



IIQ2043

FISICOQUÍMICA

Departamento de Ingeniería Química y Bioprocessos

CLASE 11  
FISICOQUÍMICA DE MEZCLAS  
LÍQUIDO-LÍQUIDO  
LÍQUIDO-VAPOR

Loreto Valenzuela Roediger  
[lvalenzr@ing.puc.cl](mailto:lvalenzr@ing.puc.cl)

# Clase pasada

Mezclas de gases ideales

$$\Delta G_{mez} = nRT \left\{ y_a \ln(y_a) + y_b \ln(y_b) \right\} < 0$$

$$\Delta S_{mez} = -nR \left\{ y_a \ln(y_a) + y_b \ln(y_b) \right\} > 0$$

$$\Delta H_{mez} = 0$$

Gases ideales se mezclan espontáneamente, solo por contribución entrópica

$$\Delta G_{mez} < 0 \quad \Delta S_{mez} > 0 \quad \Delta H_{mez} = 0 \quad \Delta U_{mez} = 0 \quad \Delta V_{mez} = 0$$

# Objetivos de esta clase

Completar análisis de mezclas de gases ideales

Obtener ecuaciones de equilibrio entre fases líquidas y entre fases líquida y vapor en una mezcla de dos componentes

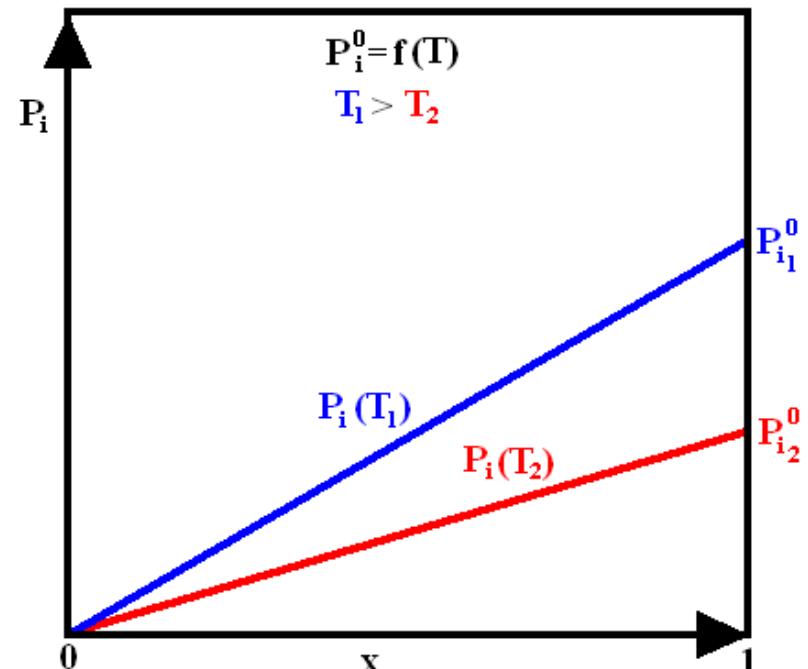
Graficar las ecuaciones

# Soluciones líquidas ideales

## Ley de Raoult

La presión de vapor  $P_i$  de un compuesto volátil "i" en una solución ideal es proporcional a la fracción molar del compuesto "i" en la mezcla ( $x_i$ )

$$P_i = x_i P_i^0$$



# Potencial químico de líquidos en solución

Para un gas ideal puro (A)

$$\mu_A = \mu_A^\theta(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\theta}\right)$$

Si A está en equilibrio con su fase vapor

$$\mu_{A,l} = \mu_{A,g} = \mu_A^\theta(T) + RT \ln\left(\frac{P_A}{P_A^\theta}\right)$$

donde  $P_A^\theta$  es la presión de vapor de A puro

Usando la ley de Raoult

$$P_A = x_A P_A^\theta$$

Donde  $x_A$ : fracción molar A en solución

$P_A$ : Presión parcial que ejerce A cuando está en solución

Potencial químico para líquido:

$$\mu_A = \mu_A^{\theta,l}(T) + RT \ln x_A$$

# Termodinámica de mezclas líquidas

Sean 2 líquidos A y B que forman una solución ideal, a T y P.

