



Resumen Fisicoquímica

Físicoquímica

Por: Gabriel Miranda
Profesor: Roberto Canales
Fecha de realización: 18 de mayo de 2022
Fecha de entrega: 18 de mayo de 2022
Santiago de Chile

Resumen

En resumen, se describe la físicoquímica de la materia.

Índice de Contenidos

1 Repaso termodinámica	1
1.1 Conceptos termodinámicos fundamentales	1
1.2 Leyes de la termodinámica	1
1.3 Ecuaciones de estado	2
1.4 Grados de libertad termodinámicos	4
1.5 Superficie P-V-T	4
1.6 Balance de energía en un sistema abierto	7
2 Termodinámica clásica	10
2.1 Introducción	10
2.2 Fundamentos de las relaciones termodinámicas	10
2.2.1 Propiedades importantes	13
2.3 Propiedades Residuales	14
2.3.1 Ecuaciones de estado y propiedades residuales	18
2.4 Equilibrio de fases	20
2.4.1 Críterio para el equilibrio de fases	20
2.4.2 Ecuación de Clausius-Clapeyron	21
2.4.3 Cambios en la energía de Gibbs con la presión	22
2.4.4 Fugacidad	23
2.4.4.1 Fugacidad para equilibrio de fases	24
2.4.4.2 Cálculo de fugacidad en gases	24
2.4.5 Cálculo de fugacidad en líquidos	26
2.4.6 Cálculo de fugacidad en sólidos	27
3 Sistemas Multicomponentes	28
3.1 Introducción	28
3.1.1 Los diagramas de fases	28
3.1.1.1 Análisis de diagramas de fases	29
3.2 Separadores Flash	30
3.2.1 Cálculos Flash	30
3.3 Equilibrio Líquido-Vapor	31
3.3.1 Principios de cálculo	31
3.3.2 Estrategias para resolver problemas ELV	32
3.3.3 Diagrama xy	32
3.4 Destilación	33
3.5 Sistemas No Ideales	34
3.5.1 Conceptos para un equilibrio de fases generalizado	34
3.5.2 Propiedades parciales molares	35
3.6 Criterios de Equilibrio	36
3.6.1 Potencial químico de un fluido puro	36
3.6.2 Fugacidad de componente y equilibrio	36
3.6.3 Propiedades de mezcla para gas ideal	37
3.6.4 Aproximación de la solución ideal	38
3.7 Ecuación de Raoult	38

3.7.1	Estimaciones de presión con ley de Raoult	39
3.7.2	Estimaciones de temperatura con ley de Raoult	39
3.7.3	Flash general	39
3.7.4	Ecuación de Rachford y Rice	39
3.8	Mezclas No Ideales	41
3.8.1	Energía de Gibbs de Exceso	41
3.8.2	Derivando la Ley de Raoult modificada	42
3.9	Propiedades de Exceso	43
3.9.1	Entalpía de Exceso	45
3.9.2	Energía de Gibbs de Exceso	46
3.10	Modelos de G^E	48
3.10.1	Margules de un parámetro	48
3.10.1.1	Demostración del modelo de coeficiente de actividad	48
3.10.2	Redlich-Kister	49
3.10.3	Ajustes de modelos	50
3.10.3.1	Ajuste a dilución infinita	50
3.10.4	Funciones Objetivo	50
3.10.5	Coeficiente de Actividad Tipo Van der Waals	51
3.10.5.1	Reglas de Mezclado	51
3.10.6	Modelo de van Laar	52

1. Repaso termodinámica

1.1. Conceptos termodinámicos fundamentales

Hay ciertos conceptos que deben conocerse, y son fundamentales a la hora de estudiar fisicoquímica, estos son:

- **Temperatura:** Esta caracteriza la transferencia de energía térmica, o calor, entre un sistema y otro. Es una medida de la energía cinética asociada a las colisiones de las partículas que componen el sistema.
- **Presión:** Acumulación de fuerzas de colisión en le área total de las paredes del recipiente.
- **Calor y Trabajo:** Es la energía en tránsito. La fuerza motriz del flujo de calor es la diferencia de temperatura, mientras que la fuerza motriz del trabajo es el movimiento. Ambas son funciones de trayectoria, es decir, dependen del camino, no de los estados termodinámicos.
- **Energía Interna, U:** Energía total de todos los componentes de un sistema. Es la sumatoria de las energías de traslación, rotación, vibración, electrónica, nuclear y energía de interacción molecular.
- **Entalpía, H:** Cantidad termodinámica que se utiliza para describir cambios de calor que se efectúan a presión constante (esta definición es para un sistema cerrado).
- **Entropía, S:** Cantidad termodinámica que expresa el grado de desorden o de aleatoriedad de un sistema.

1.2. Leyes de la termodinámica

Ley Cero: Establece que, cuando dos cuerpos están en equilibrio térmico con un tercero, estos están a su vez en equilibrio térmico.

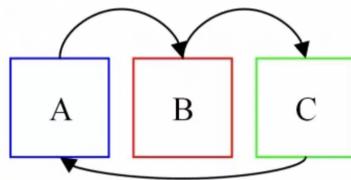


Figura 1: Diagrama de la ley cero de la termodinámica.

Primera Ley: La energía interna de un sistema no se crea ni se destruye, sólo se transforma. Esta ley puede ser representada por medio de la siguiente ecuación para un sistema cerrado:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1)$$

Segunda Ley: Si bien todo el trabajo mecánico puede transformarse en calor, no todo el calor puede transformarse en trabajo mecánico. Esta ley restringe cuales procesos son posibles o no.

Tercera Ley: No se puede alcanzar el cero absoluto en un número finito de etapas.

1.3. Ecuaciones de estado

Una ecuación de estado es una ecuación constitutiva que describe el estado de agregación de la materia como una relación matemática entre la temperatura, la presión, el volumen, la densidad, la energía interna y posiblemente otras funciones de estado¹ asociadas con la materia. Estas ecuaciones nos permiten relacionar las variables del sistema, por lo general, utilizando valores medibles, como son la temperatura, la presión ,y el volumen. Algunas ecuaciones de estado son:

- **Ecuación del gas ideal:** En esta ecuación se asume que es un gas ideal, es decir, en condiciones de baja presión, alto volumen y alta temperatura. Cuando se asume esta idealidad, los gases pueden ser descritos según la siguiente ecuación de estado:

$$PV = RT \quad (2)$$

Donde P es la presión (Pa), V es el volumen molar ($\frac{m^3}{mol}$), R es la constante de gas ideal ($8.314 \frac{J}{mol \cdot K}$), y T es la temperatura (K).

- **Factor de compresibilidad generalizado:** Esta ecuación se utiliza para, además de predecir ciertas funciones de estado, también nos permite saber que tan ideal es un fluido. Esta ecuación es:

$$PV = RTZ \quad (3)$$

Donde Z es el factor de compresibilidad, y a medida que Z sea más cercano a 1, más ideal es su comportamiento. Si $Z \neq 1$ implica que es un fluido real.

- **Ecuación tipo Clausius:** Esta ecuación aproxima las funciones de estado por medio de:

$$P(V - b) = RT \quad (4)$$

- **Ecuación de Van der Waals:** Esta ecuación es una de las primeras que pude describir un fluido real, esta presenta una serie de variables que permiten que se pueda tener un mayor acercamiento al comportamiento de un fluido real:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (5)$$

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad (6)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (7)$$

En esta ecuación P_c y T_c son la presión y temperatura crítica. Cabe mencionar que esta ecuación, cuando analizamos el volumen nos da 3 raíces; cuando tenemos una raíz real y dos imaginarias, la real es la que describe al fluido; cuando tenemos 3 raíces reales, la menor describe al líquido,

¹ Una función de estado es una cantidad que no depende del camino, solo del estado inicial y final.

la mayor al vapor y la del medio no tiene significado físico. Por lo cual hay que tener presente la fase del fluido al realizar la ecuación cúbica.

Esta ecuación permite describir tanto gases como líquidos.

- **Ecuación de Soave-Redlich-Kwong:** Esta ecuación es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{\sqrt{TV}(V + b)} \quad (8)$$

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (9)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (10)$$

Esta ecuación sigue los mismos principios que la ecuación de Van der Waals. Esta ecuación permite describir tanto gases como líquidos.

- **Ecuación de Peng-Robinson:** Esta ecuación es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (11)$$

$$a = 0.45723 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (12)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (13)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (14)$$

En esta ecuación se introducen las propiedades reducidas por medio del T_r y el factor acéntrico, el cual nos permite cuantificar la esfericidad de las partículas del fluido. Esta ecuación permite describir tanto gases como líquidos.

- **Ecuación Virial:** Esta es una ecuación que, a diferencia de las anteriores, solo sirve para gases, y esta es:

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} \quad (15)$$

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1 \quad (16)$$

$$B^0 = 0.1445 - \frac{0.3300}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8} \quad (17)$$

$$B^1 = 0.0637 + \frac{0.331}{T_r^2} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.0008}{T_r^8} \quad (18)$$

$$(19)$$

1.4. Grados de libertad termodinámicos

Los grados de libertad de un problema termodinámico se define según la **Regla de las fases de Gibbs**:

$$GL = 2 - \phi + N \quad (20)$$

Donde ϕ es el número de fases (líquido, gas o sólido) y N es el número de especies químicas.

1.5. Superficie P-V-T

Al graficar de forma tridimensional las relaciones entre la presión, el volumen y la temperatura, podemos encontrar una superficie que nos describe el comportamiento de los fluidos en función de estas variables. El gráfico general es:

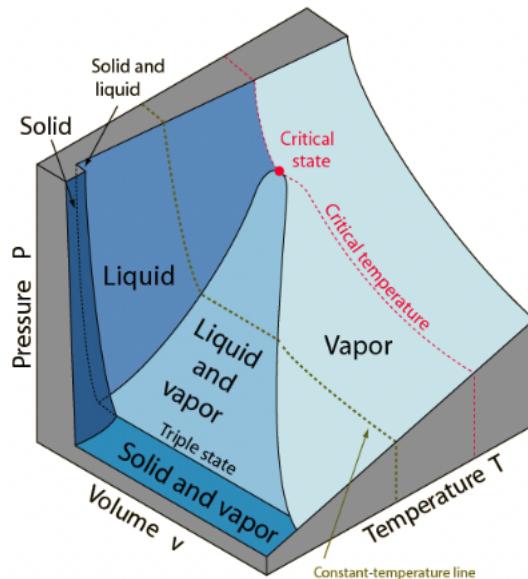


Figura 2: Diagrama tridimensional de las relaciones entre la presión, temperatura y volumen.

Se pueden realizar análisis bidimensionales para poder entender mejor como se comportan los fluidos. En estos gráficos bidimensionales podemos encontrar el diagrama P-V:

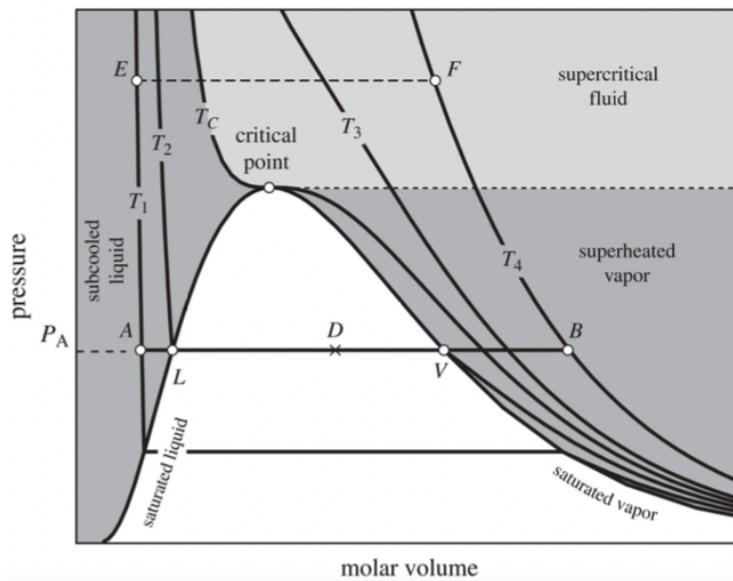


Figura 3: Diagrama que grafica la relación entre la presión y el volumen.

En este gráfico podemos encontrar zonas de líquido subenfriado, vapor sobrecalentado, fluido supercrítico y la campana líquido-vapor. Siendo la última la zona en la cual la muestra se encuentra en un equilibrio líquido vapor. Podemos encontrar también las isotermas, que son aquellas líneas que cruzan el gráfico. Y también podemos encontrar el punto crítico. Es en dicho punto donde se cumple que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (21)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0 \quad (22)$$

Estas derivadas parciales de arriba significan, la derivada parcial de la presión con respecto al volumen, a temperatura constante.

Dentro de la campana líquido-vapor se cumple la regla de la palaca, ésta nos permite analizar cuáles son las fracciones molares de la fase vapor y la fase líquida:

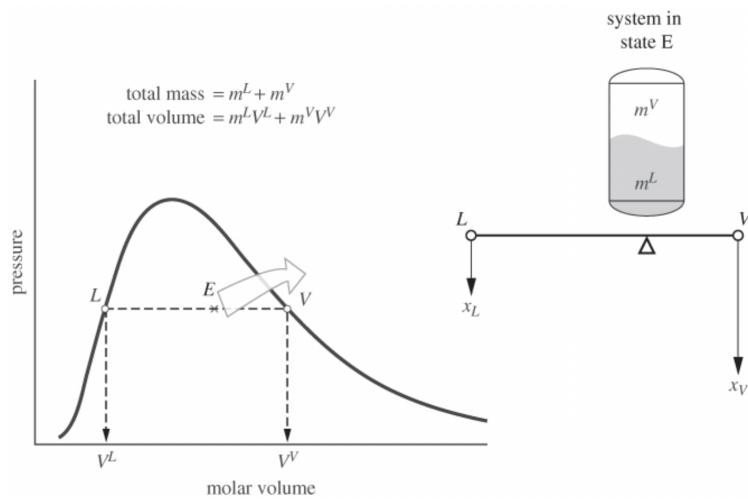


Figura 4: Diagrama representativo de la regla de la palanca.

