

Termodinámica de materiales

Gines Gonzalez Guirado

December 2023

1. La energía de Gibbs de exceso de una mezcla binaria está dada por la ecuación:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{Ax_1x_2}{\frac{A}{B}x_1 + x_2}$$

donde $A = 3$ y $B = 2$.

a) Obtener los coeficientes de actividad en función de x_1 .

A continuación, se va a deducir la ecuación para obtener los coeficientes de actividad a partir de la función de exceso de una mezcla:

$$\begin{aligned} G^E &= G - G^{id} = G - \sum x_i G_i^0 - RT \sum x_i \ln x_i = G^{Mez} - RT \sum x_i \ln x_i = \\ &= \sum x_i (\bar{G}_i - G_i^0) - RT \sum x_i \ln x_i = RT \sum x_i \ln \hat{a}_i - RT \sum x_i \ln x_i \end{aligned}$$

Por tanto:

$$\begin{aligned} G^E &= RT \left(\sum x_i \ln \hat{a}_i - \sum x_i \ln x_i \right) = RT \sum x_i \ln \left(\frac{\hat{a}_i}{x_i} \right) \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i \end{aligned} \tag{1}$$

donde $\gamma_i \equiv$ Coeficiente de actividad.

Como para una mezcla binaria las propiedades molares parciales cumplen que:

$$\begin{cases} \overline{M}_1 = M + x_2 \frac{dM}{dx_1} \\ \overline{M}_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1} \end{cases} \quad (2)$$

Entonces, las energías molares parciales de Gibbs en exceso se pueden calcular de la siguiente forma:

$$\begin{cases} \overline{G}_1^E = G^E + x_2 \left(\frac{dG^E}{dx_1} \right)_{T,P} \\ \overline{G}_2^E = G^E - x_1 \left(\frac{dG^E}{dx_1} \right)_{T,P} \end{cases}$$

Además, por definición, la energía de Gibbs parcial molar en exceso $\equiv \overline{G}_i^E = \frac{G^E}{\sum x_i}$

Entonces, sabiendo que para una mezcla binaria se cumple $\overline{G}_i^E = \overline{G}_1^E + \overline{G}_2^E$:

$$\begin{cases} \overline{G}_i^E = RT \sum \ln \gamma_i \\ \overline{G}_i^E = \overline{G}_1^E + \overline{G}_2^E \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \overline{G}_1^E = RT \ln \gamma_1 = G^E + x_2 \left(\frac{dG^E}{dx_1} \right)_{T,P} \\ \overline{G}_2^E = RT \ln \gamma_2 = G^E - x_1 \left(\frac{dG^E}{dx_1} \right)_{T,P} \end{cases} \quad (3)$$

Ahora, teniendo en cuenta que para una mezcla binaria tenemos que:

$$x_1 + x_2 = 1 \quad \Rightarrow \quad x_2 = 1 - x_1$$

De esta forma, la energía de Gibbs de exceso, nos queda:

$$\boxed{G^E = RT \frac{A(x_1 - x_1^2)}{x_1 \left(\frac{A}{B} - 1 \right) + 1}} \quad (4)$$

Entonces, calculamos la derivada con el fin de hallar los coeficientes de actividad:

$$\left(\frac{dG^E}{dx_1}\right)_{T,P} = RT \left(\frac{A(1-2x_1)(x_1(\frac{A}{B}-1)+1) - A(x_1-x_1^2)(\frac{A}{B}-1)}{x_1^2(\frac{A}{B}-1)^2 + 2x_1(\frac{A}{B}-1) + 1} \right)$$

Sabiendo que $A = 3$ y $B = 2$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dG^E}{dx_1}\right)_{T,P} &= RT \left(\frac{(3-6x_1)(\frac{x_1}{2}+1) - \frac{3}{2}(x_1-x_1^2)}{\frac{x_1^2}{4} + x_1 + 1} \right) = \\ &= RT \left(\frac{\frac{3}{2}x_1 - 3x_1^2 - 6x_1 + 3 - \frac{3}{2}x_1 + \frac{3}{2}x_1^2}{\frac{x_1^2}{4} + x_1 + 1} \right) = \\ &= RT \left(\frac{-\frac{3}{2}x_1^2 - 6x_1 + 3}{\frac{x_1^2}{4} + x_1 + 1} \right) = \\ &= -6RT \left(\frac{x_1^2 + 4x_1 - 2}{x_1^2 + 4x_1 + 4} \right) \end{aligned}$$

Ahora, calculamos los coeficientes de actividad a partir de (3):

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \frac{1}{RT} \left(G^E + x_2 \left(\frac{dG^E}{dx_1} \right)_{T,P} \right) = \frac{1}{RT} \left(\frac{3(x_1-x_1^2)}{\frac{x_1}{2}+1} + (1-x_1) \left(-6 \frac{x_1^2+4x_1-2}{(x_1+2)^2} \right) \right) = \\ &= \frac{6(x_1-x_1^2)(x_1+2) - 6(1-x_1)(x_1^2+4x_1-2)}{(x_1+2)^2} = \frac{12x_1^2 - 24x_1 + 12}{(x_1+2)^2} = 12 \frac{(x_1-1)^2}{(x_1+2)^2} \end{aligned}$$

Por tanto:

$$\ln \gamma_1 = 12 \frac{(x_1-1)^2}{(x_1+2)^2} \implies \boxed{\gamma_1 = \exp \left[12 \frac{(x_1-1)^2}{(x_1+2)^2} \right]} \quad (5)$$

Ahora, calculamos el coeficiente de actividad de la especie 2:

$$\begin{aligned}\ln \gamma_2 &= \frac{1}{RT} \left(G^E - x_1 \left(\frac{dG^E}{dx_1} \right)_{T,P} \right) = \frac{1}{RT} RT \left(\frac{3(x_1 - x_1^2)}{\frac{x_1}{2} + 1} - x_1 \left(-6 \frac{x_1^2 + 4x_1 - 2}{(x_1 + 2)^2} \right) \right) = \\ &= \frac{6(x_1 - x_1^2)(x_1 + 2) - 6x_1^3 + 24x_1^2 - 12x_1}{(x_1 + 2)^2} = \frac{18x_1^2}{(x_1 + 2)^2}\end{aligned}$$

Por lo que:

$$\ln \gamma_2 = \frac{18x_1^2}{(x_1 + 2)^2} \implies \boxed{\gamma_2 = \exp \left[\frac{18x_1^2}{(x_1 + 2)^2} \right]} \quad (6)$$

b) Representar G^{MEZ} en función de x_1 .

