



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

DETERMINACION DE PUNTOS CRITICOS DE MEZCLAS
MULTICOMPONENTES A TRAVES DE LOS CRITERIOS
TERMODINAMICOS RIGUROSOS USANDO ECUACIONES
DE ESTADO CUBICAS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
JULIO ADRIAN RODRIGUEZ ORTEGA

MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

36
29



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 está 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES *ZARAGOZA*

JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA

OF/JU/032/95

C. JULIO ADRIAN RODRIGUEZ ORTEGA
P R E S E N T E.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:

PRESIDENTE: DR. SERGIO TREJO MARTINEZ
VOCAL: ING. EDUARDO VAZQUEZ ZAMORA
SECRETARIO: ING. MIGUEL JOSE FLORES GALAZ
SUPLENTE: ING. RAFAEL SANCHEZ DIRZO
SUPLENTE: ING. JOSE BENJAMIN RANGEL GRANADOS

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

México, D.F., 11 de mayo de 1995


ING. JOSE BENJAMIN RANGEL GRANADOS
JEFE DE LA CARRERA

Irm

PREFACIO

Han transcurrido casi veinte años desde que aquel niño de suéter rojo y espíritu ansioso, por primera vez, se encontró ante las puertas de la escuela. Una ilusión, una meta, un sendero germinaban en lo más recóndito de su ser.

El camino ha sido largo y pletórico de escollos; no obstante, siempre hubo prolífica luz para recorrerlo y cada obstáculo librado no sólo proporcionó la infinita satisfacción de la labor cumplida, sino que fue forjando la irrevocable voluntad de crecer y continuar en pos de nuevas conquistas.

Durante todo este tiempo fueron decisivos el apoyo, estímulo y aliento. La presente dedicatoria pretende ser un humilde tributo para todos aquéllos que de una u otra forma han hecho posible la consecución de uno de los más altos logros de mi vida y que por tanto, triunfan conmigo.

Dedico afectuosamente este trabajo:

A mi abuelo, el Ing. Edmundo Ortega Cantero; por haber sido el ideal que todo joven debe tener.

A mi abuela, la Profra. María Elha Treviño y Rocha; la mejor maestra que jamás tuve, quien además de encender la llama de ese amor al conocimiento y la excelencia, esbozó la senda que había de seguir. Abuela, hoy puedes contemplar tu obra; ¡lo he logrado!

A Ba, la Lic. Elida Aydee Campos Calvo; por haberme respaldado amorosamente durante todos estos años, concediéndome tu tiempo, apoyo y esfuerzo.

A mi madre, la Dra. Elsa María Ortega Treviño; porque tu tenacidad y entrega además de ser un ejemplo para mí, son un testimonio más de tu amor.

A mi hermano, César Edgardo Rodríguez Ortega; por todo lo importante que hemos compartido y habremos de compartir.

A todos mis amigos; aquéllos que han estado a mi lado, me han alentado y compartido experiencias relevantes en mi vida; ustedes saben quiénes son.

A mi novia, Dalet Areli García Barzanallana Dorantes; por ser lo más maravilloso que me ha ocurrido; por nuestro inmenso amor, que ha sido a un tiempo mismo, refugio y acicate, ternura y respeto, comprensión y entrega, presente y porvenir.

A ese espíritu travieso, que mora en mi corazón y cuya risa me invita a seguir luchando.

A Dios, por estar siempre conmigo y concederme esta alegría.

También me es grato agradecer al Ing. Eduardo Vázquez Zamora su invaluable colaboración, pero sobre todo su franca y solícita amistad.

Finalmente, una mención de profundo cariño y reconocimiento a todos mis profesores, a la Facultad de Estudios Superiores "Zaragoza" y a la Universidad Nacional Autónoma de México. ¡Gracias!

Julio Adrián Rodríguez Ortega
Junio de 1995

"Al Maestro"

Dedicado a mi abuela María Elba Treviño y Rocha
y a todos mis maestros

Loado seas, ¡oh espíritu fecundo!,
tú que con ternura, humildad y tesón,
en las tiernas almas, luz del mundo,
inculcas el conocimiento y la razón.

Cuán noble y santo es el cometido
que llévate cada día al amanecer,
en la gozosa paz del aula a erguido,
con tus números y letras fiel permanecer.

Al pupilo enseñas reglas para conjugar,
efectuar sumas, restas y quebrados,
mas también que habrá de amar,
a su Dios, padres y hermanos.

Cuando impunes el arte de leer
aprenden, junto con desafiante divisiones,
no olvidas que además han de correr
y reír con juegos y canciones.

Para ellos eres buen amigo,
pues comparten sus penas y alegrías,
golosinas y lágrimas contigo,
ideales aventuras, pueriles villanías.

A los más dedicados felicitas,
a los menos, ayudas sin pesar,
y a todos a estudiar incititas
para en un futuro progresar.

Tras arduos meses de labor
el curso toca a su fin,
los alumnos se despiden del mentor,
nostálgicos, pero seguros del porvenir.

La humanidad entera te aclama,
egregio e incansable trabajador,
y por encender esa áurea llama
del saber, eleva todo su amor.

Julio Adrián Rodríguez Ortega

"Flor de Zafir"

Para Areli

Largo tiempo busqué desesperado
del jardín del amor la flor preciosa,
fue una tarde de abril maravillosa
cuando el corazón gritó: ¡la he encontrado!

Diáfana flor azul de Invernal hado,
faz perlada de rocío que esboza
cual bellos ojos, la mirada ansiosa
de un sentir que no puede ser callado.

Hablando su hermosura contemplado
y deseando mi paso iluminara,
con súbito ardor la habría cortado;

mas la esencia de amor que he respirado
me lo impidió, haciendo que anhelara
siempre permanecer fiel a su lado.

Julio Adrián Rodríguez Ortega

ÍNDICE

TÓPICO	PÁGINA
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO I FUNDAMENTOS TERMODINÁMICOS DE LA ECUACIÓN DE ESTADO	10
CAPÍTULO II ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO PRESIÓN / TEMPERATURA / COMPOSICIÓN DE MEZCLAS MULTICOMPONENTES	15
2.1 Comportamiento Presión/Volumen/Temperatura de las Sustancias Puras	15
2.2 Punto Crítico en Sustancias Puras	20
2.3 Comportamiento Presión / Temperatura / Composición de Mezclas Multicomponentes	22
2.4 Punto Crítico de Sistemas Multicomponentes	27
2.4.1 Curvas críticas dentro de la familia: los alcanos	27
2.4.2 El disolvente no es miembro de la familia	29
CAPÍTULO III REVISIÓN DE LAS ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS MÁS RELEVANTES	31
3.1 Ecuaciones Cúbicas	32
3.2 Ecuación Generatriz de todas las Ecuaciones Cúbicas en Volumen	32
3.3 Características Generales	36
3.4 Descripción de las Principales Ecuaciones de Estado	38
3.4.1 Ecuación de Soave-Redlich-Kwong	39
3.4.2 Ecuación de Peng-Robinson	40
3.4.3 Ecuación de Soave-Redlich-Kwong-Mathias	42
3.4.4 Ecuación de Peng-Robinson-Stryjek-Vera	42

CAPÍTULO IV	44
CRITERIOS TERMODINÁMICOS DEL EQUILIBRIO DE FASES	
4.1 Ecuación Fundamental de la Termodinámica	44
4.2 Concepto del Estado de Equilibrio	48
4.2.1 La entropía como criterio de equilibrio	48
4.2.2 Aplicación a un sistema de dos fases	
4.2.3 Condición de equilibrio para un sistema cerrado a T y P constantes	52
4.2.4 Aplicación a un sistema de dos fases	53
4.2.5 Generalización para un sistema cerrado bajo diferentes restricciones	
CAPÍTULO V	57
CRITERIOS TERMODINÁMICOS DE ESTABILIDAD DE FASES	
5.1 Conceptos de Estabilidad	57
5.2 Clasificación de los Estados de Equilibrio	58
5.3 Principios Extremos	59
5.4 Criterios Generales de Estabilidad	62
5.5 Aplicación a Sistemas Termodinámicos	69
5.5.1 Sustancias Puras	69
5.5.2 Sistemas Binarios	72
5.5.3 Sistemas Ternarios	76
CAPÍTULO VI	79
CRITERIOS TERMODINÁMICOS RIGUROSOS PARA LA DEFINICIÓN DEL PUNTO CRÍTICO	
6.1 Criterios Termodinámicos Rigurosos para la Determinación de los Puntos Críticos	79
6.2 Los Criterios que definen el Punto Crítico en términos de los Determinantes L_i y M_i	82
6.3 Empleo de las Fracciones Molares en los Determinantes L_i y M_i	84
6.4 Indeterminación	87
CAPÍTULO VII	89
TRABAJOS PREVIOS EN LA DETERMINACIÓN DE PUNTOS CRÍTICOS DE MEZCLAS MULTICOMPONENTES	
7.1 Revisión Histórica	89
7.2 Otros Métodos	93

CAPÍTULO VIII	95
APLICACIÓN DE LAS ECUACIONES SRKM Y PRSV A LA DETERMINACIÓN DE PUNTOS CRÍTICOS DE MEZCLAS MULTICOMPONENTES	
8.1 Consideraciones Preliminares	95
8.2 Aplicación de las Ecuaciones de Estado SRKM y PRSV	95
8.2.1 Energía de Helmholtz según la Ecuación de SRKM	97
8.2.2 Energía de Helmholtz según la Ecuación de PRSV	97
8.2.3 Derivadas Parciales para la Ecuación de SRKM	97
8.2.4 Derivadas Parciales para la Ecuación de PRSV	98
CAPÍTULO IX	101
DETERMINACIÓN DE PUNTOS CRÍTICOS DE MEZCLAS BINARIAS	
9.1 Sistemas Hidrocarburo - Hidrocarburo	101
9.2 Sistemas Hidrocarburo - Dióxido de Carbono	117
9.3 Sistemas Hidrocarburo - Sulfuro de Hidrógeno	122
CAPÍTULO X	127
DETERMINACIÓN DE PUNTOS CRÍTICOS DE MEZCLAS MULTICOMPONENTES	
10.1 Sistemas Ternarios	127
10.2 Sistemas Cuaternarios	138
10.3 Sistemas Quinarios	142
CAPÍTULO XI	147
ANÁLISIS DE RESULTADOS	
CONCLUSIONES	158
SUGERENCIAS	159
REFERENCIAS	160

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

FIGURA	TÍTULO
2.1	Modelo PvT de una sustancia pura.
2.2	Modelo PvT de una sustancia pura que se expande al solidificar.
2.3	Diagrama PT de una sustancia pura.
2.4	Diagrama Pv de una sustancia pura.
2.5	Diagrama PT de una sustancia pura que muestra la curva de presión de vapor y las isócoras en las regiones de una sola fase.
2.6	Diagrama Tx (a presión constante) de una mezcla binaria.
2.7	Diagrama Px (a temperatura constante) de una mezcla binaria.
2.8	Secciones Px a diferentes temperaturas de una mezcla binaria, formando la envolvente líquido - vapor del modelo PTx.
2.9	Modelo PTx completo de una mezcla binaria.
2.10	Envolvente líquido - vapor de una mezcla binaria que muestra las secciones Pxy y Txy, además de la curva de puntos críticos.
2.11	Tres diagramas Pxy a diferentes temperaturas.
2.12	Tres diagramas Txy a diferentes presiones.
2.13	Diagrama PT de una mezcla binaria que muestra el lugar geométrico de los puntos críticos.
2.14	Diagrama PT para el sistema etano/heptano que marca la curva de puntos críticos.
2.15	Diagrama PT para el sistema metanol/benceno que presenta la curva de puntos críticos.
2.16	Curva de puntos críticos "clásica" continua (líq = gas) para una mezcla binaria.
2.17	Curvas de puntos de burbuja y rocío para sustancias puras y binarios que presentan fenómenos retrógrados.
2.18	Sección del diagrama PT que ejemplifica el fenómeno de la condensación retrógrada.
2.19	Romplimiento de la curva crítica para mezclas de hidrocarburos con tamaños moleculares muy diferentes.
2.20	Curvas críticas para mezclas de metano con diversos isómeros del hexano.
2.21	Comportamiento trifásico en un intervalo de 0.15°C
2.22	El fenómeno tricrítico.
2.23	Búsqueda del punto tricrítico en sistemas de propano - alcanos normales.
2.24	Coordenadas de los números de carbonos del soluto y el disolvente del punto tricrítico en binarios de alcanos normales.
2.25	Curvas críticas esquemáticas de sistemas de dióxido de carbono y alcanos normales.

FIGURA	TÍTULO
3.1	Isotermas calculadas mediante una ecuación de estado cúbica.
5.1	Ilustración de estados metaestables sobrecalentados y subenfriados para un fluido.
5.2	Clasificación de los estados de equilibrio.
5.3	Variación en la entropía de un sistema con una sola variable z_1 .
5.4	Visualización conceptual de un subsistema β dentro de un sistema homogéneo α .
5.5	Equilibrio metaestable.
5.6	Potencial químico como función de la composición para un sistema binario.
5.7	Región inestable para una mezcla binaria.
5.8	Curva de estabilidad de μ_2 como función de N_2 para un sistema ternario.
9.1	Curva de puntos críticos del sistema: (1) metano - (2) etano.
9.2	Curva de puntos críticos del sistema: (1) metano - (2) propano.
9.3	Curva de puntos críticos del sistema: (1) metano - (2) butano.
9.4	Curva de puntos críticos del sistema: (1) etano - (2) propano.
9.5	Curva de puntos críticos del sistema: (1) etano - (2) butano.
9.6	Curva de puntos críticos del sistema: (1) etano - (2) heptano.
9.7	Curva de puntos críticos del sistema: (1) propano - (2) butano.
9.8	Curva de puntos críticos del sistema: (1) propano - (2) pentano.
9.9	Curva de puntos críticos del sistema: (1) butano - (2) pentano.
9.10	Curva de puntos críticos del sistema: (1) butano - (2) hexano.
9.11	Curva de puntos críticos del sistema: (1) hexano - (2) heptano.
9.12	Curva de puntos críticos del sistema: (1) metano - (2) dióxido de carbono.
9.13	Curva de puntos críticos del sistema: (1) propano - (2) dióxido de carbono.
9.14	Curva de puntos críticos del sistema: (1) butano - (2) dióxido de carbono.
9.15	Curva de puntos críticos del sistema: (1) pentano - (2) dióxido de carbono.
9.16	Curva de puntos críticos del sistema: (1) metano - (2) sulfuro de hidrógeno.
9.17	Curva de puntos críticos del sistema: (1) etano - (2) sulfuro de hidrógeno.
9.18	Curva de puntos críticos del sistema: (1) propano - (2) sulfuro de hidrógeno.
9.19	Curva de puntos críticos del sistema: (1) butano - (2) sulfuro de hidrógeno.

FIGURA	TÍTULO
11.1	Error observado en las temperaturas críticas de varios hidrocarburos en sus mezclas con otros hidrocarburos contra la diferencia de pesos moleculares para la ecuación SRKM.
11.2	Modelo PTx para el sistema metano - n-hexano.
11.3	Proyección PT de la curva de puntos críticos del sistema metano - n-hexano.
11.4	Curva crítica del sistema metano - n-hexano según la ecuación PRSV.
11.5	Detalle de la curva crítica del sistema metano - n-hexano cerca del punto crítico del primero.
11.6	Curva de puntos críticos para el sistema metano - n-decano calculada por Teja y Rowlinson (1973).
11.7	Curva espínodal y envolvente bifásica para una mezcla de 40% mol de metano en n-hexano según la ecuación PRSV.
11.8	Curva espínodal para una mezcla de 97% mol de metano en n-hexano según la ecuación PRSV.
11.9	Curva espínodal para una mezcla de 99.2% mol de metano en n-hexano según la ecuación PRSV.

TABLA	TÍTULO
2.1	Representación espacial del comportamiento presión / volumen / temperatura de una sustancia pura.
2.2	Representación espacial del comportamiento presión / temperatura / composición de una mezcla binaria.
4.1	Criterios de equilibrio en sistemas cerrados.
5.1	Diversas formas del criterio de estabilidad para una sustancia pura.
5.2	Diversas formas del criterio de estabilidad de una mezcla binaria.
5.3	Diversas formas del criterio de estabilidad de una mezcla ternaria.
11.1	Desviaciones de las propiedades críticas calculadas para mezclas binarias de hidrocarburos.
11.2	Desviaciones de las propiedades críticas calculadas para mezclas binarias de dióxido de carbono - hidrocarburo.
11.3	Desviaciones de las propiedades críticas calculadas para mezclas binarias de sulfuro de hidrógeno - hidrocarburo.
11.4	Desviaciones de las propiedades críticas calculadas para mezclas ternarias.
11.5	Desviaciones de las propiedades críticas calculadas para mezclas cuaternarias.
11.6	Desviaciones de las propiedades críticas calculadas para mezclas quíntenas.
11.7	Comparación de las temperaturas críticas calculadas usando las ecuaciones de estado SRK, SPHCT y PRSV.
11.8	Comparación de las presiones críticas calculadas usando las ecuaciones de estado SRK, SPHCT y PRSV.

RESUMEN

Los criterios de definición del punto crítico, establecidos primeramente por Gibbs (1878), en conjunción con las ecuaciones de estado de Soave - Redlich - Kwong - Mathias (1983) y Peng - Robinson - Stryjek - Vera (1986) fueron la base para determinar las propiedades críticas (presión, temperatura y volumen molar) de diversos sistemas binarios y multicomponentes, que incluyen hidrocarburos desde el metano hasta el n - nonano, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y nitrógeno. Al contrastar los resultados con información experimental se obtuvieron las siguientes desviaciones globales; para la SRKM: 0.652% en las temperaturas críticas, 2.077% en las presiones críticas y 19.935% en los volúmenes críticos; para la PRSV: 0.642% en las temperaturas críticas, 2.211% en las presiones críticas y 10.713% en los volúmenes críticos. Se concluyó que ambas ecuaciones de estado arrojan resultados que son igualmente buenos para hidrocarburos y no hidrocarburos, para sistemas binarios y multicomponentes; además se predice la aparición de inmiscibilidad líquido - líquido.

INTRODUCCIÓN

“Sobre Ecuaciones de Estado y Puntos Críticos”

Hoy en día, las Industrias químicas a nivel mundial trabajan arduamente en los campos de la simulación y optimización de procesos, con la finalidad de sostener y mejorar sus posiciones competitivas. En virtud de la actual situación económica y política, la menor desviación entre el diseño ó bien, el funcionamiento óptimos de una planta de proceso, puede ser la diferencia entre prevalecer y caer. Aquí es donde se agiganta el papel de estas soberbias áreas de estudio de la Ingeniería química. Mediante la combinación de diversas clases de paqueterías, como las correspondientes a simulación en estado estacionario y a régimen dinámico, Integración de energía, emulación dinámica de sistemas de flujo, así como sistemas expertos y redes neuronales, la simulación de procesos se consolida como una herramienta muy poderosa y versátil, amén de imprescindible.

La simulación ha sido definida como “el proceso de diseñar un modelo funcional de un sistema y conducir experimentos con éste para entender su conducta y evaluar estrategias alternativas para el diseño u operación del mismo; se reproducen aspectos específicos de la respuesta del sistema modelado hasta un cierto grado de exactitud”. Esta definición es ciento por ciento consistente con el enfoque que de dicha tarea tiene el Ingeniero químico.

Su campo de acción no se limita simplemente al diseño, el cual es en sí una aplicación de extraordinaria importancia, sino que se extiende a la optimización operativa, ya sea desde el punto de vista de volumen ó de calidad, mejora de las secuencias de arranque y paro, prevención de fallas en planta, adiestramiento de personal y otros tantos más.

En la fase de diseño, los esfuerzos se orientan hacia los elementos principales de los balances de materia y energía, el dimensionamiento del equipo y necesariamente hacia los aspectos económicos del proceso. La simulación del mismo, permite evaluar la factibilidad e Integración global de la planta, aspectos muy significativos, puesto que el diseño básico es el responsable de más del 80% de los costos de inversión y operación.

Durante la operación, el foco de atención es el flujo de producto terminado y sus especificaciones, aunque también adquieren trascendencia el control, seguridad y mantenimiento de la planta. El desempeño de los reactores y sistemas de separación imponen las reglas del juego. Estos son interdependientes y altamente sensibles a perturbaciones. Únicamente una simulación detallada esclarece la comprensión de tal vínculo y permite su cuantificación. Aun los flujos de las impurezas deben atenderse, ya que impactarán de manera considerable los trabajos de mantenimiento y protección ambiental.

Los balances del proceso están íntimamente relacionados con las características operativas de la planta. Usando "software" comercial es posible generar una herramienta computacional que concede la oportunidad de aprender, al observar nítidamente el funcionamiento del proceso bajo las condiciones de operación más diversas, con materias primas disímiles y normas de calidad cambiantes. A esto se le denomina modelo de simulación de la planta.

La implantación de tal sistema es un paso preliminar ineludible para alcanzar una optimización de la planta en tiempo real, la cual implica la consecución y tratamiento de datos, así como el empleo de modelos unitarios y algoritmos de simulación, acoplados con técnicas de optimización, cuyo objetivo global es maximizar la rentabilidad del proceso.

El modelo simulado de la planta así construido debe presentar el desenvolvimiento de una instalación compleja, sujeta a restricciones en cuanto al volumen de materias primas y/o productos finales, servicios auxiliares, capacidades de los equipos, parámetros operativos, etc.

Entre sus metas se encuentran:

- 1) proveer de un reporte claro de las características principales de todas las corrientes de proceso y requerimientos de energía;
- 2) definir la interrelación entre los reactores químicos y el sistema de separación;
- 3) estudiar la producción y separación de subproductos e impurezas;
- 4) soportar el mantenimiento preventivo mediante la vigilancia del equipo clave y su relación con la producción de impurezas;
- 5) mejorar la eficiencia operativa de la planta;
- 6) colaborar en la selección de los métodos de eliminación de residuos y prevención de contaminación ambiental;
- 7) evaluar la flexibilidad de la planta ante cambios en el suministro de materias primas ó productos;
- 8) validar la instrumentación del proceso y facilitar el control;
- 9) actualizar la documentación del proceso preparando futuras inversiones; y
- 10) optimizar el desempeño económico global de la planta.

Para estar en condiciones de alcanzar estos fines, debe prepararse un modelo de simulación riguroso y acorde con las expectativas. Esto demanda datos realistas como son: flujos, composiciones, temperaturas, presiones y estados físicos de las corrientes, entalpías y entropías, etc.

Una sólida base termodinámica es esencial para asegurar la confiabilidad de toda simulación. Bien se dice que al evaluar un simulador de procesos deben revisarse dos aspectos fundamentalmente, sus algoritmos para modelar las operaciones unitarias y sus métodos de predicción de propiedades termodinámicas. De hecho, la incertidumbre producida por errores en la estimación del equilibrio líquido - vapor puede llegar a tener mayor impacto que la precisión disponible en el cálculo de las eficiencias de separación, características operativas ó métodos de convergencia. Esto se explica atendiendo a que los módulos de cálculo de propiedades termodinámicas se encuentran en el nivel más bajo dentro de la jerarquía computacional de un

simulador de procesos, ya que se ejecutan con la mayor frecuencia. Por lo tanto, se requiere que las subrutinas sean robustas y eficientes para satisfacer las variadas y en ocasiones, severas condiciones de operación.

De entre los métodos de estimación de propiedades termodinámicas, aquéllos que hacen uso de las ecuaciones de estado han sido los que mayores éxitos han alcanzado y se encuentran en boga, participando en casi todos los simuladores comerciales. Parte de su éxito se debe a su amplio intervalo de aplicación en cuanto a temperatura, presión y composición, así como a su flexibilidad en el manejo de mezclas polares y compuestos de asociación; además de que su adaptación en el cálculo de coeficientes de distribución, entalpías y entropías residuales, y propiedades volumétricas conduce a algoritmos confiables y versátiles.

La difusión y aprovechamiento de las ecuaciones de estado más recientes y poderosas, de manera especial aquéllas que son explícitas en presión y cúbicas en volumen, va extendiéndose consistentemente en países industrializados. En países como México, su implantación generalizada es todavía lejana, y deben realizarse esfuerzos para acelerarla. El conjunto de métodos de predicción de propiedades termodinámicas de los simuladores más poderosos demuestra la influencia de los más recientes descubrimientos en el campo de las ecuaciones de estado. Baste citar la tecnología Aspen Plus, cuyo repertorio de modelos termodinámicos incluye ecuaciones emergidas de la Mecánica Estadística (que es hacia donde apunta el futuro de esta rama).

En conclusión, debe enfatizarse que el progreso de la simulación de procesos se ha visto fuertemente influenciado por el desarrollo de las ecuaciones de estado, en las cuales ha encontrado un sólido soporte. Cualquier descubrimiento notable en el ámbito de éstas, ha tenido una repercusión inmediata en las esferas de simulación.

Ahora bien, siempre que se trabaja con modelos de predicción de propiedades termodinámicas debe atenderse a sus límites de aplicabilidad, ya que de otro modo se corre el riesgo de obtener resultados poco satisfactorios. Una de las tareas más difíciles dentro de este marco es el análisis de la región crítica, sobre todo en el caso de mezclas multicomponentes.

A pesar de que el descubrimiento del punto crítico data de 1822 y ya en 1878 J.W. Gibbs, estrella rutilante en el firmamento de la Termodinámica Clásica, estableció claramente los criterios matemáticos que lo definen, su estudio y comprensión han evolucionado muy lentamente. Lo anterior quizá por las propiedades tan peculiares que exhibe.

En gran medida, las características del estado crítico son las responsables del atractivo tanto teórico como práctico que presenta, pero al mismo tiempo son las que convierten su estudio empírico en uno de los más complejos que existen. El hecho de que la diferencia de densidades entre las fases se desvanece, que la razón de cambio del volumen con respecto a la presión se aproxima al infinito ó que aun gradientes de temperatura infinitesimales pueden ser responsables de una transición de un estado con 100% de líquido a 100% de vapor, hacen que la condición crítica sea enormemente difícil de observar y medir con precisión. Cerca de las condiciones críticas, los calores latentes de vaporización se aproximan a cero, las capacidades caloríficas se incrementan velozmente y los coeficientes de distribución

líquido - vapor tienden a la unidad. Por consiguiente, el desempeño de equipos que dependan de tales propiedades, como fraccionadores, tanques flash y rehervidores será inadecuado si no se asegura la disponibilidad de un modelo apto para esta situación. También esto debe considerarse para el diseño racional de ciertos reactores químicos, equipos para extracción a alta presión y demás procesos de separación, así como para sistemas de flujo en calderas de alta presión de algunas plantas generadoras de potencia y en ciertos tipos de motores de cohetes, en los cuales se transfiere calor a fluidos en la región crítica.

El punto crítico es un parámetro clave en la construcción de diagramas de fases, ya que constituye el límite de la región de coexistencia bifásica y marca la frontera entre el comportamiento homogéneo y heterogéneo de las mezclas. Es por ello que la determinación de las propiedades críticas verdaderas de un sistema multicomponente es un aspecto culminante en el ámbito del problema general de predecir las fases del mismo.

Por razones económicas obvias, el estado crítico es una condición que no puede analizarse experimentalmente de forma práctica para muchos de los sistemas de interés. Consecuentemente, se han hecho muchos intentos por desarrollar métodos para el cálculo de las propiedades críticas basados en procedimientos empíricos o semlempríricos generalizados.

Los cálculos de las propiedades de los fluidos y las tareas de diseño en esta zona son comúnmente las más complicadas, por lo que un conocimiento preciso de la ubicación del punto crítico es de enorme valía.

En la industria de refinación y petroquímica, que para México ocupa una posición estratégica, el conocimiento del estado crítico es preponderante, ya que muchas de sus operaciones ocurren bajo condiciones que son ó están cerca de las regiones de puntos de burbuja ó puntos de rocío superiores y están frecuentemente acompañadas de fenómenos retrógrados isobáricos ó isotérmicos. Por citar un ejemplo, uno de tales fenómenos, denominado condensación retrógrada, manifiesta un importante efecto en la operación de ciertos pozos profundos de gas natural, donde las presiones y temperaturas en la formación subterránea se aproximan a las condiciones antes citadas. Si en la superficie del pozo se mantiene una cierta presión, se da una licuefacción considerable en la corriente del producto, con una separación parcial de los componentes más pesados de la mezcla. Dentro de la propia formación subterránea, la presión tiende a caer al irse extrayendo el gas; si esto no se previene, conduce a la aparición de la fase líquida y por ende a una merma de la producción. Por tanto, es práctica común represurizar, es decir, los gases ligeros se regresan a la formación subterránea para mantener elevada la presión.

Por otro lado, el interés en los fluidos supercríticos y sus aplicaciones está en un proceso de expansión continua, tanto en sus alcances como en su sofisticación. La filosofía básica de su empleo está centrada en el hecho de que las propiedades de los fluidos supercríticos pueden modificarse desde aquellas correspondientes a un gas hasta las de un líquido simplemente ajustando la presión. Por tanto, estos fluidos son muy atractivos como disolventes de proceso ó medios de reacción adaptables y versátiles.

No obstante en los primeros años la atención se había centrado en algunos fluidos de proceso específicos, como el dióxido de carbono y en la extracción, como método primario de aplicación, en la actualidad se ha dado énfasis a las mezclas binarias y multicomponentes y procesos con un mayor grado de complejidad, los cuales pueden incluir transformaciones físicas y químicas. Como resultado, la investigación de punta se concentra en la generación y predicción de las propiedades fundamentales, necesarias para el diseño, y en la comprensión de las interacciones moleculares y los fenómenos fisicoquímicos propios de tales sistemas complejos. Complementariamente al enorme auge de las actividades relacionadas con las aplicaciones que involucran transformaciones físicas, se ha observado un acentuado incremento en los trabajos concernientes a las transformaciones químicas. Entre éstas, las reacciones de oxidación en agua supercrítica para la destrucción de impurezas han cobrado gran atractivo. Las sustancias orgánicas y el oxígeno son solubles en el agua supercrítica, lo cual permite que la oxidación ocurra en una sola fase. Las sales inorgánicas son escasamente solubles en el agua bajo tales condiciones y pueden separarse del medio de reacción. Actualmente, la oxidación con agua supercrítica está en una etapa bastante avanzada en cuanto al tratamiento de desechos industriales se refiere; la N.A.S.A. está considerando esta tecnología para su aplicación en misiones humanas extraterrestres de larga duración. Está siendo acondicionada como una tecnología propia para el soporte de la vida, en lo que toca al procesamiento de desechos sólidos y recuperación de agua en estaciones espaciales.

El estudio de mezclas fluidas binarias y multicomponentes ha sido conducido con el deseo de manipular su temperatura (ó presión) crítica, ó bien introducir características polares ó no polares a fin de regular las interacciones del fluido frente a compuestos particulares. Mezclas binarias de dióxido de carbono con compuestos polares tales como los alcoholes, y con compuestos no polares como los alcanos han recibido atención especial. En mezclas binarias, las temperaturas críticas asumen valores entre las temperaturas críticas de los componentes puros. Las presiones críticas en contraste, generalmente alcanzan valores más altos que los correspondientes a las sustancias individuales. Por ejemplo, la adición de aproximadamente 7% mol de etanol a dióxido de carbono, genera una mezcla con una temperatura crítica de alrededor de 52°C, pero una presión crítica de 97 bar, a comparación de los 31.1°C y 73.8 bar para el dióxido de carbono y 240.9°C y 61.4 bar para el etanol. Un sistema tal, ofrece las deseables propiedades de poseer un carácter polar en un fluido a una temperatura mucho más baja de lo que sería posible usando alcoholes puros. La habilidad para ajustar y reducir la temperatura de operación se convierte en trascendental en varias aplicaciones que implican el manejo de compuestos termolábiles, tales como los biomateriales. Temperaturas críticas intermedias similares, con un modesto aumento de las presiones críticas se han conseguido también con mezclas binarias de dióxido de carbono y alcanos, las cuales manifiestan las propiedades favorables de los alcanos a temperaturas bajas.

En virtud del denodado interés surgido en torno a las mezclas fluidas supercríticas tanto binarias como multicomponentes, orientadas al desarrollo de procesos de separación "a la medida", la modificación de las propiedades físicas y su

influencia en diversas reacciones, es un aspecto primordial en la determinación del comportamiento de dichas mezclas. Los datos críticos experimentales no están siempre disponibles para todos los sistemas ó en algunos casos la información se limita a intervalos de concentración estrechos. Para llenar este vacío, hay una incesante actividad en lo que concierne al estudio físico y propiedades críticas de una infinidad de mezclas, sobre todo binarias.

Para asegurar la operación en la región supercrítica de mezclas binarias de composición definida, el conocimiento del punto crítico líquido - vapor es fundamental. Tal información, además de ser valiosa para diseñar fluidos de proceso, es necesaria para aquellas operaciones en las cuales el dióxido de carbono se emplea para separar ciertos componentes de mezclas complejas. El dióxido de carbono puede usarse, por ejemplo, para remover alcoholes de soluciones acuosas.

Si las condiciones de presión y la temperatura no están por encima de las críticas, la mezcla binaria puede exhibir equilibrios multifásicos tales como el líquido - líquido - vapor. Esta clase de conductas en sistemas binarios y ternarios compuestos por especies polares y no polares son importantes con respecto a la distribución de solutos entre fases líquidas.

Un interesante ejemplo de aplicación de los fluidos supercríticos en la industria farmacéutica se da en la producción de drogas de liberación prolongada. La codisolución de un polímero biocompatible tal como el poli(D,C - ácido láctico) y un compuesto farmacéutico en dióxido de carbono supercrítico, seguida de una rápida expansión, forma microesferas polímero - droga de tamaño controlable. El dióxido de carbono siendo no tóxico y gaseoso en condiciones normales, es ideal para tales funciones.

La utilización de fluidos supercríticos en el procesamiento de polímeros incluye una vasta gama de procesos desde la polimerización hasta el fraccionamiento, impregnaciones y modificaciones morfológicas. Pueden aprovecharse para la formación de espumas microcelulares (polímeros aerogeles) que manifiestan tamaños de poro más pequeños y bajas densidades. La formación de estructuras microporosas a partir de la polimerización de comonomeros basados en el metacrilato, en presencia de Freón - 22, es una prueba de las ventajas del uso de fluidos supercríticos como medios de polimerización, ya que facilita la formación de una red polimérica que puede ser secada supercríticamente en el mismo recipiente sin necesidad de cambiar el disolvente.

Quizá una de las más exitosas aplicaciones de esta clase de fluidos, es la cromatografía fluida supercrítica. Esta se ha convertido en una técnica ampliamente usada para separación y análisis. Es muy útil para generar información básica sobre las interacciones moleculares entre el soluto y el disolvente. Se aplica sola ó en conjunción con la extracción fluida supercrítica u otras técnicas finales de caracterización, tales como espectrometría infrarroja ó de masas. Varios modos de operación incluyen ajuste de presión, temperatura ó densidad, ó métodos con gradiente de disolvente, en los cuales se añade un segundo disolvente al fluido eluido. La adecuada selección de estos parámetros en el tiempo es fundamental para optimizar las separaciones.

Extracciones y reacciones que implican fluidos supercríticos constituyen el modo de operación más difundido en muchas áreas. Las primeras se efectúan ya sea para aislar un componente deseado de gran valor ó para remover impurezas de materias primas. La extracción de la cafeína a partir del café es un caso muy conocido. La remoción de impurezas de los polímeros, limpieza de partes electrónicas, eliminación de adhesivos en las cerámicas, y saneamiento ambiental están entre sus principales aplicaciones específicas. Una muestra relevante se da en cortes de petróleo isotrópico, un residuo del crudo refinado, que ha sido extraído con tolueno supercrítico para generar un producto valioso, útil para fabricar fibras de carbono de alto rendimiento. Además, el tolueno supercrítico también se destaca como medio de reacción en el craqueo del cis - políisopreno, al inhibir la formación de policondensados. Estas reacciones son significativas para la eliminación de neumáticos usados, una considerable fuente de desechos sólidos. En el pasado, el tolueno supercrítico se utilizó para efectuar reacciones de craqueo de hulla para lluefacción. Con respecto a la extracción de la hulla, investigaciones recientes están explorando la efectividad de disolventes polares. El agua supercrítica está siendo evaluada para la separación de los compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, azufre y oxígeno, presentes en la hulla, con el fin de generar combustibles más limpios.

La tecnología supercrítica ha dado solución a grandes problemas ecológicos, como son la remoción de contaminantes tóxicos de los suelos y la eliminación de desechos industriales. Estas operaciones involucran extracciones y reacciones químicas. Un método muy prometedor es la extracción de orgánicos de suelos contaminados con dióxido de carbono cercano a la región crítica. Estudios experimentales se han desarrollado con suelos, carbón activado y alúmina, impregnados con cantidades definidas de naftaleno ó fenol. Se adiciona agua para facilitar el manejo y procesamiento de los sólidos a altas presiones. La presencia de ésta afectó la dinámica del sistema y los solutos se distribuyen en tres fases, correspondientes al dióxido de carbono, agua y sólido.

Para el tratamiento total de aguas residuales y lodos, el remedio reactivo que usa la oxidación en agua supercrítica se está expandiendo decididamente. La miscibilidad completa del oxígeno y los compuestos orgánicos en el agua supercrítica crea un fluido monofásico y ambientes de reacción favorables. En estas condiciones se destruyen más del 99.99% de las poluciones prioritarias según la E.P.A., aun con tiempos de residencia cortos. No obstante, sales que son normalmente solubles se transforman en insolubles a las condiciones críticas. Así que una de las metas próximas en este campo es la eliminación de los sólidos del proceso.

Desde el punto de vista teórico, las derivadas de muchas de las propiedades termodinámicas y de transporte tienen un significado especial conforme se aproxima el punto crítico. De manera empírica, el estado crítico forma una parte integral de muchas correlaciones generalizadas de amplia utilización, tales como las basadas en el teorema de estados correspondientes ó el concepto de presión de convergencia en el cálculo del equilibrio líquido - vapor.

Otro rasgo esencial proviene de que a la luz de la compleja topología de las curvas de puntos críticos en el espacio $PvTx$, la determinación de éstos conforma una astringente prueba para cualquier modelo molecular ó ecuación de estado.

Hasta este punto se ha dado una visión panorámica de las implicaciones tanto teóricas, como de investigación básica y aplicada que tienen los estados y fenómenos críticos y supercríticos. En vista de su enorme actualidad y trascendencia se considera que el tema de investigación seleccionado está de sobra justificado.

El presente estudio tiene como objetivo establecer las bases termodinámicas que fundamentan los criterios de predicción del punto crítico para mezclas multicomponentes, enfocando la atención en el empleo de las ecuaciones de estado más eficientes y difundidas industrialmente, para estar en condiciones de aplicar estas herramientas en la determinación de los puntos críticos (temperaturas, presiones y volúmenes críticos) de diversos sistemas multicomponentes de interés práctico y analizar su efectividad, al contrastar los resultados con información experimental.

En el capítulo I se muestra que la existencia de las ecuaciones de estado es consecuencia directa de la Ley Cero de la Termodinámica, aunque la forma analítica de éstas es claramente dependiente del experimento.

El capítulo II constituye el marco fenomenológico de la investigación. Se describen los estados y fenómenos críticos tanto de sustancias puras como de mezclas multicomponentes, ubicándolos dentro del ámbito global del comportamiento físico de tales sistemas.

Un somero análisis de las ecuaciones cúbicas en general y la descripción de cuatro de ellas (SRK, PR, SRKM y PRSV) en particular, ocupa el capítulo III.

Los capítulos IV y V conforman el corazón de la teoría que permite en el capítulo VI establecer los criterios termodinámicos que definen al punto crítico. En el primero se plantea la Ecuación Fundamental de la Termodinámica, así como la definición y requisitos matemáticos del equilibrio de fases, que se desprenden de aquélla, con diferentes conjuntos de restricciones y variables independientes. El segundo, versa sobre el apasionante tema de la estabilidad termodinámica, enunciada en su forma más elegante y general mediante las transformaciones de Legendre.

El capítulo VI presenta los dos criterios que debe cumplir un sistema de cualquier número de componentes para encontrarse en un estado crítico, con la flexibilidad de poder enunciarse empleando el conjunto de variables independientes más acorde con la aplicación en cuestión.

En el capítulo VII se hace una revisión histórica de los trabajos más trascendentes en el campo de la predicción de puntos críticos de mezclas multicomponentes desde sus inicios con Gibbs hasta la actualidad.

El capítulo VIII se dedica a la adaptación de las ecuaciones de estado presentadas previamente a los criterios deducidos en el capítulo VI, para investigar los puntos críticos de diversos sistemas de interés ingenieril y confrontarlos con datos empíricos publicados, en los capítulos IX (sistemas binarios) y X (sistemas multicomponentes).

El análisis de los resultados se presenta en el capítulo XI.

Finalmente se dan las conclusiones, sugerencias y referencias.

CAPÍTULO PRIMERO

"FUNDAMENTOS TERMODINÁMICOS DE LA ECUACIÓN DE ESTADO"

Un sistema termodinámico está constituido por alguna porción del universo físico que se define para su estudio¹. Asociado a cada sistema existe un conjunto de atributos macroscópicos² susceptibles de medirse experimentalmente, a los cuales pueden asignarse valores numéricos. Estos atributos tales como la presión (P), volumen (V), tensión (\mathcal{T}), campo magnético (\mathcal{H}), etc., se denominan propiedades termodinámicas.

Se dice que un sistema se halla en equilibrio termodinámico cuando los valores numéricos conferidos a las propiedades termodinámicas que lo describen no varían con el tiempo³.

Todo sistema σ alcanza su estado de equilibrio si se encuentra aislado de sus alrededores⁴. Pero ¿qué sucede cuando interactúan térmicamente entre sí varios sistemas independientes que originalmente estaban aislados unos de otros?. Esta interrogante conduce al establecimiento de la "Ley Cero de la Termodinámica".

Sean σ_1 y σ_2 dos sistemas termodinámicos descritos por las variables X_1, Y_1 y X_2, Y_2 respectivamente. Esta suposición no resta ninguna generalidad a la subsecuente argumentación, ya que si los sistemas son más complejos solamente es necesario adicionar más variables independientes para describirlos. En un momento dado, tanto σ_1 como σ_2 después de haber sido aislados independientemente, alcanzan su estado de equilibrio. En seguida, se remueve una pared adiabática⁵ de cada recipiente que les contiene, se sustituye por una pared diatérmica⁶ y se permite que σ_1 y σ_2 intercambien energía entre sí, observando empero, que ambos $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ conforman un sistema aislado. Entonces, se manifestará una de dos situaciones, ó bien las variables de cada uno de los sistemas no cambian ó bien lo hacen hasta alcanzar un valor independiente del tiempo, cuando σ alcanza su estado de equilibrio. Se dice que σ_1 y σ_2 están en equilibrio térmico mutuo⁷; esto es, si se vuelven a separar y a aislar independientemente, se observa que sus propiedades permanecen constantes. Supóngase

¹ Esta definición trae aparejado el concepto de frontera, es decir, el mecanismo que separa al sistema del resto del universo (alrededores).

² Recuérdese que la Termodinámica es una ciencia fenomenológica independiente de cualquier "modelo" microscópico de la materia.

³ Aunque debe tenerse en mente la existencia de pseudoequilibrios, como se verá en el capítulo V.

⁴ Es decir, se halla limitado por paredes (fronteras) rígidas, impermeables y adiabáticas.

⁵ Aquella que impide la transferencia de energía en forma de calor.

⁶ Aquella que permite la transferencia de energía en forma de calor.

⁷ Si se considera que las paredes diatérmicas no permiten otro tipo de Interacción (mecánica, eléctrica, magnética, etc.), el equilibrio térmico es en este caso, sinónimo de equilibrio termodinámico.

que se repite el proceso con tres sistemas simultáneamente. Al final se puede decir que (σ_1, σ_2) , (σ_2, σ_3) y (σ_3, σ_1) están en equilibrio entre sí. O también, si en el primer proceso, después de llevar a σ_1 y a σ_2 al equilibrio uno con el otro, se incorpora un tercer sistema σ_3 originalmente aislado y en equilibrio, y se encuentra que al ponerlo en contacto térmico con σ_2 el sistema $\sigma_2 + \sigma_3$ no sufre alteraciones, entonces se infiere que σ_2 y σ_3 están en equilibrio y por lo tanto, también lo estarán σ_3 y σ_1 . Estas experiencias pueden resumirse en una premisa conocida como Ley Cero de la Termodinámica, cuyo enunciado postula lo siguiente:

“Si de tres sistemas A, B y C; A y B se encuentran separadamente, en equilibrio con C, entonces A y B se encuentran en equilibrio uno con el otro”.

Recíprocamente:

“Si tres o más cuerpos se encuentran en contacto térmico, uno a uno, por medio de paredes diatérmicas y están en equilibrio todos juntos, entonces dos cualesquiera tomados separadamente se hallan en equilibrio térmico mutuo”.

Cabe resaltar que esta ley no es más que una formalización del concepto ordinario de *grado relativo de calentamiento* entre dos cuerpos. Dicha ley refleja, implícitamente, un atributo que permite diferenciar los cuerpos entre sí con respecto a ese grado de calentamiento. Este atributo es una propiedad del sistema que se identificará con su temperatura.

Ahora bien, regresando al análisis de los sistemas σ_1 y σ_2 en equilibrio mutuo, se encuentra de manera experimental que de las cuatro variables X_1, Y_1, X_2, Y_2 requeridas para describir un estado de equilibrio de $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ sólo tres son independientes.

Matemáticamente σ está en equilibrio si y sólo si existe una relación:

$$f(X_1, Y_1, X_2, Y_2) = 0 \quad (1.1)$$

donde la forma analítica de la función f depende de la naturaleza del sistema considerado⁸.

En este punto se especificarán los sistemas a emplear en la discusión ulterior. Sean tres fluidos A, B y C; arbitrariamente se consideran como fluidos monofásicos puros, los cuales según la regla de las fases de Gibbs:

$$\begin{aligned} P &= C - F + 2 \\ P &= 1 - 1 + 2 \\ P &= 2 \end{aligned} \quad (1.2)$$

tienen cada uno, dos grados de libertad (variables intensivas). De entre las propiedades termodinámicas que pueden describir los estados de equilibrio de estos sistemas se seleccionan su volumen específico (v)⁹ y presión (P) como variables independientes.

⁸ Puede tratarse de sólidos paramagnéticos, membranas ó alambres en tensión, radiación electromagnética, gases ideales e imperfectos, etc.

⁹ Con respecto a la notación, se emplearán letras minúsculas para simbolizar propiedades intensivas y mayúsculas para propiedades extensivas.

Considérese que se escogen dos fluidos (A y C) y se colocan en sendos recipientes de paredes adiabáticas que garantizan que éstos estén en equilibrio a las presiones P_A y P_C con volúmenes específicos v_A y v_C . Si se remueve el aislante de una pared de cada recipiente y se ponen en contacto mediante una pared diatérmica, se observará que las presiones varían hasta alcanzar ciertos valores P_A' y P_C' . En este nuevo estado, el sistema completo, formado por el conjunto de los fluidos A y C, está en equilibrio. Como v_A y v_C están fijos, sólo una de las dos presiones puede fijarse arbitrariamente; la otra queda determinada por la condición de equilibrio entre los dos sistemas.

De acuerdo con la ecuación (1.1) para que A y C estén en equilibrio debe existir una función f_1 tal que:

$$f_1(P_A, P_C, v_A, v_C) = 0 \quad (1.3)$$

ó bien:

$$P_C = g_1(P_A, v_A, v_C) \quad (1.4)$$

donde g_1 también es una función que depende de la naturaleza de los fluidos.

Análogamente, para que B y C estén en equilibrio deberá existir una función f_2 tal que:

$$f_2(P_B, P_C, v_B, v_C) = 0 \quad (1.5)$$

y:

$$P_C = g_2(P_B, v_B, v_C) \quad (1.6)$$

Entonces, la condición de que, por separado los fluidos A y C así como B y C estén en equilibrio mutuo puede expresarse, según las ecuaciones (1.4) y (1.6) por la condición:

$$g_1(P_A, v_A, v_C) = g_2(P_B, v_B, v_C) \quad (1.7)$$

Por la Ley Cero, esto implica que A y B se encuentran también en equilibrio. A su vez, esta condición puede expresarse por la existencia de una función f_3 tal que:

$$f_3(P_A, P_B, v_A, v_B) = 0 \quad (1.8)$$

Dicho de otra forma, las ecuaciones (1.7) y (1.8) no son más que expresiones diferentes de una misma situación física y, por tanto, deben ser equivalentes entre sí. Esto, a su vez exige que las funciones g_1 y g_2 sean de naturaleza tal que permitan la eliminación de la variable v_C , la cual de hecho no aparece en la ecuación (1.8). Una posibilidad que puede demostrarse es única, es:

$$g_i = \phi_i(P_j, v_j) \eta(v_C) + \xi(v_C) \quad \begin{array}{l} i = 1, j = A \\ i = 2, j = B \end{array}$$

Una vez canceladas las partes que contienen a v_C se puede escribir (1.7) como:

$$\phi_1(P_A, v_A) = \phi_2(P_B, v_B)$$

Mediante una repetición trivial del argumento se tiene entonces, que:

$$\phi_1(P_A, v_A) = \phi_2(P_B, v_B) = \phi_3(P_C, v_C) \quad (1.9)$$

y así sucesivamente para cualquier número de fluidos que se encuentren en equilibrio mutuo. La ecuación (1.9) establece pues, la existencia de una función de P y v para cada fluido, tal que su valor numérico es el mismo para los tres.

Es importante subrayar que la forma analítica de la función ϕ depende de la naturaleza del sistema y, fenomenológicamente, sólo puede obtenerse a partir del experimento. Este resultado puede resumirse concisamente:

Para todo fluido es posible encontrar una función $\phi(P, v)$ de sus coordenadas independientes (claramente una diferente función para cada fluido) que tiene la propiedad de que su valor numérico es el mismo para todos aquellos fluidos en equilibrio uno con el otro. A este valor numérico se le conoce como θ la temperatura empírica y la ecuación:

$$\phi(P, v) = \theta \quad (1.10)$$

se denomina "ecuación de estado" del fluido.

La ecuación:

$$\phi(P, v) = \text{constante} \quad (1.11)$$

que es independiente de la escala particular adoptada para medir θ , define una curva en el espacio de estados P, v llamada isoterma para el sistema en cuestión.

Se ha demostrado, mediante la Ley Cero de la Termodinámica, que existe una variable termodinámica del fluido, la temperatura, que tiene la propiedad de tomar el mismo valor para los fluidos en equilibrio entre sí y asimismo que pueden relacionarse las variables P, v y T a través de la denominada ecuación de estado, de modo que es factible considerar al fluido como descrito por dos cualesquiera de dichas variables.

Ahora bien, en el caso de mezclas multicomponentes según la regla de las fases de Gibbs:

$$\begin{array}{l} P = C - F + 2 \\ P = n - f + 2 \\ P = n + f \end{array} \quad (1.12)$$

siguiendo los mismos argumentos se puede establecer la existencia de la relación:

$$\phi(P, v, x_1, \dots, x_{n-1}) = 0 \quad (1.13)$$

que es la "ecuación de estado" de la mezcla, donde n es el número de componentes y x_i es la fracción mol de cada componente.

Sucintamente se puede decir que una ecuación de estado es una relación al equilibrio, en ausencia de campos de fuerzas especiales, entre la presión, volumen, temperatura y composición de un sistema termodinámico, sea éste una sustancia pura ó una mezcla homogénea. Las ecuaciones de estado pueden aplicarse a gases, líquidos y sólidos.

La forma analítica de la ecuación de estado depende de la sustancia ó mezcla en cuestión y su deducción es evidentemente dependiente de un modelo molecular de la materia. En efecto, solamente formulando hipótesis sobre la naturaleza de las fuerzas inter e intramoleculares y la estructura de las moléculas que forman un sistema gaseoso, es factible calcular la presión que éstas ejercen sobre las paredes del recipiente que las contiene. Pero termodinámicamente, la presión es una variable macroscópica cuyo valor se obtiene a través del experimento; luego, no es posible pretender conocer cuál es la forma analítica de la ecuación que la relaciona con otras variables del sistema. Hay que tener presente que la existencia de una ecuación de estado es consecuencia de la Ley Cero, pero su forma analítica es consecuencia de un modelo microscópico ó del experimento. Estas dos alternativas crean los senderos de la Mecánica Estadística y de las ecuaciones empíricas, respectivamente.

CAPÍTULO SEGUNDO

“ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO PRESIÓN/TEMPERATURA/COMPOSICIÓN DE MEZCLAS MULTICOMPONENTES”

2.1 Comportamiento Presión / Volumen / Temperatura de las Sustancias Puras

La destilación, absorción, adsorción, extracción, lixiviación y cristalización son operaciones unitarias en las cuales los materiales son separados ó bien, purificados, aprovechando las características distintivas del equilibrio físico. Los estudios del equilibrio de fases han transformado dichos procesos de ser un “arte” a una ciencia de ingeniería.

