

Sistemas en equilibrio

Cantidad termodinámica	Definición	Significado físico	Valor Gas ideal y solución ideal
Potencial químico	$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P,T,N_j}$	Rapidez de cambio de la energía Gibbs	
Fugacidad parcial	$f_i = C e^{\left(\frac{\mu_i}{RT} \right)}$	Presión termodinámica	$\bar{f}_{iv} = P y_i$ $\bar{f}_{iL} = P x_i$
Coefficientes de fugacidad especie pura	$\phi_i = \frac{f_i}{P}$	Desviación de la fugacidad c/r a la P	$\phi_{iv} = 1, \phi_{iL} = \frac{P_i^s}{P}$
Coefficientes de fugacidad mezcla	$\bar{\phi}_{iv} = \frac{\bar{f}_{iv}}{y_i P}$ $\bar{\phi}_{iL} = \frac{\bar{f}_{iL}}{x_i P}$	Desviación de la fugacidad con respecto a la presión y composición	$\phi_{iv} = 1, \phi_{iL} = \frac{P_i^s}{P}$
Actividad	$a_i = \frac{\bar{f}_i}{f_i^o}$	Presión termodinámica relativa	$a_{iv} = y_i$ $a_{iL} = x_i$
Coefficiente de actividad	$\gamma_{iv} = \frac{a_{iv}}{y_i}, \gamma_{iL} = \frac{a_{iL}}{x_i}$	Desviación c/r a la idealidad	$\gamma_{iv} = \gamma_{iL} = 1$

Valores K

- Es la relación entre las fracciones molares de una especie presente en dos fases al equilibrio. Para vapor-liquido

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

- Para dos líquidos inmiscibles

$$K_{Di} = \frac{x_i^1}{x_i^2}$$

- Para separaciones que involucran mas de un componente, los factores de separación están definidos por relación de equilibrios

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j}$$

Volatilidad relativa

Valores K

Para gas ideal y solución ideal

$$p_i = y_i P \quad \text{Ley Dalton}$$

$$p_i = P_i^s x_i \quad \text{Ley Raoult}$$

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{p_i/P}{p_j/P} = \frac{p_i/P_i^s}{p_j/P_j^s} \rightarrow \alpha_{ij} = \frac{P_i^s}{P_j^s} \quad \text{Soluciones ideales función T}$$

La presión de vapor P_s es directamente función de la temperatura. Esta se incrementa con un incremento de la temperatura. Y si un compuesto tiene mayor presión de vapor que otro a una temperatura dada se dice que el componente es mas volátil.

Valores K

Ley de Raoult modificada

fase gas ideal, fase liquida no ideal

- El coeficiente de actividad es una medida del grado de divergencia del comportamiento de la sustancia con respecto al ideal (γ).

$$p_i = \gamma_i P_i^s x_i$$

$$p_i = y_i P \quad \text{Ley Dalton}$$

$$K_i = \frac{\gamma_{iL} \phi_{iL}}{\phi_{iV}} = \frac{\gamma_{iL} P_i^s}{P}$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i/P}{p_i/\gamma_{iL} P_i^s} = \frac{\gamma_{iL} P_i^s}{P}$$

$$P_i = \gamma_{iL} P_i^s x_i$$

$$\alpha_{ij} = \frac{\gamma_{iL} P_i^s}{\gamma_{jL} P_j^s}$$

$$\gamma_{iL} = 1$$

Caso ideal

$$\gamma_{iL} > 1$$

Existen desviaciones + idealidad
moléculas se repelen

$$\gamma_{iL} < 1$$

Existen desviaciones - idealidad
moléculas se atraen

Valores K

fase gas no ideal, fase liquida no ideal

- La equilibrio vapor-liquido

$$\bar{f}_{iV} = \bar{f}_{iL}$$

$$\bar{f}_{iL} = \bar{\phi}_{iL} x_i P$$

$$\bar{f}_{iV} = \bar{\phi}_{iV} y_i P$$

- Para una mezcla el coeficiente de fugacidad del vapor $\bar{\phi}_{iV}$ da una idea del efecto de la no idealidad del vapor sobre f_{iV} y el coeficiente de fugacidad del liquido $\bar{\phi}_{iL}$ da una idea del efecto de la no idealidad del vapor sobre la fugacidad del liquido. Son definidos

