# Equilibrio de un componente

La condición de equilibrio de fases indica que

$$\mu_k^\alpha = \mu_k^\beta$$

Notemos que en el caso de un componente puro, $\mu_k^\alpha = g_k^\alpha$.

$$d\mu_k^\alpha = d\mu_k^\beta$$

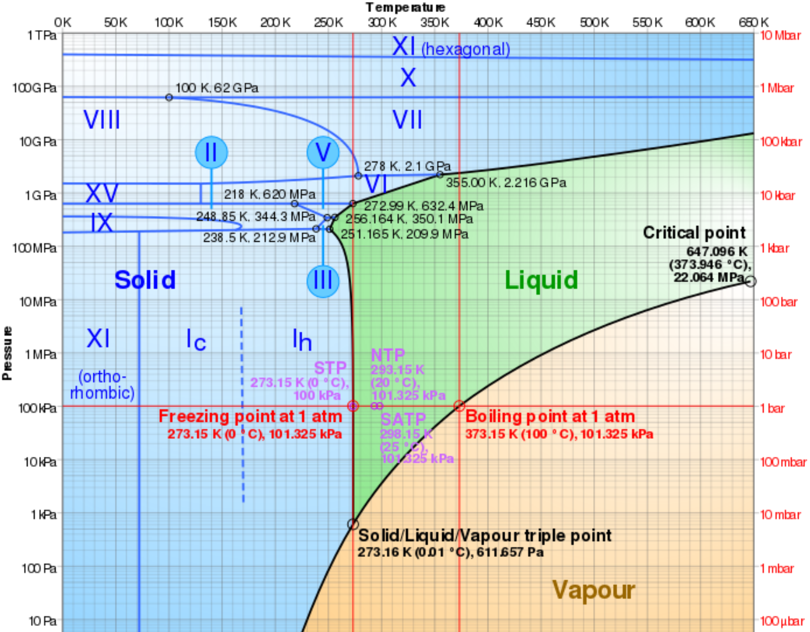
Recordando que $dg = vdp - sdT$,

$$v^\alpha dp - s^\alpha dT = v^\beta dp - s^\beta dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s^\beta - s^\alpha}{v^\beta - v^\alpha}$$

Esta ecuación describe la curva de coexistencia entre dos fases para un componente puro.

# Diagrama presión-temperatura



# Aplicaciones de la ecuación de Clapeyron

La ecuación de Calpeyron nos permite describir la curva de coexistencia entre dos fases.

## Clapeyron-Clausius

Si $v^{\alpha} \ll v^{V}$ y $v^{V} = RT/P$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h^{vap} P}{RT^2}$$

$$\frac{d\ln P}{d1/T} = -\frac{\Delta h^{vap}}{R}$$

$$\ln\left(\frac{P}{P_1}\right) = -\frac{\Delta h^{vap}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right)$$

# Aplicaciones de la ecuación de Clapeyron

## Curva de fusión

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h^f}{T \Delta v^f}$$

$$T = T_f \exp\left(\frac{\Delta v^f \Delta P}{\Delta h^f}\right)$$

$$T - T_f \approx T_f \frac{\Delta v^f \Delta P}{\Delta h^f}.$$

Queda claro a partir de lo anterior que el punto de fusión de un componente es, en general, una función débil de la presión.

# Diagramas energía libre-temperatura o presión

Recordemos que,

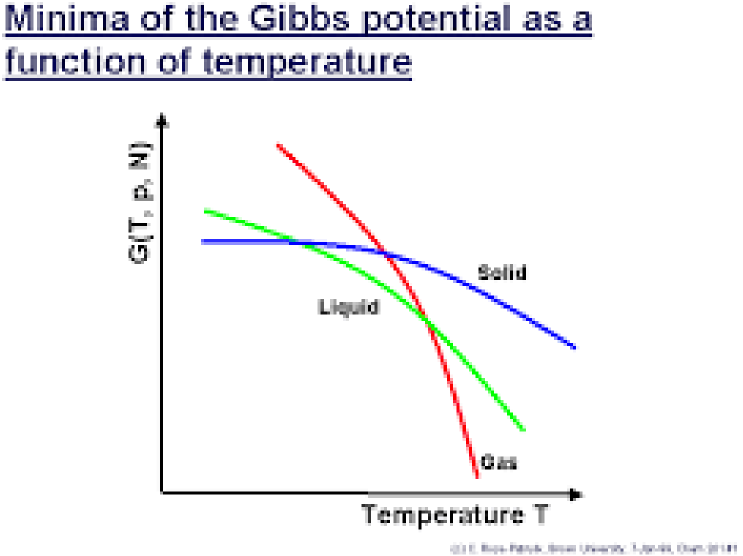
$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = -s$$
$$\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T = v$$