Por definición, sabemos que G^{MEZ} viene dada por:

$$G^{MEZ} = G^E + RT \sum x_i \ln x_i = G^E + RT(x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)) \quad (7)$$

Como para una mezcla binaria $x_2 = 1 - x_1$:

$$G^{MEZ} = G^E + RT(x_1 \ln(x_1) + (1 - x_1) \ln(1 - x_1))$$

Como sabemos que $G^E = RT \frac{6(x_1 - x_1^2)}{x_1 + 2}$, solamente tenemos que sustituir:

$$\boxed{\frac{G^{MEZ}}{RT} = \frac{6(x_1 - x_1^2)}{x_1 + 2} + x_1 \ln(x_1) + (1 - x_1) \ln(1 - x_1)} \quad (8)$$

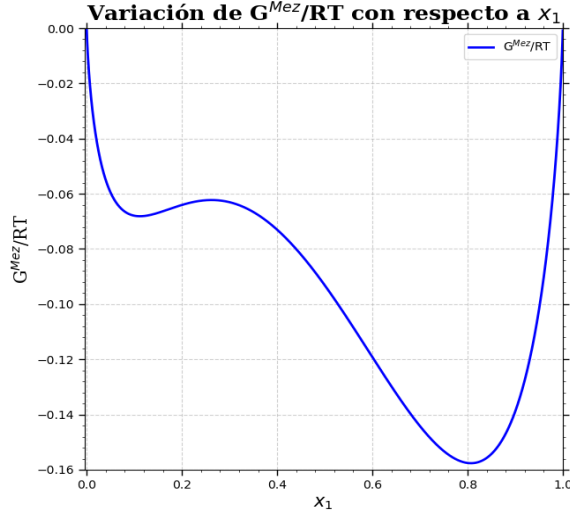


Figure 1: Variación de G^{MEZ} en función de x_1 .

La derivada de la función de mezcla es:

$$\frac{\partial G^{MEZ}}{\partial x_1} = - \left(\ln(x_1 - x_1^2) + \frac{6(x_1^2 + 4x_1 - 2)}{(x_1 + 2)^2} \right)$$

Así, podemos hallar los mínimos de la función igualando a cero la derivada:

$$\frac{\partial G^{MEZ}}{\partial x_1} = 0$$

Los mínimos son $x_{1min} = 0.119$ y $x_{1min} = 0.8118$.

c) Hallar las composiciones de las dos fases en equilibrio. Comparar los resultados con las composiciones de los mínimos locales de G^{MEZ} .

Para hallar las composiciones de las dos fases en equilibrio vamos a utilizar las siguientes ecuaciones, la primera igualando las derivadas y la segunda es la ecuación de una recta:

$$\begin{cases} \frac{\partial \left(\frac{G^{MEZ}}{RT} \right)}{\partial x_1^\alpha} = \frac{\partial \left(\frac{G^{MEZ}}{RT} \right)}{\partial x_1^\beta} \\ G^{MEZ}(x_1^\alpha) - G^{MEZ}(x_1^\beta) = (x_1^\alpha - x_1^\beta) \frac{\partial \left(\frac{G^{MEZ}}{RT} \right)}{\partial x_1^\alpha} \end{cases}$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones, obtenemos las soluciones: $x_1^\alpha = 0.08$ y $x_1^\beta = 0.755$

Esto lo podemos ver gráficamente:

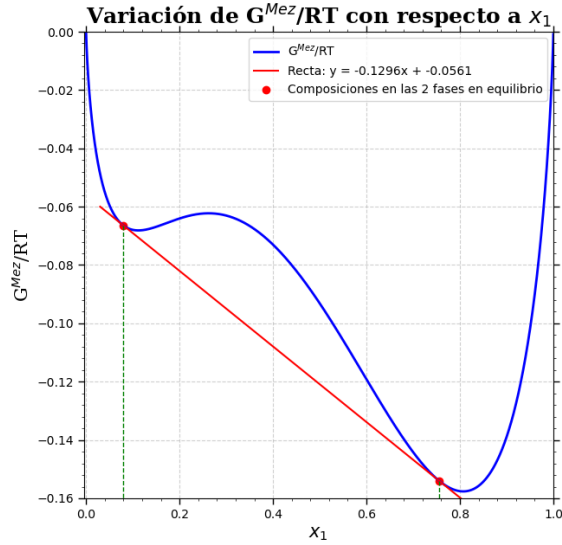


Figure 2: Variación de G^{MEZ} en función de x_1 con los puntos de las composiciones de las dos fases en equilibrio.

2. La ecuación de Margules para G^E es:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 (B x_1 + A x_2)$$

a) Obtener los coeficientes de actividad en función de x_1 .

Teniendo en cuenta que para una mezcla binaria $x_2 = 1 - x_1$:

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RT} &= (x_1 - x_1^2)(B x_1 + A(1 - x_1)) = (x_1 - x_1^2)(B x_1 + A - A x_1) = \\ &= (x_1 - x_1^2)(x_1(B - A) + A) = x_1^2(B - A) + A x_1 - x_1^3(B - A) - A x_1^2 = \\ &= -(B - A)x_1^3 + (B - 2A)x_1^2 + A x_1 \end{aligned}$$

Entonces, la derivada con respecto a x_1 , queda:

$$\left(\frac{d \left(\frac{G^E}{RT} \right)}{dx_1} \right)_{T,P} = 3(A - B)x_1^2 + 2(B - 2A)x_1 + A$$

Por tanto, utilizando las ecuaciones del apartado (a) del ejercicio 1, es decir, la ecuación (3), calculamos los coeficientes de actividad:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \frac{1}{RT} \left(G^E + (1 - x_1) \left(\frac{dG^E}{dx_1} \right)_{T,P} \right) = \frac{1}{RT} (-(B - A)x_1^3 + (B - 2A)x_1^2 + Ax_1 + \\ &\quad + 3(A - B)x_1^2 + 2(B - 2A)x_1 + A - 3(A - B)x_1^3 - 2(B - 2A)x_1^2 - Ax_1) = \\ &= x_1^3 2(B - A) + x_1^2 (5A - 4B) + x_1 (2B - 4A) + A \end{aligned}$$

Por tanto:

$$\boxed{\gamma_1 = \exp [x_1^3 2(B - A) + x_1^2 (5A - 4B) + x_1 (2B - 4A) + A]} \quad (9)$$

Ahora, calculamos el coeficiente de actividad de la especie 2:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 &= \frac{1}{RT} \left(G^E - x_1 \left(\frac{dG^E}{dx_1} \right)_{T,P} \right) = \\ &= \frac{1}{RT} ((A - B)x_1^3 + (B - 2A)x_1^2 + Ax_1 - 3(A - B)x_1^3 - 2(B - 2A)x_1^2 - Ax_1) = \\ &= 2(B - A)x_1^3 + (2A - B)x_1^2 \end{aligned}$$

Por tanto:

$$\boxed{\gamma_2 = \exp [2(B - A)x_1^3 + (2A - B)x_1^2]} \quad (10)$$

b) Representar las gráficas $y(x_1)$; $P(x_1)$ a temperatura constante suponiendo que la fase de vapor es ideal y que $P_1^S = 3$; $P_2^S = 1$ en las unidades adecuadas. Examinar los casos:

(i) $A = 1$, $B = 2$; (ii) $A = 1$, $B = 4$. Comentar los resultados.

