

Deducción de las condiciones de equilibrio

Consideremos el siguiente sistema bicompartimentado, el cual está aislado:



Las ecuaciones de conservación para U , V , n_k , S son,

$$U_1 + U_2 = U_t,$$

$$V_1 + V_2 = V_t,$$

$$n_k^{(1)} + n_k^{(2)} = n_k^t,$$

$$S_1 + S_2 = S_t.$$

En algún momento, t_0 , se permite el intercambio de materia, energía, etc. La entropía es una propiedad no conservada, con lo cual,

$$S_t(t \geq t_k) \geq S_t(t = t_0),$$

lo cual implica que $dS_t \geq 0$. S_t es máxima en equilibrio.

$$dS_t = dS_1 + dS_2,$$

con

$$dS_k = \frac{1}{T} dU_k + \frac{p_k}{T_k} dV_k - \sum_{i=1}^N \frac{\mu_i^{(k)}}{T} dn_i^{(k)}.$$

Notar que,

$$dU_1 + dU_2 = 0 \quad dV_1 + dV_2 = 0 \quad dn_k^{(1)} + dn_k^{(2)} = 0$$

$$0 \leq \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mu_i^{(2)}}{T_2} - \frac{\mu_i^{(1)}}{T_1} \right) dn_i^{(1)}$$

En equilibrio,

$$T_1 = T_2,$$

$$p_1 = p_2,$$

$$\mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)}.$$

Además de eso, predice cuál es el sentido en el que ocurre el transporte. Veremos más adelante en el curso que la condición $dS_t \geq 0$ no garantiza la existencia de un máximo por sí sola.

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_k}{f_k^0} \right).$$

Un detalle

En rigor de verdad, la variación de entropía del sistema se compone de dos términos,

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_i}{dt} + \frac{dS_e}{dt},$$

donde dS_i/dt es la variación de entropía por irreversibilidad intrínsecas y dS_e/dt es el intercambio con los alrededores. La Segunda Ley afirma que,

$$\frac{dS_i}{dt} \geq 0.$$

En un sistema aislado, no hay intercambio con los alrededores, con lo cual:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_i}{dt} \geq 0$$

Más adelante, veremos cómo se puede calcular dS_i/dt y su relación con la eficiencia energética de los procesos.

Problema de equilibrio de fases

Condición de equilibrio de fases,

Igualdad de potenciales químicos

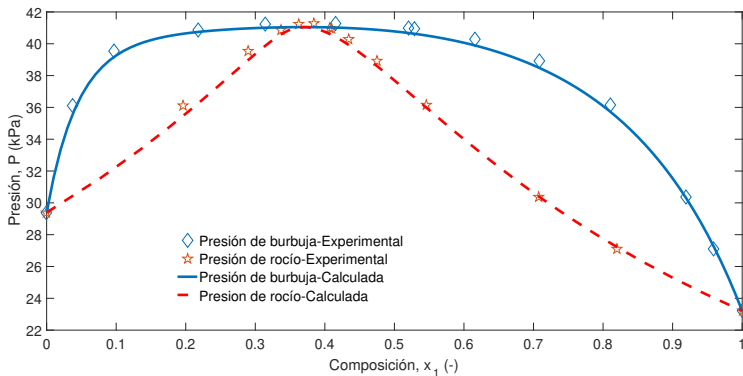
$$\mu_k^\alpha = \mu_k^\beta.$$

En cada aplicación en particular, veremos formas equivalentes de plantear esto.

Equilibrio líquido-vapor

$$\begin{aligned}\hat{f}_k^V &= \hat{f}_k^L, \\ y_k \hat{\phi}_k^V P &= x_k \hat{\phi}_k^L P, \\ y_k \hat{\phi}_k^V P &= x_k \gamma_k \phi_k^{sat} P_k^{sat} \exp \left(v_k^{sat} (P - P_k^{sat}) / RT \right).\end{aligned}$$

Diagrama de equilibrio



ELV a bajas presiones

A bajas presiones, el comportamiento de la fase vapor puede aproximarse por gas ideal y despreciarse la corrección de Poynting.