La habilidad para obtener, interpretar y utilizar esta información es esencial para el éxito del diseño y la operación de procesos donde intervienen sistemas multifásicos. El enorme acervo de datos publicados desde hace más de una centuria, así como los más recientes, además de nutrir las aplicaciones de los clásicos procesos de separación antes mencionados, han sido el humus a partir del cual han surgido procesos enteramente nuevos. Estos incluyen separaciones basadas en los fenómenos retrógrados, extracción y cromatografía con fluidos supercríticos, formación de partículas finas en sistemas poliméricos, etc. Este es uno de los campos en el cual se investiga más extensamente; año tras año se publican cientos de artículos en revistas tan importantes como Fluid Phase Equilibria, Chemical Engineering Science, Journal of Chemical Engineering Data, Journal of Chemical Physics, Journal of Supercritical Fluids, etc. Y por si fuera poco, esta clase tan importante de operaciones unitarias ha sido la más favorecida en cuanto a su adaptación a la simulación de procesos.

La trascendencia de estos esfuerzos no puede ser menospreciada si se atiende a la observación de Sherwood (1959) acerca de la existencia de una relación inversa entre los precios de mercado de un número de productos ampliamente variados y sus concentraciones en las mezclas de donde provienen¹.

Ahora bien, se comienza analizando el comportamiento de las sustancias puras ya que ofrecen el modo más simple de introducir las características del equilibrio de fases. Ejemplos de sistemas de esta naturaleza se encuentran en cualquier planta química. Generalmente se trata de materias primas ó productos auxiliares involucrados en el proceso que pueden ser sólidos, líquidos, gases ó alguna combinación de estas fases².

Los estados de agregación de la materia son tres: el sólido, el líquido y el gaseoso³. El sólido puede definirse como aquél en que los cuerpos poseen volumen definido y

¹ Baste recordar los esfuerzos para la purificación del uranio - 235 dentro del Proyecto Manhattan.

² Una fase se define como una región dentro de un sistema a través de la cual todas las propiedades son uniformes.

³ Aunque en ocasiones se considera al plasma como el cuarto estado de la materia.

forma propia. Pero, además, para clasificar a un cuerpo sólido como tal, debe ser cristalino, es decir, los átomos, moléculas ó iones que lo constituyen han de hallarse ordenados en una configuración geométrica característica de la sustancia en particular; aunque en ocasiones, una misma sustancia pura puede presentar diferentes arreglos de este tipo dando lugar a formas alotrópicas sólidas distintas⁴. Por otra parte, un líquido posee un volumen definido pero no forma propia, mientras que un gas carece de ambas. Los líquidos y gases se denominan fluidos⁵. Un líquido, en la medida que llene un recipiente adoptará la forma de éste, pero retendrá su volumen, en tanto que un gas siempre llenará totalmente cualquier vasija en que se le confine.

Tales estados de agregación se pueden resumir haciendo algunas analogías humanas. Un sólido es semejante a un pelotón de soldados en posición de firmes y en filas cerradas. Un líquido es como una multitud turbulenta que va ya para un lado, ya para otro. Un gas se parece a un grupo de muchachos que juega en un gran solar y de vez en cuando chocan uno con el otro; su comportamiento es un poco caótico y, efectivamente, la palabra gas deriva de la griega "chaos".

No siempre las distinciones entre los estados de la materia son tan claras como las definiciones precedentes podrían hacer creer. Por ejemplo, un líquido en su punto crítico es indistinguible de su vapor, ya que sus propiedades se hacen idénticas. De nuevo, las sustancias como el asfalto ó el vidrio, aunque muestran muchas de las propiedades de los sólidos, bajo ciertas condiciones de temperatura se hacen plásticas y presentan características que no son propias de los sólidos puros. Por esta razón se considera que dichas sustancias son líquidos sobreenfriados con una viscosidad muy elevada.

El estado de agregación de una sustancia está determinado por la temperatura y la presión bajo las cuales existe. Sin embargo, dentro de ciertos límites de temperatura y presión una sustancia puede encontrarse en más de un estado a la vez, e incluso en todos ellos cuando las condiciones son muy especiales.

La composición no es una variable en un sistema de un componente ya que cada fase es pura. Las variables de la regla de las fases son, como ya se mencionó, la presión y la temperatura. Sin embargo, están disponibles tres dimensiones para la ilustración gráfica y la tercera dimensión se utiliza para representar un variable intensiva dependiente, el volumen específico ó molar⁶. El número de variables independientes se determina sustituyendo $C = 1$ en la regla de las fases de Gibbs, ecuación (1.2):

$$P = C - F + 2 = 3 - F$$

lo cual da origen a la siguiente tabla.

⁴ Un ejemplo es el azufre, que se presenta como azufre rómbico y monoclínico.

⁵ Cuerpos que se deforman continuamente bajo la acción de esfuerzos cortantes.

⁶ Aunque también pueden hacerse diagramas con otras propiedades termodinámicas como: entalpía, entropía, capacidad calorífica, etc.

TABLA 2.1			
Representación espacial del comportamiento presión / volumen / temperatura de una sustancia pura			
Fases en equilibrio	Grados de libertad	Variables Independientes	Representación espacial del volumen
1	2	P y T	$v = v(P, T)$; superficie
1 y 2	1	P ó T	$v_1 = v_1(T)$; línea $v_2 = v_2(T)$; línea
1, 2 y 3	0	ninguna	$v_1 = \text{constante}$; punto $v_2 = \text{constante}$; punto $v_3 = \text{constante}$; punto

Las funcionalidades presentadas en la tabla 2.1 se muestran gráficamente en la vista isométrica de un modelo tridimensional PvT típico de un componente puro, figura 2.1. Una representación como ésta y otras que se discutirán más adelante reciben el nombre de diagramas de fases.

Si el sistema consta de una sola fase, la variancia ó número de grados de libertad es de dos. El volumen específico de tal fase (sólida, líquida ó gas) se fijará cuando se determinen tanto la presión como la temperatura. Una superficie representa esta funcionalidad para cada fase como se observa en la figura 2.1. La pendiente de la superficie ilustra el efecto de la presión y temperatura en el volumen específico. Es notorio que la presión tiene un efecto mínimo en el volumen específico de un sólido ó un líquido, y sus respectivas superficies son casi verticales.

Para estas regiones del diagrama donde existe una sola fase, la figura 2.1 implica una dependencia entre P, v y T, la cual puede expresarse por la relación funcional:

$$f(P, v, T) = 0$$

la cual según se estableció en el capítulo 1 es la ecuación de estado, que relaciona presión, volumen específico y temperatura para un fluido puro y homogéneo, en estados de equilibrio.

Cuando aparece una segunda fase, la variancia se reduce a uno. Tanto el volumen específico como la presión de cada fase están determinadas al escoger la temperatura ó viceversa. En virtud de que las dos fases en equilibrio deben tener una presión en común, los volúmenes específicos diferentes de aquéllas se localizan en los extremos de una línea de unión horizontal, como las que se dibujaron en la figura 2.1 para los equilibrios sólido - líquido, líquido - vapor y sólido - vapor.

Un conjunto de líneas de unión para un sistema bifásico en particular constituye una superficie de unión que está limitada por un par de curvas, las cuales representan la

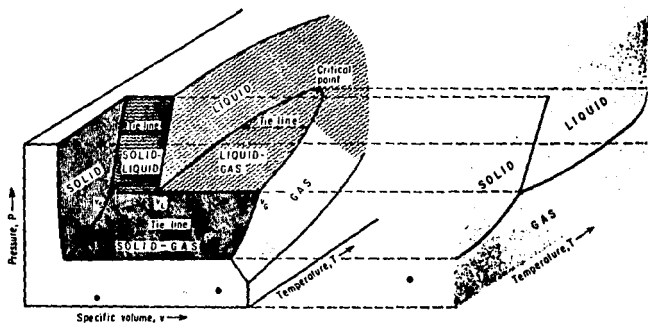


FIGURA 2.1 Modelo PvT de una sustancia pura.

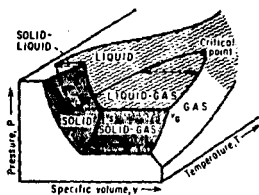
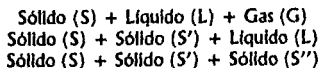


FIGURA 2.2 Modelo PvT de una sustancia pura que se expande al solidificar.

variación del volumen específico y la presión con la temperatura. Solamente las curvas límites tienen significado físico aunque la superficie de unión es útil para cálculos basados en la regla de la palanca.

La figura 2.1 muestra la intersección de las tres superficies de unión en la línea v_S , v_L , v_G . Este equilibrio trifásico tiene una variancia de cero de acuerdo a la tabla 2.1. Únicamente los tres puntos v_S , v_L y v_G que representan los volúmenes específicos fijos correspondientes a la presión y temperatura comunes tienen significado. Se pueden presentar diversos equilibrios de tres fases en un sistema de un componente que presenta más de una fase sólida. Por ejemplo:



Todos los estados de equilibrio de la sustancia deben encontrarse sobre las superficies del sólido, líquido ó gas, superficies de unión ó en las curvas de intersección entre dichas superficies. Un estado que no se halle en ninguno de estos sitios no es un estado de equilibrio.

Un modelo isométrico como el discutido es de gran valor porque pone de manifiesto la interrelación completa entre la presión, la temperatura y el volumen específico de cualquier sustancia de interés. Estas relaciones PvT son importantes en sí mismas para propósitos tales como metrología de fluidos y diseño de recipientes y tuberías. A pesar de ello, su mayor atractivo proviene del hecho de que es información fundamental para la determinación de propiedades termodinámicas, tales como la energía interna, la entalpía, las capacidades caloríficas, etc., con las cuales se calculan el calor y el trabajo requeridos por los procesos industriales; de lo cual hacen uso extensivo los simuladores de procesos.

El modelo espacial de la figura 2.1 es característico de aquellos materiales que se contraen al solidificar; el que se presenta en la figura 2.2 lo es para sustancias que se expanden durante la solidificación. Esto es, la densidad de la fase sólida es menor que la de la fase líquida, y el sólido flota. Aparentemente sólo cuatro sustancias puras exhiben tal tendencia (agua, bismuto, galio y germanio).

El punto crítico es el límite superior de cualquier equilibrio líquido - vapor. En tal punto, la superficie de unión termina, las fronteras de las fases líquida y vapor se unen y principia una superficie monofásica.

Hasta donde se sabe, la superficie de unión sólido - gas continua hasta que interseca la ordenada de la presión, la abscisa de la temperatura ó ambas. La superficie de unión sólido - líquido interseca a las otras dos para dar lugar al equilibrio trifásico y se extiende indefinidamente hacia arriba. Sin embargo, si se forman dos ó más fases sólidas, esta superficie generalmente se interrumpe para formar un segundo equilibrio trifásico.

El familiar diagrama presión - temperatura (PT) es la forma práctica que se emplea para mostrar las relaciones entre las diversas fases de un material y proviene de la vista isométrica anteriormente presentada (véase figura 2.1).

El diagrama PT es una proyección ortogonal del modelo espacial, y por ello, cada una de las superficies de fase aparecen como áreas; cada par de fronteras de fase y la superficie de unión entre las mismas aparecen como una línea sencilla; cada uno de los tres puntos V_S , V_L y V_G se encuentra sobre una línea que es perpendicular al plano PT y, por tanto, aparecen como un sólo punto conocido como punto triple. Los sistemas con más de una fase sólida presentan más de un punto triple. A continuación se hace un análisis detallado de este diagrama.

Las presiones de vapor de sólidos puros ó de líquidos puros, a temperaturas hasta el punto triple y el punto crítico respectivamente, dan lugar a las curvas 1-2 y 2-C del diagrama de presión en función de la temperatura de la figura 2.3. La tercera línea (2-3) de este diagrama representa el equilibrio sólido - líquido⁷. Estas tres curvas indican las condiciones de P y T indispensables para que las dos fases coexistan y, por consiguiente, son fronteras entre las regiones de una sola fase. La curva de sublimación, curva 1-2, separa la región sólida de la gaseosa; la curva de fusión ó solidificación (2-3), separa la región sólida de la líquida; la curva de vaporización, línea 2-C, separa la zona del líquido de la del gas. Las líneas 1-2 y 2-C siempre exhiben pendientes positivas; la línea 2-3 puede tener pendiente positiva ó negativa. Cuando la densidad del sólido es mayor que la del líquido la pendiente es positiva, en caso contrario la pendiente es negativa. Las tres curvas se intersectan en el punto triple, donde las tres fases coexisten en equilibrio.

Como ya se puntualizó, el punto triple es invariante. Si el sistema existe a lo largo de alguna de las líneas bifásicas de la figura 2.3, es univalente, en tanto que en las regiones de una fase es bivalente. Si bien la curva de fusión (2-3) continúa indefinidamente, la curva de vaporización (2-C) termina en el punto C, el punto crítico. Las coordenadas de este punto son la presión crítica P_c y la temperatura crítica T_c , cuyos valores son los más altos a los que puede existir el material puro en equilibrio líquido - vapor. La región líquida que se halla a temperaturas y presiones mayores, está delimitada por las líneas discontinuas que no representan transiciones de fase, sino más bien los límites fijados por el significado acordado para las palabras líquido y gas. Una fase usualmente se considera líquida si puede ser vaporizada al reducir la presión a temperatura constante. Una fase se considera gaseosa si puede condensarse al reducir la temperatura a presión constante. El nombre que se da a las regiones arriba del punto crítico varían, pero generalmente si $T < T_c$ y $P > P_c$, se dice que el material es un fluido supercrítico. Para $P > P_c$ y $T > T_c$, la sustancia es simplemente un fluido y si $P < P_c$ y $T > T_c$ se está en el dominio del gas. Algunas veces, la región gaseosa se divide en dos partes, como muestra la línea punteada de la figura 2.3. A la izquierda de esta línea se encuentra un gas que puede condensarse por compresión a temperatura constante ó por enfriamiento a presión constante y al que se le da el nombre de vapor.

Dada la existencia del punto crítico, se puede dibujar una trayectoria desde la región líquida hasta la gaseosa sin cortar ninguna frontera de fases; por ejemplo, la trayectoria de A a B de la figura 2.3. Esta trayectoria representa una transición gradual de la fase

⁷ Nótese que estas curvas son las proyecciones de las superficies de unión sólido - gas, líquido - gas y sólido - líquido mostradas en la figura 2.1.

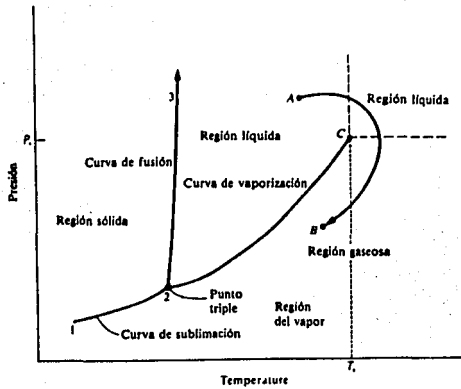


FIGURA 2.3 Diagrama PT de una sustancia pura.

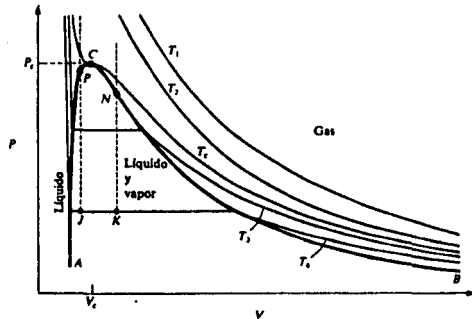


FIGURA 2.4 Diagrama Pv de una sustancia pura.

líquida a la gaseosa. Por otra parte, una trayectoria que cruza la frontera de fase 2-C incluye una etapa de vaporización, donde ocurre un cambio abrupto en las propiedades.

La figura 2.3 se limita a presentar las fronteras de fase en el diagrama PT. Si se considera ahora, una serie de isotermas (líneas verticales en la figura 2.3) y se hace una gráfica de la presión en función del volumen específico ó molar para cada una, se obtiene un diagrama Pv, como el de la figura 2.4. Las curvas marcadas como T_1 y T_2 son dos isotermas a temperaturas mayores que la crítica. Como puede apreciarse estas isotermas no cruzan ninguna frontera de fase y por consiguiente su trazo es suave. Las curvas señaladas como T_3 y T_4 son para temperaturas inferiores y constan de tres secciones bien diferenciadas. La sección horizontal representa el cambio de fase entre líquido y vapor. La presión constante a la que esto ocurre, para cada temperatura dada, es la presión de vapor, y en la figura 2.3 está dada por el punto donde la isoterma cruza la curva de vaporización. Los puntos a lo largo de las líneas horizontales representan todas las mezclas posibles de vapor y líquido en equilibrio, que van desde un 100% de líquido al extremo izquierdo, hasta un 100% de vapor en el derecho. El lugar geométrico de todos estos puntos terminales es la envolvente en forma de campana (ACB); la mitad izquierda (de A a C) representa al líquido saturado, en tanto que la mitad derecha (de C a B) al vapor saturado. El área bajo el domo ACB es la región bifásica, mientras que las áreas a la izquierda y a la derecha son, respectivamente, las regiones líquida y gaseosa. Las isotermas en la región líquida son muy pronunciadas debido a que el volumen de los líquidos cambia poco con grandes fluctuaciones de presión.

Los segmentos horizontales de las isotermas en la región de dos fases se acortan progresivamente al aumentar la temperatura, reduciéndose finalmente a un punto en C, el punto crítico, donde las fases líquida y vapor no pueden distinguirse una de otra, ya que sus propiedades son las mismas. La isoterma crítica, marcada T_c , presenta una inflexión horizontal en la parte superior del domo.

2.2 Punto Crítico en Sustancias Puras

A cierta presión y temperatura características de cada sustancia, las propiedades intensivas de la fase líquida en equilibrio con la fase vapor se hacen indistinguibles con respecto a las de ésta última; en tanto que algunas otras propiedades sufren variaciones dramáticas al aproximarse dicho estado.

Cagniard de la Tour en 1822⁸ fue el primero en descubrir la súbita desaparición del menisco que separa a las fases líquida y gaseosa, cuando calentaba éter en un tubo de vidrio; así como la repentina transición del líquido a vapor. Como resultado de sus experimentos sobre densidades y licuefacción a presión, Faraday en 1845⁹ predijo que el estado "Cagniard de la Tour" para el dióxido de carbono estaba alrededor de 90°F (su temperatura crítica es de 87.7°F). En 1869 Andrews¹⁰ reportó los datos presión -

⁸ Cagniard de la Tour, Ann., 21, 127, 178 (1822); 22, 410 (1823).

⁹ Faraday, M., Phil. Trans., 1845, 153.

¹⁰ Andrews, P., Phil. Trans., 159, 575 (1869).

volumen del dióxido de carbono y la temperatura arriba de la cual no pueden observarse físicamente dos fases. Se refirió a ésta como la temperatura crítica.

En 1876 J.W. Gibbs en su trabajo pionero "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances"¹¹ estableció: "Las variaciones de dos fases coexistentes están en ocasiones limitadas por el desvanecimiento de las diferencias entre ellas. Las fases en las cuales esto ocurre se denominan fases críticas".

Las observaciones más tempranas del comportamiento crítico fueron hechas por calentamiento de fluidos en tubos sellados. Si la densidad global del fluido encerrado es la adecuada, la interfase entre el líquido coexistente con el vapor desaparece en el punto crítico. La inspección de la isoterma crítica revela que es plana cerca del punto crítico y que para tener éxito en el experimento no es indispensable aproximar con gran exactitud la densidad crítica.

Atendiendo a que conforme se acercan a la región crítica, las propiedades volumétricas de las dos fases se hacen idénticas, un método común para identificar el punto crítico es a través de una serie de mediciones de las densidades de las dos fases.

El punto crítico es una peculiaridad única del equilibrio líquido - vapor y curiosamente es el único punto donde no aplica la regla de las fases. La igualdad en las propiedades es útil para predecir que la viscosidad de un líquido decrece mientras que la del gas se incrementa conforme se aproxima el punto crítico. Además, el calor latente de vaporización aumenta al reducirse la presión de condensación. De esta forma, el vapor de alta presión puede emplearse primeramente para mover turbinas y después como medio de calentamiento de proceso.

El hecho de que la diferencia de densidades entre las fases se desvanece, que la razón de cambio del volumen con respecto a la presión se aproxima al infinito ó que aun gradientes de temperatura infinitesimales pueden ser responsables de una transición de un estado con 100% de líquido a 100% de vapor, hacen que la condición crítica sea enormemente difícil de medir y estudiar con precisión. Ya que cerca de las condiciones críticas, los calores latentes de vaporización se aproximan a cero, las capacidades caloríficas se incrementan velozmente, y los coeficientes de distribución líquido - vapor tienden a la unidad, es claro que esta zona resulta particularmente complicada. Por consiguiente, el funcionamiento de equipos que dependan de tales propiedades, como fraccionadores, tanques flash y rehervidores será inadecuado si no se cuenta con una predicción exacta de esta región.

El significado físico del punto crítico se hace evidente por los cambios que ocurren cuando una sustancia pura se calienta en un tubo vertical sellado y con volumen constante. Estos cambios siguen líneas verticales en la figura 2.4. También se muestra en el diagrama PT de la figura 2.5, donde las líneas discontinuas representan las trayectorias a volumen constante en las regiones de una sola fase, en tanto que la curva de vaporización de la figura 2.3 aparece como una línea continua. Si el tubo se llena con líquido ó gas, el proceso de calentamiento produce los cambios que describen estas líneas; por ejemplo, el cambio de D a E (región líquida) y el cambio de F a G (región

¹¹ Este "artículo", piedra angular de la Termodinámica Clásica, apareció en dos partes, la primera en 1876, la segunda en 1878 y consta de alrededor de 300 páginas. Fue publicado en el "Transactions of the Connecticut Academy", un órgano oscuro con apenas un centenar de suscriptores.

vapor) de la figura 2.5, corresponden a las líneas verticales que quedan a la izquierda y a la derecha respectivamente de ACB, en la figura 2.4.

Si el tubo se llena sólo parcialmente son un líquido (el resto es vapor en equilibrio con el líquido), el calentamiento primero causa los cambios descritos por la curva de presión de vapor (línea continua) de la figura 2.5. Si al inicio el menisco que separa las dos fases está cerca de la base del tubo, el líquido se vaporiza; entonces el menisco retrocede y desaparece cuando la última gota del líquido se ha vaporizado; por ejemplo, en la figura 2.5 un proceso de este tipo está representado por la trayectoria (J,K) a N, desde donde sigue una línea de volumen molar constante V_2 si se somete a un calentamiento posterior. Si el menisco se encuentra originalmente cerca de la parte superior del tubo, el líquido se expande debido al calentamiento hasta llenar el tubo por completo; en ese caso, el proceso está representado por la trayectoria de (J,K) a P, para continuar por la línea de volumen molar constante V_2' si el calentamiento prosigue. Las dos trayectorias también se muestran con líneas punteadas en la figura 2.4, donde la primera pasa por los puntos K y N, y la segunda por J y P.

Si el tubo llena en tal forma que se obtiene la densidad crítica (alrededor de un nivel intermedio en el tubo), la trayectoria del proceso de calentamiento coincide completamente con la curva de presión de vapor de la figura 2.5 hasta llegar al punto crítico C. En la figura 2.4 la trayectoria es la línea vertical que pasa por el punto crítico. Físicamente, el calentamiento no produce gran cambio en el nivel del menisco. Cuando se aproxima el punto crítico, el menisco pierde claridad, luego se hace confuso y finalmente desaparece cuando el sistema cambia de dos fases a una sola (representada por la región situada por arriba de C). Un calentamiento posterior produce los cambios mostrados en la figura 2.5 por la trayectoria que sigue vc , ó sea la línea de volumen molar constante que corresponde al volumen crítico del fluido.

2.3 Comportamiento Presión / Temperatura / Composición de Mezclas Multicomponentes

Los diagramas de fases de sistemas de varios componentes son de enorme utilidad en la tarea de establecer las condiciones necesarias para la purificación ó separación de materias primas, corrientes de proceso y productos finales.

Como se citó al principio del capítulo, la separación de cuando menos uno de los componentes de tales corrientes es una práctica común dentro de la Ingeniería química. Ejemplos de procesos donde dichos diagramas desempeñan un papel notable son la cristalización del hielo a partir de agua salada, la cristalización fraccionada del naftaleno, el refinamiento del germanio, y la destilación del ácido nítrico y agua.

La extensión del análisis de los diagramas de fases aún a sistemas binarios es considerablemente más difícil puesto que, a excepción de las fronteras de fase, deben especificarse tres variables independientes para describir el estado del sistema.

El caso más simple de una mezcla binaria es aquél en el cual cada componente es completamente miscible en todas proporciones en todas las fases. Dicho sistema existe solamente como una solución sólida, líquida ó gaseosa, ó como una combinación de estas fases.

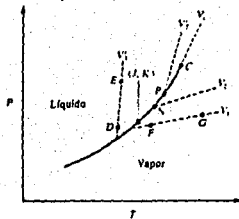


FIGURA 2.5 Diagrama PT de una sustancia pura que muestra la curva de presión de vapor y las isócoras en las regiones de una sola fase.

FIGURA 2.6 Diagrama Tx (a presión constante) de una mezcla binaria.

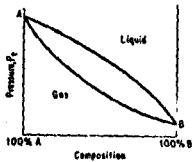
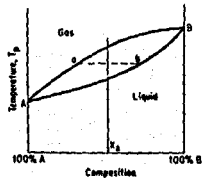
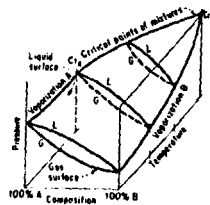


FIGURA 2.7 Diagrama Px (a temperatura constante) de una mezcla binaria.

FIGURA 2.8 Secciones Px a diferentes temperaturas de una mezcla binaria, formando la envolvente líquido-vapor del modelo PTx.



Cuando cualquier par de fases está en equilibrio se crea una figura característica en forma de "hoja" como se ilustra en la figura 2.6 con un diagrama temperatura - composición para un sistema a presión constante. Cada línea representa el lugar geométrico de las composiciones de equilibrio para una fase. Aquí la curva superior representa las composiciones de la fase gaseosa, mientras que la inferior lo hace para la fase líquida. El espacio entre ambas está compuesto por líneas de unión. Cada una es horizontal y refleja la presión y temperatura comunes para las fases en equilibrio localizadas en sus extremos. Arriba de la curva superior está la región monofásica gaseosa; abajo de la curva inferior, la región monofásica líquida. Las curvas se encuentran en un punto en los extremos de composición, que son los puntos de ebullición de los componentes puros a la presión seleccionada.

La figura 2.7 presenta un diagrama presión - composición para un sistema a temperatura constante. Aquí los puntos terminales de las curvas representan las presiones de vapor de A y B puros a la temperatura en cuestión. La posición relativa de los puntos es inversa a la de la figura 2.6 ya que el componente que tiene el punto de ebullición menor manifestará la presión de vapor mayor. De la misma forma la ubicación de las regiones líquida y gaseosa se han invertido con respecto a la figura 2.6.

Estos dos diagramas son muy familiares debido a su amplia utilización en los cálculos de destilación binaria (McCabe-Thiele). Del mismo modo, si se escoge la pareja de fases sólido - líquido, los diagramas resultantes pueden emplearse en el análisis de la cristalización fraccionada.

La presión de vapor de cada componente puro es por supuesto función de la temperatura considerada. Si se selecciona una segunda temperatura más alta, los puntos terminales del diagrama adoptarán una posición más elevada. Las dimensiones de la "hoja" cambiarán, siendo para el equilibrio líquido - vapor más angosta al incrementarse la temperatura.

Imagínese una serie de secciones gas - líquido (a ciertas temperaturas) que comiencen por debajo del punto crítico de A y terminen en el punto crítico de B. La unión de los puntos terminales forma las curvas de presión de vapor de A y B puros en los extremos del modelo. Entre los límites, las líneas superior e inferior de las secciones individuales forman una envolvente. Esta envolvente consiste en un par de superficies que encierran el espacio de líneas de unión de dos fases y separan las regiones líquida y gaseosa. Así como las curvas de presión de vapor para componentes puros terminan en un punto crítico, cada mezcla de A y B también tiene un punto crítico único. De este modo, las dos superficies se intersectan y terminan en la curva de puntos críticos (línea $Cr_A - Cr_B$). Diferentes secciones presión - composición aparecen en la figura 2.8. Nótese que el diagrama temperatura - composición es una sección horizontal de este modelo.

La envolvente líquido - gas anteriormente discutida es una de tres que constituyen un sistema mutuamente soluble en todas las fases. La figura 2.9 muestra el modelo espacial presión - temperatura - composición completo del sistema. Este modelo es realmente un conjunto de superficies que forman una figura hueca. Cada extremo del mismo es un diagrama presión - temperatura para cada uno de los componentes puros y presenta las curvas de vaporización, fusión y sublimación. Para facilitar la visualización se trazaron los diagramas presión - temperatura de ambos componentes a cada lado del modelo.

Las partes que conforman el modelo espacial se enumeran a través de un análisis de la regla de las fases en la tabla 2.2.

$$P = C - F + 2 = 4 - F$$

TABLA 2.2			
Representación espacial del comportamiento presión / temperatura / composición de una mezcla binaria			
Fases en equilibrio	Grados de libertad	VARIABLES posibles	Representación espacial
1	3	P, T, X _{A1}	Un volumen
1 y 2	2	P, T, X _{A1} , X _{A2}	Dos superficies que encierran el espacio de líneas de unión y separan los volúmenes de las fases en equilibrio
1, 2 y 3	1	P, T, X _{A1} , X _{A2} , X _{A3}	Tres líneas que subyacen sobre una superficie de unión perpendicular al plano presión - temperatura
1, 2, 3 y 4	0	P, T, X _{A1} , X _{A2} , X _{A3} , X _{A4}	Cuatro puntos que subyacen en una línea perpendicular al plano presión - temperatura. Cada punto representa la composición fija de una fase a las mismas presión y temperatura

Solamente líneas, superficies y volúmenes se presentan en el sistema bajo consideración. Cada fase presente añade una variable de composición a la presión y temperatura previamente consideradas en el análisis de la regla de las fases. El número de variables que se pueden controlar se reduce de tres en un sistema monofásico a cero en uno tetrafásico.

Cualquier estado ocurre: (a) en una superficie, (b) dentro de la figura hueca ó (c) fuera de la figura hueca. En este último caso, el punto es simplemente algún estado completamente gaseoso, líquido ó sólido, dependiendo de la ubicación. Si el punto cae sobre una superficie, representa un estado saturado y en equilibrio con al menos otra fase. Finalmente, los estados que se hallan dentro de una región hueca corresponden a

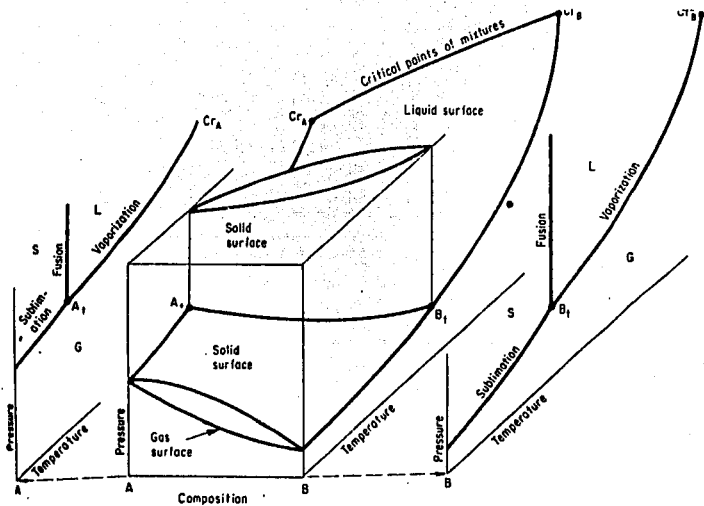


FIGURA 2.9 Modelo PTx completo para una mezcla binaria.

una mezcla de dos (ó más) fases en equilibrio (cada una de las cuales tienen separadamente representación sobre una superficie) y está sobre una línea de unión.

Este modelo espacial puede construirse a partir de una cantidad de datos limitada obtenidos mediante experimentos a temperatura ó presión constantes. Aun la información presión - temperatura de los componentes puros permite especular acerca de la forma y orientación del modelo.

A pesar de que el modelo no se utiliza directamente, su construcción permite la obtención de las proyecciones ortogonales a temperatura y presión constantes, siendo fundamental para la comprensión de tales diagramas y la interrelación entre éstos.

En adelante se profundizará el análisis del equilibrio líquido - vapor (ELV) para mezclas, ya que éste constituye el marco fenomenológico del tema a desarrollar en el presente estudio.

El equilibrio líquido - vapor se refiere a sistemas donde una sola fase líquida está en equilibrio con su vapor. En esta presentación cualitativa, como extensión de la anterior, el estudio se va a limitar a sistemas formados por dos compuestos químicos, puesto que los sistemas de mayor complejidad no pueden representarse gráficamente en forma clara y todo lo que se postule es perfectamente extensible a mezclas con más componentes.

Como debe existir al menos una fase, el número máximo de variables de la regla de fases que debe especificarse es de tres: a saber P , T y una fracción mol ó masa. Todos los estados de equilibrio del sistema pueden, por tanto, representarse en un espacio tridimensional de presión - temperatura - composición. Dentro de este espacio, los estados de dos fases que coexisten en equilibrio ($F = 4 - 2 = 2$) definen superficies. La figura 2.10 muestra un diagrama esquemático tridimensional de esas superficies para el ELV (que corresponde a una de las envolventes de la figura 2.9).

Esta figura muestra gráficamente las superficies de presión - temperatura - composición que representan estados de equilibrio de líquido y vapor saturados para sistemas binarios. La superficie inferior, PT_x , representa los estados de vapor saturado. La superficie superior, PT_x , representa estados de líquido saturado. Estas superficies se intersecan a lo largo de las líneas $UBHC_1$ y KAC_2 , que representan las curvas de presión de vapor en función de T para los componentes puros 1 y 2. Además, las superficies superior e inferior forman una superficie continua redondeada en la cima del diagrama entre C_1 y C_2 , que son los puntos críticos de los componentes puros; los puntos críticos de las diversas mezclas de 1 y 2 se localizan a lo largo de esa línea redondeada entre los puntos C_1 y C_2 . Este lugar crítico se define con los puntos donde las fases líquida y vapor en equilibrio se vuelven idénticas.

La región situada arriba de la superficie superior de la figura 2.10 corresponde al líquido subenfriado, en tanto que la región que está por debajo de la superficie inferior es la perteneciente al vapor sobrecalentado. El espacio comprendido entre esas dos superficies es la región de coexistencia de las fases líquida y vapor. Si se comienza con un líquido en F y se reduce la presión a temperatura y composición constantes a lo largo de la línea vertical FG , la primera burbuja de vapor aparece en el punto L , que se encuentra en la superficie superior; por tanto, L es un punto de burbuja y la superficie superior es la superficie de los puntos de burbuja. El estado de equilibrio de la burbuja de vapor con el líquido en L , debe representarse con un punto en la superficie inferior a la temperatura y presión de L , el cual aparece indicado por la letra V . La línea VL

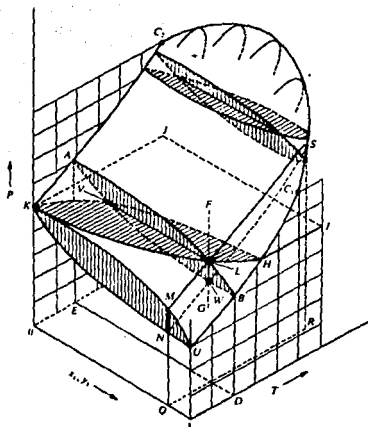


FIGURA 2.10 Envoltorio líquido - vapor de una mezcla binaria que muestra las secciones Pxy y Txy, además de la curva de puntos críticos.

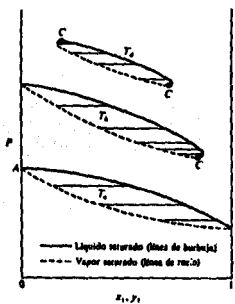


FIGURA 2.11 Tres diagramas Pxy a diferentes temperaturas; $T_3 < T_2 < T_1$, $T_3 < T_2 < T_1$, $T_3 < T_2 < T_1$.

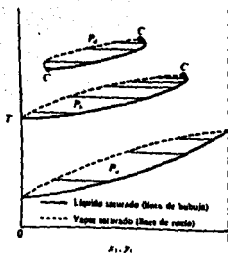


FIGURA 2.12 Tres diagramas Txy a diferentes presiones; $P_3 < P_2 < P_1$, $P_3 < P_2 < P_1$, $P_3 < P_2 < P_1$.

constituye un ejemplo de las líneas de unión, que relacionan los puntos y representan así fases en equilibrio.

Cuando la presión se sigue reduciendo a lo largo de la línea FG, cada vez más líquido se vaporiza, hasta que el proceso se completa en W. De esta forma, W se encuentra en la superficie inferior y representa un estado de vapor saturado con una composición igual a la de la mezcla. Como W es el punto donde desaparece la última gota de líquido (rocío), es un punto de rocío y la superficie inferior es una superficie de puntos de rocío. Reducciones posteriores de la presión sólo conducen al interior de la región de vapor sobrecalentado.

Dada la complejidad de la figura 2.10, los detalles característicos de un ELV binario se exponen usualmente por medio de gráficas bidimensionales que despliegan lo que se observa en varios planos que cortan al diagrama tridimensional. Los tres planos principales, cada uno perpendicular a uno de los ejes coordenados se mostraron previamente. Así pues, un plano vertical perpendicular al eje de la temperatura se delimita como ALBDEA. Las líneas de este plano representan los diagramas de fases Pxy a temperatura constante (como el de la figura 2.7). Si se proyectan las líneas de varios de estos planos en un solo plano paralelo, se obtiene un diagrama semejante al de la figura 2.11, el cual presenta gráficamente Pxy a tres temperaturas diferentes; la gráfica a T_3 representa la sección ALBDEA de la gráfica 2.10. Las líneas horizontales son líneas de unión que determinan la composición de las fases en equilibrio. La temperatura T_b está entre las dos temperaturas críticas de los componentes puros, identificadas como C_1 y C_2 en la figura 2.10; la temperatura T_d es superior a ambas temperaturas críticas. Por consiguiente, las curvas de estas dos temperaturas no se extienden por doquier en el diagrama; la primera pasa por un punto crítico de la mezcla y la segunda por dos de esos puntos. Esos tres puntos críticos se han identificado como C y cada uno es un punto tangente donde una línea horizontal toca la curva; esto se debe a que todas las líneas de unión que conectan fases en equilibrio son horizontales y la línea de unión que conecta fases idénticas (la definición de punto crítico) debe ser la última línea que corta el diagrama y se reduce a un punto.

El plano horizontal perpendicular al eje P en la figura 2.10 se identifica como HIJKLH; visto desde la parte superior, las líneas de este plano representan un diagrama Txy similar al de la figura 2.6. Cuando se proyectan varias líneas a diferentes presiones sobre un plano paralelo, el diagrama que resulta aparece como el de la figura 2.12, que es análogo al de la figura 2.11, excepto que representa valores para tres presiones constantes, P_a , P_b y P_c .

También es posible graficar la fracción molar del vapor y_1 en función de la fracción molar del líquido x_1 para las condiciones de temperatura constante de la figura 2.11, ó para las condiciones de presión constante de la figura 2.12.

El tercer plano identificado en la figura 2.10 es uno vertical perpendicular al eje de composición, e indicado por MNQRSIM. Cuando se proyectan líneas de varios de estos planos sobre un plano paralelo, se obtiene un diagrama como el que se muestra en la figura 2.13; este es un diagrama PT donde las líneas UC_1 y KC_2 son las curvas de presión de vapor para los componentes puros, que se identifican con las mismas letras que en la figura 2.10. Cada espira interior representa el comportamiento PT del líquido y del vapor saturados para una mezcla de composición fija; las diferentes espiras

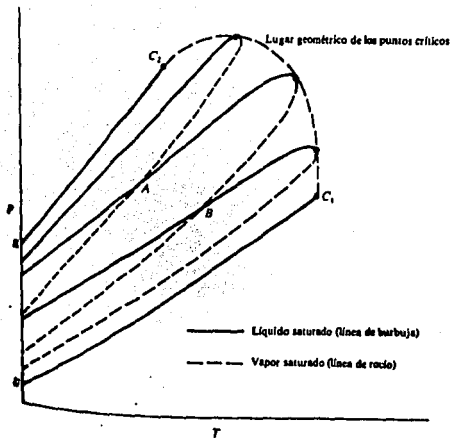


FIGURA 2.13 Diagrama PT de una mezcla binaria que muestra el lugar geométrico de los puntos críticos.

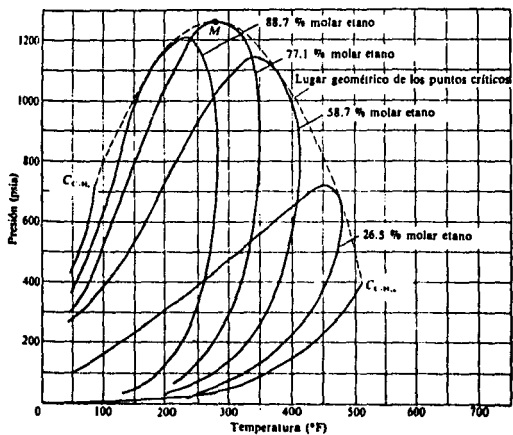


FIGURA 2.14 Diagrama PT para el sistema etano/heptano que marca la curva de puntos críticos.

corresponden a composiciones distintas. Obviamente, la relación PT para el líquido saturado difiere de las del vapor saturado para la misma composición, lo cual contrasta con el comportamiento de las sustancias puras, donde las líneas de burbuja y de rocío coinciden. En los puntos A y B de la figura 2.13, las líneas del líquido y del vapor se cortan; en esos puntos, el líquido saturado con una composición y el vapor saturado con otra composición tienen iguales T y P y, por consiguiente, las dos fases están en equilibrio. Las líneas de unión que conectan los puntos de coincidencia a A y a B son perpendiculares al plano PT, como muestra la línea de unión VL de la figura 2.10.

2.4 Punto Crítico de Sistemas Multicomponentes

El punto crítico de una mezcla binaria ocurre cuando el punto de inflexión en la espira de la figura 2.13 es tangente a la curva envolvente. Dicho de otro modo, la curva envolvente es el lugar geométrico de los puntos críticos; esto puede verificarse considerando dos espiras adyacentes y notando lo que sucede en el punto de intersección cuando su separación resulta infinitesimal. El punto crítico de una mezcla se caracteriza porque no sólo hay una igualdad entre las propiedades volumétricas y térmicas de las fases sino porque además la composiciones de éstas son idénticas. La figura 2.13 indica que la localización del punto crítico en el punto de inflexión de la espira varía de una composición a otra. Las coordenadas termodinámicas de estos puntos críticos son las que se pretenden determinar más adelante en la presente tesis.

El diagrama PT de la figura 2.14, perteneciente al sistema etano/heptano es representativo para mezclas de sustancias no polares, como los hidrocarburos. Un ejemplo de un diagrama altamente no ideal, como es el caso de la mezcla metanol/benceno, aparece en la figura 2.15. La naturaleza de las curvas en esta figura sugiere cuán difícil resulta predecir el comportamiento de las fases, particularmente para compuestos tan diferentes como el metanol y el benceno.

A continuación se presenta una somera revisión de los más trascendentes descubrimientos de los últimos treinta años en el campo del equilibrio de fases fluidas. Se ha hecho una selección, concediendo especial atención a aquellos fenómenos que pueden observarse en la cercanía de la región crítica de mezclas.

2.4.1 Curvas críticas dentro de la familia: los alcanos

Es muy conocida la curva que conecta los puntos críticos de los componentes de una mezcla binaria (figura 2.16). Esta curva continua es comúnmente observada en mezclas de moléculas similares; por ejemplo, hidrocarburos sin una marcada diferencia en el número de carbonos. Cada mezcla tiene su propio punto crítico, pero a diferencia de las sustancias puras, el equilibrio líquido - vapor puede manifestarse arriba de la temperatura crítica (figura 2.17). Además del punto crítico en sí, otro fenómeno fascinante se hace presente en esta región: la condensación retrógrada¹² (figura 2.17b).

¹² La primera referencia y el nombre de este fenómeno se encuentran en Kuenen, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden*, No. 4 (1892).

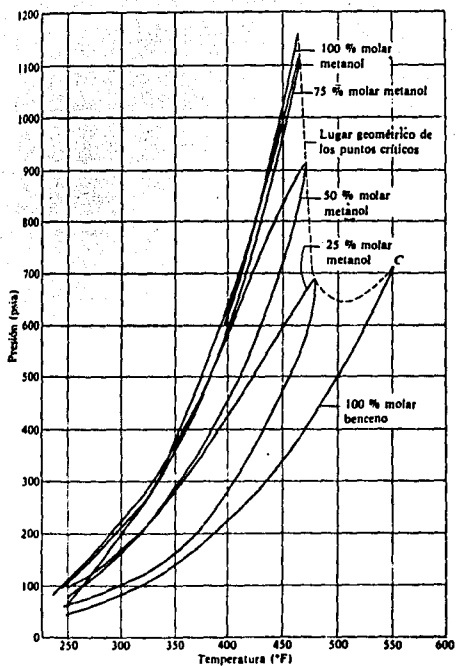


FIGURA 2.15 Diagrama PT para el sistema metanol/benceno que presenta la curva de puntos críticos.

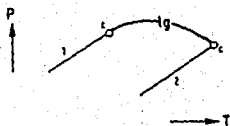


FIGURA 2.16 Curva de puntos críticos "clásica" continua (líq = gas) para una mezcla binaria.

FIGURA 2.17 Curvas de puntos de burbuja (b) y rocío (d) para: A) una sustancia pura; B) binario que presenta condensación retrógrada; C) binario que presenta evaporación retrógrada.

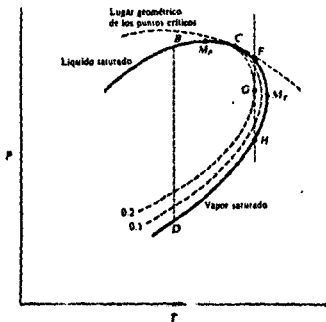
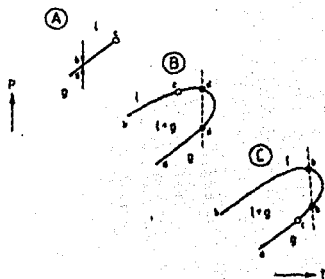


FIGURA 2.18 Sección del diagrama PT que ejemplifica el fenómeno de la condensación retrógrada.

Para componentes puros, el punto crítico está a la temperatura y la presión máximas a las que las fases líquido y vapor pueden coexistir; pero en las mezclas, en general, éste no es el caso. Por ende, en ciertas condiciones es posible observar un proceso de condensación como resultado de una reducción de la presión en un vapor supercrítico.

En la figura 2.18 se considera una sección de inflexión amplificada para una sola espira PT. Los puntos de máxima presión y de máxima temperatura se marcan como M_p y M_T . Las curvas punteadas de la figura 2.18 indican la fracción líquida respecto al sistema global en una mezcla bifásica líquido y vapor. A la izquierda del punto crítico C, una reducción en la presión, a lo largo de la línea BD, se acompaña de vaporización desde el punto de burbuja hasta el punto de rocío, como es natural. No obstante, si la condición inicial corresponde a un estado de vapor saturado, punto F, se presenta licuefacción con la reducción de la presión y llega a su máximo en G, y después tiene lugar una vaporización hasta alcanzar el punto de rocío en H. Este fenómeno se denomina condensación retrógrada y tiene una importancia considerable en la operación de ciertos pozos profundos de gas natural, donde las presiones y las temperaturas en la formación subterránea tienen aproximadamente las condiciones representadas por el punto F. Si en la superficie del pozo se mantiene la presión en un valor cercano al del punto G, se presenta una licuefacción considerable en la corriente del producto, con una separación parcial de los componentes más pesados de la mezcla. Dentro de la propia formación subterránea, la presión tiende a caer al irse extrayendo el gas; si esto no se previene, conduce a la formación de la fase líquida y consecuentemente a una reducción de la producción del pozo. Por tanto, es práctica común resaturar, es decir, los gases ligeros (a los que se han quitado los componentes pesados) se regresan a la formación subterránea para mantener elevada la presión.

Menos conocido, aunque quizá aún más intrigante es el fenómeno de la evaporación retrógrada, donde una mezcla supercrítica produce burbujas de vapor durante una compresión (figura 2.17c).

A pesar de que la condensación retrógrada puede ser benéfica y explotada para remover líquidos de gases comprimidos, se generan problemas por la formación indeseable de líquido que se presenta debido a la caída de presión en las tuberías. Recientemente ha sido sugerido por Chmowitz (1988) aprovechar el fenómeno para la separación de compuestos.

La conexión entre los puntos de burbuja, rocío y críticos es una consecuencia de la continuidad de los estados líquido y vapor, acerca de la cual escribió van der Waals. Rowlinson y Davenport (1963) descubrieron hace alrededor de treinta años que la curva crítica de mezclas de hidrocarburos puede romperse si la diferencia en el número de carbonos se incrementa ó se modifica aunque sea sutilmente la estructura molecular. Se observó que la fase líquida de mezclas ricas en metano podían fraccionarse en dos líquidos si el número de carbonos del segundo alcano excedía los cinco. La figura 2.19 ilustra la aparición de los denominados puntos críticos terminales inferior y superior (L y U), conectados por la curva de equilibrio trifásico llg.

Estos autores asimismo investigaron las consecuencias de utilizar isómeros del hexano y concluyeron que la ramificación conducía a que la aparición de la segunda fase líquida eventualmente desapareciera (figura 2.20). Es curioso observar que esta clase de equilibrio ocurre muy cerca de la curva crítica y del punto crítico del metano. No fue

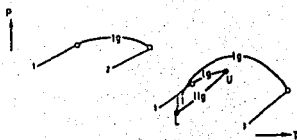


FIGURA 2.19 Romplimiento de la curva crítica para mezclas de hidrocarburos con tamaños moleculares muy diferentes; (1) metano, (2) n-pentano, (3) n-hexano; U - punto crítico terminal superior; L - punto crítico terminal inferior.

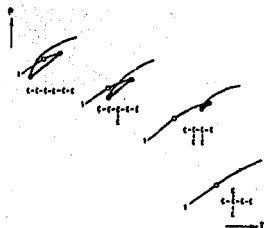


FIGURA 2.20 Curvas críticas para mezclas de (1) metano con diversos isómeros del hexano.

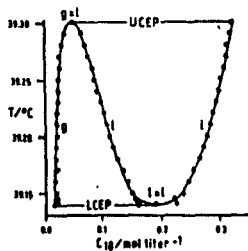


FIGURA 2.21 Comportamiento trifásico en un intervalo de 0.15°C

coincidencia que los estudios se efectuaran cuando comenzó el apogeo de los proyectos para la licuefacción del gas natural.

Este fenómeno de desdoblamiento de la fase líquida en mezclas de moléculas semejantes tiene lugar cerca del punto crítico del componente más volátil, en este caso el metano. Como consecuencia, las fases en equilibrio son ricas en dicho componente. Ambos hechos son evidentes en el trabajo de Specovius et al. (1981) sobre mezclas de etano y alcanos normales. En este caso, el n-octadecano es el primer alcano que experimenta la aparición de la segunda fase líquida (figura 2.21).

Nótese el intervalo de temperatura tan estrecho (0.15°C) en el cual toma lugar el fenómeno, solamente 7°C arriba de la temperatura crítica del etano (32°C). También véase que todas las fases son muy ricas en etano. Es casi milagroso que esta zona de tres fases haya sido identificada, aunque desde luego los investigadores saben donde buscar.

Para el n-heptadecano esta zona ha desaparecido, para el n-nonadecano se ha extendido. El origen de este fenómeno se localizó en $n = 17.6$ a partir de estudios de mezclas pseudobinarias de etano, heptadecano y octadecano normales. Dicho sitio se ha denominado punto tricrítico y da origen al fascinante fenómeno de la desaparición casi simultánea de dos interfaces (figura 2.22).

De Swaan Arons et al. han continuado esta búsqueda del punto tricrítico en sistemas de hidrocarburos con propano como el componente más volátil. Graficando sus resultados como sugirió Specovius, encontraron tal punto por debajo pero cerca de un número de carbonos igual a treinta para el segundo alcano (figura 2.23) (Peters, 1988). Las coordenadas de los números de carbonos del soluto y disolvente exhiben un interrelación como la que se presenta en la figura 2.24. Debe mencionarse que en procesos como el deasfaltado de propano, la extracción de petróleo residual y el fraccionamiento polimérico se hace uso de estos fenómenos (McHugh y Krukoniš, 1986) y que hay suficiente entendimiento para realizar simulación de procesos (Cotterman, 1985).

2.4.2 El disolvente no es miembro de la familia

El comportamiento de fases descrito se manifiesta en moléculas construidas con fragmentos afines. Ahora toca el turno a análisis similares, de gran importancia para el pujante proceso de recuperación de crudo a través de inyección de gas. Se principia con el estudio de sistemas dióxido de carbono - alcanos. Esta investigación fue desarrollada originalmente por Schneider et al. (1972) y contribuyó de manera significativa a impulsar la evolución hacia el estudio del equilibrio de fases con variaciones en la estructura molecular (figura 2.25). Primeramente se nota que las mezclas de dióxido de carbono y n-octano experimentan una miscibilidad limitada en fase líquida por debajo de una cierta temperatura no muy sensible a la presión. Esto introduce un domo líquido - líquido en el espacio PTx. A bajas presiones las dos fases líquidas están en equilibrio con la fase vapor, dicho equilibrio llg se indica en la figura 2.25.

