Serie de curvas y regiones espaciales a temperatura constante.

En esta representación la región sombreada es la región estable donde es posible que exista equilibrios de dos fases fluidas. El punto crítico está en la intersección de las dos líneas.

MEZCLA TIPO III.

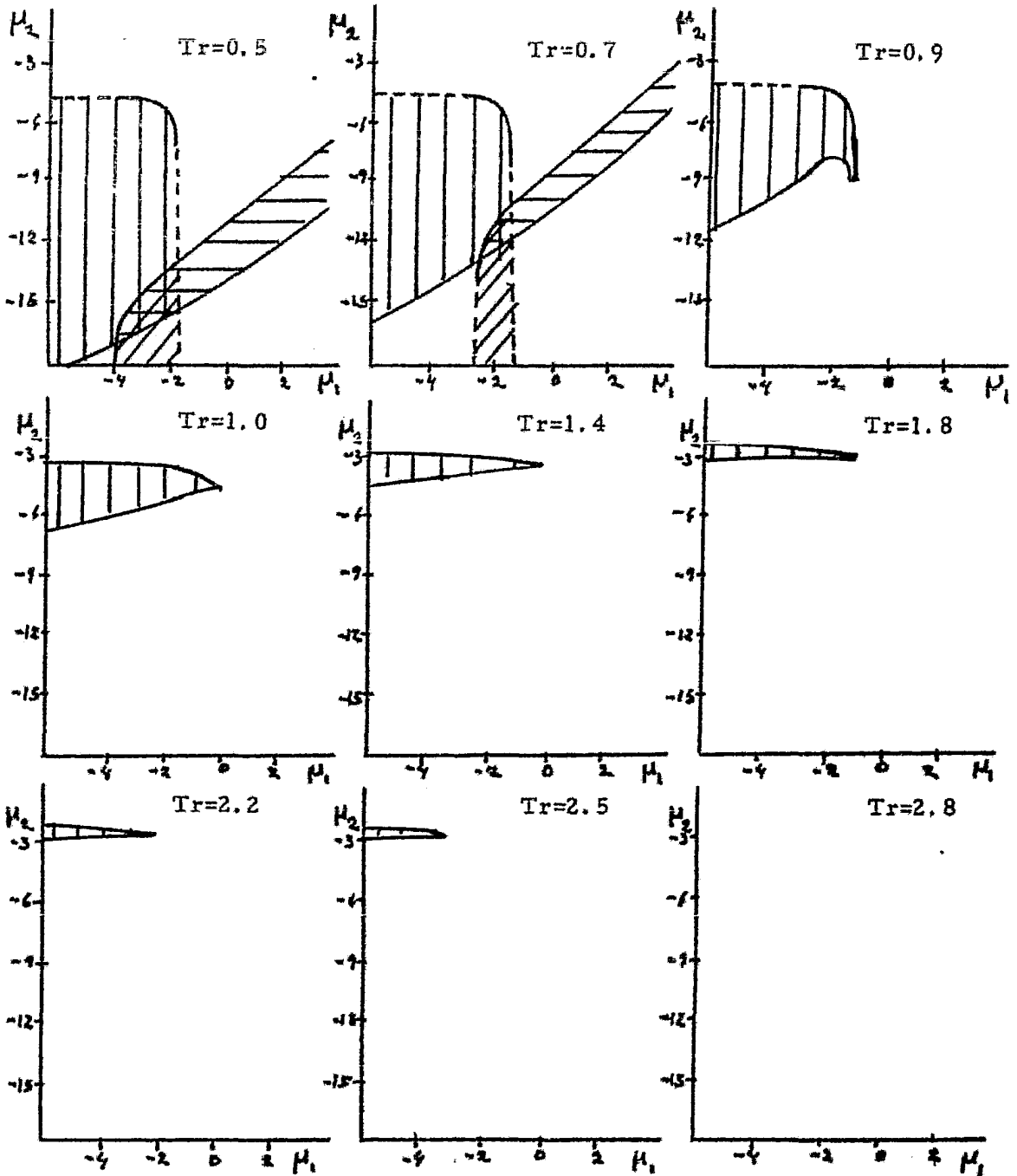


Figura 10. Serie de curvas y regiones espinodales a temperatura constante.

La región sombreada es la región estable y contiene a los puntos dobles (sombreado sencillo) y a los puntos triples (sombreado doble).

### 3.3 Análisis de los diagramas de fases de la mezcla binaria clase I tipo I.

En este sistema se muestra el comportamiento más sencillo entre los nueve tipos de mezclas (según la clasificación de Scott y VanKonynenburg). Cualquier punto de la región I en la figura 4 produce un comportamiento semejante, por lo tanto se eligió el punto  $\psi=0$ ,  $\zeta=0.5$  y  $\lambda=-0.05$ .

#### 3.3.1 Diagramas presión, temperatura y composición.

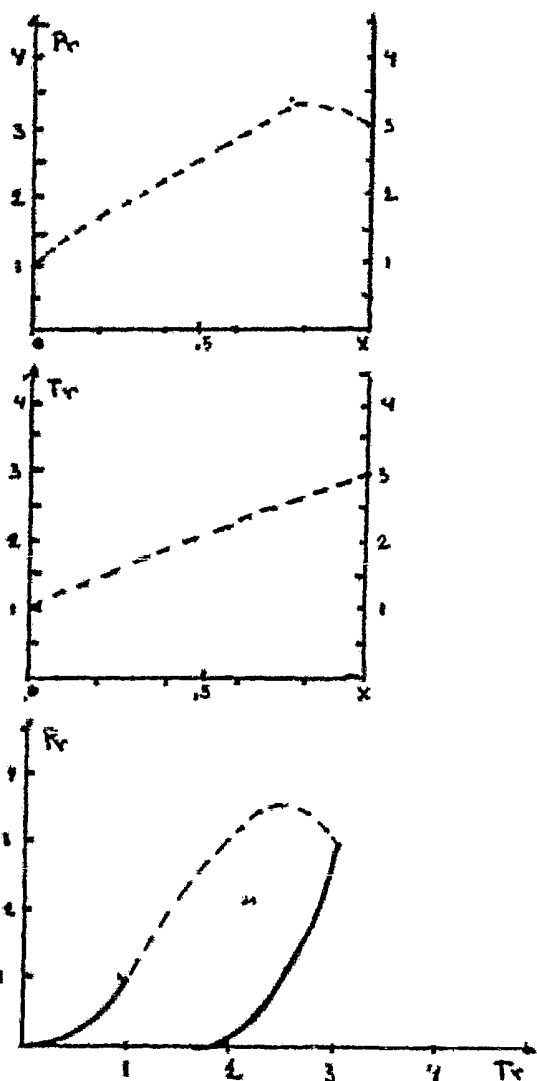


Figura 11

El comportamiento de dichos diagramas se observa mejor si se hacen varios diagramas bi-dimensionales  $(P_r, x)$  y  $(T_r, x)$  antes de construir el diagrama tridimensional  $(P_r, T_r, x)$ .

Los diagramas de la figura 11 muestran las proyecciones  $(P_r, x)$ ,  $(T_r, x)$  y  $(P_r, T_r)$  de los puntos críticos que son las líneas discontinuas, las líneas continuas son las curvas de presión de vapor de cada uno de los componentes puros. Se observa que en la proyección  $(P_r, T_r)$  la línea de críticos tiene una parte con pendiente

positiva y otra con pendiente negativa, en el primer caso cada uno de los puntos es un LCST a una temperatura y composición dadas, en el segundo caso cada uno de los puntos es un UCST a esa temperatura y composición. El máximo en la línea de puntos críticos nos marca las condiciones a las cuales se juntan el LCST y el UCST. Por encima de la presión del máximo no existe equilibrio fluido-fluido. La línea de puntos críticos se encuentra sobre un plano en el espacio ( $P_r$ ,  $T_r$ ,  $x$ ).

En la figura 12 se observa que para presiones menores que la presión del punto crítico del primer componente, esto es para presiones menores de 1. Existen equilibrios heterogéneos sobre todo el intervalo de composición y están limitados por dos líneas, una de vapor saturado y otra de líquido saturado. La línea de vapor saturado se encuentra a temperaturas mayores para una presión dada. En el punto crítico del primer componente ( $P_r=1$ ) es el último punto sobre el cual existen equilibrios heterogéneos sobre todo el intervalo de composición.

Para presiones mayores que 1 y menores que la temperatura del punto crítico del componente 2, esto es presiones menores de 3. Conforme aumentamos la temperatura el área de la región heterogénea va disminuyendo y el punto crítico cambia para cada presión tanto en temperatura como en composición. Cuando la presión es 3, es el último punto en el cual hay equilibrio heterogéneo en  $x=1$ , para presiones mayores se observan dos puntos críticos en la región heterogénea, y a medida que aumentamos la presión dichos puntos se van acercando hasta que coinciden en  $P_r= 3.23$ ,  $T_r= 2.35$  y  $x= 0.62$  en este punto desaparece la región de

MEZCLA TIPO I.

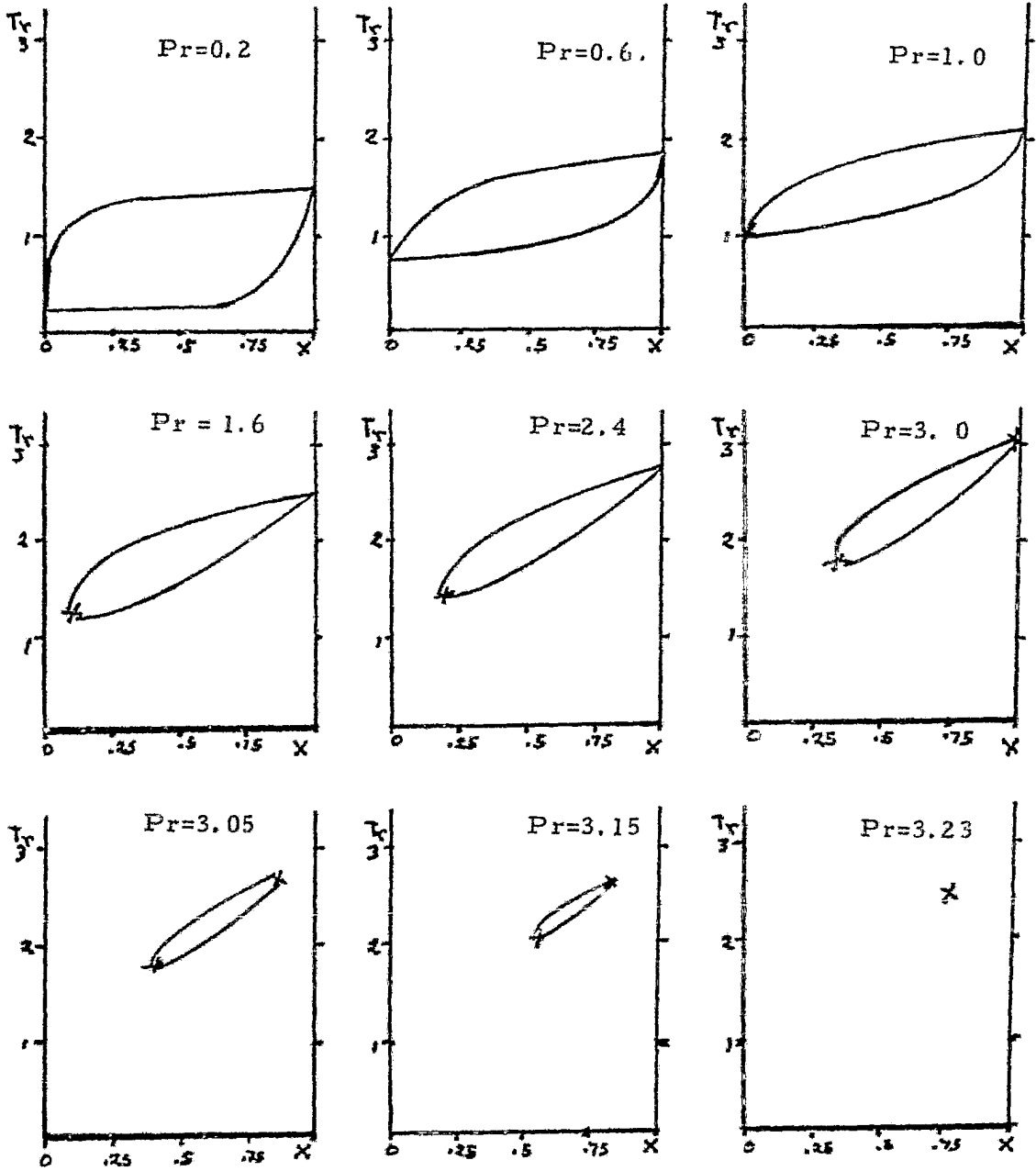


Figura 12. Curvas de coexistencia de fases de presión constante.

Los puntos marcados con una cruz son los puntos críticos a esa presión.

MEZCLA TIPO I.

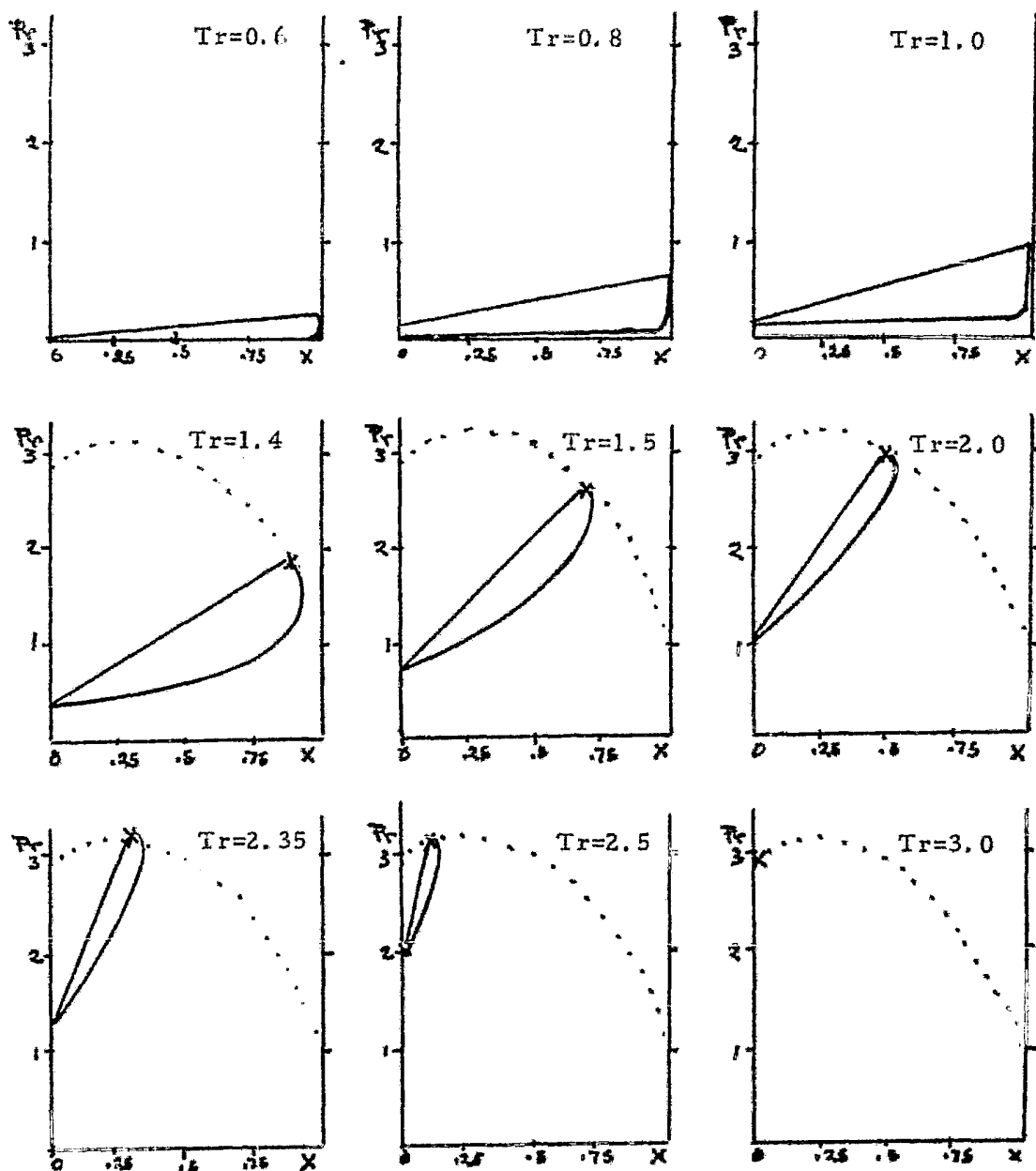


Figura 13. Curvas de equilibrio de fases a temperatura constante.

La línea punteada es la envolvente de los puntos críticos.



Figura 14.

1. Isotermas
2. Línea de puntos críticos
3. Punto crítico del componente 1
4. Punto crítico del componente 2
5. Línea de equilibrios dobles del componente 2 puro
6. Línea de equilibrios dobles del componente 1 puro

Figura 15.

1. Isobaras
2. Línea de puntos críticos
3. Punto crítico del componente 1
4. Punto crítico del componente 2
5. Línea de equilibrios dobles del componente 1 puro
6. Línea de equilibrios dobles del componente 2 puro

“

MEZCLA TIPO 1.

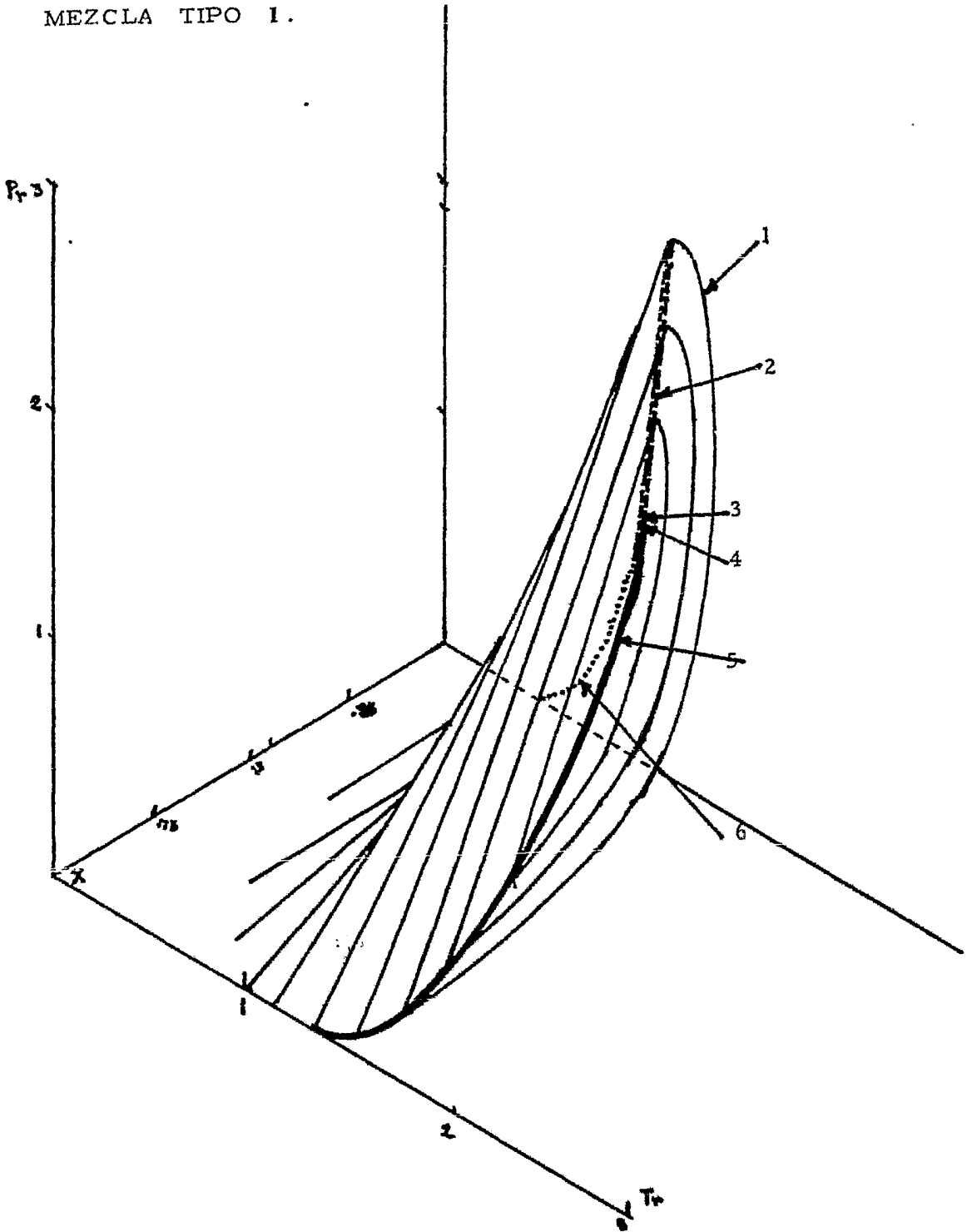


Figura 14. Diagrama tridimensional  $P_r, T_r, x$  (construido con la serie de curvas a temperatura constante).

MEZCLA TIPO I.

