



IIQ2043

FISICOQUÍMICA

Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos

CLASE 11

FISICOQUÍMICA DE MEZCLAS LÍQUIDO-LÍQUIDO LÍQUIDO-VAPOR

Loreto Valenzuela Roediger
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

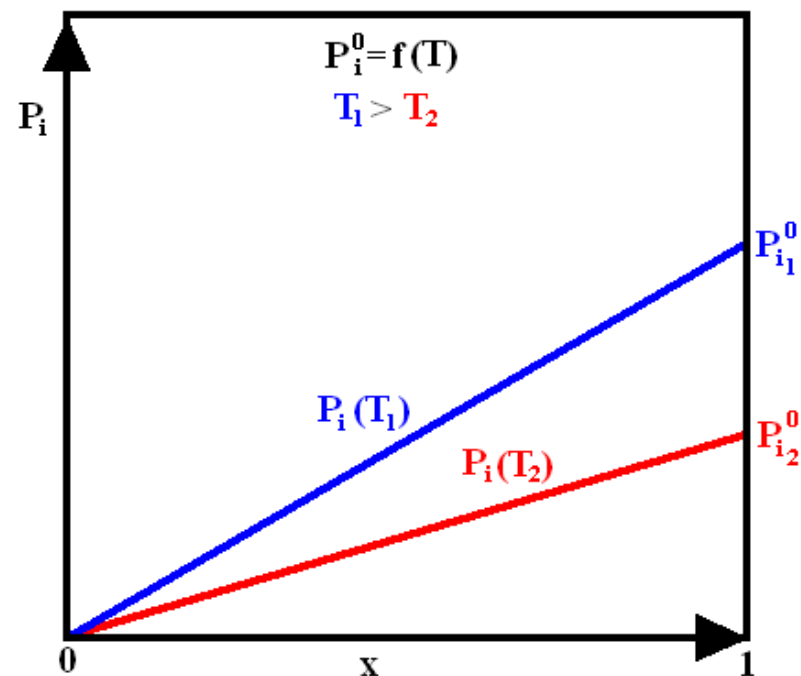
Graficar las ecuaciones

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)

$$P_i = x_i P_i^o$$



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^θ 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:

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

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

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

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 ΔG
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 (Π):

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

pero como:

$$x_a + x_b = 1$$

se tiene que:

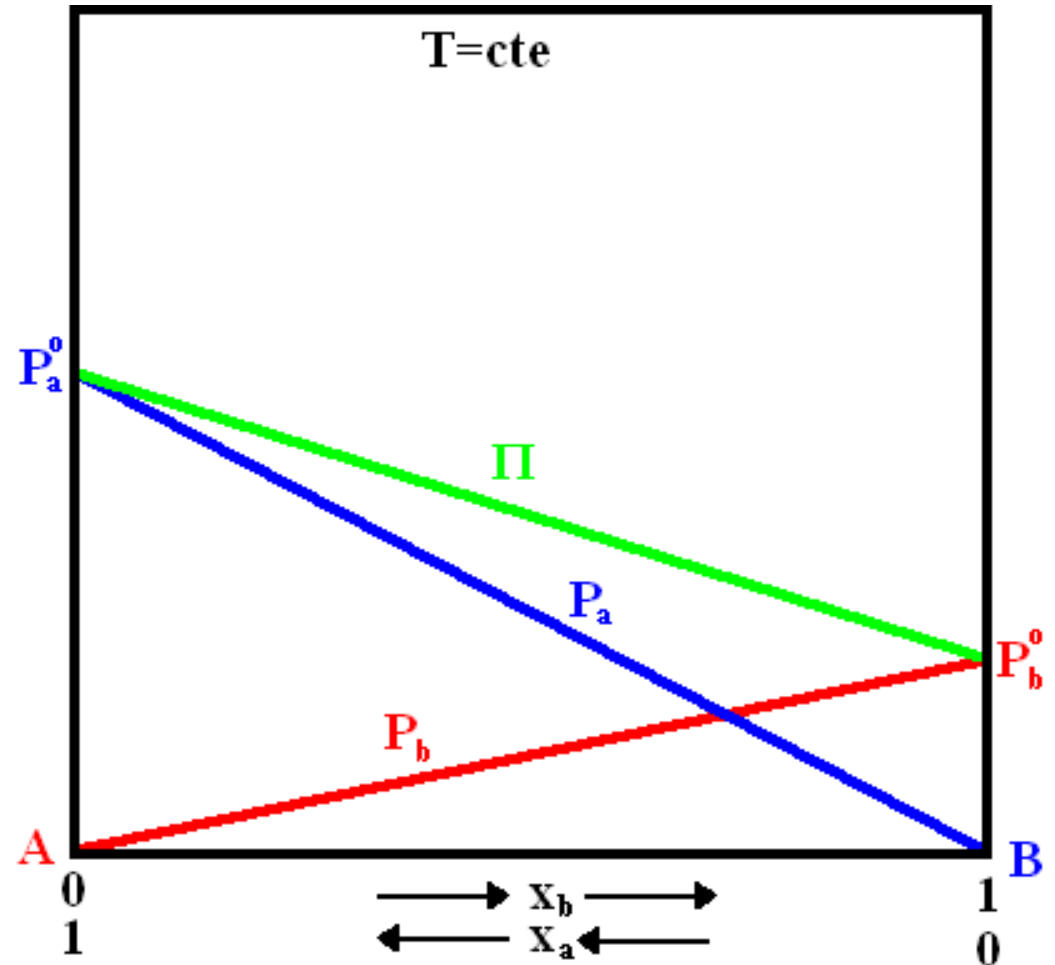
$$\Pi = P_a^o + (P_b^o - P_a^o)x_b$$

Graficando estas tres ecuaciones

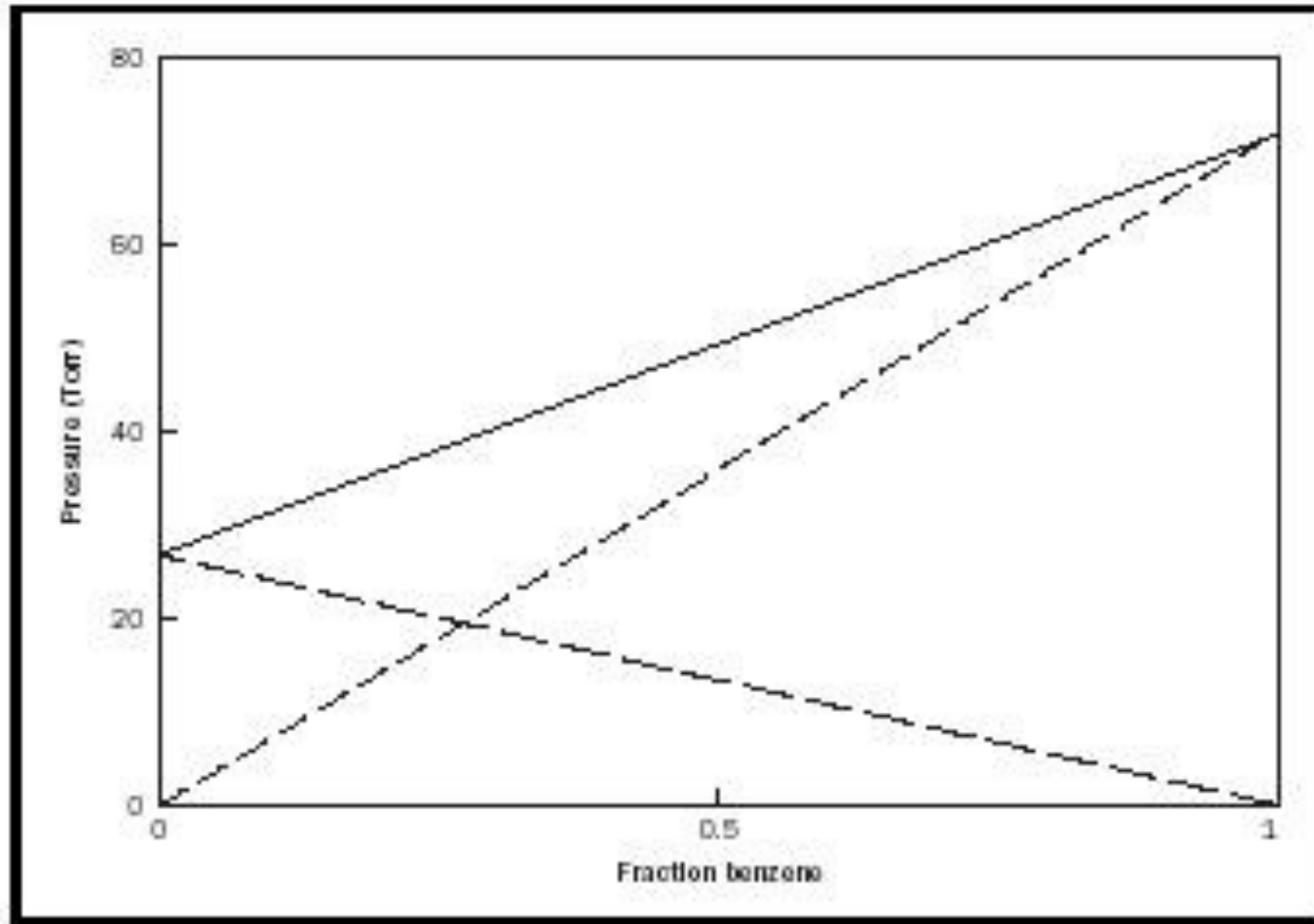
$$\Pi = P_a^o + (P_b^o - P_a^o)x_b$$

$$P_a = x_a P_a^o$$

$$P_b = x_b P_b^o$$



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 (Π) es igual a:

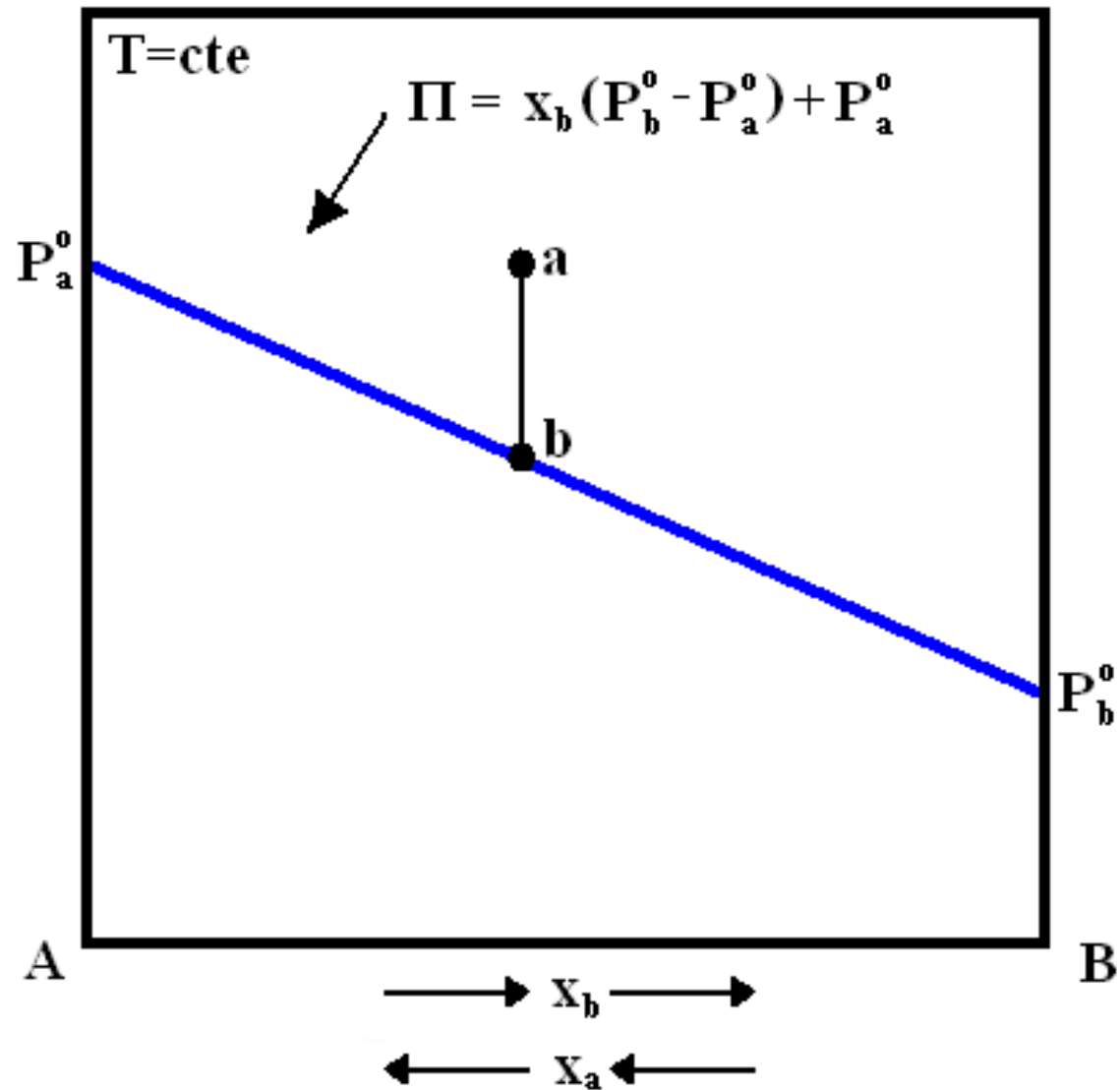
$$\Pi = P_a + P_b$$

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



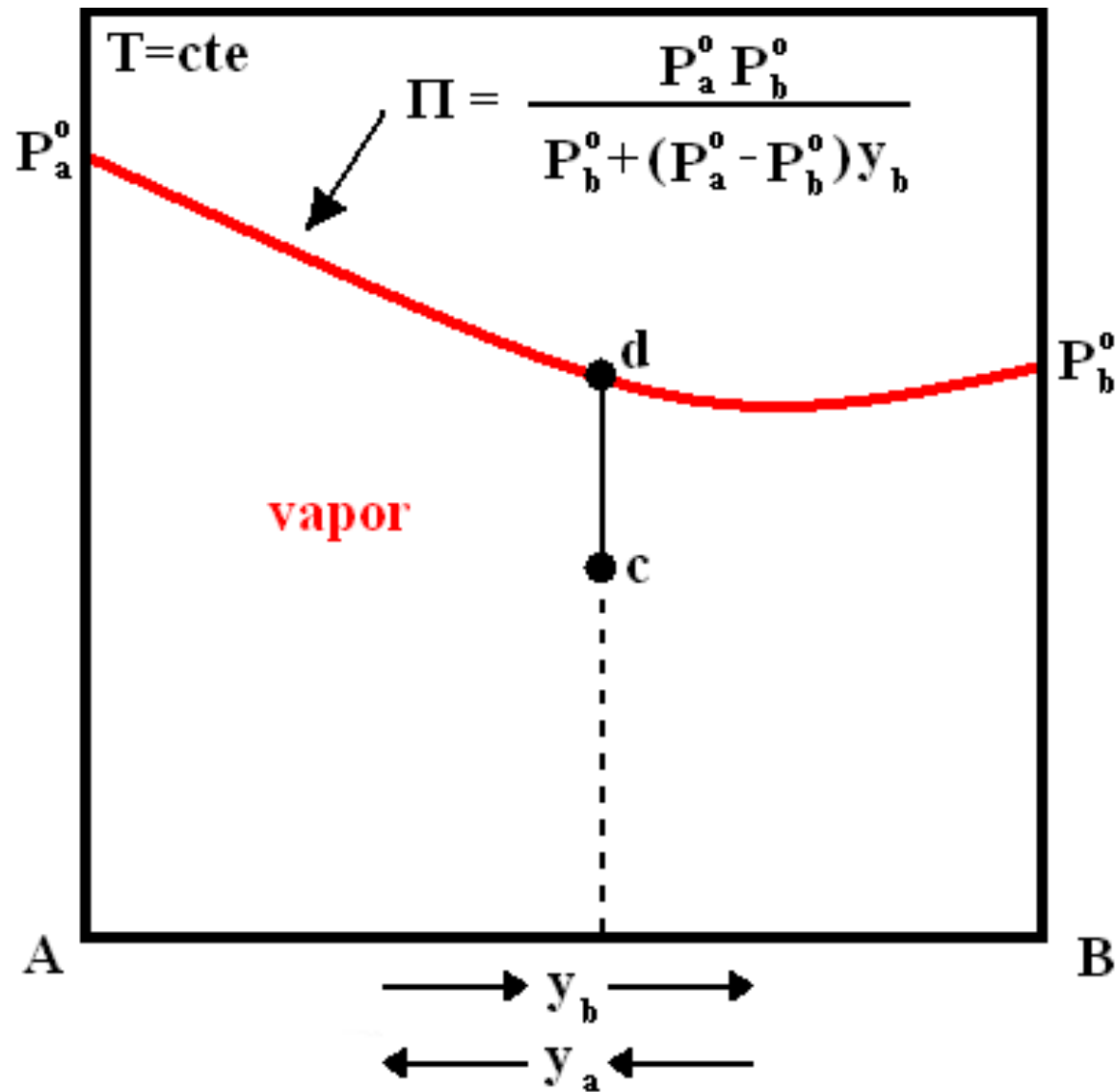
y_b en función de x_b

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

π 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 Π 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 α

La volatilidad relativa (α_{ab}) se define como:

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

Para una mezcla ideal (sigue Dalton y Raoult):

$$\frac{y_a}{x_a} = \frac{P_a / \pi}{P_a / P_a^{\circ}} = \frac{P_a^{\circ}}{\pi} \quad \Rightarrow \quad \alpha_{ab} = \frac{P_a^{\circ}}{P_b^{\circ}}$$

Volatilidad relativa α

Reordenando la ecuación anterior, se obtiene:

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

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

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

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

Si $P_a^o > P_b^o$, es decir, si el compuesto A es más volátil que B, se tiene que $\alpha_{ab} > 1$, 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