Luego, si queremos hacer un diagrama de $g$ contra $T$ a $P$ constante, la pendiente de la curva en cada punto estará dada por $-s$.

Para construir estos diagramas hay que tener en cuenta 3 cosas:

- La fase estable es aquella que tiene menor energía libre.
- Cuando hay coexistencia entre dos o más fases, los potenciales químicos deben ser iguales.
- La pendiente de la curva en cada punto es $-s$

# Diagramas energía libre-temperatura-Transición de primer orden



# Ecuaciones de estado cúbicas

Las ecuaciones de estado cúbicas son muy útiles para describir el comportamiento $P-v-T$ de sustancias y mezclas. En general,

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{(v-\eta)\,\theta}{(v-b)\,(v^2+\delta v+\epsilon)}$$

O, equivalentemente,

$$0 = Z^3 + \alpha Z^2 + \beta Z + \gamma$$

Por ejemplo, la ecuación de estado de Peng-Robinson,

$$\begin{aligned} P &= \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v\,(v+b)+b\,(v-b)} \\ 0 &= Z^3 + (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - AB + B^2 + B^3 \\ A &= \frac{aP}{(RT)^2} \\ B &= \frac{bP}{RT} \end{aligned}$$

# Formas de resolver la cúbica

- Fórmula de Cardano (Analítico).
- Newton-Raphson (Numérico).
- Usar una combinación de ambos.

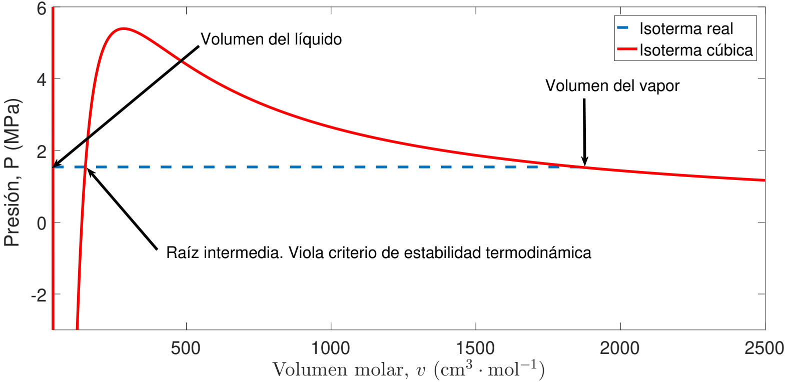
En el caso de los métodos numéricos, es necesario especificar un valor inicial para hallar el $Z$ correcto.

- $Z^0 = 0$ raíz del líquido.
- $Z^0 = 1$ raíz del vapor.

En general, tenemos $Z_0 \leq Z_1 \leq Z_2$ y

- $Z_2$ da el valor del vapor.
- $Z_0$ da el valor del líquido.
- $Z_1$ no tiene sentido físico (viola criterio de estabilidad mecánica).