- De la definición de K

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\bar{\phi}_{iL}}{\bar{\phi}_{iV}}$$

Ecuación de estado para K

Valores K

$$\bar{f}_{iV} = \bar{f}_{iL}$$

$$\gamma_{iL} x_i f_{iL}^o = \bar{\phi}_{iL} x_i P$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\bar{\phi}_{iL}}{\bar{\phi}_{iV}} = \frac{\gamma_{iL} f_{iL}^o}{\bar{\phi}_{iV} P} = \frac{\gamma_{iL} \phi_{iL}}{\bar{\phi}_{iV}}$$

$$\bar{f}_{iV} = \bar{f}_{iL}$$

$$\bar{f}_{iL} = \bar{\phi}_{iL} x_i P \quad (1)$$

$$\bar{f}_{iL} = \gamma_{iL} x_i f_{iL}^o \quad (2)$$

$$\bar{f}_{iV} = \bar{\phi}_{iV} y_i P \quad (3)$$

Ecuación para K en función de los coeficientes de actividad

Valores K

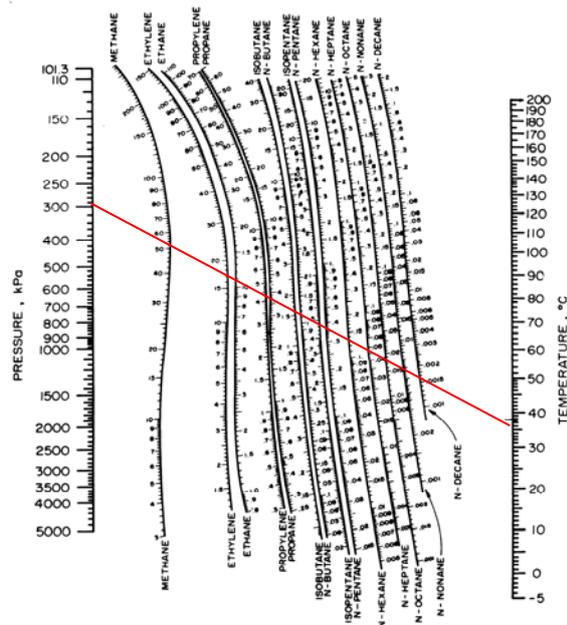
Ley de Henry para las especies gaseosas cuya temperatura crítica es menor que la temperatura de sistema, la ley de Henry es utilizada para el cálculos de los valores de K_i , si los valores de H_i están disponibles