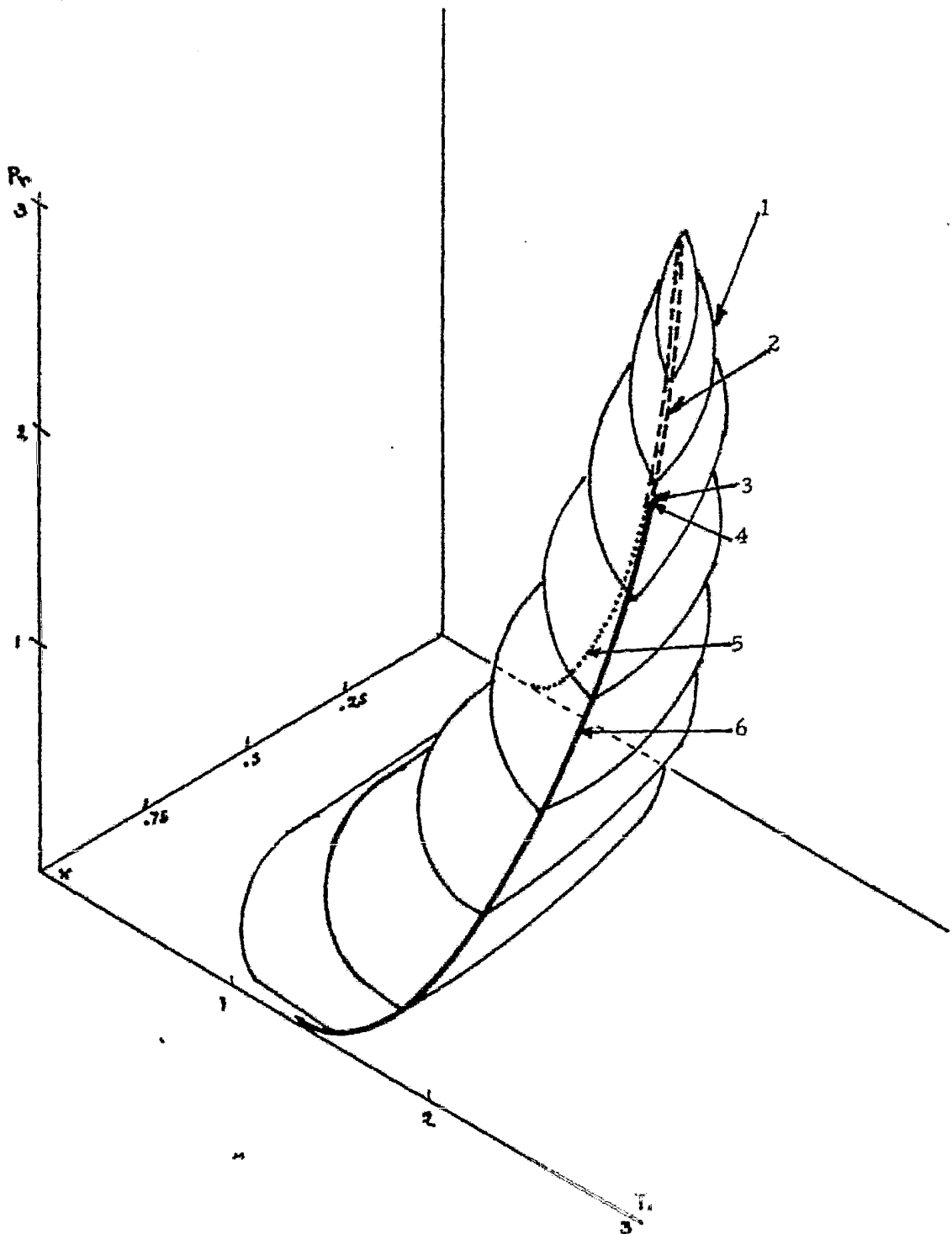


Figura 16. Diagrama tridimensional  $P_2, T_2, z$  (construido con las curvas a presión constante) véase que es la misma superficie que en la figura anterior.

dos fases. Para presiones mayores no existen equilibrios heterogéneos.

En la figura 13 se muestran los diagramas a  $T_r = \text{constante}$ , en esa serie puede extraerse la misma información que con los diagramas a presión constante.

Con las dos series de diagramas se da idea de como es el diagrama tridimensional, aunque se puede construir con una sola serie. El diagrama tridimensional concuerda con el diagrama de fases de sistemas completamente miscibles que muestran unicamente una fase líquida y una fase vapor.

Las figuras 14 y 15 muestran esquemáticamente la superficie en el espacio  $(P_r, T_r, x)$  que representa los estados de equilibrio de vapor saturado y líquido saturado del sistema binario, la superficie 1 con temperatura mayor que la superficie 2 representa los estados de vapor saturado, mientras que la superficie 2 representa los estados de líquido saturado. Ambas superficies están unidas por la línea de puntos críticos y las líneas de los componentes puros (son curvas de presión de vapor).

La región de temperaturas mayores que la superficie 1 representa los estados de vapor, la región de temperaturas menores que la superficie 2 corresponde a los estados de líquido. La región que encierran ambas superficies corresponde a los estados heterogéneos del sistema binario. Los estados metaestables se encuentran dentro de la región heterogénea, pero para conocerlos es necesario conocer el diagrama tridimensional de la región espinodal ó de inestabilidad.

A continuación se muestra un diagrama obtenido experimentalmente

por F. H. Barr-David (Ref. 22) para un sistema etano-heptano.

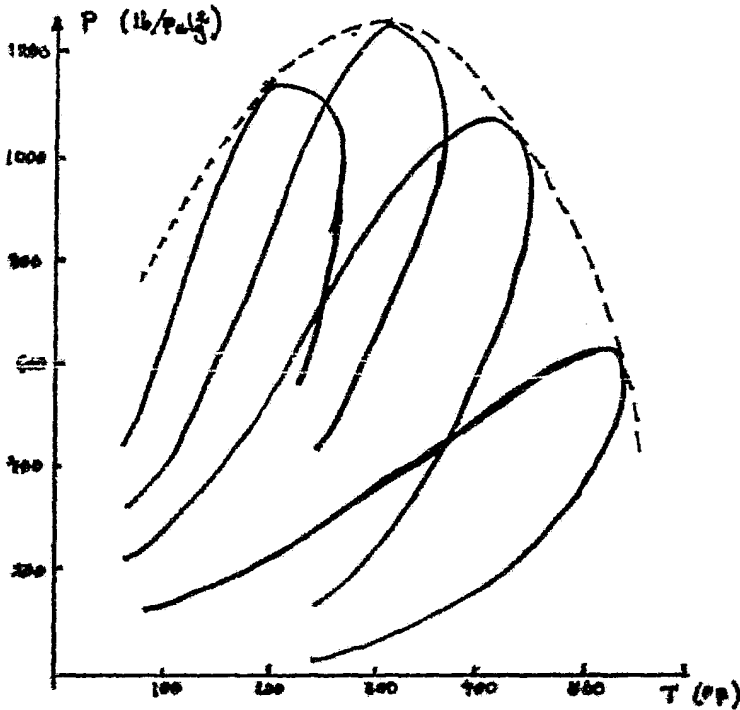


Figura 16. Diagrama presión temperatura para el sistema etano-heptano.

### 3.3.2 Diagramas potencial químico 1, potencial químico 2 y temperatura.

Los diagramas tridimensionales potencial químico 1, potencial químico 2 y temperatura son poco comunes en la descripción de las propiedades termodinámicas del sistema binario (mezcla de Van Der Waals). Esta representación cumple con el requisito de tener tres variables independientes, pero en este caso sólo incluye variables intensivas naturales.

Es también conveniente hacer una serie de gráficas bidimensionales para entender claramente el diagrama tridimensional (en este caso las gráficas bidimensionales son a temperatura etc.).

En la figura 17 se observa que existe una envolvente de puntos críticos correspondiente a equilibrios líquido-vapor.

Nótese que para  $x = 0$  el potencial químico 2 diverge hacia  $-\infty$ , mientras que el potencial químico 1 toma un valor constante. Cuando  $x = 1$  el potencial químico 1 diverge hacia  $\infty$ , mientras que el potencial químico 2 toma un valor constante. Este comportamiento en ambos casos se debe a que se tiene un componente puro el cual tiene un potencial químico definido para el sistema monocomponente, pero al no existir el otro componente en el sistema binario su potencial químico no está definido. Dicho comportamiento se comprueba fácilmente al sustituir los valores en la ecuación de Van Der Waals en términos de la densidad y el potencial químico, se observa que el logaritmo, así como el término

$\frac{\sigma p}{1-\sigma p}$  divergen cuando  $1-\sigma p \rightarrow 0$ , la ecuación de Van Der Waals para un solo componente es  $\beta\mu = \ln \frac{p}{1-\sigma p} + \frac{\sigma p}{1-\sigma p} - \beta\alpha p$

(Ref.23) de la ecuación de Van Der Waals para la mezcla se obtienen conclusiones iguales.

En la representación ( $\mu_1, \mu_2$ ) se distinguen para temperaturas T menores que la temperatura del punto crítico del primer componente, esto es temperaturas reducidas menores que 1, una línea de coexistencia de fases que comienza desde el punto  $-\infty, \mu_2$  y termina en  $\mu_1, -\infty$ , existe equilibrio vapor-líquido en todo el intervalo de composiciones. Para temperaturas mayores que 1 pero menores que 3 se observa una línea de equilibrio de fases líquido-vapor que comienza en  $-\infty, \mu_2$  y termina en  $\mu_1^c, \mu_2^c$  que es el punto crítico a esa temperatura. Es importante

MEZCLA TIPO I.

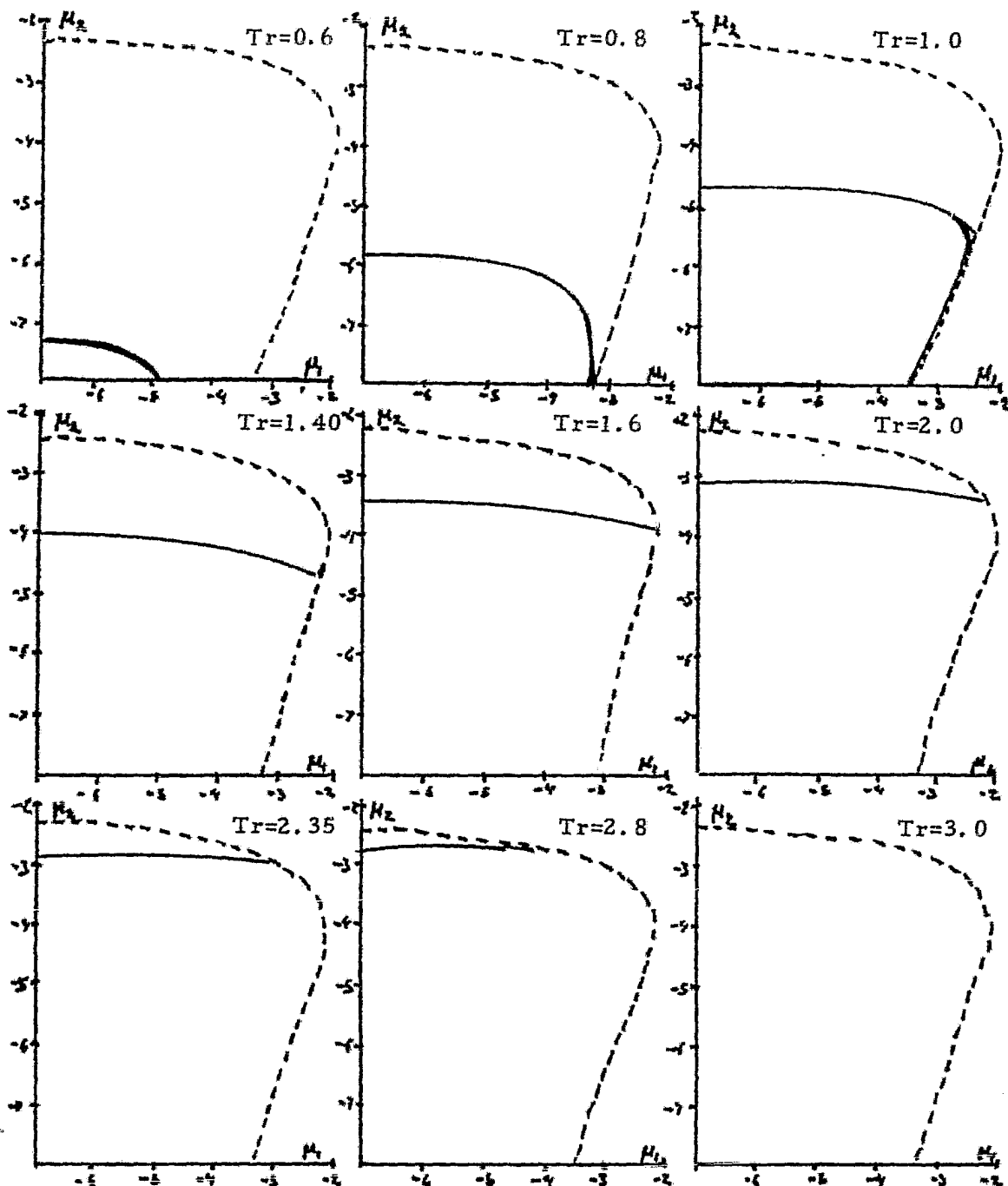


Figura 17. Curvas de coexistencia de fase a temperatura constante.

La línea punteada es la envolvente de los puntos críticos y la línea continua es la línea de equilibrios de dos fases (líquido-vapor).

notar que en  $Tr = 1$  se tiene la temperatura crítica del primer componente y es donde principia la envolvente de puntos críticos cuyas coordenadas son  $\mu_1^c, -\infty$  en el espacio  $\mu_1, \mu_2$  y  $Tr$ , por otra parte en  $Tr=3$  para el ejemplo que hemos estudiado corresponde a la temperatura crítica del segundo componente y es donde termina la envolvente de puntos críticos cuyas coordenadas son  $-\infty, \mu_2^c, Tr$ .

Es posible determinar la región metaestable y algunas de sus propiedades con ayuda de las curvas espinodales y las curvas de coexistencia siguiendo un razonamiento adecuado.

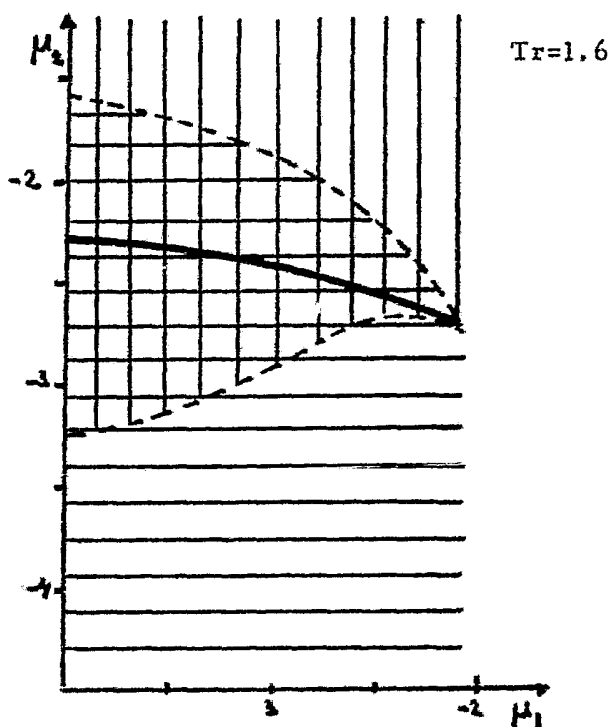


Figura 18.

La curva espinodal nos indica que zona del diagrama corresponde a una fase homogénea (incluye a estables y metaestables). En la figura 18 se observa que existe una zona donde se traslapan la zona estable del

Un camino seguro para determinar los puntos metaestables es calcular el potencial gran canónico y ver si es un mínimo relativo o absoluto, en el primer caso se tiene un punto metaestable.

Otro camino alternativo es el siguiente, aunque no se obtienen todas las propiedades como el otro camino si nos indica las zonas metaestables.



vapor y la zona estable para el líquido lo que induce a concluir que en esta región se encuentran confinados los estados de líquido y vapor metaestables, además de, como ya sabemos los equilibrios líquido-vapor.

En la figura 19 se observa que la línea de coexistencia de fases divide en dos a cada región, tanto a la región de vapor estable, como a la región de líquido estable. En el primer caso se puede identificar los puntos con  $\mu_2$  mayor que la línea de puntos de coexistencia de fases como vapor metaestable, de manera similar la región de líquido metaestable será la región con  $\mu_2$  menor que la línea de coexistencia de fases. Por lo que las regiones numeradas en la figura 19 corresponden a:

Región 1	Vapor estable
" 2	Vapor metaestable y líquido estable
" 3	Líquido estable
" 4	Líquido metaestable y vapor estable

Es importante notar que si se tiene un sistema en la región de vapor metaestable y lo perturbamos suficientemente se transformará en líquido que es la fase estable, de manera similar ocurre si tenemos un sistema en la región de líquido metaestable y lo perturbamos lo suficiente se transformará en vapor ya que es la fase estable.

En las figuras 20 y 21 se muestran las proyecciones de superficie de coexistencia de fases en el espacio  $\beta\mu_1$ ,  $\beta\mu_2$  y Tr. El diagrama tridimensional es una superficie de puntos de coexistencia de fases limitada por una línea de puntos críticos y las líneas de coexistencia de fases de los componentes puros.

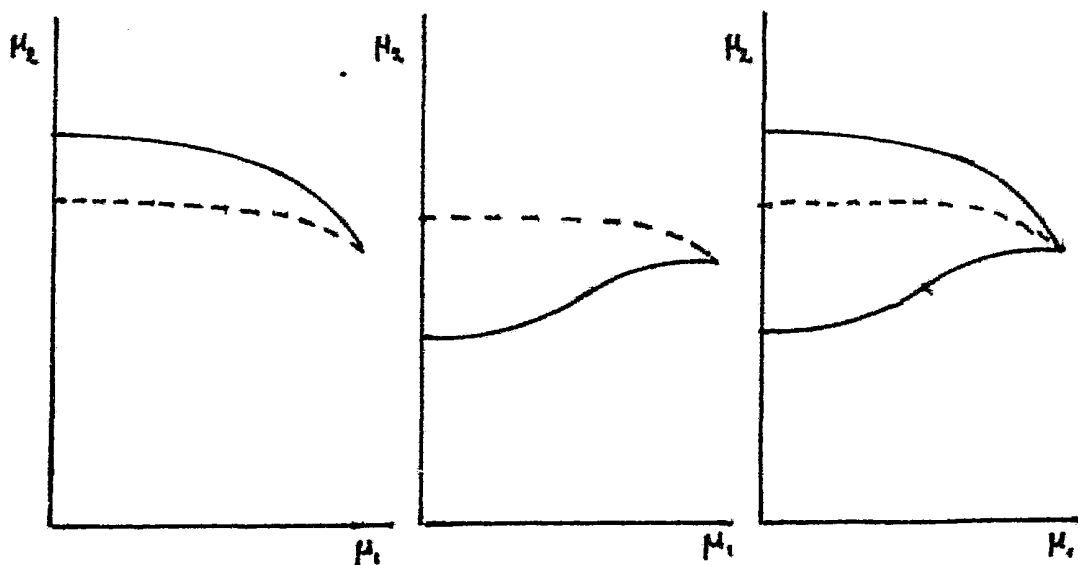


Figura 19.

En dichas representaciones intervienen parámetros intensivos naturales y es más fácil extraer de ellos información muy valiosa acerca de los potenciales termodinámicos para el sistema binario, ya que los potenciales químicos 1 y 2 podemos interpretarlos como la energía libre de Gibbs molar parcial para cada uno de los componentes de la mezcla binaria respectivamente, por lo tanto como los potenciales termodinámicos pueden transformarse entre sí por la técnica de transformación de Legendre, es por tanto posible extraer todos los potenciales termodinámicos de una manera más sencilla que si usáramos otras representaciones (estamos usando las variables naturales del potencial gran canónico del sistema binario  $\mu_1, \mu_2, T, \tau$  ).

MEZCLA TIPO I.

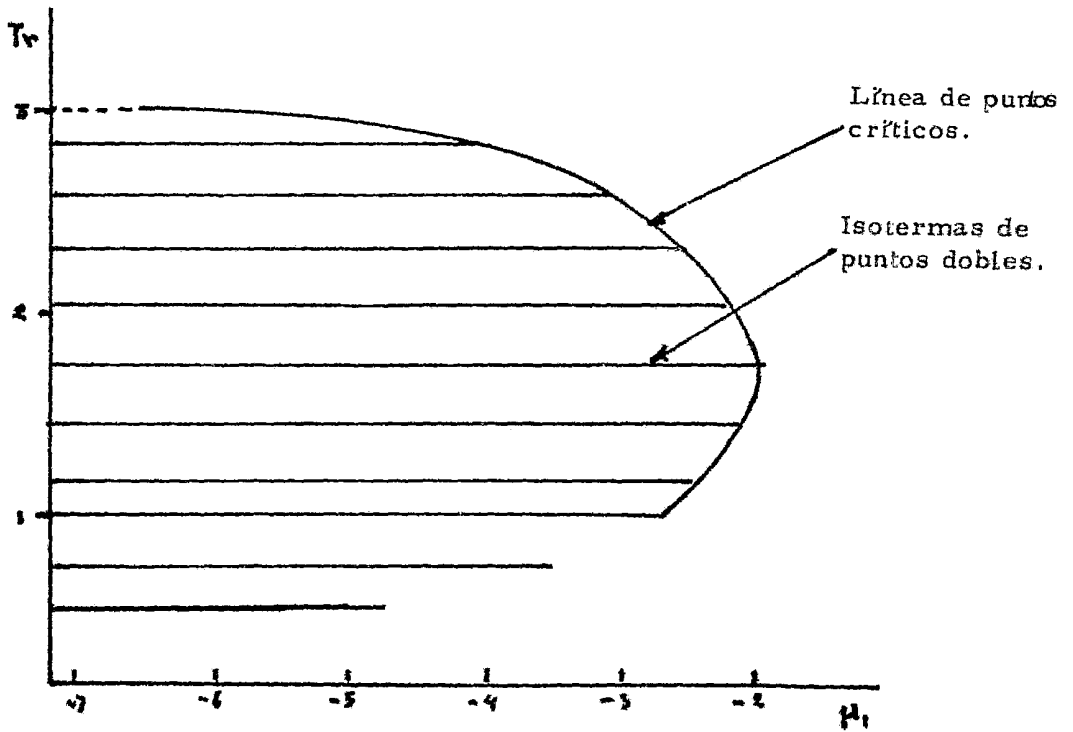


Figura 20. Proyección.  $\mu_1, T_r$

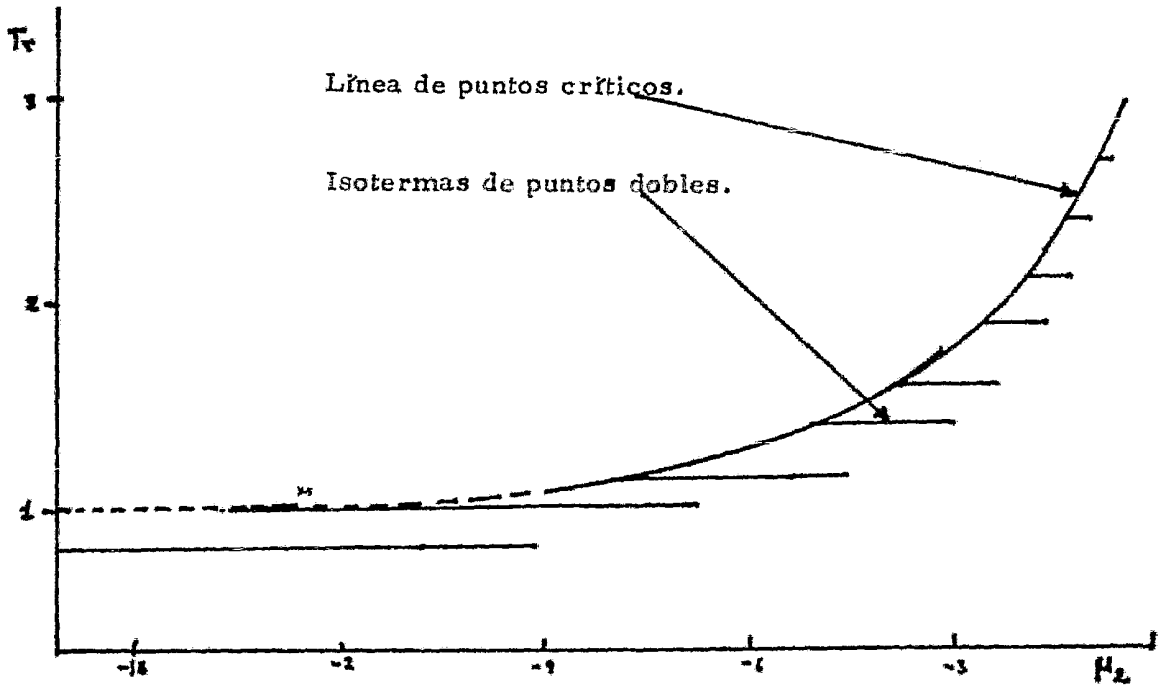


Figura 21. Proyección.  $\mu_2, T_r$

Figura 22.