Raoult modificado

$$y_k P = x_k \gamma_k P_k^{sat}.$$

Notar que esta aproximación no es válida incluso a bajas presiones para ciertas sustancias.

Coeficiente de actividad

$$RT \ln(\gamma_k) = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_j \neq n_k}$$

Se requiere establecer algún modelo para la función $G^E = n g^E$.

Clasificaciones según su base,

- ▶ Modelos teóricos.
- ▶ Modelos semi-empíricos.
- ▶ Modelos empíricos.

Clasificaciones según su objetivo

- ▶ Para correlacionar (NRTL, Margules, UNIQUAC, Wilson).
- ▶ Para predecir (Scatchard-Hildebrand, UNIFAC).

Condiciones que debe cumplir la función g^E :

$$g^E(x_k = 1) = 0$$

Determinación de γ_k

Existen diversas formas de obtener los coeficientes de actividad, dependiendo de las características del sistema. A partir de datos de ELV,

$$\gamma_k = \frac{y_k P}{x_k P_k^{sat}}$$

Condiciones que deben satisfacer los coeficientes de actividad,

$$\lim_{x_k \rightarrow 1} \gamma_k = 1,$$

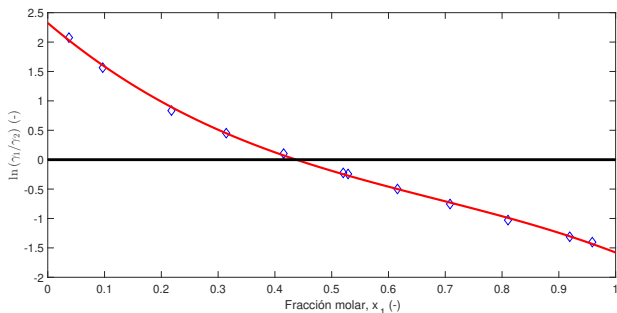
$$\sum_{k=1}^N x_k d(\ln(\gamma_k))_{T,p} = 0.$$

La última ecuación es muy útil porque permite verificar consistencia o bien calcular el valor de un coeficiente de actividad a partir del otro (útil, e.g. soluciones de electrolitos).

Test integral

Test integral

$$\int_0^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 = 0 = \int_0^1 f(x_1) dx_1.$$



Cálculo de la integral:

- ▶ Numéricamente, usando los datos experimentales.
- ▶ Ajustar los datos y calcular la integral analíticamente.

Criterio,

$$\left| \frac{|A_1| - |A_2|}{|A_1| + |A_2|} \right| \leq 0,02$$

En el ejemplo, $A_1 = 0,4289$, $A_2 = -0,4311$; la cuenta es -0.0025.
El test se utiliza generalmente para datos isoterms ¿Por qué?

Diagramas de equilibrio-Cálculo

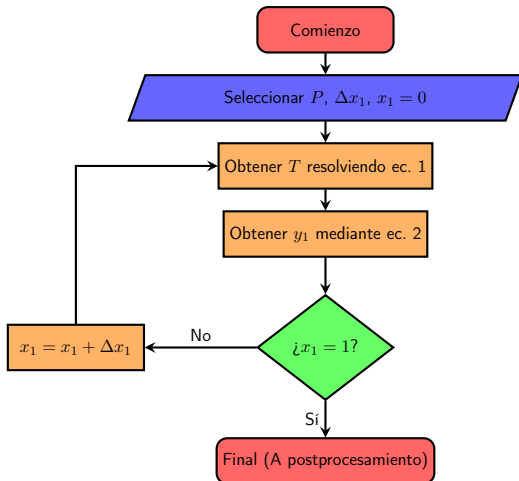
Algunos diagramas de equilibrio de interés son $T - x - y$, $P - x - y$, $x - y$. Para realizarlos, es necesario especificar alguna variable y barrer el rango de otra. Por ejemplo, en el caso $T - x - y$, fijamos P y utilizamos x_1 desde 0 hasta 1. Cuando usamos Raoult modificado, podemos escribir:

$$P = x_1 \gamma_1(T) P_1^{sat}(T) + x_2 \gamma_2(T) P_2^{sat}(T). \quad (1)$$

Podemos utilizar esta ecuación para resolver para T a cada composición x_1 y luego obtener y_1 como,