Inicialmente:

$$G_i = n_a \mu_a^l + n_b \mu_b^l$$

Luego de mezclar:

$$G_f = n_a (\mu_a^{\theta,l} + RT \ln(x_a)) + n_b (\mu_b^{\theta,l} + RT \ln(x_b))$$

$$\Delta G_{mez} = G_f - G_i = nRT(x_a \ln(x_a) + x_b \ln(x_b))$$

$$\Delta G_{mez} = G_f - G_i = nRT(x_a \ln(x_a) + x_b \ln(x_b))$$

Nuevamente,  $\Delta G_{mez} < 0$

(los líquidos ideales siempre se mezclan espontáneamente)

Aquí existen interacciones entre moléculas; pero

$$A - B \approx A - A \approx B - B \quad (\text{solución ideal})$$

Para soluciones reales, las interacciones son  $\neq$ .  
Existe contribución entálpica y entrópica, y  $\Delta G$  puede ser  $> 0$  para cierto  $x_i$

# Mezclas líquido-vapor

Recordemos que:

Soluto: Compuesto en menor proporción.

Solvente: Compuesto en mayor proporción.

Si se considera una solución ideal formada por dos líquidos A y B volátiles se debe cumplir que:

$$P_a = x_a P_a^o \qquad P_b = x_b P_b^o$$

Con  $P_a^o$  y  $P_b^o$ , presión de vapor de A y B puros, respectivamente

# Ecuación de Antoine

Presión de vapor de compuestos puros en función de la temperatura:

A, B, C son constantes para cada compuesto

$$\log_{10} P^\circ = A - \frac{B}{C + T}$$

En la fase vapor, se tendrá una presión total ( $\Pi$ ):

$$\Pi = P_a + P_b = x_a P_a^o + x_b P_b^o$$

pero como:

$$x_a + x_b = 1$$

se tiene que:

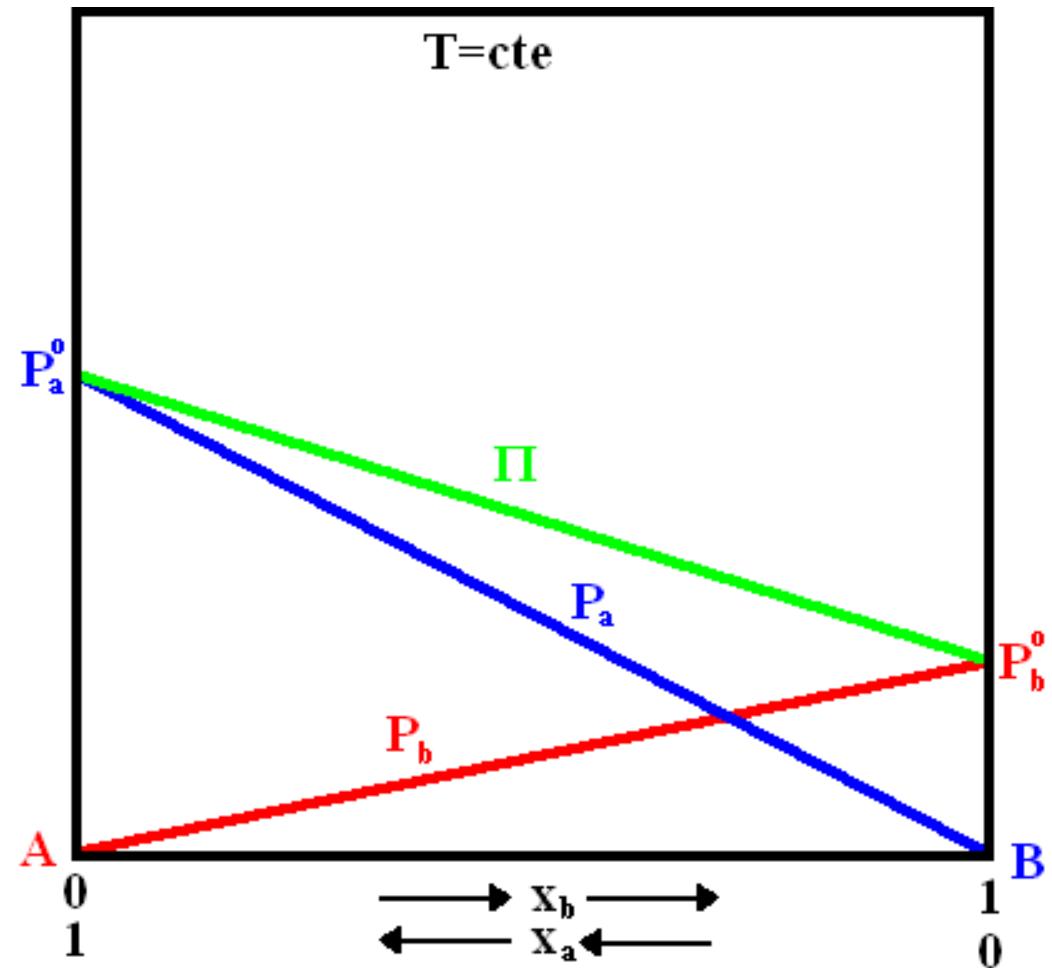
$$\boxed{\Pi = P_a^o + (P_b^o - P_a^o)x_b}$$