Esta regla se puede traducir a las siguientes ecuaciones:

$$V = x_L V_L + x_V V_V \quad (23)$$

$$x_V = \frac{V - V_L}{V_V - V_L} \quad (24)$$

$$x_L = \frac{V - V_V}{V_L - V_V} \quad (25)$$

Donde V es el volumen de la muestra, V_V el volumen del vapor saturado, V_L el volumen del líquido saturado, x_L la fracción molar del líquido y x_V la fracción molar del vapor.

A su vez, también tenemos el diagrama P-T:

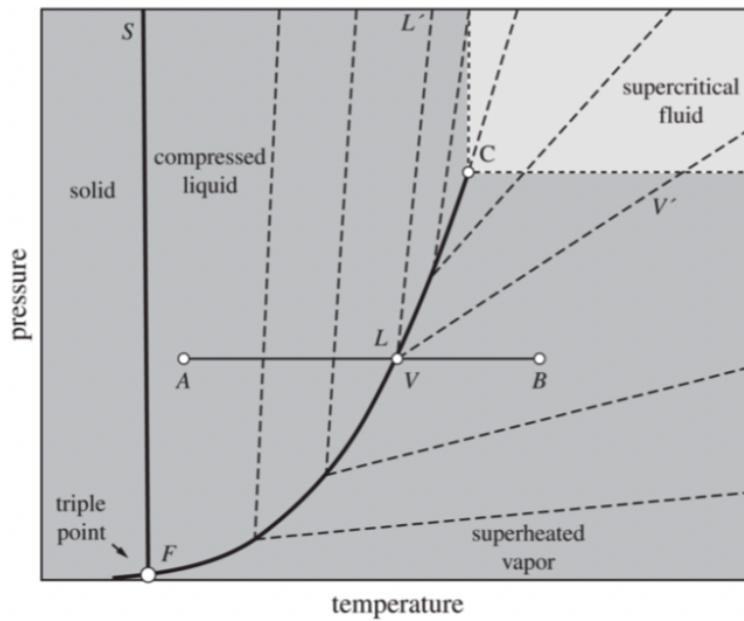


Figura 5: Diagrama de presión-temperatura.

En este diagrama podemos encontrar el punto crítico en C. El punto triple, que es donde las tres fases (sólido, líquido y gaseos) están en equilibrio, y cada punto en la linea que va desde F a C es un punto en donde se entra a al campana líquido-vapor que se ve representada en el diagrama P-V.

1.6. Balance de energía en un sistema abierto

El balance de energía en un sistema abierto puede ser descrito por la siguiente ecuación:

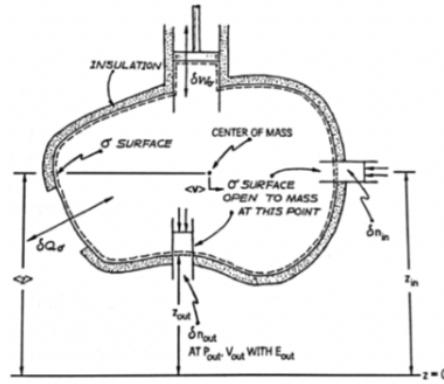


Figura 6: Diagrama de balance de energía en un sistema abierto.

$$\frac{dU}{dt} = \sum_{i=1}^N \dot{m}_i U_i + \dot{W}_s + \dot{Q} - P \frac{dV}{dt} + \sum_{i=1}^N \dot{m}_i (PV)_i \quad (26)$$

El significado de cada uno de los parámetros es el siguiente:

- Esta es la acumulación de energía interna, este valor es diferente de cero en un sistema cerrado y en un sistema abierto con acumulación. Si no hay acumulación este término es 0.

$$\frac{dU}{dt} \quad (27)$$

- Esta expresión es el trabajo de eje, es el trabajo que realiza una máquina o turbina.

$$\dot{W}_s \quad (28)$$

- Calor que es entregado o retirado del sistema.

$$\dot{Q} \quad (29)$$

- Trabajo de compresión o expansión, debe de haber una diferencia de volumen.

$$-P\frac{dV}{dt} \quad (30)$$

- Energía interna que trae el flujo que entra, o se lleva el flujo que sale.

$$\sum_{i=1}^N \dot{m}_i U_i \quad (31)$$

- Es la energía que se relaciona con la entrada o salida del fluido del sistema.

$$\sum_{i=1}^N \dot{m}_i (PV)_i \quad (32)$$

- Podemos juntar estas dos expresiones de forma de generar el término de la entalpía, dado que $U + PV = H$. De modo que este término es la entalpía de los flujos de salida y entrada.

$$\sum_{i=1}^N \dot{m}_i U_i + \sum_{i=1}^N \dot{m}_i (PV)_i = \sum_{i=1}^N \dot{m}_i H_i \quad (33)$$

Lo interesante de estos balances de energía es que dependiendo del sistema que se tiene, su balance de energía va a cambiar según cuantas de las expresiones de arriba se anulan. Estas se anulan en las siguientes condiciones:

- Si el sistema no presenta acumulación. Cuando es un sistema abierto, la carencia de acumulación se denomina estado estacionario.

$$\frac{dU}{dt} = 0 \quad (34)$$

- Si el sistema es cerrado:

$$\dot{m}_i = 0 \quad (35)$$

Lo que implica que:

$$\sum_{i=1}^N \dot{m}_i (PV)_i = 0 \quad (36)$$

$$\sum_{i=1}^N \dot{m}_i U_i = 0 \quad (37)$$

- Si el sistema es adiabático:

$$\dot{Q} = 0 \quad (38)$$

- Si no hay trabajo de compresión o expansión:

$$-P \frac{dV}{dt} \quad (39)$$

- Si el sistema es rígido:

$$dV = 0 \quad (40)$$

$$-P \frac{dV}{dt} = 0 \quad (41)$$

2. Termodinámica clásica

2.1. Introducción

¿Qué es la termodinámica clásica? La termodinámica clásica se refiere a el subtópico de la fisicoquímica que trabaja con las relaciones matemática de energía y Entropía en los fluidos². A través de ella se pueden generalizar el conocimiento acerca de cualquier fluído en cualquier estado termodinámico.

La estimación de propiedades fisicoquímicas puede ser tanto para una fase como para procesos de cambios de fase, por ejemplo, la formación de condensado durante la expansión de un vapor en una turbina. Desarrollas estas habilidades ayudará a analizar de mejor manera la termodinámica no ideal y de mezclas.

2.2. Fundamentos de las relaciones termodinámicas

Se puede comenzar el análisis en un sistema simple cerrado. Con una sustancia pura y compresible el balance de energía es el siguiente:

$$dU = Q + W_{EC} \quad (42)$$

De forma diferencial esta ecuación queda:

$$du = dQ - PdV \quad (43)$$

Donde podemos $-PdV$ hace referencia al trabajo de compresión/expansión reversible, no irreversible³. Luego, por medio de la entropía tenemos la siguiente relación:

$$dS = \frac{Q_{rev}}{T_{sys}} \quad (44)$$

Dicha expresión viene del balance de entropía, que es el siguiente:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\dot{Q}}{T} + \sum_{i=1}^N \dot{m}_i S_i + \dot{S}_{generada} \quad (45)$$

Lo cual nos deja la siguiente expresión para la energía interna en un sistema simple, cerrado e irreversible:

$$dU = TdS - PdV \quad (46)$$

En este caso se utiliza $-PdV$ dado a que se va desde lo reversible a lo irreversible, permitiendo expresarlo de esta manera.

Como en la ecuación 46 puede escribirse el dU a partir de dS y dV , se denomina función natural de S y V .

² Es importante la utilización de ecuaciones de estado en este cálculo.

³ Cuando es reversible la presión cambia lentamente, no hay roce. Mientras que cuando es irreversible hay roce, es un cambio brusco.

Podemos seguir trabajando con las expresiones de forma de poder generar más funciones naturales.

Teniendo la definición de la entalpía como $H = U + PV$ podemos generar la siguiente función natural de H :

$$H = U + PV \quad (47)$$

$$dH = dU + VdP + PdV$$

$$dH = TdS - PdV + VdP + PdV$$

$$dH = TdS + VdP \quad (48)$$

De modo que la ecuación 48 muestra a la entalpía como una función natural de S y P. La manipulación que se realizó se denomina **Transformada de Legendre**.

La entalpía es una **propiedad conveniente** debido a que esta definida para que fuera útil en problemas donde el calor y la presión son manipuladas. El hecho que la entalpía relacione la transferencia de calor a presión constante en sistemas cerrados y la transferencia de calor con el trabajo en sistemas de flujo estacionario muestra el resultado de una buena elección de la definición.

En sistemas donde se pueden controlar T y V, como en situaciones de pistones o cilindros, la U no es función natural de T y V, por lo cual se requiere de otra definición para trabajar en estos sistemas. En esta situación se define la **energía de Helmholtz**, la cual se puede definir como un tipo de energía configuracional, también está relacionada con el trabajo de expansión/compresión en sistemas isotérmicos; esta energía está expresada por la siguiente ecuación:

$$A = U - TS \quad (49)$$

De modo que al utilizar la transformada de Legendre podemos hacer lo siguiente:

$$dA = dU - SdT - TdS \quad (50)$$

$$dA = TdS - PdV - SdT - TdS$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (51)$$

De esta forma llegamos a la ecuación 51 la cual es una expresión que muestra A como función natural de T y V, lo cual es muy beneficioso, ya que T y V son cantidades medibles.

El equilibrio ocurre cuando la derivada de Helmholtz es cero para V y T constante. A esta propiedad se le llama **energía de Gibbs**⁴. Esta energía se define como:

$$G = U - TS + PV \quad (52)$$

$$G = H - TS \quad (53)$$

$$G = A + PV \quad (54)$$

Luego, al utilizar la transformada de Legendre tenemos:

⁴ También se le llama energía libre de Gibbs.

$$dG = dU - SdT - TdS + PdV + VdP \quad (55)$$

$$\begin{aligned} dG &= TdS - PdV - SdT - TdS + PdV + VdP \\ dG &= -SdT + VdP \end{aligned} \quad (56)$$

De esta forma, en la ecuación 56 se puede ver que la energía de Gibbs es una función natural de T y P. Lo cual también es beneficioso ya que T y P son cantidades medibles.

La energía de Gibbs es usada específicamente en problemas de equilibrio de fase donde la temperatura y la presión son controladas. Cuando nos encontramos en un equilibrio de fases la temperatura y la presión son constantes, de forma que $dG = 0$ en el equilibrio. También hay que mencionar que la energía de Helmholtz y Gibbs incluyen los efectos entrópicos de las fuerzas motrices, si la entroía aumenta la energía disminuye.

En resumen, las relaciones fundamentales para cada una de las relaciones importantes son:

$$dU = TdS - PdV \quad (57)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (58)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (59)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (60)$$

Como podemos notar de la ecuación 48 y 46, tanto la entalpía como la energía interna están en función de variables no medibles (de forma sencilla), como es la entropía. Por lo cual se quiere que estas estén en función de P o T, funciones medibles. Cabe recalcar que son **propiedades medibles**:

- Presión, Volumen y Temperatura y derivadas que las incluyan.
- C_p y C_v que son funciones conocidas de la temperatura a baja presión.
- Se acepta también la entropía si no está dentro de un término derivativo. La entroía se puede calcular desde propiedades medibles.

Por lo cual nuestro objetivo es encontrar una función que deje a H y U en función de propiedades medibles. Para esto es que es necesario introducir las siguientes propiedades matemáticas:

Supongamos que $F = F(x, y)$ entonces tenemos:

Identidades básicas:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z} \quad (61)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_x = 0 \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_y = \infty \quad \left(\frac{\partial x}{\partial x} \right)_y = 1 \quad (62)$$

Regla del producto triple:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_F \left(\frac{\partial y}{\partial F} \right)_x \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y = -1 \quad (63)$$

Regla de la cadena:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_F = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_F \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_F \quad (64)$$

Regla de la expansión:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial k}\right)_m \left(\frac{\partial k}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial x}{\partial m}\right)_k \left(\frac{\partial m}{\partial y}\right)_z \quad (65)$$

Además de estas definiciones es importante introducir la siguiente definición, debido a que nos ayudará a trabajar con las expresión del tipo dx donde x es una variable termodinámica.

Diferenciales exactas. Podemos definir cualquier propiedad de estado en termodinámica a partir de otras dos propiedades. De modo que para una función que solo depende de dos variables se puede obtener la siguiente relación diferencial, lo que se llama en matemática **diferencial exacta**: Por ejemplo, si definimos la energía interna como una función de la entropía y el volumen podemos generar la siguiente diferencial exacta.

$$U = U(S, V) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (66)$$

Sabiendo esta potente herramienta matemática podemos encontrar las expresiones de cualquier propiedad termodinámica a partir de diferenciales exactas y relaciones termodinámicas.