1. Punto crítico del componente 2
2. Línea de puntos críticos
3. Isotermas
4. Punto crítico del componente 1
5. Línea de potencial químico constante

TIPO I.

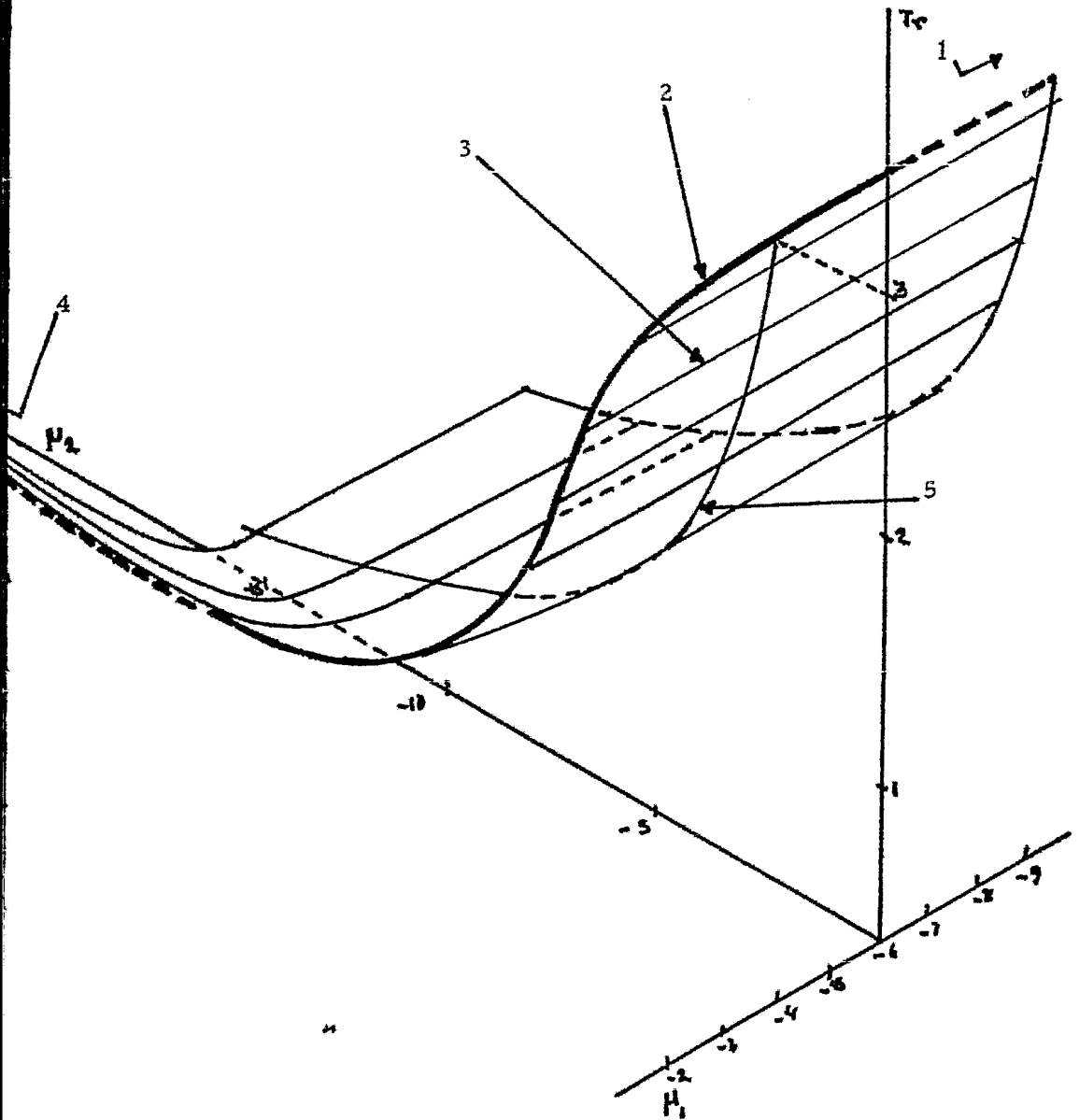
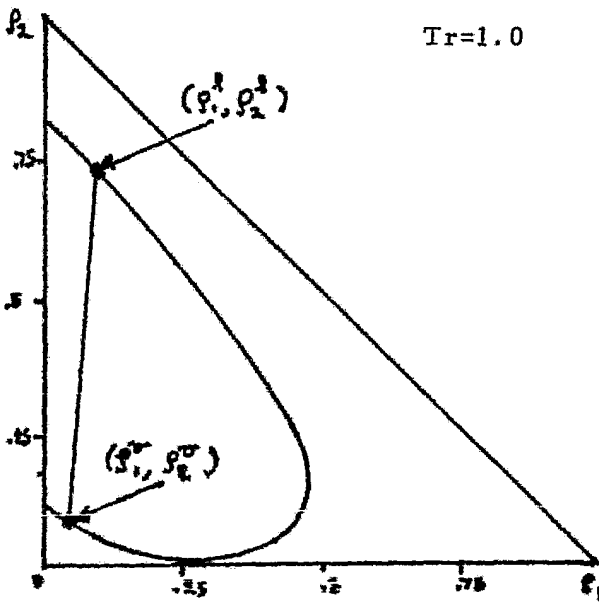


Figura 22. Diagrama tridimensional  $\mu_1, \mu_2, Tr$ .

3.3.3 Diagramas densidad 1, densidad 2 y temperatura.

Se muestra otra representación alternativa para estudiar las propiedades de la mezcla binaria de Van Der Waals, que es el diagrama densidad 1, densidad 2 y temperatura. Para construir los diagramas tridimensionales se construye una serie de diagramas bidimensionales.

En los diagramas bidimensionales  $(\rho_1, \rho_2)$  a temperatura constante las curvas continuas representan equilibrio de dos fases, el líquido



tiene coordenadas  $(\rho_1^l, \rho_2^l)$  donde  $\rho_1^l$  es pequeño pero  $\rho_2^l$  es grande, la suma nos da un valor grande de densidad y por lo tanto, corresponde a un líquido. El vapor tiene coordenadas  $(\rho_1^v, \rho_2^v)$  donde ambos valores son pequeños y la suma nos da un valor pequeño en densidad por lo que corresponde a un vapor.

Figura 23.

En la figura 23 se observa que cada recta une dos puntos de la línea de coexistencia de fases, son precisamente estos dos puntos los que coexisten, un líquido con densidad  $\rho_1^l + \rho_2^l$  y un vapor con densidad  $\rho_1^v + \rho_2^v$ . Como corolario, en esta representación dos puntos coexisten si la línea que los une cruza la zona espínodal (inestables). Además las pendientes de dichas líneas están relacionadas.

Para temperaturas menores de 1, existe una curva de coexistencia de fases que comienza en el plano Tr, con coordenadas  $0, p_2^v$  para el vapor y  $0, p_2^l$  para el líquido, esto corresponde a un punto de coexistencia de fases de un sistema monocomponente (el componente existente es el 1), luego conforme cambia la fracción molar  $x$  los dos puntos que están en coexistencia de fases se desplazan hacia el plano Tr,  $p_1$  y finalmente terminan en las coordenadas siguientes  $p_1^v, 0$  para el vapor y  $p_1^l, 0$  para el líquido. Los equilibrios heterogéneos existen, sobre todo el intervalo de composiciones.

La temperatura crítica del primer componente, esto es en Tr igual a 1, es la última temperatura en la cual existen equilibrios heterogéneos sobre todo el intervalo de composiciones. Para temperaturas mayores de 1 y menores que la temperatura crítica del segundo componente, esto es para este ejemplo 3, existe una curva que comienza en  $0, p_2^l$  y luego a medida que aumentamos la fracción molar  $x$  los dos puntos en coexistencia de fases se desplazan hacia el plano  $p_1$ , Tr pero no llegan a él ya que ambos puntos en coexistencia terminan en un punto crítico. Es importante que a medida que se acerque al punto crítico, la diferencia en densidades entre las dos fases que coexisten vaya disminuyendo y en el punto crítico se anule, por lo que se obtiene un resultado ya conocido ya que el punto crítico no se distingue entre las fases líquida y vapor por tener la misma densidad aparte de tener iguales los demás parámetros termodinámicos. Para temperaturas mayores que la temperatura crítica del segundo componente no existe equilibrio fluido-fluido a ningún valor de  $x$ .

MEZCLA TIPO I.

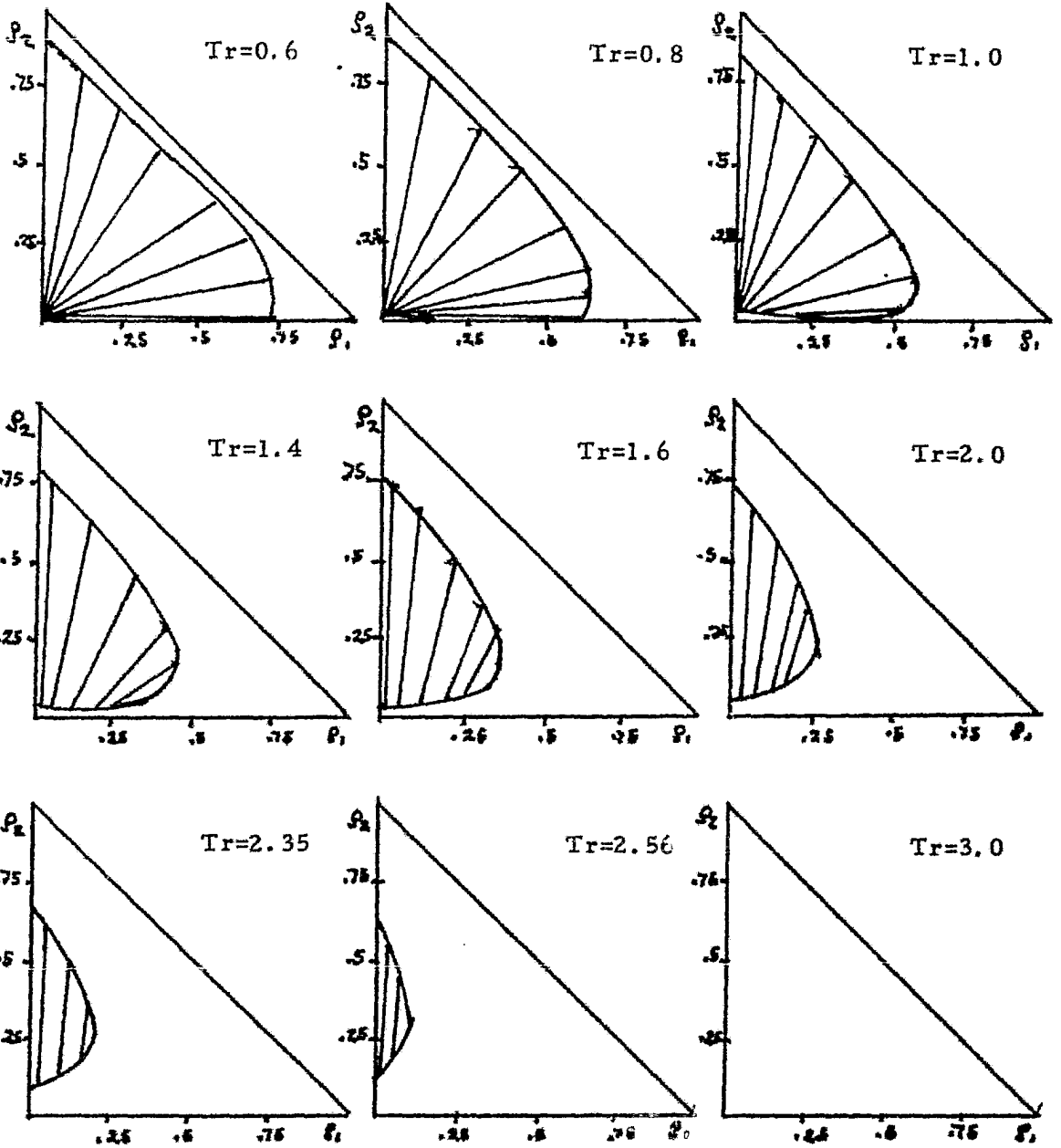


Figura 24. Curvas de coexistencia de fases.

La región sombreada es la región de coexistencia de fases, en este tipo de mezcla solo hay equilibrios binarios líquido-vapor.





MEZCLA TIPO I.

1. Punto crítico del componente 2 puro
2. Línea de puntos críticos
3. Isotermas de equilibrios dobles
4. Punto crítico del componente 1 puro
5. Línea de coexistencia de fases del componente 1 puro

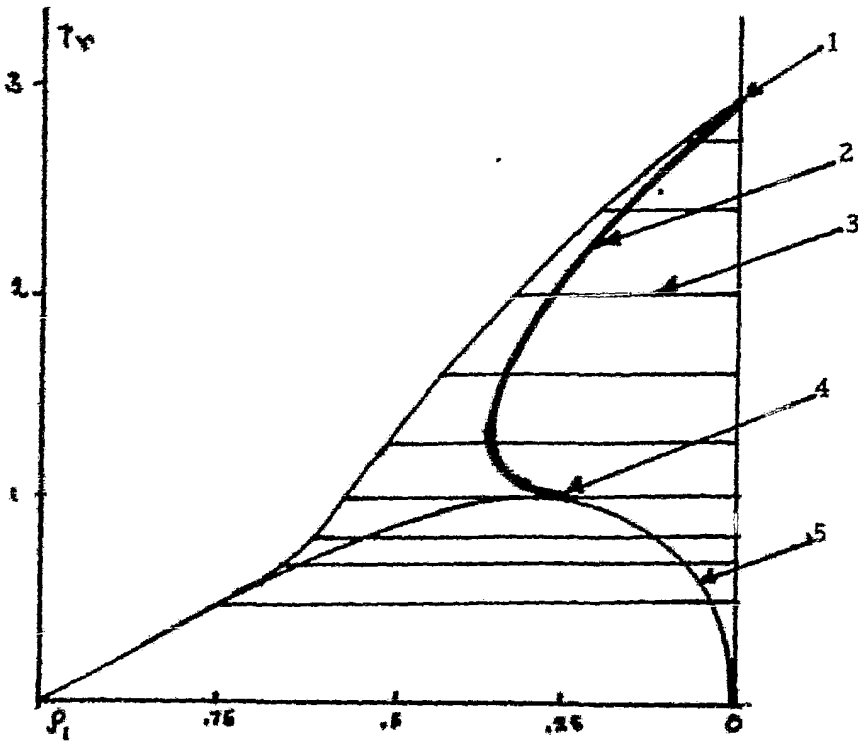


Figura 26. Proyección  $p_1, Tr$ .

MEZCLA TIPO I.

1. Punto crítico del componente 2 puro
2. Línea de puntos críticos
3. Isotermas de equilibrios dobles
4. Línea de coexistencia de fases del componente 2 puro
5. Punto crítico del componente 1 puro

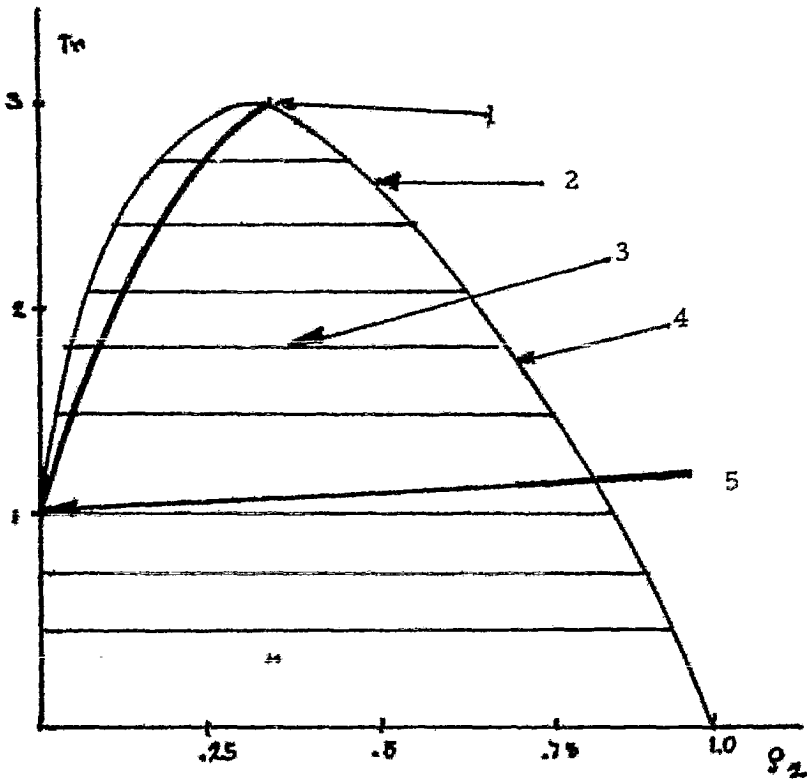


Figura 27. Proyección  $\phi_2$ , Tr.

En el punto crítico del segundo componente termina la línea de puntos críticos. La figura 24 muestra las curvas de coexistencia de fases y mediante esta serie se construyó el diagrama tridimensional (figura 25), las figuras 26 y 27 son proyecciones de este último diagrama.

Todos los diagramas que hemos presentado para este tipo de mezcla tienen una línea de puntos que une los puntos críticos de los componentes puros y es una línea continua. En todos los diagramas es posible localizar superficies de vapor saturado, líquido saturado, las líneas de coexistencia de fases de los componentes puros, los puntos críticos de los componentes puros y con esta información se conocen las regiones de volumen que corresponden a líquido, vapor, en estados estables y metaestables. Empleando los diagramas antes mencionados de manera conjunta se determina en forma muy sencilla toda la información termodinámica que tiene la mezcla binaria de Van Der Waals.

Existen muchos sistemas que tienen un comportamiento experimental igual al comportamiento de la mezcla tipo I algunos de ellos son, el sistema etano-heptano (figura 16) calculado para casi todo el intervalo de composiciones, los sistemas bióxido de carbono-oxígeno, argón-kriptón, nitrógeno-oxígeno, etc., (algunos de ellos tienen calores de mezclado positivos, por lo que si la transición al sólido no interviene entonces el fenómeno UCST puede ser observado a temperatura relativamente baja. Referencias de los ejemplos anteriores se encuentran en las revisiones de Rowlinson (1959, 1969) y de Schneider en 1966.

Para ciertos valores de  $\zeta$  y  $\Lambda$  en sistemas binarios del tipo I o II,

la línea crítica comienza inicialmente de  $C_2$  y va hacia temperaturas y presiones altas antes de curvarse hacia  $C_1$  esto es la separación de las fases líquido-líquido ocurre a tan alta temperatura como la temperatura crítica de cada componente. Scott ha sugerido que a este fenómeno se le llame inmiscibilidad gas-gas debido a que las densidades de las dos fases en coexistencia son pequeñas. Sistemas estudiados por Hicks y Young en 1971 son ejemplo de sistemas que tienen un comportamiento similar al antes mencionado, son el ácido clorhídrico-stilacetona y el ciclopentano-tetraetilsilano.

Una característica de las ecuaciones de Van Der Waals es que las pendientes iniciales en  $C_1$  y  $C_2$  ( $dT/dx_1$  y  $dP/dx_1$ ) y a lo largo de la línea de puntos críticos pueden ser positivas o negativas pero una  $dT/dx_1$  positiva no puede ser asociada a una  $dP/dx_1$  negativa.

### 3.4 Análisis de los diagramas de fases de la mezcla binaria clase I tipo II.

El comportamiento de este tipo de diagrama es más complicado que el de la mezcla tipo I (según la clasificación de diagramas de fase hecha por Scott y Van Konynenburg).

El punto elegido en el diagrama dzeta-lambda (para moléculas de igual tamaño,  $\text{csi}=0$ ) es característico de esta región de estudio, y es  $\text{dzeta}=0.473$ ,  $\text{lambda}=+0.105$ , ambos valores son positivos y lambda no es muy grande (está fuera de la media geométrica de  $a_{11}$  y  $a_{22}$  para  $a_{12}$ ).

#### 3.4.1 Diagramas presión, temperatura y composición.

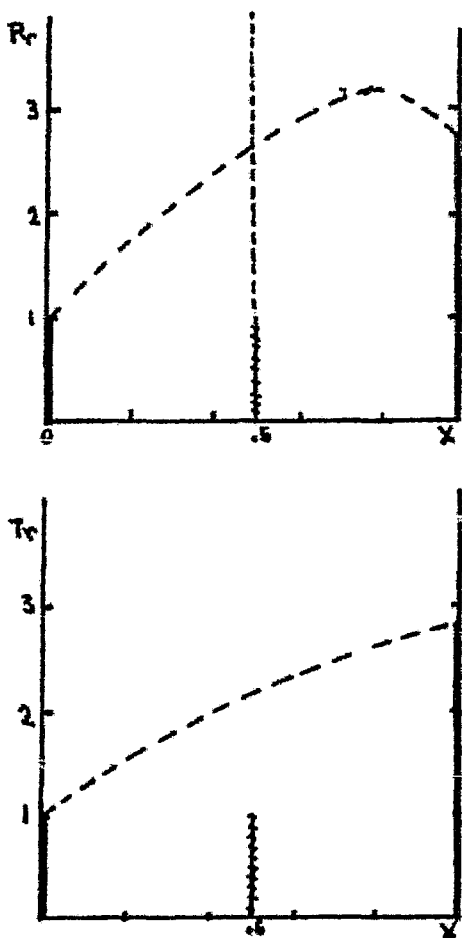
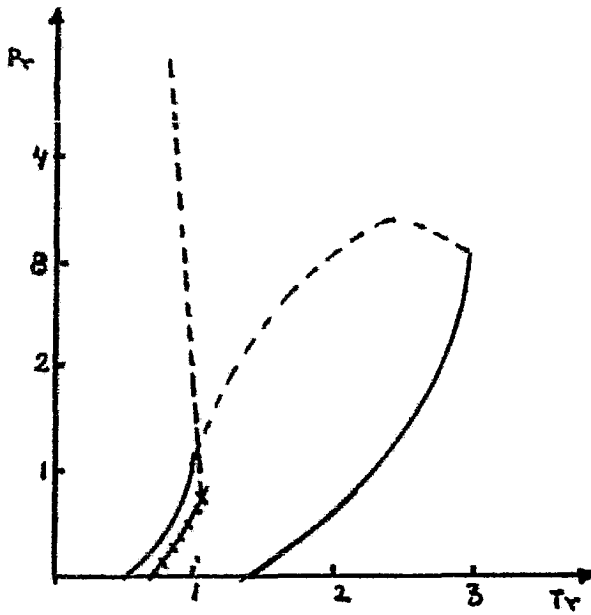


Figura 28. Proyecciones de los puntos críticos.