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P}. \quad (2)$$

Esquema de cálculo-Diagrama $T - x - y$



Tipos de ajuste:

1. Coeficientes de actividad, $\ln(\gamma_k)$.
2. Presión de burbuja.
3. Energía de Gibbs en exceso, g^E .

El problema de ajuste puede definirse como,

$$\min_{p \in P} f(x, y, p),$$

donde x , y son vectores con datos, p es un vector de parámetros.
Por ejemplo, si

$$g^E = Ax_1x_2,$$

y tenemos datos de g^E en función de x_1 , una posibilidad es,

$$f(x, g^E, A) = \sum_{k=1}^N \left(g^E(x_k) - Ax_{1,k}(1 - x_{1,k}) \right)^2.$$

Si elegimos la presión de burbuja:

$$h(x, P, A) = \sum_{k=1}^N \left(P_k - \sum_{i=1}^2 x_{i,k} \exp(-Ax_{3-i,k}^2) P_{ik}^{sat} \right)^2$$

Si elegimos los coeficientes de actividad:

$$m(x, \gamma, A) = \sum_{k=1}^N \left((\ln(\gamma_1) - Ax_{2k}^2)^2 + (\ln(\gamma_2) - Ax_{1k}^2)^2 \right)$$

Obviamente, existen muchas otras alternativas y métodos.

Margules 2 sufijos

$$\begin{aligned}g^E &= Ax_1x_2, \\RT \ln(\gamma_1) &= Ax_2^2, \\RT \ln(\gamma_2) &= Ax_1^2.\end{aligned}$$

Van Laar

$$\begin{aligned}g^E &= \frac{ABx_1x_2}{Ax_1 + Bx_2}, \\RT \ln(\gamma_1) &= A \left(1 + \frac{x_1A}{Bx_2} \right)^{-2}, \\RT \ln(\gamma_2) &= B \left(1 + \frac{x_2B}{Ax_1} \right)^{-2}.\end{aligned}$$

Wilson

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1),$$

$$\ln(\gamma_1) = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right),$$

$$\ln(\gamma_2) = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right).$$

UNIQUAC

$$\begin{aligned}\left(\frac{g^E}{RT}\right)_C &= x_1 \ln \left(\frac{\Phi_1}{x_1}\right) + x_2 \ln \left(\frac{\Phi_2}{x_2}\right) \\ &\quad + \frac{z}{2} \left(x_1 q_1 \ln \left(\frac{\theta_1}{\Phi_1}\right) + x_2 q_2 \ln \left(\frac{\theta_2}{\Phi_2}\right) \right), \\ \left(\frac{g^E}{RT}\right)_R &= -x_1 q_1 \ln (\theta_1 + \theta_2 \tau_{12}) - x_2 q_2 \ln (\theta_2 + \theta_1 \tau_{21}).\end{aligned}$$

Dependencia de los coeficientes de actividad con la temperatura y presión

Dependencia con la temperatura

$$\left(\frac{\partial \ln(\gamma_k)}{\partial T} \right)_{p, n_j} = - \frac{\bar{h}_k^E}{RT^2}.$$

Dependencia con la presión

$$\left(\frac{\partial \ln(\gamma_k)}{\partial p} \right)_{T, n_j} = \frac{\bar{v}_k^E}{RT}.$$