Por otro lado, se hace patente que para el n-octano la curva crítica lg tiene la trayectoria continua usual. Si el número de carbonos crece hasta superar los trece se observa que la fase líquida se divide con una temperatura crítica de consolución superior



FIGURA 2.22 El fenómeno tricrítico.

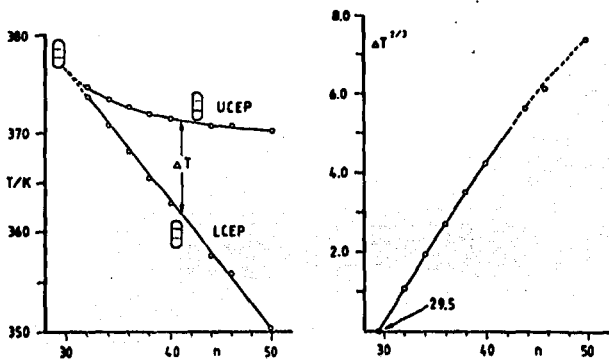


FIGURA 2.23 Búsqueda del punto tricrítico en sistemas de propano - alcanos normales.

en aumento. Para un número de carbonos mayor ó igual a catorce el comportamiento PT es más fascinante porque la curva crítica líquido - líquido muestra una transición continua hacia la curva crítica líquido - gas. Pero ¿qué sucede entre $n = 13$ y $n = 14$? Actualmente prosiguen las investigaciones sobre este punto.

También se han conducido experimentos con amoníaco y nitrógeno como disolventes supercríticos, helio y metanol, además de incluir al naftaleno en fase sólida. Los resultados han sido insospechados y de gran impacto tecnológico, pero es notorio que todavía existe un vasto y excitante horizonte de investigación que espera ser esclarecido.

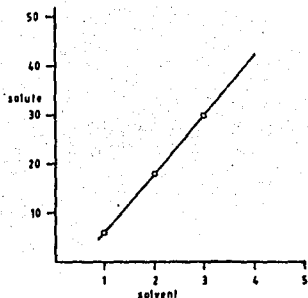


FIGURA 2.24 Coordenadas de los números de carbonos del soluto y el disolvente del punto tricrítico en binarios de alcanos normales.

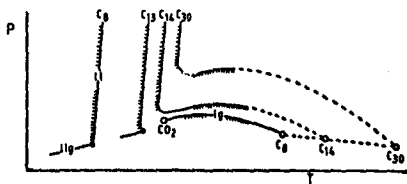


FIGURA 2.25 Curvas críticas esquemáticas de sistemas de dióxido de carbono y alcanos normales.

CAPÍTULO TERCERO

“REVISIÓN DE LAS ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS MÁS RELEVANTES”

Desde la época de van der Waals, hace más de cien años, ha habido una constante proliferación de ecuaciones de estado para representar el comportamiento presión - volumen - temperatura - composición de los fluidos. Existen dos razones evidentes para explicar la intensa actividad en este campo a través de tan prolongado período de tiempo. La primera es que el problema de desarrollar una ecuación de estado es matemáticamente fascinante y particularmente exasperante, ya que al menos en primera instancia, parece una cuestión simple. El examen de datos en forma tabular ó gráfica pueden hacer creer que no es difícil encontrar una expresión algebraica satisfactoria. La segunda razón concierne al poder excepcional y la utilidad de una ecuación de estado. Al combinarse con las relaciones termodinámicas apropiadas, una buena ecuación puede predecir con precisión los cambios isotérmicos en la capacidad calorífica, entalpía, entropía y fugacidad, presión de vapor, calor latente de vaporización, coeficientes de actividad, así como el equilibrio líquido - vapor en mezclas, sin mencionar su colaboración en las correlaciones de propiedades de transporte.

Las ecuaciones propuestas han variado desde expresiones simples con uno ó dos parámetros hasta formas complejas con más de cincuenta constantes. Las ecuaciones más complicadas han sido empleadas para trabajos de alta precisión y pueden hallarse en la literatura algunas muy interesantes y útiles, como la de Benedict - Webb - Rubin (1940), la de Strohbridge (1962), la forma virial de Onnes a la 17ª potencia del volumen (1901), la de Martin - Stanford (1974), y algunas recientes formulaciones semiteóricas con dos ó tres docenas de constantes universales y un puñado de parámetros moleculares característicos de la sustancia a ser representada. No obstante, estas largas e intrincadas ecuaciones, que son deseables para la reproducción precisa de los datos PvT y la determinación de propiedades termodinámicas simples, no son adecuadas para las extensivas rutinas de cálculos termodinámicos tales como la predicción de la presión de vapor y el calor latente de vaporización, modelamiento volumétrico y coeficientes de fugacidad de mezclas multicomponentes, además de los coeficientes de distribución líquido - vapor, puesto que dichas tareas requieren manipulaciones tediosas, de difícil convergencia y frecuentemente con múltiples resultados, lo cual genera un requerimiento elevado de memoria y lentos procesos iterativos.

El atractivo entonces, de las ecuaciones de estado más simples, recae en la sencillez de los cálculos que es imperativo efectuar. La inmensa mayoría de esta clase de ecuaciones son explícitas para la presión y cúbicas en volumen e incluyen las afamadas ecuaciones de van der Waals (1873), Clausius (1881), Berthelot (1899), Onnes virial

de tercer grado (1901), Redlich - Kwong (1949), Wilson (1964), Barner - Pigford - Schreiner (1966), Martin (1967), Lee - Edmister (1971), Soave - Redlich - Kwong (1972), Dingrati - Thodos (1975), Usdin - McAuliffe (1976), Redlich (1975), Peng - Robinson (1976), Fuller (1976), Won (1976), Soave - Redlich - Kwong - Mathias (1983), Soave (1984), Gibbons - Laughton (1984), Peng - Robinson - Stryjek - Vera (1986), etc. Este abigarrado y selecto grupo de ecuaciones serán analizado a continuación.

Si se está en busca de una ecuación de estado apta para cierto desarrollo y se han descartado las ecuaciones largas y complejas por ser excesivamente densas en cuanto a su manipulación, sin dar como recompensa un resultado considerablemente superior, y se desea recurrir a una sencilla ecuación cúbica, parecería que el camino es llano. Mas no es así; basta una simple hojeada a la lista de ecuaciones disponibles de esta clase para darse cuenta de la magnitud del problema. Se está ante una disyuntiva semejante a la del espejo de la madrastra de Blanca Nieves cuando se le preguntó: "Espejito, espejito, ¿cuál de todas es la más bella?".

3.1 Ecuaciones Cúbicas

Entre todos los tipos de ecuaciones de estado, la clase más difundida está compuesta por las denominadas "ecuaciones cúbicas", las cuales generalmente se escriben como una función explícita de la presión:

$$P = f(T, v) \quad (3.1)$$

para componentes puros; y para mezclas:

$$P = f(T, v, x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (3.2)$$

Tales expresiones toman su nombre de que al desarrollarse, se encuentra una ecuación cúbica en el volumen, la cual puede resolverse por medio de métodos analíticos rápidos y precisos¹, sin ambigüedad en la selección de las raíces; evitándose así uno de los problemas principales que presentan las ecuaciones de estado más complejas.

3.2 Ecuación Generatriz de todas las Ecuaciones Cúbicas en Volumen

El análisis será iniciado mediante el establecimiento de la forma más general de la ecuación de estado cúbica en volumen presentada por Martin (1979); con la presión (P) como función del volumen molar (v) y la temperatura (T):

$$P = \frac{RT}{v} - \frac{\alpha(T)}{(v + \beta)(v + \gamma)} + \frac{\delta(T)}{v(v + \beta)(v + \gamma)} \quad (3.3)$$

¹ Como el famoso método de Cardano - Tartaglia.

donde R es la constante universal de los gases, α y δ son funciones de la temperatura, β y γ son constantes. Estas últimas pueden también considerarse como dependientes de la temperatura, aunque normalmente la mejora obtenida es marginal. A través de la especialización de las constantes y recurriendo a un simple arreglo algebraico que incluye desplazamientos sobre el volumen, todas las variantes de las ecuaciones de estado cúbicas pueden generarse fácilmente a partir de la ecuación (3.3). A continuación se dan algunos ejemplos relevantes.

I. Haciendo $\beta = \gamma = 0$ resulta:

$$P = \frac{RT}{v} - \frac{\alpha}{v^2} + \frac{\delta}{v^3} \quad (3.4)$$

la cual es la ecuación virial (tercer grado) de Ornes (1901).

II. Arreglando la ecuación (3.3) se obtiene:

$$P = \frac{RT(v + \beta)}{v(v + \beta)} - \frac{\alpha v + \alpha\gamma - \alpha\gamma}{v(v + \beta)(v + \gamma)} + \frac{\delta}{v(v + \beta)(v + \gamma)} \quad (3.5)$$

$$P = \frac{RT}{v + \beta} - \frac{\alpha - \beta RT}{v(v + \beta)} + \frac{\alpha\gamma + \delta}{v(v + \beta)(v + \gamma)} \quad (3.6)$$

Ahora se hace $\beta = -b$, $\alpha - \beta RT = a$, $\alpha\gamma + \delta = c$ para encontrar:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v - b)} + \frac{c}{v(v - b)(v + b)} \quad (3.7)$$

la cual es la ecuación de Lee - Edmister (1971), que para sorpresa de algunos es sólo una expresión modificada de $P = RT/v - \alpha/v(v + \beta) + \delta/v(v + \beta)(v - \beta)$.

III. Tomando $\delta = 0$ en la ecuación (3.3) se llega a:

$$P = \frac{RT}{v} - \frac{\alpha}{(v + \beta)(v + \gamma)} \quad (3.8)$$

En seguida se traslada por t el volumen, de manera que:

$$P = \frac{RT}{v-t} \frac{\alpha}{(v-t+\beta)(v-t+\gamma)} \quad (3.9)$$

Se prosigue sustituyendo $t = \beta = b, \gamma = 2t = 2\beta, \alpha = a$:

$$P = \frac{RT}{v-b} \frac{a}{v(v+b)} \quad (3.10)$$

que es la conocida ecuación de Redlich - Kwong (1949).

IV. Si en la ecuación (3.9) se hace $\beta = \gamma = t = b, \alpha = a$, se tiene:

$$P = \frac{RT}{v-b} \frac{a}{v^2} \quad (3.11)$$

la cual es la importantísima ecuación de van der Waals (1873).

V. Si se traslada la ecuación (3.8) por $\beta + t$, en lugar de hacerlo simplemente por t como en el caso de la ecuación (3.9):

$$P = \frac{RT}{v-\beta-t} \frac{\alpha}{(v-\beta-t+\beta)(v\cdot\beta-t+\gamma)} \quad (3.12)$$

Imponiendo $\beta = b, \gamma = \beta, \alpha = a$ se obtiene:

$$P = \frac{RT}{v-t-b} \frac{a}{(v-t)^2} \quad (3.13)$$

la cual es la ecuación de Martín (1967). También puede encontrarse trasladando la ecuación de van der Waals por t .

VI. Si en la ecuación (3.9) se reemplaza $t = \beta = b, \gamma = t + c$ y $\alpha = a$ resulta:

$$P = \frac{RT}{v-b} \frac{a}{v(v+c)} \quad (3.14)$$

que es la forma de la ecuación dada por Usdin y McAuliffe (1976) y por Fuller (1976).

VII. Trabajando nuevamente con la ecuación (3.9), asignando $t = b$, $\beta = (2 + \sqrt{2})b$, $\gamma = (2 - \sqrt{2})b$, y $\alpha = a$ se arriba a lo siguiente:

$$P = \frac{RT}{v-b} \frac{a}{[v-b+(2+\sqrt{2})b][v-b+(2-\sqrt{2})b]} \quad (3.15)$$

$$P = \frac{RT}{v-b} \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (3.16)$$

El denominador del último término puede factorizarse para dar:

$$P = \frac{RT}{v-b} \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (3.17)$$

la cual es la difundida ecuación de Peng - Robinson (1976).

VIII. Una forma no reportada en la literatura, pero que exhibe interesantes propiedades se deduce a partir de la ecuación (3.9) haciendo $t = b = (\beta + \gamma)/2$, $c = -[(\beta - \gamma)/2]^2$, y $a = \alpha$, transformándose en:

$$P = \frac{RT}{v-b} \frac{a}{v^2 + c} \quad (3.18)$$

Un caso particular de esta expresión se da si $\gamma = -\beta$, entonces:

$$P = \frac{RT}{v} \frac{a}{v^2 + c} \quad (3.19)$$

Es factible proponer otros muchos ejemplos además de estos ocho, lo cual no añadiría ninguna innovación a la técnica de manipulación algebraica de la ecuación (3.3) anteriormente esbozada.

El porqué las ecuaciones cúbicas han sido tan atendidas recae en que son las formas polinomiales más sencillas capaces de alcanzar el límite del gas ideal cuando $v \rightarrow \infty$ y de representar tanto a la fase líquida como a la gaseosa; de ahí su simplicidad, corto tiempo de cómputo y fácil adaptabilidad.

Otro punto notable es que la aplicación del Principio de Estados Correspondientes permite definir los parámetros de la ecuación de estado en términos de propiedades

características y bastante difundidas de las sustancias, como por ejemplo las propiedades críticas, con lo cual su aplicabilidad es casi universal.

Claramente, si todas las ecuaciones cúbicas son meramente casos particulares de la ecuación (3.3), manifestarán por igual (aunque en diferentes magnitudes) las características matemáticas que les concede su forma analítica.

3.3 Características Generales

El requisito ineludible para hacer uso de las ecuaciones anteriormente presentadas es definir el valor numérico de los parámetros implicados. Lo anterior puede realizarse mediante el método clásico de van der Waals (1873), que consiste en establecer que las dos primeras derivadas de la presión con respecto al volumen son iguales a cero en el punto crítico:

$$\frac{dP}{dv_T} = \frac{d^2P}{dv_T^2} = 0 \quad \text{a } P_c, v_c, T_c \quad (3.20)$$

ó por un método alternativo que aprovecha la circunstancia de que en el punto crítico las tres raíces de la ecuación son idénticas, como explican Martín y Hou (1955). Esta última metodología es más simple.

Junto con la ecuación de estado original aplicada en el punto crítico, las condiciones antes presentadas permiten la evaluación de tres parámetros independientes en términos de las propiedades críticas. Desafortunadamente, en muchos casos estas propiedades no son suficientes para establecer los parámetros de la ecuación de estado de manera que arroje resultados confiables. Además, en la ecuación (3.3) se tienen cuatro incógnitas α , β , γ y δ ; el cuarto parámetro debe fijarse arbitrariamente atendiendo a otras consideraciones. El compromiso consiste en encontrar el mejor juego de parámetros α , β , γ y δ , tal que aproxime el comportamiento real de las sustancias. Diversos autores han resuelto el problema proponiendo conjuntos particulares para dar origen a ecuaciones de estado individuales con características propias, las cuales se revisarán posteriormente.

El factor de compresibilidad crítico (Z_c), predicho por las ecuaciones de estado cúbicas es generalmente diferente al experimental y en ocasiones se utiliza como un parámetro ajustable. Abbott (1979) describió el compromiso que debe hacerse entre la reproducción de dicho factor de compresibilidad crítico y de la isoterma crítica en las regiones de baja y alta densidad. Martín (1979) estableció que el compromiso se presenta entre la reproducción del factor de compresibilidad crítico y el segundo coeficiente virial reducido sobre la isoterma crítica (B_c) y sugirió que la diferencia ($Z_c - B_c$) debía ser minimizada.

Ahora bien, otro rasgo trascendental de estas ecuaciones de estado radica en que no solamente son aplicables a sustancias puras, sino que una vez definidos los parámetros para tales sustancias, mediante la introducción de reglas de mezclado adecuadas, se pueden determinar los parámetros de la mezcla y la ecuación se emplea directamente.

En virtud de que las ecuaciones de estado pueden usarse para representar las densidades de las fases líquida y vapor, presiones de vapor, fugacidades de los componentes de una mezcla líquida ó gaseosa, desviaciones de las propiedades térmicas de la idealidad, equilibrio líquido - vapor, los parámetros pueden seleccionarse para conseguir ajustes precisos de algunas de estas propiedades, aunque los resultados de otras puedan no ser satisfactorios. A pesar de esto, su simplicidad y éxito práctico en la determinación del equilibrio de fases, continúa impulsando la investigación en este campo.

Conocidos los parámetros para el fluido en particular, se puede calcular la presión en función del volumen para diferentes valores de la temperatura. La figura 3.1 es un diagrama Pv esquemático que muestra tres de esas isoterma. La curva que representa los estados de líquido saturado y de vapor saturado se han dibujado en trazo más fuerte. Para la isoterma $T_1 > T_c$, la presión es una función decreciente monótonica al aumentar el volumen molar. La isoterma crítica (marcada con T_c) presenta una inflexión horizontal en C, característica del punto crítico que permite establecer las ecuaciones (3.20). Para la isoterma $T_2 < T_c$, la presión disminuye rápidamente al aumentar el volumen en la región líquida; se hace mínima después de cruzar la línea de líquido saturado y aumenta hasta un máximo, para luego disminuir, cruzar la línea de vapor saturado y continuar decreciendo en la región de vapor. Las isothermas experimentales, como se vio en el capítulo previo, no ofrecen esa transición suave de la región líquida a la de vapor; antes bien, presentan un segmento horizontal dentro de la zona bifásica (dentro de la envolvente donde coexisten líquido y vapor en proporciones variables) que va de una a otra línea de saturación, como muestra la línea punteada de la figura 3.1. Este comportamiento no puede representarse analíticamente, y debe aceptarse como inevitable el comportamiento poco realista de la ecuación de estado cúbica en esta región.

A decir verdad, el comportamiento Pv predicho en la zona difásica por una ecuación cúbica apropiada no es del todo falso. Como se verá en capítulos posteriores, cuando la presión disminuye en un líquido saturado exento de lugares de nucleación de vapor, en un experimento cuidadosamente controlado, la vaporización no se presenta y la fase líquida persiste aún a presiones muy por debajo de su presión de vapor. En forma similar, elevando la presión en un vapor saturado, durante un experimento controlado, no se produce condensación y el vapor persiste a presiones bastante superiores a la presión de vapor. Estos estados de no equilibrio ó metaestables en el líquido sobrecalentado ó vapor subenfriado están próximos a los descritos por aquellas porciones de las isothermas que están situadas dentro de la región difásica en el diagrama Pv.

Por la naturaleza matemática de las ecuaciones de estado cúbicas, al resolverse para el volumen se encuentran tres raíces. Físicamente los valores significativos del volumen siempre son reales, positivos y mayores que la constante b^2 .

En la figura 3.1 se ve que cuando $T > T_c$, cualquier valor de la presión conduce a una solución con una sola raíz real positiva y dos raíces complejas conjugadas. Cuando $T = T_c$, lo antes dicho sigue siendo válido, excepto a la presión crítica donde existen tres

² El conocido parámetro de covolumen presente en ecuaciones como la de van der Waals, Redlich - Kwong, Soave y Peng - Robinson.

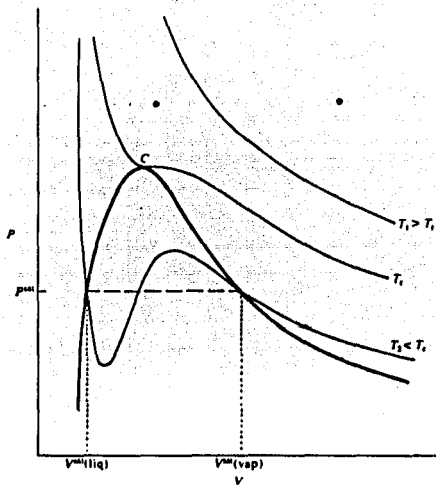


FIGURA 3.1 Isothermas calculadas mediante una ecuación de estado cúbica.

raíces, todas iguales al volumen crítico v_c . Para $T < T_c$ a presiones elevadas ($P > P_c$) sólo existe una raíz real positiva, pero en el intervalo de presiones bajas ($P < P_c$) se tienen tres raíces reales positivas; en este caso, la raíz intermedia no tiene significado, la raíz menor es un volumen de líquido ó cuasilíquido y la raíz mayor es un volumen de vapor ó cuasivapor. Los volúmenes de líquidos y vapores saturados están dados por la raíz menor y mayor, respectivamente, cuando la presión corresponde a la presión de vapor.

3.4 Descripción de las Principales Ecuaciones de Estado

La más antigua, simple y bien conocida ecuación de estado cúbica, fue la concebida por un físico holandés, Johannes Diderick van der Waals (1873) en el siglo XIX:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (3.21)$$

donde a y b son constantes positivas³.

En esta ecuación, el primer término del segundo miembro expresa (aunque en una forma simplificada) el efecto de la repulsión entre las moléculas, imaginadas como esferas duras, mientras que el segundo término (teóricamente muy estudiado) representa las fuerzas de atracción debidas a las fuerzas de van der Waals. A pesar de su aparente simplicidad, la ecuación de van der Waals proporciona una descripción correcta (al menos cualitativamente) del comportamiento PvT de las sustancias, en los estados líquido y gaseoso. La teoría que sustenta esta ecuación acerca de la continuidad de los estados líquido y vapor, y la ecuación misma constituyen una obra maestra del pensamiento científico que van der Waals legó en su disertación doctoral⁴.

Con el advenimiento de las computadoras electrónicas, el método de cálculo de propiedades termodinámicas y equilibrio de fases a través de las ecuaciones de estado probó ser una herramienta muy poderosa, lo cual contribuyó al enorme impulso por desarrollar nuevas y más precisas expresiones de esta clase.

Entre la multitud de ecuaciones propuestas, la que recibió mayor atención en el pasado fue la presentada por Redlich y Kwong (1949). Esta fue la primera ampliamente aceptada como instrumento para los cálculos ingenieriles de fugacidades. La ecuación se construyó para satisfacer las condiciones límite en los intervalos de bajas y altas densidades. En el límite de densidad baja se postuló que la ecuación diera un segundo coeficiente virial aceptable:

$$B = b - \frac{\text{constante}}{T^{3/2}} \quad (3.22)$$

³ Si tanto a como b son iguales a cero se recupera la ecuación del gas ideal $Pv = RT$.

⁴ van der Waals, J.D., "Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistoftoestand", Doctoral Dissertation, Leiden (1873).

A densidades elevadas se subrayó que conforme P tiende al infinito, el volumen reducido se aproxima a 0.26. Esto sugiere una relación simple para el volumen excluido: $b = 0.26vc$. Para cumplir de igual manera las condiciones del punto crítico, ecuaciones (3.20), la ecuación presenta la forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a/T^{0.5}}{v(v+b)} \quad (3.23)$$

la cual es una modificación de la ecuación de van der Waals que a decir de los autores "toma en consideración diversos aspectos tanto teóricos como prácticos, aunque es esencialmente empírica".

Así, una perspectiva física simple y condiciones de frontera adecuadas condujeron a la formulación de la primera ecuación del tipo "van der Waals" cuantitativamente exitosa. Encontró pronta aceptación para el tratamiento de gases, aunque todavía no era aplicable para el estado líquido ni el equilibrio de fases. A pesar de ello, retuvo su supremacía por más de tres décadas.

El triunfo de la ecuación de Redlich - Kwong estimuló a numerosos Investigadores a proponer diversos métodos para mejorarla. Horvath (1974) hizo una revisión de tales modificaciones hasta la década de los 70's y encontró que podían englobarse en dos vertientes de investigación principales: la adopción de una mejor dependencia de la temperatura para los parámetros ó el cambio de la forma funcional de la dependencia $P(v)$.

Sin lugar a dudas, si hubiera que seleccionar la ecuación de estado cúbica más exitosa, que haya sido objeto de mayor estudio, comparación, análisis y mejoras, la cual se haya empleado en una mayor diversidad de aplicaciones, habría que pensar en dos de ellas: la ecuación de Soave - Redlich - Kwong (Soave, 1972) y la ecuación de Peng - Robinson (Peng y Robinson, 1976). Por las razones precedentes se utilizaron como ecuaciones precursoras en este trabajo.

3.4.1 Ecuación de Soave - Redlich - Kwong (1972)

Los puntos más relevantes del trabajo de Soave pueden sumarse como sigue:

1) Reconoció el hecho de que los pobres resultados del equilibrio líquido - vapor encontrados con las ecuaciones anteriores (específicamente la de Redlich - Kwong) no se deben solamente a la imperfección de las reglas de mezclado, sino también a la falta de precisión para expresar la dependencia de la temperatura.

2) Defendió el concepto de que una mejora en la reproducción de las condiciones de saturación de las sustancias puras conduce a una mejora para las mezclas. Esta no es una condición suficiente para un buen ajuste de mezclas, pero sí es una condición necesaria.

3) Introdujo el factor acéntrico de Pitzer (ω), como tercer parámetro del Principio de Estados Correspondientes (además de las constantes críticas T_c y P_c), dentro de la correlación de la constante "a" con la temperatura.

4) Extendió el tratamiento de la ecuación a mezclas usando la regla de mezclado clásica de van der Waals, aunque aclara que en el caso de sistemas que incluyan dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y compuestos polares es necesario incluir un factor empírico de corrección K_{ij} .

El modelo es el siguiente:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)}$$

$$a_i(T) = 0.42747 \frac{(RT_{c_i})^2}{P_{c_i}} (1 + m_i(1 - T/T_{c_i})^{0.5})^2$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}}$$
(3.24)

$$m_i = 0.480 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2$$

$$Z_c = 0.333$$

Mezclas:

$$a = \left(\sum_i x_i a_i^{0.5} \right)^2$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$
(3.25)

3.4.2 Ecuación de Peng - Robinson (1976)

En este estudio se presentaron las siguientes consideraciones y resultados trascendentes:

1) Se estableció que la principal desventaja de las ecuaciones de Redlich - Kwong y Soave - Redlich - Kwong es que generan densidades del líquido erróneas a pesar de que las correspondientes al vapor son satisfactorias.

2) Se aclaró que a pesar de que no puede esperarse que una ecuación de estado de dos constantes proporcione predicciones correctas de todas las propiedades termodinámicas, es posible mejorar los resultados obtenidos para el equilibrio líquido - vapor.

3) Se reconoció que las ecuaciones de estado derivadas de la de van der Waals, condensen dos términos, el primero de los cuales habla de la repulsión intermolecular, a

través del parámetro b , que está relacionado al volumen de las esferas duras; mientras que el segundo intenta representar las fuerzas de atracción, mediante el parámetro a .

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{g(v)} \quad (3.26)$$

4) Un estudio de las ecuaciones de estado empíricas de esta forma indicó que seleccionando una función $g(v)$ adecuada, el factor de compresibilidad crítico calculado puede aproximarse a un valor más realista. Esto trae consigo un desenvolvimiento mejorado en la vecindad de la región crítica y en la predicción de las densidades líquidas.

5) Las reglas de mezclado no emplean más de un parámetro de interacción binario que es independiente de la temperatura, presión y composición.

6) La ecuación es aplicable a los cálculos de todas las propiedades termodinámicas para sistemas de hidrocarburos.

La ecuación se define como:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)}$$

$$a_i(T) = 0.45724 \frac{(RT_c)_i^2}{P_{c_i}} (1 + \kappa_i (1 - [T/T_c]^{1/2}))^2$$

$$b_i = 0.07780 \frac{RT_c}{P_{c_i}}$$

$$\kappa_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2$$

$$Z_c = 0.307$$
(3.27)

Mezclas:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$
(3.28)

donde:

$$a_{ij} = (1 \cdot K_{ij})(a_i a_j)^{1/2}$$

Con objeto de perfeccionar las ya en sí exitosas ecuaciones de Soave - Redlich - Kwong y Peng - Robinson aparecieron dos excelentes publicaciones en 1983 y 1986, respectivamente.

3.4.3 Ecuación de Soave - Redlich - Kwong - Mathias (1983)

El trabajo de Paul M. Mathias contiene las siguientes aportaciones relevantes:

1) Apuntó que entre los métodos prácticos para representar el equilibrio de fases, las ecuaciones de estado ocupan el primer sitio (sobre los métodos duales) ya que son capaces de representar hasta el complicado comportamiento de la región crítica consistentemente.

2) Recalcó la importancia de contar con una ecuación de estado aplicable a sistemas que contengan compuestos polares. La ecuación es por tanto, un intento por extender el planteamiento de Soave (1972) a sustancias altamente polares como el agua y los alcoholes.

3) La modificación radica en redefinir la dependencia de la temperatura del parámetro "a" introduciendo una nueva constante polar para cada componente denominada "p". Esto mejora considerablemente los resultados obtenidos al calcular presiones de vapor.

La ecuación queda definida mediante:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)}$$

$$a_i(T) = 0.42747 \frac{(RT_c)_i^2}{P_{c_i}} \left(1 + m_i [1 - (T/T_c)_i]^{0.5} \right) \cdot p_i (1 - T/T_c_i) (0.7 - T/T_c_i)^2 \quad (3.29)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}}$$

$$m_i = 0.48508 + 1.55191 \omega_i - 0.15613 \omega_i^2$$

$$Z_c = 0.333$$

Mezclas:

Ecuaciones (2.28)

3.4.4 Ecuación de Peng - Robinson - Stryjek - Vera (1986)

Stryjek y Vera propusieron una simple aunque interesante modificación de la ecuación de estado de Peng - Robinson, con las siguientes características:

1) La introducción de un parámetro ajustable por cada compuesto " κ_1 ", para temperaturas reducidas inferiores a 0.7 permite extender el uso de las ecuaciones de estado a la región de temperaturas reducidas bajas.

2) Los autores determinaron los valores de dicho parámetro para más de noventa compuestos de interés Industrial. Incluyeron hidrocarburos ligeros y pesados; compuestos polares como cetonas, éteres, aromáticos polares; compuestos de asociación, como alcoholes y agua; y otros como dióxido de carbono, amoníaco, etc.

3) La ecuación PRSV reproduce las presiones de vapor de los compuestos puros con una precisión mayor a 1% abajo de 1.5 kPa.

4) El equilibrio líquido - vapor de mezclas binarias del tipo no polar - no polar pueden representarse con una precisión equivalente a los métodos duales estándares usando parámetros de Interacción binaria únicos. Estos parámetros muestran una ligera dependencia de la temperatura y en general siguen un comportamiento lineal.

5) Sistemas que contienen compuestos polares y aromáticos pueden ser representados igualmente con el empleo de un solo parámetro de Interacción.

El modelo consiste en:

$$P = \frac{RT}{v-b} \frac{a(T)}{v^2 + 2bv - b^2}$$

$$a_i(T) = 0.457235 \frac{(RT_{c_i})^2}{P_{c_i}} (1 + \kappa_i [1 - (T/T_{c_i})^{0.5}])^2 \quad (3.30)$$

$$\kappa_i = \kappa_{0i} + \kappa_{1i} [1 + (T/T_{c_i})^{0.5}] (0.7 - T/T_{c_i})$$

$$b_i = 0.077796 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}}$$

$$\kappa_{0i} = 0.378893 + 1.4897153\omega_i - 0.17131848\omega_i^2 + 0.0196554\omega_i^3$$

$$Z_c = 0.307$$

Mezclas:

Ecuaciones (3.28)

Las ecuaciones de estado previamente descritas serán las utilizadas en los capítulos siguientes para la determinación de los puntos críticos.

CAPÍTULO CUARTO

“CRITERIOS TERMODINÁMICOS DEL EQUILIBRIO DE FASES”

Para un sistema heterogéneo formado por varias fases, cualquier propiedad extensiva se calcula mediante la suma de las propiedades de cada una de las fases presentes. Sea F cualquier propiedad extensiva como $F = \{U, H, S, A, G, V\}$ entonces se cumple que:

$$F^{\text{total}} = F^{\alpha} + F^{\beta} + F^{\gamma} + \dots \quad (4.1)$$

donde F^{total} , F^{α} , F^{β} y F^{γ} son la propiedad total del sistema, la propiedad de la fase α , β y γ respectivamente.

Entonces, para calcular las propiedades de cualquier sistema, sin importar de cuantas fases esté formado, es necesario aprender a calcular las propiedades de cada fase por separado. Esto es, el desarrollo matemático se requiere sólo para sistemas homogéneos (de una sola fase).

Por otra parte, existe una clase especial de sistemas conocidos como sistemas simples, los cuales tienen como rasgo distintivo estar desprovistos de cualquier frontera interna adiabática, rígida e impermeable. En contraposición, los sistemas compuestos contienen dos ó más subsistemas simples. No hay restricción en cuanto a la naturaleza de las fronteras entre éstos. Para todos los sistemas simples existen estados de equilibrio, mientras que para los compuestos, cada subsistema alcanzará el suyo separadamente.

4.1 Ecuación Fundamental de la Termodinámica

Considérese un sistema simple cerrado de composición constante con el cual se interaccionará mediante un proceso reversible, esto es, un proceso que ocurre lentamente con cambios infinitesimales en las propiedades del mismo.

Sean dQ y dW las cantidades de calor y trabajo, respectivamente, que se proporcionan al sistema de los alrededores.

La Primera Ley de la Termodinámica aplicada a este proceso está dada por la siguiente ecuación¹:

$$dU = dQ + dW \quad (4.2)$$

donde dU es la variación que sufre la energía interna total del sistema.

Como los sistemas a considerar sólo desarrollan trabajo de expansión - compresión:

¹ La convención en este caso es que tanto el calor como el trabajo transferidos de los alrededores al sistema son positivos.

$$dW = - PdV \quad (4.3)$$

donde dV es el cambio en el volumen total del sistema y P es la presión del mismo. Como el proceso es reversible, entonces las presiones del sistema y de los alrededores son virtualmente idénticas.

La Segunda Ley de la Termodinámica aplicada al proceso en cuestión puede establecerse de la siguiente forma:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (4.4)$$

donde dS es el cambio de la entropía del sistema y T su temperatura. Nuevamente, como el proceso es reversible, las temperaturas del sistema y los alrededores son prácticamente iguales y no se manifiesta generación de entropía; por lo tanto, la ecuación (4.4) es exacta en este caso.

Despejando dQ de la ecuación (4.4) y sustituyendo, junto con la ecuación (4.3) en (4.2), se obtiene:

$$dU = TdS - PdV \quad (4.5)$$

Esta es la forma diferencial de Ecuación Fundamental de la Termodinámica para sistemas cerrados² y relaciona las propiedades del sistema en equilibrio. Desde el punto de vista matemático las propiedades del sistema (U , S , V , T y P) son funciones continuas y diferenciables, por ende, la ecuación (4.5) es una diferencial exacta.

Es muy interesante apuntar lo que escribió J.W. Gibbs en su segundo trabajo "Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties of Substances by Means of Surfaces" (1873) acerca de esta expresión:

"Las principales propiedades termodinámicas de un fluido están determinadas por las relaciones que existen entre el volumen, presión, temperatura, energía y entropía de una masa dada del fluido en un estado de equilibrio termodinámico. Lo mismo es cierto para un sólido considerando aquellas propiedades que exhibe en procesos donde la presión es la misma en cualquier dirección alrededor de un punto. Pero todas las relaciones existentes entre estas cinco cantidades para cualquier sustancia (tres relaciones independientes) pueden ser deducidas a partir de la simple relación existente para tal sustancia entre el volumen, energía, y entropía. Esto puede ser hecho por medio de la ecuación general".

La ecuación (4.5) indica que U es función de S y de V , esto es: $U = U(S, V)$. Empleando las reglas del cálculo se puede escribir la diferencial total de U de la siguiente manera:

² Esta ecuación, pilar de la Termodinámica Clásica, aparece por vez primera en la segunda página de la primera publicación de J.W. Gibbs "Graphical Methods in the Thermodynamics of Fluids" (1873).

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (4.6)$$

Las ecuaciones (4.5) y (4.6) expresan la diferencial de U, por lo cual comparando se llega a:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad (4.7)$$

$$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (4.8)$$

Ahora se generalizará la ecuación (4.5) para sistemas abiertos. Si el sistema es abierto, significa que es capaz de intercambiar masa con los alrededores y por tanto la cantidad de materia no será constante. En este caso variarán las moles de cada componente y por lo mismo tienen que ser incluidas como variables. Entonces, para un sistema abierto la energía interna U será función de S, V, N₁, N₂, ..., N_n o sea: U = U(S, V, N₁, N₂, ..., N_n), donde N_i representa las moles del componente i en el sistema y n el número de componentes. Recurriendo al cálculo es posible escribir la diferencial total de U como la siguiente expresión:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_{j \neq i}} dN_i \quad (4.9)$$

donde la notación N_{j ≠ i} en la última derivada indica que permanecen constantes las moles de todos los componentes, excepto las del componente i. Sustituyendo las ecuaciones (4.7) y (4.8) en la ecuación (4.9), y haciendo uso de la definición del potencial químico:

$$\hat{\mu}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_{j \neq i}} \quad (4.10)$$

se encuentra la siguiente ecuación:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \hat{\mu}_i dN_i \quad (4.11)$$

y:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \sum_{i=1}^n \frac{\hat{\mu}_i}{T} dN_i \quad (4.12)$$

Nótese que las derivadas en las ecuaciones (4.7) y (4.8) son a moles constantes ya que provienen de la ecuación fundamental de un sistema cerrado y puede ser sustituidas en la ecuación (4.9) sin ninguna aproximación.

La ecuación (4.11) es la forma diferencial de la Ecuación Fundamental de la Termodinámica para sistemas abiertos:

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_n) \quad (4.13)$$

$$S = S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_n) \quad (4.14)$$

la cual por sus aplicaciones tan importantes recibe el calificativo de "ecuación fundamental". La primera ecuación (4.13) recibe el nombre de representación de energía y la segunda (4.14), representación de entropía.

La Ecuación Fundamental representa una superficie en un espacio $n + 3$ dimensional. Los puntos en dicha superficie representan los estados de equilibrio del sistema en cuestión.

Es claro que las Ecuaciones Fundamentales serían de gran utilidad si estuvieran disponibles. Desafortunadamente, se han encontrado las Ecuaciones Fundamentales de muy pocas sustancias hasta la fecha. El problema es que la forma completa de la Ecuación Fundamental no es especificada por la Termodinámica Clásica; cada sustancia presenta sus propias peculiaridades que se reflejan en distintas funcionalidades de la Ecuación Fundamental. Así, no existe una Ecuación Fundamental que gobierne las propiedades de todos los materiales.

Ecuaciones similares a la (4.11) pueden generarse usando otros potenciales termodinámicos. Por ejemplo, si se utiliza la entalpía, H ; partiendo de su definición $H = U + PV$, se escribe la diferencial total:

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (4.15)$$

sustituyendo (4.15) en (4.11) se tiene:

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (4.16)$$

Obsérvese que ahora H es función de $S, P, N_1, N_2, \dots, N_n$ y que con el cambio de U a H se efectuó el cambio de variable independiente de V a P .

De igual forma introduciendo la energía de Helmholtz, A , por medio de su definición: $A = U - TS$ se obtiene:

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (4.17)$$

Nótese que A es función de T, V, N₁, N₂, ..., N_n y que con el cambio de U a A se llevó al cabo un cambio de variable independiente de S a T.

Similarmenete incluyendo la energía de Gibbs, G, mediante su definición $G = U + PV - TS = H - TS$ se halla:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (4.18)$$

Véase que G es función de T, P, N₁, N₂, ..., N_n y que con el cambio de U a G se efectuaron dos cambios de variables independientes de V a P y de S a T. Las ecuaciones (4.16) a (4.18) son formas alternativas de la ecuación fundamental (4.11).

Un procedimiento más elegante para realizar estos cambios de variables independientes se conoce como Transformación de Legendre, su importancia quedará de manifiesto en los capítulos V y VI, dada su aplicación en el análisis de estabilidad termodinámica.

4.2 Concepto del Estado de Equilibrio

Un sistema aislado tiende a un estado único, el estado de equilibrio. En este estado las propiedades del sistema permanecen inalteradas. Una vez alcanzado el estado de equilibrio, el sistema permanece en él, a menos que se interactúe con el sistema para desplazarlo hacia otro estado de equilibrio. El proceso por el cual el sistema alcanza el estado de equilibrio es generalmente un proceso irreversible. El proceso contrario, ó sea, que el sistema se aleje del estado de equilibrio es imposible.

Ejemplificando; un sistema aislado presenta dos estados A y B. Se postula que el estado B está más cerca del equilibrio que el estado A; por lo tanto, el proceso de A hacia B será espontáneo y el de B hacia A será imposible.

4.2.1 La entropía como criterio de equilibrio

Aplicando la Primera Ley al sistema aislado y a volumen constante:

$$Q = 0 ; W = 0$$

$$\Delta U = U_B - U_A = 0 \quad (4.19)$$

En conclusión, U es constante.

De la Segunda Ley, ya que el proceso es irreversible se genera entropía y como además es adiabático:

$$\Delta S = S_B - S_A = S_{gen} > 0$$

y

$$S_B > S_A \quad (4.20)$$

Entonces, a medida que el sistema (aislado) alcanza el equilibrio, su entropía aumenta, y en el equilibrio encuentra un máximo.

En un sistema aislado y a volumen constante (U , V , N constantes) el estado de equilibrio es aquel estado donde la entropía es máxima.

4.2.2 Aplicación a un sistema de dos fases

Considérese un sistema heterogéneo, aislado y a volumen constante formado por dos fases (α , β). Se permite la transferencia de energía y masa entre las dos fases, pero no se presentan reacciones químicas.

Como el sistema total ($\alpha + \beta$) está aislado y el volumen es constante:

$$U^{\text{total}} = U^\alpha + U^\beta = \text{constante}$$

$$V^{\text{total}} = V^\alpha + V^\beta = \text{constante}$$

Diferenciando:

$$dU^{\text{total}} = d(U^\alpha + U^\beta) = dU^\alpha + dU^\beta = 0 \quad (4.21)$$

$$dV^{\text{total}} = d(V^\alpha + V^\beta) = dV^\alpha + dV^\beta = 0 \quad (4.22)$$

Para cada fase se cumple la Ecuación Fundamental de la Termodinámica:

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + \sum_{i=1}^n \hat{\mu}_i^\alpha dN_i^\alpha \quad (4.23)$$

$$dU^\beta = T^\beta dS^\beta - P^\beta dV^\beta + \sum_{i=1}^n \hat{\mu}_i^\beta dN_i^\beta \quad (4.24)$$

Cualquier cambio que sufra el sistema tendrá que acercarlo al equilibrio, por lo cual:

$$S^{\text{total}} = S^\alpha + S^\beta$$

$$dS^{\text{total}} = d(S^\alpha + S^\beta) = dS^\alpha + dS^\beta > 0 \quad (4.25)$$

Despejando S^α y S^β de (4.23) y (4.24) y sustituyéndolas en (4.25):

$$\begin{aligned}
 dS^{\text{total}} &= \frac{1}{T^\alpha} dU^\alpha + \frac{p^\alpha}{T^\alpha} dV^\alpha - \sum_{i=1}^n \frac{\hat{\mu}_i^\alpha}{T^\alpha} dN_i^\alpha \\
 &+ \frac{1}{T^\beta} dU^\beta + \frac{p^\beta}{T^\beta} dV^\beta - \sum_{i=1}^n \frac{\hat{\mu}_i^\beta}{T^\beta} dN_i^\beta > 0
 \end{aligned}
 \tag{4.26}$$

Como el sistema es aislado, de la ecuación (4.21) se obtiene:

$$dU^\beta = -dU^\alpha \tag{4.27}$$

Como el sistema es isócoro, de (4.22) se encuentra que:

$$dV^\beta = -dV^\alpha \tag{4.28}$$

En virtud de que no hay reacciones químicas, sólo transferencia de un componente de una fase a otra:

$$\begin{aligned}
 (N_i)^{\text{total}} &= N_i^\alpha + N_i^\beta = \text{constante} \\
 (dN_i)^{\text{total}} &= d(N_i^\alpha + N_i^\beta) = dN_i^\alpha + dN_i^\beta = 0 \\
 dN_i^\beta &= -dN_i^\alpha
 \end{aligned}
 \tag{4.29}$$

Sustituyendo (4.27), (4.28) y (4.29) en (4.26):

$$\begin{aligned}
 dS^{\text{total}} &= \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) dU^\alpha + \left(\frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) dV^\alpha \\
 &- \sum_{i=1}^n \left(\frac{\hat{\mu}_i^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\hat{\mu}_i^\beta}{T^\beta} \right) dN_i^\alpha > 0
 \end{aligned}
 \tag{4.30}$$

Acto seguido se analiza cada uno de los términos del lado derecho de la ecuación anterior.

a) Si $T^\alpha > T^\beta$ entonces $(1/T^\alpha - 1/T^\beta) < 0$ y como $(1/T^\alpha - 1/T^\beta) dU^\alpha > 0$ necesariamente $dU^\alpha < 0$ y se transferirá calor de la fase α a la β .

Se transfiere calor de la fase de mayor temperatura a la de menor temperatura.

Cuando se alcanza el equilibrio la entropía es máxima y $dS^{\text{total}} = 0$, esto se logra cuando el coeficiente de dU^α es cero, o sea:

$$\left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) = 0$$

$$T^\alpha = T^\beta$$

Dos fases estarán en equilibrio térmico si sus temperaturas son iguales.

b) Si $P^\alpha > P^\beta$ entonces $(P^\alpha/T^\alpha - P^\beta/T^\beta) > 0$ y como $(P^\alpha/T^\alpha - P^\beta/T^\beta) dV^\alpha > 0$, esto implica que $dV^\alpha > 0$ y crecerá la fase α a expensas de la fase β .

Se incrementará el volumen de la fase cuya presión es mayor a expensas de la fase cuya presión es menor.

Al llegar al equilibrio $dS^{\text{total}} = 0$, y esto se consigue cuando el coeficiente de dV^α es cero, es decir:

$$\left(\frac{P^\alpha}{T^\alpha} - \frac{P^\beta}{T^\beta} \right) = 0$$

$$P^\alpha = P^\beta$$

Dos fases estarán en equilibrio mecánico si sus presiones totales son iguales.

c) Si $\hat{\mu}_i^\alpha > \hat{\mu}_i^\beta$ entonces $(\hat{\mu}_i^\alpha/T^\alpha - \hat{\mu}_i^\beta/T^\beta) > 0$ y como $(\hat{\mu}_i^\alpha/T^\alpha - \hat{\mu}_i^\beta/T^\beta) dN_i^\alpha > 0$, consecuentemente $dN_i^\alpha < 0$ y se transferirá el componente i de la fase α a la fase β .

Se transfiere el componente i de la fase donde el potencial químico de ese componente μ_i es mayor a la fase donde es menor.

Cuando se alcanza el equilibrio $dS^{\text{total}} = 0$, esto se tiene cuando el coeficiente de dN_i^α es cero, o sea:

$$\left(\frac{\hat{\mu}_i^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\hat{\mu}_i^\beta}{T^\beta} \right) = 0$$

$$\hat{\mu}_i^\alpha = \hat{\mu}_i^\beta$$

Dos fases estarán en equilibrio con respecto a la transferencia de un componente dado, si los potenciales químicos de ese componente en ambas fases son equivalentes.

Resumiendo todos los resultados anteriores, dos fases α y β estarán en equilibrio si y sólo si:

$$\begin{aligned}
 T^\alpha &= T^\beta \\
 P^\alpha &= P^\beta \\
 \hat{\mu}_i^\alpha &= \hat{\mu}_i^\beta \quad i = 1, \dots, nc
 \end{aligned}$$

Por extensión, para un sistema compuesto por varias fases $\alpha, \beta, \gamma, \dots$, las condiciones de equilibrio son:

$$\begin{aligned}
 T^\alpha &= T^\beta = T^\gamma = \dots \\
 P^\alpha &= P^\beta = P^\gamma = \dots \\
 \hat{\mu}_i^\alpha &= \hat{\mu}_i^\beta = \hat{\mu}_i^\gamma = \dots \quad i = 1, \dots, nc \quad (4.31)
 \end{aligned}$$

Cabe resaltar que estos criterios aplican a sistemas multifásicos simples. Pueden no ser necesariamente válidos si existen restricciones para el flujo de masa ó energía entre las fases.

4.2.3 Condición de equilibrio para un sistema cerrado a T y P constantes

El sistema en estudio será confinado en un recipiente que permita el intercambio de calor y que pueda cambiar de volumen. Para mantener su temperatura constante se sumergirá en un baño de temperatura T suficientemente grande. Para mantener su presión constante se pondrá en contacto con una atmósfera de presión P de tamaño considerable. El sistema en estudio (A), el baño térmico (B) y la atmósfera se confinarán en otro receptáculo de modo que constituyan un supersistema. El supersistema se considera aislado y a volumen constante.

$$\begin{aligned}
 T_A &= T_B \\
 P_A &= P_B
 \end{aligned}$$

Cuando el sistema A alcance el equilibrio, el supersistema también lo hará y podrá aplicarse el criterio de máxima entropía.

$$dS^{\text{total}} = d(S^\alpha + S^\beta) = dS^\alpha + dS^\beta \geq 0 \quad (4.32)$$

La desigualdad se aplica fuera del equilibrio y la igualdad cuando se alcanza éste. Sea dQ la cantidad de calor que se transfiere de B a A; entonces al plantear la Primera Ley para A y la Segunda Ley para B:

$$dU_A = dQ - P_A dV_A \quad (4.33)$$

$$dS_B = - \frac{dQ}{T_B} \quad (4.34)$$

Despejando dQ de (4.33) y sustituyéndolo en (4.34), considerando que $T_A = T_B$, se obtiene:

$$dS_B = - \frac{dU_A + P_A dV_A}{T_A} \quad (4.35)$$

Sustituyendo esta ecuación en (4.32) se encuentra la siguiente relación:

$$dS_{\text{total}} = dS_A - \frac{dU_A + P_A dV_A}{T_A} \geq 0 \quad (4.36)$$

Multiplicando la desigualdad anterior por T_A (que es positiva definitiva):

$$T_A dS_A - dU_A - P_A dV_A \geq 0 \quad (4.37)$$

Al Invertir el sentido de la desigualdad, multiplicando por -1 se tiene:

$$dU_A + P_A dV_A - T_A dS_A \leq 0 \quad (4.38)$$

Como P_A y T_A son constantes, el miembro izquierdo de la desigualdad puede escribirse como una sola diferencial, de la siguiente manera:

$$d(U_A + P_A V_A - T_A S_A) \leq 0 \quad (4.39)$$

La expresión entre paréntesis es la definición de la energía de Gibbs, $G = U + PV - TS$ por lo cual:

$$dG_A \leq 0 \quad (4.40)$$

Concretando, en un sistema cerrado a T y P constantes el estado de equilibrio es aquél donde la energía de Gibbs (G) es mínima.

4.2.4 Aplicación a un sistema de dos fases

Considérese un sistema heterogéneo a T y P constantes formado por dos fases (α, β). Se permite el intercambio de materia entre ambas fases, pero no reacciones químicas.

$$\begin{aligned} T^\alpha &= T^\beta = T \\ P^\alpha &= P^\beta = P \end{aligned}$$

Para cada fase se aplica la Ecuación Fundamental en términos de la energía de Gibbs, ecuación (4.18):

$$dG^{\alpha} = -S^{\alpha}dT^{\alpha} + V^{\alpha}dP^{\alpha} + \sum_{i=1}^n \hat{\mu}_i^{\alpha} dN_i^{\alpha} \quad (4.41)$$

$$dG^{\beta} = -S^{\beta}dT^{\beta} + V^{\beta}dP^{\beta} + \sum_{i=1}^n \hat{\mu}_i^{\beta} dN_i^{\beta} \quad (4.42)$$

Utilizando la restricción de T y P constantes:

$$dG^{\alpha} = \sum_{i=1}^n \hat{\mu}_i^{\alpha} dN_i^{\alpha} \quad (4.43)$$

$$dG^{\beta} = \sum_{i=1}^n \hat{\mu}_i^{\beta} dN_i^{\beta} \quad (4.44)$$

Para el sistema total:

$$G^{\text{total}} = G^{\alpha} + G^{\beta}$$

$$dG^{\text{total}} = d(G^{\alpha} + G^{\beta}) = dG^{\alpha} + dG^{\beta} \quad (4.45)$$

y sustituyendo (4.44) en (4.45) se obtiene:

$$dG^{\text{total}} = \sum_{i=1}^n \hat{\mu}_i^{\alpha} dN_i^{\alpha} + \sum_{i=1}^n \hat{\mu}_i^{\beta} dN_i^{\beta} = \sum_{i=1}^n \hat{\mu}_i^{\alpha} dN_i^{\alpha} + \hat{\mu}_i^{\beta} dN_i^{\beta} \quad (4.46)$$

Como el sistema es cerrado y no se presentan reacciones químicas:

$$(N_i)^{\text{total}} = N_i^{\alpha} + N_i^{\beta} = \text{constante}$$

$$(dN_i)^{\text{total}} = d(N_i^{\alpha} + N_i^{\beta}) = dN_i^{\alpha} + dN_i^{\beta} = 0$$

$$dN_i^{\beta} = -dN_i^{\alpha} \quad (4.47)$$

Sustituyendo en (4.46):

$$dG^{\text{total}} = \sum_{i=1}^n (\hat{\mu}_i^{\alpha} - \hat{\mu}_i^{\beta}) dN_i^{\alpha} \quad (4.48)$$

La condición de equilibrio, ecuación (4.40) es $dG_A \leq 0$, por lo tanto:

$$\sum_{i=1}^n (\hat{\mu}_i^\alpha - \hat{\mu}_i^\beta) dN_i^\alpha \leq 0 \quad (4.49)$$

El análisis de este término es similar al realizado con anterioridad. Si $\hat{\mu}_i^\alpha > \hat{\mu}_i^\beta$ entonces $dN_i^\alpha < 0$ y se transferirá el componente y de la fase α a la fase β .