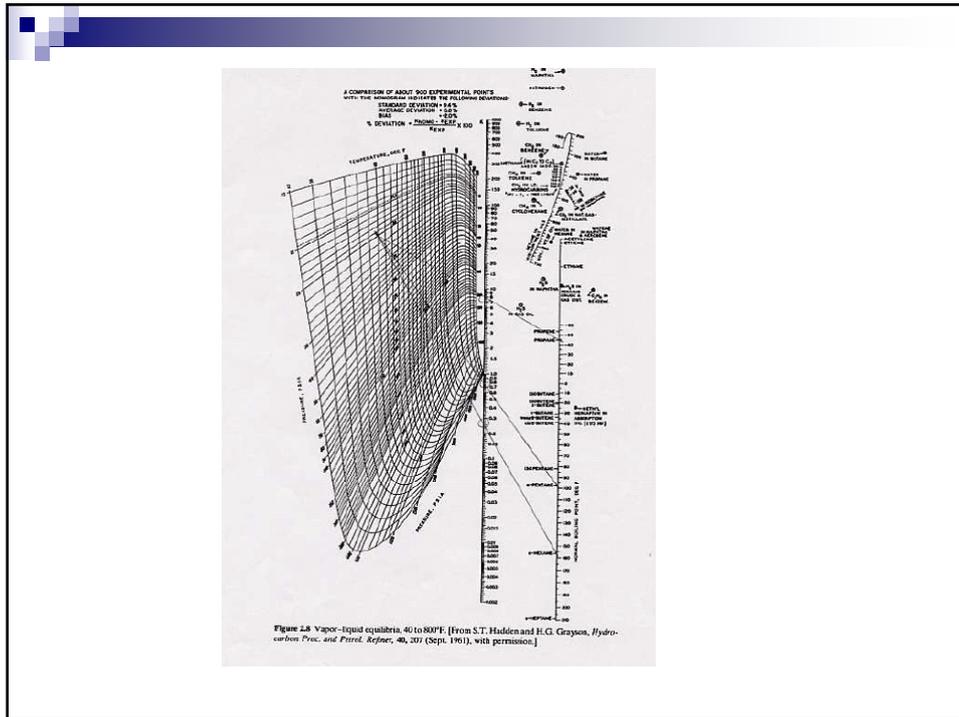
$$K_i = \frac{H_i}{P}$$

Expresiones útiles para estimar K

	Ecuación	Aplicación
Forma Rigurosa		
Ecuación estado	$K_i = \frac{\bar{\phi}_{iL}}{\phi_{iV}}$	Hidrocarburos y mezclas de gases ligeros, desde criogénicas T hasta críticas
Coefficientes de actividad	$K_i = \frac{\gamma_{iL}\phi_{iL}}{\phi_{iV}}$	Cualquier mezcla desde T ambiente a crítica
Formas aproxim.		
Ley Raoult	$K_i = P_i^s / P$	Soluciones ideales P atm.
Ley de Raoult modificada	$K_i = (\gamma_{iL}P_i^s) / P$	Soluciones no ideales P atm
Ley Henry	$K_i = H_i / P$	P. bajas a moderadas para T críticas

K- valores





Sistemas binarios liquido-vapor

Volatilidad relativa

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{y_i}{x_i} \frac{(1-y_i)}{(1-x_i)} = \frac{y_i(1-x_i)}{x_i(1-y_i)}$$

$$y_i = \frac{\alpha_{ij} x_i}{1 + x_i(\alpha_{ij} - 1)}$$

Diagramas de equilibrio sistemas binarios

Son representaciones graficas que describen el equilibrio liquido-vapor de los sistemas binarios en función de la T,P,H y composición

- T vs composición de las fases liquido y vapor construido a P cte
- P vs composición de las fases liquido vapor construido a T cte.
- Composición de la fase vapor vs composición fase liquida

Equilibrios a Presión constante (ideal)