Ahora, ahondadno más en la ecuacion 66, teniendo presente lo presentado en la ecuación 46 podemos notar que:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (67)$$

A partir de esta información se pueden obtener las **Relaciones de Maxwell**, estas son:

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (68)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (69)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (70)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (71)$$

De esta forma podemos realizar conversiones por medio de estas relaciones para poder encontrar expresiones para cada propiedad termodinámica como una función natural de propiedades medibles P , T y V .

2.2.1. Propiedades importantes

Existen 3 propiedades típicamente usadas en termodinámica que están basadas en propiedades derivadas. Estas son:

Compresibilidad isotérmica

$$\kappa_T = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \quad (72)$$

Donde ρ es la densidad molar de la sustancia.

Coefficiente de expansión térmico

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{-1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \quad (73)$$

Coeficiente de Joule-Thompson

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (74)$$

Como fue mencionado antes, se dice que el C_p y el C_v se consideran como propiedades medibles, por lo cual llego la hora de definir estas dos propiedades:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (75)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (76)$$

2.3. Propiedades Residuales

Gracias a las relaciones de Maxwell, podemos dejar cualquier variable termodinámica en término de otras variables. Por lo cual, las propiedades residuales nos permiten manipular las propiedades de estado de forma de dejarlas en términos de variables conocidas y manipulables.

Sabemos en primera instancia que la energía interna puede ser expresada por medio de las siguientes variables medibles:

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \\ dU &= C_v dT - \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) + P \left(\frac{\partial V}{\partial V} \right) \right] dV \\ dU &= C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dV \end{aligned} \quad (77)$$

Es a partir de la ecuación 77 que podemos expresar la energía interna como función natural de la Temperatura y la Presión, las cuales son propiedades medibles. También podemos expresar el cambio de energía interna al integrar dicha ecuación, de forma que:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T^2} C_v dT + \int_{V_1}^{V_2} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dV \quad (78)$$

Para la entalpía podemos realizar una operación similar partiendo de la ecuación 48. Sabemos que :

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \\ dS &= \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \end{aligned} \quad (79)$$

El fundamento de estos reemplazos viene de que, para el primer término:

$$dH = TdS + VdP$$

Al dividir por $\frac{1}{dT}$ a presión constante, nos queda que:

(80)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P + V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_P \quad (81)$$

Y como estamos a presión constante, y que $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P$, entonces:

(82)

$$\frac{C_P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (83)$$

El segundo término es reemplazado desde una de las relaciones de Maxwell, en específico de aquella en la ecuación 68.

Luego al reemplazar la ecuación 79 en la ecuación 48 tenemos que:

$$\begin{aligned} dH &= TdS + VdP \\ dH &= T \left[\frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \right] + VdP \\ dH &= C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP + VdP \\ dH &= c_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \end{aligned} \quad (84)$$

Integrando esta relación para poder encontrar el cambio de entalpía llegamos a que:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT + \int_{P_1}^{P_2} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (85)$$

Podemos encontrar diferentes caminos para calcular el cambio de, por ejemplo, U, para llegar desde un estado (V_L, T_L) a un estado (V_H, T_H) .

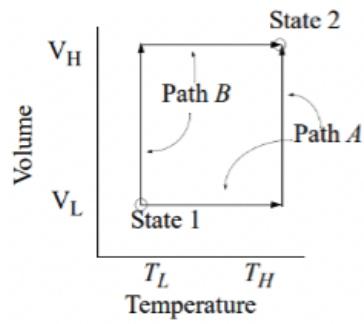


Figura 7: Podemos ver dos caminos obvios, los cuales se aprovechan de cambios tanto isocóricos como isotérmicos.

Como podemos ver en la figura 7, los caminos obvios que se pueden tomar son dos. De esta forma tenemos dos formas de calcular la energía interna:

$$\Delta U = \int C_v|_{V_L} dT + \int \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] |_{T_H} dV$$

$$\Delta U = \int C_v|_{V_H} dT + \int \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] |_{T_L} dV$$

Utilizando esta misma analogía es que definimos las propiedades residuales. Estas propiedades utilizan este principio de que al ser funciones de estado, no depende del camino, por lo cual buscamos evitar el uso de C_v y C_p , para fluidos reales. Esto debido a que su cálculo se hace tedioso y poco confiable en situaciones lejanas de la idealidad. Las propiedades residuales se utilizan como una forma de calcular los *Delta* de propiedades por medio del cálculo de dicha propiedad en idealidad, y después sumarle una corrección. De modo que se realiza el siguiente camino:

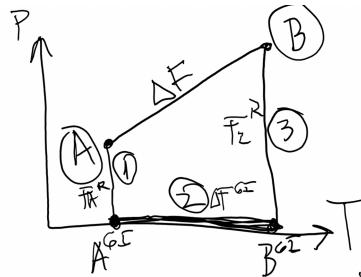


Figura 8: Camino recorrido para calcular cambios de cierta propiedad por medio de las propiedades residuales.

Como podemos ver en la imagen 8 para calcular el cambio de la propiedad F , desde el punto A al punto B, se toma un camino donde **1** y **3** son caminos isotérmicos, por lo cual no se utiliza el C_p ni el C_v ; y el camino **2** es un camino que se hace en condiciones de gas ideal, por lo cual podemos usar C_p^{ig} y C_v^{ig} dado que se conoce el comportamiento de estos valores. De modo que el ΔF queda definido como:

$$\Delta F_{12} = (F_2 - F_2^{ig}) + (\Delta F^{ig}) + (F_1^{ig} - F_1) \quad (86)$$

$$\Delta F_{12} = F_2^R + \Delta F^{ig} - F_1^R \quad (87)$$

Donde podemos darnos cuenta que la definición de F^R es:

$$F^R = F - F^{ig} \quad (88)$$

Por medio de estas propiedades podemos calcular cualquier cambio de propiedades, por ejemplo:

$$\Delta H_{12} = \int_{T_1}^{T_2} C_p^{ig} dT + H_2^R - H_1^R \quad (89)$$

$$\Delta S_{12} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^{ig}}{T} dT - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) + S_2^R - S_1^R \quad (90)$$

Ahora procederemos a calcular las propiedades residuales:

Entalpía residual:

Partimos desde que:

$$dH^R = dH - dH^{ig} \quad (91)$$

Como en estas propiedades siempre tomaremos un camino isotérmico para llegar desde el punto Real al punto 'ideal', podemos expresar la entalpía residual como:

$$dH^R = \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (92)$$

Al integrar esta expresión, vamos a ir desde la 'idealidad', donde $P \approx 0$ hasta la presión del punto 'real' P , quedando así que:

$$H^R = \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (93)$$

Entropía residual:

De forma análoga a la entalpía, podemos calcular la entropía residual:

$$dS^R = dS - dS^{ig} \quad (94)$$

Como $dT=0$.

$$dS^R = \left[\frac{R}{P} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (95)$$

Al igual que en la entalpía, tenemos que $P^{ig} \approx 0$, por lo cual tenemos que:

$$dS^R = \int_0^P \left[\frac{R}{P} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (96)$$

Volumen residual:

Sabemos por la ecuación de los gases ideales que:

$$V^{ig} = \frac{RT}{P} \quad (97)$$

Por lo cual la definición del volumen residual es:

$$V^R = V - \frac{RT}{P} \quad (98)$$

Si utilizamos el coeficiente de compresión, entonces obtenemos que:

$$V^R = \frac{RT}{P}(Z - 1) \quad (99)$$

Otras propiedades residuales:

A partir de V^R , H^R y S^R podemos calcular el resto de propiedades residuales:

$$U^R = H^R - PV^R \quad (100)$$

$$G^R = H^R - TS^R \quad (101)$$

$$A^R = U^R - TS^R \quad (102)$$

2.3.1. Ecuaciones de estado y propiedades residuales

Podemos usar utilizar las ecuaciones de estado para predecir una propiedad residual. Como en este caso, las ecuaciones residuales antes presentadas tienen al volumen como variable, se deben utilizar las formas cúbicas de las ecuaciones de estado. Por lo cual es que dejar las expresiones de las propiedades residuales en términos de la presión y la temperatura puede ser más ventajoso. De modo que:

$$H^R = PV - RT + \int_{\infty}^V \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \quad (103)$$

$$S^R = R \ln \left(\frac{PV}{RT} \right) + \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \frac{R}{V} \right] dV \quad (104)$$

Aquí la ventaja radica en que las ecuaciones cúbicas tienen una expresión explícita para la presión, por lo cual el cálculo de $\frac{\partial P}{\partial T}$ es más sencillo que $\frac{\partial V}{\partial T}$.

Luego, para cada ecuación de estado, podemos encontrar una expresión para las propiedades residuales.

Van der Waals:

$$H^R = RT(Z - 1) - \frac{a}{V}$$

$$S^R = R \ln \left(Z - \frac{Pb}{RT} \right)$$

Figura 9: Propiedades residuales para una EoS tipo Van der Waals.

Soave-Redlich-Kwong:

$$H^R = RT(Z - 1) + \frac{T(da/dT) - a}{b} \ln \frac{Z + \frac{Pb}{RT}}{Z}$$

$$S^R = R \ln \left(Z - \frac{Pb}{RT} \right) + \frac{da/dT}{b} \ln \frac{Z + \frac{Pb}{RT}}{Z}$$

$$\frac{da}{dT} = -0,42748 \frac{R^2 T_c}{P_c} \frac{(1 + \Omega(1 - \sqrt{T_r})) \Omega}{\sqrt{T_r}}$$

$$\Omega = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2$$

Figura 10: Propiedades residuales para una EoS tipo SRK.

Peng-Robinson:

$$H^R = RT(Z - 1) + \frac{T(da/dT) - a}{2\sqrt{2}b} \ln \frac{(1 + \sqrt{2})B' + Z}{(1 - \sqrt{2})B' + Z}$$

$$S^R = R \ln (Z - B') + \frac{(da/dT)}{2\sqrt{2}b} \ln \frac{(1 - \sqrt{2})B' + Z}{(1 + \sqrt{2})B' + Z}$$

$$\frac{da}{dT} = -0,45724 \frac{R^2 T_c}{P_c} \frac{(1 + \Omega(1 - \sqrt{T_r})) \Omega}{\sqrt{T_r}}$$

$$\Omega = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$$

Donde

$$B' = \frac{Pb}{RT}$$

Figura 11: Propiedades residuales para una EoS tipo Peng-Robinson.

Virial:

$$H^R = \left(B - T \frac{dB}{dT} \right) P$$

$$S^R = -P \frac{dB}{dT}$$

Donde

$$\frac{dB}{dT} = \frac{RT_c}{P_c} \left(\frac{dB^0}{dT} + \omega \frac{dB^1}{dT} \right)$$

Figura 12: Propiedades residuales para una EoS tipo Virial.

2.4. Equilibrio de fases

El equilibrio de fases es una situación en donde hay equilibrio entre fases líquidas y gaseosas. En estas condiciones los balances de energía y materia se hacen insuficientes, por lo cual la determinación del equilibrio de fases es una de las propiedades que son difíciles de predecir.

Para realizar este tipo de predicciones es necesario utilizar la energía libre de Gibbs, en función de la presión y la temperatura.

$$dG = -SdT + VdP \quad (105)$$

2.4.1. Críterio para el equilibrio de fases

El volumen del vapor y el volumen del líquido se mantienen constantes, sin embargo, el volumen total cambia y por tanto lo hace la cantidad de líquido como de vapor, esta relación es:

$$\underline{V} = n^L V^{L,sat} + n^V V^{V,sat} \quad (106)$$

En definitiva, los moles de líquido saturado y vapor saturado cambian.

Ahora, en términos de la energía de Gibbs, como en el equilibrio líquido-vapor, la isoterma también es isóbara, tenemos que $dT = 0$ y $dP = 0$. Por lo cual, tenemos que:

$$dG = 0 \quad (107)$$

Lo cual se puede traducir a:

$$G^L = G^V \quad (108)$$

Por lo cual, en condiciones de equilibrio en un compuesto puro, la presión, temperatura y energía libre de Gibbs molar son constante, sin importar la cantidad de fases. De esta forma, tenemos que la energía de Gibbs molar se le llama también como **potencial químico** μ .

2.4.2. Ecuación de Clausius-Clapeyron

Si queremos encontrar la pendiente de la curva de presión de vapor $\frac{dP^{sat}}{dT}$, entonces debemos notar que cuando estamos en el equilibrio de fases, tenemos que:

$$dG^L = dG^V \quad (109)$$

A partir de la ecuación 56 podemos reordenar esta relación y llegar a:

$$(V^V - V^L)dP^{sat} = (S^V - S^L)dT \quad (110)$$

Luego vamos a tener que la entropía puede ser relacionada con la entalpía de vaporización por medio de la siguiente ecuación:

$$S^V - S^L = \Delta S^{vap} = \frac{H^V - H^L}{T} = \frac{\Delta H^{vap}}{T} \quad (111)$$

Reemplazando esta expresión en 110 logramos obtener la **Ecuación de Clapeyron**:

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{vap}}{T(V^V - V^L)} \quad (112)$$

Si puede multiplicar por T^2 y dividir por P^{sat} para poder obtener la ecuación 112 en función de Z.

$$\frac{T^2}{P^{sat}} \frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{vap}}{R(Z^V - Z^L)} \quad (113)$$

Luego aplicando algunas reglas de cálculo⁵ podemos obtener la siguiente expresión:

⁵ Magia matemática.

$$d \ln P^{sat} = \frac{-\Delta H^{vap}}{R(Z^V - Z^L)} d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (114)$$

Cuando estamos tratando con gases lejanos del punto crítico a baja temperatura reducida, tenemos que $Z^V - Z^L \approx Z^V$, y en presiones cercanas a 1 bar, donde estamos en condiciones cercanas a la idealidad, $Z^V \approx 1$. Entonces

$$d \ln P^{sat} = \frac{-\Delta H^{vap}}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (115)$$

La ecuación 115 se conoce como **ecuación de Clausius-Clapeyron**⁶.