Obtener estas expresiones a partir de la relación entre g^E y $\ln(\gamma_k)$

Aplicación: separador flash $p - T$

Ecuaciones necesarias:

$$F = L + V,$$

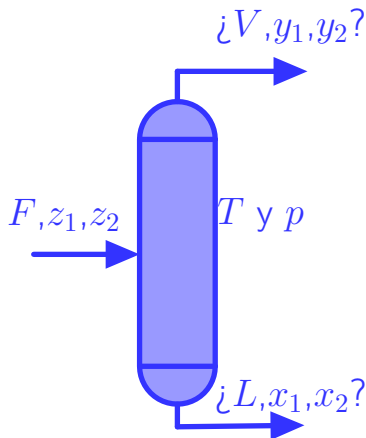
$$z_k F = x_k L + y_k V,$$

$$y_k P = x_k \gamma_k P_k^{sat},$$

$$1 = x_1 + x_2,$$

$$1 = y_1 + y_2.$$

Incógnitas: x_1, x_2, y_1, y_2, L y V



Regla de la palanca

$$\frac{V}{F} = \phi = \frac{z_1 - x_1}{y_1 - x_1}.$$

Para conocer cuál es la fracción de vapor, solamente hay que conocer las condiciones de equilibrio:

$$P = x_1 \gamma_1(x_1) P_1^{sat} + (1 - x_1) \gamma_2(x_1) P_2^{sat}, \quad (3)$$

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P}, \quad (4)$$

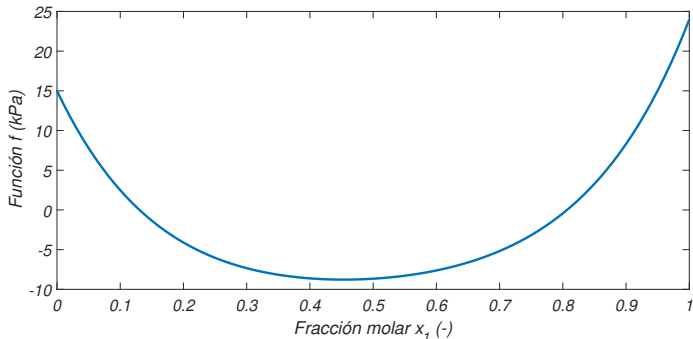
$$y_2 = 1 - y_1, \quad (5)$$

$$x_2 = 1 - x_1. \quad (6)$$

Resolución-Método de la secante

Resolver $f(x_1) = P - x_1\gamma_1(x_1)P_1^{sat} + (1 - x_1)\gamma_2(x_1)P_2^{sat}$.

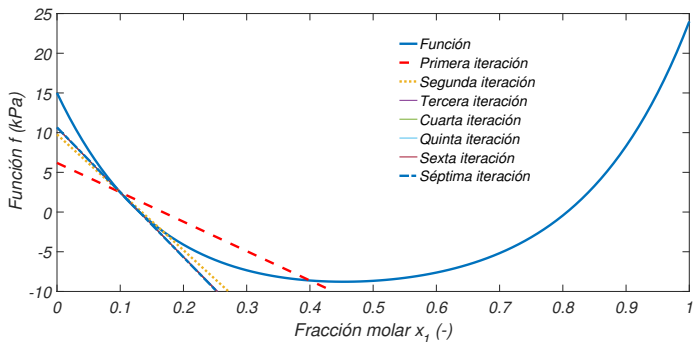
Ejemplo numérico: $z_1 = 0,2$, $P_1^{sat} = 85$ kPa, $P_2^{sat} = 76$ kPa,
 $g^E/RT = 1,2x_1x_2$, $P = 100$ kPa.



Método de la secante

$$x_n = x_1 - \frac{f(x_1)(x_2 - x_1)}{f(x_2) - f(x_1)}.$$

Posteriormente se actualiza el valor de x_1 o x_2 según el signo de $f(x_n)$.



$$x_1 = 0,1304,$$

$$y_1 = 0,2747,$$

$$\phi = \frac{z_1 - x_1}{y_1 - x_1} = 0,4822.$$

La elección de la solución inicial es crucial. Por ejemplo, si se hubieran elegido composiciones mayores a la del azeótropo, se habría encontrado una solución sin sentido físico (hacer las cuentas).