Los diagramas de la figura 28 muestran las líneas de puntos críticos en las distintas proyecciones. De manera similar a la mezcla tipo I, las líneas discontinuas muestran los puntos críticos, la línea de puntos críticos que une los puntos críticos de los componentes puros tiene una parte con pendiente positiva que corresponde a una línea de LCSTs y otra con pendiente negativa que corresponde a una línea de UCSTs, a una temperatura y composición seleccio-

nadas de antemano, sobre esta línea existe un PCMP en el cual la pendiente es nula. Existe además otra línea de puntos críticos que une el  $C_m$  (punto crítico de presión infinita) que corresponde al límite superior de esa línea de puntos críticos, tiene coordenadas  $V_2, \infty, T^\infty$  y es el máximo empaquetamiento con el UCEP que es un punto donde se hace crítico el punto triple, la línea continua que llega al UCEP es de equilibrios de tres fases, a diferen-



librios de tres fases, a diferencia de la mezcla tipo I existe un PCMP para una línea de puntos críticos, pero no para la otra de manera que aún a presiones mayores que el PCMP existen equilibrios fluido-fluido a bajas temperaturas, lo cual es una característica del diagrama tipo II ( en sistemas ex-

perimentales puede ocurrir e interrumpir este comportamiento.

En la figura 29 se observa que para presiones bajas existen dos regiones de coexistencia de fases una con equilibrios líquido-vapor y otra con equilibrios líquido-líquido; existe además una línea de equilibrio de tres fases líquido 1, líquido 2 y vapor. Tal comportamiento se observa para presiones menores que la presión del UCEP,  $P_r=0.553$ .

En el UCEP la línea de tres fases se hace crítica, por lo que a presiones mayores que la presión del UCEP no se encuentran equilibrios de

MEZCLA TIPO II.

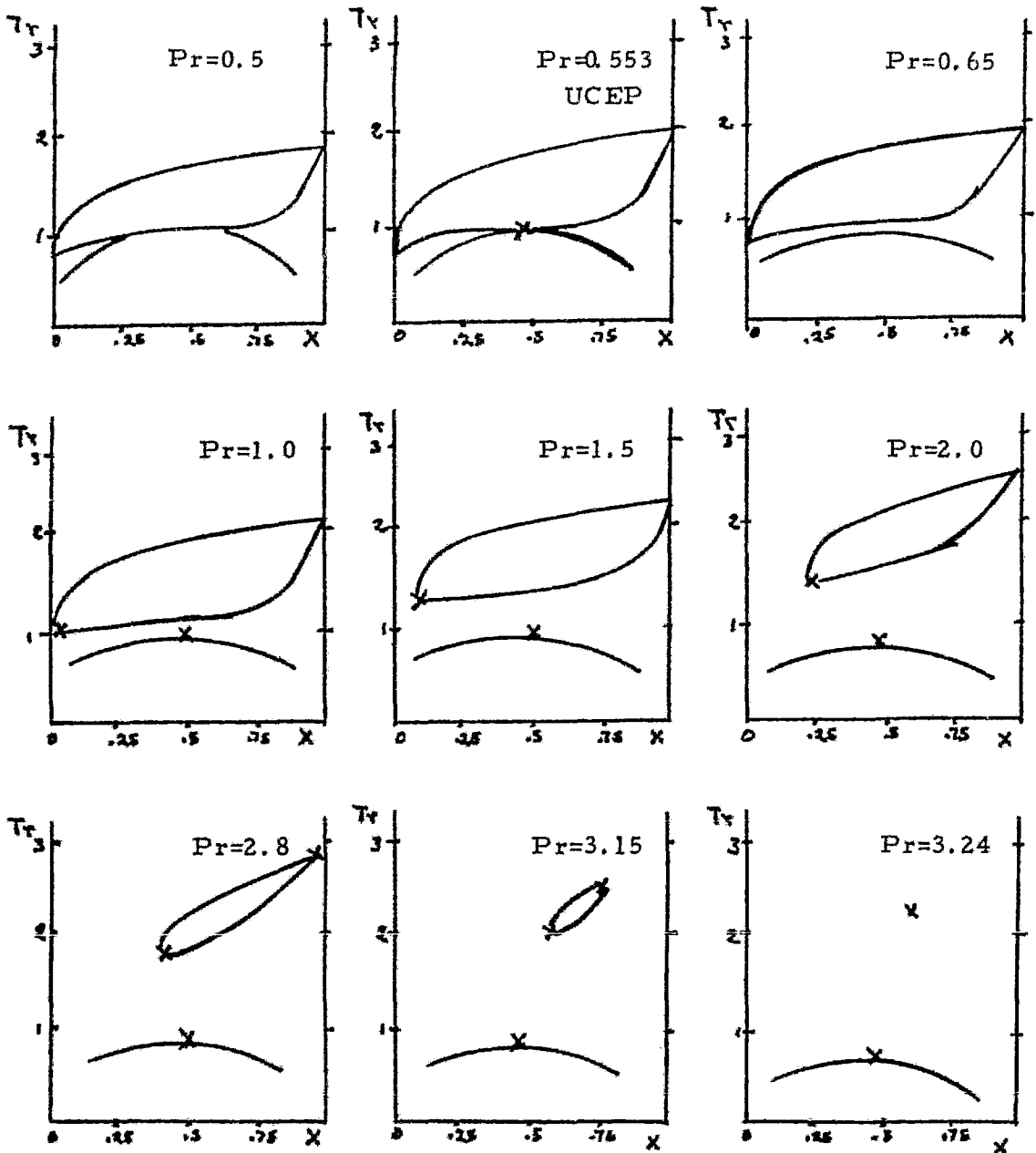


Figura 29. Curvas de coexistencia de fases a presión constante.

Los puntos marcados con una cruz son los puntos críticos a esa presión, para esta mezcla existen equilibrios líquido-líquido y líquido-vapor. (ver referencia 18)



MEZCLA TIPO II.

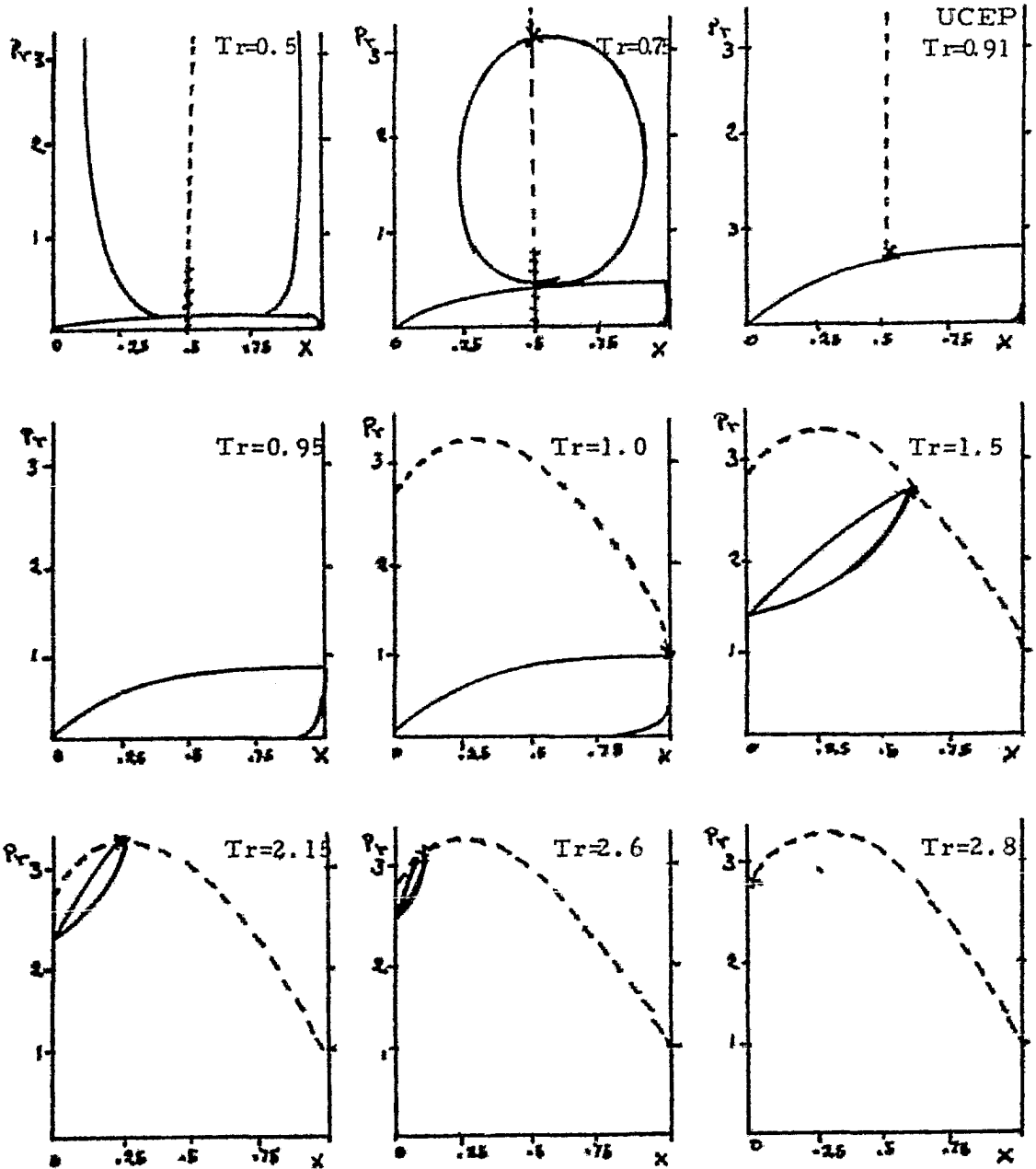


Figura 30. Curva de coexistencia de fases a temperatura constante.

La línea discontinua es la envolvente de puntos críticos, la línea es la línea de puntos triples.

tres fases en todo el intervalo de temperatura y composición, aunque siguen existiendo equilibrios heterogéneos.

A presiones mayores que el UCEP pero menores que la presión crítica del primer componente, esto es  $Pr=1$ , las dos regiones heterogéneas se separan mas, existe un punto crítico de inmiscibilidad líquido-líquido y las áreas de estas regiones heterogéneas se reducen conforme aumentamos la presión. los equilibrios heterogéneos existen sobre todo el intervalo de composiciones.

Para presiones entre  $Pr=1$  (presión crítica del componente 1 ) y  $Pr=1.8$  (presión crítica del componente 2 ) existen dos líneas que corresponden a líquido y vapor saturados las cuales se unen en un punto crítico y en la curva de coexistencia de fases del componente 2 puro, existe además una línea de equilibrios líquido-líquido la cual contiene un punto crítico. El área de la región líquido-vapor disminuye rápidamente y desaparece en  $Pr=3.24$  no así la región líquido-líquido la cual disminuye lentamente y no desaparece.

Para presiones entre  $Pr=2.8$  y  $Pr=3.24$  se observan tres líneas, dos de las cuales están unidas por un LCST y un UCST que corresponden a equilibrios líquido-vapor y la otra línea corresponde a los equilibrios líquido-líquido que tiene un UCET.

Para temperaturas mayores que  $Pr=3.24$  no existen equilibrios líquido-vapor sobre todo el intervalo de temperaturas y composiciones existiendo únicamente equilibrios líquido-líquido. Es posible obtener la misma información usando los diagramas a temperatura constante.

El diagrama de fases concuerda con el diagrama de fases de sistemas parcialmente miscibles. En el diagrama tridimensional (figuras 31 y 32) se muestran varias regiones líquido 1-vapor, líquido 2-vapor, líquido 1-líquido 2, líquido y vapor. La línea casi vertical corresponde a los puntos críticos líquido-líquido y la otra corresponde a los puntos críticos líquido-vapor que une los puntos críticos de los componentes puros, la línea continua ~~++++~~, corresponde a puntos triples líquido 1-líquido 2-vapor y comienza en  $P_r=Tr=0$  y termina en el UCEP, las superficies representan puntos de saturación o sea puntos de coexistencia de fases, una es vapor saturado, un líquido saturado, un líquido 1 saturado y finalmente una de líquido 2 saturado. Estas últimas están separadas por la línea de puntos críticos líquido-líquido mientras que a las dos primeras las separa la línea de puntos críticos líquido-vapor. Se observan además, las líneas de coexistencia de fases de los componentes puros (líneas  $\text{-----}$ ). La superficie del líquido saturado es donde existen vestigios de vapor, la superficie del vapor saturado es donde existen vestigios de líquido con el cual está en coexistencia de fases, la superficie de líquido 1 saturado es donde aparecen vestigios del líquido 2, la superficie del líquido 2 saturado es donde aparecen vestigios del líquido 1 con el cual está en coexistencia de fases.

### 3.4.2 Diagramas potencial químico 1, potencial químico 2 y temperatura.

Este diagrama es una representación poco usual para la mezcla tipo II en la cual intervienen tres variables intensivas independientes que dan

## MEZCLA TIPO II.

Figura 31

1. Línea de puntos críticos líquido 1-líquido 2
2. Isobáras
3. Línea de puntos críticos líquido-vapor
4. Punto crítico del componente 1 puro
5. Punto crítico del componente 2 puro
6. Línea de coexistencia de ~~fases~~ del componente 1 puro
7. Línea de coexistencia de ~~fases~~ del componente 2 puro
8. Línea de puntos triples
9. UCEP

Figura 32

1. Línea de puntos críticos líquido 1-líquido 2
2. Isotermas
3. Línea de puntos críticos líquido-vapor
4. Punto crítico del componente 1 puro
5. Punto crítico del componente 2 puro.
6. Línea de coexistencia de ~~fases~~ del componente 1 puro
7. Línea de coexistencia de ~~fases~~ del componente 2 puro
8. Línea de puntos triples
9. UCEP

MEZCLA TIPO II.

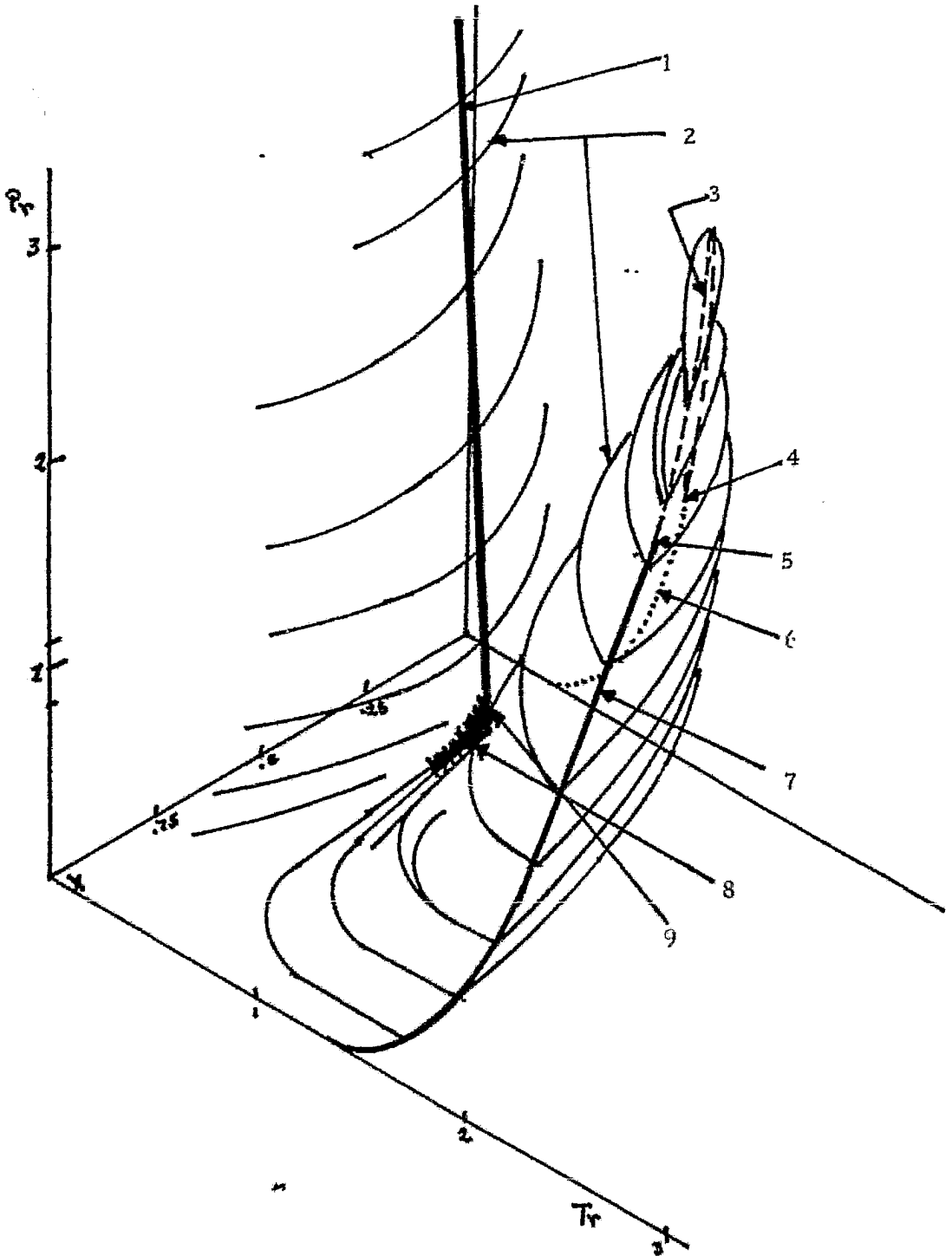


Figura 31. Diagrama tridimensional (construido con la serie de curvas a presión constante).

MEZCLA TIPO II.

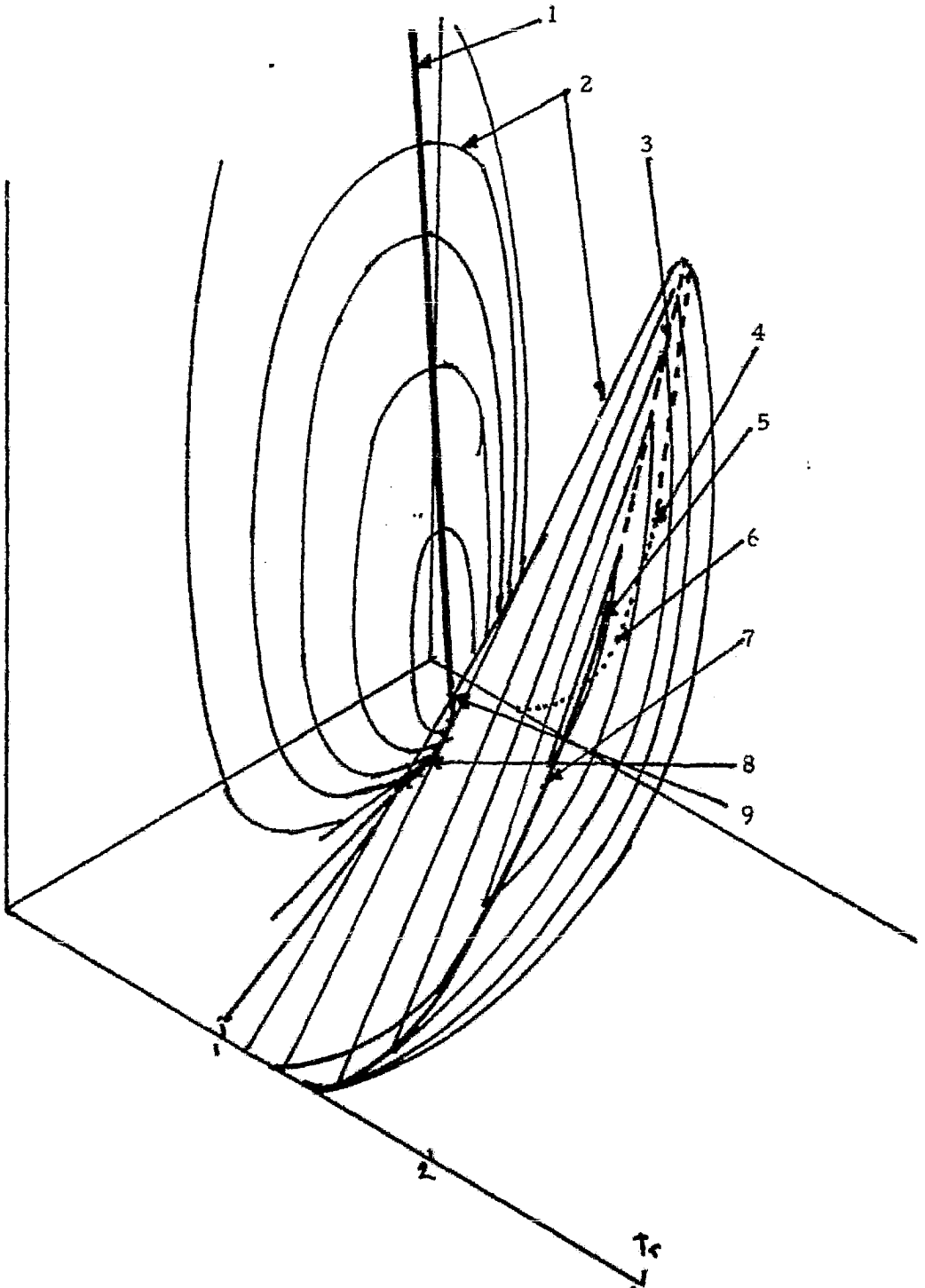


Figura 32. Diagrama tridimensional (construido con la serie de curvas a temperatura constante).

información equivalente a los otros diagramas. En la figura 32 se observan dos envolventes de puntos críticos, una que conecta los puntos críticos de los componentes puros y la otra que conecta el UCEP con el Cm

Para temperaturas menores que 0.911 (UCEP) existen tres líneas de coexistencia de fases, una que empieza en  $-\infty$ ,  $\mu_2^*$  y termina en  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  que corresponde a equilibrios líquido-vapor (a), otra que empieza en  $\mu_1^*$ ,  $-\infty$  y termina en  $\mu_1^*$ ,  $\mu_2^*$  que corresponde a equilibrios líquido 2-vapor (b) y finalmente una que empieza en  $\mu_1^{**}$ ,  $\mu_2^{**}$  y termina en  $\mu_1^c$ ,  $\mu_2^c$  que corresponde a equilibrios líquido 1-líquido 2, es de notar que la línea termina en un punto crítico líquido 1-líquido 2. El punto donde se intersectan las tres líneas corresponde al punto triple a esa temperatura.