Representa la T de rocío y burbuja para una solución binaria

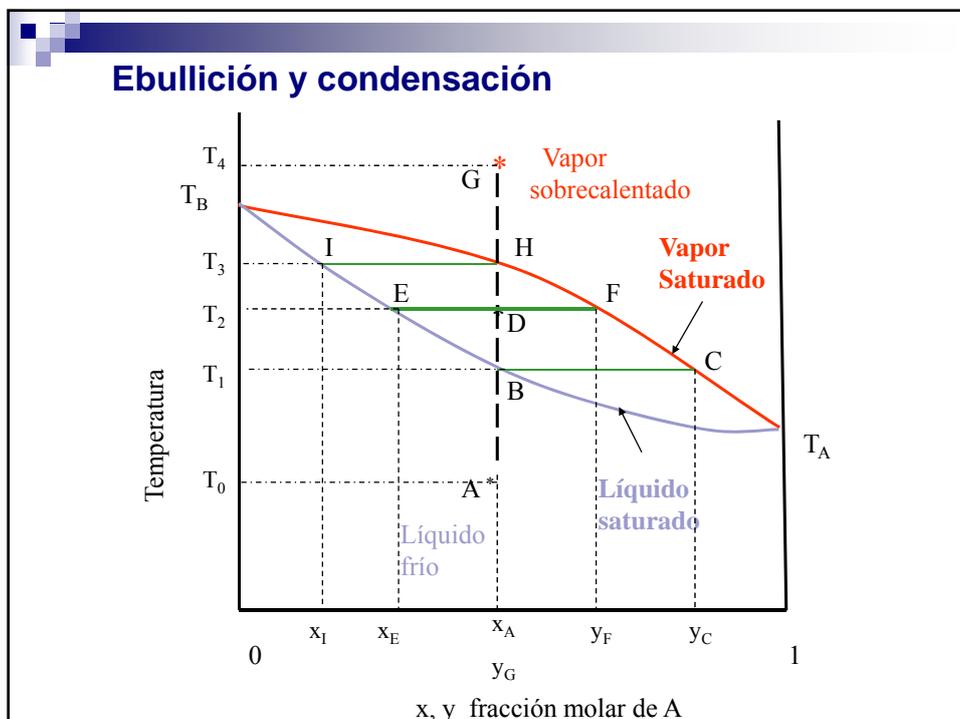
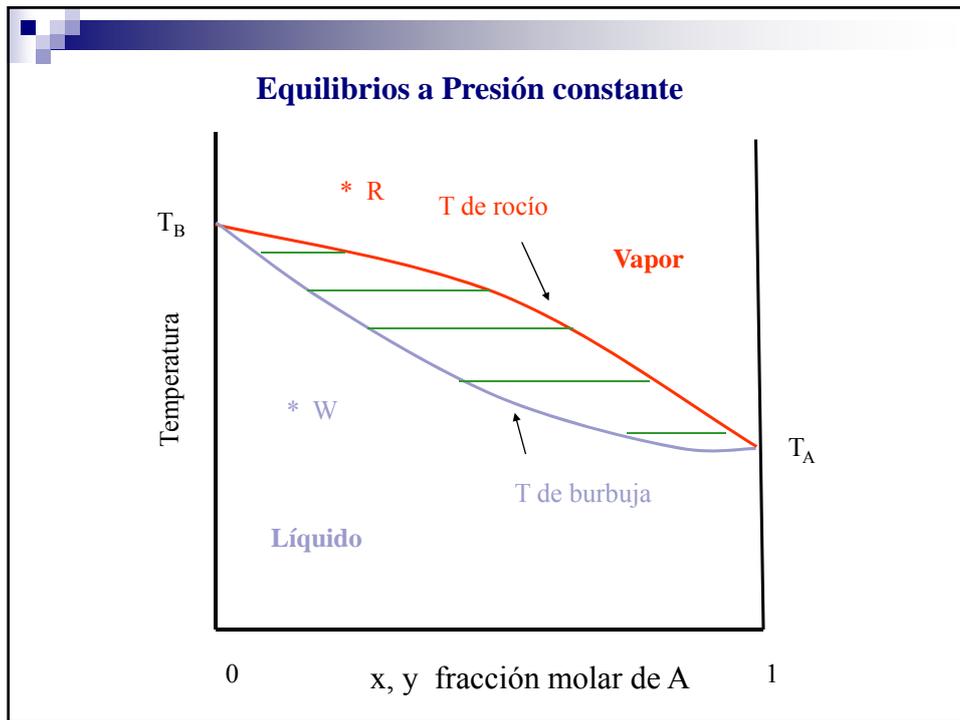
Construcción:

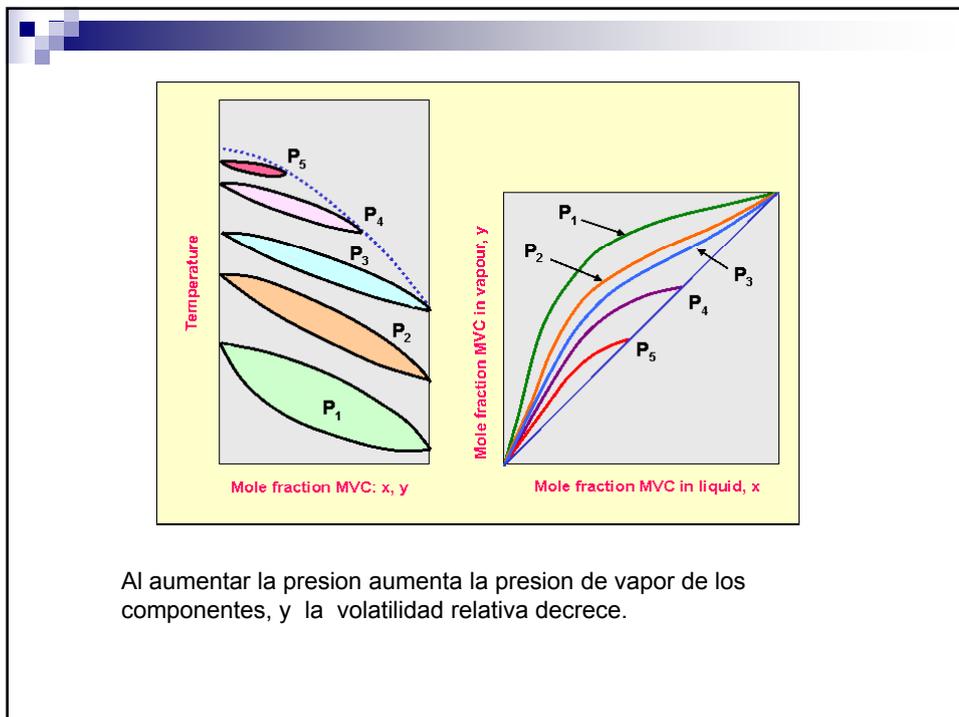
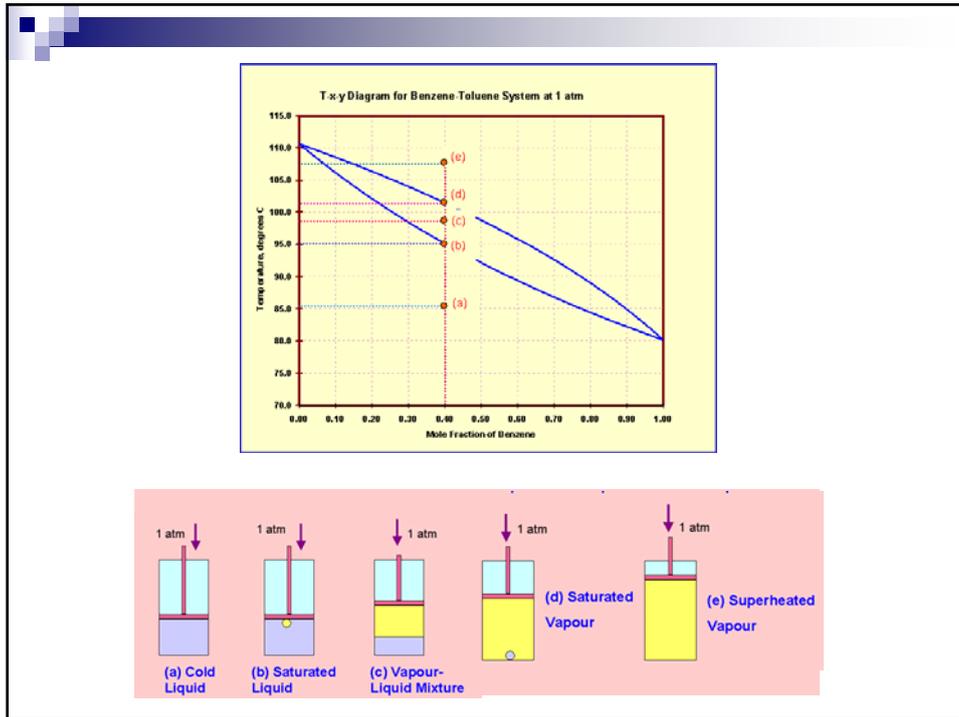
- Se define la P total constante
- Se hallan las T de ebullición de los componentes puros a la presión fijada y se dibujan como puntos iniciales y finales de las curvas (Datos).
- Se escoge una T dentro del intervalo establecido y se calcula la P vapor de los componentes (Antoine)
- Se calculan las fracciones molares para la fase vapor y liquida del comp. mas ligero