En el equilibrio se aplica el signo de igualdad y se halla que:

$$\hat{\mu}_i^\alpha = \hat{\mu}_i^\beta \quad (4.50)$$

Esta relación es idéntica a la encontrada para un sistema aislado y a volumen constante, ecuaciones (4.31).

4.2.5 Generalización para un sistema cerrado bajo diferentes restricciones

Con la metodología desarrollada en la sección precedente se pueden obtener las condiciones de equilibrio para un sistema cerrado bajo diversas restricciones. Los resultados se pueden sumarizar en la tabla de la página siguiente.

Cuando estas condiciones se aplican a sistemas formados por varias fases, en todos los casos se llega a que en el equilibrio:

$$T^\alpha = T^\beta = T^\gamma = T$$

$$P^\alpha = P^\beta = P^\gamma = P$$

$$\hat{\mu}_i^\alpha = \hat{\mu}_i^\beta = \hat{\mu}_i^\gamma = \dots \quad i = 1, \dots, n_c$$

TABLA 4.1			
Criterios de equilibrio en sistemas cerrados			
Ecuación fundamental para un sistema homogéneo	Variables independientes	Restricciones	Criterio de equilibrio en un sistema cerrado
$dS = (1/T)dU + (P/T)dV - \sum(\mu_i/T)dN_i$	U, V, N_i	U, V constantes	S es máxima
$dU = TdS - PdV + \sum\mu_idN_i$	S, V, N_i	S, V constantes	U es mínima
$dH = TdS + VdP + \sum\mu_idN_i$	S, P, N_i	S, P constantes	H es mínima
$dA = -SdT - PdV + \sum\mu_idN_i$	T, V, N_i	T, V constantes	A es mínima
$dG = -SdT + VdP + \sum\mu_idN_i$	T, P, N_i	T, P constantes	G es mínima

CAPÍTULO QUINTO

“CRITERIOS TERMODINÁMICOS DE ESTABILIDAD DE FASES”

5.1 Conceptos de Estabilidad

En el capítulo previo se puntualizó que la entropía de un sistema aislado es máxima en el equilibrio, y que la temperatura, presión y los potenciales químicos de todas las especies son uniformes en toda la extensión del sistema.

En este capítulo se explorarán los criterios para definir si el sistema ha alcanzado un estado de equilibrio estable.

Los sistemas termodinámicos pueden separarse a “grosso modo” en estables e inestables. No obstante, únicamente los sistemas estables existen y son susceptibles de estudio experimental. Los sistemas inestables cambian espontáneamente para formar uno ó más sistemas estables diferentes.

Por ejemplo, se sabe empíricamente que la uniformidad en la temperatura, presión y potenciales químicos son criterios necesarios pero no suficientes para definir un estado de equilibrio estable. El vapor de agua puede llevarse hasta los 100°C a 1 atm y espontáneamente formar una fase líquida aun cuando el vapor original era una fase uniforme y homogénea. En otras condiciones, el vapor de agua puede subenfriarse por debajo de 100°C y 1 atm sin condensación. De esta forma, se desea averiguar si el vapor de agua a 100°C y 1 atm está en un estado de equilibrio estable. Alternativamente, se requiere determinar cuando un estado no es de esta naturaleza.

Al variar las coordenadas termodinámicas tales como la temperatura, presión, composición, etc. es fundamental poseer criterios que puedan usarse para decidir cuando un determinado sistema que originalmente es estable puede convertirse en inestable. A continuación se establecerán estos criterios para componentes puros, mezclas binarias y multicomponentes.

Se inicia con un ejemplo simple. Considérese un líquido puro monofásico subenfriado en un medio isotérmico (véase figura 5.1). Cuando se reduce la presión hasta la presión de saturación (b) se esperaría la presencia del fenómeno de ebullición. Normalmente esto ocurre y aparece el vapor representado por el punto (c). A pesar de lo anterior, si el líquido está razonablemente libre de sitios de nucleación y el recipiente presenta una superficie completamente lisa, es posible sobrecalentar el líquido cruzando la frontera de la envolvente que delimita la región bifásica (d). Continuando la reducción de presión, se encuentra experimentalmente que hay un límite inferior de presión, debajo del cual es imposible impedir el cambio de fase espontáneo. Sin embargo, se pueden conseguir presiones bastante bajas antes de que se manifieste la transición. La trayectoria de (b) a (d) se denomina metaestable indicando la existencia de una fase más estable (el vapor). Cuán bajo se pueda llegar con la presión depende en gran medida de la habilidad con

que se desarrolle la experimentación, aunque se demostrará que hay una limitante termodinámica que marca el punto en el cual la más mínima reducción en la presión ocasionará el cambio de fase. Esta condición se define como límite de estabilidad intrínseca; en la figura 5.1, aparece esquemáticamente con la letra (e).

La idea central de este ejemplo es que la fase líquida es intrínsecamente estable en la trayectoria de (a) a través de (b) y (d) hasta (e). En este último punto, al menos uno de los criterios de estabilidad ha sido violado.

Un razonamiento similar puede aplicarse para la compresión isotérmica del vapor saturado en (c) hasta algún límite intrínseco en (f) donde aun el más ligero incremento de presión conducirá a la aparición de la fase líquida.

5.2 Clasificación de los Estados de Equilibrio

Cualquier sistema que no sufra un cambio con el tiempo se dice que está en un estado de equilibrio. El adjetivo estable se reserva para aquellos estados de equilibrio que, después de ser perturbados, retornan a su estado de equilibrio inicial. Por otro lado, hay estados de equilibrio que no son estables, es decir, serán permanentemente afectados como resultado de la más pequeña perturbación.

Existen cuatro clases de estados de equilibrio. Para una fácil conceptualización, pueden ser descritos mediante la analogía mecánica de una pelota sobre una superficie sólida en un campo gravitacional (ver figura 5.2). Si la pelota fuese empujada a la izquierda ó a la derecha y retornara a su posición original, el estado sería estable (caso a). Si la posición inicial fuera metaestable (caso b), la pelota regresaría a su ubicación anterior después de una pequeña perturbación, pero cabría la posibilidad de que una perturbación mayor la desplace a una posición de menor energía potencial. Si el estado original es inestable (caso c), aun la menor perturbación conduciría a la pelota a un sitio de menor energía potencial. Un sistema en un estado de equilibrio neutro (caso d) será alterado por cualquier perturbación pero no experimentará variaciones en su energía potencial.

En términos de esta analogía mecánica, la mayoría de los sistemas reales deben clasificarse como metaestables. Toda la materia orgánica en presencia de oxígeno tendrá un estado más estable al reaccionar para dar CO_2 y H_2O ; similarmente, casi todos los metales son metaestables en relación a sus óxidos. En muchos de los casos, las barreras de transición a sistemas más estables pueden ser suficientemente grandes para evitar que el cambio se manifieste dentro del intervalo de tiempo de interés. En consecuencia, para propósitos prácticos, tales estados pueden considerarse estables si las barreras son grandes en comparación con las perturbaciones.

Puesto que casi todos los sistemas reales son metaestables con respecto a algunas perturbaciones, permaneciendo estables frente a pequeñas perturbaciones, sólo se considerarán éstas últimas para establecer si un estado de equilibrio es estable ó no.

En los sistemas reales, la extensión de las barreras está dictada no por razonamientos termodinámicos sino por características cinéticas. Si la velocidad de la posible transición es demasiado baja para ser significativa dentro del intervalo de tiempo de interés, se considera tal barrera como una restricción interna inmutable. Para sistemas simples, estas barreras pueden ser visualizadas como energías de activación que frenan la realización de

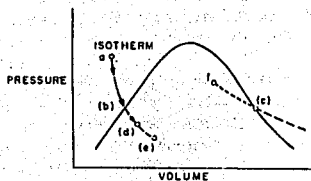


FIGURA 5.1 Ilustración de estados metaestables sobrecalentados y subenfriados para un fluido.

FIGURA 5.2 Clasificación de los estados de equilibrio; (a) estable; (b) metaestable; (c) inestable; (d) neutro.

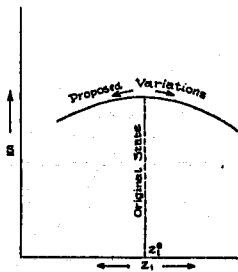
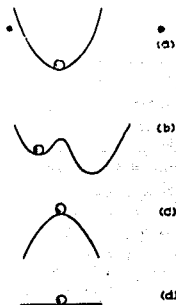


FIGURA 5.3 Variación en la entropía de un sistema con una sola variable z_1 .

reacciones químicas ó como la falta de sitios de nucleación necesarios para comenzar la transición de fase. Los sistemas complejos pueden poseer barreras adicionales, tales como paredes internas adiabáticas, rígidas ó impermeables.

Si las barreras son relativamente pequeñas ó inexistentes, entonces el sistema es considerado inestable con respecto a la transformación en particular. Debe enfatizarse que la delimitación de las barreras internas forma parte de la definición de un sistema. La alteración ó eliminación de una de éstas puede convertir en inestable un sistema originalmente estable.

El proceso por el cual se probará la estabilidad de un cierto sistema en un estado determinado, consiste en efectuar experimentos hipotéticos a través de los cuales se avizore un cambio como respuesta a una pequeña variación en una ó más de las propiedades del sistema. Entonces se determina si la variación propuesta conduce a un estado más favorecido. Esta clase de experimentos hipotéticos se conoce como procesos virtuales.

5.3 Principios Extremos

El estado de equilibrio estable es aquél hacia el cual todos los sistemas aislados se aproximan y alcanzan eventualmente. Pero ¿cómo decidir si un cierto sistema ha alcanzado dicho estado?

Para un proceso adiabático que ocurre en un sistema cerrado, el cambio total de entropía debe ser cero si el proceso es reversible ó positivo si el proceso es irreversible. Este resultado es aplicable a cualquier sistema aislado, que es un caso especial de un sistema cerrado y de paredes adiabáticas. Si todos los procesos reales en un sistema aislado ocurren con un cambio entrópico de cero ó positivo, entonces se puede concluir que si tal sistema está en equilibrio, la entropía debe tomar su máximo valor con respecto a cualquier variación permisible. Así, para probar si un sistema aislado está en un estado de equilibrio estable, se propone un proceso virtual para analizar ciertos cambios. Si para tales variaciones es posible demostrar que la entropía total decrece, entonces la variación propuesta es imposible y el estado original era de equilibrio estable (al menos con respecto a las variaciones ensayadas).

Casi todos los sistemas son estables a ciertas variaciones e inestables con respecto a otras. El método que se utilizará para probar el máximo de la entropía se ilustra en la figura 5.3 para el caso simple de una sola variación permitida en el parámetro z_1 , donde S es función de las variables z_1, z_2, \dots, z_{n+2} . Conforme cambia z_1 , hay un valor $z_1 = z_1^*$, en el cual la entropía del sistema alcanza un máximo. En este punto $(\partial S / \partial z_1) = 0$, $(\partial^2 S / \partial z_1^2) < 0$, y el sistema está en un estado de equilibrio estable con respecto a las variaciones de z_1 . Si se considera al sistema originalmente en $z_1 = z_1^*$ y se propone un proceso virtual en el cual z_1 se varía en $\pm \delta z_1$, entonces el cambio resultante en S (ΔS) puede calcularse expandiendo S en series de Taylor alrededor de las condiciones del estado inicial, considerando que δz_1 es una perturbación pequeña, de modo que:

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2!} \delta^2 S + \frac{1}{3!} \delta^3 S + \dots + \frac{1}{r!} \delta^r S + \dots \quad (5.1)$$

donde ΔS es el cambio resultante en S debido a la pequeña perturbación, δS es la variación de primer orden de S y $\delta^r S$ es la variación de orden r de S . Por definición:

$$\delta S = \sum_{i=1}^{n+2} \frac{\partial S}{\partial z_i} \delta z_i = \sum_{i=1}^{n+2} S_{,i} \delta z_i \quad (5.2)$$

$$\delta^2 S = \sum_{i=1}^{n+2} \sum_{j=1}^{n+2} \frac{\partial^2 S}{\partial z_i \partial z_j} \delta z_i \delta z_j = \sum_{i=1}^{n+2} \sum_{j=1}^{n+2} S_{,ij} \delta z_i \delta z_j \quad (5.3)$$

$$\delta^3 S = \sum_{i=1}^{n+2} \sum_{j=1}^{n+2} \sum_{k=1}^{n+2} \frac{\partial^3 S}{\partial z_i \partial z_j \partial z_k} \delta z_i \delta z_j \delta z_k = \sum_{i=1}^{n+2} \sum_{j=1}^{n+2} \sum_{k=1}^{n+2} S_{,ijk} \delta z_i \delta z_j \delta z_k \quad (5.4)$$

donde $\delta z_i = z_i - z_i^0$ (el superíndice 0 denota el valor del estado original), n el número de componentes y cada derivada parcial se evalúa en las condiciones prevaletentes en el estado original. La notación abreviada para las derivadas parciales se usará ampliamente en adelante.

Si ΔS representa el cambio de entropía del estado original al estado perturbado, y si S es máxima en el primero, entonces el equivalente matemático del principio de máxima entropía es:

$$\Delta S < 0 \quad (5.5)$$

Si S es una función continua de z_i , entonces es necesario y suficiente para un máximo de S que $\delta S = 0$ y $\delta^r S < 0$ donde $\delta^r S$ es la variación no nula de menor orden. Esto es:

$$\delta S = 0 \quad \text{y} \quad (5.6)$$

$$\delta^2 S \leq 0 \quad \text{pero si es cero, entonces}$$

$$\delta^3 S \leq 0 \quad \text{pero si es cero, entonces ...}$$

$$\delta^r S \leq 0 \quad (5.7)$$

La desigualdad apropiada en la expresión (5.7) constituye el criterio de estabilidad y la igualdad en (5.6), el criterio de equilibrio en la representación de entropía.

Estos criterios aplican sólo a sistemas aislados. Como los parámetros z_1, z_2, \dots, z_{n+2} están relacionados con U, V, N_1, \dots, N_n , los requerimientos de aislamiento se convierten en restricciones sobre las variaciones permisibles en dichos parámetros

Independientes. En particular, si el sistema en cuestión está compuesto de dos subsistemas, entonces cualquier proceso virtual propuesto debe ser consistente con las ecuaciones:

$$\delta U = \delta U^{(1)} + \delta U^{(2)} = 0 \quad (5.8)$$

$$\delta V = \delta V^{(1)} + \delta V^{(2)} = 0 \quad (5.9)$$

$$\delta N = \delta N^{(1)} + \delta N^{(2)} = 0 \quad (5.10)$$

Además debe también ser consistente con cualquier restricción interna (por ejemplo paredes rígidas, etc.).

Ahora se considerarán criterios alternativos que sean aplicables a sistemas no aislados. Normalmente se trabaja con sistemas que intercambian calor, trabajo y masa, por lo que se deben establecer criterios que sean capaces de tratar tales sistemas. Durante dichas interacciones se presentan diversos tipos de restricciones (por ejemplo S , V , N constantes; T , V , N constantes, etc.).

La dualidad de las representaciones de energía y entropía de la Ecuación Fundamental y lo discutido en el capítulo anterior nos permiten enunciar el criterio de estabilidad en forma alternativa, para un sistema a S , V y N constantes como:

$$\Delta U > 0 \quad (5.11)$$

donde:

$$\Delta U = \delta U + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial l^2}\right) \delta^2 U + \left(\frac{\partial^3 U}{\partial l^3}\right) \delta^3 U + \dots + \left(\frac{\partial^r U}{\partial l^r}\right) \delta^r U + \dots \quad (5.12)$$

$$\delta U = \sum_{i=1}^{n+2} \left(\frac{\partial U}{\partial z_i}\right) \delta z_i = \sum_{i=1}^{n+2} U_i \delta z_i = 0 \quad (5.13)$$

$$\delta^2 U \geq 0$$

$$\delta^r U \geq 0 \quad (5.14)$$

donde $\delta^r U$ es la variación no nula de menor orden. En este caso la ecuación:

$$\delta S = \delta S^{(1)} + \delta S^{(2)} = 0 \quad (5.15)$$

reemplaza a la ecuación (5.8).

Las restricciones de la ecuación (5.12) son tales, que para toda variación, la entropía total, el volumen y la masa permanecen inalterados.

Con ayuda de las formas equivalentes de la Ecuación Fundamental correspondientes a las diferentes restricciones impuestas al sistema, enunciadas en el capítulo IV, es fácil demostrar que los principios extremos también pueden formularse en términos de otras funciones potenciales, de la siguiente manera:

Para un sistema a S, P y M (masa) constantes:

$$\Delta H > 0 \quad (5.16)$$

$$\delta H = 0$$

$$\delta^2 H \geq 0 \quad (5.17)$$

Para un sistema a T, V y M constantes:

$$\Delta A > 0 \quad (5.18)$$

$$\delta A = 0$$

$$\delta^2 A \geq 0 \quad (5.19)$$

Para un sistema a T, P y M constantes:

$$\Delta G > 0 \quad (5.20)$$

$$\delta G = 0$$

$$\delta^2 G \geq 0 \quad (5.21)$$

5.4 Criterios Generales de Estabilidad

Se examina un sistema simple aislado monofásico y en el cual no hay reacciones químicas. Se considera que satisface el criterio de equilibrio; esto es, T, P y μ_i son uniformes a través del sistema y por tanto, $\delta S = 0$. Para saber si S es máxima, se debe demostrar que la variación no nula de menor orden es negativa.

Podría parecer, que no hay variaciones internas posibles en un sistema aislado monofásico en equilibrio. Sin embargo, se puede reestructurar éste en una sección grande α y una sección pequeña β (ver figura 5.4). Conceptualmente lo anterior significa insertar una membrana encerrando un elemento finito β dentro del sistema, de modo que sea posible distinguirlos del resto del sistema α . Las características de esta membrana consisten en ser diatérmica, flexible, y permeable a todos los componentes de manera que el sistema compuesto continúa siendo simple. En el estado inicial todas las propiedades de los subsistemas son las mismas que las de la fase α .

Recurriendo al criterio de estabilidad, ecuación (5.7), para perturbaciones pequeñas, se deben examinar las desigualdades de segundo orden primero. Desde luego, si $\delta^2 S$ es cero es necesario examinar términos de mayor orden. Se escribirán las derivadas parciales en notación abreviada como $S^{\alpha}_{UV} = (\partial^2 S^{\alpha} / \partial U^{\alpha} \partial V^{\alpha})$. Entonces, si el sistema originalmente es estable:

$$\delta^2 S = \delta^2(S^{\alpha} + S^{\beta}) = \delta^2 S^{\alpha} + \delta^2 S^{\beta}$$

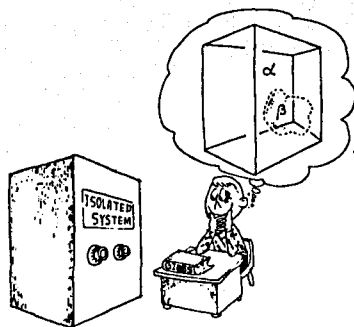


FIGURA 5.4 Visualización conceptual de un subsistema β dentro de un sistema homogéneo α .

$$\delta^2 S = S^{\alpha}_{UU}(\delta U^{\alpha})^2 + 2S^{\alpha}_{UV}(\delta U^{\alpha})(\delta V^{\alpha}) + S^{\alpha}_{VV}(\delta V^{\alpha})^2 \\ + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n S^{\alpha}_{N_j N_k} \delta N_j^{\alpha} \delta N_k^{\alpha} + 2 \sum_{j=1}^n S^{\alpha}_{UN_j} \delta U^{\alpha} \delta N_j^{\alpha} + 2 \sum_{j=1}^n S^{\alpha}_{VN_j} \delta V^{\alpha} \delta N_j^{\alpha} \\ + \text{términos similares para el subsistema } \beta < 0 \quad (5.22)$$

Nótese que en la expansión de Taylor, las derivadas parciales de segundo orden están evaluadas en las condiciones iniciales, y ya que la fase α es idéntica a la fase β antes de la perturbación, se sigue que $N^{\alpha} S^{\alpha}_{XY} = N^{\beta} S^{\beta}_{XY}$, donde X y Y pueden ser U, V ó N_j . Aún más, las variaciones de las dos fases están relacionadas por las ecuaciones de aislamiento:

$$(\delta U^{\alpha})^2 = (\delta U^{\beta})^2 \\ (\delta V^{\alpha})^2 = (\delta V^{\beta})^2 \\ (\delta N_j^{\alpha})^2 = (\delta N_j^{\beta})^2$$

Con estas sustituciones, la ecuación (5.22) se simplifica a:

$$\delta^2 S = (N/N^{\beta}) [S^{\alpha}_{UU}(\delta U^{\alpha})^2 + 2S^{\alpha}_{UV}(\delta U^{\alpha})(\delta V^{\alpha}) + S^{\alpha}_{VV}(\delta V^{\alpha})^2 \\ + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n S^{\alpha}_{N_j N_k} \delta N_j^{\alpha} \delta N_k^{\alpha} + 2 \sum_{j=1}^n (S^{\alpha}_{UN_j} \delta U^{\alpha} + S^{\alpha}_{VN_j} \delta V^{\alpha}) \delta N_j^{\alpha}] \\ \delta^2 S = 2(\delta^2 S^{\alpha}) < 0 \quad (5.23)$$

donde N son las moles totales del sistema.

Obsérvese que la ecuación anterior contiene solamente derivadas y variaciones de la fase α . A pesar de que la fase β se introdujo para permitir la variación de los parámetros de la fase α , se ve que la estabilidad del sistema compuesto se reduce a determinar la estabilidad de la fase α original. De esta forma, al completar el análisis de estabilidad, se sabrá si el sistema inicialmente era ó no estable. Si era inestable, el análisis no reportará que otra fase se formará en su lugar, pero indicará que una transformación, conduciendo a una condición más estable ocurrirá.

Otro procedimiento podría haber sido eliminar los términos de α en lugar de los de β , en cuyo caso se habría obtenido la ecuación (5.23) con superíndices β . Dado que las propiedades de ambas fases son las mismas en el estado inicial, y como la expansión de Taylor es para desviaciones de dicho estado, es irrelevante cual superíndice se conserve.

Con objeto de enunciar los criterios de equilibrio y estabilidad pueden emplearse cualquiera de las dos representaciones, entrópica ó energética de la Ecuación Fundamental (Gibbs, 1876; Modell and Reid, 1974). Ambas son enteramente equivalentes. Se ha escogido la última, en virtud de que las derivadas en el sistema de energía se emplean con más frecuencia en Termodinámica Clásica.

La Ecuación Fundamental de la Termodinámica (4.13) puede expresarse como:

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_n) \quad (5.24)$$

pero como esta representación lleva implícito un ordenamiento específico de las variables independientes, se emplearán en su lugar, las variables subíndicadas x_1, x_2, \dots donde se permite cualquier arreglo de aquéllas.

$$U = f(x_1, x_2, \dots, x_m) \quad (5.25)$$

donde $m = n + 2$.

La igualdad del equilibrio, ecuación (5.13), se discutió en el capítulo anterior. Ahora, se procederá a analizar la desigualdad de estabilidad, ecuación (5.14). Excepto en los puntos críticos¹ que se discutirán en el siguiente capítulo, únicamente se requieren términos de segundo orden.

El análogo de la ecuación (5.23) en la representación de energía es:

$$\delta^2 U = U_{SS}(\delta S)^2 + 2U_{SV}(\delta S)(\delta V) + U_{VV}(\delta V)^2 + 2\sum_{j=1}^n (U_{SNj}\delta S + U_{VNj}\delta V)\delta N_j + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n U_{NjNk} \delta N_j \delta N_k > 0 \quad (5.26)$$

Las condiciones bajo las cuales $\delta^2 U > 0$ ó $\delta^2 S < 0$ se denominan criterios de estabilidad intrínseca y se relacionan con una sola fase. Las condiciones en las cuales se violan primeramente estos criterios se conocen como límites de estabilidad intrínseca. Los sistemas en estas condiciones pueden ser estables ó inestables.

Antes de aplicar el procedimiento de variación a la ecuación (5.26) es conveniente puesto que las variaciones δx_i y δx_j pueden ser positivas ó negativas, desarrollar una forma equivalente en términos de una suma de cuadrados. La expansión de la variación de segundo orden en forma general puede representarse como:

$$\delta^2 U = K \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m U_{ij} \delta x_i \delta x_j > 0 \quad (5.27)$$

donde K es una constante positiva que será eliminada del análisis subsecuente que considera sólo el signo de $\delta^2 U$. Para un sistema estable $\delta^2 U$ es positivo; para un sistema inestable, es negativo. Así, el límite de estabilidad intrínseco es el punto donde $\delta^2 U$ se hace cero.

Haciendo el arreglo en forma de una suma de cuadrados, resulta más sencillo probar si $\delta^2 U$ es mayor ó menor que cero ya que todas las variaciones siendo cuadradas, son positivas y únicamente los signos de los coeficientes son importantes. Como el álgebra que implica es un poco tediosa, se ilustrará la forma para una sustancia pura y posteriormente se generalizará a sistemas multicomponentes.

¹ En los puntos críticos la variación de segundo orden es cero y deben considerarse términos de orden superior para delinear la estabilidad.

Para un compuesto puro, la ecuación (5.27) se ve como un polinomio en δS , δV y δN . El resultado es²:

$$\begin{aligned} \delta^2 U = & U_{SS}(\delta Z_1)^2 + (U_{VV} - \frac{U_{SV}^2}{U_{SS}})(\delta Z_2)^2 + \\ & + \left\{ \left(U_{NN} - \frac{U_{SN}^2}{U_{SS}} \right) - \frac{(U_{VN} - \frac{U_{SV}U_{SN}}{U_{SS}})^2}{(U_{VV} - \frac{U_{SV}^2}{U_{SS}})} \right\} (\delta Z_3)^2 \end{aligned} \quad (5.28)$$

donde:

$$\delta Z_1 = \delta S + \frac{U_{SV}}{U_{SS}} \delta V + \frac{U_{SN}}{U_{SS}} \delta N \quad (5.29)$$

$$\delta Z_2 = \delta V + \frac{(U_{SS}U_{VN} - U_{SV}U_{SN})}{(U_{SS}U_{VV} - U_{SV}^2)} \delta N \quad (5.30)$$

$$\delta Z_3 = \delta N \quad (5.31)$$

Los coeficientes de los términos cuadráticos pueden relacionarse con los siguientes determinantes:

$$D_1 = \begin{vmatrix} U_{SS} \end{vmatrix} \quad (5.32)$$

$$D_2 = \begin{vmatrix} U_{SS} & U_{SV} \\ U_{SV} & U_{VV} \end{vmatrix} \quad (5.33)$$

$$D_3 = \begin{vmatrix} U_{SS} & U_{SV} & U_{SN} \\ U_{SV} & U_{VV} & U_{VN} \\ U_{SN} & U_{VN} & U_{NN} \end{vmatrix} \quad (5.34)$$

Con lo cual la ecuación (5.28) se convierte en:

² Obviamente la ecuación (5.28) es una entre un cierto número de posibles permutaciones ya que formas igualmente válidas pueden obtenerse intercambiando S con V, S con N, etc.

$$\delta^2 U = D_1 (\delta Z_1)^2 + \frac{D_2}{D_1} (\delta Z_2)^2 + \frac{D_3}{D_2} (\delta Z_3)^2 \quad (5.35)$$

Este resultado fácilmente puede generalizarse para un sistema multicomponente. Si se define que $D_0 = 1$;

$$D_1 = \begin{vmatrix} U_{55} & U_{5V} & U_{5N1} & \dots & U_{5N1-2} \\ U_{5V} & U_{VV} & U_{VN1} & \dots & U_{VN1-2} \\ U_{5N1} & U_{VN1} & U_{N1N1} & \dots & U_{N1N1-2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{5N1-2} & U_{VN1-2} & U_{N1N1-2} & \dots & U_{N1-2N1-2} \end{vmatrix} \quad (5.36)$$

para prescindir de un orden arbitrario, las variables se denotan según (5.25):

$$D_1 = \begin{vmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} & \dots & U_{1k} \\ U_{21} & U_{22} & U_{23} & \dots & U_{2k} \\ U_{31} & U_{32} & U_{33} & \dots & U_{3k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{k1} & U_{k2} & U_{k3} & \dots & U_{kk} \end{vmatrix} \quad (5.37)$$

Se define:

$$Y_{ijk} = \begin{vmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} & \dots & U_{1,k-1} & U_{1j} \\ U_{21} & U_{22} & U_{23} & \dots & U_{2,k-1} & U_{2j} \\ U_{31} & U_{32} & U_{33} & \dots & U_{3,k-1} & U_{3j} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ U_{k-1,1} & U_{k-1,2} & U_{k-1,3} & \dots & U_{k-1,k-1} & U_{k-1,j} \\ U_{l1} & U_{l2} & U_{l3} & \dots & U_{l,k-1} & U_{lj} \end{vmatrix} \quad i, j \geq k \quad (5.38)$$

tal que:

$$\delta Z_k = \sum_{i=k}^m \frac{Y_{ikl}}{D_k} \delta x_i \quad (5.39)$$

Entonces la ecuación (5.27) puede escribirse como:

$$\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m U_{ij} \delta x_i \delta x_j = \sum_{k=1}^m \frac{D_k}{D_{k-1}} (\delta Z_k)^2 > 0 \quad (5.40)$$

D_k es el subdeterminante principal $k \times k$ de la matriz de coeficientes cuadráticos. Y_{ijk} es D_k con todos los términos U_{kr} en el k -ésimo renglón reemplazados por U_{ir} , y todos los términos U_{rk} en la k -ésima columna reemplazados por U_{ri} (r es cualquier entero entre 1 y k).

La ecuación (5.40) puede ser grandemente simplificada con ayuda de las transformaciones de Legendre. El cociente de matrices D_k/D_{k-1} puede expresarse como:

$$D_k/D_{k-1} = U^{(k-1)}_{kk} \quad (5.41)$$

donde $U^{(k-1)}_{kk}$ es la $(k-1)$ transformación de Legendre de U en el espacio $(\xi_1, \dots, \xi_{k-1}, x_k, \dots, x_m)$. De manera similar:

$$Y_{kk}/D_k = U^{(k)}_{kj} \quad j > k \quad (5.42)$$

y

$$Y_{kkk}/D_k = 1 \quad (5.43)$$

El criterio de estabilidad puede expresarse como el conjunto de las ecuaciones (5.37) a (5.40) ó en la forma equivalente:

$$\sum_{k=1}^m U^{(k-1)}_{kk} (\delta Z_k)^2 > 0 \quad (5.44)$$

$$\delta Z_k = \delta x_k + \sum_{j=k+1}^m U^{(k)}_{kj} \delta x_j \quad (5.45)$$

Con objeto de simplificación, considérese el último término de la sumatoria de la ecuación (5.44), que es $U^{(m-1)}_{mm} \delta Z_m^2$. La transformación de Legendre parcial $U^{(m-1)}$ es una función de $(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{m-1}, x_m)$. Ya que:

$$U^{(m-1)}_{mm} = \frac{\partial^2 U^{(m-1)}}{\partial x_m^2} \Big|_{\xi_1, \dots, \xi_{m-1}} = \frac{\partial^2 \xi_m}{\partial x_m \partial \xi_1, \dots, \xi_{m-1}} \quad (5.46)$$

entonces $U^{(m-1)}_{mm}$ debe ser cero, porque especificando $(m-1)$ variables intensivas $(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{m-1})$, todas las otras variables intensivas del sistema están fijas. Es decir, dado que la segunda derivada es la razón de cambio de una propiedad intensiva con respecto a una propiedad extensiva a $(m-1)$ variables intensivas constantes, ésta debe ser cero. Esto significa que el límite superior de la sumatoria de la ecuación (5.45) debe ser $(m-1)$ en lugar de m .

La ecuación (5.44) puede usarse ahora para identificar el criterio de estabilidad intrínseca. Si $\delta^2 U > 0$, entonces el coeficiente de cada término cuadrático debe ser positivo. Por tanto, la proposición final puede ahora enunciarse sucintamente; para un sistema estable:

$$U^{(k-1)}_{kk} > 0 \quad k = 1, \dots, m-1 \quad (5.47)$$

El límite de estabilidad intrínseca está definido como la condición a la cual cualquiera de las derivadas parciales de segundo orden se hacen cero.

Utilizando un operador diferencial generalizado (Beegle et al., 1974), se reduce $U^{(k-1)}_{kk}$:

$$U^{(k-1)}_{kk} = U^{(k-2)}_{kk} - (U^{(k-2)}_{k(k-1)})^2 / U^{(k-2)}_{(k-1)(k-1)} \quad (5.48)$$

Del criterio de estabilidad, ecuación (5.47), tanto $U^{(k-1)}_{kk}$ como $U^{(k-2)}_{(k-1)(k-1)}$ deben ser positivos. Es claro, de la ecuación (5.48) que $U^{(k-2)}_{kk}$ debe ser también positivo. A su vez, puede notarse que $U^{(k-2)}_{kk}$ habría sido el coeficiente de δZ_k si el ordenamiento de las variables x_{k-1} y x_k hubiera sido invertido. Así, no es razonable esperar un comportamiento inusual de este término cuando $U^{(k-1)}_{kk}$ ó $U^{(k-2)}_{(k-1)(k-1)}$ se reducen a simular un sistema que se aproxima al límite de estabilidad intrínseca. De lo anterior, puede extraerse una conclusión lógica importante. Supóngase que $U^{(k-2)}_{(k-1)(k-1)}$ decrece hacia cero. La ecuación (5.48) indica que conforme $U^{(k-2)}_{(k-1)(k-1)}$ decrece, antes de que pueda alcanzar el valor de cero, $U^{(k-1)}_{kk}$ se torna negativo. De este modo, la naturaleza positiva de $U^{(k-1)}_{kk}$ es siempre violada antes que la de $U^{(k-2)}_{(k-1)(k-1)}$. Generalizando, se puede establecer que el criterio de estabilidad necesario y suficiente es:

$$U^{(m-2)}_{(m-1)(m-1)} > 0 \quad (5.49)$$

En otras palabras, si $U^{(m-2)}_{(m-1)(m-1)}$ es positivo, entonces todos los $U^{(k-1)}_{kk}$ ($k = 1, \dots, m-1$) son positivos y el sistema es estable. La condición en la cual el sistema alcanza el límite de estabilidad es aquél en el cual $U^{(m-2)}_{(m-1)(m-1)}$ es cero.

El criterio para el límite de estabilidad, ecuación (5.49) puede presentarse en diversas maneras alternativas. Por definición:

$$U^{(m-2)}_{(m-1)(m-1)} = \frac{\partial^2 U^{(m-2)}}{\partial x_{m-1}^2} = \left(\frac{\partial \xi_{m-1}}{\partial x_{m-1} \xi_1, \dots, \xi_{m-2}, x_m} \right) \quad (5.50)$$

O, de la ecuación (5.41), la ecuación (5.49) es equivalente a:

$$D_{m-1} > 0 \quad (5.51)$$

con D_i definida según la ecuación (5.37). Finalmente, una expresión más general y útil para la ecuación (5.49) es:

$$L_i > 0 \quad 0 \leq i \leq m-2 \quad (5.52)$$

donde L_i es un determinante definido como:

$$L_i = \begin{vmatrix} U^{(i)}_{(i+1)(i+1)} & U^{(i)}_{(i+1)(i+2)} & \dots & U^{(i)}_{(i+1)(m-1)} \\ U^{(i)}_{(i+2)(i+1)} & U^{(i)}_{(i+2)(i+2)} & \dots & U^{(i)}_{(i+2)(m-1)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U^{(i)}_{(m-1)(i+1)} & U^{(i)}_{(m-1)(i+2)} & \dots & U^{(i)}_{(m-1)(m-1)} \end{vmatrix} \quad (5.53)$$

Para cualquier i y j entre 0 y $m-2$, L_i/L_j es una constante positiva y de este modo, cualquier L_i puede emplearse para probar estabilidad.

5.5 Aplicación a Sistemas Termodinámicos

5.5.1 Sustancias Puras

En este caso la ecuación (5.24) se reduce a:

$$U = U(S, V, N) = U(x_1, x_2, x_3) \quad (5.54)$$

Para aplicar el criterio de estabilidad, ecuación (5.52), se debe seleccionar un orden para las variables S , V y N . Por ejemplo si $x_1 = S$, $x_2 = V$, $x_3 = N$, entonces $U^{(1)} = A$ y $m = 3$. Solamente dos formas de la ecuación (5.52) son factibles, estas son cuando $i = 0$ e $i = 1$.

$i = 0$:

$$L_0 = \begin{vmatrix} U_{SS} & U_{SV} \\ U_{SV} & U_{VV} \end{vmatrix} > 0 \quad (5.55)$$

$i = 1$:

$$L_1 = |A_{VV}| > 0 \quad (5.56)$$

Las ecuaciones (5.55) y (5.56) son criterios enteramente equivalentes. Por lo regular, sin embargo, el criterio de la transformación $(m-2)$ (ó sea las ecuaciones (5.49) ó (5.56)) se usa preferentemente como criterio de estabilidad. Así:

$$A_{VV} = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} = - \frac{1}{N} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0 \quad (5.57)$$

La ecuación (5.57) se denomina criterio de estabilidad mecánica. Algunas veces se escribe de manera equivalente como:

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T > 0 \quad (5.58)$$

donde κ_T es el coeficiente de compresibilidad isotérmica. Este criterio expresa el hecho bien conocido de que, para sistemas estables compuestos por sustancias puras, la presión se incrementa conforme el volumen decrece si el sistema está restringido a ser isotérmico y de masa constante.

No obstante, todavía las ecuaciones (5.55) y (5.56) no son las únicas vías para expresar el criterio de estabilidad de sustancias puras. Ordenamientos diferentes de las variables x_1, x_2, x_3 (esto es S, V, N) producen criterios equivalentes. De hecho, hay seis formas similares de la ecuación (5.49), las cuales se listan en la tabla 5.1.

TABLA 5.1	
Diversas formas del criterio de estabilidad para una sustancia pura	
Ordenamiento de (x_1, x_2, x_3)	Criterio de estabilidad
S, V, N	$A_{VV} = - (\partial P / \partial V)_{T,N} > 0$
S, N, V	$A_{NN} = (\partial \mu / \partial N)_{T,V} > 0$
V, S, N	$H_{SS} = (\partial T / \partial S)_{P,N} > 0$
V, N, S	$H_{NN} = (\partial \mu / \partial N)_{P,S} > 0$
N, S, V	$U'_{SS} = (\partial T / \partial S)_{\mu,V} > 0$
N, V, S	$U'_{VV} = - (\partial P / \partial V)_{\mu,S} > 0$

Aquí se sigue la convención introducida por Beegle et al. (1974), acerca de que las funciones potenciales en las cuales uno de los números de moles se cambia por un potencial químico se denota por una prima, aquéllos en los cuales dos números de moles se cambian, se denotan por una doble prima, etc. De esta forma, $U' = f(S, V, \mu_1, N_2, \dots, N_n)$.

Si un sistema de un componente alcanzara el límite de estabilidad intrínseca, todos estos criterios serían violados (esto es, se harían cero) simultáneamente, por ejemplo en los puntos (e) y (f) de la figura 5.1.

Los criterios mostrados en la tabla 5.1 indican que cuando un sistema es estable, todos los $U^{(k-1)}_{kk}$ deben ser positivos. El único término positivo adicional, como se desprende de la ecuación (5.55) sería U_{11} (U_{SS} , U_{VV} ó U_{NN}). Por ejemplo:

$$U_{SS} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{V,N} = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{NC_V} > 0 \quad (5.59)$$

$$C_V > 0 \quad (5.60)$$

es el conocido criterio de estabilidad térmica. Debe ser satisfecho por cualquier estado de equilibrio estable. No obstante, como se dijo anteriormente, U_{SS} nunca se

hace cero ó negativo conforme el sistema se torna inestable ya que los criterios de mayor orden (tabla 5.1) se aproximan a cero antes que los de menor orden. Esto significa que no es un criterio suficiente como el (5.57) ó el resto de los presentes en la tabla 5.1.

El criterio necesario y suficiente para la estabilidad de materiales puros, ecuación (5.57), que se estableció cualitativamente al principio del capítulo, ahora puede visualizarse con ayuda de la figura 5.5. Se trata de un diagrama Pv típico para las regiones líquida y gaseosa de una sustancia pura, donde aparece una isoterma a la temperatura T. Reduciendo la presión a temperatura constante se sigue la isoterma hasta el punto A donde el líquido está saturado y debe estar en equilibrio con el vapor saturado en C. La isoterma para la fase vapor normalmente emerge en C. Tanto en A como en C $(\partial P/\partial v)_T < 0$ y ambas fases son estables.

Supóngase, que se realiza un experimento en el cual un líquido bajo las condiciones prevalecientes en A continúa siendo expandido isotérmicamente a un presión menor denotada por B. El criterio $(\partial P/\partial v)_T < 0$ todavía es satisfecho y B es un estado de equilibrio estable, al menos con respecto a pequeñas variaciones en el volumen. Se requiere que en B las variaciones sean mínimas ya que no es difícil mostrar que algunas variaciones podrían conducir a un estado de mayor entropía; esto es, con respecto a ciertas variaciones, B no es un estado de equilibrio estable. Una variación de esta clase daría lugar a la aparición de algo de vapor. Lo anterior implica que B es un estado metaestable. Para mantener esta condición se necesita comenzar con un líquido completamente puro, desgasificado, libre de sitios de nucleación para evitar la formación de vapor.

De modo similar, se podría principio con vapor saturado en C y comprimirlo isotérmicamente hasta D. Nuevamente, este estado es metaestable.

Se considera que A, B, C y D se hallan sobre una curva continua. Si esto es cierto, dicha curva tendría la forma general de A-B-E-F-D-C en la figura 5.5(a). En E y F es claro que $(\partial P/\partial v)_T = 0$, que es el límite de estabilidad intrínseca para la temperatura en cuestión. Tales puntos caen sobre la denominada curva espinodal mostrada por el trazo punteado en la figura 5.5(b). Los estados sobre esta curva espinodal son estables y están definidos por la condición $(\partial^2 P/\partial v^2)_T = 0$.

Claramente se aprecia que el punto crítico G forma parte de la curva espinodal y por ende es un estado de equilibrio estable. Cumple con las dos condiciones que emplean las ecuaciones de estado para encontrar sus parámetros y fueron propuestas por van der Waals (1873):

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T,N} = 0 \quad (5.61)$$

Arriba del punto crítico $(\partial P/\partial v)_T$ es siempre negativo y tales sistemas son intrínsecamente estables.

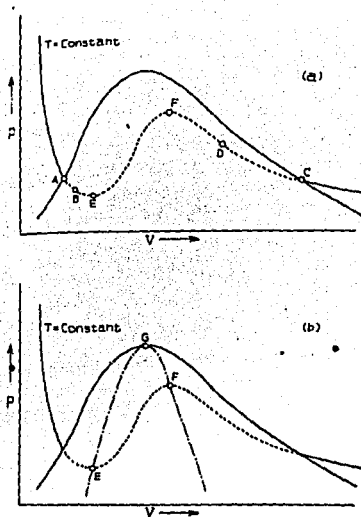


FIGURA 5.5 Equilibrio metaestable.

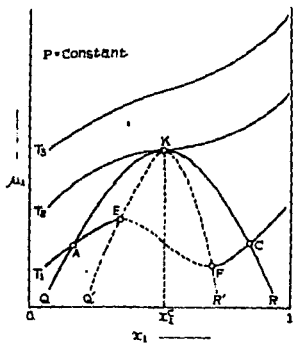


FIGURA 5.6 Potencial químico como función de la composición para un sistema binario.

5.5.2 Sistemas Binarios

Para el sistema binario compuesto por A y B:

$$U = U(S, V, N_A, N_B) = U(x_1, x_2, x_3, x_4) \quad (5.62)$$

Por lo tanto, $m = n + 1 = 3$ y el criterio del límite de estabilidad es simplemente:

$$U^{(2)}_{33} = G_{AA} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial N_A^2} \right)_{T,P,NB} \geq 0 \quad (5.63)$$

O en una forma más común:

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial N_A} \right)_{T,P,NB} \geq 0 \quad (5.64)$$

donde la igualdad aplica sobre la curva espínodal. Nótese que las desigualdades (5.57) y (5.60) que representan la estabilidad mecánica y térmica aplican sobre la curva espínodal; son criterios necesarios pero no suficientes, ya que la ecuación (5.64) las reemplaza en un sistema binario. Esta ecuación es comúnmente denominada criterio de estabilidad difusional, a pesar de que no hay una conexión conceptual con el proceso de difusión molecular.

El criterio de estabilidad para un sistema binario puede expresarse en términos de fracciones molares en lugar de número de moles. Esta forma alternativa es más conveniente en la práctica:

$$G_{AA} = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} \right)_{T,P} \left(\frac{\partial x_A}{\partial N_A} \right)_{T,P,NB} = \left(\frac{x_B}{N} \right) \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} \right)_{T,P} \geq 0 \quad (5.65)$$

En conclusión, un criterio de estabilidad equivalente para un sistema binario a temperatura y presión constantes es:

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} \right)_{T,P} \geq 0 \quad (5.66)$$

Para visualizar esta desigualdad, examínese la figura 5.6, en la cual para un sistema binario hipotético a presión constante, μ_A es graficada contra x_A a diferentes temperaturas. QKR define la envolvente donde las fases están en equilibrio (una fase en A está en equilibrio con una fase en C a T_1). En estos puntos ($\partial \mu_A / \partial x_A$) es positivo y la fase es estable. Una continuación de la isoterma T_1 desde A hasta E ó desde C a F define

estados de equilibrio metaestables que sólo puede alcanzarse experimentalmente si se Inhiben las transiciones de fase. Estas curvas son similares a las de la figura 5.5 que se desarrollaron para tratar la estabilidad mecánica. Los puntos entre E y F son inestables ya que quedan comprendidos dentro de la curva espinodal, la cual aparece a trazos.

Se pueden determinar distintos criterios de estabilidad si se modifica la secuencia de las variables en la ecuación (5.62). Estos se presentan en la tabla 5.2.

TABLA 5.2	
Diversas formas del criterio de estabilidad de una mezcla binaria	
Ordenamiento de (x_1, x_2, x_3, x_4)	Criterio de estabilidad
S, V, N_A, N_B	$G_{AA} = (\partial \mu_A / \partial N_A)_{T,P,N_B} > 0$
S, N_A, V, N_B	$A'_{VV} = -(\partial P / \partial V)_{T,\mu_A,N_B} > 0$
S, N_A, N_B, V	$A'_{BB} = (\partial \mu_B / \partial N_B)_{P,\mu_A,V} > 0$
V, N_A, S, N_B	$H'_{SS} = (\partial T / \partial S)_{P,\mu_A,N_B} > 0$
V, N_A, N_B, S	$H'_{BB} = (\partial \mu_B / \partial N_B)_{P,\mu_A,S} > 0$
N_A, N_B, S, V	$U''_{SS} = (\partial T / \partial S)_{\mu_A,\mu_B,V} > 0$
N_A, N_B, V, S	$U''_{VV} = -(\partial P / \partial V)_{\mu_A,\mu_B,S} > 0$

donde:

$$A' = f(T, V, \mu_A, N_B)$$

$$H' = f(S, P, \mu_A, N_B)$$

$$U'' = f(S, V, \mu_A, \mu_B)$$

Cualquier ordenamiento de las variables que difiera en el arreglo de las dos primeras variables y/o el orden de N_A, N_B no aparecen en la tabla 5.2.

Como en el caso de sustancias puras, todos los criterios son idénticos, y si el sistema alcanza el límite de estabilidad, todos son violados simultáneamente.

El criterio de estabilidad binario, ecuación (5.63) ó (5.64) ó cualquiera de la tabla 5.2, puede no siempre ser muy conveniente para su uso. Por ejemplo, los datos PvT ó las correlaciones se expresan regularmente mediante un ecuación de estado explícita en la presión, esto es:

$$P = f(V, T, N_A, N_B) \quad (5.67)$$

En esta situación, los criterios que involucran a la energía de Helmholtz son más deseables. Con las ecuaciones (5.52) y (5.53) y para $l = 1, U^{(1)} = A, x_1 = S, x_2 = N_A, x_3 = N_A, x_4 = N_B$:

$$L_1 = \begin{vmatrix} U^{(1)}_{22} & U^{(1)}_{23} \\ U^{(1)}_{32} & U^{(1)}_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A_{VV} & A_{VA} \\ A_{VA} & A_{AA} \end{vmatrix} > 0 \quad (5.68)$$

donde:

$$\begin{aligned}
 A_V &= (\partial A / \partial V)_{T,N} = -P > 0 \text{ y} \\
 A_{VV} &= (\partial^2 A / \partial V^2)_{T,N} = -(\partial P / \partial V)_{T,N} > 0 \\
 A_{VA} &= (\partial^2 A / \partial V \partial N_A)_{T,NB} = -(\partial P / \partial N_A)_{T,NB} > 0
 \end{aligned}$$

y:

$$A_{AA} = (\partial^2 A / \partial N_A^2)_{T,V,NB} = (\partial \mu / \partial N_A)_{T,V,NB} > 0 \quad (5.69)$$

$$A_{AA} = \int_V^{\infty} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial N_A^2} \right)_{T,V,NB} dV + \frac{RT}{N_A}$$

De este modo, todas las derivadas A_{ij} pueden determinarse dada una ecuación de estado de la forma mostrada en la ecuación (5.67).

Un sistema binario se convierte en inestable sobre un dominio más amplio que el de un componente puro, ó sea, la ecuación (5.67) es más restrictiva que el criterio para sustancias puras, ecuación (5.57). Esto se ilustra en la figura 5.7 donde se presenta un diagrama presión - volumen. Las isoterma intersectan la curva que limita el dominio inestable, es decir, la curva espinodal, con pendientes negativas finitas. Claramente la ecuación (5.57) no es el primer criterio violado cuando esta mezcla se torna inestable.

La ecuación (5.66) como igualdad define los estados sobre la curva espinodal Q'KR'.

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} \right)_{T,P} = 0 \quad (5.70)$$

La envolvente que contiene los estados de equilibrio bifásico (QKR) y la curva espinodal se hacen tangentes en K, el punto crítico de este sistema binario. La temperatura crítica es T_2 y la composición x_A^C para la presión establecida. Es evidente que la ecuación (5.70) también aplica en el punto K.

Para determinar si el punto crítico es estable, se deben examinar las variaciones de orden mayor a dos. Para una mezcla binaria, la variación de tercer orden de G es:

$$\begin{aligned}
 \delta^3 G &= G_{AAA}(\delta N_A)^3 + 3G_{AAB}(\delta N_A)^2(\delta N_B) + 3G_{ABB}(\delta N_A)(\delta N_B)^2 \\
 &+ G_{BBB}(\delta N_B)^3 + \text{términos en } (\delta T)^3, (\delta T)^2, \delta P, \delta T(\delta P)^2, (\delta P)^3, (\delta T)^2\delta N_i, \delta T(\delta N_i)^2, \\
 &(\delta P)^2\delta N_i, \delta P(\delta N_i)^2 \quad (5.71)
 \end{aligned}$$

en la representación de G, el principio extremo, ecuaciones (5.20) y (5.21), aplica al sistema a T y P constantes. Por ello, todos los términos en δT y δP en la ecuación (5.71) son cero. Los términos restantes en δN_A y δN_B pueden simplificarse puesto que sólo una de las parciales de tercer orden, G_{ijk} , es independiente. G_{AAB} , G_{ABB} , y G_{BBB} , pueden ser expresadas como función de G_{AAA} diferenciando dos veces la ecuación de Gibbs - Duhem para el sistema binario. Esto es:

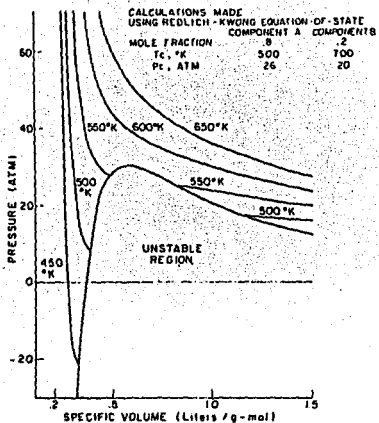


FIGURA 5.7 Región inestable para una mezcla binaria.