Para temperaturas mayores que 0.911 pero menores que 1 (temperatura crítica del componente 1) sólo existe una línea de equilibrios de fases que empieza en  $-\infty$ ,  $\mu_2$  y termina en  $\mu_1^*$ ,  $-\infty$  que corresponde a equilibrios líquido-vapor a esa temperatura.

Para temperaturas mayores de 2.8 (temperatura crítica del componente 2) no existen equilibrios de fases fluido-fluido sobre todo el intervalo de potenciales químicos 1 y 2.

En las temperaturas 1 y 2.8 corresponden a los puntos críticos de los componentes puros 1 y 2 respectivamente. A temperaturas mayores que 1 existen equilibrios de fases sólo en una parte del intervalo de composición. A la temperatura de 0.911 que corresponde al UCEP es la última temperatura a la que pueden existir equilibrios de tres fases (líq-

MEZCLA TIPO II.

UCEP  
Tr=0.91

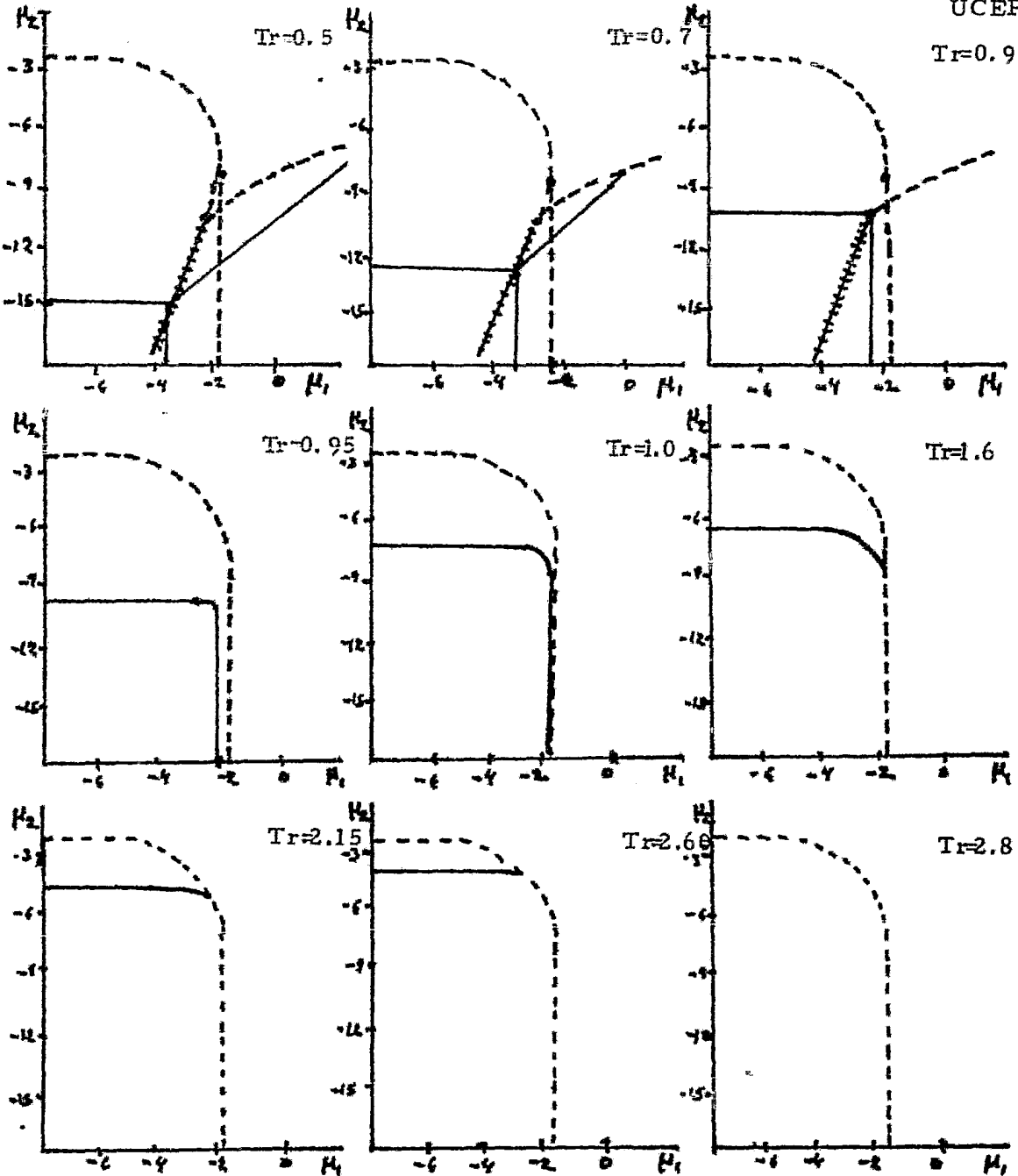


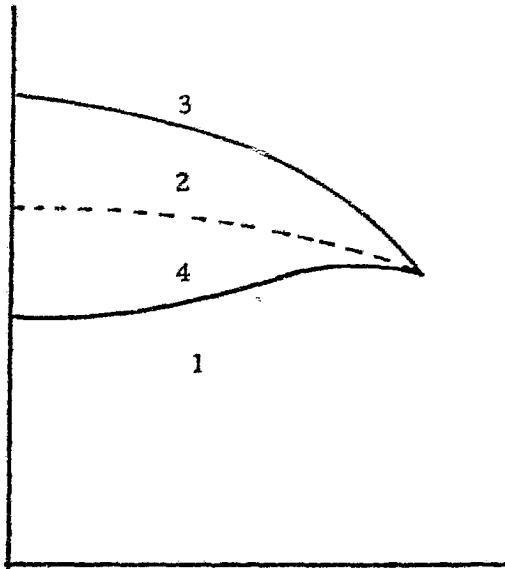
Figura 33. Curvas de coexistencia de fases a temperatura constante.

La línea punteada es la envolvente de los puntos críticos. Las líneas continuas son líneas de coexistencia de dos fases y su intersección es el punto triple. La línea es la de equilibrio de dos fases metaestable.



quido 1, líquido 2 y vapor).

De manera similar a como se determinaron las regiones metaestables para la mezcla tipo I también se determinan en esta mezcla. En la figura 33A se observa que para temperaturas mayores que 0.911 existen



cuatro regiones en el diagrama cuya interpretación es igual que para la mezcla tipo I.

Región 1	vapor
" 2	vapor metaestable
" 3	líquido
" 4	líquido metaestable

Para temperaturas menores que 0.911 (UCEP) es más difícil determinar las regiones ya que existen quince regiones distintas. Por otra parte existen tres líneas espinodales que delimitan tres regiones donde son estables cada una de las tres fases (ver figura 34) y existen tres líneas de coexistencia de fases ( $L_1-L_2$ ,  $L_1-V$ ,  $L_2-V$ ) cada una de ellas divide en dos

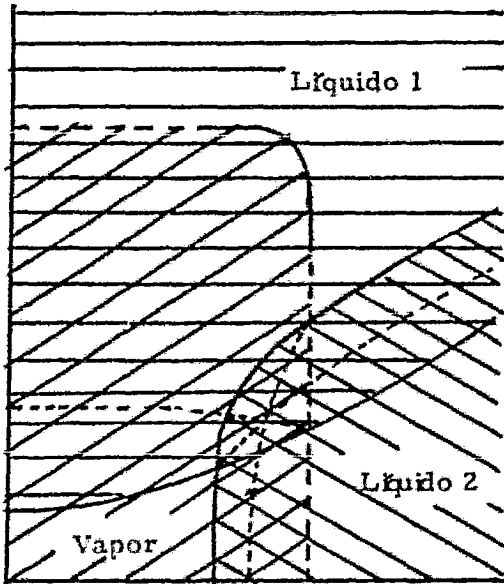


Figura 33A

regiones a la región donde está localizada. Esto permite que, de manera análoga a la mezcla tipo I se puedan determinar las regiones metaestables en cada una de las tres regiones, pues se sabe que la región metaestable se encuentra entre la curva espinodal y la línea de coexistencia de fases. De esta manera podemos determinar las primeras nueve regiones, donde el sombreado sencillo representa la región con una fase homogénea estable, el sombreado doble representa una región donde es posible la existencia de equilibrios de dos fases además de fases homogéneas metaestables y estables, la región con sombreado triple es una región donde es posible tener equilibrios de tres fases, equilibrios de dos fases estables y metaestables, además de fases homogéneas estables y metaestables. Las nueve primeras regiones son las siguientes:

Región	mínimo absoluto	mínimo relativo(fase metaestable)
1	vapor	
2	líquido 2	vapor
3	líquido 1	vapor
4	líquido 1	
5	vapor	líquido 1
6	líquido 2	líquido 1
7	líquido 2	
8	vapor	líquido 2
9	líquido 1	líquido 2

En la tabla que se muestra arriba aparecen para cada una de las fases dos regiones donde dicha fase es metaestable, la diferencia está en

que si tenemos dos sistemas con una fase metaestable y lo perturbamos lo suficiente, si están en regiones diferentes, entonces evolucionan a fases diferentes.

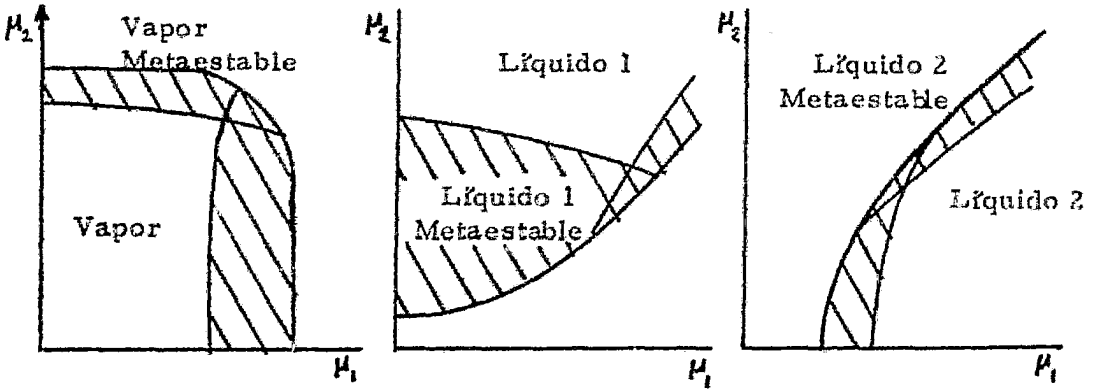


Figura 34.

La región donde se traslapan las tres regiones es difícil de determinar, porque existen dos mínimos relativos y un mínimo absoluto pero por un razonamiento similar al antes usado es posible llegar al resultado.

Se conoce para cada una de las tres regiones limitadas por la curva espínodal sus regiones estable y metaestable, por lo tanto en esta zona de sombreado triple sabemos cual es el mínimo absoluto en cada una de las regiones indicadas en la figura 35. Los límites de estas regiones son dos intervalos de curvas espínodales y dos intervalos de la curva de coexistencia de dos fases.

Cada una de las tres últimas regiones se encuentra dividida por una línea de puntos dobles metaestables (línea . . . . .) en dicha línea los dos mínimos relativos son iguales y marca dentro de esta región el cambio de mínimo relativo más estable a mínimo relativo menos estable para

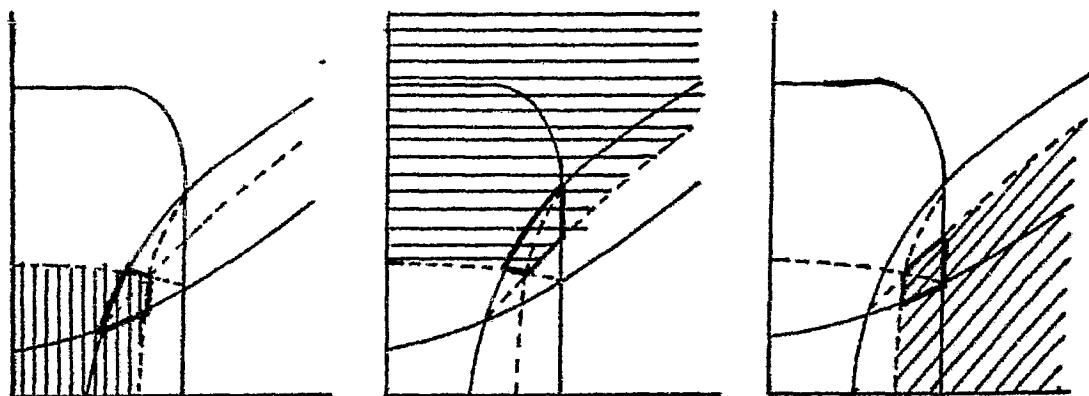


Figura 35.

una de las fases metaestables. Si tomamos la región donde el mínimo absoluto es vapor, hay una región donde Los mínimos se refieren al valor del potencial gran canónico que posee cada una de las fases en la región seleccionada, aunque no se hicieron los cálculos, este es correcto. el líquido 1 es metaestable y el líquido 2 es metaestable. En esta región existe una línea de puntos dobles líquido 1-líquido 2 metaestables y divide a la región en dos subregiones cuya diferencia radica en que tienen diferente mínimo relativo más estable diferente y por consiguiente diferente mínimo relativo menos estable. La región limitada por la línea de puntos dobles líquido 1-líquido 2 metaestables, la curva espínodal del líquido 1 y la curva de coexistencia líquido 2-vapor es una región cuyo mínimo relativo más estable es el líquido 2 ya que si tomamos una gráfica donde aparezcan las regiones estables y metaestables para el líquido 2 la región de estabilidad incluye a la subregión, entonces es correcto decir que el mínimo relativo más estable es el líquido 2 para esta región. Se procede de la misma manera para determinar las cinco reser-

tes subregiones, que son:

Región	mínimo absoluto	mínimo relativo	mínimo relativo
		más estable	menos estable
1'	vapor	líquido 1	líquido 2
2'	vapor	líquido 2	líquido 1
3'	líquido 1	líquido 2	vapor
4'	líquido 1	vapor	líquido 2
5'	líquido 2	vapor	líquido 1
6'	líquido 2	líquido 1	vapor

Con los resultados obtenidos en la tabla anterior completamos las quince regiones del diagrama para temperaturas menores que la temperatura del UCEP (ver figura 36).

En el diagrama tridimensional (figura 37) se muestran las tres superficies que se intersectan para genera la línea de puntos triples, se observan también las dos envolventes de puntos críticos, una de las cuales corresponde a puntos críticos líquido-vapor y la otra a puntos críticos líquido 1-líquido 2. Los puntos críticos de los componentes puros no se ven porque se encuentran en las coordenadas  $-\infty, \mu_1$  para el componente 1 y  $-\infty, \mu_2$  para el componente 2 y no es posible localizarlos en la gráfica, pero si se les puede considerar, para mayor claridad se muestran las proyecciones sobre los planos.  $\mu_1, T_c$  y  $\mu_2, T_c$

### 3.4.3 Diagramas densidad 1, densidad 2 y temperatura.

El diagrama tridimensional es muy complejo así que se hicieron una serie de proyecciones a temperatura constante.

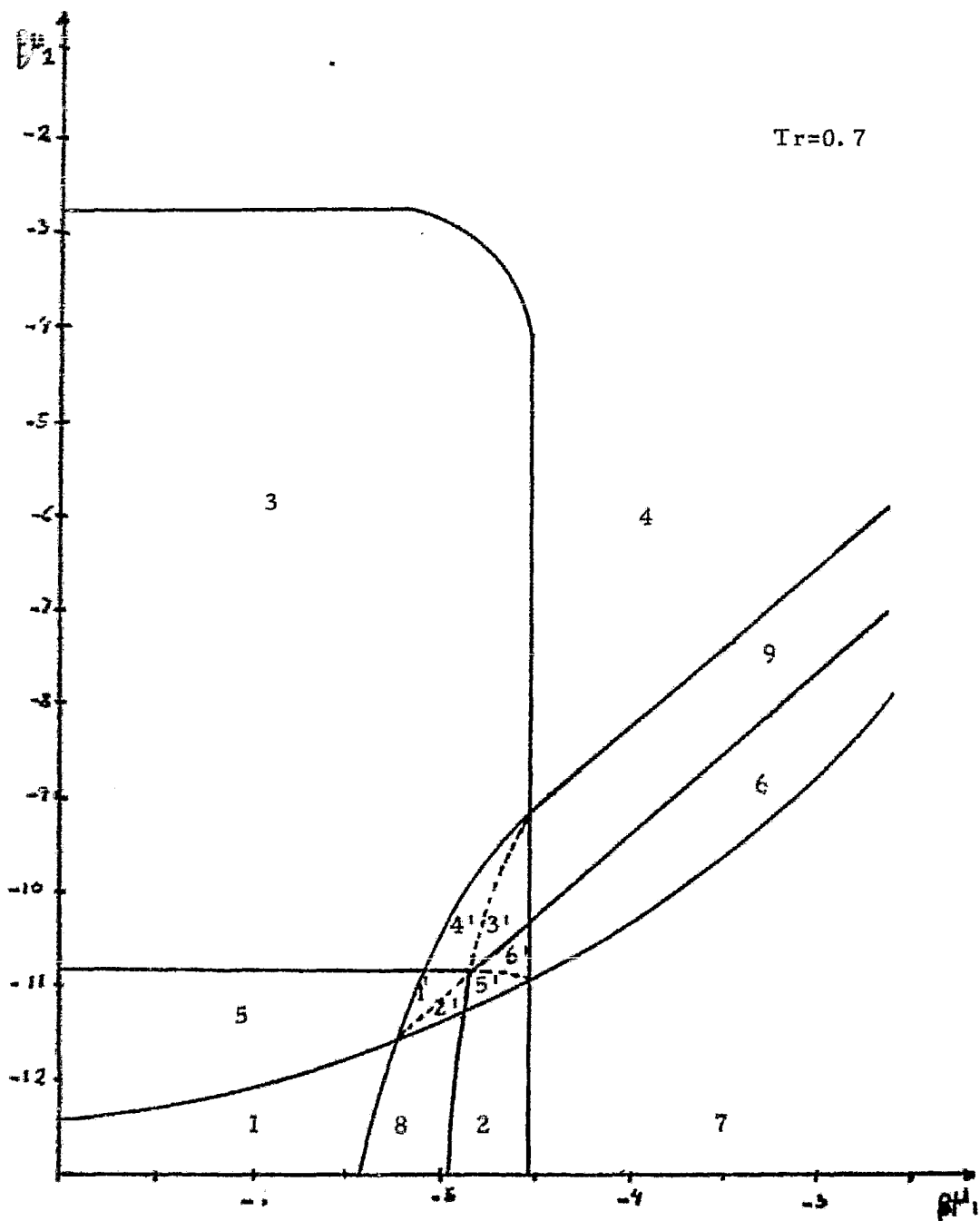


Figura 36. Diagrama  $\beta\mu_1, \beta\mu_2$  para una temperatura constante.

Los números marcados en cada una de las regiones corresponden a la tabla anterior.

MEZCLA TIPO II.

Figura 37.

1. Punto crítico del componente 2 puro ( $-\infty$  -2.3, 2.8 )
2. Isotermas líquido-vapor
3. Línea de puntos críticos líquido-vapor
4. Punto crítico del componente 1 puro (-2.8,  $-\infty$  , 1.0)
5. UCEP
6. Línea de puntos triples
7. Isotermas líquido 1-líquido 2
8. Línea de puntos críticos líquido 1-líquido 2

MEZCLA TIPO II.

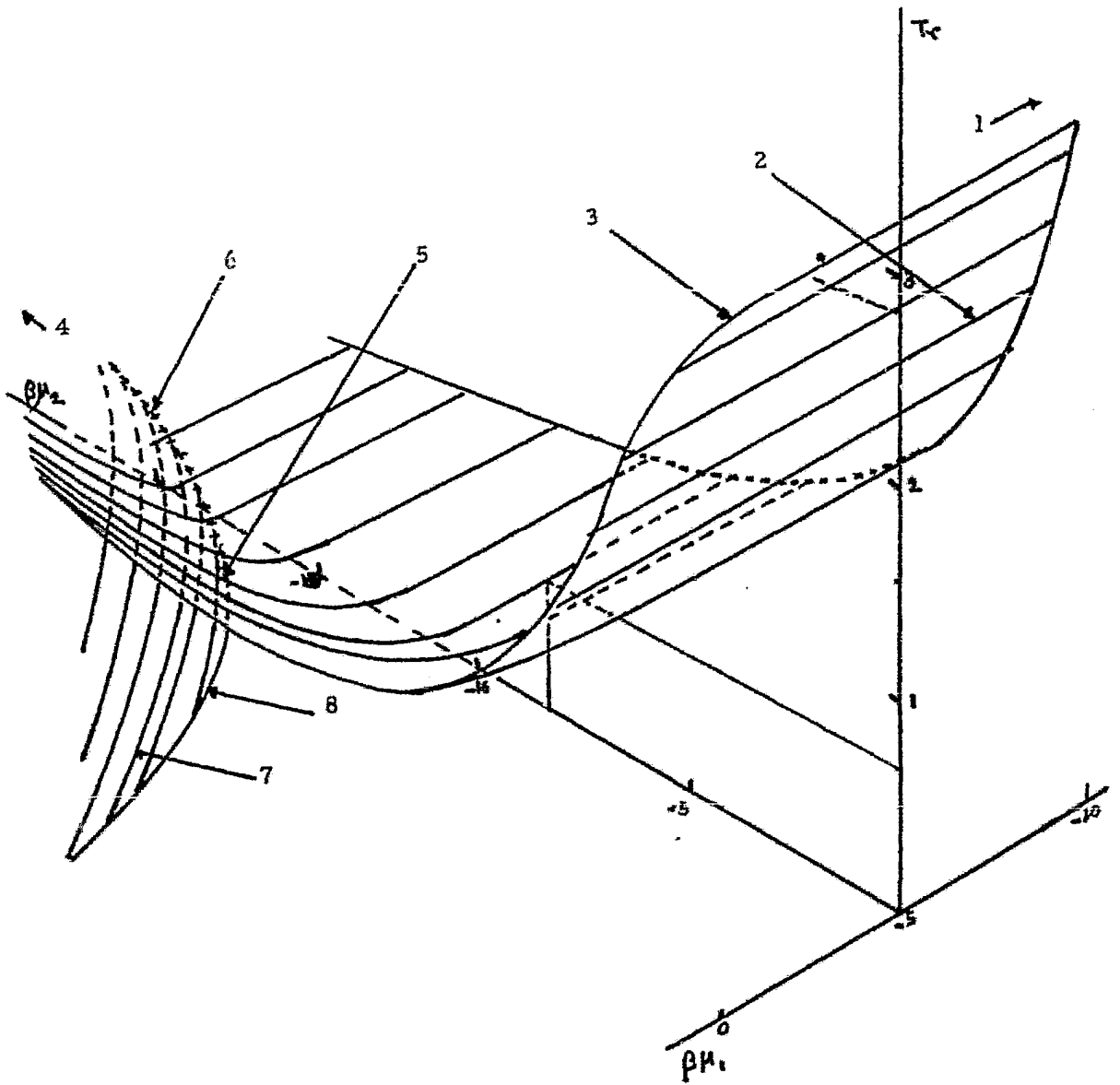


Figura 37. Diagrama tridimensional.  $\mu_1, \mu_2, T_r$ .