$$P_i = P_i + P_j$$

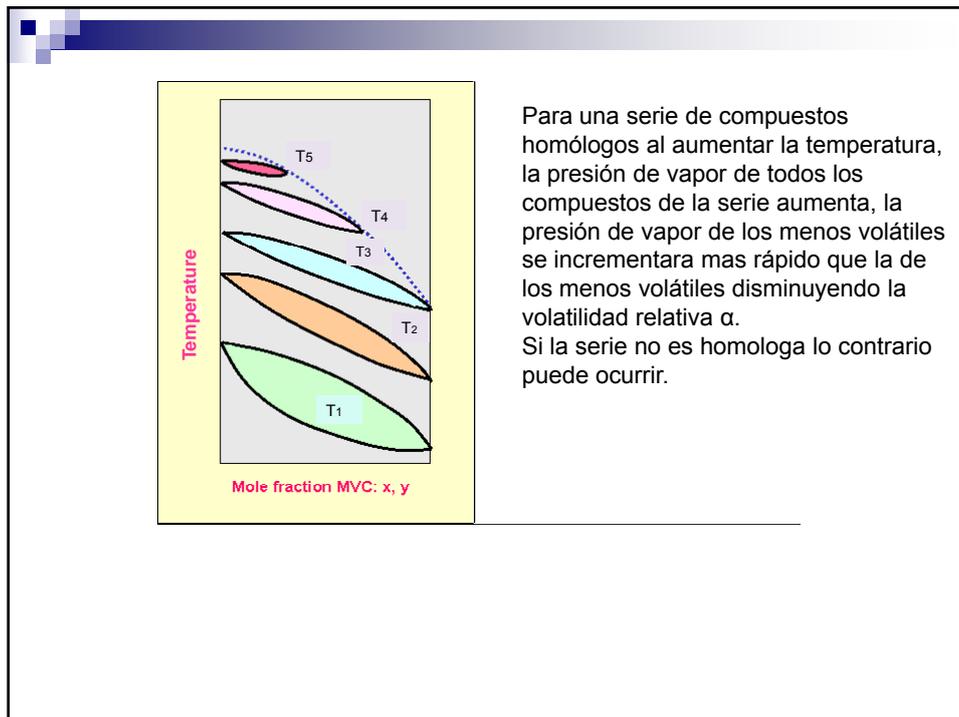
$$P_i = x_i P_i^s + (1 - x_i) P_j^s$$

$$x_i = \frac{P_T - P_j^s}{P_i^s - P_j^s} \quad , \quad y_i = \frac{x_i P_i^s}{P_T}$$





Al aumentar la presión aumenta la presión de vapor de los componentes, y la volatilidad relativa decrece.



Tema 6

PROBLEMA 1.

La ecuación de Antoine correlaciona la presión de vapor de los líquidos puros con la temperatura según:

$$\log P_1^0 = A - \frac{B}{T + C} \quad \text{con } P_1^0 \text{ en (mmHg) y } T \text{ en } (^\circ\text{C})$$

Teniendo en cuenta que las constantes de dicha ecuación para el benceno y el tolueno son:

	A	B	C
<i>Benceno</i>	6,90565	1211,033	220,790
<i>Tolueno</i>	6,95334	1343,943	219,377

y que esta mezcla binaria de hidrocarburos tiene un comportamiento ideal, calcular y representar la curva de equilibrio de este sistema, para una presión total de una atmósfera.