En el caso general, las ecuaciones de equilibrio líquido-vapor establecen que:

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v \\ \phi_i^v = \frac{f_i^v}{y_i P} \\ \gamma_i = \frac{\hat{f}_i^l}{\hat{f}_i^{id}} = \frac{\hat{f}_i^l}{x_i f_i^0} \end{array} \right. \quad (11)$$

Mediante estas ecuaciones y sabiendo que la fase de vapor es ideal obtenemos que:

$$\frac{f_i^v}{y_i P} = 1 = \frac{f_i^l}{y_i P} \implies f_i^l = y_i P \quad (12)$$

Para calcular f_i^0 , hacemos una aproximación que consiste en que para presiones moderadas las fugacidades tienen poca dependencia de la presión, por lo que f_i^0 se puede considerar como la fugacidad del componente, pero a T y P de la mezcla.

$$f_i^0 = f_i = P_i^S \phi_i^S \frac{f_i}{f_i^S}$$

Como la fase de vapor es ideal $\phi_i^S = 1$ y por la aproximación anterior el cociente es 1. Por tanto, obtenemos que:

$$f_i^0 = P_i^S \quad (13)$$

Entonces, sustituyendo en (11), nos queda:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^l}{\hat{f}_i^{id}} = \frac{y_i P}{P_i^S x_i} \implies \boxed{y_i P = \gamma_i P_i^S x_i} \quad (14)$$

La ecuación (14) se puede escribir para las especies 1 y 2 de un sistema binario como:

$$y_1 P = x_1 \gamma_1 P_1^S \quad , \quad y_2 P = x_2 \gamma_2 P_2^S \quad (15)$$

Sumando obtenemos:

$$P(y_1 + y_2) = x_1\gamma_1P_1^S + x_2\gamma_2P_2^S \implies \boxed{P = x_1\gamma_1P_1^S + x_2\gamma_2P_2^S} \quad (16)$$

ya que $y_1 + y_2 = 1$.

Teniendo en cuenta que $x_2 = 1 - x_1$, nos queda:

$$\boxed{P(x_1) = x_1(\gamma_1P_1^S - \gamma_2P_2^S) + \gamma_2P_2^S} \quad (17)$$

Entonces, combinando (15) y (17), obtenemos las fracciones molares de la fase vapor:

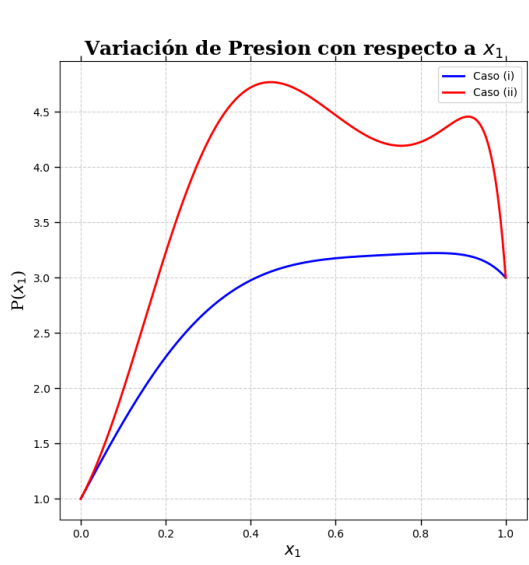
$$\boxed{y_1(x_1) = \frac{x_1\gamma_1P_1^S}{P} = \frac{x_1\gamma_1P_1^S}{x_1(\gamma_1P_1^S - \gamma_2P_2^S) + \gamma_2P_2^S}} \quad (18)$$

$$\boxed{y_2(x_1) = \frac{(1 - x_1)\gamma_2P_2^S}{P} = \frac{(1 - x_1)\gamma_2P_2^S}{x_1(\gamma_1P_1^S - \gamma_2P_2^S) + \gamma_2P_2^S}} \quad (19)$$

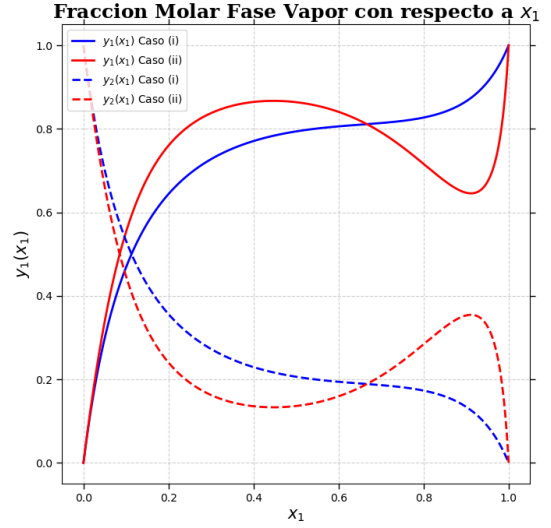
Para comentar los resultados obtenidos con un mayor conocimiento, necesitamos la energía de Gibbs de mezcla G^{MEZ} , la cual calculamos mediante la ecuación (7):

$$\boxed{G^{MEZ} = (A - B)x_1^3 + (B - 2A)x_1^2 + Ax_1 + x_1 \ln(x_1) + (1 - x_1) \ln(1 - x_1)} \quad (20)$$

Ahora, representamos gráficamente la presión, $P(x_1)$, y las fracciones molares de la fase vapor para ambos casos:



(a) Variación de $P(x_1)$ en función de x_1 .



(b) Variación de $y_1(x_1)$ y $y_2(x_1)$ en función de x_1 .

Figure 3: Variación de $P(x_1)$ en función de x_1 y variación de $y_1(x_1)$ y $y_2(x_1)$ en función de x_1 .