MEZCLA TIPO II.

1. Punto crítico del componente 2 (  $-\infty$  , -2.3, 2.8 )
2. Línea de puntos críticos líquido-vapor
3. Isotermas líquido-vapor
4. Punto crítico del componente 1 (-2.8,  $-\infty$  , 1.0 )
5. UCEP
6. Línea de puntos triples
7. Línea de puntos críticos 1-1
8. Isotermas líquido-líquido

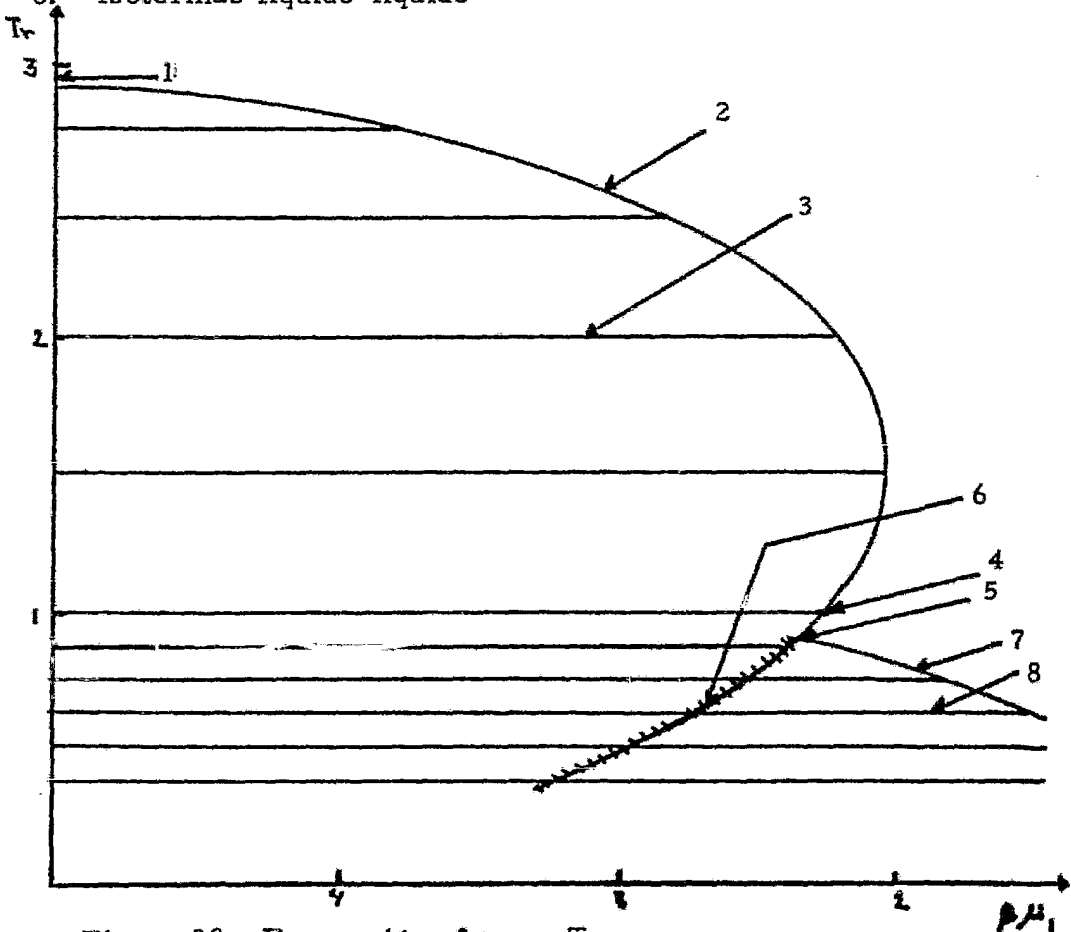
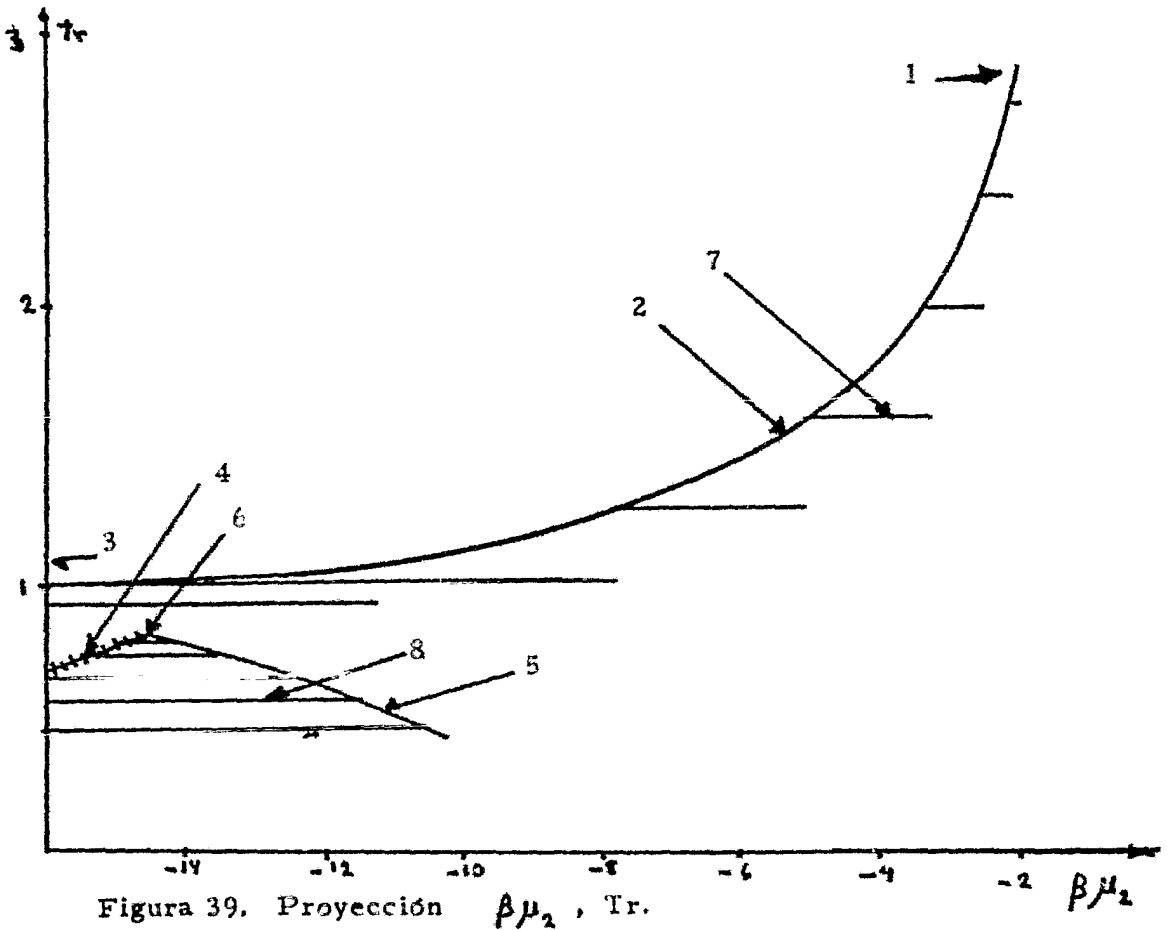


Figura 38. Proyección  $P\mu_1$  , Tr.

MEZCLA TIPO II.

1. Punto crítico del componente 2 (  $-\infty$  , -2.3, 2.8 )
2. Línea de puntos críticos líquido-vapor
3. Punto crítico del componente 1 (-2.8,  $-\infty$  , 1.0)
4. Línea de puntos triples
5. Línea de puntos críticos líquido 1-líquido 2
6. UCEP
7. Isotermas líquido-vapor
8. Isotermas líquido 1-líquido 2



En la figura 40 se observa que el punto  $(\rho_1, \rho_2)$  es un vapor, el punto  $(\rho_1', \rho_2')$  es un líquido 1 y el punto  $(\rho_1'', \rho_2'')$  es un líquido 2, se llega a este resultado al sumar las densidades.

A una temperatura se observa que existen estados de coexistencia de fases y un solo estado triple formado por tres líneas de unión de estados

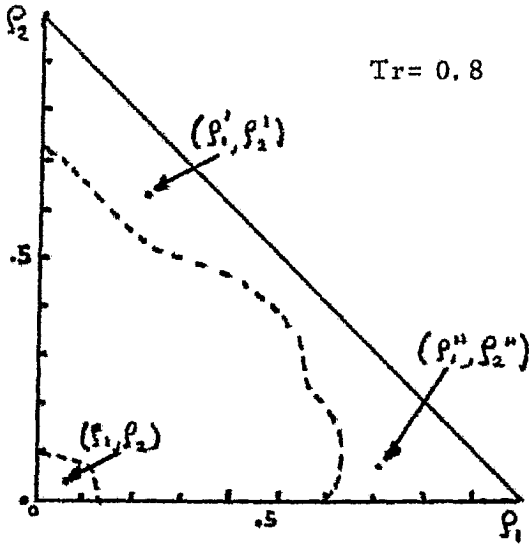
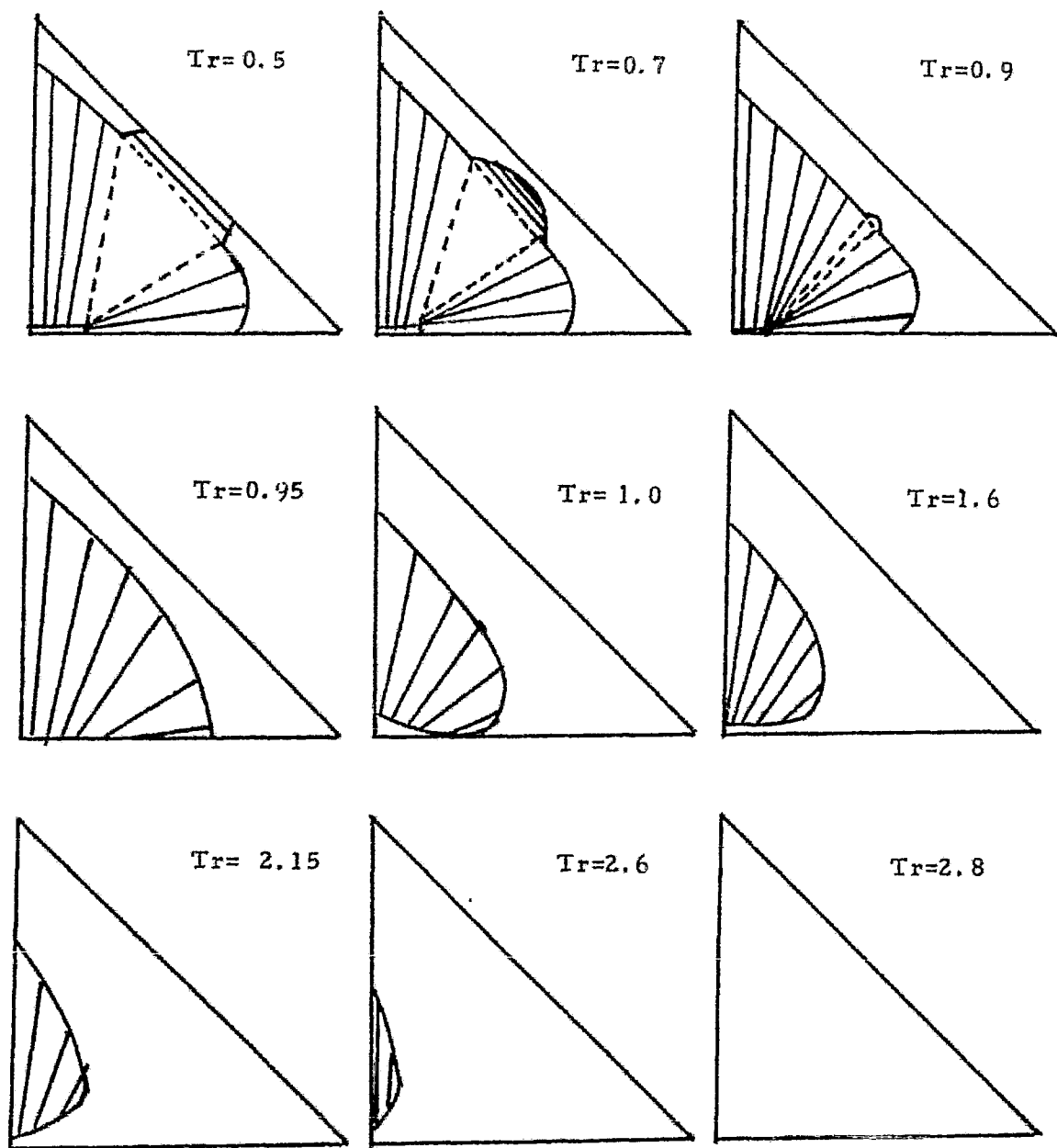


Figura 40.

dobles. En el diagrama son los tres puntos mostrados unidos por tres líneas, se observa que el punto triple es un vapor, un líquido 1 y un líquido 2 en coexistencia de fases. En este caso las tres fases tienen el mismo potencial químico y el mismo potencial gran canónico. Para temperaturas menores

que la temperatura del UCEP o sea  $Tr=0.911$  se tienen equilibrios de dos fases (líquido 1-vapor, líquido 2-vapor y líquido 1-líquido 2) tanto estas como metaestables, estos últimos se encuentran encerrados dentro de las tres líneas del triángulo del punto triple y terminan en la línea espinodal. Existe además un punto triple para cada temperatura menor que 0.911, se observa que el triángulo que contiene al punto triple tiene una área grande para temperaturas muy bajas y con el incremento de temperatura esta área disminuye hasta que finalmente desaparece en el UCEP transformándose en una línea que relaciona un equilibrio de dos fases líquido-vapor.

MEZCLA TIPO II.



»

Figura 41. Curvas de coexistencia de fases a temperatura constante.

La línea continua es la línea de coexistencia de dos fases y la línea discontinua representa los equilibrios de tres fases.

Existe además un punto crítico líquido 1-líquido 2 para cada temperatura menor que 0.911. A la temperatura  $T_r=0.911$  desaparecen los equilibrios líquido 1-líquido 2 y también los equilibrios de tres fases.

Este es un punto crítico terminal superior.

Para temperaturas mayores que 0.911 pero menores que 1 (temperatura crítica del componente 1) existen equilibrios de dos fases sobre todo el intervalo de composiciones.

Para temperaturas mayores que 1 pero menores que 2.8 existen equilibrios líquido-vapor, pero solo para algunas composiciones ya que existe un punto crítico para cada temperatura. La diferencia en densidades entre las dos fases va disminuyendo conforme nos acercamos al punto crítico donde finalmente la diferencia se anula. A temperaturas mayores de 2.8 no existen equilibrios fluido-fluido en todo el intervalo de composiciones y densidades 1 y 2 por consiguiente.

Es importante notar que  $T_r=1$  y  $T_r=2.8$  corresponden a las temperaturas de los puntos críticos de los componentes puros, por lo que existe una línea continua de puntos críticos entre ellos.

El diagrama tridimensional (figura 42) es una superficie de puntos de coexistencia de fases, se observan en él además las líneas de los puntos críticos y la línea de coexistencia de fases para los componentes puros, cuyo máximo es el punto crítico del componente 2 puro. No se incluyen los puntos de equilibrio de dos fases metaestables (son superficies muy pequeñas). Se muestran las proyecciones sobre los planos  $\rho_1, T_r$  y  $\rho_2, T_r$  con el fin de apreciar de mejor manera el diagrama tridimen-

MEZCLA TIPO II.

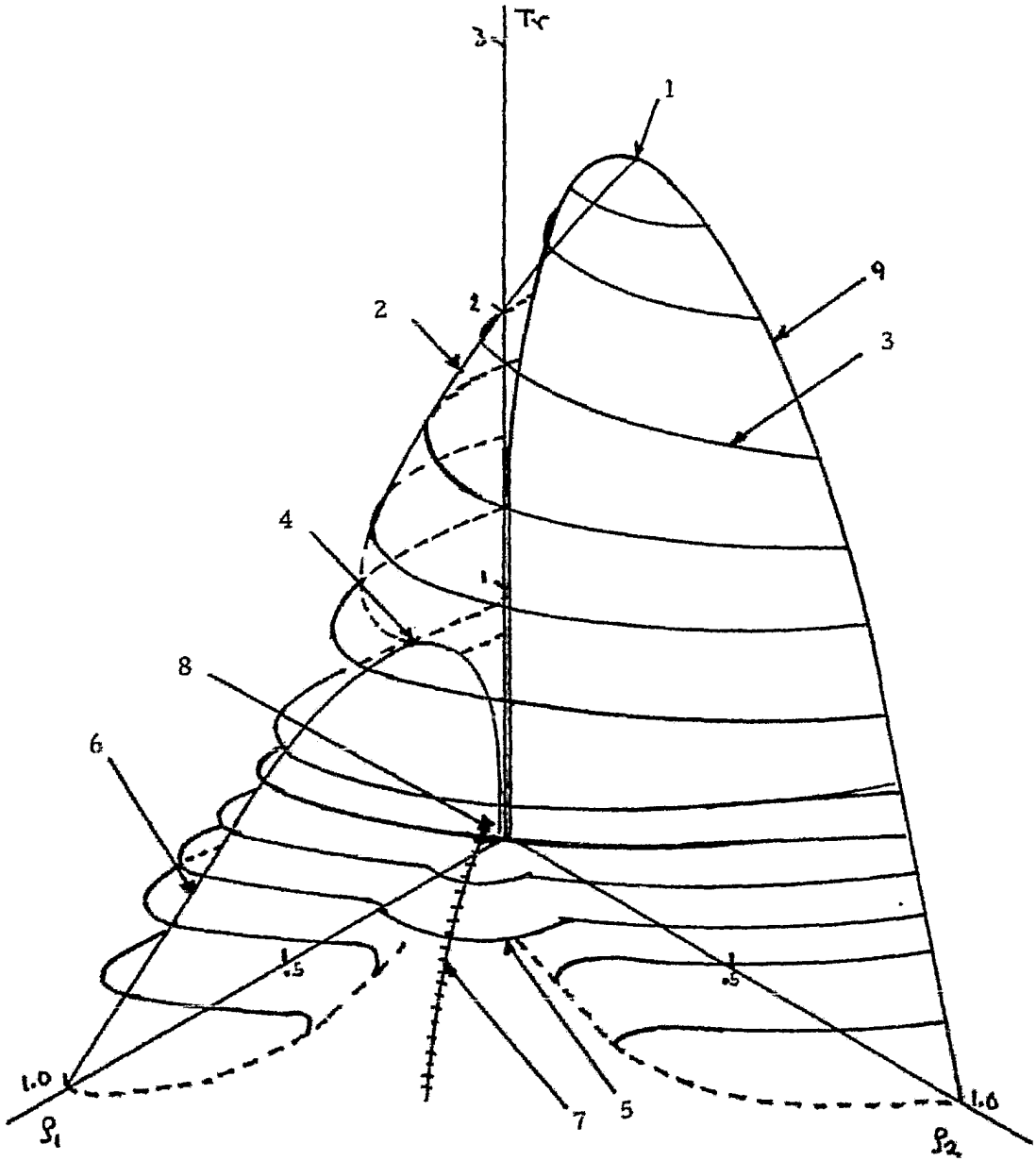


Figura 42. Diagrama tridimensional  $P_1$  ,  $P_2$  ,  $Tr$ .

MEZCLA TIPO II.

1. Punto crítico del componente 2 puro
2. Línea de puntos críticos líquido-vapor
3. Isotermas líquido-vapor
4. Punto crítico del componente 1 puro
5. Isotermas líquido 1-líquido 2
6. Línea de equilibrios de dos fases del componente 1
7. Línea de puntos críticos líquido 1-líquido 2
8. UCEP
9. Línea de contorno de equilibrio de fases

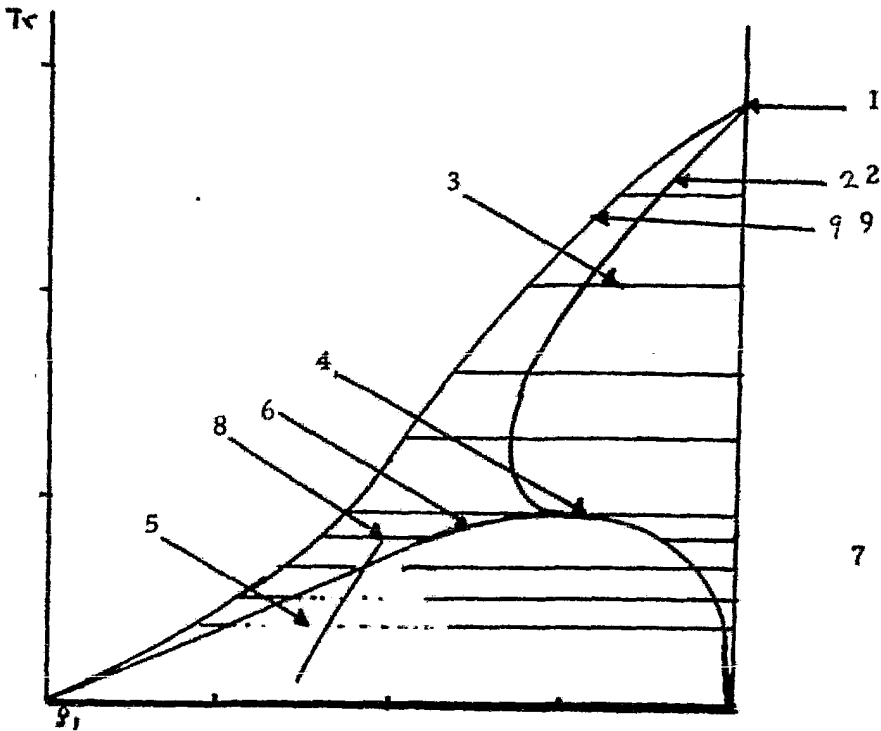


Figura 43. Proyección  $p_1$ , Tr.