La ecuación 115 es importante debido a que a partir de esta se puede generar la **ecuación de Antoine** por medio de ajustar los parámetros. Esta ecuación es:

$$\log_{10}(P^{sat}) = A - \frac{B}{T - C} \quad (116)$$

La ecuación de Antoine (116) presenta 3 parámetros A, B, C , estos parámetros son extraídos desde bibliografía, y solo funcionan en los intervalos de temperatura que se encuentran estipulados en la bibliografía; a su vez, en la bibliografía podremos encontrar si es \ln o \log_{10} y cuales son las unidades de medida de la presión y temperatura. Esta ecuación es muy importante, debido a que nos permite encontrar la presión de saturación a una temperatura dada de una forma más sencilla que la ecuación 115

2.4.3. Cambios en la energía de Gibbs con la presión

Partiendo desde la ecuación fundamental de la energía de Gibbs:

$$dG = -SdT + VdP \quad (117)$$

Como queremos ver el efecto de la presión, asumimos $dT = 0$, entonces tenemos que:

$$dG = VdP \quad (118)$$

Esta ecuación es la base de la mayoría de las derivaciones en equilibrios de fase. Para evaluar los cambios de G necesitamos P-V-T de los fluidos⁷. Integrando esta expresión tenemos que:

$$G_2 - G_1 = \int_{P1}^{P2} VdP(T \text{ cte}) \quad (119)$$

Cuando estamos trabajando con fluidos reales, podemos dejar dG en función de Z a través de la siguiente ecuación:

$$dG = RTZ \frac{dP}{P} \quad (120)$$

Esto nos permite utilizar correlaciones generalizadas o EoS explícitas para Z en función de T y

⁶ Para esta ecuación es más sencillo calcular el $\frac{dP^{sat}}{dT}$ por medio de calcular la pendiente.

⁷ Pueden estar tabuladas o extraídas de EoS

P. Cuando estamos en un gas ideal $Z = 1$, por ende:

$$dG^{ig} = RT \frac{dP}{P} = RT d \ln P \quad (121)$$

Luego

$$\Delta G^{ig} = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (122)$$

Tanto dG como dG^{ig} tienden a infinito cuando $P \approx 0$, por lo cual son difíciles de tratar a bajas presiones. Pero cuando estamos trabajando con fluidos reales, cuando $P \rightarrow 0 \Rightarrow Z \rightarrow 1$. De esta forma $dG - dG^{ig}$ se mantiene finito, y tiende a 0 cuando la presión tiende a 0.

A partir de $dG - dG^{ig}$ podemos obtener una nueva función residual:

$$dG - dG^{ig} = (V - V^{ig})dP \quad (123)$$

$$= \left(\frac{ZRT}{P} - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (124)$$

$$= \frac{RT}{P} (Z - 1)dP \quad (125)$$

Con lo que llegamos a

$$\frac{d(G - G^{ig})}{RT} = \frac{Z - 1}{P} dP \quad (126)$$

Esta nueva propiedad residual se utiliza para definir una nueva propiedad, la **fugacidad**.

2.4.4. Fugacidad

En un principio la energía libre de Gibbs nos permite resolver todos los problemas de equilibrio de fase, sin embargo se introdujo la fugacidad como una propiedad que nos permite hacer esto mismo. Pero la fugacidad posee una ventaja por sobre G, y es que para mezclas es una sencilla extensión del trabajo para fluidos puros.

G.N. Lewis define la fugacidad como:

$$dG = VdP = RTd \ln f \quad (127)$$

Por medio de la definición en 126 tenemos que:

$$d(G - G^{ig}) = RTd \ln \frac{f}{P} \quad (128)$$

Donde f es la fugacidad del fluido. Y esta se define por:

$$f = \varphi P \quad (129)$$

Donde φ se define como el coeficiente de fugacidad. Cuando estamos tratando con un gas ideal se cumple que $\varphi = 1$ lo que implica que $f^{ig} = P$. Mientras que para un fluido real $\varphi \neq 1$. Integrando la ecuación 128 desde una presión baja, a temperatura constante, tenemos que:

$$\frac{G - G^{ig}}{RT} = \ln\left(\frac{f}{P}\right) = \ln \varphi \quad (130)$$

De esta forma, el coeficiente de fugacidad es otra manera de caracterizar la energía residual de Gibbs a T y P fijas. Podemos seguir trabajando la ecuación 130 de forma de llegar a que:

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = \ln \varphi = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P}\right) dP \quad (131)$$

Utilizando el coeficiente de compresibilidad en la ecuación 131 llegamos a que:

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = \ln \varphi = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left(\frac{RT}{V} - P\right) dV + (Z - 1) - \ln Z \quad (132)$$

La fugacidad nos permite evaluar la no-idealidad de un fluido mediante que tan lejano es este valor de 1.

2.4.4.1. Fugacidad para equilibrio de fases

Partiendo de que en el equilibrio de fases, tenemos que:

$$G^L = G^V \quad (133)$$

Al restar a ambos lados la energía de Gibbs ideal, y dividir por RT, llegamos a que:

$$\frac{(G^L - G^{ig})}{RT} = \frac{(G^V - G^{ig})}{RT} \quad (134)$$

Reemplazando en la ecuación 130 tenemos que:

$$\ln\left(\frac{f^L}{P}\right) = \ln\left(\frac{f^V}{P}\right) \quad (135)$$

Lo que permite llegar a que:

$$f^V = f^L \quad (136)$$

$$\varphi^V = \varphi^L \quad (137)$$

De esta forma, tanto la fugacidad como el coeficiente de fugacidad nos van a permitir calcular las fases de equilibrio.

2.4.4.2. Cálculo de fugacidad en gases

Para el cálculo de la fugacidad en gases se debe proceder primero al cálculo del coeficiente de fugacidad, y luego utilizar la ecuación 129.

La forma de calcular φ será diferente para cada ecuación de estado:

Gas ideal:

$$\varphi^{ig} = 1 \text{ y } f^{ig} = P \quad (138)$$

Ecuación Virial:

$$\ln \varphi = \frac{BP}{RT} \quad (139)$$

$$= \frac{P_r}{T_r} (B^0 + \omega B^1) \quad (140)$$

Donde B^0 y B^1 son los coeficientes de la ecuación virial definidos en 15.

Van der Waals:

$$\ln \varphi = Z - 1 - \frac{a}{RTV} - \ln \left[Z \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] \quad (141)$$

Donde a y b son los coeficientes de la ecuación van der Waals definida en 5.

Soave-Redlich-Kwong:

$$\ln \varphi = Z - 1 - \ln(Z - B') - \frac{A'}{B'} \ln \frac{Z + B'}{Z} \quad (142)$$

$$A' = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (143)$$

$$B' = \frac{bP}{RT} \quad (144)$$

Donde a y b son los coeficientes de la EoS SRK en la ecuación 8.

Peng-Robinson:

$$\ln \varphi = Z - 1 - \ln(Z - B') - \frac{A'}{2\sqrt{2}B' \ln \frac{Z+(1+\sqrt{2}B')}{Z+(1-\sqrt{2}B')}} \quad (145)$$

$$A' = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (146)$$

$$B' = \frac{bP}{RT} \quad (147)$$

Para casos generalizados podemos usar:

$$\ln \varphi = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P} \right) dP = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left(\frac{RT}{V} - P \right) dV + (Z - 1) - \ln Z \quad (148)$$

Y también, para aquellos casos que se disponga de gráficos tenemos que

$$\ln \varphi = \ln \varphi^0 + \omega \ln \varphi^1 \quad (149)$$

Estos valores se obtienen de los siguiente gráficos:

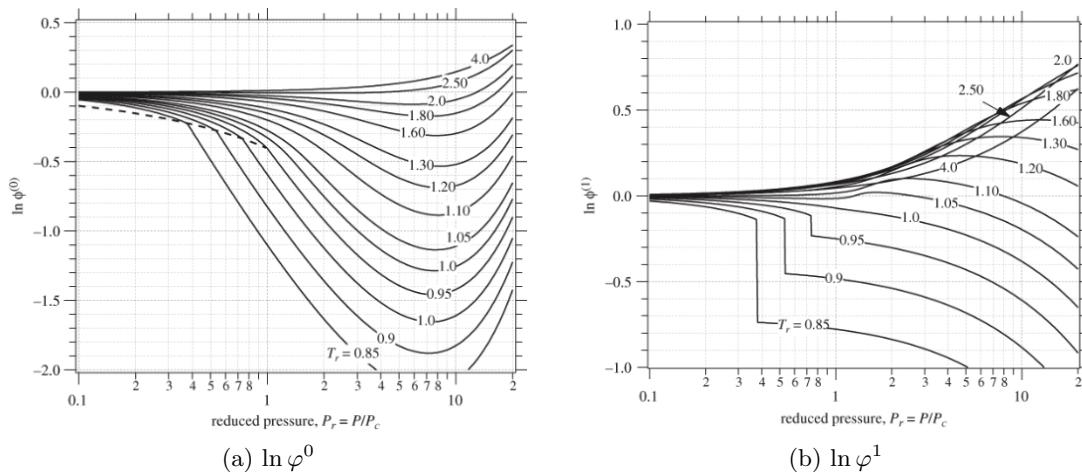


Figura 13: Diagramas que representan los dos parámetros de la ecuación de arriba.

2.4.5. Cálculo de fugacidad en líquidos

Para entender como calcular la fugacidad de un líquido, hay que tener presente el siguiente diagrama:

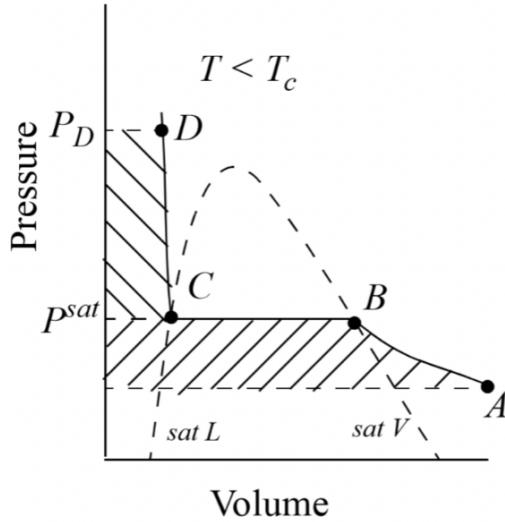


Figura 14: Diagrama que representa el cambio de estados a temperatura constante.

Para poder obtener la fugacidad de un líquido se utiliza el **Método de Poynting**. En primer lugar a partir de la definición de fugacidad podemos obtener que:

$$RT \ln \frac{f_D}{f_{sat}} = \int_{P_{sat}}^{P_D} V dP \quad (150)$$

Los líquidos por lo general al sufrir cambios grandes de presión, no sufren grandes cambios de volumen, como se puede ver en el cambio desde el estado D al C en la figura 14. Por lo cual, podemos

asumir que el líquido es incompresible, lo que nos deja que:

De esta forma obtenemos:

$$f = \varphi^{sat} P^{sat} \exp\left(\frac{V^{L,sat}(P - P^{sat})}{RT}\right) \quad (151)$$

El volumen del líquido saturado puede ser obtenido de forma experimental (por medio de la densidad) o estimando con la ecuación de **Rackett**⁸. La ecuación de **Rackett** es:

$$V^{L,sat} = V_c Z_c^{(1-T_r)^{0.2857}} \quad (152)$$

En la ecuación 202 el exponencial presente se denomina como factor de Poynting:

$$POY = \exp\left(\frac{V^{L,sat}(P - P^{sat})}{RT}\right) \quad (153)$$

Cuando estamos en presiones bajas tenemos que $\varphi^{sat} \approx 1$. Cuando $P \approx P^{sat}$ se tiene que $POY \approx 1$. Luego, por esta razón, cuando tenemos presiones bajas y cercanas a la de saturación:

$$f = P^{sat} \quad (154)$$

Cabe recalcar que para la mayoría de compuestos en condiciones normales se tiene que $POY \approx 1$, por lo cual:

$$f^L \approx \varphi^{sat} P^{sat} \quad (155)$$

Cabe mencionar que el método de Poynting no solamente puede ser utilizado según plantea la ecuación 202. Este método en realidad lo que hace es hacer una corrección a la fugacidad en un punto isocórico e isotérmico (mismo volumen y temperatura), y le hace una corrección, la cual viene dada por el *POY*. De esta forma, generalizando tenemos que, si sabemos la fugacidad en el punto A, la cual es $f_A = \varphi_A P_A$, podemos calcular la fugacidad en el punto B, por medio de la siguiente ecuación:

$$f_B = f_A \exp\left(\frac{V(P_B - P_A)}{RT}\right) \quad (156)$$

Siempre y cuando $V_B = V_A = V$ y $T_B = T_A = T$.

2.4.6. Cálculo de fugacidad en sólidos

Para el cálculo de la fugacidad en la fase sólida también se utiliza el método de Poynting, la única diferencia es que el volumen utilizado es V^S . Quedando la ecuación como:

$$f^S = \varphi^{sat} P^{sat} \exp\left(\frac{V^S(P - P^{sat})}{RT}\right) \quad (157)$$

El coeficiente de fugacidad en la saturación se puede obtener con cualquiera de los métodos utilizados para la fase de vapor.