Se puede apreciar que el comportamiento de las funciones no es el más habitual, principalmente en el caso (ii). Sin embargo, para comentar con más detalle lo que ocurre, necesitamos representar la energía libre de Gibbs de mezcla, G^{MEZ} :

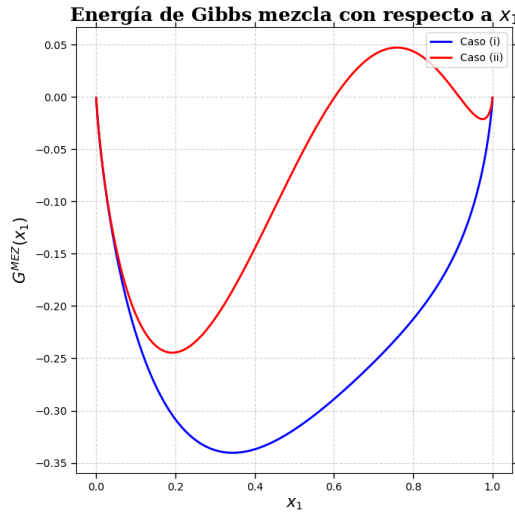


Figure 4: Variación de G^{MEZ} en función de x_1 .

En la gráfica de la energía libre de Gibbs de mezcla, G^{MEZ} , notamos que, en el caso (ii), surgen dos fases debido a la presencia de dos mínimos locales. El segundo mínimo es

menos definido que el primero, ya que se encuentra cercano a la unidad. Estos cambios en curvatura también se pueden apreciar en las representaciones de la presión y la fracción molar de vapor para el mismo caso. Por lo tanto, se puede inferir que el comportamiento menos habitual en las gráficas para el caso (ii) es atribuible a la formación de dos fases inmiscibles. En contraste, en el caso (i), la ausencia de esos mínimos sugiere miscibilidad.

3. Un determinado sistema binario que se encuentra a 300 K y 25 atm de presión está caracterizado por las siguientes propiedades:

$$\text{i) } \ln \gamma_1 = 0.4T^{0.2}(1 - x_1)^2$$

$$\text{ii) } \ln \gamma_2 = 0.4T^{0.2}x_1^2$$

$$\text{iii) } V^E = 25x_1x_2(1 + 0.2x_1^2) \left(\frac{50}{P+1}\right)^{0.02}$$

donde γ_i es el coeficiente de actividad del componente i , y V^E es el volumen de exceso. Si la fracción molar es $x_1 = 0.3$, obtener las siguientes magnitudes:

1) La energía libre de Gibbs de exceso.

Para calcular la energía libre de Gibbs de exceso de una mezcla binaria podemos utilizar la ecuación (1), entonces, nos queda:

$$G^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i = RT(x_1 \ln \gamma_1 + (1 - x_1) \ln \gamma_2) \quad (21)$$

Sustituyendo las propiedades proporcionadas en el enunciado, obtenemos:

$$G^E = RT(x_1 0.4T^{0.2}(1 - x_1)^2 + (1 - x_1) 0.4T^{0.2}x_1^2) = 0.4T^{1.2}R(-x_1^2 + x_1) \quad (22)$$

Como $T = 300$ K, $R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ y $x_1 = 0.3$:

$$\boxed{G^E = 655.59 \frac{\text{J}}{\text{mol}}} \quad (23)$$

2) Los volúmenes molares parciales de exceso, \bar{V}_i^E .

Como para una mezcla binaria las propiedades molares parciales cumplen (2):

$$\begin{cases} \overline{M}_1 = M + x_2 \frac{dM}{dx_1} \\ \overline{M}_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1} \end{cases}$$

Por tanto, los volúmenes molares parciales de exceso los podemos calcular de esta forma:

$$\begin{cases} \overline{V}_1^E = V^E + (1 - x_1) \left(\frac{dV^E}{dx_1} \right)_{T,P} \\ \overline{V}_2^E = V^E - x_1 \left(\frac{dV^E}{dx_1} \right)_{T,P} \end{cases} \quad (24)$$

Calculamos la derivada:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dV^E}{dx_1} \right)_{T,P} &= 25 \left(\frac{50}{P+1} \right)^{0.02} ((1 - 2x_1)(1 + 0.2x_1^2) + (x_1 - x_1^2)0.4x_1) = \\ &= 25 \left(\frac{50}{P+1} \right)^{0.02} (1 + 0.2x_1^2 - 2x_1 - 0.4x_1^3 + 0.4x_1^2 - 0.4x_1^3) = \\ &= 25 \left(\frac{50}{P+1} \right)^{0.02} (-0.8x_1^3 + 0.6x_1^2 - 2x_1 + 1) = \\ &= \left(\frac{50}{P+1} \right)^{0.02} (-20x_1^3 + 15x_1^2 - 50x_1 + 25) \end{aligned}$$

Entonces, como $P = 25$ atm y $x_1 = 0.3$, los volúmenes molares parciales de exceso, nos quedan:

$$\boxed{\overline{V}_1^E = 13.08\text{L}} \quad (25)$$

$$\boxed{\overline{V}_2^E = 2.13\text{L}} \quad (26)$$

3) Las entalpías molares parciales de exceso, \overline{H}_i^E . 4) La entalpía molar de exceso.

Conociendo la energía libre de Gibbs de exceso, G^E , podemos determinar las restantes

funciones de exceso como la entalpía molar de exceso. Por tanto, a partir de (22), tenemos:

$$\frac{G^E}{RT} = 0.4T^{0.2}(-x_1^2 + x_1)$$

Y obtenemos la entalpía molar de exceso mediante la ecuación:

$$\frac{H^E}{RT} = -T \left[\frac{\partial \left(\frac{G^E}{RT} \right)}{\partial T} \right]_{P, x_1} = -T(0.08T^{-0.8}(-x_1^2 + x_1)) \implies \quad (27)$$

$$\implies H^E = -RT^2(0.08T^{-0.8}(-x_1^2 + x_1)) \quad (28)$$

Como $T = 300$ K, $R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ y $x_1 = 0.3$:

$$\boxed{H^E = -131.12 \frac{\text{J}}{\text{mol}}} \quad (29)$$

Para calcular las entalpías molares parciales de exceso, usamos las ecuaciones (2):

$$\begin{cases} \overline{M}_1 = M + x_2 \frac{dM}{dx_1} \\ \overline{M}_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1} \end{cases}$$

Entonces, en este caso, tenemos que:

$$\begin{cases} \overline{H}_1^E = H^E + (1 - x_1) \left(\frac{dH^E}{dx_1} \right)_{T,P} \\ \overline{H}_2^E = H^E - x_1 \left(\frac{dH^E}{dx_1} \right)_{T,P} \end{cases} \quad (30)$$

Calculamos la derivada:

$$\left(\frac{dH^E}{dx_1} \right)_{T,P} = -RT^2(0.08T^{-0.8}(-2x_1 + 1)) \quad (31)$$