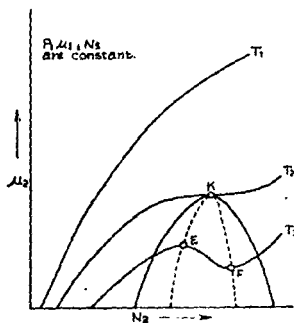


FIGURA 5.8 Curva de estabilidad de μ_2 como función de N_2 para un sistema ternario.

$$N_A dG_A + N_B dG_B = 0 \quad (T \text{ y } P \text{ constantes}) \quad (5.72)$$

$$N_A G_{AAA} + N_B G_{AB} = 0 \quad (5.73)$$

$$N_A G_{AB} + N_B G_{BB} = 0 \quad (5.74)$$

Diferenciando las ecuaciones (5.73) y (5.74) con respecto a N_A y N_B se obtienen cuatro ecuaciones, de las cuales sólo tres son independientes:

$$N_A G_{AAA} + N_B G_{AAB} + G_{AA} = 0 \quad (5.75)$$

$$N_A G_{AAB} + N_B G_{ABB} + G_{AB} = 0 \quad (5.76)$$

$$N_A G_{ABB} + N_B G_{BBB} + G_{BB} = 0 \quad (5.77)$$

Usando las ecuaciones (5.73) y (5.74) para eliminar G_{AB} y G_{BB} , las expresiones anteriores se transforman en:

$$G_{AAB} = - \left(\frac{N_A}{N_B} \right) G_{AAA} - \left(\frac{1}{N_B} \right) G_{AA} \quad (5.78)$$

$$G_{ABB} = - \left(\frac{N_A}{N_B} \right)^2 G_{AAA} + 2 \left(\frac{N_A}{N_B^2} \right) G_{AA} \quad (5.79)$$

$$G_{BBB} = - \left(\frac{N_A}{N_B} \right)^3 G_{AAA} - 3 \left(\frac{N_A^2}{N_B^3} \right) G_{AA} \quad (5.80)$$

Sustituyendo estas relaciones en la ecuación (5.71) y agrupando términos:

$$\delta^3 G = G_{AAA} \left(\delta N_A - \frac{N_A}{N_B} \delta N_B \right)^3 - 3 G_{AA} \left(\frac{N_A}{N_B} \right) \left(\delta N_A - \frac{N_A}{N_B} \delta N_B \right)^2 \quad (5.81)$$

Dado que se G_{AA} anula sobre la curva espinodal, la cual incluye al punto crítico, y como además el coeficiente de G_{AAA} puede ser positivo ó negativo, entonces si el punto crítico es un estado de equilibrio estable,

$$G_{AAA} = 0 \quad (5.82)$$

y:

$$\delta^3 G = 0 \quad (5.83)$$

Continuando el análisis sobre si el punto crítico es estable se debe determinar si:

$$\delta^4 G \geq 0 \quad (5.84)$$

Mediante un procedimiento equivalente se puede demostrar que:

$$\delta^4 G = G_{AAAA}(\delta N_A - \frac{N_A}{N_B} \delta N_B)^4 + \text{términos en } G_{AAA} \text{ y } G_{AA} \geq 0 \quad (5.85)$$

Si

$$G_{AAAA} > 0 \quad (5.86)$$

el punto crítico es estable.

El significado de la ecuación (5.82) se puede aclarar manipulándola del siguiente modo:

$$G_{AAA} = \left(\frac{\partial G_{AA}}{\partial N_A} \right)_{T,P,NB} = \frac{\partial}{\partial N_A} \left[\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial N_A} \right)_{T,P,NB} \right] = \frac{\partial}{\partial N_A} \left[\frac{x_B}{N} \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} \right)_{T,P,NB} \right]$$

$$G_{AAA} = \frac{x_B}{N} \frac{\partial}{\partial x_A} \left[\frac{x_B}{N} \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} \right)_{T,P} \right] = - \frac{x_B}{N^2} \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} \right)_{T,P} + \left(\frac{x_B}{N} \right)^2 \left(\frac{\partial^2 \mu_A}{\partial x_A^2} \right)_{T,P} \quad (5.87)$$

Como $(\partial \mu_A / \partial x_A)$ es cero en la curva espínodal, la ecuación (5.87) implica que en el punto crítico:

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_A}{\partial x_A^2} \right)_{T,P} = 0 \quad (5.88)$$

Similarmente de la ecuación (5.86):

$$\left(\frac{\partial^3 \mu_A}{\partial x_A^3} \right)_{T,P} > 0 \quad (5.89)$$

Puede observarse en la figura 5.6 que las ecuaciones (5.88) y (5.89) se cumplen en el punto crítico y, por tanto, es un estado de equilibrio estable.

5.5.3 Sistemas Ternarios

Como ilustración final se tiene un sistema compuesto por A, B y C. La extrapolación a sistemas de n componentes es simple y enteramente equivalente.

Para que el sistema sea estable, con $m = 5$, la ecuación (5.49) señala que:

$$U^{(3)}_{44} > 0 \quad (5.90)$$

ó:

$$G'_{BB} = \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial N_B} \right)_{T,P,\mu_A,NC} \geq 0 \quad (5.91)$$

Esta ecuación puede visualizarse con ayuda de la figura 5.8. A la temperatura T_1 , $(\partial \mu_B / \partial N_B)_{T,P,\mu_A,NC}$ es siempre positiva, lo cual indica que la fase es estable. A la temperatura T_3 las fases son estables excepto entre los puntos E y F; éstos caen sobre la curva espinodal que se muestra en línea punteada. En E y F $(\partial \mu_B / \partial N_B)_{T,P,\mu_A,NC} = 0$. De lo que se analizó anteriormente, todos los estados sobre la curva espinodal para sistemas ternarios deben obedecer esta relación.

Obsérvese que T_2 es la isoterma crítica y K es el punto crítico. K está sobre la curva espinodal de modo que:

$$G'_{BB} = \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial N_B} \right)_{T,P,\mu_A,NC} = 0 \quad (5.92)$$

Adicionalmente, la isoterma debe presentar un punto de inflexión en K por lo cual:

$$G'_{BBB} = \left(\frac{\partial^2 \mu_B}{\partial N_B^2} \right)_{T,P,\mu_A,NC} = 0 \quad (5.93)$$

y:

$$G'_{BBBB} = \left(\frac{\partial^3 \mu_B}{\partial N_B^3} \right)_{T,P,\mu_A,NC} > 0 \quad (5.94)$$

Es decir, el punto crítico es un estado de equilibrio estable.

Si se desea expresar el criterio de estabilidad en términos de las derivadas de la energía de Helmholtz, entonces con la ecuación (5.53), $l = 1$:

$$L_1 = \begin{vmatrix} A_{VV} & A_{VA} & A_{VB} \\ A_{AV} & A_{AA} & A_{AB} \\ A_{BV} & A_{BA} & A_{BB} \end{vmatrix} > 0 \quad (5.95)$$

Las segundas derivadas ya han sido definidas y pueden determinarse a través de ecuaciones de estado explícitas en la presión.

La forma de la ecuación (5.90) ó la (5.95) desde luego cambiará dependiendo del orden de las variables S , V , N_A , N_B y N_C . Se ilustran en la tabla 5.3 algunas de las formas equivalentes.

TABLA 5.3

Diversas formas del criterio de estabilidad de una mezcla ternaria	
Ordenamiento de (x_1, x_2, x_3, x_4, x_5)	Criterio de estabilidad
S, V, N_A, N_B, N_C	$G'_{BB} = (\partial \mu_B / \partial N_B)_{T,P,\mu_A,NC} > 0$
S, N_A, N_B, V, N_C	$A''_{VV} = -(\partial P / \partial V)_{T,\mu_A,\mu_B,NC} > 0$
S, N_A, N_B, N_C, V	$A''_{CC} = (\partial \mu_C / \partial N_C)_{T,\mu_A,\mu_B,V} > 0$
V, N_A, N_B, S, N_C	$H''_{SS} = (\partial T / \partial S)_{P,\mu_A,\mu_B,NC} > 0$
V, N_A, N_B, N_C, S	$H''_{CC} = (\partial \mu_C / \partial N_C)_{P,\mu_A,\mu_B,S} > 0$
N_A, N_B, N_C, S, V	$U'''_{SS} = (\partial T / \partial S)_{\mu_A,\mu_B,\mu_C,V} > 0$
N_A, N_B, N_C, V, S	$U'''_{VV} = -(\partial P / \partial V)_{\mu_A,\mu_B,\mu_C,S} > 0$

donde:

$$G' = f(T, P, \mu_A, N_B, N_C)$$

$$A'' = f(T, V, \mu_A, \mu_B, N_C)$$

$$H'' = f(S, P, \mu_A, \mu_B, N_C)$$

$$U''' = f(S, V, \mu_A, \mu_B, \mu_C)$$

Considérese la primera forma de la tabla 5.3. La $U^{(3)}$ puede expresarse como:

$$U^{(3)} = G' = f(T, P, \mu_A, N_B, N_C) \quad (5.96)$$

$$G' = U - TS + PV - \mu_A N_A$$

$$dU^{(3)} = dG' = -SdT + VdP - N_A d\mu_A - \mu_B dN_B - \mu_C dN_C \quad (5.97)$$

$$\left(\frac{\partial U^{(3)}}{\partial x_4} \right)_{\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_5} = \left(\frac{\partial G'}{\partial x_4} \right)_{T, P, \mu_A, N_C} = G'_{B'} = \mu_B \quad (5.98)$$

yi

$$\left(\frac{\partial^2 U^{(3)}}{\partial x_4^2} \right)_{\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_5} = \left(\frac{\partial^2 G'}{\partial x_4^2} \right)_{T, P, \mu_A, N_C} = G'_{BB'} = \left(\frac{d\mu_B}{dN_A^2} \right)_{T, P, \mu_A, N_C} \quad (5.99)$$

Un diagrama ternario PvT sería similar al mostrado en la figura 5.7, pero la región inestable crecería a comparación de la correspondiente al sistema binario.

CAPÍTULO SEXTO

“CRITERIOS TERMODINÁMICOS RIGUROSOS PARA LA DEFINICIÓN DEL PUNTO CRÍTICO”

La materia que nos rodea aparece en la gran mayoría de los casos, en forma de sustancias que tienen una de tres fases: sólida, líquida ó gaseosa. Entre dichas fases ocurren cambios, como la fusión, la vaporización, la condensación, etc. Para un observador curioso es familiar que en una sola fase hay sustancias que tienen cambios entre dos ó más formas posibles. Por ejemplo, el carbono puede existir como grafito, como diamante, como carbono amorfo, etc.; y el agua sólida, hielo, presenta por lo menos ocho variedades diferentes, y así existen otros sólidos con propiedades semejantes. La transición entre una forma y otra en un sólido se llama transformación alotrópica. En los líquidos como el helio IV (ó el helio III) hay por lo menos dos formas diferentes, el líquido normal y el superfluido caracterizados por propiedades dinámicas completamente distintas. Estos y otros fenómenos como la superconductividad, la ferroelectricidad, el ferro y antiferromagnetismo, se denominan transiciones de fase. En estas transiciones al variar un parámetro termodinámico adecuado, se alcanza un punto en el cual se anula la diferencia entre las dos ó más fases que originalmente coexistían en equilibrio. Estos son los puntos críticos, de los cuales el más conocido es el que diferencia las fases líquida y gaseosa de un fluido, esto es, el punto que marca la región en el plano Pv en la que las fases antes mencionadas son indistinguibles.

“Ha sido comprobado por experimentos que las variaciones de dos estados coexistentes de la misma sustancia están en algunos casos limitadas en una dirección por un estado terminal en el cual la distinción de los estados coexistentes se desvanece”. Josiah Willard Gibbs presentó esta definición en su colosal publicación “On the Equilibrium of Heterogeneous Substances” en 1876. El entonces procedió a demostrar que esta definición implica ciertas relaciones matemáticas entre las propiedades termodinámicas en el punto crítico. Sus resultados han sido extensivamente citados durante el último siglo.

Gibbs estableció sus criterios del punto crítico con solamente tres grupos de variables termodinámicas independientes; otros han transformado sus criterios a distintos grupos de variables, con objeto de facilitar el cálculo numérico, pero los primeros en formular los criterios generales fueron Reid y Beegle (1977). Estos autores demostraron que las transformaciones de Legendre conceden la oportunidad de reestablecer los criterios gibbsianos en una forma más flexible y coherente.

6.1 Criterios Termodinámicos Rigurosos para la Determinación de Puntos Críticos

En el capítulo previo se presentó un criterio para definir el límite de estabilidad de sistemas termodinámicos usando las transformaciones de Legendre en el desarrollo.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Heldemann (1975) ilustró el hecho de que dicho criterio está limitado a probar sistemas estables conforme se aproximan al límite de estabilidad.

El resultado principal consistió en probar que para un sistema estable de n componentes:

$$U^{(n)}_{(n+1)(n+1)} > 0 \quad (6.1)$$

que proviene de la ecuación (5.49) donde se retoma que $m = n + 2$. Un sistema alcanza el límite de estabilidad, esto es, cae en la curva espinodal, cuando:

$$U^{(n)}_{(n+1)(n+1)} = 0 \quad (6.2)$$

donde $U^{(n)}$ es la n -ésima transformación de Legendre, y $U^{(n)}_{(n+1)(n+1)}$ es la segunda derivada parcial con respecto a la variable extensiva x_{n+2} ; dicha derivada se obtiene a valores constantes de $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n, x_{n+2}$. ξ_i es una variable intensiva y es la derivada parcial de la transformación de Legendre de orden cero, esto es, la función generatriz $U = f(x_1, x_2, \dots, x_{n+2})$, con respecto a x_i . Del capítulo precedente, se puede afirmar que este es el primer criterio para definir el punto crítico.

Las ecuaciones (6.1) y (6.2) son valiosas, puesto que especifican las condiciones bajo las cuales un sistema monofásico, inicialmente estable, se transforma en inestable con la concomitante formación de una nueva fase.

De la ecuación (6.2) la condición para que un estado termodinámico se encuentre en la curva espinodal es que $U^{(n)}_{(n+1)(n+1)} = 0$. Entonces se tiene un sistema monofásico que se mantiene con las variables intensivas $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ constantes por algún medio externo, y también, el valor total del parámetro extensivo x_{n+2} es constante.

Se ilustran estos conceptos con un sistema ternario, ordenándose las variables independientes de la siguiente forma:

$$U = f(x_1, x_2, \dots, x_5) = f(S, V, N_1, N_2, N_3) \quad (6.3)$$

$$x_1 = S, \quad x_2 = V, \quad x_3 = N_1, \quad x_4 = N_2, \quad x_5 = N_3$$

$$U^{(n)} = U^{(3)} = U - \xi_1 x_1 - \xi_2 x_2 - \xi_3 x_3$$

$$U^{(3)} = G' = U - TS + PV - \mu_1 N_1 \quad (6.4)$$

esto es, $\xi_1 = T$, $\xi_2 = -P$, $\xi_3 = \mu_1$, etc., y:

$$U^{(n)}_{(n+1)(n+1)} = U^{(3)}_{44} = (\partial^2 G' / \partial N_2^2)_{T, P, \mu_1, N_3} \quad (6.5)$$

Con el ordenamiento anterior de las variables, para probar la estabilidad de este sistema se debe variar N_2 manteniendo T , P , μ_1 y N_3 constantes. Para realizar dicha prueba, se sugiere un experimento virtual simple, en el cual se divide el sistema en dos regiones hipotéticas que se denominarán α y β . Inicialmente, todas las propiedades

intensivas son idénticas tanto en α como en β . En seguida, se separa α de β por medio de una membrana diatérmica, flexible y permeable a los componentes 1 y 2. La membrana no permite el paso del componente 3. Se analiza el subsistema α . Se desea probar el carácter positivo de $U_{(n+1)(n+1)}^{(n)}$ (ó $U^{(3)}$ en este ejemplo) variando la cantidad x_{n+1} sujeta a la restricción:

$$dx_{n+1}(\alpha) + dx_{n+1}(\beta) = 0 \quad (6.6)$$

ó para el ejemplo:

$$dN_2(\alpha) + dN_2(\beta) = 0$$

En la curva espinodal (aproximada desde una fase estable), $U_{(n+1)(n+1)}^{(n)} = 0$ tanto en α como en β . Esto debe ser cierto, ya que α y β son idénticas en el estado original. Para determinar el efecto de intercambiar x_{n+1} (N_2) adicional para un sistema sobre la curva espinodal, se debe considerar la derivada $U_{(n+1)(n+1)(n+1)}^{(n)}$. Si esta derivada es positiva, y si $dx_{n+1}(\alpha) > 0$, entonces $U_{(n+1)(n+1)}^{(n)} > 0$ en el subsistema α . Esto es, α es estable con respecto a la transferencia. Sin embargo, de acuerdo a la ecuación (6.6), $U_{(n+1)(n+1)}^{(n)}(\beta) < 0$, y el subsistema β se torna inestable y debe formar una nueva fase. Conclusiones similares, aunque opuestas se tienen si $dx_{n+1}(\alpha) < 0$.

Debe existir un estado sobre la curva espinodal que satisfaga la ecuación (6.2) y también sea un estado estable, entonces claramente:

$$U_{(n+1)(n+1)(n+1)}^{(n)} = 0 \quad (6.7)$$

Los estados estables sobre la curva espinodal, esto es, que satisfacen las ecuaciones (6.2) y (6.7), son los estados críticos. Si el estado crítico es estable, entonces:

$$U_{(n+1)(n+1)(n+1)(n+1)}^{(n)} \geq 0 \quad (6.8)$$

y si $U_{(n+1)(n+1)(n+1)(n+1)}^{(n)}$ es cero, entonces la derivada de menor orden no nula de $U^{(n)}$ debe ser positiva y todas las derivadas de menor orden deben ser cero.

El segundo criterio para el punto crítico, ecuación (6.7), también puede escribirse como:

$$\frac{\partial^2 \xi_{n+1}}{\partial x_{n+1}^2} = 0 \quad (6.9)$$

$\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n, x_{n+2}$

Para el sistema temario usado anteriormente como ejemplo, la ecuación (6.2) corresponde a la ecuación (6.5), y la ecuación (6.7) es:

$$\left(\frac{\partial^3 G'}{\partial N_2^3}\right)_{T, P, \mu_1, N_3} = 0 \quad (6.10)$$

ó:

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial N_2^2}\right)_{T, P, \mu_1, N_3} = 0 \quad (6.11)$$

Heldemann (1975) empleó la ecuación (6.11) para estimar los puntos críticos de sistemas ternarios líquido - líquido.

Un ejemplo simple adicional es un sistema de un componente. Si se ordenan las variables como lo indica la ecuación (6.3), con $n = 1$, $U^{(1)} = A$, y $x_1 = S$, $x_2 = V$ y $x_3 = N$. Las ecuaciones (6.2), (6.7) y (6.8) se convierten en:

$$\begin{aligned} A_{VV} &= -(\partial P / \partial V)_{T, N} = 0 \\ A_{VVV} &= -(\partial^2 P / \partial V^2)_{T, N} = 0 \\ A_{VVVV} &= -(\partial^3 P / \partial V^3)_{T, N} \geq 0 \end{aligned} \quad (6.12)$$

Las dos primeras ecuaciones fueron las que utilizó van der Waals para establecer los parámetros de la ecuación de estado en términos de las propiedades críticas.

6.2 Los Criterios que definen el Punto Crítico en términos de los Determinantes L_i y M_i

Los criterios que definen el punto crítico, ecuaciones (6.2) y (6.7) han sido expresados en términos de la transformación de Legendre de n -ésimo orden, en su forma más compacta, es decir, como una sola derivada parcial. Para propósitos prácticos (sobre todo de naturaleza computacional), es más conveniente utilizar transformaciones de órdenes menores.

En el capítulo V se demostró que una forma alternativa de la ecuación (6.2) era la siguiente:

$$L_i = 0 \quad (6.13)$$

donde:

$$L_i = \begin{vmatrix} U^{(i)}_{(i+1)(i+1)} & U^{(i)}_{(i+1)(i+2)} & \dots & U^{(i)}_{(i+1)(m-1)} \\ U^{(i)}_{(i+2)(i+1)} & U^{(i)}_{(i+2)(i+2)} & \dots & U^{(i)}_{(i+2)(m-1)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U^{(i)}_{(m-1)(i+1)} & U^{(i)}_{(m-1)(i+2)} & \dots & U^{(i)}_{(m-1)(m-1)} \end{vmatrix} \quad (6.14)$$

para $0 \leq i \leq n$.

La expresión equivalente para la ecuación (6.7) es:

$$M_l = 0 \quad (6.15)$$

donde:

$$M_l = \begin{vmatrix} U^{(l)}_{(l+1)(l+1)} & U^{(l)}_{(l+1)(l+2)} & \dots & U^{(l)}_{(l+1)(n+1)} \\ U^{(l)}_{(l+2)(l+1)} & U^{(l)}_{(l+2)(l+2)} & \dots & U^{(l)}_{(l+2)(n+1)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U^{(l)}_{(n)(l+1)} & U^{(l)}_{(n)(l+2)} & \dots & U^{(l)}_{(n)(n+1)} \\ \partial L_l / \partial X_{l+1} & \partial L_l / \partial X_{l+2} & \dots & \partial L_l / \partial X_{n+1} \end{vmatrix} \quad (6.16)$$

Las ecuaciones (6.13) a (6.16) constituyen los criterios de definición del punto crítico de sistemas multicomponentes que se estaban buscando.

Como un ejemplo, considérese un sistema de n componentes y con un ordenamiento de las variables como $U = f(S, V, N_1, N_2, \dots, N_n)$. Se escoge $l = 2$. Entonces $U^{(2)} = G$, la energía de Gibbs. Con ayuda de las ecuaciones (6.13) a (6.16), los criterios al punto crítico se transforman en:

$$L_2 = \begin{vmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots & G_{1,n-1} \\ G_{21} & G_{22} & \dots & G_{2,n-1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ G_{n-1,1} & G_{n-1,2} & \dots & G_{n-1,n-1} \end{vmatrix} = 0 \quad (6.17)$$

$$M_2 = \begin{vmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots & G_{1,n-1} \\ G_{21} & G_{22} & \dots & G_{2,n-1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ G_{n-2,1} & G_{n-2,2} & \dots & G_{n-2,n-1} \\ \partial L_2 / \partial N_1 & \dots & \partial L_2 / \partial N_{n-1} \end{vmatrix} = 0 \quad (6.18)$$

donde $G_{11} = \partial^2 G / \partial N_1^2$, etc.

Las ecuaciones (6.17) y (6.18) son idénticas a los criterios postulados por Gibbs en 1878. Existen, sin embargo, muchos conjuntos de criterios alternativos aunque equivalentes, dependiendo del orden de las variables independientes y del valor de l .

Como ejemplo final, considérese el sistema binario de 1 y 2, esto es, $n = 2$. Si $l = 2$, las ecuaciones (6.13) a (6.16) se reducen a:

$$G_{11} = G_{111} = 0 \quad (6.19)$$

donde:

$$G_{11} = (\partial^2 G / \partial N_1^2)_{T,P,N_2} = (\partial \mu_1 / \partial N_1)_{T,P,N_2}$$

$$G_{111} = (\partial^3 G / \partial N_1^3)_{T,P,N_2} = (\partial^2 \mu_1 / \partial N_1^2)_{T,P,N_2}$$

Un conjunto equivalente distinto a (6.19) resultará si $l = 1$. Aquí $U^{(1)} = A$, la energía de Helmholtz, cuando el orden es el que aparece en la ecuación (6.3):

$$L_1 = \begin{vmatrix} A_{VV} & A_{V1} \\ A_{V1} & A_{11} \end{vmatrix} = 0 \quad (6.20)$$

$$M_1 = \begin{vmatrix} A_{VV} & A_{V1} \\ \partial L_1 / \partial V & \partial L_1 / \partial N_1 \end{vmatrix} = 0 \quad (6.21)$$

ó:

$$L_1 = A_{VV} A_{11} - A_{V1}^2 = 0 \quad (6.22)$$

$$L_1 = A_{111} A_{VV}^2 - A_{VVV} A_{11} A_{V1} - 3 A_{V11} A_{VV} A_{V1} + 3 A_{VV1} A_{V1}^2 = 0 \quad (6.23)$$

Con las ecuaciones (6.13) a (6.16) es simple obtener los criterios termodinámicos para el punto crítico. Estos pueden escribirse en diversas formas equivalentes, dependiendo de la selección de l y del ordenamiento de las variables en la Ecuación Fundamental.

6.3 Empleo de las Fracciones Molares en los Determinantes L_1 y M_1

Hasta este momento, el conjunto de variables independientes para la energía interna han sido la entropía total S , el volumen total V , y todos los números de moles N_1, \dots, N_n . Este grupo de variables independientes representa el conjunto de variables adecuadas que deben mantenerse constantes en cualquier derivada de U u otra transformación de Legendre. Por ejemplo, en una mezcla ternaria, con las variables ordenadas según la ecuación (6.3) la transformación de Legendre G' está definida por la ecuación (6.4) y:

$$L_3 = U^{(3)}_{44} = (\partial^2 G' / \partial N_2^2)_{T,P,\mu_1,N_3} \quad (6.24)$$

$$L_2 = \begin{vmatrix} U^{(2)}_{33} & U^{(2)}_{34} \\ U^{(2)}_{43} & U^{(2)}_{44} \end{vmatrix}$$

$$L_2 = \begin{vmatrix} (\partial^2 G / \partial N_1^2)_{T,P,N_2,N_3} & (\partial^2 G / \partial N_1 \partial N_2)_{T,P,N_3} \\ (\partial^2 G / \partial N_1 \partial N_2)_{T,P,N_3} & (\partial^2 G / \partial N_2^2)_{T,P,N_1,N_3} \end{vmatrix} \quad (6.25)$$

etc.

Supóngase, sin embargo, que las variables para la ecuación (6.24) se escogen como sigue:

$$U = f(S, V, N_1, N_2, N) \quad (6.26)$$

donde $N = \sum N_i$.

De igual manera que antes, se llega a la conclusión de que $L_1 = M_1 = 0$ en el punto crítico. Pero las definiciones de L_1 y M_1 son ligeramente modificadas. Por ejemplo, la ecuación (6.24) ahora se transforma en:

$$L_3 = U^{(3)}_{44} = (\partial^2 G^+ / \partial N_2^2)_{T,P,\eta_1,N} \quad (6.27)$$

donde:

$$G^+ = U - TS + PV - \eta_1 N_1 \quad (6.28)$$

$$\eta_1 = (\partial U / \partial N_1)_{S,V,N_2,N} = (\partial G / \partial N_1)_{T,P,N_2,N} \quad (6.29)$$

Nótese la diferencia entre η_1 y el potencial químico μ_1 :

$$\mu_1 = (\partial U / \partial N_1)_{S,V,N_2,N_3} = (\partial G / \partial N_1)_{T,P,N_2,N_3} \quad (6.30)$$

La ecuación (6.27) puede también ser formulada como:

$$L_3 = (1/N)(\partial^2 g^+ / \partial z_2^2)_{T,P,\eta_1,N} \quad (6.31)$$

con:

$$g^+ = G^+ / N$$

Así, con N constante, es fácil enunciar esta derivada en términos de las fracciones molares.

Un ejemplo más útil de este método resulta cuando L_2 es determinado usando el ordenamiento de la ecuación (6.26):

$$L_2 = \begin{pmatrix} U^{(2)}_{33} & U^{(2)}_{34} \\ U^{(2)}_{43} & U^{(2)}_{44} \end{pmatrix} \quad (6.32)$$

$$L_2 = \begin{pmatrix} (\partial^2 G / \partial N_1^2)_{T,P,N_2,N} & (\partial^2 G / \partial N_1 \partial N_2)_{T,P,N} \\ (\partial^2 G / \partial N_1 \partial N_2)_{T,P,N} & (\partial^2 G / \partial N_2^2)_{T,P,N_1,N} \end{pmatrix}$$

donde la transformación de Legendre G (la energía de Gibbs) es la misma en las ecuaciones (6.25) y (6.32). Es obvio que esta última expresión puede ser escrita como:

$$L_2 = (1/N) \begin{vmatrix} (\partial^2 G / \partial z_1^2)_{T,P,z_2} & (\partial^2 G / \partial z_1 \partial z_2)_{T,P} \\ (\partial^2 G / \partial z_1 \partial z_2)_{T,P} & (\partial^2 G / \partial N_2^2)_{T,P,z_1} \end{vmatrix} \quad (6.33)$$

donde, en cada derivada varía z_3 para mantener la restricción de que $\sum dz_i = 0$.

Los determinantes L_1 y M_1 siempre pueden ser convertidos a la forma intensiva (con las fracciones molares) como en las ecuaciones (6.31) ó (6.33), pero sólo si la transformación de Legendre es A, H ó G se evita la introducción de los potenciales químicos modificados η_i . Si se emplean A, H ó G la expansión correspondiente a la ecuación (6.26) es bastante útil. Como se planteó en el capítulo V, la última variable en el ordenamiento (N en este caso) es siempre una restricción en cualquier derivada usada en la teoría de estabilidad. Con tal restricción, para cualquier variable extensiva, es simple transformarla a la forma intensiva; esto es, si B es una variable extensiva, entonces, con N constante, $dB = Ndb$, $d^2B = Nd^2b$, etc.

Finalmente, es claro que si se desea utilizar las fracciones molares como variables de trabajo para especificar la estabilidad y los criterios del punto crítico, se deben ordenar las variables como en la ecuación (6.26), a pesar de que S y V puedan intercambiarse; el número de moles eliminado no es importante.

A continuación, se sumarán los criterios de estabilidad y críticos para un sistema de n componentes a través de las fracciones molares. En todas las derivadas que involucran a las fracciones molares, z_n no es constante:

$$U = f(S, V, N_1, \dots, N_{n-1}, N) \quad (6.34)$$

(el orden de N_i es arbitrario).

$$L_2 = (1/N) \begin{vmatrix} (\partial^2 G / \partial z_1^2)_{z_2, \dots, z_{n-1}} & (\partial^2 G / \partial z_1 \partial z_2) & (\partial^2 G / \partial z_1 \partial z_{n-1}) \\ (\partial^2 G / \partial z_2 \partial z_1) & (\partial^2 G / \partial z_2^2)_{z_1, z_3, \dots, z_{n-1}} & (\partial^2 G / \partial z_2 \partial z_{n-1}) \\ (\partial^2 G / \partial z_{n-1} \partial z_1) & \vdots & (\partial^2 G / \partial z_{n-1}^2)_{z_2, \dots, z_{n-1}} \end{vmatrix} = 0 \quad (6.35)$$

(T, P y N son constantes para todas las derivadas parciales).

M_2 es el determinante construido a partir de L_2 reemplazando el último renglón por $(\partial L_2 / \partial z_j)_{z_1, \dots, z_{j-1}, z_{j+1}, \dots, z_{n-1}}$ donde j es la j-ésima columna, y L_2 y M_2 son determinantes de (n-1) por (n-1). Si se deseara L_1 , con el orden anteriormente empleado entonces:

$$L_1 = (1/N) \begin{vmatrix} (\partial^2 A / \partial v^2) & (\partial^2 A / \partial v \partial z_1) & (\partial^2 A / \partial v \partial z_{n-1}) \\ (\partial^2 A / \partial z_1 \partial v) & (\partial^2 A / \partial z_1^2)_{v, z_2, \dots, z_{n-1}} & (\partial^2 A / \partial z_1 \partial z_{n-1}) \\ (\partial^2 A / \partial z_{n-1} \partial v) & (\partial^2 A / \partial z_{n-1} \partial z_1) & (\partial^2 A / \partial z_{n-1}^2)_{v, z_1, \dots, z_{n-2}} \end{vmatrix} = 0 \quad (6.36)$$

con T constante.

$M_1 = L_1$ con la entrada del fondo de la primera columna reemplazada por $(\partial L_1 / \partial v)_{x_1, \dots, x_{n-1}}$ y cada entrada en las otras $(n-1)$ columnas reemplazadas por $(\partial L_1 / \partial z_j)_{v, x_1, \dots, x_{j-1}, x_{j+1}, \dots, x_{n-1}}$ donde $1 \leq j \leq n-1$. De manera similar, pueden escribirse L_0 y M_0 .

6.4 Indeterminación

Un sistema termodinámico estable conteniendo n componentes se define como aquél donde:

$$U^{(k-1)}_{kk} > 0 \quad 1 \leq k \leq n+1 \quad (6.37)$$

pero como demostraron Beegle et al. (1974) y Heldemann (1975), cuando se aproxima una región inestable, la primera de estas derivadas que se hace cero es la correspondiente a $k = n+1$. Esto lleva al criterio de estabilidad de la ecuación (6.2). En una gráfica de ξ_{n+1} contra x_{n+1} a $\xi_1, \dots, \xi_n, x_{n+2}$ constantes dicho criterio permite construir la curva espinodal que separa las condiciones estables de las inestables. Dentro de la curva espinodal, del lado inestable, se encuentra otra envolvente que satisface el criterio:

$$U^{(k-1)}_{kk} = 0 \quad 1 \leq k \leq n \quad (6.38)$$

Heldemann (1975) mostró las curvas $U^{(2)}_{33}$ dentro de la curva espinodal para un sistema ternario a temperatura y presión constantes. Teja y Kropholler (1975) presentaron la curva $U^{(1)}_{22}$ dentro de la curva $U^{(2)}_{33}$ para un sistema binario.

En tanto, todas las curvas $U^{(k-1)}_{kk}$ ($k \leq n$) caigan dentro de la curva $U^{(n)}_{(n+1)(n+1)}$, los cálculos numéricos son directos. En el caso, de que $U^{(n-1)}_{nn}$ se haga tangente a la curva espinodal en el punto crítico (ó cualquier otro punto), entonces resulta una indeterminación donde tanto $U^{(n)}_{(n+1)(n+1)}$ como $U^{(n-1)}_{nn}$ se hacen cero. Esto puede verse fácilmente por la relación matemática entre ambas:

$$U^{(n)}_{(n+1)(n+1)} = U^{(n-1)}_{(n+1)(n+1)} - [U^{(n-1)}_{n(n+1)}]^2 / U^{(n-1)}_{nn} \quad (6.39)$$

Para las situaciones donde $U^{(n)}_{(n+1)(n+1)}$ y $U^{(n-1)}_{nn}$ se convierten en cero sobre la curva espinodal:

$$\lim_{U^{(n)}_{(n+1)(n+1)} \rightarrow 0} [U^{(n-1)}_{n(n+1)}] = 0 \quad (6.40)$$

Modell (1977) ha propuesto que es conveniente modificar el criterio de estabilidad de la siguiente forma:

$$U^{(n)}_{(n+1)(n+1)} U^{(n-1)}_{nn} = 0 \quad (6.41)$$

El único caso en que esta técnica falla es cuando $U_{(n-1)(n-1)}^{(n-2)}$ y todos los términos de orden menor se hacen cero simultáneamente. Modell (1977) entonces recomienda que el producto de la ecuación (6.41) se haga más largo hasta remover la indeterminación; esto es:

$$\prod_{j=n}^l U_{(j+1)(j+1)}^{(j)} = 0 \quad \text{para } l = n-1, n-2, \dots, 1 \quad (6.42)$$

Habrà siempre uno de esos productos que no se indetermine ya que, si $l = 1$, entonces el producto es simplemente dado por D_{n+1} , ó sea, el determinante de $(n+1)$ por $(n+1)$ donde los renglones y las columnas son las segundas derivadas de U (ver ecuación (5.37)).

Como el locus $U_{nn}^{(n-1)} = 0$ debe hacerse tangente al punto crítico, entonces para eliminar la indeterminación en $U_{(n+1)(n+1)(n+1)}^{(n)}$ se debe multiplicar por $[U_{(n-1)(n-1)}^{(n-1)}]^3$.

Estas técnicas fueron empleadas por Teja y Kropholler (1975) para obtener valores numéricos válidos para los puntos críticos del sistema dióxido de carbono - etano.

CAPÍTULO SÉPTIMO

"TRABAJOS PREVIOS EN LA DETERMINACIÓN DE PUNTOS CRÍTICOS DE MEZCLAS MULTICOMPONENTES"

7.1 Revisión Histórica

Como ya se mencionó, la base de todos los estudios del punto crítico se remontan a J.W. Gibbs (1878). Mediante argumentos lógicos similares a los presentados en el capítulo precedente, derivó las ecuaciones (6.17) y (6.18) y también demostró, separadamente, la validez de las ecuaciones (6.13) y (6.15) para el caso donde $l = 0$.

J.D. van der Waals (1906) fue el primero en intentar calcular los estados críticos de mezclas escogiendo pares apropiados de parámetros a y b para su ecuación de estado. Sin embargo, pudo resolver las difíciles ecuaciones que obtuvo únicamente para casos simples, y su trabajo permaneció inexacto e incompleto.

La mayoría de los primeros métodos fueron esencialmente de naturaleza empírica y se enfocaron a la predicción de las propiedades críticas de sistemas de hidrocarburos que se manifiestan naturalmente. Entre los más conocidos está el método de Kurata y Katz (1942) para las propiedades críticas de mezclas de hidrocarburos volátiles y el de Organick (1953) para sistemas de hidrocarburos complejos. Algún tiempo después, Davis et al. (1954) modificaron el procedimiento de Kurata y Katz para hacerlo aplicable a sistemas más ligeros de gas natural. Todos estos métodos hacían uso de correlaciones gráficas con parámetros tales como la temperatura y presión pseudocríticas, punto de ebullición promedio molar, peso molecular equivalente ponderado o la temperatura crítica promedio ponderada. El procedimiento de Davis et al. representó uno de los primeros intentos por utilizar parámetros de interacción binaria ajustados experimentalmente para predecir las propiedades de fluidos multicomponentes.

Otros trabajos de esta época, consistentes en correlaciones empíricas ya sea para la temperatura o la presión crítica de mezclas, aunque restringidas a sistemas de parafinas o hidrocarburos ligeros fueron presentados por: Mayfield (1942), Organick y Brown (1952), Eilers (1957), Grieves y Thodos (1960) y Eter y Kay (1961).

La imperante necesidad de esta clase de información para la industria petrolera se pone de manifiesto con los exhaustivos trabajos experimentales acerca del equilibrio líquido-vapor de diversas mezclas de hidrocarburos a presiones elevadas y en las cercanías de la región crítica por parte de Kay, Sage, Lacey, Reamer, Olds, Nysewander, Katz y otros muchos en el período 1935 - 1960.

En el período de 1960 - 1970 se publicaron libros excelentes (Callen, 1960; Tisza, 1966) y varios artículos que desarrollan más extensamente las ecuaciones propuestas por Gibbs.

Dos artículos fundamentales aparecieron en 1962. Boberg y White derivaron las ecuaciones (6.17) y (6.18) en la forma intensiva, esto es, a través de la energía de Gibbs específica y las fracciones molares, empleando el argumento de que a temperatura y presión constantes, G debe ser una función mínima con respecto a variaciones en composición. Estos autores aplicaron sus determinantes a sistemas binarios y ternarios para estimar puntos críticos y de pliegue para sistemas líquidos. La correlación de Redlich y Kister (1948) fue utilizada para relacionar la energía de Gibbs en exceso de mezclado con la composición. Los mismos autores sugirieron, aunque no la concretizaron, la idea de que los criterios del punto crítico pueden obtenerse usando sistemas coordenados distintos a T, P y composición.

Redlich y Kister (1962) discutieron la predicción del lugar geométrico de los puntos críticos gas - líquido para mezclas binarias. Escogieron comenzar con las relaciones:

$$(\partial \ln \phi_1 / \partial z_1)_{T,P} + 1/z_1 = 0 \quad (7.1)$$

$$(\partial^2 \ln \phi_1 / \partial z_1^2)_{T,P} - 1/z_1^2 = 0 \quad (7.2)$$

donde ϕ_1 es el coeficiente de fugacidad del componente 1 y z_1 representa su fracción molar. Estas ecuaciones surgen a partir de la ecuación (6.19) cuando μ_1 se relaciona con ϕ_1 . Para obtener expresiones más convenientes para su empleo con ecuaciones de estado explícitas en la presión, convirtieron las ecuaciones (7.1) y (7.2) en derivadas de la energía de Helmholtz. A pesar de que utilizaron propiedades intensivas y fracciones molares, sus resultados son equivalentes a los determinantes L y M dados en las ecuaciones (6.20) y (6.21). Para usar sus ecuaciones para predecir el efecto de la composición en las temperaturas y presiones críticas, obtuvieron primeramente los límites $(\partial T / \partial z_1)$ y $(\partial P / \partial z_1)$ en los puntos finales donde $z_1 = 0, 1$. Entonces, por un método de interpolación, calcularon la T_c y P_c de la mezcla como funciones de la composición. La ecuación de estado de Redlich - Kwong (1949) fue seleccionada para ilustrar el método y encontrar valores numéricos. En un artículo subsecuente, Ackerman y Redlich (1963) usaron una técnica similar con la ecuación de estado de Benedict - Webb - Rubin. Arai y Saito (1970) modificaron ligeramente el esquema de Interpolación de Redlich y Kister para determinar temperaturas y presiones críticas de mezclas binarias. En los tres artículos, mediante el método de Redlich - Kister se consiguieron predicciones razonablemente buenas para la temperatura crítica, pero los cálculos de las presiones críticas resultaron ser frecuentemente pobres.

Una de las pocas correlaciones para la densidad crítica fue publicada por Grieves y Thodos (1963). Chue y Prausnitz (1967) correlacionaron la temperatura y el volumen críticos como funciones cuadráticas de las fracciones molares, para a continuación sustituirlas en la ecuación de estado de Redlich - Kwong y obtener la presión crítica.

McKinnon (1967) así como Scott y Van Konynenburg (1970), con ayuda de las computadoras resolvieron las ecuaciones para el punto crítico de mezclas binarias y

mostraron que aun ecuaciones simples como la de van der Waals pueden reproducir cualitativamente gran parte de la variedad de comportamiento observado en sistemas binarios.

Tuvieron que pasar 100 años del establecimientos de los criterios de Gibbs para que se utilizaran en conjunción con ecuaciones de estado para encontrar resultados cuantitativos. Probablemente debido a la aparente complejidad de las ecuaciones fue que los primeros intentos se limitaron a sistemas binarios y algo después a ternarios. Otro punto clave fue que no había una ecuación de estado que predijera satisfactoriamente las condiciones críticas de las sustancias puras, sobre todo los hidrocarburos.

Conforme las computadoras se hicieron más eficientes, otros autores han recurrido a las mismas ecuaciones [(6.22) y (6.23), pero en forma intensiva], para estimar los puntos críticos gas - líquido para sistemas binarios (Joffe y Zudkevitch, 1967; Hlssong y Kay, 1970; Sarashina et al., 1974; Huron, 1976; Pak y Kay, 1972). En estos estudios, las ecuaciones de BWR ó alguna variación de la ecuación de Redlich - Kwong fueron empleadas para relacionar la presión, volumen, temperatura y composición en el punto crítico. Los criterios de Gibbs (ecuación (6.19)) ó los de Helmholtz (ecuación (6.22) y (6.23)) fueron introducidos sin demostración y en forma intensiva. Los resultados fueron variados, para sistemas binarios de hidrocarburos, la temperatura crítica de la mezcla fue aproximada hasta $\pm 2^{\circ}\text{C}$ y la presión crítica dentro de 1 bar. Estos cálculos, sin embargo, se obtuvieron haciendo uso de parámetros de interacción optimizados de datos experimentales (Pak y Kay, 1972). Las técnicas computacionales variaron entre los diferentes investigadores.

Spear et al. (1969, 1971) investigaron el "locus" crítico para sistemas binarios y fueron los primeros en hacerlo con sistemas ternarios usando los determinantes de Helmholtz en forma intensiva. Se asumió la ecuación de Redlich - Kwong. En su artículo acerca de la aplicación de un método riguroso para mezclas ternarias, especificaron la temperatura y la presión e investigó la composición crítica de las mezclas ternarias de una forma iterativa. Es evidente que su procedimiento no puede extenderse a mezclas con más de tres componentes porque el número de variables independientes desconocidas excederían el número de ecuaciones disponibles. Además al cimentar su estrategia en la ecuación de Redlich - Kwong, que predice un factor de compresibilidad crítico de 0.333 (considerablemente más grande que el valor real para las sustancias de interés en la industria del petróleo) no se pueden esperar resultados satisfactorios para mezclas de hidrocarburos.

Una de las aportaciones más relevantes se dio cuando Beegle, Modell y Reid (1974) publicaron su artículo "Thermodynamic Stability Criterion for Pure Substances and Mixtures", donde por vez primera se establecían de una manera elegante y general, mediante las transformaciones de Legendre, los criterios necesarios y suficientes para la estabilidad termodinámica. Posteriormente Reid y Beegle (1977) completaron su aportación presentando los criterios rigurosos que definen el punto crítico de mezclas multicomponentes.

La predicción de las curvas de los puntos críticos y las líneas azeotrópicas para sistemas binarios y ternarios fueron el tema de Teja y Rowlinson (1973). Su trascendencia radcó en ser uno de los primeros intentos por cubrir comportamientos

más complejos de los binarios de una manera cuantitativa (inmiscibilidad líquido - líquido y azeotropía). Además, junto con el trabajo de Teja y Kropholler (1975) su metodología fue un poco diferente a las anteriores. Comenzando con las ecuaciones (6.22) y (6.23) en su forma intensiva, ellos usaron una extensión del principio de estados correspondientes con una sustancia de referencia cuyas propiedades PvT eran bien conocidas. Se requería de un parámetro por par de sustancias. Para sistemas simples, su técnica no difiere mucho de las descritas previamente. No obstante, también usaron su esquema para sistemas donde el "locus" Tc - Pc se interrumpe por la presencia de dos fases líquidas ó donde los azeótropos persisten en la región crítica (en particular sistemas dióxido de carbono - alcanos). Hicks y Young (1976) ampliaron este método.

Peng y Robinson (1977) usaron su propia ecuación de estado (Peng y Robinson, 1976) para calcular las propiedades críticas de mezclas multicomponentes de hidrocarburos. Estos autores emplearon criterios basados en la energía de Gibbs. Se requirieron parámetros de interacción sólo para parejas hidrocarburo - no hidrocarburo. Sus resultados parecen ser los más precisos hasta ese momento.

Las variables independientes más convenientes a considerar cuando se trabaja con ecuaciones de estado explícitas en presión son la temperatura, el volumen y el número de moles ó las fracciones molares. De esta forma, las condiciones al punto crítico se expresan como derivadas parciales de la energía de Helmholtz. Baker y Lutz (1978) hicieron uso de esta formulación, así como también Heidemann y Khalil (1979).

Métodos indirectos, donde los puntos críticos se encontraban a partir de la construcción de la envolvente de fases fueron sugeridos por Assilíneau et. al (1979) y Michelsen (1980).

Michelsen y Heidemann (1981) publicaron un artículo clásico, en el cual plantean una modificación al método de Heidemann y Khalil (1979) aplicable a ecuaciones de estado cúbicas en volumen (tales como SRK y PR). El método es robusto, rápido y preciso, y presenta la ventaja adicional de ser aplicable al cálculo del equilibrio de fases en las cercanías de la región crítica, donde la convergencia es bastante complicada.

En virtud del impetuoso auge que han alcanzado las aplicaciones de los fenómenos retrógrados y supercríticos a partir de la década de los 80's, se ha dedicado mucho esfuerzo al desarrollo de modelos de predicción para mezclas diluidas, es decir, aquellas que están compuestas casi completamente por una especie (el disolvente). Esto ha dado origen a un sinnúmero de aplicaciones industriales de primera magnitud como la cromatografía fluida supercrítica, por mencionar sólo una.

Gualterí et al. (1982) generaron un método general para calcular las propiedades críticas de mezclas diluidas. Usaron su método con la ecuación de estado de van der Waals para obtener las expresiones analíticas para las propiedades críticas. Se escogió esa ecuación de estado por la compleja derivación necesaria para deducir las ecuaciones. Poco después, Morrison y Kincaid (1984) compararon sus mediciones experimentales de las propiedades críticas de un cierto número de mezclas con las predicciones de la teoría de las mezclas diluidas - van der Waals de Gualterí et al. y concluyeron que la concordancia entre la teoría y los experimentos era sólo cualitativa.

Teja et al. (1983) realizaron intentos por mejorar el volumen crítico obtenido, usando la ecuación de estado de Teja y Patel (1982) de tres parámetros, aunque lo

anterior implicó la inclusión de una regla de mezclado nueva además de las pertenecientes a la ecuación en sí.

Una interesante alternativa al método de Michelsen y Heldemann (1981) proviene de Billingsley y Lam (1986) quienes proponen un algoritmo más eficiente y rápido aplicable a sistemas donde los parámetros de interacción juegan un papel preponderante.

Más recientemente, Anselme y Teja (1990) usando los fundamentos generales de Gualterl et al. (1982) aplicaron la ecuación de Soave - Redlich - Kwong (SRK) para obtener expresiones para las propiedades críticas (T_c , v_c) de mezclas diluidas multicomponentes. Sus resultados fueron razonablemente buenos para sistemas de hidrocarburos aunque no así para mezclas que incluían dióxido de carbono.

El trabajo de García - Sánchez et al. (1992) se fundamenta en el empleo de una ecuación de estado derivada de la Mecánica Estadística (la SPHCT¹) propuesta por Kim et al. (1986); sus resultados son prometedores en cuanto al tratamiento de mezclas altamente asimétricas.

Un claro ejemplo del auge y trascendencia de las investigaciones en este campo y los asombrosos descubrimientos que se han hecho últimamente son los artículos de Peters (1988) sobre puntos tricríticos en mezclas de hidrocarburos y los de Munoz y Chimowitz (1993) que hablan sobre el fenómeno de la azeotropía crítica y los efectos sinérgicos de solvatación en tales sistemas.

7.2 Otros Métodos

Recientemente, los intentos por predecir las propiedades críticas de las mezclas pueden dividirse principalmente en tres vertientes; a saber, procedimientos empíricos que involucran el empleo de propiedades de exceso ó factores de corrección ajustados, el uso de la teoría conformational de soluciones basada en el concepto de que todas las propiedades termodinámicas de mezclas pueden evaluarse a partir de las propiedades de los componentes puros, si éstos cumplen con ciertos postulados de la Mecánica Estadística, ó los criterios termodinámicos rigurosos fundamentados en las segundas y terceras derivadas parciales de algún potencial termodinámico con respecto a alguna variable intensiva (y que se analiza en el presente trabajo).

Spencer et al. (1973) ha presentado una revisión extensa sobre los dos primeros caminos mencionados. No trató el último por considerarlo impráctico. No obstante, el método de correlación empírica y el correspondiente a la teoría conformational de soluciones, son relativamente simples y fáciles de aplicar, conllevan limitaciones significativas. Para ilustrar algunos de éstos, se comenta sobre el método de correlación empírica de Chueh y Prausnitz (1967). Este método usa una correlación empírica para calcular v_c y T_c y posteriormente la ecuación de Redlich - Kwong para evaluar P_c . Si se emplea el método de Prausnitz y Chueh (1968) ó cualquier otro para desarrollar cálculos de equilibrio líquido - vapor, no hay la certeza de que el punto crítico predicho sea consistente con la envolvente calculada. La razón de ello, subyace en que las dos predicciones son independientes entre sí. Ocasionalmente estos métodos conducen a resultados completamente erróneos. Por ejemplo, para sistemas que contienen altas

¹ Simplified Perturbed Hard - Chain Theory, Kim et al. (1986).

concentraciones de no hidrocarburos, como sulfuro de hidrógeno, puede no presentarse un punto crítico. Sin embargo, las correlaciones generalizadas ó empíricas, aun si son aplicables a este tipo de mezclas, no son capaces de detectar que la curva superior de puntos de rocío termina por la aparición de otro líquido en vez de un punto crítico.

Estos ejemplos sirven para enfatizar las ventajas en términos de factibilidad y economía, de determinar todas las propiedades termodinámicas de un fluido basadas en una sola relación entre P , v y T . Por estas razones, es innecesario subrayar la conveniencia del método basado en el enfoque termodinámico riguroso, para estudiar los puntos críticos de mezclas multicomponentes.

Ahora bien, dentro del ámbito del método riguroso de Gibbs, se han realizado algunos esfuerzos por adaptar las ecuaciones de estado para hacerlas más efectivas en cuanto a su desempeño en la región crítica. Esto se consigue a través de la teoría de los exponentes críticos. No obstante, las ecuaciones válidas para el comportamiento cercano al punto crítico no son útiles fuera de dicha zona; no se reducen a la ley de los gases ideales a bajas densidades, por ejemplo.

CAPÍTULO OCTAVO

“APLICACIÓN DE LAS ECUACIONES SRKM Y PRSV A LA DETERMINACIÓN DE PUNTOS CRÍTICOS DE MEZCLAS MULTICOMPONENTES”

8.1 Consideraciones Preliminares

Las propiedades críticas de las mezclas pueden predecirse a través de ecuaciones de estado, haciendo tres consideraciones principales:

1) Existe una sustancia hipotética equivalente que posee las mismas propiedades configuracionales de la mezcla, las cuales son determinadas a partir de una prescripción que es función de los parámetros de composición, energía y volumen que caracterizan la interacción entre las moléculas disímiles.

2) Los parámetros de interacción de energía y volumen pueden calcularse a partir de los parámetros de los componentes puros a través de reglas de mezclado.

3) La sustancia equivalente, mezcla y los componentes puros obedecen la misma ecuación de estado reducida. Concretamente, están dentro del marco del principio de estados correspondientes. Una expresión analítica razonablemente exacta de dicha ecuación de estado debe ser conocida.