# Graficando estas tres ecuaciones

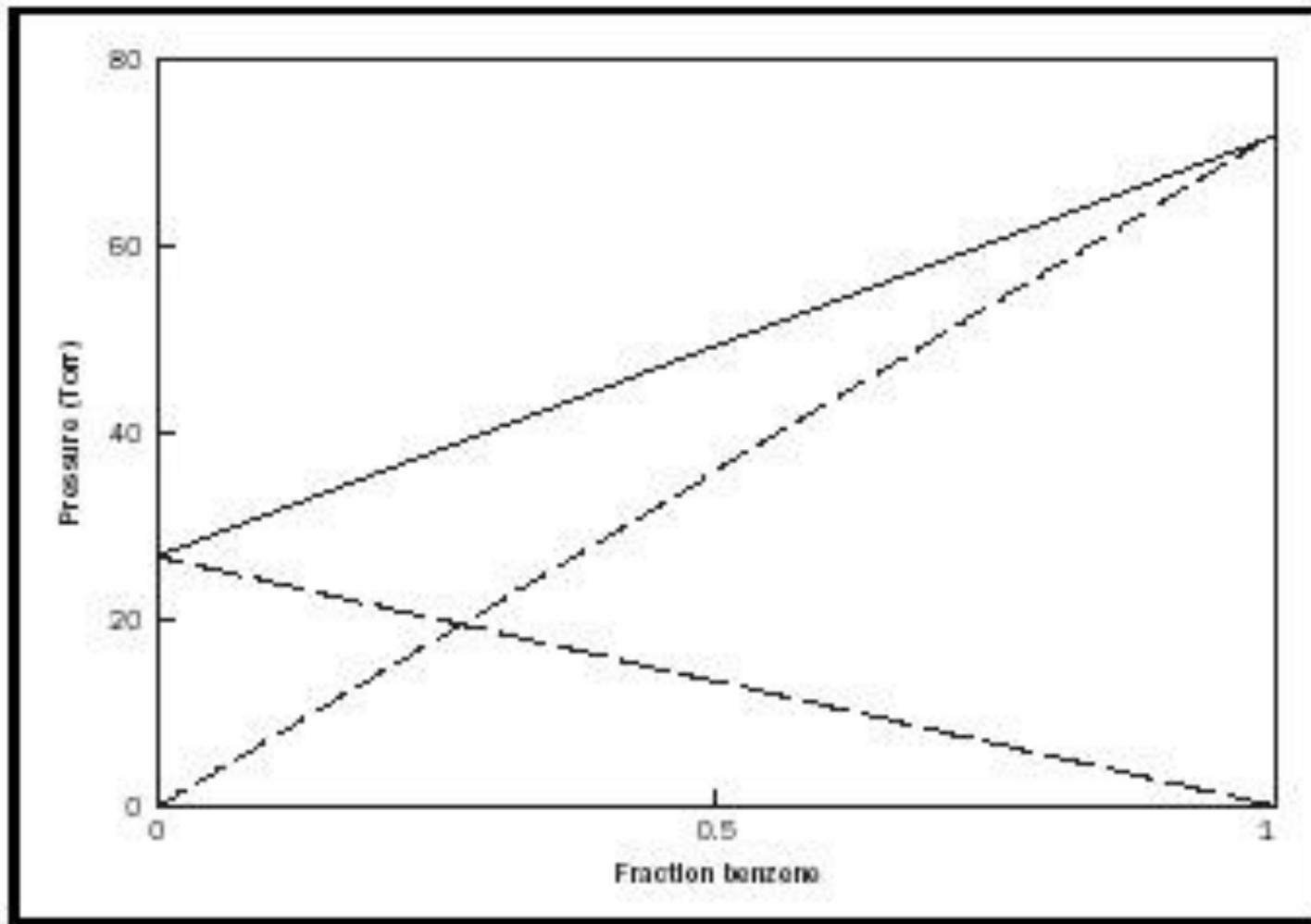
$$\Pi = P_a^o + (P_b^o - P_a^o)x_b$$

$$P_a = x_a P_a^o$$

$$P_b = x_b P_b^o$$



Benceno-tolueno se comporta como una mezcla “ideal”



Combinando las leyes de Dalton y Raoult, para el compuesto B:

en la fase gaseosa:  $P_b = y_b \Pi$  (por Dalton)

en la fase líquida:  $P_b = x_b P_b^o$  (por Raoult)

La presión total del sistema ( $\Pi$ ) es igual a:

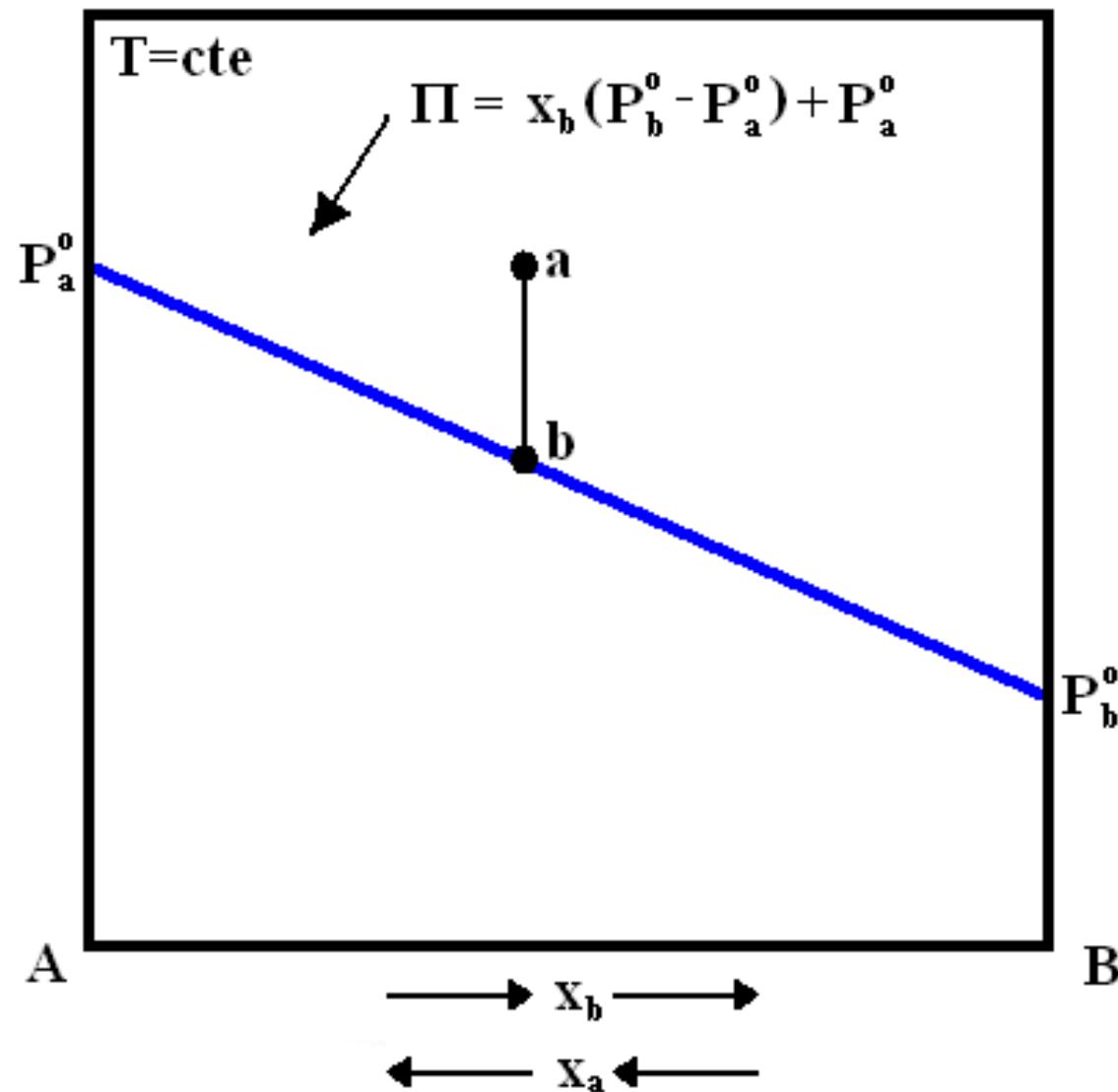
$$\Pi = P_a + P_b$$

En términos de la fracción  $x_b$ :