Por tanto, las entalpías molares parciales de exceso son:

$$\boxed{\overline{H}_1^E = -305.95 \frac{\text{J}}{\text{mol}}} \quad (32)$$

$$\boxed{\overline{H}_2^E = -56.19 \frac{\text{J}}{\text{mol}}} \quad (33)$$

5) $\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial P}$; $\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1}$

Tenemos que:

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} = \frac{\partial(0.4T^{0.2}(1-x_1)^2)}{\partial x_1} = -0.8T^{0.2}(1-x_1) \quad (34)$$

Como $T = 300 \text{ K}$ y $x_1 = 0.3$:

$$\boxed{\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} = -1.75} \quad (35)$$

Ahora, para $\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial P}$, podemos utilizar la ecuación:

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial P} = \frac{\overline{V}_1^E}{RT} \quad (36)$$

Entonces, a partir de (24), obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial P} &= \frac{1}{RT} \left(V^E + (1-x_1) \left(\frac{dV^E}{dx_1} \right)_{T,P} \right) = \\ &= \frac{1}{RT} \left(25(x_1 - x_1^2)(1 + 0.2x_1^2) \left(\frac{50}{P+1} \right)^{0.02} + \right. \\ &\quad \left. + (1-x_1) \left(\frac{50}{P+1} \right)^{0.02} (-20x_1^3 + 15x_1^2 - 50x_1 + 25) \right) \end{aligned}$$

Como $T = 300 \text{ K}$, $R = 0.082 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}}$ y $x_1 = 0.3$:

$$\boxed{\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial P} = 0.53 \frac{\text{mol}}{\text{atm}}} \quad (37)$$

4. Regla de las fases: Teorema de Duhem.

El teorema de Duhem es similar a la regla de las fases. Se aplica a sistemas cerrados para los cuales tanto el estado extensivo como el estado intensivo del sistema están fijos. Entonces, el teorema dice que para cualquier sistema cerrado, formado inicialmente por ciertas masas de los componentes, el estado de equilibrio queda completamente determinado cuando se fijan dos variables independientes cualesquiera.

El estado del sistema se caracteriza no solo por las $2 + (N - 1)\pi$ variables intensivas de la regla de las fases, sino también por las π variables extensivas representadas por las masas (o número de mol) de las fases [1]. Así, el número total de variables es:

Variables: $T, P, x_1^\alpha, \dots, x_{N-1}^\alpha, x_1^\beta, \dots, x_{N-1}^\beta, x_1^\pi, \dots, x_{N-1}^\pi, n_i^\alpha, \dots, n_i^\pi : 2 + (N - 1)\pi + \pi$

Si el sistema está cerrado y formado a partir de cantidades específicas de las especies químicas presentes, entonces se puede escribir una ecuación de balance de materia para cada una de las N especies químicas. Éstas, añadidas a las $(\pi - 1)N$ ecuaciones de equilibrio de fases, proporcionan un número total de ecuaciones independientes iguales a:

Ecuaciones: $\mu_1^\alpha = \dots = \mu_1^\pi ; \mu_N^\alpha = \dots = \mu_N^\pi ; n_i = n_i^\alpha + \dots + n_i^\pi : (\pi - 1)N + N$

Por tanto, la diferencia entre el número de variables y el número de ecuaciones es:

$$F = N^0 \text{ Variables} - N^0 \text{ Ecuaciones} = 2 + (N - 1)\pi + \pi - (\pi - 1)N - N = 2$$

$$\boxed{F = 2} \quad (38)$$

5. Modelos de G^E . Modelos NRTL y Wilson,

Los avances teóricos recientes en la termodinámica molecular para el estudio del comportamiento de soluciones líquidas se centran en el concepto de composición local. Dentro de las soluciones líquidas, se postula que las composiciones locales, distintas a la composición global de la mezcla, son responsables del orden de rango corto y de las orientaciones moleculares no aleatorias. Estas diferencias se originan en variaciones en el tamaño molecular y en las fuerzas intermoleculares.

Este concepto fue presentado por G. M. Wilson en 1964 mediante la introducción de un modelo de comportamiento de solución conocido como la ecuación de Wilson. La eficacia de esta ecuación para correlacionar datos de equilibrio vapor-líquido (EVL) ha impulsado el desarrollo de modelos adicionales que también incorporan la noción de composición local. Uno de los modelos más destacados en este sentido es la ecuación NRTL (Non-Random Two-Liquid) de Renon y Prausnitz.

Modelo de Wilson.

Basándose en una relación similar a la ecuación de Flory-Huggins, Wilson asume que las concentraciones locales en el entorno de una molécula central difieren de las concentraciones generales debido a las interacciones moleculares con las moléculas circundantes. Se postula que la distribución de estas interacciones de pares puede expresarse en términos de factores de Boltzmann. A partir de estas dos suposiciones, se deriva la **ecuación de Wilson** [2].

Según Wilson, se asume que la energía de Gibbs en exceso es:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \left(\frac{\xi_i}{x_i} \right) \quad (39)$$

donde ξ_i se refiere a las fracciones de volumen locales y se definen como:

$$\xi_i = \frac{x_{ii}v_i}{\sum_j x_{ji}v_j} \quad (40)$$

donde v_i se refiere a los volúmenes molares puros del líquido de los componentes, x_{ii} representa las llamadas concentraciones locales.

Con x_{ji} como la fracción molar local de la especie j en la zona alrededor de la especie i . Es principalmente un concepto mental que puede definirse pero no necesariamente medirse. De manera algo arbitraria, Wilson relacionó esta composición local (mental) con las concentraciones generales (experimentalmente accesibles) utilizando factores de Boltzmann:

$$\frac{x_{ji}}{x_i} = \frac{x_j \exp[-\lambda_{ji}/(RT)]}{x_i \exp[-\lambda_{ii}/(RT)]} \quad (41)$$

La introducción de factores de Boltzmann produce incidentalmente una dependencia de temperatura para los parámetros de interacción.