Todas las derivaciones se hacen entonces asumiendo un fluido clásico, las propiedades del cual pueden ser expandidas en series de Taylor alrededor del punto crítico. Es decir, los resultados obtenidos por este enfoque clásico son válidos cuando los puntos críticos son estimados usando expresiones analíticas para las funciones termodinámicas.

8.2 Aplicación de las Ecuaciones de Estado SRKM y PRSV

Habiendo establecido los criterios termodinámicos rigurosos que definen el punto crítico de cualquier mezcla multicomponente, se procede a utilizarlos en conjunción con las ecuaciones de estado discutidas en el capítulo III, es decir, la Soave - Redlich - Kwong (1972), Peng - Robinson (1976) a través de sus más recientes y exitosas modificaciones Soave - Redlich - Kwong - Mathias (1983) y Peng - Robinson - Stryjek - Vera (1986).

La determinación de los puntos críticos implica la resolución simultánea de las ecuaciones que establecen el límite de estabilidad (6.14) y la razón de cambio nula en composición sobre la curva espinodal (6.16) deducidas en el capítulo VI.

De la observación de las mencionadas expresiones es claro que debe seleccionarse que transformación de Legendre va a ser empleada en las mismas. Esta decisión se hace

con base en las variables independientes asociadas con cada una de las transformaciones de Legendre.

Puesto que el comportamiento presión-volumen-temperatura-composición va a describirse a través de una ecuación de estado cúbica, explícita en la presión, de la forma:

$$P = P(T, v, x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (8.1)$$

es notorio que las variables independientes naturales son: $T, v, x_1, x_2, \dots, x_n$.

Lo anterior conduce a la elección de $U^{(1)}$, ó sea A^1 , la energía de Helmholtz como potencial termodinámico generatriz ya que:

$$A = A(T, v, x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (8.2)$$

Ahora bien, de las ecuaciones (8.1) y (8.2) se ve que en lugar de hacer uso de las ecuaciones (6.14) y (6.16) en términos del número de moles de las especies, es más conveniente recurrir a la ecuación L_1 (6.36) y su asociada M_1 , que tienen como variables independientes a las fracciones molares de los componentes. A saber:

$$L_1 = (1/N) \begin{vmatrix} (\partial^2 A / \partial v^2)_T & (\partial^2 A / \partial v \partial z_1) & (\partial^2 A / \partial v \partial z_{n-1}) \\ (\partial^2 A / \partial z_1 \partial v) & (\partial^2 A / \partial z_1^2)_{v, z_2, \dots, z_{n-1}} & (\partial^2 A / \partial z_1 \partial z_{n-1}) \\ (\partial^2 A / \partial z_{n-1} \partial v) & (\partial^2 A / \partial z_{n-1} \partial z_1) & (\partial^2 A / \partial z_{n-1}^2)_{v, z_1, \dots, z_{n-2}} \end{vmatrix} = 0 \quad (8.3)$$

$$M_1 = (1/N) \begin{vmatrix} (\partial^2 A / \partial v^2)_T & (\partial^2 A / \partial v \partial z_1) & (\partial^2 A / \partial v \partial z_{n-1}) \\ (\partial^2 A / \partial z_1 \partial v) & (\partial^2 A / \partial z_1^2)_{v, z_2, \dots, z_{n-1}} & (\partial^2 A / \partial z_1 \partial z_{n-1}) \\ (\partial L_1 / \partial v) & (\partial L_1 / \partial z_1) & (\partial L_1 / \partial z_{n-1})_{v, z_1, \dots, z_{n-2}} \end{vmatrix} = 0 \quad (8.4)$$

Antes de aplicar las expresiones anteriores es requerimiento establecer las derivadas parciales que se encuentran insertas en las mismas. Con objeto de realizar esto, primeramente se define la energía de Helmholtz, tomando como base las ecuaciones SRKM y PRSV². Las definiciones de estas ecuaciones de estado son respectivamente (3.29) y (3.30), con las reglas de mezclado dadas por (3.28).

¹ Aquí se rompe la regla de notación que asigna letras minúsculas a las propiedades intensivas. A representará en adelante la energía de Helmholtz específica.

² Los resultados correspondientes a las ecuaciones de SRK y PR son casos particulares de éstas, haciendo p ó q iguales a cero.

8.2.1 Energía de Helmholtz según la Ecuación de Soave - Redlich - Kwong - Mathias

$$A = RT \sum_i x_i \ln \frac{x_i RT}{v-b} - \frac{a}{b} \ln \left(1 + \frac{b}{v} \right) + \int_{T_0}^T \sum_i x_i C_{p,i}^* dT - T \int_{T_0}^T \sum_i x_i \frac{C_{p,i}^*}{T} dT - RT \quad (8.5)$$

8.2.2 Energía de Helmholtz según la Ecuación de Peng - Robinson - Stryjek - Vera

$$A = RT \sum_i x_i \ln \frac{x_i RT}{v-b} - \frac{a}{2\sqrt{2}b} \ln \left(\frac{v + (1 + \sqrt{2})b}{v + (1 - \sqrt{2})b} \right) + \int_{T_0}^T \sum_i x_i C_{p,i}^* dT - T \int_{T_0}^T \sum_i x_i \frac{C_{p,i}^*}{T} dT - RT \quad (8.6)$$

donde $C_{p,i}^*$ es la capacidad calorífica a presión constante de gas ideal.

Las ecuaciones anteriores pueden obtenerse fácilmente a partir de la definición de la energía de Helmholtz, $A = H - PV - TS$. La entalpía y entropía en esta expresión se desglosan en sus partes ideal y residual; las expresiones para las cuales en términos de las ecuaciones de estado empleadas se encuentran en cualquier texto de Termodinámica.

Las derivadas parciales necesarias se presentan enseguida.

8.2.3 Derivadas Parciales para la Ecuación de Soave - Redlich - Kwong - Mathias

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial v^2} \right)_{T,v,x_i} = \frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{a(2v+b)}{[v(v+b)]^2} \quad (8.7)$$

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial v \partial x_i} \right)_{T,v,x_{j \neq i}} = \frac{-RTb'}{(v-b)^2} + \frac{a'}{v(v+b)} - \frac{a v b'}{[v(v+b)]^2} \quad (8.8)$$

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial x_i^2} \right)_{T,v,x_{j \neq i}} = \frac{RT(b')^2}{(v-b)^2} + RT \left[\frac{1}{x_i} + \frac{1}{1 - \sum_{j=1}^{n-1} x_j} \right] + \frac{a(b')^2}{b(v+b)^2} - \frac{2b'}{v+b} - \frac{a'}{b} - \frac{ab'}{b^2} \cdot \ln \left(1 + \frac{b}{v} \right) \left[\frac{a''}{b} - 2 \frac{a'b'}{b^2} + 2 \frac{a(b')^2}{b^3} \right] \quad (8.9)$$

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial x_i \partial x_j}\right)_{T, v, \{n\}} = \frac{RTb'b^*}{(v-b)^2} + RT \left[\frac{1}{1 - \sum_{j=1}^{n-1} x_j} \right] + \frac{ab'b^*}{b(v+b)^2}$$

$$\cdot \frac{1}{v+b} \left[\frac{a^*b' + a'b^*}{b} - 2 \frac{ab'b^*}{b^2} \right] - \ln \left(1 + \frac{b}{v} \right) \left[\frac{a''}{b} - \frac{a'b^* + a^*b'}{b^2} + 2 \frac{ab'b^*}{b^3} \right]$$

(8.10)

8.2.4 Derivadas Parciales para la Ecuación de Peng - Robinson - Stryjek - Vera

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial v^2}\right)_{T, v, \{n\}} = \frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{a}{2\sqrt{2}b} \left[\frac{1}{(v+(1+\sqrt{2})b)^2} - \frac{1}{(v+(1-\sqrt{2})b)^2} \right]$$

(8.11)

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial v \partial x_i}\right)_{T, v, \{n\}} = \frac{-RTb'}{(v-b)^2} + \frac{ab'}{2\sqrt{2}b} \left[\frac{1+\sqrt{2}}{(v+(1+\sqrt{2})b)^2} - \frac{1-\sqrt{2}}{(v+(1-\sqrt{2})b)^2} \right]$$

$$+ \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[\frac{1}{v+(1+\sqrt{2})b} - \frac{1}{v+(1-\sqrt{2})b} \right] \left[\frac{a'}{b} - \frac{ab'}{b^2} \right]$$

(8.12)

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial x_i^2}\right)_{T, v, \{n\}} = \frac{RT(b')^2}{(v-b)^2} + RT \left[\frac{1}{x_i} + \frac{1}{1 - \sum_{j=1}^{n-1} x_j} \right] + \frac{a(b')^2}{2\sqrt{2}b} \left[\frac{(1+\sqrt{2})^2}{(v+(1+\sqrt{2})b)^2} - \frac{(1-\sqrt{2})^2}{(v+(1-\sqrt{2})b)^2} \right]$$

$$+ \frac{b'}{\sqrt{2}} \left[\frac{1-\sqrt{2}}{v+(1+\sqrt{2})b} - \frac{1+\sqrt{2}}{v+(1-\sqrt{2})b} \right] \left[\frac{a'}{b} - \frac{ab'}{b^2} \right]$$

$$\cdot \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left(\frac{v+(1+\sqrt{2})b}{v+(1-\sqrt{2})b} \right) \left[\frac{a''}{b} - 2 \frac{a'b'}{b^2} + 2 \frac{a(b')^2}{b^3} \right]$$

(8.13)

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial^2 A}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{T, y, x_k, i, j} = & \frac{RT(b')^2}{(v-b)^2} + RT \left[\frac{1}{1 - \sum_{i=1}^{n-1} x_i} \right] + \frac{ab'b^*}{2\sqrt{2} b} \frac{(1+\sqrt{2})^2}{(v+(1+\sqrt{2})b)^2} \frac{(1-\sqrt{2})^2}{(v+(1-\sqrt{2})b)^2} \\
 & + \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[\frac{1-\sqrt{2}}{v+(1-\sqrt{2})b} - \frac{1+\sqrt{2}}{v+(1+\sqrt{2})b} \right] \left[\frac{a'b^* + a^*b'}{b} - 2 \frac{ab'b^*}{b^2} \right] \\
 & - \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left(\frac{v+(1+\sqrt{2})b}{v+(1-\sqrt{2})b} \right) \left[\frac{a'^*}{b} - \frac{a'b^* + a^*b'}{b^2} + 2 \frac{ab'b^*}{b^3} \right]
 \end{aligned}$$

(8.14)

donde:

$$b' = \frac{db}{dx_i} = b_i - b_n$$

$$b^* = \frac{db}{dx_j} = b_j - b_n$$

$$a' = \frac{da}{dx_i} = 2 \left(x_i a_{ii} - (1 - \sum_{j=1}^{n-1} x_j) a_{nn} + (1 - x_i - \sum_{j=1}^{n-1} x_j) a_{in} + \sum_{j=1}^{n-1} x_j (a_{ij} - a_{jn}) \right)$$

$$a^* = \frac{da}{dx_j} = 2 \left(x_j a_{jj} - (1 - \sum_{k=1}^{n-1} x_k) a_{nn} + (1 - x_j - \sum_{k=1}^{n-1} x_k) a_{jn} + \sum_{k=1}^{n-1} x_k (a_{jk} - a_{kn}) \right)$$

$$a'' = \frac{d^2 a}{dx_i^2} = 2 (a_{ii} + a_{nn} - 2a_{in})$$

$$a'^* = \frac{d^2 a}{dx_i dx_j} = 2 (a_{ij} - a_{jn} + a_{nn} - a_{in})$$

El subíndice "n" corresponde al último componente de un orden previamente fijado.

Sustituyendo las expresiones anteriores en las ecuaciones (8.3) y (8.4) se tiene un sistema de dos ecuaciones algebraicas no lineales que puede resolverse para dos incógnitas. En virtud de que se trabajó con mezclas multicomponentes se fijó la composición de las mezclas y se encontró la temperatura y el volumen críticos; la presión crítica se evalúa por medio de la ecuación de estado.

Ahora bien, en la ecuación (8.4) aparecen dentro de la última fila del determinante, las derivadas parciales del primer determinante, ecuación (8.3), con respecto al volumen y las fracciones molares, cuyas evaluaciones analíticas implicarían el desdoblamiento del determinante con terceras derivadas parciales de la energía de Helmholtz del estilo de las presentadas en las ecuaciones (8.7) a la (8.14). Considerando que estas expresiones serían largas y complejas, se determinaron las mencionadas derivadas parciales del determinante numéricamente.

Resulta claro que la resolución del sistema planteado no es un problema trivial; las ecuaciones son fuertemente no lineales, interdependientes e intervienen derivadas numéricas. Como es obvio, la solución es evidentemente numérica. Se empleó una modificación del método de Newton - Raphson multivariable implementado en un paquete (software) comercial. La aplicabilidad del método está asegurada, pues las ecuaciones en forma de los determinantes L y M están definidas y son continuamente diferenciables a través de todo el plano P_v físicamente significativo. Empleando estimados iniciales satisfactorios, como lo son los datos experimentales, la convergencia fue bastante rápida. Las tolerancias utilizadas para la resolución de las ecuaciones fueron de 0.001 °K en temperatura y 0.0001 l / mol en volumen.

CAPÍTULO NOVENO

“DETERMINACIÓN DE PUNTOS CRÍTICOS DE MEZCLAS BINARIAS”

Se inicia el análisis de sistemas binarios puesto que son los más simples y representativos, además de que se cuenta con un enorme caudal de información experimental disponible.

El análisis fue dividido en tres partes: a) mezclas hidrocarburo - hidrocarburo, b) mezclas dióxido de carbono - hidrocarburo y c) mezclas sulfuro de hidrógeno - hidrocarburo. La selección de esta estructura obedece a dos razones principales. Primeramente se escogieron sistemas que fuesen de interés práctico como lo son las mezclas de hidrocarburos, y de hidrocarburos con dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, por su omnipresencia dentro de la industria petrolera; además de que el dióxido de carbono es un disolvente común en el marco de las aplicaciones de sistemas supercríticos. En segundo lugar, se pretendió mostrar ejemplos del funcionamiento del método con sustancias no polares y polares, como el sulfuro de hidrógeno.

Las propiedades críticas, los factores acéntricos y los demás parámetros para las ecuaciones de estado, se obtuvieron de Stryjek, R., y J.H. Vera, *Can.J.Chem.Eng.*, **64**, 323 (1986). Los parámetros de interacción binarios provienen de Nishiumi, H., T. Arai, y K. Takeuchi, *Fluid Phase Equilibria*, **42**, 43 (1988); H. Knapp, *Chemistry Data Series, DECHEMA 1982* y Huron, M.J., G.N. Dufour, y J. Vidal, *Fluid Phase Equilibria*, **1**, 247 (1977/1978).

Las desviaciones reportadas obedecen la siguiente fórmula:

$$\text{Desviación} = \frac{\text{Valor experimental} - \text{Valor calculado}}{\text{Valor experimental}} \times 100 \quad (9.1)$$

Los promedios fueron calculados para los valores absolutos de las desviaciones.

9.1 SISTEMAS HIDROCARBURO - HIDROCARBURO

El primer grupo de binarios por analizar corresponde a las mezclas de hidrocarburos saturados ó parafínicos, representando a los compuestos no polares. Se plantean sistemas que incluyen metano, etano, propano, n-butano, etc. y que por lo tanto son de gran interés en lo que respecta a la industria del petróleo, ya que constituyen una elevada proporción del gas natural y la alimentación para la desintegración catalítica. Por ende un conocimiento confiable del punto crítico de tales sistemas es vital para su manejo desde la extracción del crudo, conducción por medio de gaseoductos y oleoductos, etc.

9.1.1 Sistema Metano (CH₄) - Etano (C₂H₆)

Compuesto	T _c (K)	P _c (bar)	ω	p / κ_1	K _H SRKM	K _H PRSV
1) Metano	190.555	45.95	0.01045	-0.00159	0.011	0.056
2) Etano	305.43	48.7976	0.09781	0.02669	0.011	0.056

Los datos experimentales corresponden a Bloomer, O.T., D.C. Gaml, J.D. Parent, Inst. Gas Tech. Res. Bull., No. 22 (July 1953).

x ₁ (frac.mol)	T _c - exp (K)	T _c - SRKM (K)	Desv. (%)	T _c - PRSV (K)	Desv. (%)
0.0500	302.0	302.351	0.116	302.249	0.082
0.1498	295.0	295.609	0.206	295.286	0.097
0.3002	282.9	283.615	0.253	282.966	0.023
0.5002	263.1	263.321	0.084	262.336	-0.290
0.7000	238.0	237.315	-0.288	236.347	-0.694
0.8516	218.0	214.808	-1.464	214.208	-1.739
0.9250	204.3	203.216	-0.530	202.872	-0.699
0.9746	195.4	194.939	-0.236	194.811	-0.301
Prom.abs.			0.397		0.491

x ₁ (frac.mol)	P _c - exp (bar)	P _c - SRKM (bar)	Desv. (%)	P _c - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.0500	51.1	51.355	0.499	51.363	0.515
0.1498	55.5	56.467	1.742	56.467	1.742
0.3002	61.8	63.774	3.194	63.768	3.184
0.5002	67.6	70.667	4.537	70.456	4.225
0.7000	67.3	69.147	2.744	68.641	1.992
0.8516	60.9	59.652	-2.049	59.199	-2.793
0.9250	54.0	53.147	-1.580	52.870	-2.092
0.9746	49.1	48.404	-1.417	48.302	-1.625
Prom.abs.			2.220		2.271

x ₁ (frac.mol)	vc - SRKM (l / mol)	vc - PRSV (l / mol)
0.0500	0.168	0.155
0.1498	0.157	0.145
0.3002	0.142	0.130
0.5002	0.123	0.112
0.7000	0.108	0.099
0.8516	0.106	0.097
0.9250	0.109	0.100
0.9746	0.113	0.104

Véase gráfica 9.1.

FIGURA 9.1
CURVA DE PUNTOS CRITICOS DEL SISTEMA
(1) METANO - (2) ETANO

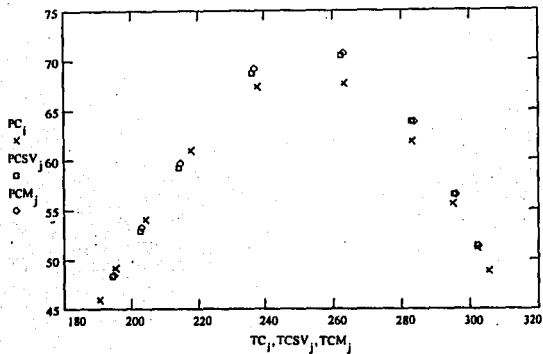
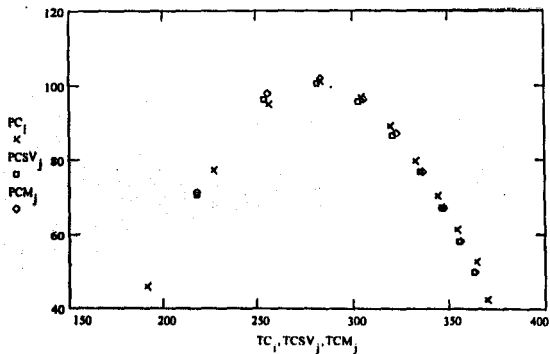


FIGURA 9.2
CURVA DE PUNTOS CRITICOS DEL SISTEMA
(1) METANO - (2) PROPANO



NOTA: Los diagramas muestran a la presión crítica como ordenada y a la temperatura crítica como abscisa. Las temperaturas están dadas en K y las presiones en bar. Las cruces corresponden a los datos experimentales, los cuadros a los valores calculados con la PRSV y los rombos a los de la SRKM.

9.1.2 Sistema Metano (CH₄) - Propano (C₃H₈)

Compuesto	T _c (K)	P _c (bar)	ω	p / κ_1	K _{ii} SRKM	K _{ii} PRSV
1) Metano	190.555	45.95	0.01045	-0.00159	0.0289	0.015
2) Propano	369.82	36.982	0.15416	0.03136	0.0289	0.015

Los datos experimentales corresponden a 1.- Sage, B.H., W.N. Lacey, Ind.Eng.Chem., 42, 534 (1950) y 2.- Akers, W.W., J.F. Burns y W.R. Fairchild, Ind.Eng.Chem., 46, 2531 (1954).

x ₁ (fracc.mol)	T _c - exp (K)	T _c - SRKM (K)	Desv. (%)	T _c - PRSV (K)	Desv. (%)
0.100 ¹	364.2	363.476	-0.199	363.148	-0.289
0.200 ¹	354.4	355.991	0.449	355.298	0.253
0.300 ¹	344.1	347.020	0.848	345.944	0.536
0.400 ¹	332.5	336.096	1.081	334.632	0.641
0.500 ¹	319.5	322.553	0.955	320.730	0.385
0.600 ¹	304.3	305.443	0.376	303.366	-0.307
0.700 ¹	283.6	283.503	-0.034	281.433	-0.764
0.800 ²	256.5	255.652	-0.331	254.111	-0.931
0.921 ²	226.5	217.887	-3.803	217.444	-3.998
Prom.abs.			0.897		0.900

x ₁ (fracc.mol)	P _c - exp (bar)	P _c - SRKM (bar)	Desv. (%)	P _c - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.100 ¹	52.8	49.947	-5.403	49.930	-5.436
0.200 ¹	61.4	58.199	-5.213	58.142	-5.306
0.300 ¹	70.2	67.262	-4.185	67.132	-4.370
0.400 ¹	79.8	77.021	-3.482	76.768	-3.799
0.500 ¹	89.1	87.063	-2.286	86.603	-2.802
0.600 ¹	97.0	96.247	-0.776	95.479	-1.568
0.700 ¹	101.2	101.796	0.589	100.628	-0.565
0.800 ²	95.1	97.663	2.695	96.323	1.286
0.921 ²	77.2	71.190	-7.785	70.661	-8.470
Prom.abs.			3.601		3.733

x_1 (fracc.mol)	vc - exp (l / mol)	vc - SRKM (l / mol)	Desv. (%)	vc - PRSV (l / mol)	Desv. (%)
0.100 ¹	0.178	0.2222	24.831	0.2045	14.888
0.200 ¹	0.166	0.2033	22.470	0.1867	12.470
0.300 ¹	0.153	0.1845	20.588	0.1690	10.457
0.400 ¹	0.142	0.1658	16.760	0.1516	6.760
0.500 ¹	0.130	0.1474	13.385	0.1344	3.385
0.600 ¹	0.119	0.1294	8.739	0.1180	-0.840
0.700 ¹	0.108	0.1122	3.889	0.1019	-5.648
0.800 ²	-	0.0971	-	0.0882	-
0.921 ²	-	0.0897	-	0.0820	-
Prom.abs.			15.809		7.778

Véase gráfica 9.2.

9.1.3 Sistema Metano (CH₄) - Butano (C₄H₁₀)

Compuesto	Tc (K)	Pc (bar)	ω	ρ / κ_1	K ₀ SRKM	K ₁₁ PRSV
1) Metano	190.555	45.95	0.01045	-0.00159	0.046	0.025
2) Butano	425.16	37.9661	0.20096	0.03443	0.046	0.025

Los datos experimentales corresponden a Sage, B.H., B.L. Hicks, y W.N. Lacey, Ind.Eng.Chem., 32, 1085 (1940).

x ₁ (fracc.mol)	Tc - exp (K)	Tc - SRKM (K)	Desv. (%)	Tc - PRSV (K)	Desv. (%)
0.3602	394.2	396.327	0.539	394.366	0.042
0.4722	377.6	381.152	0.941	378.391	0.209
0.5503	360.9	367.272	1.765	363.931	0.840
0.6165	344.3	352.415	2.357	348.622	1.255
0.6718	327.6	336.991	2.867	332.922	1.624
0.7236	310.9	319.159	2.656	315.035	1.330
0.7710	294.3	299.018	1.603	295.202	0.306
Prom.abs.			1.817		0.801

x ₁ (fracc.mol)	Pc - exp (bar)	Pc - SRKM (bar)	Desv. (%)	Pc - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.3602	87.1	77.525	-10.993	77.579	-10.931
0.4722	104.8	95.220	-9.141	95.142	-9.216
0.5503	117.1	109.320	-6.644	109.021	-6.899
0.6165	124.8	122.040	-2.211	121.390	-2.732
0.6718	129.3	132.448	2.435	131.341	1.578
0.7236	131.8	140.627	6.697	138.883	5.374
0.7710	132.6	144.393	8.894	141.933	7.038
Prom.abs.			6.716		6.251

x ₁ (fracc.mol)	vc - exp (l / mol)	vc - SRKM (l / mol)	Desv. (%)	vc - PRSV (l / mol)	Desv. (%)
0.3602	0.1688	0.2117	25.415	0.1933	14.514
0.4722	0.1471	0.1811	23.113	0.1648	12.033
0.5503	0.1323	0.1599	20.862	0.1450	9.599
0.6165	0.1219	0.1420	16.489	0.1285	5.414
0.6718	0.1129	0.1272	12.666	0.1148	1.683
0.7236	0.1056	0.1134	7.386	0.1022	-3.220
0.7710	0.0974	0.1010	3.696	0.0910	-6.571
Prom.abs.			15.661		7.576

Véase gráfica 9.3.

FIGURA 9.3
CURVA DE PUNTOS CRITICOS DEL SISTEMA
(1) METANO - (2) BUTANO

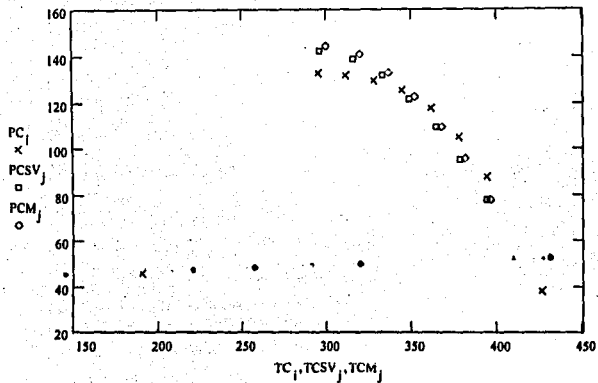
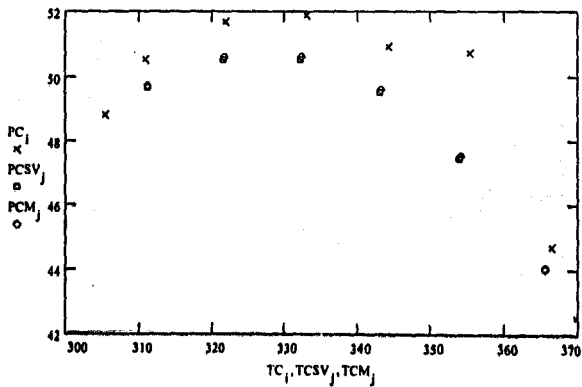


FIGURA 9.4
CURVA DE PUNTOS CRITICOS DEL SISTEMA
(1) ETANO - (2) PROPANO



9.1.4 Sistema Etano (C₂H₆) - Propano (C₃H₈)

Compuesto	Tc (K)	Pc (bar)	ω	ρ / κ_1	K _R SRKM	K _R PRSV
1) Etano	305.43	48.7976	0.09781	0.02669	-0.0022	0.005
2) Propano	369.82	42.4953	0.15416	0.03136	-0.0022	0.005

Los datos experimentales corresponden a Matschke, D.E., y G. Thodos, J.Chem.Eng.Data, 7, 232 (1962); corrección, ibid., 7, 433 (1962).

x ₁ (fracc.mol)	Tc - exp (K)	Tc - SRKM (K)	Desv. (%)	Tc - PRSV (K)	Desv. (%)
0.0930	366.5	365.618	-0.241	365.551	-0.259
0.3215	355.4	354.072	-0.374	353.850	-0.436
0.5060	344.3	342.243	-0.307	342.953	-0.391
0.6685	333.1	332.383	-0.215	332.096	-0.301
0.8100	322.0	321.755	-0.076	321.537	-0.144
0.9350	310.9	311.309	0.131	311.219	0.103
Prom.abs.			0.224		0.272

x ₁ (fracc.mol)	Pc - exp (bar)	Pc - SRKM (bar)	Desv. (%)	Pc - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.0930	44.7	44.048	-1.459	44.037	-1.483
0.3215	50.7	47.489	-6.333	47.437	-6.436
0.5060	50.9	49.589	-2.576	49.503	-2.744
0.6685	51.9	50.613	-2.480	50.511	-2.676
0.8100	51.7	50.602	-2.124	50.513	-2.296
0.9350	50.5	49.679	-1.626	49.638	-1.707
Prom.abs.			2.766		2.890

x ₁ (fracc.mol)	vc - SRKM (l / mol)	vc - PRSV (l / mol)
0.0930	0.2335	0.2153
0.3215	0.2153	0.1983
0.5060	0.2015	0.1856
0.6685	0.1904	0.1754
0.8100	0.1819	0.1677
0.9350	0.1759	0.1622

Véase gráfica 9.4.

9.1.5 Sistema Etano (C_2H_6) - Butano (C_4H_{10})

Compuesto	Tc (K)	Pc (bar)	ω	p/κ_1	K_2 SRKM	K_{II} PRSV
1) Etano	305.43	48.7976	0.09781	0.02669	0.0067	0.011
2) Butano	425.16	37.9661	0.20096	0.03443	0.0067	0.011

Los datos experimentales corresponden a Kay, W.B., Ind.Eng.Chem., 32, 353 (1940).

x_1 (fracc.mol)	Tc - exp (K)	Tc - SRKM (K)	Desv. (%)	Tc - PRSV (K)	Desv. (%)
0.1749	412.7	413.718	0.247	413.368	0.162
0.4510	387.3	389.929	0.679	389.092	0.463
0.6577	361.6	365.510	1.081	364.539	0.813
0.8218	337.4	340.522	0.925	339.763	0.700
0.9472	315.6	317.017	0.449	316.715	0.353
Prom.abs.			0.676		0.498

x_1 (fracc.mol)	Pc - exp (bar)	Pc - SRKM (bar)	Desv. (%)	Pc - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.1749	44.6	44.014	-1.314	43.982	-1.386
0.4510	53.8	53.238	-1.045	53.074	-1.349
0.6577	58.1	57.778	-0.554	57.470	-1.084
0.8218	57.0	57.224	0.393	56.890	-0.193
0.9472	52.4	52.372	-0.053	52.214	-0.355
Prom.abs.			0.672		0.874

x_1 (fracc.mol)	vc - exp (l/mol)	vc - SRKM (l/mol)	Desv. (%)	vc - PRSV (l/mol)	Desv. (%)
0.1749	0.2234	0.2800	25.336	0.2578	15.398
0.4510	0.1882	0.2337	24.176	0.2148	14.134
0.6577	0.1621	0.2022	24.738	0.1857	14.559
0.8218	0.1488	0.1819	22.245	0.1673	12.433
0.9472	0.1398	0.1733	23.963	0.1597	14.235
Prom.abs.			24.092		14.152

Véase gráfica 9.5.

FIGURA 9.5
 CURVA DE PUNTOS CRITICOS DEL SISTEMA
 (1) ETANO - (2) BUTANO

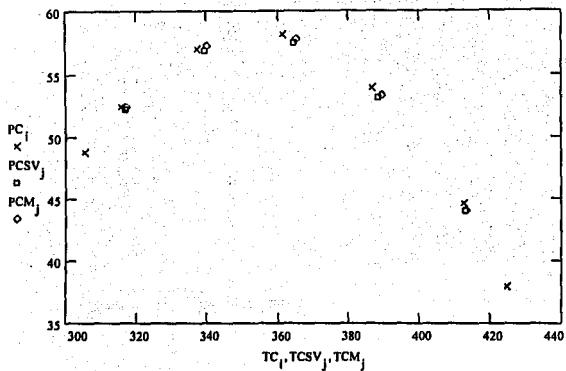
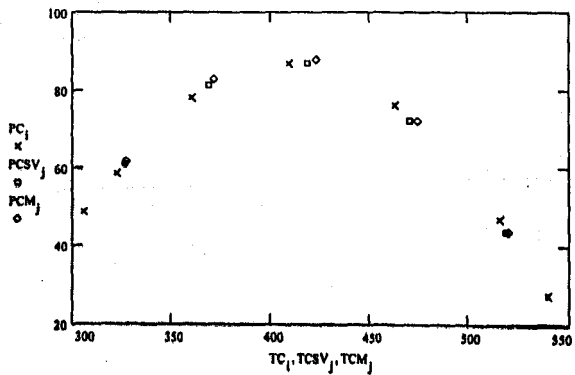


FIGURA 9.6
 CURVA DE PUNTOS CRITICOS DEL SISTEMA
 (1) ETANO - (2) HEPTANO



9.1.6 Sistema Etano (C₂H₆) - n-Heptano (C₇H₁₆)

Compuesto	T _c (K)	P _c (bar)	ω	p / κ_1	K _i SRKM	K _i PRSV
1) Etano	305.43	48.7976	0.09781	0.02669	0.0041	0.019
2) n-Heptano	540.10	27.3575	0.35022	0.04648	0.0041	0.019

Los datos experimentales corresponden a Kay, W.B., Ind.Eng.Chem., 30, 459 (1938).

x ₁ (fracc.mol)	T _c - exp (K)	T _c - SRKM (K)	Desv. (%)	T _c - PRSV (K)	Desv. (%)
0.2654	515.5	520.132	0.898	518.823	0.645
0.5871	463.1	474.527	2.467	471.131	1.734
0.7709	409.2	422.946	3.359	418.927	2.377
0.8871	360.9	371.378	2.903	368.662	2.151
0.9683	322.3	327.343	1.565	326.509	1.306
Prom.abs.			2.238		1.643

x ₁ (fracc.mol)	P _c - exp (bar)	P _c - SRKM (bar)	Desv. (%)	P _c - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.2654	47.0	43.617	-7.198	43.706	-7.008
0.5871	76.2	72.238	-5.199	72.052	-5.443
0.7709	87.0	87.954	1.096	86.860	-0.161
0.8871	78.0	82.825	6.186	81.262	4.182
0.9683	58.6	61.765	5.401	61.127	4.312
Prom.abs.			5.016		4.221

x ₁ (fracc.mol)	vc - exp (l / mol)	vc - SRKM (l / mol)	Desv. (%)	vc - PRSV (l / mol)	Desv. (%)
0.2654	0.3171	0.4268	34.595	0.3918	23.557
0.5871	0.2212	0.2829	27.893	0.2577	16.501
0.7709	0.1648	0.2047	24.211	0.1859	12.803
0.8871	0.1394	0.1634	17.217	0.1491	6.958
0.9683	0.1299	0.1546	19.015	0.1424	9.623
Prom.abs.			24.586		13.888

Véase gráfica 9.6.

9.1.7 Sistema Propano (C₃H₈) - Butano (C₄H₁₀)

Compuesto	Tc (K)	Pc (bar)	ω	p / κ_1	K _g SRKM	K _g PRSV
1) Propano	369.82	42.4953	0.15416	0.03136	0	0.003
2) Butano	425.16	37.9661	0.20096	0.03443	0	0.003

Los datos experimentales corresponden a Kreglewski, A., y W.B. Kay, J.Phys.Chem., 73, 3359 (1969); también Kay, W.B., J.Chem.Eng.Data, 15, 46 (1970).

x ₁ (fracc.mol)	Tc - exp (K)	Tc - SRKM (K)	Desv. (%)	Tc - PRSV (K)	Desv. (%)
0.147	418.55	418.864	0.075	418.792	0.058
0.309	410.85	411.317	0.114	411.176	0.079
0.521	399.75	400.335	0.146	400.148	0.099
0.755	386.15	386.530	0.098	386.374	0.058
0.826	381.45	381.944	0.129	381.820	0.097
0.926	374.95	375.135	0.049	375.077	0.034
Prom.abs.			0.102		0.071

x ₁ (fracc.mol)	Pc - exp (bar)	Pc - SRKM (bar)	Desv. (%)	Pc - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.147	39.35	39.433	0.211	39.423	0.185
0.309	40.74	40.864	0.304	40.840	0.245
0.521	42.36	42.304	-0.132	42.264	-0.227
0.755	43.05	43.058	0.018	43.017	-0.077
0.826	43.07	43.058	-0.028	43.023	-0.109
0.926	42.85	42.839	-0.026	42.821	-0.068
Prom.abs.			0.120		0.152

x ₁ (fracc.mol)	vc - exp (l / mol)	vc - SRKM (l / mol)	Desv. (%)	vc - PRSV (l / mol)	Desv. (%)
0.147	0.250	0.2984	19.360	0.2751	10.040
0.309	0.242	0.2857	18.058	0.2633	8.802
0.521	0.229	0.2699	17.860	0.2487	8.603
0.755	0.213	0.2543	19.390	0.2344	10.047
0.826	0.209	0.2501	19.665	0.2306	10.335
0.926	0.201	0.2447	21.741	0.2256	12.239
Prom.abs.			19.346		10.011

Véase gráfica 9.7.

FIGURA 9.7
 CURVA DE PUNTOS CRITICOS DEL SISTEMA
 (1) PROPANO - (2) BUTANO

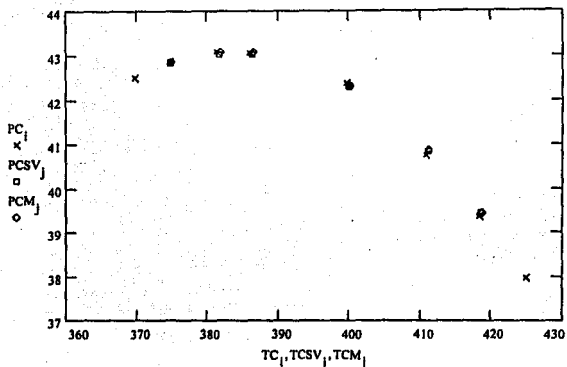
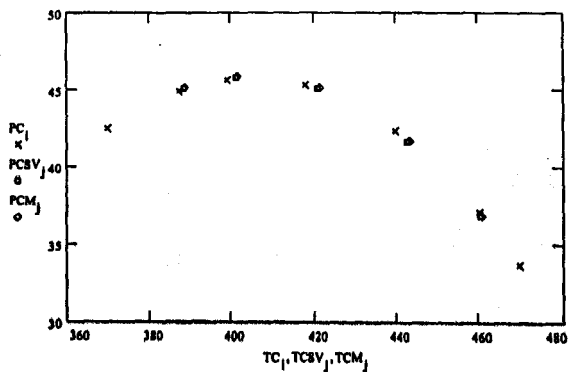


FIGURA 9.8
 CURVA DE PUNTOS CRITICOS DEL SISTEMA
 (1) PROPANO - (2) PENTANO



9.1.8 Sistema Propano (C_3H_8) - n-Pentano (C_5H_{12})

Compuesto	Tc (K)	Pc (bar)	ω	p / κ_1	K_{II} SRKM	K_{II} PRSV
1) Propano	369.82	42.4953	0.15416	0.03136	0.002	0.004
2) n-Pentano	469.70	33.6902	0.25143	0.03946	0.002	0.004

Los datos experimentales corresponden a Kreglewski, A., y W.B. Kay, J.Phys.Chem., 73, 3359 (1969); también Kay, W.B., J.Chem.Eng.Data, 15, 46 (1970).

x_1 (fracc.mol)	Tc - exp (K)	Tc - SRKM (K)	Desv. (%)	Tc - PRSV (K)	Desv. (%)
0.147	460.15	460.755	0.131	460.550	0.087
0.387	439.95	443.125	0.722	442.628	0.609
0.616	417.85	421.641	0.907	421.022	0.759
0.786	399.25	401.731	0.621	401.211	0.491
0.878	387.45	389.142	0.437	388.779	0.343
Prom.abs.			0.564		0.458

x_1 (fracc.mol)	Pc - exp (bar)	Pc - SRKM (bar)	Desv. (%)	Pc - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.147	37.13	36.858	-0.732	36.840	-0.781
0.387	42.33	41.741	-1.391	41.667	-1.566
0.616	45.34	45.177	-0.359	45.040	-0.662
0.786	45.64	45.894	0.556	45.746	0.232
0.878	44.94	45.174	0.521	45.056	0.258
Prom.abs.			0.712		0.700

x_1 (fracc.mol)	vc - exp (l / mol)	vc - SRKM (l / mol)	Desv. (%)	vc - PRSV (l / mol)	Desv. (%)
0.147	0.282	0.3604	27.801	0.3321	17.766
0.387	0.251	0.3194	27.251	0.2940	17.131
0.616	0.228	0.2831	24.167	0.2605	14.254
0.786	0.213	0.2597	21.925	0.2391	12.253
0.878	0.205	0.2496	21.756	0.2299	12.146
Prom.abs.			24.580		14.710

Véase gráfica 9.8.

9.1.9 Sistema Butano (C₄H₁₀) - n-Pentano (C₅H₁₂)

Compuesto	T _c (K)	P _c (bar)	ω	ρ / κ_1	K _{ij} SRKM	K _{ij} PRSV
1) Butano	425.16	37.9661	0.20096	0.03443	0	-0.001
2) n-Pentano	469.70	33.6902	0.25143	0.03946	0	-0.001

Los datos experimentales corresponden a W.B. Kay. Consúltense Hicks, C.P., y C.L. Young, Chem.Rev., 75, 119 (1975).

x ₁ (fracc.mol)	T _c - exp (K)	T _c - SRKM (K)	Desv. (%)	T _c - PRSV (K)	Desv. (%)
0.100	466.10	466.206	0.023	466.183	0.018
0.200	462.25	462.552	0.065	462.499	0.054
0.300	458.24	458.713	0.103	458.636	0.086
0.400	454.10	454.674	0.126	454.580	0.106
0.500	449.84	450.420	0.129	450.317	0.106
0.600	445.41	445.932	0.117	445.828	0.094
0.700	440.75	441.189	0.100	441.094	0.078
0.800	435.82	436.165	0.079	436.091	0.062
0.900	430.66	430.831	0.040	430.792	0.031
Prom.abs.			0.087		0.070

x ₁ (fracc.mol)	P _c - exp (bar)	P _c - SRKM (bar)	Desv. (%)	P _c - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.100	34.40	34.394	-0.017	34.391	-0.026
0.200	35.18	35.067	-0.321	35.059	-0.344
0.300	35.89	35.700	-0.529	35.688	-0.563
0.400	36.43	36.283	-0.403	36.267	-0.447
0.500	36.83	36.805	-0.068	36.785	-0.122
0.600	37.20	37.253	0.142	37.232	0.086
0.700	37.49	37.612	0.325	37.592	0.272
0.800	37.71	37.864	0.408	37.847	0.363
0.900	37.84	37.989	0.394	37.980	0.370
Prom.abs.			0.290		0.288

x_1 (fracc.mol)	vc - SRKM (l / mol)	vc - PRSV (l / mol)
0.100	0.3780	0.3485
0.200	0.3696	0.3408
0.300	0.3614	0.3332
0.400	0.3534	0.3258
0.500	0.3455	0.3185
0.600	0.3378	0.3114
0.700	0.3304	0.3046
0.800	0.3233	0.2981
0.900	0.3166	0.2919

Véase gráfica 9.9.

FIGURA 9.9
CURVA DE PUNTOS CRITICOS DEL SISTEMA
(1) BUTANO - (2) PENTANO

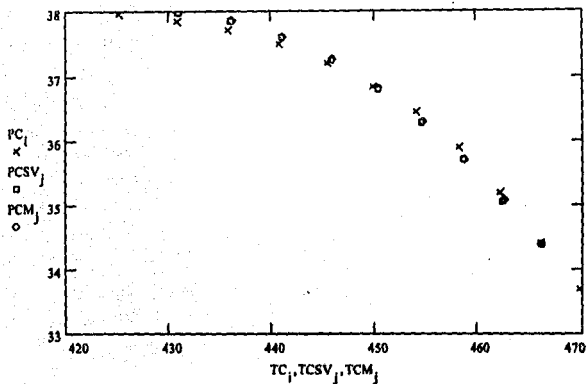
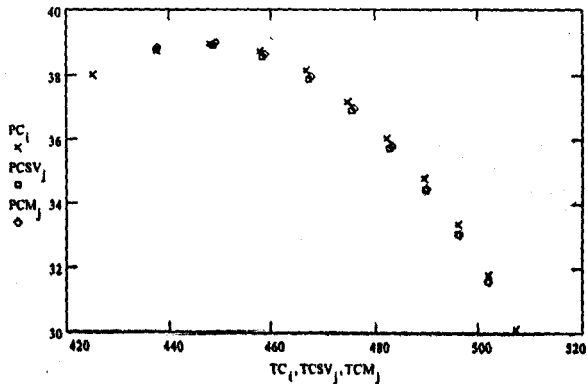


FIGURA 9.10
CURVA DE PUNTOS CRITICOS DEL SISTEMA
(1) BUTANO - (2) HEXANO



9.1.10 Sistema Butano (C_4H_{10}) - n-Hexano (C_6H_{14})

Compuesto	Tc (K)	Pc (bar)	ω	ρ / κ_1	K_{II} SRKM	K_{II} PRSV
1) Butano	425.16	37.9661	0.20096	0.03443	-0.0111	0
2) n-Hexano	507.30	30.1236	0.30075	0.05104	-0.0111	0

Los datos experimentales corresponden a W.B. Kay. Consúltense Hicks, C.P., y C.L. Young, Chem.Rev., 75, 119 (1975).

x_1 (fracc.mol)	Tc - exp (K)	Tc - SRKM (K)	Desv. (%)	Tc - PRSV (K)	Desv. (%)
0.100	501.97	501.988	0.003	501.890	-0.016
0.200	495.92	496.245	0.065	496.047	0.026
0.300	489.39	490.008	0.126	489.722	0.068
0.400	482.21	483.211	0.207	482.855	0.134
0.500	474.62	475.782	0.245	475.379	0.160
0.600	466.65	467.634	0.211	467.212	0.120
0.700	457.70	458.659	0.209	458.257	0.122
0.800	447.80	448.725	0.206	448.391	0.132
0.900	437.43	437.649	0.050	437.446	0.036
Prom.abs.			0.147		0.090

x_1 (fracc.mol)	Pc - exp (bar)	Pc - SRKM (bar)	Desv. (%)	Pc - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.100	31.81	31.599	-0.663	31.592	-0.685
0.200	33.34	33.051	-0.867	33.032	-0.924
0.300	34.77	34.452	-0.914	34.419	-1.009
0.400	36.01	35.766	-0.677	35.719	-0.808
0.500	37.14	36.948	-0.517	36.886	-0.684
0.600	38.11	37.936	-0.456	37.862	-0.651
0.700	38.73	38.651	-0.204	38.572	-0.408
0.800	38.95	38.990	0.103	38.915	-0.090
0.900	38.76	38.818	0.150	38.767	0.018
Prom.abs.			0.506		0.586

x_1 (fracc.mol)	vc - SRKM (l / mol)	vc - PRSV (l / mol)
0.100	0.4487	0.4136
0.200	0.4308	0.3970
0.300	0.4132	0.3807
0.400	0.3960	0.3648
0.500	0.3792	0.3493
0.600	0.3630	0.3343
0.700	0.3475	0.3201
0.800	0.3332	0.3070
0.900	0.3205	0.2954

Véase gráfica 9.10.

9.1.11 Sistema n-Hexano (C₆H₁₄) - n-Heptano (C₇H₁₆)

Compuesto	Tc (K)	Pc (bar)	ω	p / κ_1	K _{II} SRKM	K _{II} PRSV
1) n-Hexano	507.30	30.1236	0.30075	0.05104	-0.0011	-0.003
2) n-Heptano	540.10	27.3575	0.35022	0.04648	-0.0011	-0.003

Los datos experimentales corresponden a Kay, W.B., y D. Hissong, Proc.Amer.Petr.Inst., Refining Div., 47, 653 (1967).

x ₁ (fracc.mol)	Tc - exp (K)	Tc - SRKM (K)	Desv. (%)	Tc - PRSV (K)	Desv. (%)
0.100	537.5	537.449	-0.009	537.449	-0.009
0.200	534.7	534.696	-0.001	534.687	-0.002
0.300	531.7	531.821	0.023	531.805	0.020
0.400	528.6	528.815	0.041	528.794	0.037
0.500	525.5	525.667	0.032	525.643	0.027
0.600	522.1	522.365	0.051	522.341	0.046
0.700	518.6	518.893	0.056	518.872	0.052
0.800	515.0	515.237	0.046	515.223	0.043
0.900	511.4	511.376	-0.005	511.373	-0.005
Prom.abs.			0.029		0.027

x ₁ (fracc.mol)	Pc - exp (bar)	Pc - SRKM (bar)	Desv. (%)	Pc - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.100	27.96	27.738	-0.794	27.738	-0.794
0.200	28.30	28.108	-0.678	28.106	-0.685
0.300	28.64	28.462	-0.621	28.459	-0.632
0.400	28.99	28.797	-0.666	28.793	-0.679
0.500	29.34	29.109	-0.787	29.104	-0.804
0.600	29.63	29.392	-0.803	29.388	-0.817
0.700	29.87	29.643	-0.760	29.639	-0.773
0.800	30.08	29.853	-0.755	29.851	-0.761
0.900	30.30	30.016	-0.937	30.015	-0.940
Prom.abs.			0.756		0.765

x_1 (fracc.mol)	vc - SRKM (l / mol)	vc - PRSV (l / mol)
0.100	0.5386	0.4966
0.200	0.5301	0.4888
0.300	0.5216	0.4810
0.400	0.5133	0.4733
0.500	0.5051	0.4657
0.600	0.4970	0.4582
0.700	0.4891	0.4509
0.800	0.4813	0.4438
0.900	0.4739	0.4370

Véase gráfica 9.11

FIGURA 9.11
 CURVA DE PUNTOS CRITICOS DEL SISTEMA
 (1) HEXANO - (2) HEPTANO

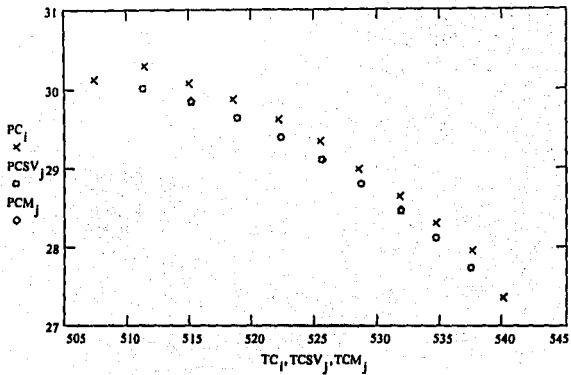
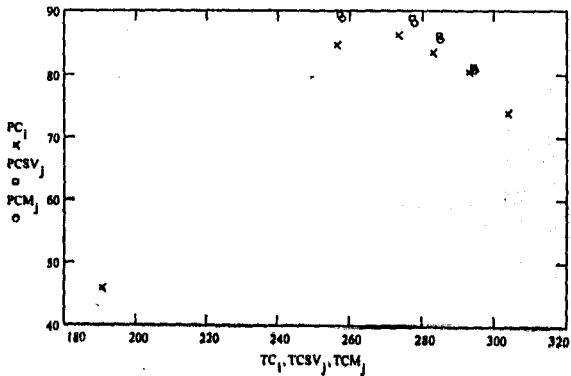


FIGURA 9.12
 CURVA DE PUNTOS CRITICOS DEL SISTEMA
 (1) METANO - (2) DIOXIDO DE CARBONO



9.2 SISTEMAS HIDROCARBURO - DIÓXIDO DE CARBONO

Como se citó en la introducción, el dióxido de carbono es el "caballito de batalla" de las aplicaciones supercríticas industriales. Procesos de extracción fluida supercrítica son claves para las industrias farmacéutica y alimenticia, amén de su inestimable colaboración en el saneamiento ambiental.

9.2.1 Sistema Metano (CH₄) - Dióxido de Carbono (CO₂)

Compuesto	T _c (K)	P _c (bar)	ω	p / κ_1	K _H SRKM	K _H PRSV
1) Metano	190.555	45.95	0.01045	-0.00159	0.102	0.114
2) Dióxido de carbono	304.21	73.8243	0.22500	0.04285	0.102	0.114

Los datos experimentales corresponden a 1.- Kamlnishi, G., y T. Toriumi, Rev.Phys.Chem.Jap., 38, 79 (1968) y 2.- Donnelly, H.G., y D.L. Katz, Ind.Eng.Chem., 46, 511 (1954).

x ₁ (fracc.mol)	T _c - exp (K)	T _c - SRKM (K)	Desv. (%)	T _c - PRSV (K)	Desv. (%)
0.12 ¹	293.15	294.646	0.510	294.434	0.438
0.22 ¹	283.15	285.472	0.820	285.053	0.672
0.295 ²	273.7	277.727	1.471	277.135	1.255
0.457 ²	256.5	258.012	0.589	256.995	0.191
Prom.abs.			0.847		0.639

x ₁ (fracc.mol)	P _c - exp (bar)	P _c - SRKM (bar)	Desv. (%)	P _c - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.12 ¹	80.2	80.686	0.606	80.989	0.984
0.22 ¹	83.3	85.482	2.619	86.013	3.257
0.295 ²	86.18	88.119	2.250	88.781	3.018
0.457 ²	84.46	88.752	5.082	89.344	5.783
Prom.abs.			2.639		3.260

x ₁ (fracc.mol)	vc - SRKM (l / mol)	vc - PRSV (l / mol)
0.12 ¹	0.1066	0.0977
0.22 ¹	0.1003	0.0914
0.295 ²	0.0957	0.0868
0.457 ²	0.0864	0.0776

Véase gráfica 9.12.