⁸ Esta ecuación solo debe ser usada para este caso, en otros casos no tiende a funcionar bien la aproximación

Al igual que con los líquidos, el factor de Poynting es usualmente cercano a 1, por lo que la fugacidad se puede aproximar a:

$$f^S \approx \varphi^{sat} P^{sat} \quad (158)$$

3. Sistemas Multicomponentes

3.1. Introducción

En primer lugar vale la pena introducir qué es un sistema multicomponente. Un sistema multicomponente es aquel que presenta más de dos sustancias diferentes, por lo cual ya no nos encontramos trabajando con compuestos puros. Es en este caso donde tenemos sistemas compuestos por mezclas con elementos similares o completamente diferentes.

El comportamiento de estas mezclas es el componente básico en la industria donde ocurren separaciones. Lo que hace que las separaciones sean factibles es que podemos llevar la mezcla a un estado donde las distintas fases con diferentes composiciones pueden coexistir.

En primera instancia, para analizar estos sistemas hay que tener presente la **Regla de las Fases de Gibbs**, la cuál viene dada por la siguiente ecuación.

$$GL = 2 - \phi + N \quad (159)$$

Esta ecuación define los grados de libertad que se tienen en un problema. Donde ϕ es el número de fases en equilibrio, y N corresponde al número de compuestos.

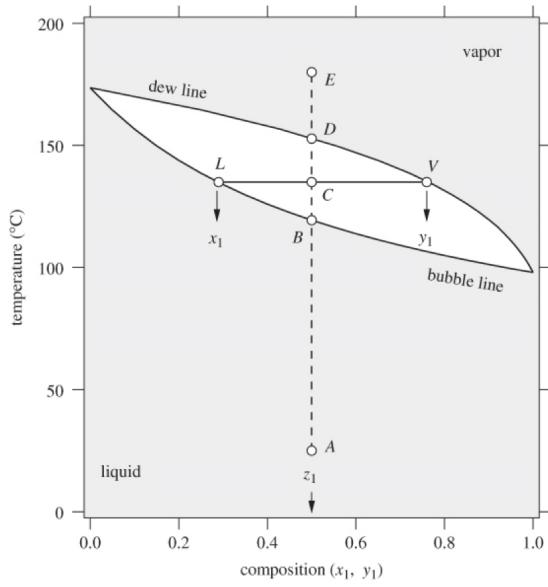
Por ejemplo, en una mezcla binaria (dos compuestos) existen dos grados de libertad. Es decir, a presión constante, tanto la temperatura como la composición⁹ pueden variar. De esta manera, para resolver estos problemas cuando tenemos una variable constante, se requerirán de dos para resolverlo.

3.1.1. Los diagramas de fases

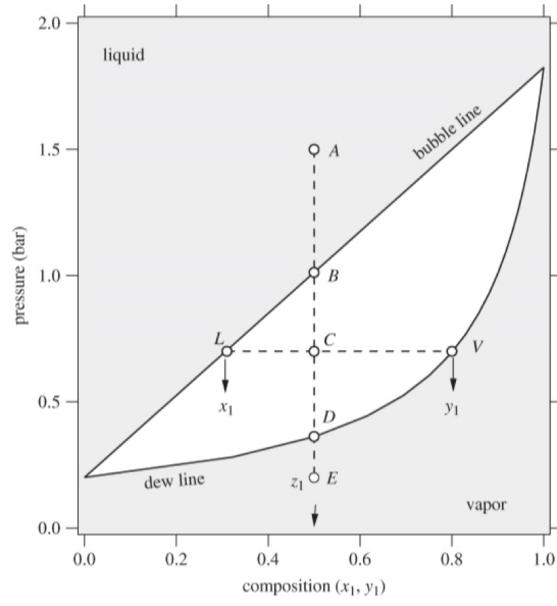
Cuando analizamos un sistema multicomponentes vamos a tener un gráfico en el cual vamos a mantener una de las variables (presión o temperatura), analizar el comportamiento P vs composición, o T vs composición.

Este comportamiento se ve reflejado en los siguientes diagramas.

⁹ Este concepto será introducido más adelante.



(a) Diagrama Temperatura v/s Composición.



(b) Diagrama Presión v/s Composición.

Figura 15: Diagramas de fases

La zona que podemos encontrar demarcada con blanco, en contraste con el gris del gráfico, es la zona donde coexisten las dos fases de ambos compuestos; en otras palabras, esta zona se compone de los dos compuestos en un equilibrio líquido-vapor, esta zona se denomina **envoltura de fases** o clásicamente **la lenteja**.

3.1.1.1. Análisis de diagramas de fases

3.2. Separadores Flash

Los separadores flash son frecuentemente usados en la industria para separar una corriente de vapor saturado de una de líquido saturado.

Este se puede diagramar por medio del siguiente diagrama.

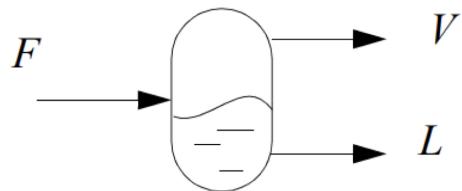


Figura 16: Diagrama de un separador flash, la corriente F hace referencia a la corriente de entrada, la corriente V a la corriente de salida de vapor saturado, y la corriente L a la corriente de salida de líquido saturado.

3.2.1. Cálculos Flash

A la hora de realizar cálculos en separadores Flash tenemos que las cantidades molares de cada uno de los compuestos junto con un balance de masa nos permiten hacer cálculos sobre composiciones en la región de dos fases, esto se conoce como cálculos flash.

Tenemos en un principio que el número inicial de moles se denota F , los cuales se separan en L moles de líquido y V moles de vapor. Esto nos deja el siguiente balance global:

$$F = L + V \quad (160)$$

Con esto también podemos darnos cuenta que las fracciones de vapor y líquido suman uno, esto viene por la siguiente relación dada por dividir por F la ecuación 160.

$$1 = \frac{L}{F} + \frac{V}{F} \quad (161)$$

Podemos tomarlo por componentes, con lo cual llegariamos a que:

$$z_A F = y_a V + x_A L \quad (162)$$

Lo que en palabras es "*La composición global por el flujo de entrada es igual: a la composición de vapor por la correinte de vapor, mas la composición de líquido por la corriente de líquido.*

Con esta ecuación podemos deducir una regla importante para este análisis, la **regla de la palanca**. Esta se deduce de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 z_A F &= y_A V + x_A L \\
 z_A &= y_A \frac{V}{F} + x_A \frac{L}{F} \\
 z_A &= x_A \left(1 - \frac{V}{F}\right) + y_A \frac{V}{F} \\
 z_A &= x_A - x_A \frac{V}{F} + y_A \frac{V}{F} \\
 \frac{z_A - x_A}{y_A - x_A} &= \frac{V}{F} \\
 \frac{V}{F} &= \frac{z_A - x_A}{y_A - x_A}
 \end{aligned} \tag{163}$$

Donde la última expresión, la ecuación 163 es la regla de la palanca. También esta se puede tomar por la siguiente relación:

$$\frac{L}{F} = \frac{y_A - z_A}{y_A - x_A} \tag{164}$$

La cual se obtiene de una forma similar a la anterior.

3.3. Equilibrio Líquido-Vapor

Dependiendo de la información que se entrega se pueden realizar diferentes tipos de cálculos para modelar la partición líquido-vapor. Los tipos de problemas son:

- Presión de burbuja **BP**
- Presión de rocío **DP**
- Temperatura de burbuja **BT**
- Temperatura de rocío **DT**
- Flash isotérmico **FL**
- Flash adiabático **FA**

3.3.1. Principios de cálculo

La mayoría de las aproximaciones que buscan resolver problemas en un equilibrio líquido-vapor (ELV) utilizan la razón entre la fracción molar del vapor con la del líquido conocida como **Coeficiente de partición o K-Ratio**. El cual viene dado por la siguiente ecuación:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \tag{165}$$

Este coeficiente se comporta de manera que nos indica si es que hay más cantidad de vapor o de líquido en la mezcla para el compuesto i . Para un K_i mayor nos indicará que hay más vapor en la mezcla, y para un K_i menor hay más líquido.

La información sobre las propiedades físicas conocida, combinando con el K-Ratio, nos permite resolver cada uno de los problemas anteriormente mencionados.

Los métodos usados para calcular el K_i varían según el método a seguir. Además, estos varían con la composición, presión y temperatura.

3.3.2. Estrategias para resolver problemas ELV

Pueden notar que solo existen 6 tipos de problemas que involucran un ELV. Usualmente los problemas se resuelven relativamente rápido una vez que se ubican dentro de la tabla. Se puede utilizar como estrategia general los siguientes puntos:

- Decidir si se conoce la composición del líquido, vapor o la global del enunciado.
- Identificar si el fluido está en el punto de burbuja o rocío.
- Identificar si P, T o ambas son constantes. Decidir si el sistema es adiabático.
- Utilizando la información anterior, decidir en qué fila nos debemos posicionar.

3.3.3. Diagrama xy

Este diagrama es un diagrama que nos indica como se comporta la composición del vapor en función de la composición del líquido. En este cuando se tiene una intersección entre la línea de la composición de y con la recta que nos indica $x=y$, se dice que hay un azeotropo. Este punto es aquel en el cual la composición del líquido es la misma que la del vapor.

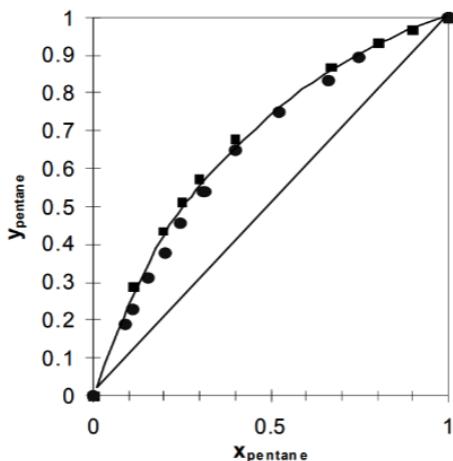


Figura 17: Diagrama de composición y vs composición x

3.4. Destilación

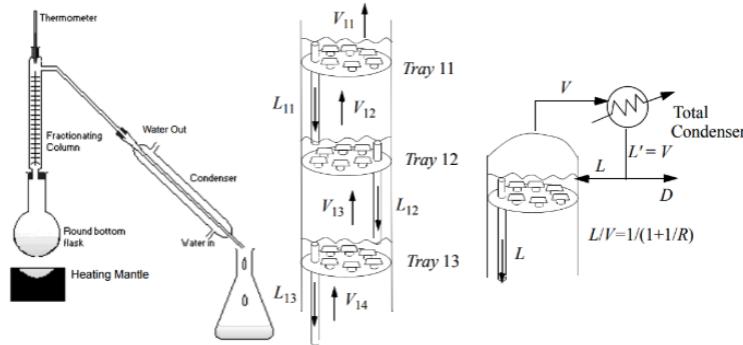


Figura 18: Diagrama del proceso de destilación.

La destilación es un proceso continuo de separadores Flash lo cual nos permite purificar un compuesto de otro. En este proceso un compuesto *light* sube dado que es más volátil, mientras que otro *heavy* va a bajar dado que es menor volátil. Esta separación de fases es fundamental y para esto se define la **volatilidad relativa**.

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \quad (166)$$

Donde i hace referencia al más liviano, mientras que j al más pesado, quedando definida como:

$$\alpha_{LH} = \frac{K_L K}{K_H K} \quad (167)$$

Para una buena separación es primordial que $\alpha_{LH} > 1$.

Estos procesos de destilación se analizan por las siguientes curvas de destilación.

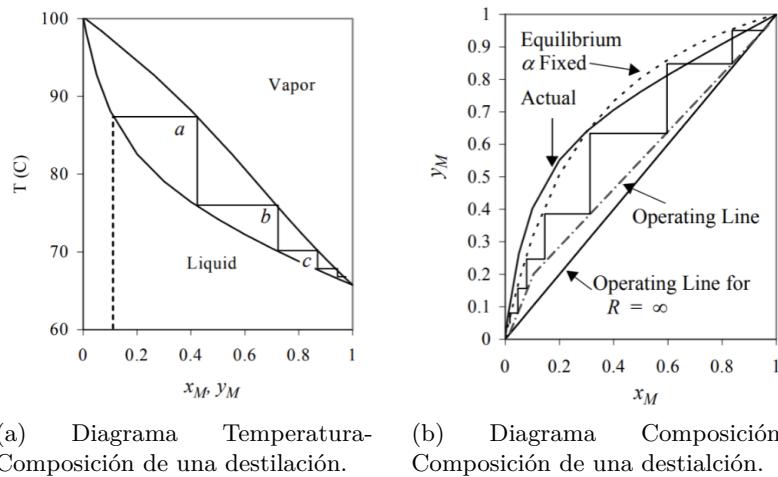


Figura 19: Diagramas de Destilación.

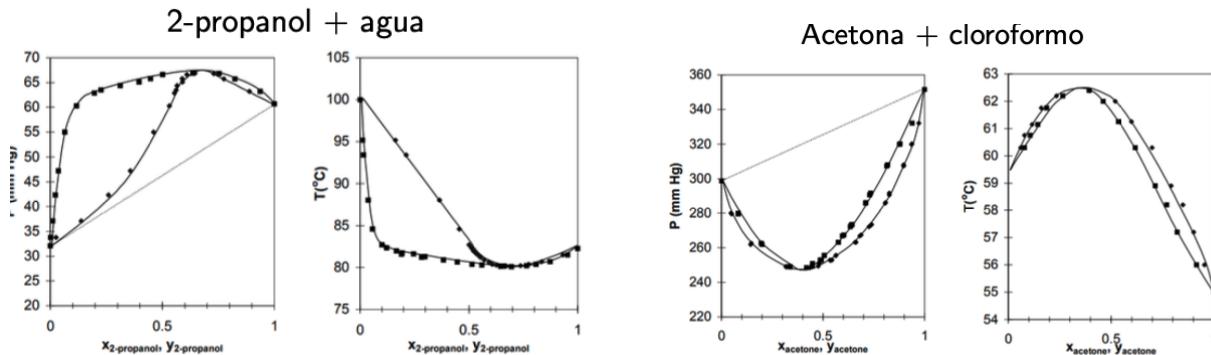
Hay que tener presente que dado que se hacen separaciones según las fases, cuando nos encontramos con un azeótropo, no se puede destilar sobre este punto. Por eso, por ejemplo, el etanol no se puede alcanzar una pureza del 100 %.