Introduciendo la ecuación (40) en la ecuación (39):

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \left(\frac{\frac{x_{ii}v_i}{\sum_j x_{ji}v_j}}{x_i} \right) \quad (42)$$

Entonces, combinando las ecuaciones (41) y (42), obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RT} &= \sum_i x_i \ln \left(\frac{x_{ii}v_i}{x_i \sum_j x_{ji}v_j \frac{x_j \exp[-\lambda_{ji}/(RT)]}{x_i \exp[-\lambda_{ii}/(RT)]}} \right) = \\ &= \sum_i x_i \ln \left(\frac{v_i}{\sum_j v_j x_j \frac{\exp[-\lambda_{ji}/(RT)]}{\exp[-\lambda_{ii}/(RT)]}} \right) = \\ &= - \sum_i x_i \ln \left(x_j \frac{v_j}{v_i} \exp \left(-\frac{(\lambda_{ji} - \lambda_{ii})}{RT} \right) \right) \end{aligned}$$

Estableciendo $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$, la siguiente abreviatura puede ser introducida:

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left(-\frac{(\lambda_{ji} - \lambda_{ii})}{RT} \right) = \frac{v_j}{v_i} \exp \left(-\frac{\Delta\lambda_{ij}}{RT} \right) \quad (43)$$

Donde $\Delta\lambda_{ij}$ son los parámetros de interacción. La expresión para la energía Gibbs en exceso entonces se convierte en:

$$\boxed{\frac{G^E}{RT} = - \sum_i x_i \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right)} \quad (44)$$

Para un sistema binario, tenemos que la ecuación de Wilson es:

$$\boxed{\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_1 \Lambda_{21} + x_2)} \quad (45)$$

Los coeficientes de actividad de la ecuación de Wilson son:

$$\ln \gamma_k = 1 - \ln \left(\sum_i x_i \Lambda_{ki} \right) - \sum_j \left(\frac{x_j \Lambda_{jk}}{\sum_i x_i \Lambda_{ji}} \right) \quad (46)$$

Para un sistema binario, los coeficientes de actividad según la ecuación de Wilson son:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= 1 - \ln x_1 \Lambda_{11} + x_2 \Lambda_{12} - \frac{x_1 \Lambda_{11}}{x_1 \Lambda_{11} + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{x_2 \Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2 \Lambda_{22}} \\ \ln \gamma_2 &= 1 - \ln x_1 \Lambda_{21} + x_2 \Lambda_{22} - \frac{x_1 \Lambda_{12}}{x_1 \Lambda_{11} + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{x_2 \Lambda_{22}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2 \Lambda_{22}} \end{aligned}$$

La ecuación de Wilson presenta una desventaja importante, la cual es su incapacidad para predecir la miscibilidad limitada. Cuando se sustituye la ecuación de Wilson en las ecuaciones de estabilidad termodinámica para un sistema binario, no se pueden encontrar parámetros Λ_{12} y Λ_{21} que indiquen la existencia de dos fases líquidas estables. Por tanto, la ecuación de Wilson se debería de usar solo par sistemas líquidos que sean completamente miscibles o regiones de sistemas parcialmente miscibles donde solo está presente una fase líquida.

Ecuación NRTL. Para obtener esta ecuación, Renon, al igual que Wilson, partió del concepto de composición local. Sin embargo, la ecuación de Renon es aplicable a sistemas tanto parcialmente miscibles como completamente miscibles. La ecuación NRTL de la energía de Gibbs de exceso para un sistema binario es:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad (47)$$

donde

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad ; \quad \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (48)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad ; \quad G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad (49)$$

El significado de g_{ij} es similar al de Λ_{ij} en la ecuación de Wilson; g_{ij} es un parámetro de energía característico de la interacción $i - j$. El parámetro α_{12} está relacionado con la

no aleatoriedad en la mezcla; cuando α_{12} es cero, la mezcla es completamente aleatoria y la ecuación (47) se reduce a la ecuación de Margules. La ecuación NRTL contiene tres parámetros, pero gracias a muchos datos experimentales de sistemas binarios sabemos que α_{12} suele variar entre 0.2 y 0.47.

Los coeficientes de actividad vienen dados por:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (50)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (51)$$

La ecuación NRTL funciona muy bien para mezcla no ideales y, especialmente, para sistemas parcialmente inmiscibles.

6. El equilibrio sólido-líquido: (i) descripción e interpretación de un diagrama de equilibrio sólido-líquido con un eutéctico simple; (ii) ecuaciones generales del equilibrio. Demostrar que la ecuación general de solubilidad es:

$$\ln x_i = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta C_{pm}}{R} \left(\ln \left(\frac{T_m}{T} \right) - \frac{T_m}{T} + 1 \right) - \ln \gamma_i$$

cuando se desprecian los efectos de la presión. Aplicación a una mezcla ideal.

En primer lugar, se va a desarrollar la formulación del equilibrio **sólido/líquido (ESL)**.

La base es:

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^s \quad (52)$$

con temperatura y presión constantes. Esta igualdad la podemos expresar, en función de la composición, actividad y fugacidad, de la forma:

$$x_i \gamma_i^l f_i^l = z_i \gamma_i^s f_i^s \quad (53)$$

donde x_i y z_i son, respectivamente, las fracciones mol de la especie i en las soluciones

líquida y sólida. De forma análoga,

$$\boxed{x_i \gamma_i^l = z_i \gamma_i^s \psi_i} \quad (54)$$

donde $\psi_i \equiv f_i^s / f_i^l$

La relación de las fugacidades, ψ_i , a las T y P del sistema, se puede escribir como

$$\frac{f_i^s(T, P)}{f_i^l(T, P)} = \frac{f_i^s(T, P)}{f_i^s(T_{m_i}, P)} \cdot \frac{f_i^s(T_{m_i}, P)}{f_i^l(T_{m_i}, P)} \cdot \frac{f_i^l(T_{m_i}, P)}{f_i^l(T, P)} \quad (55)$$

donde T_{m_i} es la temperatura de fusión de la especie pura i , es decir, la temperatura a la que se alcanza al ESL de la especie pura. Así, $\frac{f_i^s(T_{m_i}, P)}{f_i^l(T_{m_i}, P)} = 1$, ya que $f_i^s(T_{m_i}, P) = f_i^l(T_{m_i}, P)$. Por tanto, la ecuación anterior queda:

$$\psi_i = \frac{f_i^s(T, P)}{f_i^s(T_{m_i}, P)} \cdot \frac{f_i^l(T_{m_i}, P)}{f_i^l(T, P)} \quad (56)$$

Tenemos que tener en cuenta el efecto de la temperatura sobre la fugacidad, para lo que usaremos la ecuación:

$$\ln \left(\frac{f_i}{P} \right) = \frac{G_i^E}{RT} \quad (57)$$

Derivando con respecto a T, manteniendo P constante, e integrando posteriormente, obtenemos que:

$$\frac{f_i(T, P)}{f_i(T_{m_i}, P)} = \exp \int_{T_{m_i}}^T \frac{H_i^E}{RT^2} dT \quad (58)$$

Aplicando esta ecuación por separado a las fases sólida y líquida, y sustituyendo las expresiones en (56), obtenemos la expresión:

$$\boxed{\psi_i = \exp \int_{T_{m_i}}^T -\frac{H_i^l - H_i^s}{RT^2} dT} \quad (59)$$