9.2.2 Sistema Etano (C₂H₆) - Dióxido de Carbono (CO₂)

Compuesto	T _c (K)	P _c (bar)	ω	p / κ_1	K ₁ SRKM	K ₁ PRSV
1) Etano	305.43	48.7976	0.09781	0.02669	0.134	0.113
2) Dióxido de carbono	304.21	73.8243	0.22500	0.04285	0.134	0.113

Los datos experimentales corresponden a 1.- Kuenen, J.P., Phil.Mag., 44, 174 (1897) y 2.- Khazanova, N.E., y L.S. Lesnevskaya, Khim.Prom., 42, 364 (1966).

x ₁ (fracc.mol)	T _c - exp (K)	T _c - SRKM (K)	Desv. (%)	T _c - PRSV (K)	Desv. (%)
0.15 ¹	296.1	297.571	0.497	297.120	0.344
0.30 ¹	291.8	290.218	-0.542	290.765	-0.355
0.427 ²	290.77	293.125	0.810	292.239	0.505
0.50 ¹	290.8	293.551	0.946	292.675	0.645
Prom.abs.			0.699		0.462

x ₁ (fracc.mol)	P _c - exp (bar)	P _c - SRKM (bar)	Desv. (%)	P _c - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.15 ¹	-	67.028	-	66.964	-
0.30 ¹	-	55.976	-	57.924	-
0.427 ²	58.3	58.686	0.662	58.481	0.310
0.50 ¹	-	57.315	-	57.138	-
Prom.abs.			0.662		0.310

x ₁ (fracc.mol)	vc - exp (l / mol)	vc - SRKM (l / mol)	Desv. (%)	vc - PRSV (l / mol)	Desv. (%)
0.15 ¹	-	0.1227	-	0.1130	-
0.30 ¹	-	0.1101	-	0.1040	-
0.427 ²	0.122	0.1404	15.082	0.1295	6.147
0.50 ¹	-	0.1446	-	0.1333	-
Prom.abs.			15.082		6.147

9.2.3 Sistema Propano (C_3H_8) - Dióxido de Carbono (CO_2)

Compuesto	Tc (K)	Pc (bar)	ω	p / κ_1	K_{II} SRKM	K_{II} PRSV
1) Propano	369.82	42.4953	0.15416	0.03136	0.139	0.111
2) Dióxido de carbono	304.21	73.8243	0.22500	0.04285	0.139	0.111

Los datos experimentales corresponden a Roof, J.G., y J.D. Baron, J.Chem.Eng.Data, 12, 292 (1967).

x_1 (fracc.mol)	Tc - exp (K)	Tc - SRKM (K)	Desv. (%)	Tc - PRSV (K)	Desv. (%)
0.08	305.0	305.404	0.132	304.729	-0.089
0.11	305.9	306.587	0.224	305.694	-0.067
0.17	308.2	309.893	0.549	308.653	0.147
0.45	327.8	332.484	1.429	330.912	0.949
0.65	345.2	348.400	0.927	347.306	0.610
0.87	361.3	362.795	0.414	362.398	0.304
Prom.abs.			0.612		0.361

x_1 (fracc.mol)	Pc - exp (bar)	Pc - SRKM (bar)	Desv. (%)	Pc - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.08	69.29	69.542	0.364	69.143	-0.212
0.11	68.95	68.596	-0.513	68.084	-1.256
0.17	68.19	67.421	-1.128	66.773	-2.078
0.45	66.19	64.037	-3.253	63.791	-3.624
0.65	59.78	57.843	-3.240	57.928	-3.098
0.87	50.20	48.411	-3.564	48.511	-3.364
Prom.abs.			2.010		2.272

x_1 (fracc.mol)	vc - SRKM (l / mol)	vc - PRSV (l / mol)
0.08	0.1253	0.1157
0.11	0.1290	0.1192
0.17	0.1356	0.1254
0.45	0.1646	0.1511
0.65	0.1901	0.1745
0.87	0.2216	0.2040

Véase gráfica 9.13.

FIGURA 9.13
 CURVA DE PUNTOS CRITICOS DEL SISTEMA
 (1) PROPANO - (2) DIOXIDO DE CARBONO

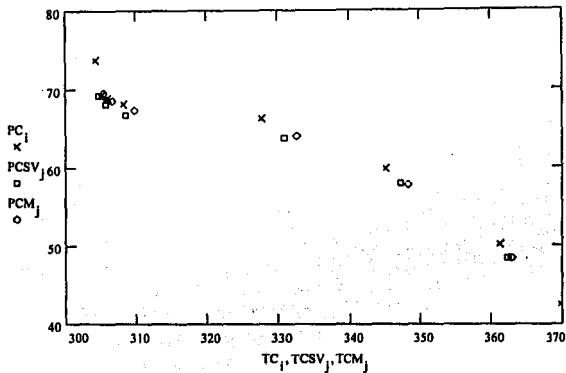
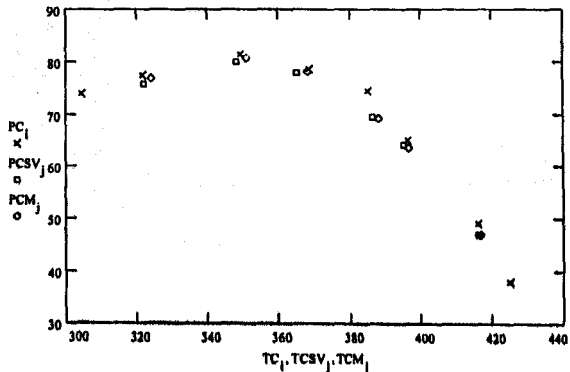


FIGURA 9.14
 CURVA DE PUNTOS CRITICOS DEL SISTEMA
 (1) BUTANO - (2) DIOXIDO DE CARBONO



9.2.4 Sistema Butano (C₄H₁₀) - Dióxido de Carbono (CO₂)

Compuesto	Tc (K)	Pc (bar)	ω	p / κ_1	K_H SRKM	K_H PRSV
1) Butano	425.16	37.9661	0.20096	0.03443	0.146	0.110
2) Dióxido de carbono	304.21	73.8243	0.22500	0.04285	0.146	0.110

Los datos experimentales corresponden a Poettman, F.H., y D.L. Katz, Ind.Eng.Chem., 37, 847 (1945).

x_1 (fracc.mol)	Tc - exp (K)	Tc - SRKM (K)	Desv. (%)	Tc - PRSV (K)	Desv. (%)
0.1391	321.8	324.130	0.724	322.115	0.098
0.2898	349.3	351.004	0.488	348.231	-0.306
0.3927	368.2	367.828	-0.101	365.171	-0.823
0.5449	385.1	388.283	0.826	386.252	0.299
0.6239	396.5	396.910	0.103	395.265	-0.311
0.8607	415.9	416.637	0.177	416.093	0.046
Prom.abs.			0.403		0.314

x_1 (fracc.mol)	Pc - exp (bar)	Pc - SRKM (bar)	Desv. (%)	Pc - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.1391	77.36	76.963	-0.513	75.609	-2.263
0.2898	81.42	80.710	-0.872	79.860	-1.916
0.3927	78.60	78.142	-0.583	77.893	-0.899
0.5449	74.26	69.218	-6.790	69.450	-6.477
0.6239	64.81	63.589	-1.884	63.893	-1.415
0.8607	48.88	46.799	-4.257	46.970	-3.907
Prom.abs.			2.483		2.813

x_1 (fracc.mol)	vc - SRKM (l / mol)	vc - PRSV (l / mol)
0.1391	0.1333	0.1232
0.2898	0.1533	0.1400
0.3927	0.1721	0.1569
0.5449	0.2043	0.1865
0.6239	0.2220	0.2031
0.8607	0.2772	0.2549

Véase gráfica 9.14.

9.2.5 Sistema Pentano (C_5H_{12}) - Dióxido de Carbono (CO_2)

Compuesto	Tc (K)	Pc (bar)	ω	ρ / κ_1	K_H SRKM	K_H PRSV
1) Pentano	469.70	33.6902	0.25143	0.03946	0.140	0.110
2) Dióxido de carbono	304.21	73.8243	0.22500	0.04285	0.140	0.110

Los datos experimentales corresponden a Poettman, F.H., y D.L. Katz, Ind.Eng.Chem., 37, 847 (1945).

x_1 (fracc.mol)	Tc - exp (K)	Tc - SRKM (K)	Desv. (%)	Tc - PRSV (K)	Desv. (%)
0.0489	314.9	316.061	0.369	314.584	-0.100
0.1033	325.7	331.328	1.728	328.746	0.935
0.2062	368.5	361.097	-2.009	357.035	-3.111
0.3313	404.9	393.638	-2.781	389.555	-3.790
Prom.abs.			1.722		1.984

x_1 (fracc.mol)	Pc - exp (bar)	Pc - SRKM (bar)	Desv. (%)	Pc - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.0489	79.16	78.688	-0.596	77.286	-2.367
0.1033	84.67	86.478	2.135	84.357	-0.370
0.2062	99.35	96.880	-2.486	95.155	-4.222
0.3313	93.22	94.454	1.324	94.250	1.105
Prom.abs.			1.635		2.016

x_1 (fracc.mol)	vc - SRKM (l / mol)	vc - PRSV (l / mol)
0.0489	0.1217	0.1131
0.1033	0.1260	0.1164
0.2062	0.1419	0.1288
0.3313	0.1739	0.1573

Véase gráfica 9.15.

FIGURA 9.15
 CURVA DE PUNTOS CRITICOS DEL SISTEMA
 (1) PENTANO - (2) DIOXIDO DE CARBONO

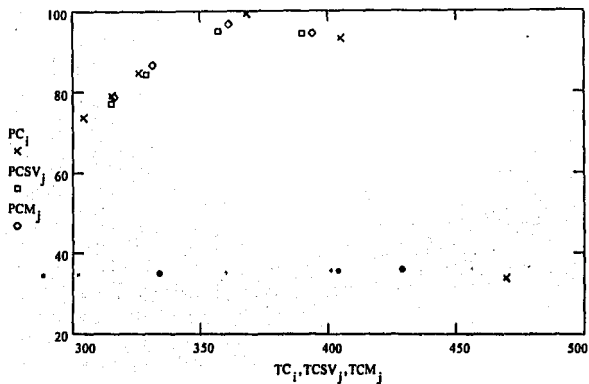
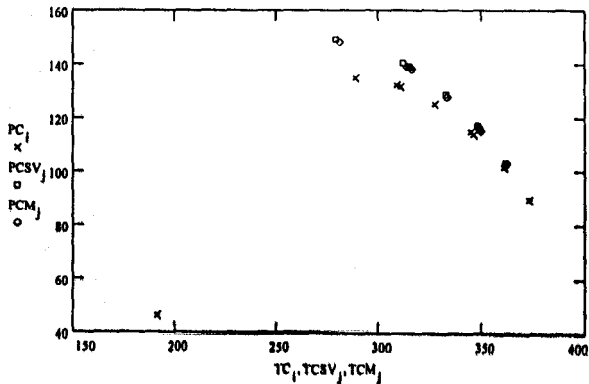


FIGURA 9.16
 CURVA DE PUNTOS CRITICOS DEL SISTEMA
 (1) METANO - (2) SULFURO DE HIDROGENO



9.3 SISTEMAS HIDROCARBURO - SULFURO DE HIDRÓGENO

El azufre, en forma de sulfuro de hidrógeno, es un constituyente común del petróleo mexicano. Por ello, la comprensión de su influencia en el punto crítico de mezclas de hidrocarburos es de inegable importancia. Además permite evaluar el comportamiento del método ante sustancias polares.

9.3.1 Sistema Metano (CH₄) - Sulfuro de Hidrógeno (H₂S)

Compuesto	T _c (K)	P _c (bar)	ω	ρ / κ_1	K _f SRKM	K _f PRSV
1) Metano	190.555	45.95	0.01045	-0.00159	0.076	0.081
2) Sulfuro de hidrógeno ¹	373.2	89.34	0.100	0	0.076	0.081

Los datos experimentales corresponden a Reamer, H.H., B.H. Sage, y W.N. Lacey, Ind.Eng.Chem., 43, 976 (1951).

x ₁ (fracc.mol)	T _c - exp (K)	T _c - SRKM (K)	Desv. (%)	T _c - PRSV (K)	Desv. (%)
0.1	361.1	362.349	0.346	362.048	0.262
0.2	345.7	349.498	1.099	348.844	0.909
0.209	344.3	348.220	1.138	347.532	0.939
0.3	327.6	333.864	1.912	332.802	1.588
0.388	310.9	316.569	1.823	315.095	1.349
0.4	308.6	313.824	1.693	312.289	1.195
0.5	288.1	280.575	-2.612	278.808	-3.225
Prom.abs.			1.517		1.352

x ₁ (fracc.mol)	P _c - exp (bar)	P _c - SRKM (bar)	Desv. (%)	P _c - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.1	101.6	102.591	0.975	102.851	1.231
0.2	113.6	115.109	1.328	115.678	1.829
0.209	114.5	116.247	1.526	116.845	2.048
0.3	124.9	127.616	2.174	128.546	2.919
0.388	131.5	137.841	4.822	139.077	5.762
0.4	132.0	139.115	5.390	140.385	6.352
0.5	134.7	148.16	9.992	149.174	10.745
Prom.abs.			3.744		4.412

¹ Las propiedades del sulfuro de hidrógeno se obtuvieron de Reid, R.C., J.M. Prausnitz, & T.K. Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill (1977).

x_1 (fracc.mol)	vc - exp (l / mol)	vc - SRKM (l / mol)	Desv. (%)	vc - PRSV (l / mol)	Desv. (%)
0.1	-	0.1056	-	0.0968	-
0.2	-	0.0968	-	0.0882	-
0.209	0.0808	0.0960	18.812	0.0874	8.168
0.3	-	0.0877	-	0.0792	-
0.388	0.0740	0.0789	6.622	0.0708	-4.324
0.4	-	0.0776	-	0.0695	-
0.5	-	0.0627	-	0.0558	-
Prom.abs.			12.717		6.246

Véase gráfica 9.16.

9.3.2 Sistema Etano (C_2H_6) - Sulfuro de Hidrógeno (H_2S)

Compuesto	T_c (K)	P_c (bar)	ω	p / κ_1	K_{II} SRKM	K_{II} PRSV
1) Etano	305.43	48.7976	0.09781	0.02669	0.092	0.076
2) Sulfuro de hidrógeno	373.2	89.34	0.100	0	0.092	0.076

Los datos experimentales corresponden a Kay, W.B., y D.B. Brice, Ind.Eng.Chem., 45, 615 (1953).

x_1 (fracc.mol)	T_c - exp (K)	T_c - SRKM (K)	Desv. (%)	T_c - PRSV (K)	Desv. (%)
0.1103	360.39	361.097	0.196	360.851	0.128
0.2890	341.48	343.137	0.485	342.551	0.314
0.4999	323.77	326.101	0.720	325.386	0.499
0.6694	313.90	316.189	0.729	315.595	0.540
0.7779	309.54	311.535	0.644	311.101	0.504
0.8901	306.62	307.936	0.429	307.713	0.356
Prom.abs.			0.534		0.390

x_1 (fracc.mol)	P_c - exp (bar)	P_c - SRKM (bar)	Desv. (%)	P_c - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.1103	83.93	84.893	1.147	85.060	1.346
0.2890	73.94	74.693	1.018	74.759	1.108
0.4999	63.13	63.835	1.117	63.732	0.953
0.6694	56.61	57.221	1.079	57.106	0.876
0.7779	53.48	53.928	0.838	53.846	0.684
0.8901	50.86	51.119	0.509	51.082	0.436
Prom.abs.			0.951		0.900

x_1 (fracc.mol)	v_c - exp (l / mol)	v_c - SRKM (l / mol)	Desv. (%)	v_c - PRSV (l / mol)	Desv. (%)
0.1103	0.1005	0.1168	16.219	0.1072	6.667
0.2890	0.1054	0.1248	18.406	0.1143	8.444
0.4999	0.1150	0.1393	21.130	0.1280	11.304
0.6694	0.1243	0.1519	22.204	0.1400	12.631
0.7779	0.1302	0.1595	22.504	0.1471	12.980
0.8901	0.1342	0.1668	24.292	0.1539	14.679
Prom.abs.			20.792		11.117

Véase gráfica 9.17.

FIGURA 9.17
 CURVA DE PUNTOS CRITICOS DEL SISTEMA
 (1) ETANO - (2) SULFURO DE HIDROGENO

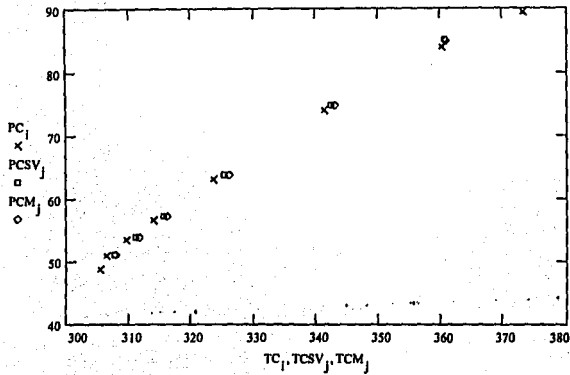
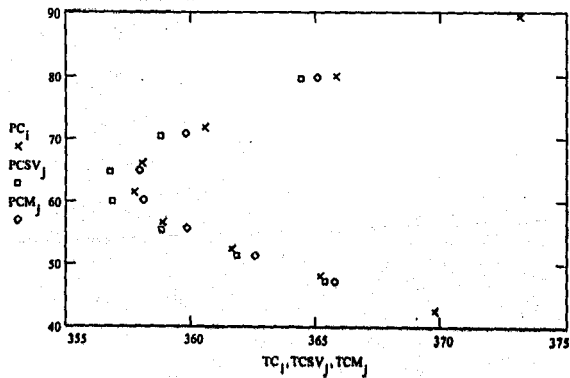


FIGURA 9.18
 CURVA DE PUNTOS CRITICOS DEL SISTEMA
 (1) PROPANO - (2) SULFURO DE HIDROGENO



9.3.3 Sistema Propano (C₃H₈) - Sulfuro de Hidrógeno (H₂S)

Compuesto	Tc (K)	Pc (bar)	ω	ρ / κ_1	K ₁₁	K ₂₁
1) Propano	369.82	42.4953	0.15416	0.03136	0.085	0.070
2) Sulfuro de hidrógeno	373.2	89.34	0.100	0	0.085	0.070

Los datos experimentales corresponden a Kay, W.B., y G.M. Rambousek, Ind.Eng.Chem., 45, 221 (1953).

x ₁ (fracc.mol)	Tc - exp (K)	Tc - SRKM (K)	Desv. (%)	Tc - PRSV (K)	Desv. (%)
0.1016	365.89	365.082	-0.221	364.442	-0.396
0.2183	360.62	359.818	-0.222	358.796	-0.506
0.3245	358.04	357.980	-0.017	356.781	-0.352
0.4359	357.74	358.098	0.100	356.906	-0.233
0.5658	358.89	359.833	0.263	358.810	-0.022
0.7014	361.68	362.612	0.258	361.869	0.052
0.8367	365.18	365.814	0.174	365.401	0.060
Prom.abs.			0.179		0.231

x ₁ (fracc.mol)	Pc - exp (bar)	Pc - SRKM (bar)	Desv. (%)	Pc - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.1016	79.94	79.592	-0.435	79.376	-0.705
0.2183	71.72	70.647	-1.496	70.371	-1.881
0.3245	65.93	64.853	-1.633	64.558	-2.081
0.4359	61.20	60.167	-1.688	59.935	-2.067
0.5658	56.65	55.621	-1.816	55.495	-2.039
0.7014	52.34	51.345	-1.901	51.310	-1.968
0.8367	47.92	47.275	-1.346	47.285	-1.325
Prom.abs.			1.473		1.724

x ₁ (fracc.mol)	vc - exp (l / mol)	vc - SRKM (l / mol)	Desv. (%)	vc - PRSV (l / mol)	Desv. (%)
0.1016	0.1074	0.1276	18.808	0.1144	6.518
0.2183	0.1195	0.1440	20.502	0.1327	11.046
0.3245	0.1309	0.1585	21.085	0.1462	11.688
0.4359	0.1424	0.1727	21.278	0.1594	11.938
0.5658	0.1555	0.1887	21.350	0.1741	11.961
0.7014	0.1672	0.2050	22.608	0.1890	13.038
0.8367	0.1797	0.2213	23.150	0.2040	13.522
Prom.abs.			21.254		11.387

Véase gráfica 9.18.

9.3.4 Sistema Butano (C_4H_{10}) - Sulfuro de Hidrógeno (H_2S)

Compuesto	T_c (K)	P_c (bar)	ω	p / κ_1	K_B SRKM	K_B PRSV
1) Butano	425.16	37.9661	0.20096	0.03443	0.061	0.064
2) Sulfuro de hidrógeno	373.2	89.34	0.100	0	0.061	0.064

Los datos experimentales corresponden a Robinson, D.B., R.E. Hughes, y J.A. Sandercock, Can.J.Chem.Eng., 42, 143 (1964).

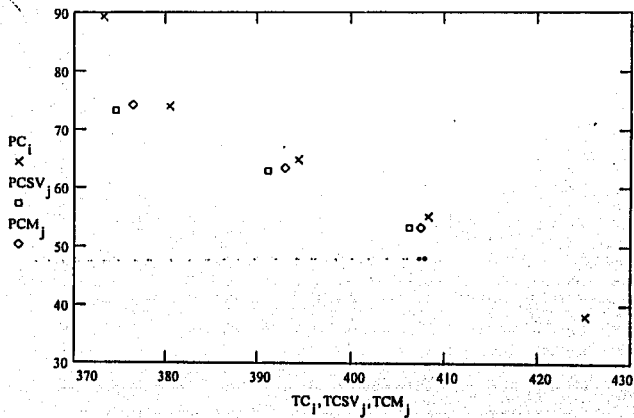
x_1 (frac.mol)	T_c - exp (K)	T_c - SRKM (K)	Desv. (%)	T_c - PRSV (K)	Desv. (%)
0.19	380.4	376.380	-1.057	374.570	-1.532
0.43	394.3	393.027	-0.323	391.162	-0.796
0.65	408.2	407.528	-0.165	406.321	-0.460
Prom.abs.			0.515		0.929

x_1 (frac.mol)	P_c - exp (bar)	P_c - SRKM (bar)	Desv. (%)	P_c - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.19	73.8	73.968	0.228	73.219	-0.787
0.43	64.8	63.213	-2.449	62.914	-2.910
0.65	55.1	53.248	-3.361	53.263	-3.334
Prom.abs.			2.013		2.344

x_1 (frac.mol)	vc - SRKM (l / mol)	vc - PRSV (l / mol)
0.19	0.1551	0.1434
0.43	0.1994	0.1838
0.65	0.2411	0.2220

Véase gráfica 9.19.

FIGURA 9.19
 CURVA DE PUNTOS CRITICOS DEL SISTEMA
 (1) BUTANO - (2) SULFURO DE HIDROGENO



CAPÍTULO DÉCIMO

“DETERMINACIÓN DE PUNTOS CRÍTICOS DE MEZCLAS MULTICOMPONENTES”

Se completa la investigación de los puntos críticos al analizarse mezclas multicomponentes. En este caso la selección de los sistemas obedeció primordialmente a la información experimental disponible, que no es muy abundante. Por razones que se discutirán más adelante, sólo se trabajó con la ecuación PRSV.

Como se citó en el capítulo previo, las propiedades críticas, los factores acéntricos y los demás parámetros para las ecuaciones de estado, se obtuvieron de Strylek, R., y J.H. Vera, Can.J.Chem.Eng., 64, 323 (1986). Los parámetros de Interacción binarios provienen de Nishiumi, H., T. Arai, y K. Takeuchi, Fluid Phase Equilibria, 42, 43 (1988).

10.1 SISTEMAS TERNARIOS

10.1.1 Sistema Metano (CH_4) - Etano (C_2H_6) - Butano (C_4H_{10})

Compuesto	Tc (K)	Pc (bar)	ω	κ_1	K_1	K_2	K_3
1) Metano	190.555	45.95	0.01045	-0.00159	0.000	0.056	0.025
2) Etano	305.43	48.7976	0.09781	0.02669	0.056	0.000	0.011
3) Butano	425.16	37.9661	0.20096	0.03443	0.025	0.011	0.000

Los datos experimentales corresponden a Cota, H.M. y G. Thodos, J.Chem.Eng.Data, 7, 62 (1962).

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	Tc - exp (K)	Tc - PRSV (K)	Desv. (%)
0.193	0.470	0.337	354.26	358.143	1.096
0.391	0.354	0.255	331.48	334.953	1.048
0.007	0.879	0.114	324.54	328.165	1.117
0.040	0.821	0.139	323.70	331.162	2.305
Prom.abs.					1.391

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	Pc - exp (bar)	Pc - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.193	0.470	0.337	76.39	73.540	-3.731
0.391	0.354	0.255	97.22	93.736	-3.584
0.007	0.879	0.114	54.81	55.524	1.303
0.040	0.821	0.139	57.92	58.737	1.410
Prom.abs.					2.507

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	vc - PRSV (l / mol)
0.193	0.470	0.337	0.1650
0.391	0.354	0.255	0.1339
0.007	0.879	0.114	0.1616
0.040	0.821	0.139	0.1597

10.1.2 Sistema Metano (CH₄) - Propano (C₃H₈) - n-Pentano (C₅H₁₂)

Compuesto	Tc (K)	Pc (bar)	ω	κ_1	K_{ij}	K_{ii}	K_{jj}
1) Metano	190.555	45.95	0.01045	-0.00159	0.000	0.015	0.031
2) Propano	369.82	42.4953	0.15416	0.03136	0.015	0.000	0.004
3) Pentano	469.70	33.6902	0.25143	0.03946	0.031	0.004	0.000

Los datos experimentales corresponden a Mehra, V.S., y G. Thodos, J.Chem.Eng.Data, 7, 497 (1962).

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	Tc - exp (K)	Tc - PRSV (K)	Desv. (%)
0.520	0.356	0.124	344.26	347.866	1.047
0.473	0.266	0.261	377.59	381.961	1.158
Prom.abs.					1.102

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	Pc - exp (bar)	Pc - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.520	0.356	0.124	103.42	107.210	3.665
0.473	0.266	0.261	103.42	105.035	1.561
Prom.abs.					2.613

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	vc - PRSV (l / mol)
0.520	0.356	0.124	0.1341
0.473	0.266	0.261	0.1577

10.1.3 Sistema Etano (C_2H_6) - Propano (C_3H_8) - n-Pentano (C_5H_{12})

Compuesto	Tc (K)	Pc (bar)	ω	κ_1	K_{11}	K_{12}	K_{13}
1) Etano	305.43	48.7976	0.09781	0.02669	0.000	0.005	0.014
2) Propano	369.82	42.4953	0.15416	0.03136	0.005	0.000	0.004
3) Pentano	469.70	33.6902	0.25143	0.03946	0.014	0.004	0.000

Los datos experimentales corresponden a Etter, D.O., y W.B. Kay, J.Chem.Eng.Data, 6, 409 (1961).

x_1	x_2	x_3	Tc - exp	Tc - PRSV	Desv.
	(fracc.mol)		(K)	(K)	(%)
0.3414	0.3421	0.3165	397.15	403.570	1.616
Prom.abs.					1.616

x_1	x_2	x_3	Pc - exp	Pc - PRSV	Desv.
	(fracc.mol)		(bar)	(bar)	(%)
0.3414	0.3421	0.3165	56.02	55.211	-1.444
Prom.abs.					1.444

x_1	x_2	x_3	vc - PRSV
	(fracc.mol)		(l / mol)
0.3414	0.3421	0.3165	0.2218

10.1.4 Sistema Etano (C_2H_6) - Butano (C_4H_{10}) - n-Pentano (C_5H_{12})

Compuesto	Tc (K)	Pc (bar)	ω	κ_1	K_B	K_n	K_H
1) Etano	305.43	48.7976	0.09781	0.02669	0.000	0.011	0.014
2) Butano	425.16	37.9661	0.20096	0.03443	0.011	0.000	-0.001
3) Pentano	469.70	33.6902	0.25143	0.03946	0.014	-0.001	0.000

Los datos experimentales corresponden a Herllhy, J.C., y G. Thodos, J.Chem.Eng.Data, 7, 348 (1962).

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	Tc - exp (K)	Tc - PRSV (K)	Desv. (%)
0.840	0.102	0.058	338.70	343.678	1.470
0.830	0.140	0.030	338.70	342.027	0.982
Prom.abs.					1.226

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	Pc - exp (bar)	Pc - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.840	0.102	0.058	58.33	59.941	2.762
0.830	0.140	0.030	57.43	58.506	1.873
Prom.abs.					2.317

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	vc - PRSV (l / mol)
0.840	0.102	0.058	0.1637
0.830	0.140	0.030	0.1654

10.1.5 Sistema Etano (C_2H_6) - Butano (C_4H_{10}) - n-Heptano (C_7H_{16})

Compuesto	T_c (K)	P_c (bar)	ω	κ_1	K_{ij}	K_{ji}	K_{ij}
1) Etano	305.43	48.7976	0.09781	0.02669	0.000	0.011	0.019
2) Butano	425.16	37.9661	0.20096	0.03443	0.011	0.000	-0.001
3) Heptano	540.10	27.3575	0.35022	0.04648	0.019	-0.001	0.000

Los datos experimentales: corresponden a Ekner, O., y G. Thodos, J.Chem.Eng.Data, 11, 457 (1966).

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	T_c - exp (K)	T_c - PRSV (K)	Desv. (%)
0.429	0.373	0.198	438.15	439.898	0.399
0.726	0.171	0.103	385.92	388.571	0.687
0.514	0.412	0.074	400.37	403.818	0.861
Prom.abs.					0.649

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	P_c - exp (bar)	P_c - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.429	0.373	0.198	66.12	62.782	-5.048
0.726	0.171	0.103	76.05	74.387	-2.187
0.514	0.412	0.074	64.05	62.203	-2.884
Prom.abs.					3.373

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	vc - PRSV (l / mol)
0.429	0.373	0.198	0.2387
0.726	0.171	0.103	0.1741
0.514	0.412	0.074	0.2062

10.1.6 Sistema Etano (C_2H_6) - n-Pentano (C_5H_{12}) - n-Heptano (C_7H_{16})

Compuesto	Tc (K)	Pc (bar)	ω	K_1	K_2	K_{11}	K_{22}
1) Etano	305.43	48.7976	0.09781	0.02669	0.000	0.014	0.019
2) Pentano	469.70	33.6902	0.25143	0.03946	0.014	0.000	-0.002
3) Heptano	540.10	27.3575	0.35022	0.04648	0.019	-0.002	0.000

Los datos experimentales corresponden a Ekner, O., y G. Thodos, J.Chem.Eng.Data, 11, 457 (1966).

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	Tc - exp (K)	Tc - PRSV (K)	Desv. (%)
0.801	0.064	0.135	391.48	394.367	0.737
0.612	0.271	0.117	421.48	425.265	0.898
0.615	0.296	0.089	415.92	419.957	0.971
Prom.abs.					0.869

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	Pc - exp (bar)	Pc - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.801	0.064	0.135	81.01	82.478	1.812
0.612	0.271	0.117	71.56	70.363	-1.673
0.615	0.296	0.089	70.60	69.323	-1.809
Prom.abs.					1.765

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	vc - PRSV (l / mol)
0.801	0.064	0.135	0.1697
0.612	0.271	0.117	0.2140
0.615	0.296	0.089	0.2110

10.1.7 Sistema Propano (C_3H_8) - Butano (C_4H_{10}) - n-Pentano (C_5H_{12})

Compuesto	T_c (K)	P_c (bar)	ω	κ_1	K_H	K_H	K_H
1) Propano	369.82	42.4953	0.15416	0.03136	0.000	0.003	0.004
2) Butano	425.16	37.9661	0.20096	0.03443	0.003	0.000	-0.001
3) Pentano	469.70	33.6902	0.25143	0.03946	0.004	-0.001	0.000

Los datos experimentales corresponden a Etter, D.O., y W.B. Kay, J.Chem.Eng.Data, 6, 409 (1961).

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	T_c - exp (K)	T_c - PRSV (K)	Desv. (%)
0.3276	0.3398	0.3326	428.81	430.471	0.387
Prom.abs.					0.387

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	P_c - exp (bar)	P_c - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.3276	0.3398	0.3326	41.88	41.641	-0.571
Prom.abs.					0.571

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	vc - PRSV (l / mol)
0.3276	0.3398	0.3326	0.2801

10.1.8 Sistema Butano (C_4H_{10}) - n-Pentano (C_5H_{12}) - n-Hexano (C_6H_{14})

Compuesto	Tc (K)	Pc (bar)	ω	κ_1	K_1	K_2	K_3
1) Butano	425.16	37.9661	0.20096	0.03443	0.000	-0.001	0.000
2) Pentano	469.70	33.6902	0.25143	0.03946	-0.001	0.000	0.000
3) Hexano	507.30	30.1236	0.30075	0.05104	0.000	0.000	0.000

Los datos experimentales corresponden a Etter, D.O., y W.B. Kay, J.Chem.Eng.Data, 6, 409 (1961).

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	Tc - exp (K)	Tc - PRSV (K)	Desv. (%)
0.6449	0.2359	0.1192	450.20	450.718	0.115
Prom.abs.					0.115

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	Pc - exp (bar)	Pc - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.6449	0.2359	0.1192	38.80	37.876	-2.381
Prom.abs.					2.381

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	vc - PRSV (l / mol)
0.6449	0.2359	0.1192	0.3141

10.1.9 Sistema Metano (CH₄) - Propano (C₃H₈) - Nitrógeno (N₂)

Compuesto	Tc (K)	Pc (bar)	ω	κ_1	K_{II}	K_{III}	K_{IV}
1) Metano	190.555	45.95	0.01045	-0.00159	0.000	0.015	0.044
2) Propano	369.82	42.4953	0.15416	0.03136	0.015	0.000	0.071
3) Nitrógeno	126.200	34.00	0.03726	0.01996	0.044	0.071	0.000

Los datos experimentales corresponden a Yarborough, L., y L.R. Smith, Soc.Petrol.Eng.], 10, 298 (1970).

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	Tc - exp (K)	Tc - PRSV (K)	Desv. (%)
0.415	0.542	0.043	322.03	327.019	1.549
0.360	0.545	0.095	322.03	327.553	1.715
0.4530	0.5005	0.0465	313.70	320.806	2.265
0.4115	0.5030	0.0855	313.70	321.197	2.390
Prom.abs.					1.980

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	Pc - exp (bar)	Pc - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.415	0.542	0.043	86.74	86.236	-0.581
0.360	0.545	0.095	92.04	90.600	-1.564
0.4530	0.5005	0.0465	92.32	90.930	-1.506
0.4115	0.5030	0.0855	97.97	94.468	-3.574
Prom.abs.					1.806

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	vc - PRSV (l / mol)
0.415	0.542	0.043	0.1396
0.360	0.545	0.095	0.1377
0.4530	0.5005	0.0465	0.1323
0.4115	0.5030	0.0855	0.1309

10.1.10 Sistema Metano (CH₄) - Dióxido de Carbono (CO₂) - Sulfuro de Hidrógeno (H₂S)

Compuesto	Tc (K)	Pc (bar)	ω	κ_i	K_{ij}	K_{ii}	K_{jj}
1) Metano	190.555	45.95	0.01045	-0.00159	0.000	0.114	0.081
2) Dióxido de carbono	304.21	73.8243	0.22500	0.04285	0.114	0.000	0.106
3) Sulfuro de hidróg.	373.2	89.34	0.100	0	0.081	0.106	0.000

Los datos experimentales corresponden a Robinson, D.B., y J.A. Bailey, Can.J.Chem.Eng., 35, 151 (1957).

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	Tc - exp (K)	Tc - PRSV (K)	Desv. (%)
0.070	0.616	0.314	311.87	311.057	-0.261
Prom.abs.					0.261

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	Pc - exp (bar)	Pc - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.070	0.616	0.314	82.74	84.03	1.559
Prom.abs.					1.559

x_1	x_2 (fracc.mol)	x_3	vc - PRSV (l / mol)
0.070	0.616	0.314	0.0977

10.2 SISTEMAS CUATERNARIOS

10.2.1 Sistema Metano (CH_4) - Etano (C_2H_6) - Propano (C_3H_8) - Nitrógeno (N_2)

Compuesto	T_c (K)	P_c (bar)	ω	κ_1
1) Metano	190.555	45.95	0.01045	-0.00159
2) Etano	305.43	48.7976	0.09781	0.02669
3) Propano	369.82	42.4953	0.15416	0.03136
4) Nitrógeno	126.200	34.00	0.03726	0.01996

K_i	1	2	3	4
1	0.000	0.056	0.015	0.044
2	0.056	0.000	0.005	0.058
3	0.015	0.005	0.000	0.071
4	0.044	0.058	0.071	0.000

Los datos experimentales corresponden a Gonzalez, M.H., y A.L. Lee, J.Chem.Eng.Data, 13, 172 (1968).

x_1	x_2	x_3	x_4	T_c - exp (K)	T_c - PRSV (K)	Desv. (%)
	(fracclones)	molares)				
0.4345	0.0835	0.4330	0.049	313.70	315.262	0.498
0.9100	0.0560	0.0012	0.033	199.26	198.855	-0.203
0.9590	0.0260	0.0001	0.0150	193.87	194.265	0.204
0.9500	0.0260	0.0078	0.016	196.53	197.581	0.535
Prom.abs.						0.360

x_1	x_2	x_3	x_4	P_c - exp (bar)	P_c - PRSV (bar)	Desv. (%)
	(fracclones)	molares)				
0.4345	0.0835	0.4330	0.049	89.63	90.115	0.541
0.9100	0.0560	0.0012	0.033	53.41	52.781	-1.178
0.9590	0.0260	0.0001	0.0150	49.32	48.843	-0.967
0.9500	0.0260	0.0078	0.016	51.80	51.822	0.042
Prom.abs.						0.682

x_1	x_2	x_3	x_4	vc - exp (l / mol)
	(fracclones)	molares)		
0.4345	0.0835	0.4330	0.049	0.1292
0.9100	0.0560	0.0012	0.033	0.0990
0.9590	0.0260	0.0001	0.0150	0.1030
0.9500	0.0260	0.0078	0.016	0.0983

10.2.2 Sistema Etano (C_2H_6) - Butano (C_4H_{10}) - n-Pentano (C_5H_{12}) - n-Heptano (C_7H_{16})

Compuesto	T_c (K)	P_c (bar)	ω	κ_1
1) Etano	305.43	48.7976	0.09781	0.02669
2) Butano	425.16	37.9661	0.20096	0.03443
3) Pentano	469.70	33.6902	0.25143	0.03946
4) Heptano	540.10	27.3575	0.35022	0.04648

K_{ij}	1	2	3	4
1	0.000	0.011	0.014	0.019
2	0.011	0.000	-0.001	0.001
3	0.014	-0.001	0.000	-0.002
4	0.019	0.001	-0.002	0.000

Los datos experimentales corresponden a Ekiner, O., Ph.D. dissertation, Northwestern Univ., Evanston, Ill. (1965).

x_1	x_2	x_3	x_4	T_c - exp (K)	T_c - PRSV (K)	Desv. (%)
0.6168	0.1376	0.0726	0.1730	423.15	424.736	0.375
Prom.abs.						0.375

x_1	x_2	x_3	x_4	P_c - exp (bar)	P_c - PRSV (bar)	Desv. (%)
0.6168	0.1376	0.0726	0.1730	74.12	73.517	-0.813
Prom.abs.						0.813

x_1	x_2	x_3	x_4	vc - exp (l / mol)
0.6168	0.1376	0.0726	0.1730	0.2076

10.2.3 Sistema Etano (C_2H_6) - Propano (C_3H_8) - Butano (C_4H_{10}) - n-Pentano (C_5H_{12})

Compuesto	T_c (K)	P_c (bar)	ω	κ_1
1) Etano	305.43	48.7976	0.09781	0.02669
2) Propano	369.82	42.4953	0.15416	0.03136
3) Butano	425.16	37.9661	0.20096	0.03443
4) Pentano	469.70	33.6902	0.25143	0.03946

K_i	1	2	3	4
1	0.000	0.005	0.011	0.014
2	0.005	0.000	0.003	0.004
3	0.011	0.003	0.000	-0.001
4	0.014	0.004	-0.001	0.000

Los datos experimentales corresponden a Etter, D.O., y W.B. Kay, J.Chem.Eng.Data, 6, 409 (1961).

x_1	x_2	x_3	x_4	T_c - exp (K)	T_c - PRSV (K)	Desv. (%)
	(fracclones)	molares)				
0.2542	0.2547	0.2554	0.2357	405.87	410.183	1.063
Prom.abs.						1.063

x_1	x_2	x_3	x_4	P_c - exp (bar)	P_c - PRSV (bar)	Desv. (%)
	(fracclones)	molares)				
0.2542	0.2547	0.2554	0.2357	51.13	50.488	-1.256
Prom.abs.						1.256

x_1	x_2	x_3	x_4	vc - exp (l / mol)
	(fracclones)	molares)		
0.2542	0.2547	0.2554	0.2357	0.2380

10.2.4 Sistema Propano (C_3H_8) - Butano (C_4H_{10}) - n-Pentano (C_5H_{12}) - n-Hexano (C_6H_{14})

Compuesto	Tc (K)	Pc (bar)	ω	K_1
1) Propano	369.82	42.4953	0.15416	0.03136
2) Butano	425.16	37.9661	0.20096	0.03443
3) Pentano	469.70	33.6902	0.25143	0.03946
4) Hexano	507.30	30.1236	0.30075	0.05104

K_1	1	2	3	4
1	0.000	0.003	0.004	0.007
2	0.003	0.000	-0.001	0.000
3	0.004	-0.001	0.000	-0.002
4	0.007	0.000	-0.002	0.000

Los datos experimentales corresponden a Etter, D.O., y W.B. Kay, J.Chem.Eng.Data, 6, 409 (1961).

x_1	x_2	x_3	x_4	Tc - exp (K)	Tc - PRSV (K)	Desv. (%)
	(fracciones moleares)					
0.4858	0.3316	0.1213	0.0613	417.92	419.362	0.345
Prom.abs.						0.345

x_1	x_2	x_3	x_4	Pc - exp (bar)	Pc - PRSV (bar)	Desv. (%)
	(fracciones moleares)					
0.4858	0.3316	0.1213	0.0613	45.06	44.121	-2.084
Prom.abs.						2.084

x_1	x_2	x_3	x_4	vc - exp (l / mol)
	(fracciones moleares)			
0.4858	0.3316	0.1213	0.0613	0.2604

10.3 SISTEMAS QUINARIOS

10.3.1 Sistema Metano (CH_4) - Etano (C_2H_6) - Propano (C_3H_8) - Butano (C_4H_{10}) - n-Pentano (C_5H_{12})

Compuesto	Tc (K)	Pc (bar)	ω	k_1
1) Metano	190.555	45.95	0.01045	-0.00159
2) Etano	305.43	48.7976	0.09781	0.02669
3) Propano	369.82	42.4953	0.15416	0.03136
4) Butano	425.16	37.9661	0.20096	0.03443
5) Pentano	469.70	33.6902	0.25143	0.03946

K_{ij}	1	2	3	4	5
1	0.000	0.056	0.015	0.025	0.031
2	0.056	0.000	0.005	0.011	0.014
3	0.015	0.005	0.000	0.003	0.004
4	0.025	0.011	0.003	0.000	-0.001
5	0.031	0.014	0.004	-0.001	0.000

Los datos experimentales corresponden a 1.- Hanson y Brown; y 2.- Etter, D.O., y W.B. Kay, J.Chem.Eng.Data, 6, 409 (1961).

x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	Tc - exp (K)	Tc-PRSV (K)	Desv. (%)
	(fracc.)	(molares)					
0.7057	0.0669	0.0413	0.0508	0.1353	308.42	315.964	2.446
0.2019	0.2029	0.2033	0.2038	0.1881	387.03	393.751	1.736
Prom.abs							2.091

x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	Pc - exp (bar)	Pc-PRSV (bar)	Desv. (%)
	(fracc.)	(molares)					
0.7057	0.0669	0.0413	0.0508	0.1353	137.00	152.798	11.531
0.2019	0.2029	0.2033	0.2038	0.1881	72.20	70.977	-1.694
Prom.abs							6.612

x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	vc - exp (l / mol)
	(fracc.)	(molares)			
0.7057	0.0669	0.0413	0.0508	0.1353	0.0971
0.2019	0.2029	0.2033	0.2038	0.1881	0.1957

10.3.2 Sistema Metano (CH_4) - Etano (C_2H_6) - Propano (C_3H_8) - n-Pentano (C_5H_{12}) - n-Hexano (C_6H_{14})

Compuesto	T_c (K)	P_c (bar)	ω	κ_1
1) Metano	190.555	45.95	0.01045	-0.00159
2) Etano	305.43	48.7976	0.09781	0.02669
3) Propano	369.82	42.4953	0.15416	0.03136
4) Pentano	469.70	33.6902	0.25143	0.03946
5) Hexano	507.30	30.1236	0.30075	0.05104

K_{ij}	1	2	3	4	5
1	0.000	0.056	0.015	0.031	0.038
2	0.056	0.000	0.005	0.014	0.018
3	0.015	0.005	0.000	0.004	0.007
4	0.031	0.014	0.004	0.000	-0.002
5	0.038	0.018	0.007	-0.002	0.000

Los datos experimentales corresponden a Hanson y Brown.

x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	$T_c - \text{exp}$	$T_c - \text{PRSV}$	Desv.
	(fracc.)	(molares)			(K)	(K)	(%)
0.6626	0.1093	0.1057	0.0616	0.0608	310.53	316.385	1.885
Prom.abs							1.885

x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	$P_c - \text{exp}$	$P_c - \text{PRSV}$	Desv.
	(fracc.)	(molares)			(bar)	(bar)	(%)
0.6626	0.1093	0.1057	0.0616	0.0608	137.48	152.121	10.649
Prom.abs							10.649

x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	$v_c - \text{exp}$
	(fracc.)	(molares)			(l / mol)
0.6626	0.1093	0.1057	0.0616	0.0608	0.0963

10.3.3 Sistema Etano (C_2H_6) - Propano (C_3H_8) - Butano (C_4H_{10}) - n-Pentano (C_5H_{12}) - n-Hexano (C_6H_{14})

Compuesto	Tc (K)	Pc (bar)	ω	κ_1
1) Etano	305.43	48.7976	0.09781	0.02669
2) Propano	369.82	42.4953	0.15416	0.03136
3) Butano	425.16	37.9661	0.20096	0.03443
4) Pentano	469.70	33.6902	0.25143	0.03946
5) Hexano	507.30	30.1236	0.30075	0.05104

K_H	1	2	3	4	5
1	0.000	0.005	0.011	0.014	0.018
2	0.005	0.000	0.003	0.004	0.007
3	0.011	0.003	0.000	-0.001	0.000
4	0.014	0.004	-0.001	0.000	-0.002
5	0.018	0.007	0.000	-0.002	0.000

Los datos experimentales corresponden a Etter, D.O., y W.B. Kay, J.Chem.Eng.Data, 6, 409 (1961).

x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	Tc - exp (K)	Tc-PRSV (K)	Desv. (%)
	(fracc.)	moleares)					
0.3977	0.2926	0.1997	0.0713	0.0369	385.42	388.501	0.799
Prom.abs							0.799

x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	Pc - exp (bar)	Pc-PRSV (bar)	Desv. (%)
	(fracc.)	moleares)					
0.3977	0.2926	0.1997	0.0713	0.0369	56.24	55.543	-1.239
Prom.abs							1.239

x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	vc - exp (l / mol)
	(fracc.)	moleares)			
0.3977	0.2926	0.1997	0.0713	0.0369	0.2071

10.3.4 Sistema n-Pentano (C_5H_{12}) - n-Hexano (C_6H_{14}) - n-Heptano (C_7H_{16}) - n-Octano (C_8H_{18}) - n-Nonano (C_9H_{20})

Compuesto	Tc (K)	Pc (bar)	ω	κ_1
1) Pentano	469.70	33.6902	0.25143	0.03946
2) Hexano	507.30	30.1236	0.30075	0.05104
3) Heptano	540.10	27.3575	0.35022	0.04648
4) Octano	568.76	24.8649	0.39822	0.04464
5) Nonano	594.56	22.8790	0.44517	0.04104

K_{ij}	1	2	3	4	5
1	0.000	-0.002	-0.002	-0.001	-0.001
2	-0.002	0.000	-0.003	-0.003	-0.003
3	-0.002	-0.003	0.000	-0.003	-0.003
4	-0.001	-0.003	-0.003	0.000	-0.003
5	-0.001	-0.003	-0.003	-0.003	0.000

Los datos experimentales corresponden a Hissong, D.W., Ph.D. dissertation, Ohio State Univ. (1968).

x_1	x_2 (fracc. molaes)	x_3 (molaes)	x_4	x_5	Tc - exp (K)	Tc-PRSV (K)	Desv. (%)
0.2465	0.2176	0.1925	0.1779	0.1656	541.26	541.261	0.000
Prom.abs							0.000

x_1	x_2 (fracc. molaes)	x_3 (molaes)	x_4	x_5	Pc - exp (bar)	Pc-PRSV (bar)	Desv. (%)
0.2465	0.2176	0.1925	0.1779	0.1656	30.93	30.779	-0.488
Prom.abs							0.488

x_1	x_2 (fracc. molaes)	x_3 (molaes)	x_4	x_5	vc - exp (l / mol)
0.2465	0.2176	0.1925	0.1779	0.1656	0.4797

10.3.5 Sistema Metano (CH_4) - Etano (C_2H_6) - Propano (C_3H_8) - Butano (C_4H_{10}) - Nitrógeno (N_2)

Compuesto	T_c (K)	P_c (bar)	ω	κ_1
1) Metano	190.555	45.95	0.01045	-0.00159
2) Etano	305.43	48.7976	0.09781	0.02669
3) Propano	369.82	42.4953	0.15416	0.03136
4) Butano	425.16	37.9661	0.20096	0.03443
5) Nitrógeno	126.200	34.00	0.03726	0.01996

K_{ij}	1	2	3	4	5
1	0.000	0.056	0.015	0.025	0.044
2	0.056	0.000	0.005	0.011	0.058
3	0.015	0.005	0.000	0.003	0.071
4	0.025	0.011	0.003	0.000	0.086
5	0.044	0.058	0.071	0.086	0.000

Los datos experimentales corresponden a Gonzalez, M.H., y A.L. Lee, J.Chem.Eng.Data, 13, 172 (1968).

x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	T_c - exp (K)	T_c -PRSV (K)	Desv. (%)
	(fracc. molares)						
0.9450	0.0260	0.0081	0.0052	0.0160	199.54	200.704	0.583
Prom.abs							0.583

x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	P_c - exp (bar)	P_c -PRSV (bar)	Desv. (%)
	(fracc. molares)						
0.9450	0.0260	0.0081	0.0052	0.0160	54.56	55.307	1.369
Prom.abs							1.369

x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	vc - exp (l / mol)
	(fracc. molares)				
0.9450	0.0260	0.0081	0.0052	0.0160	0.0916

CAPÍTULO UNDÉCIMO

“ANÁLISIS DE RESULTADOS”

En la presente investigación se analizaron 20 sistemas binarios (125 mezclas diferentes), 10 sistemas ternarios (22 mezclas diferentes), 4 sistemas cuaternarios (7 mezclas diferentes) y 5 sistemas quíntarios (6 mezclas diferentes) incluyendo hidrocarburos desde el metano hasta el n-nonano, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y nitrógeno. Para todos ellos se determinó la temperatura, presión y volumen críticos.

El objetivo principal consistió en demostrar la solidez y precisión del método de predicción de las propiedades críticas de sistemas multicomponentes a través de los criterios termodinámicos rigurosos establecidos por Gibbs (1878). Se emplearon en conjunción con tales criterios, dos ecuaciones de estado cúbicas de dos parámetros, la de Soave-Redlich-Kwong-Mathias (Mathias, 1983) y la de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (Stryjek y Vera, 1986); las cuales sin lugar a dudas, son las mejores en su tipo para tratar sistemas que involucran hidrocarburos.

No está de sobra enfatizar que la trascendencia de un procedimiento de esta naturaleza radica en que los resultados encontrados son intrínsecamente consistentes con el resto de las propiedades termodinámicas calculadas por medio de la ecuación de estado en particular. Esto es especialmente útil para propósitos de simulación de procesos.

La selección de los sistemas se fundamentó principalmente en la disponibilidad de información experimental sobre sus propiedades críticas, esencialmente temperatura y presión. Para sistemas binarios existe un gran diversidad de estudios y muchos datos reportados en la literatura. No obstante, para mezclas de tres ó más componentes los valores publicados son bastante escasos. Esto se debe a que hasta épocas recientes los datos más solicitados referentes a sistemas de esta naturaleza, eran preferentemente los coeficientes de distribución líquido - vapor. Por lo tanto, las propiedades críticas se obtenían como subproductos de la investigación de sistemas a temperatura ó presión constantes, y no se cubrían amplios intervalos de temperaturas y presiones. Fueron pocos los trabajos experimentales que se concentraron en establecer explícitamente los puntos críticos, sobre todo de mezclas multicomponentes.