3.5. Sistemas No Ideales

La Ley de Raoult nos sirviría solamente en los casos que los compuestos son de similar función y estructura química. Sin embargo, en la realidad estos sistemas son escasos en la naturales. Existen 4 casos de no-idealidad, estos son:

- Desviación positiva de la Ley de Raoult: Hace referencia a cuando la curva del diagrama presión-composición esta por sobre lo estimado por la Ley de Raoult.
- Azeótropo de presión máxima: Es cuando se forma un azeótropo en condiciones de una Desviación positiva de la Ley de Raoult.
- Desviación negativa de la Ley de Raoult: Hace referencia a cuando la curva del diagrama presión-composición esta por debajo a lo estimado por la Ley de Raoult.
- Azeótropo de presión mínima: Es cuando se forma un azeótropo en condiciones de una Desviación negativa de la Ley de Raoult.

Siendo los dos últimos casos los más extraños. Podemos ver estos casos representados en las siguientes imágenes.



(a) Diagrama que presenta una desviación positiva de la ley de Raoult, junto a un azeótropo de presión máxima.

(b) Diagrama que presenta una desviación negativa de la ley de Raoult, junto a un azeótropo de presión mínima.

Figura 20: Diagramas que representan la no-idealidad.

3.5.1. Conceptos para un equilibrio de fases generalizado

La generalización desde los Principios de compuesto puro a multicomponente requiere que consideremos como las propiedades termodinámicas cambian con respecto a la cantidad individual de cada componente. Para un fluido puro, las propiedades eran sencillamente una función de dos variables. Para una mezcla multicomponente, las energías y entropía también dependen de la composición.

$$d\underline{U}(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i) = \left(\frac{\partial \underline{U}}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial \underline{U}}{\partial T} \right)_{P,n} + \sum_i \left(\frac{\partial \underline{U}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq i} dn_i \quad (168)$$

$$d\underline{G}(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i) = \left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial T} \right)_{P,n} + \sum_i \left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq i} dn_i \quad (169)$$

A composición constante la mezcla debe seguir las mismas restricciones que un fluido puro. Esto se puede traducir en:

$$\left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial P} \right)_{T,n} = \underline{V} \quad (170)$$

$$\left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial T} \right)_{P,n} = -\underline{S} \quad (171)$$

Con esto podemos reordenar la ecuación antes mencionada, quedando en:

$$d\underline{G} = \underline{V}dP - \underline{S}dT + \sum_i \left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq i} dn_i \quad (172)$$

La propiedad que se encuentra en la sumatoria se define como el potencial químico ($\mu_i = \left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial n_i} \right)$). Quedando finalmente la ecuación como:

$$d\underline{G} = \underline{V}dP - \underline{S}dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (173)$$

3.5.2. Propiedades parciales molares

Tenemos que el potencial químico queda definido como:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq i} \quad (174)$$

Lo cual también tiene el nombre de **energía parcial molar de Gibbs**. Con esto se define una nueva propiedad llamada **propiedad parcial molar**, y cualquier propiedad extensiva se puede describir desde una propiedad parcial molar. Esta propiedad se define de la siguiente forma: Para una propiedad M cualquiera, se define una propiedad parcial molar M como:

$$\overline{M} = \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq i} \quad (175)$$

Luego también podemos definir a partir de esta cantidad las siguientes cantidades:

$$\underline{M} = \sum_i n_i \overline{M}_i \quad (176)$$

$$M = \sum_i x_i \overline{M}_i \quad (177)$$

Por lo cual podemos escribir la energía libre de Gibbs como:

$$\underline{G} = \sum_i n_i \overline{G}_i = \sum_i n_i \mu_i \quad (178)$$

$$M = \sum_i x_i \overline{G}_i = \sum_i x_i \mu_i \quad (179)$$

También, las propiedades parciales molares se pueden calcular mediante las siguientes ecuaciones.

Teniendo 2 componentes en la mezcla, las propiedades parciales molares de cada uno se definen como:

$$\overline{M}_1 = M + (1 - x_1) \left(\frac{\partial M}{\partial x_1} \right)_{P,T} \quad (180)$$

$$\overline{M}_2 = M - x_1 \left(\frac{\partial M}{\partial x_1} \right)_{P,T} \quad (181)$$

3.6. Criterios de Equilibrio

Para equilibrio a T y P constantes, se debe minimizar la energía libre de Gibbs. De todas maneras, como dT y dP son cero, en un sistema cerrado, la condición de equilibrio indica que $dG = 0$ en el equilibrio, para T y P constantes.

Esta ecuación la podemos utilizar para cualquier problema, quedando como:

$$d\underline{G}^L + d\underline{G}^V = \mu_1^L dn_1^L + \mu_2^L dn_2^L + \mu_1^V dn_1^V + \mu_2^V dn_2^V = 0$$

Lo cual se define por:

$$\mu_1^V = \mu_1^L \quad (182)$$

$$\mu_2^V = \mu_2^L \quad (183)$$

3.6.1. Potencial químico de un fluido puro

Anteriormente se mostro que para un fluido puro la reacción de equilibrio se debe igualar con la energía molar de Gibbs para cada una de las fases.

$$\mu_i \equiv (\partial(nG)/\partial n_i)_{P,T,n_j \neq i} = G(\partial n/\partial n_i)_{P,T,n_j \neq i} + n(\partial G/\partial n_i)_{P,T,n_j \neq i}$$

Para un fluido puro, solo hay un componente así que $dn_i = dn$ y como $G(T, P)$ es intensiva $n(\partial G/\partial n)_{T,P} = 0$. Luego:

$$\mu_{i,puro} = G_i \quad (184)$$

Con lo cual se demuestra que el potencial químico de un fluido puro es simplemente la energía molar de Gibbs. Los componentes puros pueden ser considerados un caso especial dentro del problema global de las restricciones de equilibrio.

3.6.2. Fugacidad de componente y equilibrio

Para generalizar el concepto de fugacidad utilizaremos la ecuación que ocupamos para compuesto puro. A temperatura constante definimos $RTd\ln f = dG$. Lo cual puede ser generalizado a:

$$RT d \ln \hat{f}_i = d\mu_i \quad (185)$$

En esta ecuación \hat{f}_i es la fugacidad del componente i en la mezcla y μ_i es el potencial químico del componente. La fugacidad del componente NO es una propiedad parcial molar.

Esta ecuación nos permite analizar como se comporta la fugacidad de componentes en el equilibrio. Al integrar dicha ecuación llegamos a:

$$\mu_i^V - \mu_{i,puro} = RT \ln \frac{\hat{f}_i^V}{f_i} \quad (186)$$

Y para el líquido:

$$\mu_i^L - \mu_{i,puro} = RT \ln \frac{\hat{f}_i^L}{f_i} \quad (187)$$

De esta forma llegamos a:

$$\mu_i^V - \mu_i^L = RT \ln \frac{\hat{f}_i^V}{\hat{f}_i^L} \quad (188)$$

Quedando finalmente que en el equilibrio

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (189)$$

3.6.3. Propiedades de mezcla para gas ideal

El potencial químico para un componente de una mezcla analizada como un gas ideal se define como

$$\mu_i^{ig} = G_i^{ig} + RT \ln y_i \quad (190)$$

Utilizando las ecuaciones anteriores se puede llegar a una expresión para la fugacidad de un componente gas ideal

$$\mu_i^{ig} - \mu_{i,puro}^{ig} = RT \ln \frac{\hat{f}_i^{ig}}{f_{i,puro}^{ig}} = RT \ln y_i \quad (191)$$

O lo que es equivalente a:

$$(192)$$

$$\hat{f}_i^{ig} = y_i f_{i,puro}^{ig} \cdot y_i \quad (193)$$

Como la fugacidad de un gas ideal se define como

$$\hat{f}_i^{ig} = y_i P \quad (194)$$

Con una derivación similar, tenemos que se cumple la regla de Lewis-Randall:

$$\hat{f}_i^{is}/f_i = x_i \quad (195)$$

$$\Rightarrow f_i^{is} = x_i f_i^{ig} \quad (196)$$

3.6.4. Aproximación de la solución ideal

En el equilibrio tenemos que

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (197)$$

Luego usando la aproximación ideal para ambas fases, tenemos que:

$$y_i f_i^V = x_i f_i^L \quad (198)$$

Recordando que

$$f_i^V = \varphi_i^V P \quad (199)$$

$$f_i^L = \varphi_i^L P \quad (200)$$

$$(201)$$

Según el factor de Poynting

$$f_i^L = \varphi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left(\frac{V_i^L(P - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad (202)$$

Combinando en función del K-Ratio llegamos a:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{sat}}{P} \left[\frac{\varphi_i^{sat} \exp[V_i^L(P - P_i^{sat})/RT]}{\varphi_i^V} \right]$$

A bajas presiones y además a presiones cercanas a la de saturación tenemos lo siguiente:

$$POY_i = 1 \quad (203)$$

$$\varphi_i^L = 1 \quad (204)$$

$$\varphi_i^V = 1 \quad (205)$$

Quedando así la siguiente expresión

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad (206)$$

Esta ecuación, la ecuación 206 se denomina **Ley de Raoult**

3.7. Ecuación de Raoult

3.7.1. Estimaciones de presión con ley de Raoult

Por medio de la ecuación de Raoult podemos calcular las condiciones de la primera burbuja o primera gota cuando se calcula la presión de burbuja o de rocío.

En primera instancia, teniendo la presión de burbuja definida como:

$$P = x_1 P_1^{\text{sat}} + x_2 P_2^{\text{sat}} \quad (207)$$

Podemos calcular la fracción gaseosa como:

$$y_1 = x_1 P_1^{\text{sat}} / P \quad (208)$$

Mientras que para la presión de rocío, la cual se obtiene de la siguiente forma:

$$P = \frac{1}{\frac{y_1}{P_1^{\text{sat}}} + \frac{y_2}{P_2^{\text{sat}}}} \quad (209)$$

Y la fracción líquida es:

$$x_i = y_i P / P_i^{\text{sat}} \quad (210)$$

3.7.2. Estimaciones de temperatura con ley de Raoult

Para estos casos se debe hacer una iteración con respecto a la ecuación de Antoine, para esto se debe hacer que la presión definida anteriormente sea en función de la temperatura, para esto se reemplaza el valor de la presión de saturación por su expresión de Antoine, la cual viene dada por:

$$P^{\text{sat}} = \exp \left(A - \frac{B}{T + C} \right) \quad (211)$$

Aquí tener en consideración que la forma de esta ecuación varía de acuerdo a cual es la expresión de Antoine dada.

3.7.3. Flash general

Para un destilador Flash, tenemos que se pueden calcular las composiciones de la fracción líquida y gaseosa por medio de la siguiente ecuación:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + (V/F)(K_1 - 1)} \quad (212)$$

Y su fracción gaseosa

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + (V/F)(K_1 - 1)} \quad (213)$$

3.7.4. Ecuación de Rachford y Rice

La ecuación de Rachford y Rice se basa en que se puede obtener la razón V/F a partir del hecho de que $\sum_i x_i = 1$ y que $\sum_i y_i = 1$ en el destilador Flash.

Con esto se tiene la siguiente función objetivo $\sum_i x_i - \sum_i y_i = 0$, la cual se busca resolver. Para un sistema binario, esta ecuación se define como:

$$\frac{z_1(1 - K_1)}{1 + (V/F)(K_1 - 1)} + \frac{z_2(1 - K_2)}{1 + (V/F)(K_2 - 1)} \quad (214)$$

A partir de esto tenemos la siguiente tabla resumen que describe los diferentes problemas y su resolución:

Type	Information known	Information computed	Criteria	Effort
BP	$T, x_i = z_i$	P, y_i	$\sum_i y_i = \sum_i K_i x_i = 1$	Easiest
DP	$T, y_i = z_i$	P, x_i	$\sum_i x_i = \sum_i (y_i / K_i) = 1$	Not bad
BT	$P, x_i = z_i$	T, y_i	$\sum_i y_i = \sum_i K_i x_i = 1$	Difficult
DT	$P, y_i = z_i$	T, x_i	$\sum_i x_i = \sum_i (y_i / K_i) = 1$	Difficult
FL	P, T^{in}, T^{out}, z_i	$x_i, y_i, V/F, \underline{Q}$	$\sum_i \frac{z_i(1 - K_i)}{1 + (V/F)(K_i - 1)} = 0$, E-bal for \underline{Q}	Quite difficult
FA	P, T^{in}, z_i $\underline{Q} = 0$	$x_i, y_i, V/F, T^{out}$	$\sum_i \frac{z_i(1 - K_i)}{1 + (V/F)(K_i - 1)} = 0$, E-bal	Most difficult

Figura 21: Tabla resumen de los diferentes problemas y como resolverlos.