Para evaluar la integral, hay que notar que para cada fase:

$$H_i(T) = H_i(T_{m_i}) + \int_{T_{m_i}}^T C_{P_i} dT$$

y que

$$C_{P_i}(T) = C_{P_i}(T_{m_i}) + \int_{T_{m_i}}^T \left(\frac{\partial C_{P_i}}{\partial T} \right)_P dT$$

En consecuencia, para una fase:

$$H_i(T) = H_i(T_{m_i}) + C_{P_i}(T_{m_i})(T - T_{m_i}) + \int_{T_{m_i}}^T \int_{T_{m_i}}^T \left(\frac{\partial C_{P_i}}{\partial T} \right)_P dT dT \quad (60)$$

Aplicando la ecuación (60) por separado a las fases sólida y líquida, y se lleva a cabo la integración requerida por la ecuación (59), tenemos:

$$\int_{T_{m_i}}^T \frac{H_i^l - H_i^s}{RT^2} dT = \frac{\Delta H_i^{sl}}{RT_{m_i}} \left(\frac{T - T_{m_i}}{T} \right) + \frac{\Delta C_{P_i}^{sl}}{R} \left[\ln \left(\frac{T}{T_{m_i}} \right) - \left(\frac{T - T_{m_i}}{T} \right) \right] + I \quad (61)$$

donde

$$I \equiv \int_{T_{m_i}}^T \frac{1}{RT^2} \int_{T_{m_i}}^T \int_{T_{m_i}}^T \left[\frac{\partial(C_{P_i}^l - C_{P_i}^s)}{\partial T} \right]_P dT dT dT$$

En la ecuación (61), ΔH_i^{sl} es el cambio de entalpía de fusión y $\Delta C_{P_i}^{sl}$ es el cambio en la capacidad calorífica de la fusión. Ambas cantidades se evalúan a la temperatura de fusión T_{m_i} .

Las ecuaciones (54), (59) y (61) proporcionan una base para la resolución de problemas de equilibrio **sólido/líquido**. Sin embargo, las ecuaciones (59) y (61) se suelen utilizar más de esta forma:

$$\boxed{\psi_i = \exp \frac{\Delta H_i^{sl}}{RT_{m_i}} \left(\frac{T - T_{m_i}}{T} \right)} \quad (62)$$

Esto se debe a que la integral triple I es una contribución de segundo orden y no se suele tener en cuenta. El cambio en la capacidad calorífica de la fusión puede ser significativo, pero no está disponible siempre; además, la inclusión del término que comprende $\Delta C_{P_i}^{sl}$

añade poco a la comprensión cualitativa de **ESL**.

Ahora, vamos a considerar el caso de un sistema binario con un comportamiento de solución ideal para la fase líquida ($\gamma_i^l = 1$), e inmiscibilidad completa para todas las especies en estado sólido (es decir, establecemos $z_i = 1$ y $\gamma_i^s = 1$).

Las dos ecuaciones de equilibrio que resultan a partir de la ecuación (54) son:

$$x_1 = \psi_1 \quad (63)$$

$$x_2 = \psi_2 \quad (64)$$

donde ψ_1 y ψ_2 se dan únicamente como funciones de la temperatura mediante las ecuaciones:

$$\psi_1 = \exp \frac{\Delta H_1^{sl}}{RT_{m_1}} \left(\frac{T - T_{m_1}}{T} \right) \quad (65)$$

$$\psi_2 = \exp \frac{\Delta H_2^{sl}}{RT_{m_2}} \left(\frac{T - T_{m_2}}{T} \right) \quad (66)$$

De esta forma, x_1 y x_2 también son solamente funciones de la temperatura, y las ecuaciones (63) y (64) se pueden aplicar simultáneamente sólo para la *temperatura eutéctica*, donde $\psi_1 + \psi_2 = 1$ y de aquí $x_1 + x_2 = 1$. Así, existen tres distintas situaciones de equilibrio: una donde se aplica la ecuación (63) sola, una donde se aplica la ecuación (64) sola y, finalmente el caso especial donde se aplican juntas, a T_e .

1. En la primera situación, aplicamos solamente la ecuación (63). Entonces, con ésta y (65), obtenemos:

$$x_1 = \exp \frac{\Delta H_1^{sl}}{RT_{m_1}} \left(\frac{T - T_{m_1}}{T} \right) \quad (67)$$

Esta ecuación tiene validez solamente desde $T = T_{m_i}$, donde $x_1 = 1$, hasta $T = T_e$, donde $x_1 = x_{1e}$, la composición eutéctica. Por tanto, la ecuación (67) se aplica donde una solución líquida está en equilibrio con la especie 1 pura como fase sólida. Esto se representa por la región I en la figura 5, donde las soluciones líquidas con composiciones x_1 , dadas por la línea BE, están en equilibrio con el sólido 1 puro.

2. En la segunda situación, aplicamos solamente la ecuación (64). Entonces, con ésta y (66), con $x_2 = 1 - x_1$, obtenemos:

$$x_1 = 1 - \exp \frac{\Delta H_2^{sl}}{RT_{m_2}} \left(\frac{T - T_{m_2}}{T} \right) \quad (68)$$

Esta ecuación tiene validez solamente desde $T = T_{m_2}$, donde $x_1 = 0$, hasta $T = T_e$, donde $x_i = x_{1e}$, la composición eutéctica. Por tanto, la ecuación (68) se aplica donde una solución líquida está en equilibrio con la especie 2 pura como fase sólida. Esto se representa por la región II en la figura 5, donde las soluciones líquidas con composiciones x_1 , dadas por la línea AE, están en equilibrio con el sólido 2 puro.

3. Aplicamos simultáneamente las ecuaciones (63) y (64), y las igualamos, ya que ambas deben dar la composición eutéctica, x_{1e} . La expresión resultante

$$\exp \frac{\Delta H_1^{sl}}{RT_{m_1}} \left(\frac{T - T_{m_1}}{T} \right) = 1 - \exp \frac{\Delta H_2^{sl}}{RT_{m_2}} \left(\frac{T - T_{m_2}}{T} \right) \quad (69)$$

se satisface para la única temperatura $T = T_e$. La sustitución de T_e , ya sea en la ecuación (67) o (68), da la composición eutéctica.

$$\boxed{x_{1e} = \exp \frac{\Delta H_1^{sl}}{RT_{m_1}} \left(\frac{T_e - T_{m_1}}{T_e} \right) = 1 - \exp \frac{\Delta H_2^{sl}}{RT_{m_2}} \left(\frac{T_e - T_{m_2}}{T_e} \right)}$$

Las coordenadas T_e y x_{1e} definen un estado eutéctico, un estado especial de equilibrio de tres fases situado a lo largo de la línea CED sobre la figura 5, en el cual **coexisten** el líquido de composición x_{1e} con el sólido 1 puro y el sólido 2 puro. Éste es un estado de equilibrio **sólido/sólido/líquido**. A temperaturas más bajas que T_e coexisten los dos sólidos puros inmiscibles.