Se utilizaron valores de los parámetros de interacción binarios ajustados para reproducir cabalmente el equilibrio líquido - vapor, ya que existen reportes en la literatura de que tales parámetros funcionan igualmente bien a través de toda la región bifásica hasta el punto crítico (Huron et al, 1978). De hecho, una aplicación muy prometedora de esta clase de métodos de predicción de propiedades críticas consiste en determinar los parámetros de interacción mediante el ajuste del punto crítico sin recurrir a las extensas pruebas de minimización de error necesarias para encontrarlos usando datos de equilibrio.

Se comienza el análisis con la discusión de los sistemas binarios. En los puntos críticos calculados y experimentales se pueden distinguir algunas tendencias. Conforme los tamaños relativos de los componentes difieren, se halla una gran diversidad en los valores de las temperaturas y presiones críticas de las mezclas resultantes. Consúltense el binario metano - butano, donde el intervalo de temperaturas abarca 100°C y la presión llega a duplicarse, ó el sistema etano - heptano donde dicho intervalo se extiende hasta casi 200°C. Para todos las mezclas investigadas (a excepción de aquella entre sulfuro de hidrógeno y propano) las temperaturas críticas se hallan entre las correspondientes a los componentes puros; en tanto que las presiones críticas exhiben un máximo con respecto a las de éstos. También es notorio que al incrementarse el tamaño relativo de las moléculas (al igual que la razón de los pesos moleculares del componente menos volátil al del más volátil), tanto la temperatura como la presión críticas aumentan considerablemente para una misma composición.

A su vez, la naturaleza química de las especies también juega un papel preponderante, como se observa en el sistema propano - sulfuro de hidrógeno, el cual a diferencia de los sistemas hidrocarburo - hidrocarburo, presenta un punto de temperatura mínima sobre la curva crítica. Esta es una característica de aquellas mezclas que forman azeótropos positivos.

En las tablas siguientes se resumen las desviaciones porcentuales promedio encontradas en las temperaturas, presiones y volúmenes críticos calculados para los sistemas binarios con respecto a los datos experimentales publicados, tanto para la SRKM como para la PRSV. Los números entre paréntesis en la primera columna muestran la cantidad de mezclas consideradas para cada sistema; los guiones indican que la propiedad experimental en cuestión no fue reportada.

TABLA 11.1						
Desviaciones de las propiedades críticas calculadas para mezclas binarias de hidrocarburos						
Sistema	Tc-SRKM	Tc-PRSV	Pc-SRKM	Pc-PRSV	vc-SRKM	vc-PRSV
		Desviación	Porcentual	Promedio		
C1 - C2 (8)	0.397	0.491	2.220	2.271	-	-
C1 - C3 (9)	0.897	0.900	3.601	3.733	15.809	7.778
C1 - C4 (7)	1.817	0.801	6.716	6.251	15.661	7.576
C2 - C3 (6)	0.224	0.272	2.766	2.890	-	-
C2 - C4 (5)	0.676	0.498	0.672	0.874	24.092	14.152
C2 - C7 (5)	2.238	1.643	5.016	4.221	24.586	13.888
C3 - C4 (6)	0.102	0.071	0.120	0.152	19.346	10.011
C3 - C5 (5)	0.564	0.458	0.712	0.700	24.580	14.710
C4 - C5 (9)	0.087	0.070	0.290	0.288	-	-
C4 - C6 (9)	0.147	0.090	0.506	0.586	-	-
C6 - C7 (9)	0.029	0.027	0.756	0.765	-	-
Total Ptos.	78	78	78	78	35	35
Promedio	0.586	0.441	2.057	2.019	20.076	10.894

TABLA 11.2						
Desviaciones de las propiedades críticas calculadas para mezclas binarias de dióxido de carbono - hidrocarburo						
Sistema	Tc-SRKM	Tc-PRSV	Pc-SRKM	Pc-PRSV	vc-SRKM	vc-PRSV
		Desviación	Porcentual	Promedio		
C1-DC (4)	0.847	0.639	2.639	3.260	-	-
C2-DC (4)	0.699	0.462	0.662	0.310	15.082	6.147
C3-DC (6)	0.612	0.361	2.010	2.272	-	-
C4-DC (6)	0.403	0.314	2.483	2.813	-	-
C5-DC (4)	1.722	1.984	1.635	2.016	-	-
Total Ptos.	24	24	21	21	1	1
Promedio	0.798	0.683	2.129	2.472	15.082	6.147

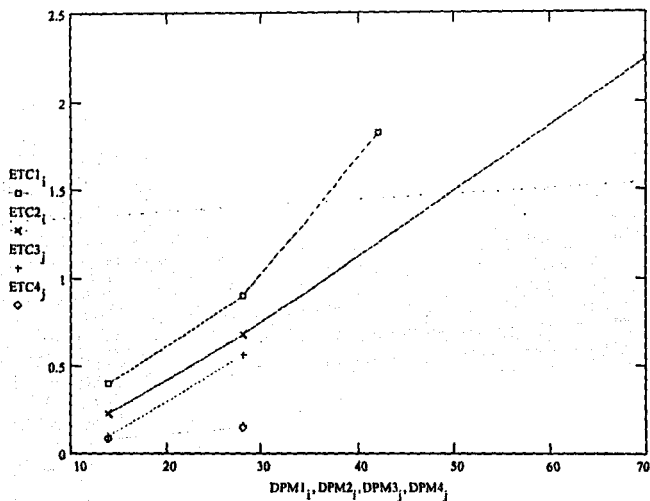
TABLA 11.3						
Desviaciones de las propiedades críticas calculadas para mezclas binarias de sulfuro de hidrógeno - hidrocarburo						
Sistema	Tc-SRKM	Tc-PRSV	Pc-SRKM	Pc-PRSV	vc-SRKM	vc-PRSV
		Desviación	Porcentual	Promedio		
C1-SH (7)	1.517	1.352	3.744	4.412	12.717	6.246
C2-SH (6)	0.534	0.390	0.951	0.900	20.792	11.117
C3-SH (7)	0.179	0.231	1.473	1.724	21.254	11.387
C4-SH (3)	0.515	0.929	2.013	2.344	-	-
Total Ptos.	23	23	23	23	15	15
Promedio	0.723	0.705	2.098	2.408	19.931	10.593

Sistema	Tc-SRKM	Tc-PRSV	Pc-SRKM	Pc-PRSV	vc-SRKM	vc-PRSV
Total Ptos.	125	125	122	122	51	51
Promedio Global Binarios	0.652	0.536	2.077	2.170	19.935	10.713

En lo que se refiere a mezclas de hidrocarburos las dos ecuaciones arrojan resultados excelentes de temperaturas críticas, aunque la PRSV es ligeramente superior (0.441% contra 0.586%).

Analizando detenidamente los valores, se hace evidente que si se consideran las mezclas de un hidrocarburo en particular con el resto, el error se incrementa conforme la diferencia entre los tamaños moleculares se hace más grande. Los errores presentan una tendencia aproximadamente lineal con respecto a la diferencia de pesos moleculares, como puede verse en la figura 11.1 para el caso de la SRKM. Es claro que la pendiente de las rectas disminuye al aumentar la longitud de la cadena; es decir, las mezclas de hidrocarburos más pesados son menos sensibles a esta variación.

FIGURA 11.1
Error observado en las temperaturas críticas de
varios hidrocarburos en sus mezclas con otros
hidrocarburos contra la diferencia de pesos
moleculares para la ecuación SRKM



Las líneas corresponden de arriba hacia abajo al metano, etano, propano y butano. La ordenada representa el error porcentual promedio y la abscisa la diferencia de pesos moleculares.

Esta problemática es una consecuencia directa de la regla de mezclado empleada, con un sólo parámetro de interacción (regla de van der Waals clásica). Por lo tanto, una prueba muy severa para validar la exactitud de nuevas reglas de mezclado puede basarse en su aplicación al cálculo de puntos críticos.

Ahora bien, las desviaciones para una mezcla específica con tamaños moleculares muy diferentes, crecen rápidamente al aumentar la concentración del componente más volátil. Se manifiesta este fenómeno desde la mezcla metano - n-butano, con un rápido incremento del error (sobre todo de las presiones críticas) al crecer la fracción mol de metano. El porqué radica en la cercanía de una incipiente inmiscibilidad líquido - líquido; pero esto se discutirá más adelante.

En lo que se refiere a las presiones críticas, el error se incrementa ligeramente con respecto al hallado para las temperaturas críticas, ya que se calculó a través de la ecuación de estado; sigue predominando la PRSV por escaso margen (2.019% contra 2.057%). Los valores calculados de las presiones críticas están más uniformemente distribuidos alrededor de los puntos experimentales que en el caso de los correspondientes a las temperaturas críticas, para las cuales las desviaciones son predominantemente positivas. Esta propiedad fue primeramente citada por Peng y Robinson (1977).

En contraste con los dos rubros anteriores, al revisar las desviaciones que concierne a los volúmenes críticos se observa una abrumadora superioridad de la PRSV. La SRKM presenta un error global casi dos veces mayor (20.076% contra 10.894%). Esto es natural ya que ésta última tiene un factor de compresibilidad crítico universal de 0.333 (a comparación del 0.307 de la PRSV) que es bastante grande en comparación con los que presentan los hidrocarburos, que oscilan entre 0.25 y 0.3. Esta deficiencia de sobreestimar los volúmenes líquidos, es común a todas las ecuaciones cúbicas de dos parámetros. Un análisis detallado puede encontrarse en Martín (1979) y Teja y Patel (1982).

De los errores obtenidos para los sistemas binarios hidrocarburo - dióxido de carbono e hidrocarburo - sulfuro de hidrógeno es claro que el método trabaja igualmente bien para hidrocarburos como para no hidrocarburos. Esto es más interesante si se observa que el sulfuro de hidrógeno es un compuesto con una polaridad respetable (0.9 debye). Además, la efectividad en el tratamiento de esta clase de sistemas es muy significativa, puesto que la mayoría de los métodos empíricos existentes no consideran la inclusión del dióxido de carbono ni del sulfuro de hidrógeno, cuya presencia es muy común en los mantos petrolíferos mexicanos y son de extraordinaria importancia en las aplicaciones tecnológicas de punta, como la extracción y cromatografía supercríticas.

Claramente se observa una tendencia semejante a la anterior en los errores de las temperaturas críticas; al aumentar el peso molecular del hidrocarburo y acercarse a la del dióxido ó sulfuro el error disminuye, cuando la diferencia empieza a acentuarse vuelve a aumentar.

Resumiendo, la comparación del rendimiento de las dos ecuaciones de estado, en lo que concierne a la determinación de los puntos críticos de sistemas binarios no permite establecer una clara ventaja de ninguna, con respecto a las temperaturas y presiones críticas; aunque la PRSV es marcadamente superior en el cálculo de los volúmenes críticos.

Una de las pocas desventajas del método radica en que no determina los puntos críticos de los componentes puros en los extremos de composición. Esto se debe a que en la expresión de la derivada parcial ($\partial^2 A / \partial x_i^2$) aparecen los términos $1/x_i$ y $1/(1 - \sum x_i)$, los cuales se indeterminan cuando $x_i = 0$ y $x_i = 1$. A pesar de ello, no se trata de una anomalía, ya que el comportamiento límite en los extremos de composición, tiende adecuadamente hacia aquéllos.

En este punto, se retoma el fenómeno del Incremento del error para mezclas asimétricas. Como se mencionó en el capítulo II, el "locus" crítico de las mezclas binarias por lo regular es una curva continua que une los puntos críticos de los componentes puros. Ejemplos típicos son las figuras del capítulo IX. No obstante, cuando las moléculas implicadas son de tamaños sensiblemente distintos ó de diferente naturaleza química, puede manifestarse Inmiscibilidad líquido - líquido, que se extiende hasta la región crítica, con la concomitante formación de una segunda fase líquida. Para el metano esto se presenta cuando se mezcla con el n-hexano.

Con el fin de ahondar en este fenómeno se determinó la curva completa de puntos críticos para el sistema metano - n-hexano. Los resultados fueron muy interesantes y se analizan a continuación. En las figuras 11.2 y 11.3 aparecen los diagramas PTx y la proyección PT de la curva de puntos críticos, reportados por Davenport y Rowlinson (1962) para este sistema con Inmiscibilidad parcial. En el primer diagrama los puntos marcados como C_1 y C_2 son los puntos críticos del metano y del hexano respectivamente. Las letras G, L_1 y L_2 representan a la fase gaseosa, y las dos fases líquidas. Las curvas a trazos son los lugares geométricos de los puntos críticos. El punto P corresponde al punto crítico terminal inferior ó punto de consolución inferior, mientras que O es el punto crítico terminal superior. Como se indica en el diagrama PT, la curva de puntos críticos que va de C_2 a P sufre una transición de puntos críticos líquido - vapor a puntos críticos líquido - líquido a la temperatura de O. Entre P y O se encuentra, en el diagrama PT, una línea que representa el equilibrio trifásico G - L_1 - L_2 . Los puntos críticos entre C_1 y O son líquido - vapor. Técnicamente se trata de un sistema tipo V, según la clasificación hecha por van Konynenburg (1968).

Las figuras 11.4 y 11.5 (detalle de la anterior) presentan la curva de puntos críticos construida mediante la ecuación de estado PRSV. Es preciso apuntar algunas peculiaridades. El "locus" crítico determinado es una curva continua a través de todo el intervalo de composiciones del binario. Haciendo una comparación con la figura 11.3, parece que la morfología de las curvas es idéntica, excepto por un detalle. El segmento de la figura 11.3 marcado como IIg corresponde a la zona de equilibrio trifásico y no contiene ningún punto crítico, como la ecuación de estado anticipa en la sección análoga de la figura 11.5. Ahora bien, mediante un análisis termodinámico (minimización de energía de Gibbs), se encontró que había un punto sobre la curva crítica que se inicia en C_1 , en el cual aparece la Inmiscibilidad líquido - líquido y define el punto crítico terminal superior. A su vez, ocurre algo similar con la curva crítica que comienza en C_2 llegándose a un estado donde después de tener puntos críticos líquido - líquido se manifiesta la aparición de una fase vapor en equilibrio con las dos fases líquidas y señala el punto de consolución inferior. La línea de equilibrio trifásico comprendida entre los dos puntos antes mencionados se muestra a trazos en la figura 11.5. Es fácil entender que la porción sobrante que arroja la ecuación de estado mas que una falla de ésta,

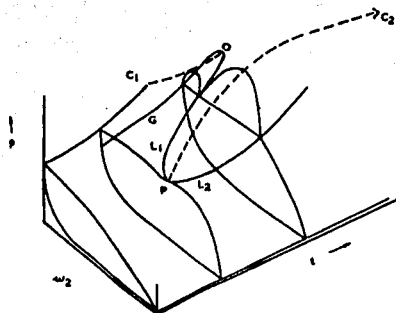


FIGURA 11.2 Modelo PTx para el sistema (1) metano - (2) n-hexano.

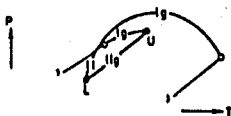


FIGURA 11.3 Proyección PT de la curva de puntos críticos del sistema metano - n-hexano.

FIGURA 11.4

Curva crítica del sistema metano -
n-hexano según la ecuación PRSV

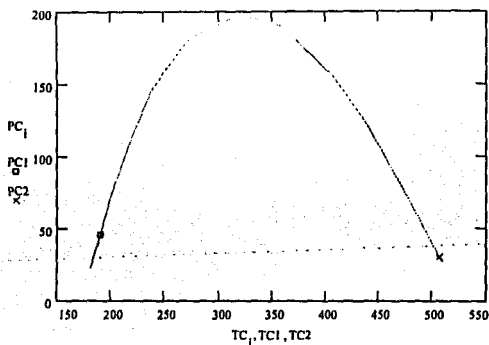
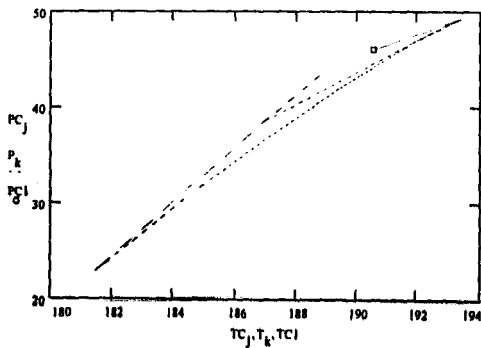


FIGURA 11.5

Detalle de la curva crítica del sistema
metano - n-hexano cerca del punto -
crítico del primero



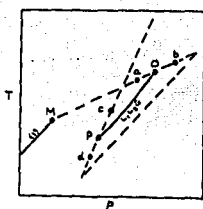


FIGURA 11.6 Curva de puntos críticos para el sistema metano - n-decano calculada por Teja y Rowlinson (1973).

establece una serie de estados críticos metaestables, que por ende no se observan experimentalmente. Resultados similares a éstos fueron reportados por Teja y Rowlinson (1973) para el sistema metano - n-decano y aparecen en la figura 11.6.

La curva de puntos críticos que empieza en C_2 y termina en el punto de consolución inferior P es magníficamente representada por la ecuación de estado. La región de inmiscibilidad y la curva de puntos críticos líquido - líquido principia a una composición cercana a 90 % mol de metano y culmina en P. Esta zona aunque menos exacta que la anterior, es bastante cercana a la realidad, situando el punto de consolución inferior (mínimo de la curva punteada) a una temperatura de 184.35°K contra el dato reportado por Lin et al. (1977) 182.46°K y una presión de 31.139 bar (dato reportado 34.149 bar). De igual manera, la ecuación de estado aproxima bien la curva de puntos críticos líquido - vapor que inicia en C_1 y concluye en el punto crítico terminal superior (véase la figura 11.4, que es una ampliación de la sección perteneciente a la figura 11.3). En este caso, la predicción de la temperatura del mismo es otra vez sobresaliente (193.33°K contra 195.91°K), así como también la presión a la cual ocurre (49.212 bar contra 52.055 bar publicados). Obviamente el método, por sí mismo no define la curva del equilibrio trifásico, puesto que en él no están involucradas fases críticas.

La manera en la cual se distinguió de los puntos críticos líquido - vapor y líquido - líquido fue desarrollando un flash de una mezcla de composición global igual a la crítica, a la temperatura y presión críticas para ambas posibilidades y revisando cuál conducía a una energía de Gibbs menor.

Heidemann y Khalil (1980) recomendaron analizar la proyección PT de la curva del límite de estabilidad (curva espinodal) cubriendo un amplio intervalo de volúmenes específicos para estudiar algunas particularidades del comportamiento global de los sistemas. Recuérdese que el límite de estabilidad está constituida por aquellos estados que satisfacen las ecuaciones (6.13) u (8.3). El espacio encerrado por la curva espinodal es la región de inestabilidad. Tres ejemplos se muestran en las figuras 11.7 a 11.9, para mezclas con 40%, 97% y 99.2% mol de metano en hexano. En la primera además se graficaron las curvas de puntos de burbuja y puntos de rocío, con el fin de ilustrar que la envolvente de la región bifásica y la curva espinodal son tangentes en el punto crítico. Es interesante notar la presencia de una pequeña zona de condensación retrógrada.

De las figuras anteriores es claro que conforme se incrementa la fracción mol de metano, el volumen crítico decrece y el punto crítico se desplaza de una posición cercana al máximo (figura 11.7) hacia la parte izquierda de la curva espinodal. Resulta curioso que para la mezcla cuya composición corresponde al punto de consolución inferior, el punto crítico se ubique prácticamente en la intersección de la curva espinodal consigo misma (figura 11.9).

Como corolario a todo lo discutido, puede afirmarse que la ecuación de estado reproduce satisfactoria y cuantitativamente los puntos críticos líquido - vapor del sistema investigado; predice la aparición de la inmiscibilidad con la consiguiente transición de aquéllos a los puntos críticos líquido - líquido, dando la ubicación de los puntos críticos terminales superior e inferior con buena exactitud. Aunque la predicción de los puntos

FIGURA 11.7
 Curva espinodal y envolvente bifásica para una
 mezcla de 40% mol de metano en n-hexano se-
 gún la ecuación PRSV

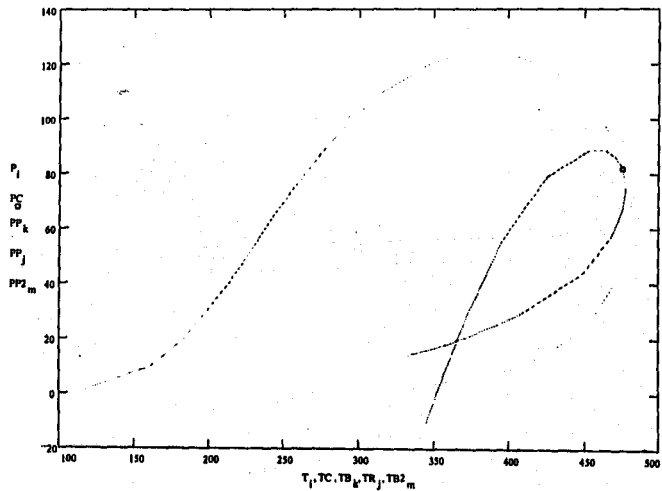


FIGURA 11.8
Curva espinodal para una mezcla de 97% mol
de metano en n-hexano según la ecuación PRSV

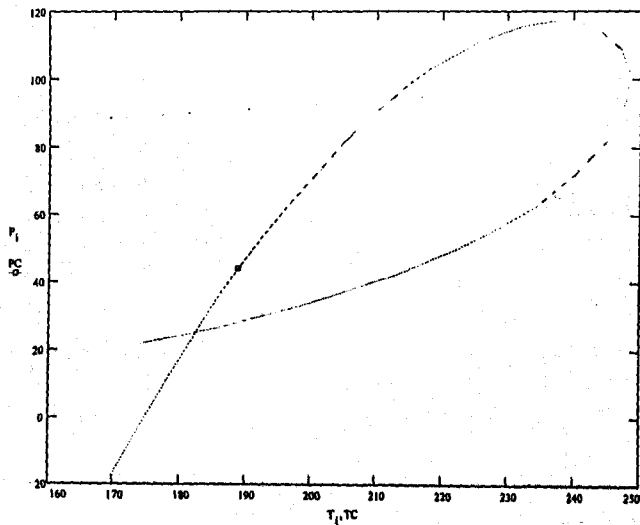
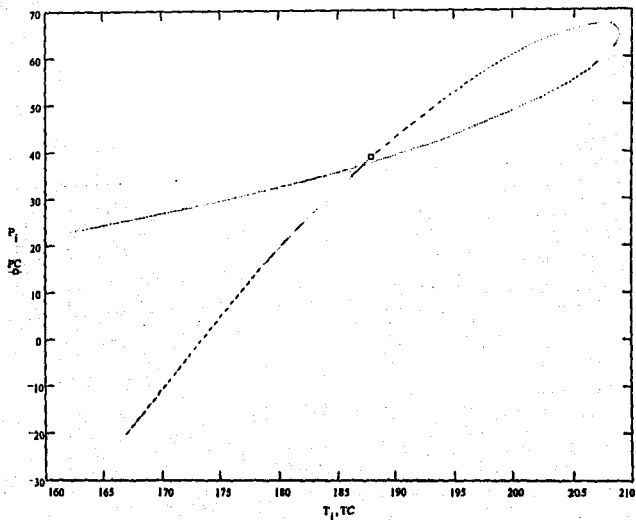


FIGURA 11.9
Curva espinodal para una mezcla de 99.2% mol
de metano en n-hexano según la ecuación PRSV



críticos líquido - líquido es menos precisa y aparecen puntos críticos no estables, la compleja topología general del sistema es magistralmente asimilada por el modelo. Este es un gigantesco voto de confianza para las ecuaciones de estado SRKM y PRSV.

En otro orden de ideas, es necesario subrayar que lógicamente el tiempo de cómputo se incrementa con el número de componentes incluidos en las mezclas, yendo de 2 minutos para la mayoría los binarios hasta 50 ó más para los quaternarios. Con el fin de reducirlo, podría aplicarse el planteamiento de Michelsen y Heldemann (1981), que es computacionalmente más eficiente, aunque de manipulación más tediosa. Esta alternativa fue desechada en virtud de que no emplea directamente los criterios propuestos por Gibbs.

Considerando lo anterior y los resultados previamente encontrados, se decidió emplear para el análisis de los sistemas multicomponentes sólo la ecuación PRSV. La ecuación SRKM arrojará valores muy similares, como se hace patente en el caso de los binarios y en una comparación que se presentará más adelante.

A continuación aparecen los resultados encontrados para mezclas multicomponentes:

Sistema	No. de puntos	Tc - PRSV	Pc - PRSV
		Desviación porcent.	promedio
C1 / C2 / C4	4	1.391	2.507
C1 / C3 / C4	2	1.102	2.613
C2 / C3 / C5	1	1.616	1.444
C2 / C4 / C5	2	1.226	2.317
C2 / C4 / C7	3	0.649	3.373
C2 / C5 / C7	3	0.869	1.765
C3 / C4 / C5	1	0.387	0.571
C4 / C5 / C6	1	0.115	2.381
C1 / C3 / N	4	1.980	1.806
C1 / DC / SH	1	0.261	1.559
Total	22		
Promedio		1.140	2.204

Sistema	No. de puntos	Tc - PRSV	Pc - PRSV
		Desviación porcent.	promedio
C1 / C2 / C3 / N	4	0.360	0.682
C2 / C4 / C5 / C7	1	0.375	0.813
C2 / C3 / C4 / C5	1	1.063	1.256
C3 / C4 / C5 / C6	1	0.345	2.084
Total	7		
Promedio		0.460	0.983

TABLA 11.6			
Desviaciones de las propiedades críticas calculadas para mezclas quíntarias			
Sistema	No. de puntos	Tc - PRSV	Pc - PRSV
		Desviación porcent.	promedio
C1 / C2 / C3 / C4 / C5	2	2.091	6.612
C1 / C2 / C3 / C5 / C6	1	1.885	10.649
C2 / C3 / C4 / C5 / C6	1	0.799	1.239
C5 / C6 / C7 / C8 / C9	1	0.000	0.488
C1 / C2 / C3 / C4 / N	1	0.583	1.369
Total	6		
Promedio		1.241	4.495

	Tc - PRSV	Pc - PRSV
Total General de Puntos	160	157
Promedio General	0.642	2.211

Los resultados para sistemas multicomponentes son nuevamente inmejorables, no observándose ninguna desmejora con respecto a los obtenidos para sistemas binarios. Las desviaciones raramente superan el 2% para las temperaturas críticas y el 3% para las presiones, excepto en dos sistemas quíntarios que introducen algo de ruido y elevan excesivamente el promedio de error de éstos.

De igual manera que para los sistemas binarios se observa que el funcionamiento de la ecuación mejora ostensiblemente en tanto los componentes de las mezclas de hidrocarburos sean más pesados. En los trabajos de Spear et al. (1971) se correlacionó el error promedio en el cálculo de las presiones críticas contra la sumatoria de los pesos moleculares de los componentes de sistemas ternarios y se obtuvieron líneas rectas con pendientes negativas. Además, la presencia del nitrógeno, que generalmente ocasiona graves dificultades en cálculos del equilibrio líquido - vapor, apenas se resiente.

Una vez más es claro que las desviaciones en las temperaturas críticas son predominantemente positivas, mientras que las referentes a las presiones están distribuidas de forma homogénea.

Como es evidente, la técnica es fácilmente extensible a mezclas con un mayor número de componentes, aunque a expensas de un mayor tiempo de cómputo.

Las desviaciones globales encontradas son difíciles de creer. La predicción de las temperaturas críticas cae dentro del 1% y la correspondiente a las presiones no alcanza el 2.5%. Definitivamente la predicción de volúmenes críticos debe efectuarse por un procedimiento alterno.

Cuando se considera el amplio intervalo de composiciones, el hecho de que la presión crítica mínima considerada se septuplica hasta la máxima y la temperatura crítica mínima examinada se cuadruplica hasta la máxima, la precisión obtenida es magnífica y por ende aplicable a cálculos de Ingeniería.

Dada la extrema dificultad en la determinación empírica de las propiedades críticas y considerando la magnitud de las discrepancias observadas con los valores calculados, puede decirse que tal error es de igual magnitud que la incertidumbre experimental.

Finalmente, como es natural suponer, podrían hallarse resultados aún más precisos utilizando reglas de mezclado más sofisticadas y ecuaciones de estado más complejas, pero en virtud de lo encontrado, la presente alternativa posee lo que cualquier método de predicción requiere a decir de un ingeniero; simplicidad, rapidez y eficiencia.

Una interesante comparación se ofrece en la siguiente tabla entre los resultados obtenidos para algunos de los sistemas multicomponentes analizados, usando las ecuaciones PRSV (presente estudio), SRK (Khalil, 1979) y SPHCT (García - Sánchez, 1992).

TABLA 11.7							
Comparación de las temperaturas críticas calculadas usando las ecuaciones de estado SRK, SPHCT y PRSV							
Mezcla	Tc - exp (K)	SRK (K)	Desv. (%)	SPHCT (K)	Desv. (%)	PRSV (K)	Desv. (%)
1	438.15	440.24	0.477	451.49	3.045	439.90	0.399
2	385.92	392.23	1.635	398.68	3.306	388.57	0.687
3	400.37	406.13	1.439	414.11	3.432	403.82	0.862
4	391.48	399.15	1.959	406.89	3.936	394.37	0.738
5	421.48	428.62	1.694	439.46	4.266	425.26	0.897
6	415.92	423.19	1.748	433.77	4.292	419.96	0.971
7	322.03	329.68	2.375	336.70	4.555	327.02	1.549
8	322.03	330.47	2.621	337.41	4.776	327.55	1.714
9	313.70	323.74	3.200	329.84	5.145	320.81	2.266
10	313.70	324.31	3.382	330.36	5.311	321.20	2.391
11	397.15	405.56	2.117	412.72	3.920	403.57	1.616
12	428.81	431.09	0.532	441.55	2.971	430.47	0.387
13	450.20	451.03	0.184	465.42	3.381	450.72	0.115
14	310.92	312.87	0.627	319.39	2.724	311.06	0.045
15	423.15	428.36	1.231	437.49	3.389	424.74	0.376
16	405.87	411.27	1.330	420.21	3.533	410.18	1.062
17	417.92	420.30	0.569	427.73	2.347	419.36	0.344
18	313.70	318.29	1.463	323.22	3.035	315.26	0.497
19	199.26	201.43	1.089	206.86	3.814	198.85	-0.206
20	193.87	195.73	0.959	201.89	4.137	194.26	0.201
21	196.53	199.15	1.333	204.07	3.836	197.58	0.534
22	199.54	202.18	1.323	207.27	3.874	200.70	0.581
23	541.26	541.20	-0.011	561.88	3.810	541.26	0.000
24	310.53	326.16	5.033	319.95	3.033	316.38	1.884
25	308.42	325.05	5.392	322.68	4.623	315.96	2.445
26	387.03	396.29	2.392	402.74	4.059	393.75	1.736
27	385.42	390.63	1.352	395.81	2.696	388.50	0.799
Promedio			1.758		3.750		0.937

TABLA 11.8

Comparación de las presiones críticas calculadas usando las ecuaciones de estado SRK, SPHCT y PRSV

Mezcla	Pc - exp (bar)	SRK (bar)	Desv. (%)	SPHCT (bar)	Desv. (%)	PRSV (bar)	Desv. (%)
1	66.12	63.28	-4.295	63.75	-3.584	62.78	-5.051
2	76.05	75.79	-0.342	74.08	-2.590	74.39	-2.183
3	64.05	62.75	-2.030	63.21	-1.311	62.20	-2.888
4	81.01	81.29	0.346	82.51	1.852	82.48	1.814
5	71.56	71.05	-0.713	71.01	-0.768	70.36	-1.677
6	70.60	70.02	-0.821	70.03	-0.807	69.32	-1.813
7	86.74	86.46	-0.323	88.29	1.787	86.24	-0.576
8	92.04	91.84	-0.217	92.32	0.304	90.60	-1.564
9	92.32	91.24	-1.170	92.64	0.347	90.93	-1.506
10	97.97	95.53	-2.490	95.92	-2.092	94.47	-3.572
11	56.02	55.75	-0.482	56.75	1.303	55.21	-1.446
12	41.88	41.80	-0.191	45.05	7.569	41.64	-0.573
13	38.80	38.02	-2.010	40.91	5.438	37.88	-2.371
14	82.71	83.09	0.459	90.70	9.660	84.03	1.596
15	74.12	74.35	0.310	73.92	-0.270	73.52	-0.809
16	51.13	50.76	-0.724	53.14	3.931	50.49	-1.252
17	45.06	44.40	-1.465	46.97	4.239	44.12	-2.086
18	89.63	90.33	0.781	90.31	0.759	90.11	0.535
19	53.41	55.48	3.876	57.52	7.695	52.78	-1.179
20	49.32	50.50	2.392	53.09	7.644	48.84	-0.973
21	51.80	53.68	3.629	55.41	6.969	51.82	0.039
22	54.56	57.31	5.040	58.40	7.038	55.31	1.375
23	30.93	30.89	-0.129	32.71	5.755	30.78	-0.485
24	137.48	145.97	6.175	141.71	3.077	152.12	10.649
25	137.00	149.20	8.905	143.56	4.788	152.80	11.533
26	72.20	70.50	-2.354	71.13	-1.482	70.98	-1.690
27	56.24	56.39	0.267	57.27	1.831	55.54	-1.245
Promedio			1.923		3.514		2.314

Las tablas anteriores demuestran una amplia superioridad de la ecuación PRSV en cuanto a la determinación de las temperaturas críticas, siendo la mejor para todas las mezclas; seguida de la SRK y por último la SPHCT. Las presiones críticas fueron mejor calculadas por la SRK, aunque muy cerca está la PRSV.

Es evidente que los resultados de las dos ecuaciones cúbicas son muy similares e igualmente satisfactorios, en tanto que la ecuación emergida de la Mecánica Estadística, para el tipo de sistemas considerados en esta investigación es bastante inferior.

Jubilosamente se puede contemplar como más de cien años de investigación en dos ramas de la Termodinámica desde los Inicios con van der Waals (1873) y Gibbs (1878) hasta Reid y Modell (1977) y Stryjek y Vera (1986), se conjugan armoniosamente y

completan el ciclo vital de la ciencia, dando como resultado un método robusto, amplio y preciso, enteramente aplicable para desarrollos tecnológicos. ¡El sueño de van der Waals hecho realidad!

CONCLUSIONES

- El método de predicción de propiedades críticas (presión, temperatura y volumen) basado en los criterios termodinámicos rigurosos de Gibbs, acoplado con ecuaciones de estado cúbicas es robusto, sencillo y eficiente.
- Las desviaciones globales obtenidas para la SRKM fueron: 0.652% para las temperaturas críticas, 2.077% para presiones críticas y 19.935% para volúmenes críticos.
- Las desviaciones globales obtenidas para la PRSV fueron: 0.642% para las temperaturas críticas, 2.211% para presiones críticas y 10.713% para volúmenes críticos.
- Las ecuaciones SRKM y la PRSV son igualmente precisas en lo que se refiere a temperaturas y presiones críticas, pero ésta última es superior en lo que respecta a los volúmenes críticos.
- Los resultados son igualmente buenos para hidrocarburos como para dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y nitrógeno.
- Los errores disminuyen conforme los hidrocarburos implicados en la mezcla son más pesados y aumentan cuando la diferencia en el número de carbonos de los mismos crece.
- El procedimiento es fácilmente extensible a mezclas de cualquier número de componentes, aunque el tiempo de cómputo se incrementa.
- El método predice la aparición de inmiscibilidad líquido - líquido y permite calcular puntos críticos de esta clase, así como puntos críticos terminales y puntos de consolución.
- El método es enteramente aplicable a cálculos de diseño de Ingeniería.

SUGERENCIAS

- Aplicar el método propuesto haciendo uso de ecuaciones cúbicas de tres parámetros, como la ecuación de Teja y Patel (1982) ó ecuaciones emergidas de la Mecánica Estadística. Esto mejoraría considerablemente la predicción de los volúmenes críticos ya que aquella ecuación presenta un factor de compresibilidad crítico ajustable.
- Emplear reglas de mezclado más flexibles, como la de Panagiotopoulos y Reid de dos parámetros ó la de Wong y Sandler de tres. Con ello se conseguiría reducir los errores en el tratamiento de mezclas asimétricas.
- Cubriendo los puntos anteriores sería interesante el análisis de sistemas que incluyan sustancias altamente polares como alcoholes y cetonas, ó de difícil tratamiento como el hidrógeno y los aromáticos.
- Probar la predicción de parámetros de Interacción binaria con determinaciones de propiedades críticas.
- Investigar con diferentes ecuaciones de estado si es posible reproducir cuantitativamente las complejas topologías de las curvas de puntos críticos cuando se presentan fenómenos de Inmiscibilidad líquido - líquido parcial, total y azeotropía; implicando puntos críticos terminales y puntos de consolución.

REFERENCIAS

1) LIBROS

- ♦ Bazúa Rueda, E., "Notas del Curso de Equilibrio Físico", U.N.A.M. (1994).
- ♦ Callen, H. B., "Thermodynamics", Wiley, New York (1960).
- ♦ Comstock, M.J., "Supercritical Fluid Science and Technology", ACS Symposium Series, Washington D.C., 1988.
- ♦ DECHEMA, "Chemistry Data Series" (1977).
- ♦ García Colín Scherer, L., "Introducción a la Termodinámica Clásica", 3a edición, Trillas (1986).
- ♦ Kiran E. and Brennecke, J.F., "Supercritical Fluid Engineering Science", ACS Symposium Series 514, L.A. California, 1991.
- ♦ Martín K., Ropolyi L., and Szegedi P., "Thermodynamics: History, Facts, Trends, Debates", World Scientific.
- ♦ Modell, M., and R. C. Reid, "Thermodynamics and Its Applications", Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1974).
- ♦ Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N. and Gomez de Acevedo, E., "Molecular Thermodynamics of Fluid - Phase Equilibria", 2nd edition, Prentice Hall (1986).
- ♦ Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E., "The Properties of Gases and Liquids", 4th edition, McGraw Hill (1987).
- ♦ Smith, J.M., and H.C. Van Ness, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 4th edition, McGraw Hill (1987).
- ♦ Tisza, L., "Generalized Thermodynamics", M.I.T. Press, Cambridge, Mass. (1966).
- ♦ Walas, S.M., "Phase Equilibria in Chemical Engineering", Butterworth Pub. (1985).

2) ARTÍCULOS

- Anderko, A., "Equation of State Methods for the Modeling of Phase Equilibria", *Fluid Phase Equilibria*, 61, 145 (1990).
- Anselme, M.J. and A.S. Teja, "Critical Properties of Dilute Multicomponent Mixtures", *A.I.Ch.E. J.*, 36, 897 (1990).
- Ashour, I., and G. Aly, "Representation of vapor-liquid equilibria using selected equations of state", *Fluid Phase Equilibria*, 98, 55 (1994).
- Beegle, L.B., M. Modell, and R.C. Reid, "Legendre Transforms and Their Application in Thermodynamics", *A.I.Ch.E. J.*, 20, 1194 (1974).
- Beegle, L.B., M. Modell, and R.C. Reid, "Thermodynamic Stability Criterion of Pure Substances and Mixtures", *A.I.Ch.E. J.*, 20, 1200 (1974).
- Billingsley, D.S. and S. Lam, "Critical Calculation with Nonzero Interaction Parameters", *A.I.Ch.E. J.*, 32, 1393 (1986).
- Boberg, T.C. and R.R. White, "Prediction of Critical Mixtures", *Ind.Eng.Chem. Fundam.*, 1, 41 (1962).
- Chu, T.C., et al., "Vapor - Liquid Equilibrium of Methane - n-Pentane System at Low Temperatures and High Pressures", *J.Chem.Eng.Data*, 21, 41 (1976).
- Chueh, P.L. and J.M. Prausnitz, "Vapor - Liquid Equilibria at High Pressures: Calculation of Critical Temperatures, Volumes, and Pressures of Nonpolar Mixtures", *A.I.Ch.E. J.*, 13, 1107 (1967).
- Cota, H.M., and G. Thodos, "Critical Temperatures and Critical Pressures of Hydrocarbon Mixtures: Methane - Ethane - n-Butane System", *J.Chem.Eng.Data*, 7, 62 (1962).
- De Swaan Arons, J., "Fascinating Phenomena in the Critical Region of Mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, 52, 319 (1989).
- De Swaan Arons, J., "The Systematic Study of Phase Behaviour and the Emerging Coherence of Phenomena", *Fluid Phase Equilibria*, 104, 97 (1995).
- Donnelly, H.G., and D.L. Katz, "Phase Equilibria in the Carbon Dioxide - Methane System", *Ind.Eng.Chem.*, 46, 511 (1954).
- Dmian, A., "Use Process Simulation to Improve Plant Operations", *Chem.Eng.Progress*, September 1994.

- ◆ Forman, J.C., and G. Thodos, "Experimental Determination of Critical Temperatures and Pressures of Mixtures: the Methane - Ethane - n-Butane System", *A.I.Ch.E. J.*, 8, 209 (1962).
- ◆ Gao, G., et al., "A simple correlation to evaluate binary interaction parameters of the Peng - Robinson equation of state: binary light hydrocarbon systems", *Fluid Phase Equilibria*, 74, 85 (1992).
- ◆ García - Sánchez, F., "Critical point calculations for oil reservoir fluid systems using the SPHCT equation of state", *Fluid Phase Equilibria*, 81, 39 (1992).
- ◆ Gibbs, J.W., "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances" (October 1876 - May 1877), "Collected Works" Vol. 1, pp. 55, Yale Univ. Press, New Haven, Conn. (1928).
- ◆ Grieves, R.B. and G. Thodos, "The Critical Temperatures of Ternary Hydrocarbon Systems", *Ind.Eng.Chem. Fundam.*, 1, 45 (1962).
- ◆ Heldemann, R.A., and A.M. Khalil, "The Calculation of Critical Points", *A.I.Ch.E. J.*, 26, 769 (1980).
- ◆ Herlihy, J.C. and G. Thodos, "Vapor - Liquid Equilibrium Constants: Ethane - n-Butane - n-Pentane System at 150°F", *J.Chem.Eng.Data*, 7, 348 (1962).
- ◆ Hicks, C.P., and C.L. Young, "The Gas -Liquid Critical Properties of Binary Mixtures", *Chem.Rev.*, 75, 119 (1975).
- ◆ Huron, M.J., G.N. Dufour, and J. Vidal, "Vapor-Liquid Equilibrium and Critical Locus Curve Calculations with the Soave Equation for Hydrocarbon Systems with Carbon Dioxide and Hydrogen Sulphide", *A.I.Ch.E. J.*, 26, 902 (1980).
- ◆ Huron, M.J., "Use of the Soave equation of state and of the stability conditions for calculating the critical points of binary mixtures", *Chem.Eng.Sci.*, 31, 837 (1976).
- ◆ Katz, D.L., and F. Kurata, "Retrograde Condensation", *Ind.Eng.Chem.*, 32, 817 (1940).
- ◆ Kay, W.B., "Liquid - Vapor Equilibrium Relations in the Ethane - n-Heptane System", *Ind.Eng.Chem.*, 30, 459 (1938).
- ◆ Kay, W.B., "Liquid - Vapor Equilibrium Relations in Binary Systems: the Ethane - n-Butane System", *Ind.Eng.Chem.*, 32, 353 (1940).
- ◆ Kay, W.B., "Liquid - Vapor Equilibrium Relations in Binary Systems: n-Butane - n-Heptane System", *Ind.Eng.Chem.*, 33, 590 (1941).

- ◆ Kay, W.B., "Liquid - Vapor Equilibrium Relations In Binary Systems: the Ethylene - n-Heptane System", *Ind.Eng.Chem.*, 40, 1459 (1948).
- ◆ Kay, W.B., and D.B. Brice, "Liquid - Vapor Equilibrium Relations in the Ethane - Hydrogen Sulfide System", *Ind.Eng.Chem.*, 45, 615 (1953).
- ◆ Kay, W.B., and G.M. Rambosek, "Liquid - Vapor Equilibrium Relations in Binary Systems: the Propane - Hydrogen Sulfide System", *Ind.Eng.Chem.*, 45, 221 (1953).
- ◆ Kay, W.B., " Vapor - Liquid Equilibrium Relationships of Binary Systems: Propane - n-Alkane Systems, n-Hexane and n-Heptane", *J.Chem.Eng.Data*, 16, 137 (1971).
- ◆ Kay, W.B., J. Genco, and D.A. Fichtner, " Vapor - Liquid Equilibrium Relationships of Binary Systems: Propane - n-Octane and n-Butane - n-Octane", *J.Chem.Eng.Data*, 19, 275 (1974).
- ◆ Kohn, J.P., and F. Kurata, "Heterogeneous Phase Equilibria of the Methane - hydrogen Sulfide System", *A.I.Ch.E. J.*, 4, 211 (1958).
- ◆ Kohn, J.P., "Heterogeneous Phase and Volumetric Behavior of the Methane - n-Heptane System at Low Temperatures", *A.I.Ch.E. J.*, 7, 514 (1961).
- ◆ Kumar, S.K., and R.C. Reid, "Derivation of the Relationships between Partial Derivatives of Legendre Transforms", *A.I.Ch.E. J.*, 32, 1224 (1986).
- ◆ Lin, Y.N., et al, "Vapor - Liquid Equilibrium of the Methane - n-Hexane System at Low Temperature", *J.Chem.Eng.Data*, 22, 402 (1977).
- ◆ Llave, F.M., K.D. Luks, and J.P. Kohn, "Three - Phase Liquid - Liquid - Vapor Equilibria In the Methane + Ethane + n-Hexane and Methane + Ethane + n-Heptane Systems", *J.Chem.Eng.Data*, 31, 418 (1986).
- ◆ Martin, J.J., "Equations of State", *Ind.Eng.Chem.*, 59, 34 (1967).
- ◆ Martin, J.J., "Cubic Equations of State - Which?", *Ind.Eng.Chem. Fundam.*, 18, 81 (1979).
- ◆ Mathias, P.M., "A Versatile Phase Equilibrium Equation of State", *Ind.Eng.Chem. Process Des.Dev.*, 22, 385 (1983).
- ◆ Mathias, P.M., J.F. Boston, & S. Watanasiri, "Effective Utilization of Equations of State for Thermodynamic Properties In Process Simulation", *A.I.Ch.E. J.*, 30, 182 (1984).

- ◆ Matschke, D.E., and G. Thodos, "Vapor - Liquid for the Ethane - Propane System", *J.Chem.Eng.Data*, 7, 232 (1962).
- ◆ Mehra, V.S., and G. Thodos, "The Methane - Propane - n-Pentane System", *J.Chem.Eng.Data*, 7, 497 (1962).
- ◆ Michelsen, M.L., and R.A. Heidemann, "Calculation of Critical Points from Two-Constant Equations of State", *A.I.Ch.E. J.*, 27, 521 (1981).
- ◆ Moldover, M.R., and J.S. Gallagher, "Critical Points of Mixtures: An Analogy with Pure Fluids", *A.I.Ch.E. J.*, 24, 267 (1978).
- ◆ Munoz, F., and E.H. Chmowltz, "Critical phenomena in mixtures. I. Thermodynamic theory for the binary critical azeotrope", *J.Chem.Phys.*, 99, 5438 (1993).
- ◆ Munoz, F., and E.H. Chmowltz, "Critical phenomena in mixtures. II. Synergistic and other effects near mixture critical points", *J.Chem.Phys.*, 99, 5450 (1993).
- ◆ Nishiumi, H. and T. Arai, "Generalization of the Binary Interaction Parameter of the Peng - Robinson Equation of State by Component Family", *Fluid Phase Equilibria*, 42, 43 (1988).
- ◆ Nysewander, C.N., B.H. Sage, and W.N. Lacey, "Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems: the Propane - n-Butane System in the Critical Region", *Ind.Eng.Chem.*, 32, 118 (1940).
- ◆ Olds, R.H., et al., "Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems: the n-Butane - Carbon Dioxide System", *Ind.Eng.Chem.*, 41, 475 (1949).
- ◆ Patel, N.C., and A.S. Teja, "A New Cubic Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures", *Chem.Eng.Sci.*, 37, 463 (1982).
- ◆ Peng, D.Y., and D.B. Robinson, "A New Two-Constant Equation of State", *Ind.Eng.Chem. Fundam.*, 15, 59 (1976).
- ◆ Peng, D.Y., and D.B. Robinson, "A Rigorous Method for Predicting the Critical Properties of Multicomponent Systems from an Equation of State", *A.I.Ch.E. J.*, 23, 137 (1977).
- ◆ Poettmann, F.H., and D.L. Katz, "Phase Behavior of Binary Carbon Dioxide - Paraffin Systems", *Ind.Eng.Chem.*, 37, 847 (1945).
- ◆ Reamer, H.H., B.H. Sage, and W.N. Lacey, "Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems: Volumetric and Phase Behavior of the Methane - Propane System", *Ind.Eng.Chem.*, 42, 534 (1950).

- ◆ Reamer, H.H., B.H. Sage, and W.N. Lacey, "Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems: Volumetric and Phase Behavior of the Methane - Hydrogen Sulfide System", *Ind.Eng.Chem.*, 43, 976 (1951).
- ◆ Reamer, H.H., B.H. Sage, and W.N. Lacey, "Phase Equilibria In Hydrocarbon Systems: Methane - n-Butane - Decane System at 40°F", *J.Chem.Eng.Data*, 8, 508 (1963).
- ◆ Reamer, H.H., and B.H. Sage, "Phase Equilibria In Hydrocarbon Systems: Volumetric and Phase Behavior of the n-Decane - CO₂ System", *Ind.Eng.Chem.*, 43, 976 (1951).
- ◆ Redlich O., and J.N.S. Kwong, "On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions", *Chem.Rev.*, 44, 233 (1949).
- ◆ Reid, R.C., and B.L. Beegle, "Critical Point Criteria in Legendre Transform Notation", *A.I.Ch.E. J.*, 23, 726 (1977).
- ◆ Roberts, L.R., et al., "Methane - n-Butane System In the Two-Phase Region", *J.Chem.Eng.Data*, 7, 484 (1962).
- ◆ Sage, B.H., et. al., "Phase Equilibria In Hydrocarbon Systems: Volumetric and Phase Behavior of Methane- n-Pentane System", *Ind.Eng.Chem.*, 34, 1108 (1942).
- ◆ Schweltzer O.R., and C.E. Wales, "Phase Rule and Equilibria Relations. Part I", *Chem.Eng.*, May 27, 1963 (117).
- ◆ Schweltzer O.R., and C.E. Wales, "Phase Rule and Equilibria Relations. Part II", *Chem.Eng.*, June 24, 1963 (111).
- ◆ Schweltzer O.R., and C.E. Wales, "Phase Rule and Equilibria Relations. Part IV", *Chem.Eng.*, Aug. 19, 1963 (167).
- ◆ Sengers, J.V., and A.L. Sengers, "The Critical Region", *Chem.Eng.News*, 46, 104 (1968).
- ◆ Smith D.H., and J.J. Lynch, "Modeling of fluid phase equilibrium of multicomponent hydrocarbon mixtures in the critical region", *Fluid Phase Equilibria*, 98, 35 (1994).
- ◆ Soave, G., "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State", *Chem.Eng.Sci.*, 27, 1197 (1972).
- ◆ Soave, G., "Improvement of the Van der Waals Equation of State", *Chem.Eng.Sci.*, 39, 357 (1984).

- ◆ Spear, R.R., R.L. Robinson Jr., and K.C. Chao, "Critical States of Mixtures and Equations of State", *Ind.Eng.Chem. Fundam.*, **8**, 2 (1969).
- ◆ Spear, R.R., R.L. Robinson Jr., and K.C. Chao, "Critical States of Ternary Mixtures and Equations of State", *Ind.Eng.Chem. Fundam.*, **10**, 588 (1971).
- ◆ Stryjek R., and J.H. Vera, "PRSV: An Improved Peng - Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures", *Can.J.Chem.Eng.*, **64**, 323 (1986).
- ◆ Stryjek R., and J.H. Vera, "PRSV - An Improved Peng - Robinson Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Nonideal Mixtures", *Can.J.Chem.Eng.*, **64**, 334 (1986).
- ◆ Stryjek R., and J.H. Vera, "PRSV2: A Cubic Equation of State for Accurate Vapor - Liquid Equilibria Calculations", *Can.J.Chem.Eng.*, **64**, 820 (1986).
- ◆ Teja, A.S. and J.S. Rowlinson, "The prediction of the thermodynamic properties of fluids and fluid mixtures - IV. Critical and azeotropic states", *Chem.Eng.Sci.*, **28**, 529 (1973).
- ◆ Teja, A.S., R.L. Smith, and S.I. Sandler, "The Calculation of Critical Points of Fluid Mixtures - Effect of Improved Pure Component Critical Point Representation", *Fluid Phase Equilibria*, **14**, 265 (1983).
- ◆ Valderrama, J.O., S. Obaldur-Rehman, and L.A. Cisternas, "Generalized Interaction Parameters in Cubic Equations of State for CO₂ - n - Alkane Mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, **40**, 217 (1988).