3.8. Mezclas No Ideales

Para mezclas no ideales, la ecuación de Raoult definida en 206 no describe de forma correcta el comportamiento de la mezcla, para esto es que se genera la ecuación de Raoult modificada, la cual tiene en consideración los factores de coeficientes de actividad γ .

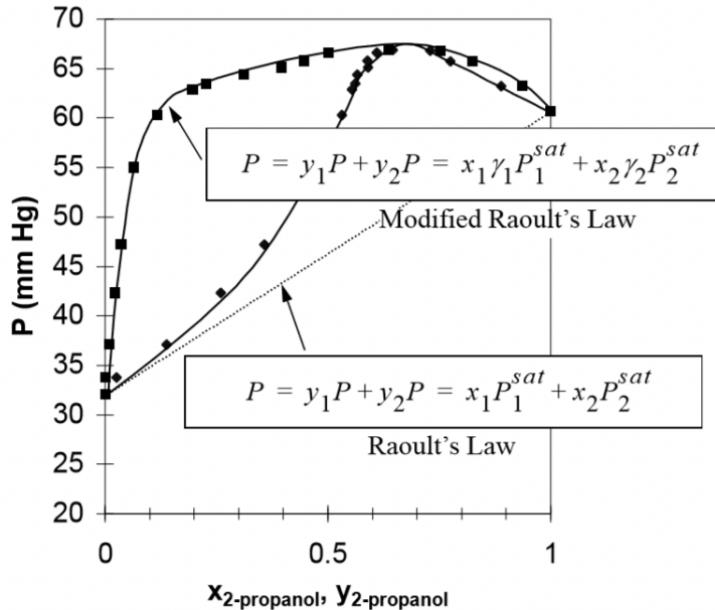


Figura 22: Comparación entre comportamiento entre lo modelado por la ecuación de Raoult y la ecuación de Raoult modificada.

La ecuación de Raoult modificada se define como:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (215)$$

Donde γ es el **coeficiente de actividad**, el cual es una muestra de las desviaciones positivas o negativas de la ley de Raoult.

De esta manera, las ecuaciones para calcular la presión de burbuja y de rocío son respectivamente:

$$P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{sat} \quad (216)$$

$$P = \frac{1}{\frac{y_1}{\gamma_1 P_1^{sat}} + \frac{y_2}{\gamma_2 P_2^{sat}}} \quad (217)$$

3.8.1. Energía de Gibbs de Exceso

Los coeficientes de actividad pueden ser obtenidos a partir de la ecuación de Raoult modificada por medio de la siguiente ecuación:

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \quad (218)$$

Aunque también se pueden obtener mediante el modelamiento a través de la energía de Gibbs de exceso.

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad (219)$$

Esta cantidad, la energía de Gibbs de exceso, es una desviación del comportamiento energético de la mezcla.

Cuando se hace un modelamiento mediante estos modelos de exceso se sigue la siguiente estrategia.

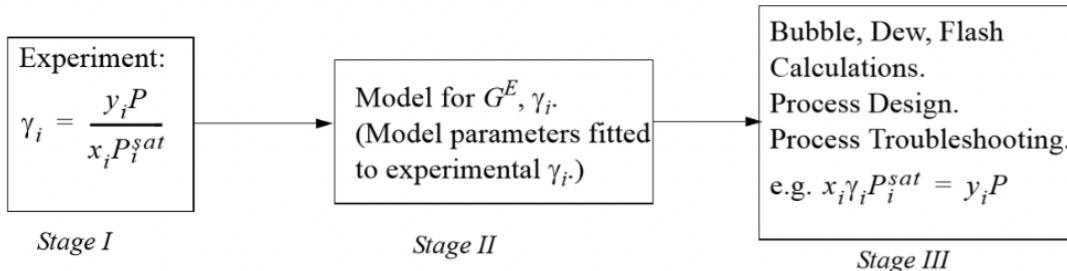


Figura 23: En primera instancia se realiza un cálculo teórico de los valores de los coeficientes de actividad. Estos valores luego son analizados y se realiza un ajuste a modelos, con los cuales se pueden resolver los problemas planteados.

Es gracias a estos modelos que podemos modelar sistemas que presentan azeótropos.

3.8.2. Derivando la Ley de Raoult modificada

El coeficiente de actividad se define como la razón entre la fugacidad de un componente con la fugacidad de la solución ideal a la misma fracción molar, en otras palabras:

$$\hat{\gamma}_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^\circ} \quad (220)$$

Desarrollo de la Ley modificada

Para la fase de vapor usamos el coeficiente de fugacidad

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\varphi}_i P \quad (221)$$

Y para la fase líquida utilizamos el coeficiente de actividad

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i f_i^\circ \quad (222)$$

Usando la expresión de la fugacidad en la fase líquida:

$$f_i^L = \varphi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left(\frac{V_i^L(P - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad (223)$$

Combinando ambas expresiones tenemos que a partir del hecho de que $\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L$:

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (224)$$

$$y_i \hat{\varphi}_i P = x_i \gamma_i f_i^L \quad (225)$$

$$y_i \hat{\varphi}_i P = x_i \gamma_i \hat{\varphi}_i P_i^{sat} \exp\left(\frac{V_i^L(P - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad (226)$$

Este método es denominado **gamma-phi**. Luego al escribir esta relación en función del K-Ratio, llegamos a que

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P} \left[\frac{\varphi_i^{sat} \exp [V_i^L (P - P_i^{sat}) / (RT)]}{\hat{\varphi}_i} \right]$$

Realizando las asunciones típicas que se realizan a bajas presiones ($\varphi_i^{sat} = 1$; $P \approx P_i^{sat}$; $\hat{\varphi}_i = 1$), con esto llegamos a:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (227)$$

La cual es la expresión de la ecuación de Raoult modificada.

3.9. Propiedades de Exceso

La desviación de una propiedad desde la solución es llamada **propiedad de exceso**, en otras palabras es como se desvía la solución real de la solución ideal. A partir de esto, el cálculo que se realiza para calcular estas propiedades es:

$$M^E = M - M^{is} \quad (228)$$

Donde M es cualquier propiedad, M^E es la propiedad M de exceso, M la propiedad M de la mezcla real y M^{is} la propiedad M de la mezcla ideal.

Por ejemplo, el volumen de la solución ideal se define como

$$V^{is} = \sum_i x_i V_i \quad (229)$$

Por lo cual, el volumen de exceso se define como

$$V^E = V - \sum_i x_i V_i \quad (230)$$

Y para calcular la propiedad parcial molar de una propiedad de exceso se realiza de la misma manera que cualquier otra propiedad.

$$\overline{M}_i^E = \left(\frac{\partial \underline{M}^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \quad (231)$$

Estos valores pueden ser gráficos y estos nos van a dar cierta información respecto a el com-

portamiento de la mezcla real.

Para el caso del volumen de exceso tenemos el siguiente gráfico.

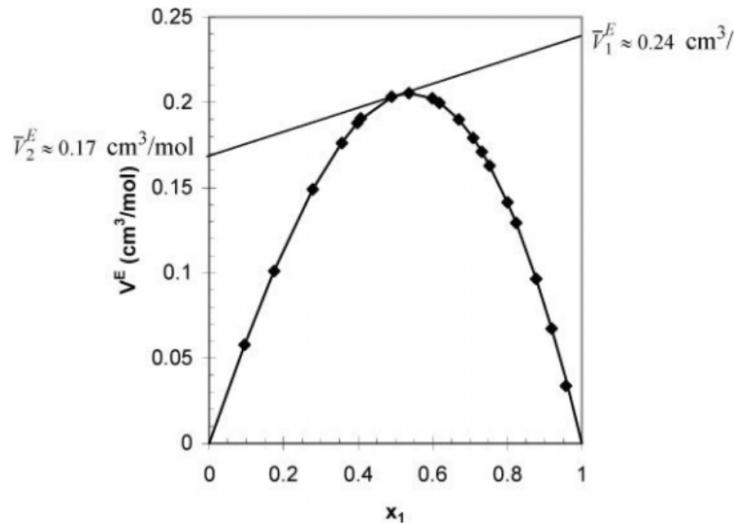


Figura 24: Diagrama de Volumen de exceso vs composición.

De este gráfico podemos extraer la siguiente información:

- El volumen de la mezcla es mayor que el de la mezcla ideal: Como podemos notar, el volumen de exceso es positivo para cualquier composición, por lo cual a partir de la ecuación 230 podemos darnos cuenta que el volumen de la mezcla será mayor al de la solución ideal.
- Interacción negativa entre compuesto 1 y 2: Dado que hay una desviación positiva de la mezcla real con respecto a la ideal, podemos darnos cuenta que tienen una interacción negativa, es decir, se repelen.
- Volumenes de exceso parcial molar de 1 y 2: A partir de la recta tangente a cualquier composición (x_1), podemos obtener los volumenes de exceso a tal composición mediante donde corta esta recta a los puntos $x_1 = 0$, el cual nos da el \bar{V}_2^E , y el corte de la recta a $x_1 = 1$, el cual nos da el \bar{V}_1^E .

También tenemos casos en los cuales el volumen de exceso es negativo, por lo cual el volumen de la mezcla real será menor al de la mezcla ideal.

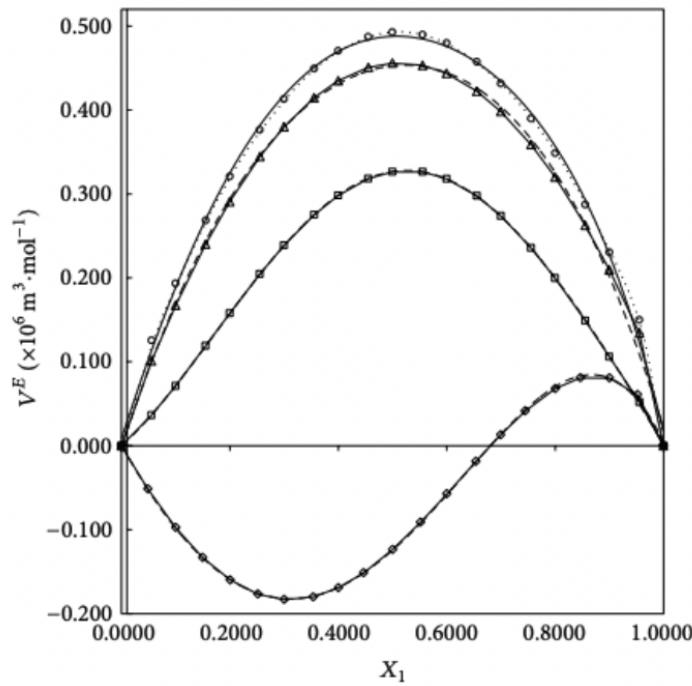


Figura 25: Diagramas de volumen de exceso vs composición, podemos ver un caso de volumen de exceso negativo.

En este gráfico podemos ver un caso en el cual el volumen de exceso es negativo para cierta composición. Por lo cual, en estas composiciones el volumen de la mezcla es menor al de la mezcla ideal. En estos casos se dice que hay una interacción positiva entre los compuestos, dado que estos interactúan, decrementando el volumen de la mezcla real.

3.9.1. Entalpía de Exceso

La entalpía de exceso se define de la misma manera que el volumen de exceso, de forma que

$$H^E = H - H^{is} = H - \sum_i x_i H_i \quad (232)$$

Cuando tenemos que $H^E > 0$ el calor de la mezcla es endotérmico, es decir, al mezclarse se libera calor; mientras que si $H^E < 0$ la mezcla es endotérmica, es decir, al mezclarse se absorbe calor.

Esta entalpía puede verse de la siguiente forma en un gráfico Entalpía de exceso vs composición.

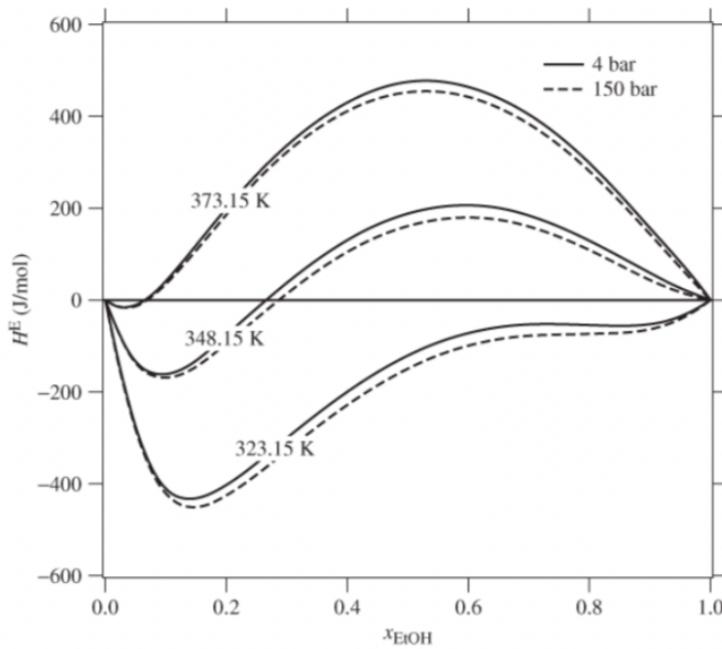


Figura 26: Gráfico de entalpía de exceso vs composición, podemos darnos cuenta que los cambios de presión son despreciables en esta propiedad.