$$\Pi = P_a^o + (P_b^o - P_a^o)x_b$$

**Obtener  $y_b(x_b, P_a^o, P_b^o)$  y  $\pi(y_b, P_a^o, P_b^o)$**

# Gráficamente



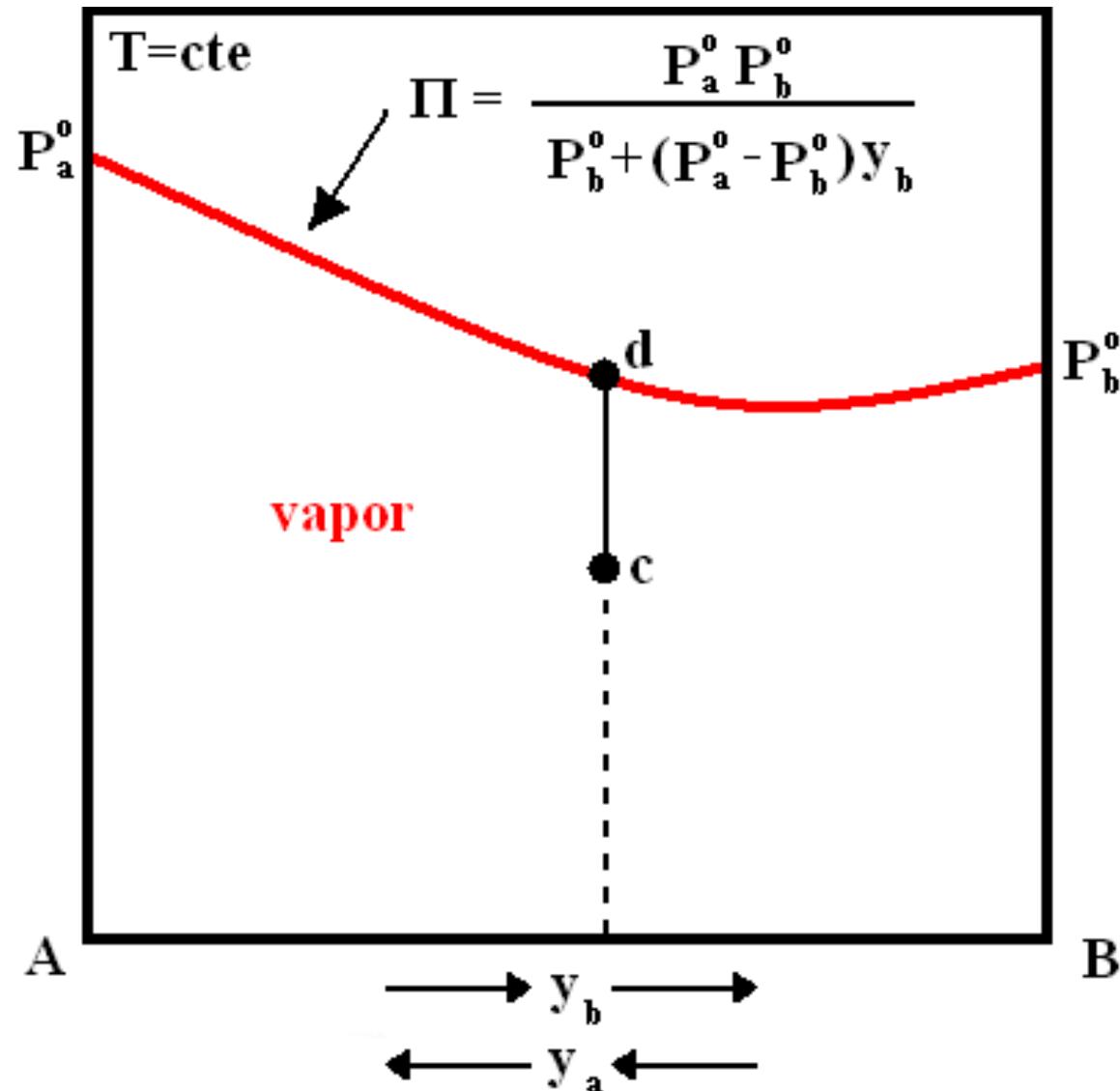
$y_b$  en función de  $x_b$

$$y_b = \frac{x_b P_b^o}{x_b (P_b^o - P_a^o) + P_a^o}$$

$\pi$  en función de  $y_b$

$$\Pi = \frac{(P_a^o P_b^o)}{P_b^o + (P_a^o - P_b^o) y_b}$$

# Gráficamente



De forma similar, se puede obtener una ecuación para  $\Pi$  en función de  $y_a$ .

La ecuación anterior también puede ser expresada como:

$$\frac{1}{\Pi} = \frac{y_a}{P_a^o} + \frac{y_b}{P_b^o}$$

# Volatilidad relativa a

La volatilidad relativa ( $\alpha_{ab}$ ) se define como:

$$\alpha_{ab} = \frac{y_a/x_a}{y_b/x_b}$$

Para una mezcla ideal (sigue Dalton y Raoult):

$$\frac{y_a}{x_a} = \frac{P_a/\pi}{P_a/P_a^\circ} = \frac{P_a^\circ}{\pi} \quad \rightarrow$$