Tema 6

PROBLEMA 1.

$$\log P_{benceno}^0 = 6.90565 - \frac{1211.033}{T + 220.79}$$
$$\log 760 = 2.8808 = 6.90565 - \frac{1211.033}{T + 220.79}$$

↓

$T^{eb}_{benceno} = 80.1^\circ C$

Tema 6

PROBLEMA 1

$$\log P_{tolueno}^0 = 6.95334 - \frac{1343.943}{T + 219.377}$$
$$\log 760 = 2.8808 = 6.95334 - \frac{1343.943}{T + 219.377}$$

↓

$T^{eb}_{tolueno} = 110.6^\circ C$

Tema 6

PROBLEMA 1

$$\log P_{\text{benceno}}^0 = 6.90565 - \frac{1211.033}{T + 220.79} \quad \log P_{\text{tolueno}}^0 = 6.95334 - \frac{1343.943}{T + 219.377}$$

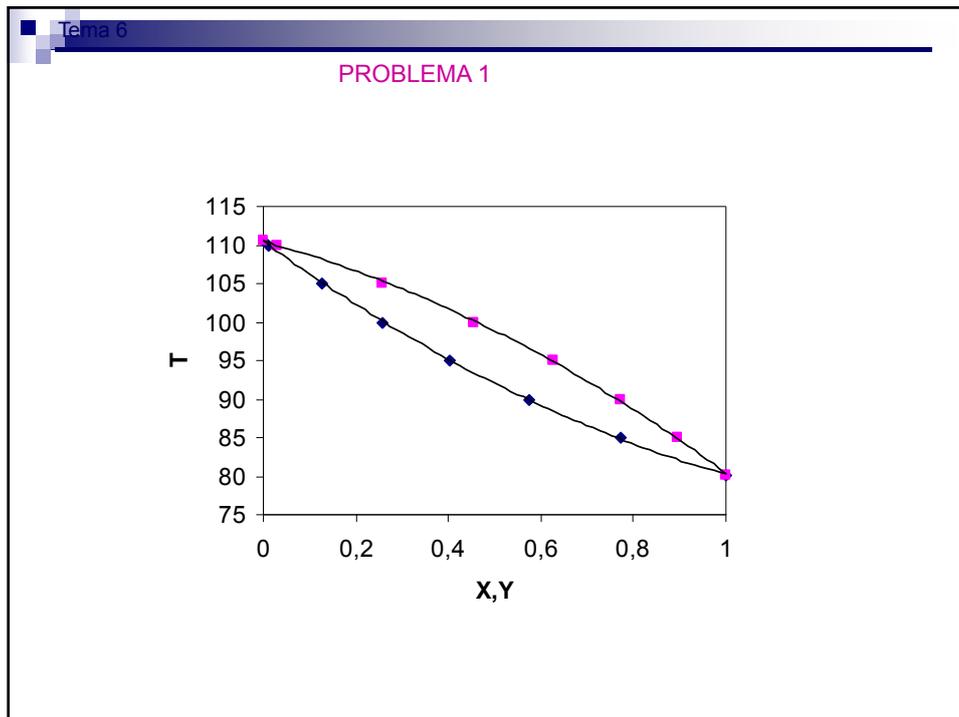
T	P _B ⁰	P _T ⁰
80,1	760	292,2
85	881,7	345,1
90	1021	406,7
95	1176,8	476,9
100	1350,5	556,3
105	1543,2	645,9
110	1756,4	746,6
110,6	1783,4	760

Tema 6

PROBLEMA 1

$$x_B = \frac{P - P_T^0}{P_B^0 - P_T^0} \quad y_B = \frac{P_B^0 x_B}{P}$$

T	P _B ⁰	P _T ⁰	X	Y
80,1	760	292,2	1	1
85	881,7	345,1	0,773	0,897
90	1021	406,7	0,575	0,772
95	1176,8	476,9	0,404	0,626
100	1350,5	556,3	0,256	0,455
105	1543,2	645,9	0,127	0,258
110	1756,4	746,6	0,013	0,03
110,6	1783,4	760	0	0