3.9.2. Energía de Gibbs de Exceso

La energía de Gibbs de exceso se puede definir de la siguiente manera

$$G^E = G - G^{is} \quad (233)$$

Dado que hay un componente entrópico en la energía de Gibbs, se da que $G^{is} \neq \sum_i x_i G_i$. Por lo cual, para encontrar la energía de Gibbs de exceso se realiza el siguiente procedimiento.

$$G^E = G - G^{is} \quad (234)$$

$$= \left(G - \sum_i x_i G_i \right) - \left(G^{is} - \sum_i x_i G_i \right) \quad (235)$$

$$= \Delta G_{mix} - \Delta G_{mix}^{is} \quad (236)$$

$$= \Delta G_{mix} - RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (237)$$

Aquí hay que tener presente que

$$\Delta G_{mix} = \left(G - \sum_i x_i G_i \right) \quad (238)$$

$$\Delta G_{mix}^{is} = \left(G^{is} - \sum_i x_i G_i \right) = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (239)$$

Hay que recordar la siguiente ecuación

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^\circ} \quad (240)$$

Donde esta última razón se define como **actividad**, la cual es la relación entre la fracción molar del líquido y el coeficiente de actividad. Esta sigue la siguiente ecuación:

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^\circ} = x_i \gamma_i \quad (241)$$

Luego podemos desarrollar la expresión de ΔG_{mix} usando condiciones standard de T y P

$$\Delta G_{mix} = G - \sum_i x_i G_i \quad (242)$$

$$= \sum_i x_i (\mu_i - G_i) \quad (243)$$

$$= RT \sum_i x_i \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} \quad (244)$$

$$= RT \sum_i x_i \ln a_i \quad (245)$$

$$= RT \sum_i x_i \ln x_i \gamma_i \quad (246)$$

Luego, sustituyendo en la ecuación 237, tenemos

$$G^E = RT \sum_i x_i \ln x_i \gamma_i - RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (247)$$

$$G^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (248)$$

Los coeficientes de actividad están relacionadas con las derivadas de la energía de Gibbs de exceso mediante las propiedades parciales molares. Podemos definir la energía de Gibbs de exceso de la siguiente manera, por medio de la ecuación 177

$$G^E = \sum_i x_i \bar{G}_i^E \quad (249)$$

Luego, mediante la ecuación 174 y 246 tenemos que

$$\left(\frac{\partial \underline{G}^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i} = \bar{G}_i^E = \mu_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (250)$$

Este método va a ser útil para el análisis de los diferentes modelos de G^E .

3.10. Modelos de G^E

3.10.1. Margules de un parámetro

El modelo más simple para la expresión del Gibbs de exceso es el de la ecuación de Margules de un parámetro.

Este modelo viene de que el G^E se comporta como una función cuadrática, como podemos ver en la siguiente gráfica.

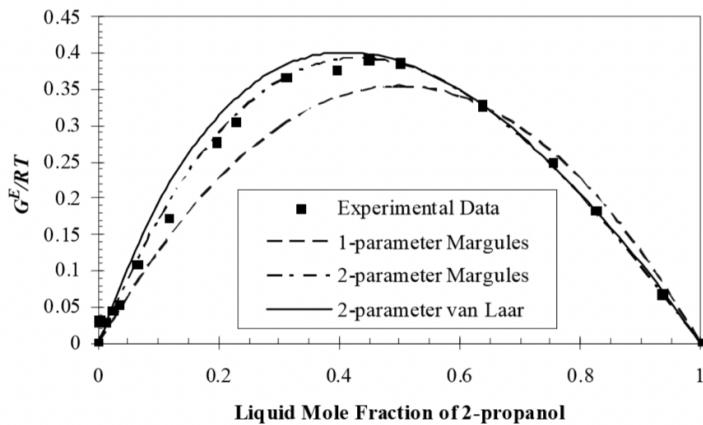


Figura 27: Gráficos de G^E versus composición, en suma de diferentes modelos para el G^E .

Como podemos ver, esta gráfica esboza una parábola, por lo cual el modelo de Margules de un parámetro, para un sistema binario, es el siguiente

$$\frac{G^E}{RT} = A_{12}x_1x_2 \quad (251)$$

Y podemos también, a partir de este modelo, predecir el coeficiente de actividad

$$\ln \gamma_i = A_{12}(1 - x_i)^2 \quad (252)$$

3.10.1.1. Demostración del modelo de coeficiente de actividad

Esta demostración se realizará para el modelo de Margules de un parámetro, pero es importante entender que esta metodología es transversal a los diferentes modelos.

Partiendo de la ecuación del modelo de Margules de un parámetro tenemos que, a partir de la ecuación 176

$$\frac{\underline{G}^E}{RT} = n \frac{G^E}{RT} \quad (253)$$

$$= n A_{12} x_1 x_2 \quad (254)$$

$$= (A_{12} n_2) \left(\frac{n_1}{n} \right) \quad (255)$$

Luego, mediante la ecuación 250 tenemos que

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \underline{G}^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_2} = \ln \gamma_i \quad (256)$$

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial (A_{12} n_2) \left(\frac{n_1}{n} \right)}{\partial n_i} \right) = \ln \gamma_i \quad (257)$$

$$A_{12} n_2 \left[\frac{1}{n} - \frac{n_1}{n^2} \right] = \ln \gamma_i \quad (258)$$

$$A_{12} \frac{n_2}{n} \left[1 - \frac{n_1}{n} \right] = \ln \gamma_i \quad (259)$$

$$A_{12} x_2 (1 - x_1) = \ln \gamma_i \quad (260)$$

$$A_{12} (1 - x_1)^2 = \ln \gamma_i \quad (261)$$

$$(262)$$

Ya teniendo el parámetro de la ecuación de Margules de un parámetro, podemos predecir los coeficientes de actividad, y a partir de esto los diferentes parámetros que definen al equilibrio líquido-vapor. Esto puede ser visto en el siguiente diagrama.

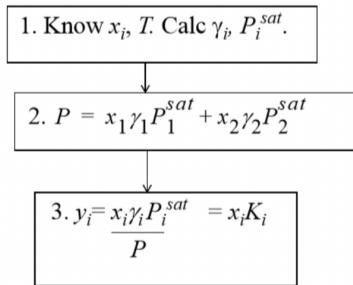


Figura 28: Protocolo de trabajo de los diferentes modelos para el G^E

3.10.2. Redlich-Kister

En el diagrama antes mostrado, si bien el G^E se comporta **como** una parábola, no es una parábola como tal. A partir de esto, Redlich-Kister desarrollaron un modelo completamente empírico para el ajuste del G^E , esta se define por la siguiente ecuación

$$\frac{G^E}{RT} = x_1x_2(B_{12} + C_{12}(x_1 - x_2) + D_{12}(x_1 - x_2)^2 + \dots) \quad (263)$$

A partir de esta ecuación tambien se puede definir el modelo de Margules de dos parámetros, dado que es una simplificación de Redlich-Kister. El modelo de Margules de dos parámetros es

$$\frac{G^E}{RT} = x_1x_2(A_{21}x_1 + A_{12}x_2) \quad (264)$$

Y además

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 (A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1) \quad (265)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 (A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2) \quad (266)$$

3.10.3. Ajustes de modelos

Los modelos que se tienen se pueden ajustar por medio de datos experimentales, los cuales son utilizados como insumo en sistemas de ecuaciones, de los cuales hay que despejar los parámetros de los modelos para el G^E .

Uno de los datos para el ajuste más usados son los de dilución infinita.

3.10.3.1. Ajuste a dilución infinita

Un componente se puede catalogar en dilución infinita cuando solo una traza de este está presente. Esto es, cuando la mezcla binaria es cercana a la pureza de algún componente, pero no aún. Los coeficientes de actividad toman valores especiales cerca de la dilución infinita.

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad (267)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = \gamma_i^\infty \quad (268)$$

$$(269)$$

Esto quiere decir que, cuando tenemos una mezcla cercana a la pureza del compuesto i , su coeficiente de actividad es 1. Pero cuando la pureza es cercana a 0 (en dilución infinita) su coeficiente de actividad es γ_i^∞ .

De modo que cuando calculamos estos límitar para, por ejemplo, el modelo de Margules de dos parámetros, llegamos a que

$$A_{12} = \ln \gamma_1^\infty \quad (270)$$

$$A_{21} = \ln \gamma_2^\infty \quad (271)$$

$$(272)$$

Lo relevante de este tipo de ajuste es que el coeficiente de actividad en dilución infinita es medible.

3.10.4. Funciones Objetivo

Cuando estamos ajustando los modelos de G^E a datos experimentales generamos funciones objetivo, las cuales son funciones que por medio de su minimización nos permiten saber los parámetros de los modelos para cualquier composición.

Las funciones objetivo que usualmente se usan son

$$FO_p = \sum_i (P_{calc} - P_{exp})_i^2 \quad (273)$$

$$FO_{G^E} = \sum_i (G_{calc}^E - G_{exp}^E)_i^2 \quad (274)$$

$$FO_\gamma = \left[\left(\frac{\gamma_a^{exp} - \gamma_a^{calc}}{\gamma_a^{exp}} \right)^2 + \left(\frac{\gamma_b^{exp} - \gamma_b^{calc}}{\gamma_b^{exp}} \right)^2 \right] \quad (275)$$

3.10.5. Coeficiente de Actividad Tipo Van der Waals

La ecuación de estado de Van der Waals es un punto de partida para la modelación de los coeficientes de actividad de forma teórica, sin la necesidad de datos empíricos. Para esto, antes hay que entender las reglas de mezclado

3.10.5.1. Reglas de Mezclado

Las ecuaciones que se introducen para representar las mezclas se denominan **reglas de mezclado**.

Para una ecuación de estado tipo Van der Waals, el parámetro b representa el tamaño finito de una molécula:

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (276)$$

Mientras que el parámetro a presenta un análisis más complejo, el cual tiene que ver con la energía.

$$U - U^{ig} = -a\rho = -a/V \quad (277)$$

Si tomamos en cuenta las probabilidades de interacción, tendrímos una **regla de mezclado cuadrática**:

$$a = x_1^2 a_{11} + 2x_1 x_2 a_{12} + x_2^2 a_{22} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (278)$$

$$a_{12} = (1 - k_{12})(a_{11}a_{22})^{1/2} \quad (279)$$

Desde esta metodología derivan varios modelos. Estos se distiguen por las distintas aproximaciones en términos de las ecuaciones resultantes. Dentro de estas podemos encontrar los modelos de solución regular:

- Modelo de van Laar
- Modelo de Scatchard-Hildebrand

Cabe mencionar que un modelo de solución regular asume moléculas pequeñas y sin mucha interacción, las cuales cumplen que para G^E

$$G^E = U^E + PV^E - TS^E \quad (280)$$

Los valores de V^E y S^E cumplen que $V^E = S^E = 0$. Por lo cual $G^E = U^E$.

3.10.6. Modelo de van Laar

En base a un modelo de solución regular, podemos llegar a que el U^E se puede calcular de la siguiente manera:

$$(U - U^{ig}) = \frac{-\sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}}{\sum x_i V_i}$$

$$(U - U^{ig})_i = \frac{-a_{ii}}{V_i} \Rightarrow (U - U^{ig})^{is} = -\sum_i (x_i a_{ii}/V_i)$$

$$U^E = x_1 \frac{a_{11}}{V_1} + x_2 \frac{a_{22}}{V_2} - \left(\frac{x_1^2 a_{11} + 2x_1 x_2 a_{12} + x_2^2 a_{22}}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \right)$$

$$U^E = \frac{x_1 \frac{a_{11}}{V_1} (x_1 V_1 + x_2 V_2) + x_2 \frac{a_{22}}{V_2} (x_1 V_1 + x_2 V_2) - (x_1^2 a_{11} + 2x_1 x_2 a_{12} + x_2^2 a_{22})}{x_1 V_1 + x_2 V_2}$$

$$U^E = \frac{x_1^2 a_{11} + x_1 x_2 a_{11} \frac{V_2}{V_1} + x_2^2 a_{22} + x_1 x_2 a_{22} \frac{V_1}{V_2} - (x_1^2 a_{11} + 2x_1 x_2 a_{12} + x_2^2 a_{22})}{x_1 V_1 + x_2 V_2}$$

$$= \frac{x_1 x_2 V_1 V_2}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \left(\frac{a_{11}}{V_1^2} + \frac{a_{22}}{V_2^2} - 2 \frac{a_{12}}{V_1 V_2} \right)$$

De esta manera tenemos que

$$U^E = \frac{x_1 x_2 V_1 V_2}{x_1 V_1 + x_2 V_2} Q \quad (281)$$

$$Q = \left(\frac{a_{11}}{V_1^2} + \frac{a_{22}}{V_2^2} - 2 \frac{a_{12}}{V_1 V_2} \right) \quad (282)$$

Donde los parámetros se definen como:

$$A_{12} = \frac{QV_1}{RT} \quad (283)$$

$$A_{21} = \frac{QV_2}{RT} \quad (284)$$

$$\frac{A_{12}}{A_{21}} = \frac{V_1}{V_2} \quad (285)$$

Por lo cual tenemos que

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{U^E}{RT} = \frac{A_{12} A_{21} x_1 x_2}{(x_1 A_{12} + x_2 A_{21})} \quad (286)$$

$$= \frac{A_{12} A_{21} n_1 n_2}{(n_1 A_{12} + n_2 A_{21})} \quad (287)$$

Realizando el mismo procedimiento que se realizó en la sección de demostración de coeficiente de actividad llegamos a que

$$\ln \gamma_1 = \frac{A_{12}}{\left[1 + \frac{A_{12}x_1}{A_{21}x_2}\right]^2} \quad (288)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A_{21}}{\left[1 + \frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1}\right]^2} \quad (289)$$

Estas ecuaciones son útiles dado que se puede obtener el parámetro desde un punto del equilibrio líquido-vapor.