# Forma de una isoterma para una EOS cúbica



# Funciones de apartamiento-Peng-Robinson

## Propiedades residuales

$$h^R = RT(Z-1) + \frac{T\frac{da}{dT} - a}{\sqrt{8}b} \ln\left(\frac{Z + (1+\sqrt{2})B}{Z + (1-\sqrt{2})B}\right)$$

$$s^R = R\ln(Z-B) + \frac{\frac{da}{dT}}{\sqrt{8}b} \ln\left(\frac{Z + (1+\sqrt{2})B}{Z + (1-\sqrt{2})B}\right)$$

$$\ln(\phi) = (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{\sqrt{8}B} \ln\left(\frac{Z + (1+\sqrt{2})B}{Z + (1-\sqrt{2})B}\right)$$

Las propiedades totales las podemos calcular como,

$$M = M^{ig} + M^R$$

# Determinación de la curva de equilibrio líquido-vapor

Condiciones de equilibrio,

$$f^V = f^L$$
$$\phi^V P = \phi^L P$$
$$\phi^V = \phi^L$$

Si nos encontramos en ELV, fijar $T$ o $P$ determina la restante por medio de alguna de las ecuaciones anteriores.
Por lo tanto, dada $T$ (o $P$), $P$ (o $T$) se determina por alguna de estas condiciones,

$$\phi^V - \phi^L = 0$$
$$\frac{\phi^L}{\phi^V} - 1 = 0$$
$$\ln(\phi^V) - \ln(\phi^L) = 0$$

# Determinación de la curva de ELV

Un posible esquema iterativo para hallar $P$ dado $T$ puede ser:

1. Proponer $P$
2. Calcular $A$ y $B$.
3. Hallar $Z^V$ y $Z^L$ a partir de cúbica.
4. Calcular $\phi^L$ y $\phi^V$.
5. ¿$|\phi^L/\phi^V - 1| \leq \varepsilon$?
   Sí-Terminar.
   No-Volver a 1, reestimando $P$

Para reestimar $P$ podemos hacer uso de algún método, por ejemplo, secante.
Es importante estimar bien la presión inicial, para evitar hallar soluciones triviales a esa ecuación, donde ambas fases son idénticas.

# Equilibrio líquido-vapor usando EOS cúbicas en S.M.

- En el caso de sistemas multicomponentes, la ecuación de estado cúbica no cambia, pero es necesario estimar los parámetros para la mezcla.
- Esto lleva a la elección de reglas de mezclado.
- Notemos que, en general, las composiciones de las fases líquida y vapor son diferentes, por lo cual debemos estimar los parámetros para cada fase. El factor de compresibilidad se obtiene de resolver la cúbica con los parámetros que corresponden a la fase.
- La entalpía y entropía residuales se calculan con las mismas fórmulas, salvo que serán funciones de la composición. Las derivadas que aparezcan deben calcularse para la mezcla.

# Reglas de mezclado de VdW-Coeficientes de fugacidad

Reglas de mezclado,

$$B = \sum z_k B_k$$
$$A = \sum \sum z_i z_j \sqrt{A_i A_j} \left(1 - k_{ij}\right)$$

Coeficientes de fugacidad,

$$\ln\left(\hat{\phi}_k\right) = \frac{B_i}{B}\left(Z - 1\right) - \ln\left(Z - B\right) - \frac{A}{\sqrt{8}B} \dots$$
$$\dots \left(S_i - \frac{B_i}{B}\right) \ln\left(\frac{Z + (1+\sqrt{2})B}{Z + (1-\sqrt{2})B}\right)$$
$$S_i = \frac{2\sum_{k=1}^{N} z_k \sqrt{A_k A_i}(1 - k_{ik})}{A}$$

# Punto de burbuja

En un cálculo de punto de burbuja especificamos $x_k$ y $T$ (o $P$) y queremos obtener $y_k$ y $P$ (o $T$).
Las ecuaciones son,

$$
\begin{aligned}
\hat{f}_k^V &= \hat{f}_k^L \\
y_1\hat{\phi}_1^V &= x_1\hat{\phi}_1^L \\
y_2\hat{\phi}_2^V &= x_2\hat{\phi}_2^L \\
&\vdots \\
y_N\hat{\phi}_N^V &= x_N\hat{\phi}_N^L \\
\sum_{k=1}^{N} y_k &= 1
\end{aligned}
$$

# Ejercicios

Serie de ecuaciones de estado:

- Aplicaciones de Clapeyron: 6, 7 y 8.
- Equilibrio líquido vapor con fase líquida pura: 9 y 10.
- Relaciones termodinámicas: 5.