$$\alpha_{ab} = \frac{P_a^\circ}{P_b^\circ}$$

# Volatilidad relativa a

Reordenando la ecuación anterior, se obtiene:

$$y_b = \frac{x_b P_b^o}{x_b (P_b^o - P_a^o) + P_a^o} \quad \rightarrow \quad \frac{y_b}{x_b} = \frac{1}{x_a \left( \frac{P_a^o}{P_b^o} \right) + x_b}$$

$$\boxed{\frac{y_b}{x_b} = \frac{1}{x_a \alpha_{ab} + x_b}}$$

$$\frac{y_b}{x_b} = \frac{1}{x_a a_{ab} + x_b}$$

Si  $a_{ab} = 1$ ,  $P_a^o = P_b^o$   $y_a = x_a$

Si  $P_a^o > P_b^o$ , es decir, si el compuesto A es más volátil que B, se tiene que  $a_{ab} > 1$ , y por lo tanto:

$$y_b < x_b$$

$$y_a > x_a$$

Después de esta clase debieran  
ser capaces de:

Analizar (gráfica, algebraica y numéricamente)  
problemas de equilibrio de fase de 2 componentes  
en estados líquido-vapor

Ejercicios del libro, Capítulo 4

# Próxima clase

Destilación



**Inscribir Temas Entrega 2**