MEZCLA TIPO II.

1. Punto crítico del componente 2 puro
2. Línea de equilibrio de dos fases del componente 2 puro
3. Línea de puntos críticos líquido-vapor
4. Isotermas líquido-vapor
5. UCEP
6. Línea de puntos críticos líquido 1-líquido 2
7. Isotermas líquido 1-líquido 2
8. Punto crítico del componente 1 puro

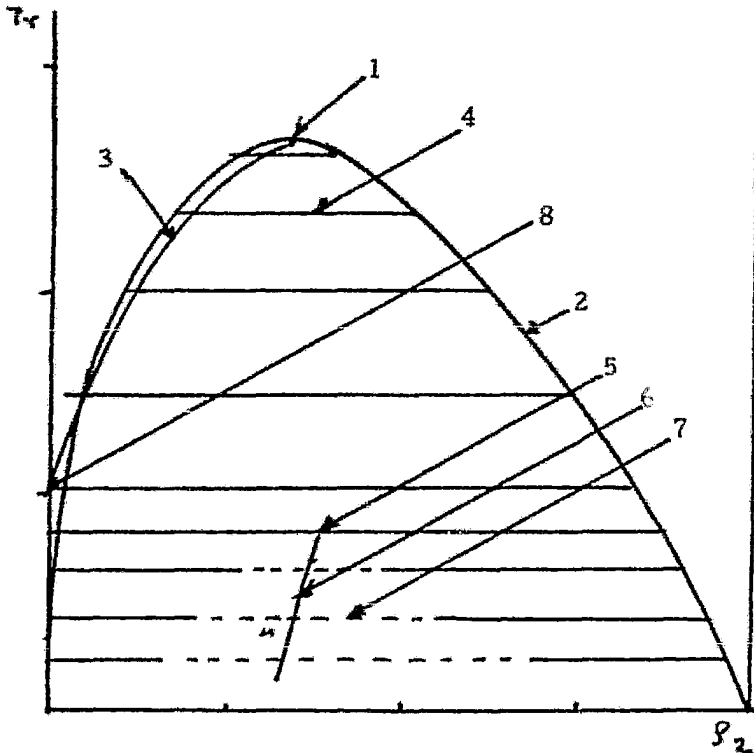


Figura 43. Proyección, Tr.



sional.

Los diagramas tipo II presentan dos líneas continuas de puntos críticos, la primera que une al punto crítico del primer componente con el punto crítico del segundo componente, y son puntos críticos del tipo líquido-vapor, la otra línea de puntos críticos es del tipo líquido 1-líquido 2 y une el punto crítico terminal superior (UCEP) con el punto crítico de presión infinita ( $C_m$ ). Con ayuda de las curvas espinodales, las curvas de coexistencia de fases se localizan las regiones estables y metaestables por medio de un razonamiento adecuado y sin hacer los cálculos pertinentes para el potencial gran canónico, esto es de una manera cualitativa. Con todo lo anterior obtenemos información termodinámica de una manera muy sencilla.

Existen algunos sistemas que tienen un comportamiento igual al descrito por la mezcla tipo II como el sistema bióxido de carbono y n-octano.

#### 4. Conclusiones.

Se deduce que aunque la ecuación de Van Der Waals no es cuantitativa si describe con gran detalle el comportamiento termodinámico de una mezcla binaria. La causa por la que no es cuantitativa se debe a que utiliza la aproximación de campo promedio, esto es, una molécula interactúa de la misma manera con una molécula vecina que con una molécula muy alejada. Al describir en detalle el comportamiento de la mezcla nos alienta para proseguir con trabajos posteriores relacionados con la mezcla de Van Der Waals.

A partir de las nuevas representaciones mostradas es posible observar toda la información termodinámica de la mezcla binaria y comprender el comportamiento global del sistema en todas sus variables.

Es importante decir que para temperaturas y presiones altas experimentalmente quizá no sea posible observar el comportamiento previsto por este modelo ya que existe la posibilidad de transición al sólido y enmascare dicho comportamiento.

Se calcularon los estados homogéneos, pero existe la posibilidad de calcular las propiedades de intercara de manera exacta (perfiles de densidad, tensión superficial, etc.) por ser un modelo que permite el estudio basado sobre la teoría de distribución de potencial para dos componentes para fluidos no uniformes, usando este modelo Varea, C., Valde-<sup>\*</sup>rrama, A., y Robledo, A., obtuvieron de manera rigurosa las propiedades de interfase para la mezcla binaria de Van Der Waals, trabajo en desarrollo que en parte usa los cálculos registrados aquí.

Se obtuvieron las condiciones bajo las cuales un sistema binario del tipo I o II es homogéneo o heterogéneo, estable o metaestable y en cierta manera una extensión al trabajo hecho por Scott y Van Konynenburg, aunque solo se analizaron dos de los nueve tipos de diagramas de fase según la clasificación de los autores antes mencionados. Los resultados obtenidos en el presente trabajo es posible usarlos para calcular propiedades de intercara para las mezclas tipo I y II.

## Apéndice A

### Estabilidad de los sistemas multicomponentes.

La condición para que un sistema sea estable si se mantiene constante la energía interna es que la entropía sea un máximo esto es  $dS=0$  y  $dS^2$  sea negativa o bien si se mantiene la entropía constante la energía interna debe ser un mínimo entonces  $dU=0$  y  $dU^2$  debe ser positivo, ambas funciones caracterizan por completo al sistema termodinámico.

Consideramos un sistema monocomponente cuya energía interna sea  $U'$ , su entropía  $S'$ , su volumen  $V'$  y su número de moles  $N'$ .

Definimos luego un sistema mucho más pequeño en el seno del primer sistema que llamaremos el sistema  $N$ , tal que su pared es diatermica, no rígida y solo restrictiva con respecto al número de moles, por simplicidad se considera que tiene forma esférica.

Debido a que el sistema  $N'$  es mucho más grande que el sistema  $N$  entonces  $N \ll N'$ .

La cantidad total de energía interna es  $U' = Nu(s, v) + \tilde{N}\tilde{u}(\tilde{s}, \tilde{v})$  donde  $\tilde{u}$ ,  $\tilde{s}$ ,  $\tilde{v}$  son los parámetros complementarios del sistema  $\tilde{N}$  y  $u$ ,  $s$ , y  $v$  lo son del sistema  $N$ . Para el volumen tenemos  $V' = Nv + \tilde{N}\tilde{v}$  y como su variación es nula podemos escribir  $Ndv = -\tilde{N}d\tilde{v}$ . Para la entropía tenemos  $S' = Ns + \tilde{N}\tilde{s}$  y debido al principio de extremo antes mencionado debe cumplir  $dS=0$  ó  $Nds = -\tilde{N}d\tilde{s}$ . Como  $N \ll N'$  para mantener esta condición tenemos que  $|d\tilde{v}| \ll |dv|$  y  $|d\tilde{s}| \ll |ds|$

Para continuar el análisis del comportamiento del sistema hacemos una expansión en series de Taylor para  $U'$  y despreciando luego los térmi-

nos cuadráticos y de orden mayor entonces

$$dU = N (dU + d^2 U + d^3 U + \dots + d^k U) + \tilde{N} d\tilde{U}$$

donde  $dU = U_s ds + U_v dv$

$$d^2 U = U_{2s} (ds)^2 + 2U_{sv} ds dv + U_{2v} (dv)^2$$

$$y \quad d^3 U = U_{3s} (ds)^3 + 3U_{2sv} (ds)^2 dv + 3U_{s2v} ds (dv)^2 + U_{3v} (dv)^3$$

como

$$U_s = T \quad y \quad U_v = -P \quad \text{entonces} \quad U_{2s} = T_s, \quad U_{sv} = T_v = -P_s \quad y \quad U_{2v} = -P_v$$

La condición que debe cumplirse para que el sistema sea estable es que los términos de primer orden se anulen ( $dU=0$ ) esto es  $N dU + \tilde{N} d\tilde{U} = 0$  lo cual implica igualdad en presiones y temperaturas en ambos sistemas.

También se requiere que el término cuadrático sea positivo ya que es la condición de mínimo esto es

$$d^2 U = (U_{2s} (ds)^2 + 2U_{sv} ds dv + U_{2v} (dv)^2) / 2 \quad \text{mayor de cero.}$$

Por otro lado, se sabe que para que siempre  $d^2 U$  sea positiva debe poder expresarse de forma que solo contenga términos cuadráticos que siempre son positivos y la suma de términos cuadráticos será siempre positiva, en otras palabras, se trata de escribir  $d^2 U$  como una ecuación positiva definida y para lograrlo efectuamos un cambio de variable

$$dT = U_{2s} ds + U_{sv} dv \quad \text{que implica} \quad (dT)^2 = U_{2s}^2 (ds)^2 + 2U_{2s} U_{sv} ds dv + U_{sv}^2 (dv)^2$$

Con un poco de algebra obtenemos

$$d^2 U = ( (dT)^2 / U_{2s} + (U_{2v} - (U_{sv}^2 / U_{2s}) ) (dv)^2 ) / 2$$

expresión que no contiene al término cruzado  $ds dv$ , de tal manera que es posible escribir el segundo coeficiente como

$$(\partial^2 U / \partial v^2) = U_{2v} - U_{sv}^2 / U_{2s}$$

La función termodinámica cuyas variables naturales son T y V es la energía libre de Helmholtz por lo que haciendo una transformada de Legendre obtenemos

$$(U - Ts)_{2v} = A_{2v} \quad \text{y} \quad d^2U = (dT)^2/U_{2s} + A_{2v} (dv)^2$$

Los términos cuadráticos son positivos independientemente y son además los criterios de estabilidad del sistema, por lo que

$U_{2s} = T_s = \frac{T}{C_v}$  y  $A_{2v} = -P_T = -\frac{1}{k_T v}$  lo que implica  $U_{2v} > 0$ , donde  $C_v$  y  $k_T$  son respectivamente, el calor específico a volumen constante y la compresibilidad isotérmica.

Las condiciones de estabilidad enunciadas en el párrafo anterior, concuerda con la experiencia, ya que un sistema aumenta su temperatura si se le da calor y por otra parte si se expande un sistema adiabática o isotérmicamente el sistema reduce su presión.

Los criterios de estabilidad para sistemas multicomponentes son una generalización de los resultados antes obtenidos.

Considerando la forma cuadrática

$$d^2U = \frac{1}{2} \sum_j^{r-1} \sum_k^{r-1} U_{jk} dX_j dX_k$$

en la cual existen términos cruzados de la forma  $U_{jk} dX_j dX_k$  puede efectuarse de manera análoga a la anterior. Introduciendo una nueva variable para eliminar los términos cruzados de la variable  $U_{..}$  y que tienen la forma  $U_{..} U_{..k} dX_{..} dX_k$ . La nueva variable es

$$dP_{..} = U_{..} dX_{..} + \sum_k^{r-1} U_{..k} dX_k$$

$$\delta dP^2 = U_{..}^2 dX_{..}^2 + 2U_{..} \sum_j^{r-1} U_{..k} dX_{..} dX_k + \sum_j^{r-1} \sum_k^{r-1} U_{j..k} dX_j dX_k$$

con lo cual es posible escribir  $d^2U$  como

$$d^2U = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{U_{00}} (dP_0)^2 + \sum_1^{r-1} (U_{jk} - \frac{U_{0j} U_{0k}}{U_{00}}) dx_j dx_k \right)$$

se observa que hemos eliminado los términos cruzados de la forma

$$2U_{00} \sum_1^{r-1} U_{0k} dx_0 dx_k, \text{ y haciendo una transformación de Legendre}$$

$$(U_{jk} - \frac{U_{0j} U_{0k}}{U_{00}}) = \frac{\partial^2 \psi^{(0)}}{\partial X_j \partial X_k}$$

por lo que la forma cuadrática se puede escribir como

$$d^2U = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{U_{00}} (dP_0)^2 + \sum_1^{r-1} \psi_{jk}^{(0)} dx_j dx_k \right)$$

tal ecuación no tiene términos cruzados en  $X_0$ , pero si tiene términos

cruzados de la forma  $\sum_1^{r-1} \psi_{jk}^{(0)} dx_j dx_k$ , para eliminar dichos

términos cruzados se repite el procedimiento esto es se introduce una

nueva variable por cada variable que se escriba como un término cuadrá-

tico y por consiguiente desaparece un tipo de términos cruzados, a conti-

nuación se hace una transformación de Legendre.

La nueva variable que se introduce para eliminar cada  $X$  que tenga términos cruzados es

$$dP_j^{(j-1)} = \sum_1^{r-1} \psi_{jk}^{(j-1)} dX_k$$

haciendo una transformación Legendre

$$\left[ \psi_{jk}^{(j-1)} - \frac{\psi_{ji}^{(i-1)} \psi_{ik}^{(j-1)}}{\psi_{jj}^{(i-1)}} \right] = \psi_{ik}^j$$

obtenemos una forma cuadrática sin términos cruzados de la forma

$$d^2U = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{U_{00}} (dP_0)^2 + \frac{1}{\psi_{11}^{(0)}} (dP_1^{(0)})^2 + \dots + \sum_2^{r-1} \psi_{jk}^i dx_j dx_k \right)$$

y finalmente

$$d^2U = \frac{1}{2} \sum_1^{r-1} \frac{1}{\psi_{jj}^{(j-1)}} (dP_j^{(j-1)})^2$$

Los criterios de estabilidad resultan ser los coeficientes de la ecuación cuadrática definida positiva de tal manera que es posible escribirlos como

$$\psi_{jj}^{(j-1)} = \left( \frac{\partial P_j}{\partial x_j} \right) P_0, P_1, \dots, P_{j-1}, X_{j+1}, X_{j+2}, \dots, X_{j-1} > 0$$

•

Es posible hacer un análisis en términos matriciales, para tal fin consultar referencia 7.



Apéndice B.

La ecuación de Van Der Waals.

Consideremos un gas formado  $N$  átomos de masa  $m$  confinado en un recipiente de volumen  $V$ . Supóngase que cada pareja de moléculas interactúa para dar una contribución  $v(r)$  a la energía potencial, donde  $r$  es la distancia entre las moléculas.

La energía potencial será  $V = \sum_{ij} v(r_{ij})$  donde  $r_{ij}$  es la distancia entre los átomos  $i$  y  $j$ , por lo tanto es posible expresar la energía total como

$$\epsilon = \sum_i \frac{1}{2m} (p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2) + \sum_{ij} v(r_{ij}) \quad (1)$$

Para la función de partición de un conjunto canónico se tiene

$$Q = \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int \exp \left[ - \frac{\sum (\frac{1}{2m})(p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2) + \sum v(r_{ij})}{kT} \right] dp_{x1} \dots dp_{zN} ds_1 \dots ds_N \quad (2)$$

donde el espacio de fase se extiende desde  $-\infty$  hasta  $+\infty$  para cada una de las coordenadas de  $P$  y solamente al volumen para las coordenadas de posición.

Se puede partir de la integral anterior e integrar la parte que depende de los momentos, obteniéndose

$$Q = \frac{1}{h^{3N}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left( - \frac{p_{xi}^2}{2mKT} \right) dp_{xi} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left( - \frac{p_{zN}^2}{2mKT} \right) dp_{zN} + Q_v \quad (3)$$

$$Q = \left( \frac{2\pi^2 m kT}{h^2} \right)^{3N/2} Q_v \quad (4)$$

$$Q_v = \int \dots \int_V \exp \left( - \sum_{ij} \frac{v(r_{ij})}{kT} \right) dx_1 \dots dz_N \quad (5)$$

En la integral configuracional solo intervienen las coordenadas espaciales de las moléculas y la podemos escribir como

$$Q_v = \int \dots \int_V \prod_{ij} \exp\left(-\frac{v(r_{ij})}{kT}\right) dx_1 \dots dz_N \quad (6)$$

Es conveniente introducir una nueva función  $f(r_{ij}) = \exp\left(-\frac{v(r_{ij})}{kT}\right) - 1$  que al sustituir obtenemos

$$Q_v = \int \dots \int_V \prod_{ij} [f(r_{ij}) + 1] dx_1 \dots dz_N \quad (7)$$

e integrando

$$\prod_{ij} [f(r_{ij}) + 1] = 1 + \sum_{ij} f(r_{ij}) + \sum_{ij} \sum_{kl} f(r_{ij}) f(r_{kl}) + \dots \quad (8)$$

Al considerar solo los dos primeros términos la expresión para la integral configuracional es

$$Q_v = \int \dots \int_V dx_1 \dots dz_N + \sum_{ij} \int \dots \int_V f(r_{ij}) dx_1 \dots dz_N \quad (9)$$

La primera parte se puede expresar como

$$\int \dots \int_V dx_1 \dots dz_N = \iiint_V dx_1 dy_1 dz_1 \iiint_V dx_2 dy_2 dz_2 \dots \iiint_V dx_N dy_N dz_N \quad (10)$$

pero como

$$\iiint_V dx_1 dy_1 dz_1 = \iiint_V dx_2 dy_2 dz_2 = \iiint_V dx_N dy_N dz_N$$

de manera que la integral configuracional se expresa como

$$Q_v = V^N + \sum_{ij} \int \dots \int_V f(r_{ij}) dx_1 \dots dz_N \quad (11)$$

Si todas las moléculas son idénticas las integrales por parejas son iguales. Por lo tanto el segundo término viene dado por el número de formas  $(N(N-1)/2)$  de seleccionar las parejas de moléculas a partir de una colección de  $N$  moléculas, multiplicando por la integral obtenida para una pareja en particular, tal como la formada por las moléculas 1 y 2, por tanto obtenemos

$$Q_v = V^N + \frac{1}{2} N(N-1) \iiint \iiint f(r_{12}) dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \int \dots \int_V dx_N \dots dz_N \quad (12)$$

la última integral del segundo miembro es  $V^{N-2}$

además  $N$  es muy grande entonces  $N(N-1)/2 = N^2/2$

con lo que se tiene

$$Q_{tr} = V^N \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{N}{V} \right)^2 I \right] \quad (13)$$

donde

$$I = \iiint \iiint f(r_{12}) dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \quad (14)$$

haciendo

$$r_{12} = \left[ (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 \right]^{1/2} \quad (15)$$

al tomar como origen de coordenadas la partícula 1, se obtiene

$dx_1 dy_1 dz_1 = dx_2 dy_2 dz_2$  y  $r_{12} = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$   
de manera que  $f(r)$  se hace independiente de  $x, y, z$  y se obtiene

$$I = \iiint \iiint dx dy dz f(r) dx dy dz = V \iiint f(r) dx dy dz \quad (16)$$

con esto la integral configuracional se transforma en

$$Q_{tr} = V^N \left[ 1 + \frac{N}{2} \left( \frac{N}{V} \right) \iiint f(r) dx dy dz \right] \quad (17)$$

Para simplificar se hace una transformación de coordenadas cartesianas a coordenadas polares y por lo tanto

$$dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (18)$$

$$y \iiint f(r) dx dy dz = \int_{\phi=0}^{\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{r=0}^{R_0} f(r) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (19)$$

$$= \int_{\phi=0}^{\pi} d\phi \int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta d\theta \int_{r=0}^{R_0} f(r) r^2 dr$$

$$= 4\pi \int_{r=0}^{R_0} f(r) r^2 dr$$

la integral configuracional toma la forma

$$Q_v = V^N \left[ 1 + \frac{N}{2} \left( \frac{N}{V} \right) 4\pi \int_0^{R_0} f(r) r^2 dr \right]$$

donde  $R_0$  corresponde a la distancia de la partícula 1. Se sabe además que  $f(r)$  tiende a cero rápidamente cuando aumenta  $r$  por lo que para la mayoría de las moléculas se puede sustituir  $\infty$  por  $R$ , lo que transforma  $Q_v$  en

$$Q_v = V^N \left[ 1 + Nb \left( \frac{N}{V} \right) \right] \quad \text{donde } b = 4\pi \int_0^{\infty} f(r) r^2 dr \quad (20)$$

la función de partición completa es

$$Q = \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} V^N \left[ 1 + b \frac{N^2}{V} \right] \quad (21)$$

con esta última es posible obtener la ecuación de estado del gas pues se sabe que la presión está dada por

$$p = kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right) = \frac{NkT}{V} - \frac{kT}{1 + N^2 b/V} b \left( \frac{N}{V} \right)^2 = \frac{NkT}{V} \left[ 1 - \frac{b}{1 + N^2 b/V} \left( \frac{N}{V} \right) \right] \quad (22)$$

Expandiendo el término  $\left[ 1 + N^2 b/V \right]^{-1}$  en serie de potencias se puede escribir la presión como

$$p = \frac{NkT}{V} \left[ 1 - b \left( \frac{N}{V} \right) \left( 1 - \frac{N^2 b}{V} + \dots \right) \right] \quad \text{ó} \quad \frac{pV}{NkT} = 1 - b \left( \frac{N}{V} \right) + \text{Términos de orden Superior} \quad (23)$$

si expresamos  $N = nN_0$  donde  $n$  es el número de moles y  $N_0$  el número de Avogadro se obtiene

$$\frac{pV}{nRT} = 1 - N_0 b \left( \frac{n}{V} \right) + \text{Términos de orden superior en } (n/V) \quad (24)$$

$$\text{ó} \quad \frac{pV}{nRT} = 1 - B \left( \frac{n}{V} \right) + \dots \quad \text{donde } B(r) = 4\pi N_0 \int_0^{\infty} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{U(r)}{kT}\right) r^2 \right] dr \quad (25)$$

El segundo coeficiente virial  $B$  relaciona el potencial intermolecular con las desviaciones de los gases ideales.