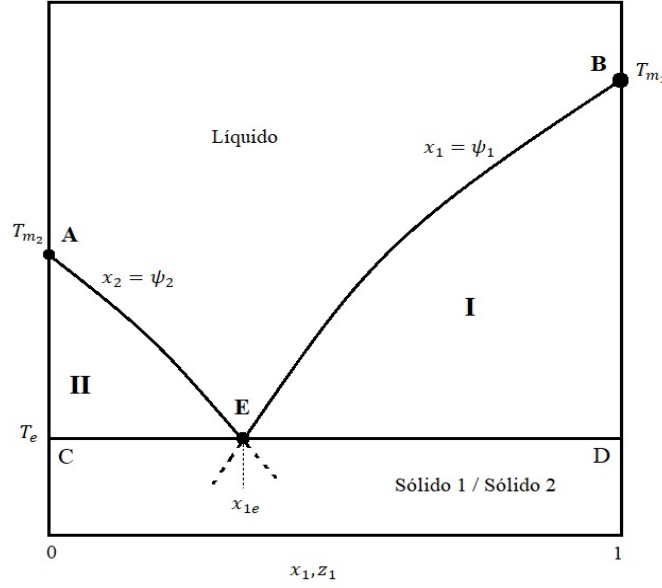


Figure 5: Diagrama de equilibrio sólido-líquido con un eutéctico simple (solución líquida ideal, sólidos inmiscibles). Las ecuaciones de las curvas BE y AE, se corresponden con las ecuaciones (63) y (64), respectivamente.

(ii) Ecuación general de la solubilidad.

Cuando el disolvente no entra en la fase sólida, la fugacidad del soluto sólido sigue siendo la del sólido puro, por lo que la condición de igualdad de fugacidades parciales en el equilibrio se convierte en:

$$f_{2(solid)} = \gamma_2 x_2 f_{2(subcooled\ liquid)} \quad (70)$$

Podemos reescribir la ecuación de la forma:

$$x_2 = \frac{f_{2s}}{\gamma_2 f_{2(scl)}} \quad (71)$$

donde x_2 es la fracción molar del soluto en la disolución y $f_{2(scl)}$ representa la fugacidad del soluto sólido puro en un estado líquido subenfriado o hipotético por debajo de su punto de fusión.

El cociente $\frac{f_{2s}}{f_{2(scl)}}$ de las fugacidades del sólido y su líquido subenfriado se puede evaluar

en términos de condiciones en el punto triple. Cuando la ecuación fundamental,

$$d \ln f = -\frac{\Delta H}{RT^2}dT + \frac{\Delta V}{RT}dP, \quad (72)$$

es aplicada a cada fase y se restan los resultados, la conclusión es

$$d \ln \left(\frac{f_{2s}}{f_{2(scl)}} \right) = \frac{H_L - H_s}{RT^2}dT - \frac{V_L - V_s}{RT}dP \quad (73)$$

Para fines prácticos la diferencia entre volúmenes específicos de fases condensadas puede tomarse como independiente de la presión, pero la entalpía de fusión $H_L - H_s$ puede variar apreciablemente con la temperatura. Este comportamiento es descrito por

$$H_L - H_s = (H_L - H_s)_{tp} + \int_{T_{tp}}^T (C_{pL} - C_{ps})dT = \quad (74)$$

$$= \Delta H_{tp} + \int_{T_{tp}}^T \Delta C_p dT = \quad (75)$$

$$\simeq \Delta H_{tp} + \Delta C_p(T - T_p) \quad (76)$$

donde el subíndice tp designa el punto triple. La última forma de la ecuación se aplica cuando la diferencia de capacidad calorífica es relativamente insensible a la temperatura.

Después de introducir la ecuación (74) en la ecuación (73) e integrar el resultado entre (T_{tp}, P_{tp}) y la temperatura y presión del sistema (T, P) , el cociente de la fugacidades se convierte en

$$\ln \left(\frac{f_{2s}}{f_{2(scl)}} \right) = \frac{\Delta H_{tp}}{R} \left(\frac{1}{T_{tp}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta C_p}{R} \left(\ln \frac{T_{tp}}{T} - \frac{T_{tp}}{T} + 1 \right) - \frac{\Delta V_{tp}}{RT}(P - P_{tp}) \quad (77)$$

Sustituyendo esta relación en la ecuación (71), obtenemos la *ecuación general de solubilidad*:

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2} \exp \left[\frac{\Delta H_{tp}}{R} \left(\frac{1}{T_{tp}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta C_p}{R} \left(\ln \frac{T_{tp}}{T} - \frac{T_{tp}}{T} + 1 \right) - \frac{\Delta V_{tp}}{RT}(P - P_{tp}) \right] \quad (78)$$

Se pueden hacer algunas simplificaciones como la eliminación del término de la presión. Entonces, Eliminando ese término y tomando logaritmos tenemos:

$$\ln x_2 = \frac{\Delta H_{tp}}{R} \left(\frac{1}{T_{tp}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta C_p}{R} \left(\ln \left(\frac{T_{tp}}{T} \right) - \frac{T_{tp}}{T} + 1 \right) - \ln \gamma_2 \quad (79)$$

Dado que las temperaturas del punto triple suelen ser casi iguales que los puntos de fusión atmosféricos y estos últimos se conocen con mayor frecuencia, la ecuación de solubilidad se convierte, con esta sustitución,

$$\ln x_i = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta C_{pm}}{R} \left(\ln \left(\frac{T_m}{T} \right) - \frac{T_m}{T} + 1 \right) - \ln \gamma_i \quad (80)$$

donde el subíndice m identifica las condiciones en el punto de fusión atmosférico.

La versión de la ecuación de solubilidad para soluciones ideales o mezclas ideales, con coeficientes de actividad unitarios, es:

$$x_i = \exp \left[\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta C_{pm}}{R} \left(\ln \frac{T_m}{T} - \frac{T_m}{T} + 1 \right) \right] \quad (81)$$

La contribución de la diferencia de capacidad calorífica es pequeña y podríamos despreocuparla, de forma que la ecuación anterior, para una mezcla ideal, nos queda:

$$x_i = \exp \left[\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (82)$$

References

- [1] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, and E. G. De Azevedo, *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Pearson Education, 1998.
- [2] J. M. Smith, H. C. Van Ness, M. M. Abbott, and C. R. García, *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. No. 660.296 9 S724i 2003., McGraw-Hill, 2007.