Más adelante veremos una estrategia para resolver el flash con cualquier número de componentes y que se puede utilizar con cualquier modelo.

Para poder usar las ecuaciones de ELV, debemos asegurar que la mezcla se encuentra en ese estado ¿Qué chequeamos?

Definición

Una transformación en un sistema cerrado se llama azeotrópica cuando, al transferir masa entre las fases, las composiciones de estas permanecen constantes.

En particular, es posible probar que, cuando tenemos ELV con una única fase líquida,

$$x_k = y_k.$$

Utilizando Raoult modificado,

$$\gamma_1 = \frac{P}{P_1^{sat}},$$

$$\gamma_2 = \frac{P}{P_1^{sat}}.$$

La información sobre el azeótropo nos permite obtener parámetros de los modelos de actividad (2 parámetros).

Ejemplo:

Enunciado

El sistema etanol-(2) y benceno(1) exhibe un azeótropo a 100 kPa y 341,39 K, cuya composición es 44,8% en moles de etanol. Utilizando las ecuaciones de Van Laar, calcular la composición de la fase vapor, y_1 , en equilibrio con una mezcla líquida equimolar a 100 kPa. Datos:

$$\log(P_1^{sat})(\text{kPa}) = 6,00 - 1196,76/(T - 53,99 \text{ K}),$$

$$\log(P_2^{sat})(\text{kPa}) = 7,23 - 1592,86/(T - 46,97 \text{ K}).$$

Datos que se trabaja a bajas presiones, podemos utilizar Raoult modificado para expresar el ELV

$$x_1 \gamma_1 P_1^{sat} = y_1 P,$$

$$x_2 \gamma_2 P_2^{sat} = y_2 P.$$

Aplicando la condición $x_k = y_k$ en azeótropo,

$$\ln(\gamma_k) = \ln\left(\frac{P}{P_k^{sat}}\right) = A_{kj} \left(1 + \frac{A_{kj}x_k}{A_{jk}x_j}\right)^{-2}$$

Podemos despejar aplicando la siguiente fórmula para las ecuaciones de Van Laar,

$$A_{kj} = \ln(\gamma_k) \left(1 + \frac{x_j \ln(\gamma_j)}{x_k \ln(\gamma_k)}\right)^2$$

Entonces,

$$A_{12} = 2,0915,$$

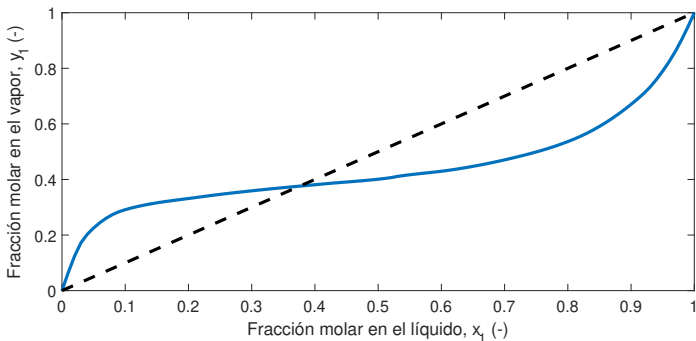
$$A_{21} = 1,2548.$$

¿Cómo saber si existe un azeótropo?

El azeótropo introduce un cambio en cuál es el componente más volátil. Por lo tanto, ocurre que $x_1 < y_1$ en algunas regiones y $x_1 > y_1$ en otras.

Volatilidad relativa,

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i x_j}{y_j x_i}$$



Para practicar

Para entender el flash: Ejercicios 9 y 10 de la serie de ELV.

Para practicar azeotropía: 1, 3, 5 y 10 de la serie de ELV.

Uso de la ecuación de Gibbs-Duhem: 4 de la serie de ELV.

Cálculo de punto de burbuja/rocío: 1, 2, 6 y 7 de la serie de ELV.

Destilación discontinua: 11 y 12 de la serie de ELV (Más adelante).

Combinando con balances de energía: 8 (Más adelante).

Integrador: 13 (Más adelante).