Ahora, si se considera un gas de moléculas esféricas rígidas de diá-

metro  $d$  desprovistas de fuerzas atractivas mutuas, la función de energía potencial adecuado es

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r > d \\ \infty & \text{si } r < d \end{cases} \quad (26)$$

Para este caso se tiene

$$B(r) = 2\pi N_0 \left[ \int_0^\infty [1 - \exp(-\frac{\infty}{kT}) r^2] dr \right] + \left[ \int_0^\infty [1 - \exp(-\frac{0}{kT})] dr \right] \quad (27)$$

como  $\exp(-\infty/kT) = 0$  y  $\exp(-0/kT) = 1$ , resulta que para toda temperatura

$$B(r) = 2\pi N_0 \left[ \int_0^d r^2 dr + \int_0^\infty 0 \cdot r^2 dr \right] = 2\pi N_0 \left[ \frac{r^3}{3} \right]_0^d = \frac{2}{3} \pi N_0 d^3 \quad (28)$$

que es precisamente el valor del segundo término virial para la ecuación de estado de Van Der Waals cuando no se han tomado en cuenta las fuerzas de atracción intermolecular.

## Apéndice C

### Teoría de distribución de potencial para dos componentes.

El mayor uso dado a la teoría de distribución de potencial debida a Widom (ref. 21 y 22 ) es una expresión relacionada con la actividad termodinámica y es posible generalizarla para sistemas no uniformes como muestran Varea, C., Valderrama, A. y Robledo, A (ref. 13).

En dicha expresión se considera el conjunto canónico que involucra la diferencia en la energía configuracional debido a que agregamos una molécula en el sitio cuyas coordenadas son  $r$  en un sistema que tiene  $N-1$  moléculas idénticas a la agregada.

Para dos o más componentes los autores antes mencionados hicieron la siguiente generalización.

Considerando una mezcla fluída, probablemente no uniforme cuyos componentes son 1 y 2, además tenemos  $N_1$  y  $N_2$  moléculas de estos componentes en un recipiente de volumen  $V$ . El sistema está en equilibrio, esto es temperatura, presión y volumen uniformes.

La función de distribución  $\rho_1(r)$  en la posición  $r$  para la molécula 1 está dada por

$$\rho_1(r) = \frac{N_1}{Z_{N_1, N_2}} \int_V \dots \int \exp[-\beta W_{N_1, N_2}(r_1, \dots, r_{N_1}, s_1, \dots, s_{N_2})] dr_1 \dots dN_1 ds_1 \dots ds_{N_2} \quad (1)$$

donde  $W_{N_1, N_2}$  es la energía potencial configuracional en la configuración

$r_1, \dots, r_{N_1}, s_1, \dots, s_{N_2}$  cuya integral debido a las  $N-1$  partículas es

$$Z_{N_1, N_2} = \int_V \dots \int \exp[-\beta W_{N_1, N_2}(r_1, \dots, r_{N_1}, s_1, \dots, s_{N_2})] dr_1 \dots dN_1 ds_1 \dots ds_{N_2} \quad (2)$$

donde  $\beta = \frac{1}{kT}$  y  $k$  es la constante de Boltzman.

Cuando agregamos una molécula del componente 1 en el sitio  $r$  por

ese hecho existe un cambio en la energía configuracional del sistema

$N_2 + N_1 - 1$  cuya configuración es  $r_1, \dots, r_{N_1-1}, s_1, \dots, s_{N_2}$  entonces el cambio de energía potencial está dado por

$$\Psi_1(r) = W_{N_1, N_2}(r_1, \dots, r_{N_1-1}, s_1, \dots, s_{N_2}) - W_{N_1-1, N_2}(r_1, r_{N_1-1}, s_1, \dots, s_{N_2}) \quad (3)$$

por lo que podemos expresar (1) en términos de esta diferencia

$$p_1(r) = \frac{N_1 Z_{N_1-1, N_2}}{Z_{N_1, N_2}} \langle \exp[-\beta \Psi_1(r)] \rangle \quad (4)$$

donde  $\langle \dots \rangle$  representa el promedio canónico para un sistema de  $N_2 + N_1 - 1$  moléculas.

En una mezcla binaria uniforme la cantidad  $N_1 Z_{N_1-1, N_2} Z_{N_1, N_2}^{-1}$  es reconocida como la actividad  $\lambda_1$  de la especie 1 y por tanto tenemos que

$\lambda_1 = \exp(\beta \mu_1)$ , donde  $\mu_1$  es el potencial químico configuracional para el componente 1. Un hecho muy importante lo notamos en la ecuación (4) ya que  $p_1(r)$  y  $\langle \exp(\beta \Psi_1(r)) \rangle$  son independientes del vector  $r$  para sistemas no uniformes, podemos entonces definir las actividades generalizadas para dicho sistema como

$$\lambda_1 = N_1 Z_{N_1-1} Z_{N_1, N_2}^{-1} \quad \text{y} \quad \lambda_2 = N_2 Z_{N_1, N_2-1} Z_{N_1, N_2}^{-1} \quad (5)$$

La teoría produce automáticamente la respuesta mecánico-estadística de uniformidad de potenciales químicos en un fluido no uniforme.

Estamos también interesados en obtener la densidad de energía de la mezcla a través de la expresión que genera la teoría de distribución de potencial.

La energía potencial  $U_p$  en la posición  $r$  para el sistema no uniforme

está dada por la expresión

$$U_p(r) = \frac{\lambda_1}{2} \langle \psi_1(r) \exp[-\beta \psi_1(r)] \rangle + \frac{\lambda_2}{2} \langle \psi_2(r) \exp[-\beta \psi_2(r)] \rangle \quad (6)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (4 y 5) junto con la suposición de la aproximación de campo promedio, la cual en este caso particular de la interacción de Kac en el límite  $V \rightarrow 0$  no genera pérdida de rigor que implica el promedio  $\langle \dots \rangle$  es independiente de la temperatura, la ecuación (6) puede reescribirse de la siguiente manera

$$U_p(r) = -\frac{1}{2} \left\{ \lambda_1 \frac{\partial}{\partial \beta} [\lambda_1^{-1} \rho_1(r)] + \lambda_2 \frac{\partial}{\partial \beta} [\lambda_2^{-1} \rho_2(r)] \right\}, \quad (7)$$

por lo que si conocemos los perfiles de densidad, se tiene información suficiente para construir los perfiles de energía. Han encontrado (ref. 23) que la teoría de distribución de potencial es un problema de valores propios en el espacio de funciones donde están definidas las funciones de distribución. En el capítulo 2 se menciona una parte concerniente a los operadores de inserción, para mayor información es recomendable consultar la referencia dada.

Con el fin de escribir la teoría de distribución de potencial como un problema de valores propios, los autores antes mencionados (ref. 13) definieron los operadores de inserción  $\hat{q}_1$  y  $\hat{q}_2$  para las especies 1 y 2 respectivamente como

$$\hat{q}_1 \rho_1(r) = \langle \exp[-\beta \psi_1(r)] \rangle \quad (8)$$

$$y \quad \hat{q}_2 \rho_2(r) = \langle \exp[-\beta \psi_2(r)] \rangle$$



Aplicando las ecuaciones (4) y(5) en la última obtenemos las ecuaciones de valores propios

$$\hat{\varphi}_1 \rho_1(r) = \lambda_1^{-1} \rho_1(r) \quad \text{y} \quad \hat{\varphi}_2 \rho_2(r) = \lambda_2^{-1} \rho_2(r) \quad (9)$$

La teoría de distribución de potencial puede resolverse y encontrar los valores propios de los operadores de inserción, que son los inversos de las actividades químicas. Las funciones propias son las distribuciones de equilibrio apropiadas para dar las condiciones de frontera (representando por ejemplo, coexistencia de fases y/o las paredes de un recipiente en contacto con un fluido). Esto se hace al resolver las ecuaciones acopladas de valores propios (9) que deben producir las propiedades termodinámicas de la mezcla binaria.

Tales resultados están dados por los valores propios  $\lambda_1^{-1}$  y  $\lambda_2^{-1}$  que pertenecen a las posibles interfaces entre diferentes fases que se obtiene de los perfiles  $\rho_1(r)$  y  $\rho_2(r)$ .

De aquí lo que interesa es la construcción de expresiones para los operadores de inserción  $\hat{\varphi}_1$  y  $\hat{\varphi}_2$  que corresponden a la mezcla binaria de Van Der Waals.

Para un caso especial cuando las interacciones entre moléculas están dadas únicamente por fuerzas repulsivas,  $\hat{\varphi}_1^h \rho_1(r)$  y  $\hat{\varphi}_2^h \rho_2(r)$  representan las probabilidades de añadir una molécula de tipo 1 o 2 respectivamente en  $r$  a un fluido con distribuciones de densidad  $\rho_1(r)$  y  $\rho_2(r)$  (es el caso de esferas duras), si consideramos además interacciones atractivas entre esferas duras, el potencial para un par de moléculas toma la forma siguiente

$$\begin{aligned} \phi_{11}(r) &= \begin{cases} \infty & \text{si } |r| < \sigma_1 \\ \phi_{11}^{\text{attr}}(r) & \text{si } |r| > \sigma_1 \end{cases} , \\ \phi_{12}(r) &= \begin{cases} \infty & \text{si } |r| < \bar{\sigma} \\ \phi_{12}^{\text{attr}}(r) & \text{si } |r| > \bar{\sigma} \end{cases} , \quad \bar{\sigma} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2) \\ \phi_{22}(r) &= \begin{cases} \infty & \text{si } |r| < \sigma_2 \\ \phi_{22}^{\text{attr}}(r) & \text{si } |r| > \sigma_2 \end{cases} \end{aligned} \quad (10)$$

por lo que los operadores de inserción pueden factorizarse como

$$\hat{q}_1 = \hat{q}_1^{\text{attr}} \hat{q}_1^h \quad \text{y} \quad \hat{q}_2 = \hat{q}_2^{\text{attr}} \hat{q}_2^h \quad (11)$$

donde

$$\hat{q}_1^{\text{attr}} \rho(r) = \langle \exp[-\beta \psi_1^{\text{attr}}(r)] \rangle \quad (12)$$

$$\hat{q}_2^{\text{attr}} \rho(r) = \langle \exp[-\beta \psi_2^{\text{attr}}(r)] \rangle$$

donde  $\psi_i^{\text{attr}}$  es la energía potencial de atracción entre las moléculas presentes en el fluido y la molécula de prueba añadida en el sitio  $r$ .

Para el fluido de Van Der Waals nos interesa tratar las interacciones atractivas con la aproximación de campo promedio. En este caso escribimos

$$\hat{q}_1^{\text{attr}} \rho_1(r) = \exp\{-\beta \langle \psi_1^{\text{attr}}(r) \rangle\} \quad (13)$$

$$\hat{q}_2^{\text{attr}} \rho_2(r) = \exp\{-\beta \langle \psi_2^{\text{attr}}(r) \rangle\}$$

donde

$$\langle \psi_1^{\text{attr}}(r) \rangle = \int \phi_{11}^{\text{attr}}(r-r') \rho_1(r') dr' + \int \phi_{12}^{\text{attr}}(r-r') \rho_2(r') dr'$$

$$\langle \psi_2^{\text{attr}}(r) \rangle = \int \phi_{22}^{\text{attr}}(r-r') \rho_2(r') dr' + \int \phi_{12}^{\text{attr}}(r-r') \rho_1(r') dr' \quad (14)$$

Por lo tanto, si las contribuciones de interacción de las esferas duras es cero la ecuación (6) se transforma en

$$\psi_p(r) = \frac{1}{2} \langle \psi_1^{\text{attr}}(r) \rangle \rho_1(r) + \frac{1}{2} \langle \psi_2^{\text{attr}}(r) \rangle \rho_2(r) \quad (15)$$

Para esferas duras los autores antes mencionados (ref. 13) construyeron los operadores de inserción  $\hat{q}_1^h$  y  $\hat{q}_2^h$  en base al resultado obtenido por Robledo, A. quien construyó un operador de inserción para un sistema de esferas duras de un monocomponente y aproximado para grandes dimensiones dicho operador tiene la forma

$$\hat{q}^h \rho(r) = [1 - T(r)] \exp \left[ - \int_{r-\sigma}^r \frac{\rho(y)}{1 - T(y)} dy \right] \quad (16)$$

donde

$$T(y) = \int_r^{r+\sigma} \rho(y) dy \quad (17)$$

Se observa que si la distribución de densidad  $\rho(r)$  es una función que varía lentamente con la distancia y es del orden de magnitud de la ecuación (16) puede ser aproximada sin pérdida de rigor a

$$\hat{q}^h \rho(r) = [1 - \sigma \rho(x)] \exp \left[ - \frac{\sigma \rho(x)}{1 - \sigma \rho(x)} \right] \quad (18)$$

donde  $x$  es la distancia variable que reemplaza a  $r$  en la nueva escala.

Es de notar que la ecuación (18) es el inverso de la actividad química  $\lambda^p$

Bajo las mismas condiciones para los dos componentes (mezcla de Ven Der Waals ) han podido (ref. 13) escribir los operadores de inserción para la mezcla como

$$\hat{q}_1^h p_1(x) = [1 - \sigma_1 p_1(x) - \sigma_2 p_2(x)] \exp \left[ - \frac{\sigma_1 p_1(x) + \sigma_2 p_2(x)}{1 - \sigma_1 p_1(x) - \sigma_2 p_2(x)} \right] \quad (19)$$

y

$$\hat{q}_2^h p_2(x) = [1 - \sigma_1 p_1(x) - \sigma_2 p_2(x)] \exp \left[ - \frac{\sigma_2 p_1(x) + \sigma_2 p_2(x)}{1 - \sigma_1 p_1(x) - \sigma_2 p_2(x)} \right]$$

Las expresiones del lado derecho en la ecuación (19) son los inversos de las actividades  $\chi_1' p_1$  y  $\chi_2' p_2$  para la mezcla con  $p_1(x)$  y  $p_2(x)$  reemplazadas por  $p_1$  y  $p_2$ .

## Apéndice D.

### La regla de las fases de Gibbs.

Los criterios de estabilidad de los sistemas multicomponentes se discutieron ya en el apéndice A. Si no se satisfacen dichos criterios se produce una transición, que si es de primer orden corresponde a una transición de fase.

La proporción de cada uno de los componentes en cada una de las fases son diferentes, por lo que las fases no solo difieren en el estado de agregación, sino también en su composición. Este hecho es aprovechado en las técnicas de purificación por destilación, extracción con solventes, etc.

Para averiguar el comportamiento del sistema multifásico necesitamos considerar cada fase separada como un sistema simple diferente y el sistema dado como un sistema compuesto.

Consideremos un recipiente mantenido a una temperatura  $T$  y una presión  $P$  que contiene una mezcla de dos componentes. Se observa que contiene dos fases y queremos encontrar la composición en cada una de ellas.

El potencial químico del componente 1 en la fase 1 es  $\mu_1^1(T, P, X_1^{(1)})$  y en la fase 2 es  $\mu_1^2(T, P, X_1^{(2)})$  donde  $X_1^{(1)}$  es la fracción molar del primer componente en la fase 1 y  $X_1^{(2)}$  es la fracción molar del componente 1 en la fase 2. La condición de equilibrio respecto a la transferencia del primer componente entre dos fases es

$$\mu_1^1(T, P, X_1^{(1)}) = \mu_1^2(T, P, X_1^{(2)})$$

Análogamente, el componente 2 tiene expresiones funcionales para el potencial químico  $\mu_2^1(T, P, X_2^{(1)})$  para la fase 1 y  $\mu_2^2(T, P, X_2^{(2)})$  para la fase 2 y la condición de equilibrio con respecto al componente 2 es posible escribirla como

$$\mu_2^1(T, P, X_2^{(1)}) = \mu_2^2(T, P, X_2^{(2)}) \quad (1)$$

las ecuaciones anteriores podemos escribirlas en función de  $X_1$  ya que la suma de fracciones mol es la unidad. Obtenemos un par de ecuaciones que determinan  $X_1^{(1)}$  y  $X_1^{(2)}$ .

Supongamos que se observan tres fases en el sistema anterior las condiciones de equilibrio respecto a la transferencia del primer componente es

$$\mu_1^1(T, P, X_1^{(1)}) = \mu_1^2(T, P, X_1^{(2)}) = \mu_1^3(T, P, X_1^{(3)}) \quad (2)$$

y un par de ecuaciones similares para el segundo componente. Entonces tenemos cuatro ecuaciones y tres incógnitas que son las variables de composición  $X_1^{(1)}$ ,  $X_1^{(2)}$ , y  $X_1^{(3)}$ . Esto significa que no somos libres de especificar a priori  $T$  y  $P$  simultáneamente, si se especifica  $T$ , las cuatro ecuaciones determinarían  $P$ ,  $X_1^{(1)}$ ,  $X_1^{(2)}$  y  $X_1^{(3)}$ . Es posible seleccionar  $T$  y  $P$  simultáneamente a priori cuando existen equilibrios de dos fases, por lo que se pueden determinar con las ecuaciones  $X_1^{(1)}$  y  $X_1^{(2)}$ . En el mismo sistema podríamos preguntarnos por la existencia de un estado de cuatro fases en coexistencia. Análogamente a las ecuaciones anteriores tenemos tres ecuaciones para el primer componente y tres para el segundo componente. Así disponemos de seis ecuaciones que determinan

$T, P, X_1^{(1)}, X_1^{(2)}, X_1^{(3)}$  y  $X_1^{(4)}$  . Esto significa que podemos tener equilibrio de cuatro fases solo para una presión y temperatura definidas ninguna de las cuales puede ser preseccionada por el experimentador pues es una propiedad intrínseca del sistema.

En un sistema de dos componentes no pueden existir cinco fases ya que las ocho ecuaciones resultantes sobredeterminarían el las siete variables  $P, T, X_1^{(1)}, X_1^{(2)}, X_1^{(3)}, X_1^{(4)}$  , y  $X_1^{(5)}$  , y por lo tanto no tendría solución. Para un sistema de dos componentes tenemos un punto donde coexisten cuatro fases y no tiene ningún grado de libertad, una línea de puntos triples que tienen un grado de libertad, varias superficies de puntos dobles y además existen, regiones en el volumen que corresponden a estados de una fase.

Para un sistema de más componentes es posible hacer un análisis similar y es una generalización del anterior. En un sistema con  $r$  componentes los potenciales químicos en la primera fase son funciones de las variables  $T, P, X_1^{(1)}, X_2^{(1)}, \dots, X_{r-1}^{(1)}$ . Si existen  $M$  fases la serie completa de variables independientes está constituida por  $T, P$  y  $r(M-1)$  fracciones molares por lo tanto son en total  $M(r-1) + 2$  variables. Existen  $M-1$  ecuaciones de igualdad de potenciales químicos para cada uno de los componentes esto indica que son  $r(M-1)$  ecuaciones. Por lo tanto el número de variables que pueden ser elegidas arbitrariamente es

$$F = 2 + M(r-1) - r(M-1) \quad \text{ó} \quad F = r - M + 2 \quad (3)$$

El número  $F$  puede interpretarse como el número de grados de li -

bertad termodinámicos, definidos como el número de parámetros intensivos capaces de variación independiente.

La fórmula anterior se conoce como la regla de las fases de Gibbs.



## Bibliografía

- 1 Kauzman, W, Teoría cinética de los gases, Barcelona, Ed. Reverté 1970, págs. 30-38, 59-70.
- 2 García-Colín Scherer L., Introducción a la termodinámica clásica, México, Ed. Trillas, 1972 págs. 129-140.
- 3 Andrews, F, C., Thermodynamics principles and application, New York, Ed., Wiley interscience, 1971, págs. 177-179.
- 4 Prausnitz, J.M., Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria, New Jersey, Ed. Prentice-Hall, 1969 págs. 153-155.
- 5 Tabor, D., Gases, liquids and solids, Cambridge, C.U.P. 1979 págs. 121-15, 230-232.
- 6 Guggenheim, E.A. Thermodynamics, North Hollan Pub. Co. 1949 págs. 126-150.
- 7 Callen, B.H., Thermodynamics, New York, John Wiley & Sons inc., 1975 págs. 128-176.
- 8 Denbigh, K., The principles of chemical equilibrium, Thrid ed. Cambridge, C.U.P. 1971 págs. 215-243.
- 9 Smith, J. M. y Van Ness, H. C., Introducción a la termodinámica en ingeniería química, México, Mc Graw Hill, 1975 págs. 323-387.
- 10 Kauzman, W. Termodinámica y estadística, Barcelona, Ed. Reverté 1970 págs. 228-233.
- 11 Lee, Sears, Turcotte, Statistical Thermodynamics, 2nd. Ed. Adison-Wesley pub. Co. Inc. Capítulo 11.

- 12 Eyring, H. et. al. Statistical Mecanics and Dynamics, 2nd. Ed.  
John Wiley & Sons. New York, 1982 págs. 444-457, 619-625.
- 13 Varea, C., Valderrama, A. and Robledo, A., Rigorous interfase  
properties for de Van Der Waals fluid mixture, J. Chem. Phys. 73 (12),  
15 dec. 1980
- 14 Rowlinson, J. S., Legacy of Van Der Waals, Nature, 415 (244)1973.
- 15 Leland, Chapeal and Gamson, Am. Inst. Chem., 8(480) 1962.
- 16 Leland, Rowlinson, J.S. and Sarher, G.A., Trans. Faraday Soc.,  
64 (1447) 1968.
- 17 Widom, B. J., J. Chem. Phys. 54 (3950) 1971.
- 18 Van Konynenburg, PH. and Scott, R. L., Critical lines and Phase  
equilibria in binary Van Der Waals mixtures, Phil. Trans. Royal Soc.  
of London 298 (495) 1980.
- 19 Varea, C. and Robledo, A. Nucleation, sinodal descompositon,  
and interfase motion in the Van Der Waals fluid, J. Chem. Phys. 75 (10)  
15 nov. 1981.
- 20 Rowlinson, J. S. Liquids and Liquids mixtures, Butterworts,  
London 1969.
- 21 Widom, B. J., J. Stat. Phys. 19 (563) 1978.
- 22 Widom, B. J., J. Chem. Phys., 39 (2808) 1963.
- 23 Robledo, A., The Liquid-Solid Transition of the hard sphere from  
uniformity of chemical potential, J. Chem. Phys., 72 (3) 1 feb. 1980.
- 24 Robledo, A. and Varea, C., Kinetics of phase change in a model  
binary alloy, J. Chem. Phys., 25 (4711) 1 april 1982.

25 Kac, M., Uhlenbeck, G. E. and Hemmer, P.C., J. Math. Phys.,  
5 (60) 1964.

26 Kac, M. Uhlenbeck, G. E. and Hemmer, P.C., J. Math. Phys.,  
4 (216, 229 ) 1963.

## TABLA DE ABREVIATURAS

C. M.	Punto crítico de presión infinita.
UCEP	Punto crítico final superior.
LCEP	Punto crítico final inferior.
UCST	Temperatura crítica de solución superior.
LCST	Temperatura crítica de solución inferior.
G. M.	Media geométrica.
Gm <sup>e</sup>	Energía libre de Gibbs de mezclado.
Am	Energía libre de Helmholtz.