Diagramas Y vs X

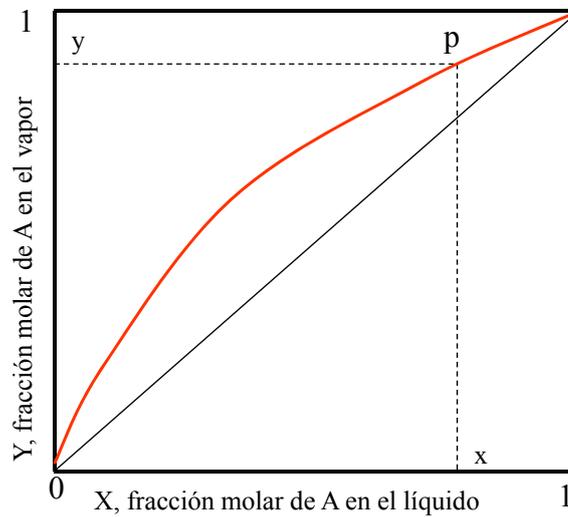
Se construye a T cte y representa la composición de las fases saturadas y en equilibrio de un sistema binario

Construcción:

- Fijar la T
- Si el sistema es ideal calcular las presiones de vapor de ambos componentes a la T fijada → alfa
- Calcular el factor de separación α_{ij}
- Calcular los valores de y_i

$$y_i = \frac{\alpha_{ij} x_i}{1 + x_i (\alpha_{ij} - 1)}$$

Diagrama de equilibrio x - y

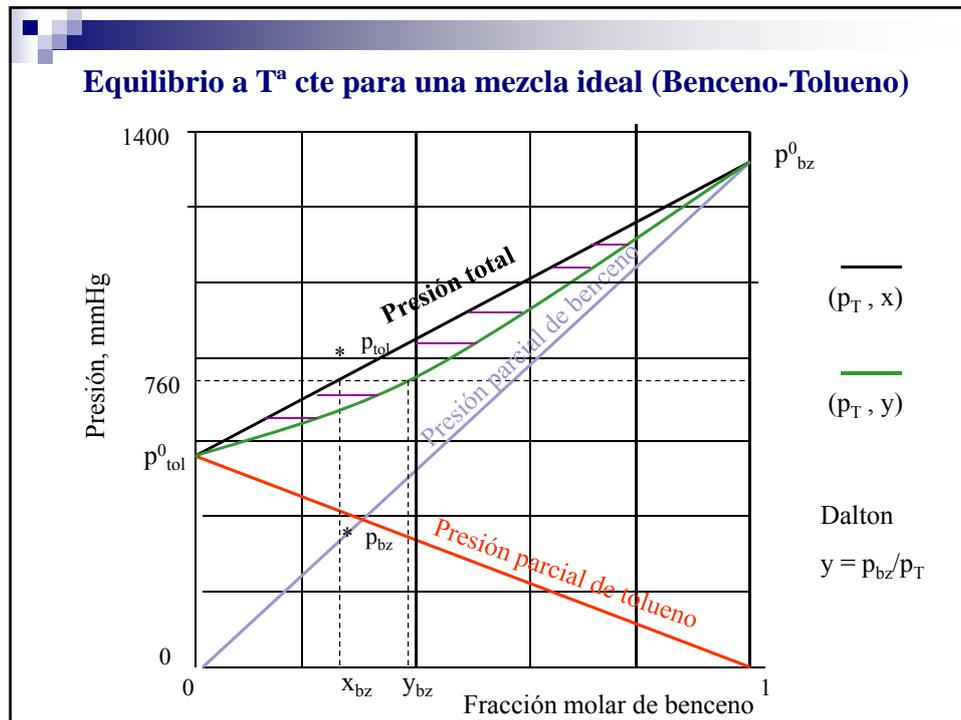


Diagramas P vs composición a T cte

Representa las presiones parciales de los componentes i, j , y las composiciones del vapor en equilibrio

Construcción:

- Fijar la T
- Se calcula las P vapor de los componentes i, j y se dibujan como puntos iniciales y finales de las curvas (Datos).
- Se calcula $P_i = P^*x_i$ (Ley de Raoult)



Mezclas ideales :

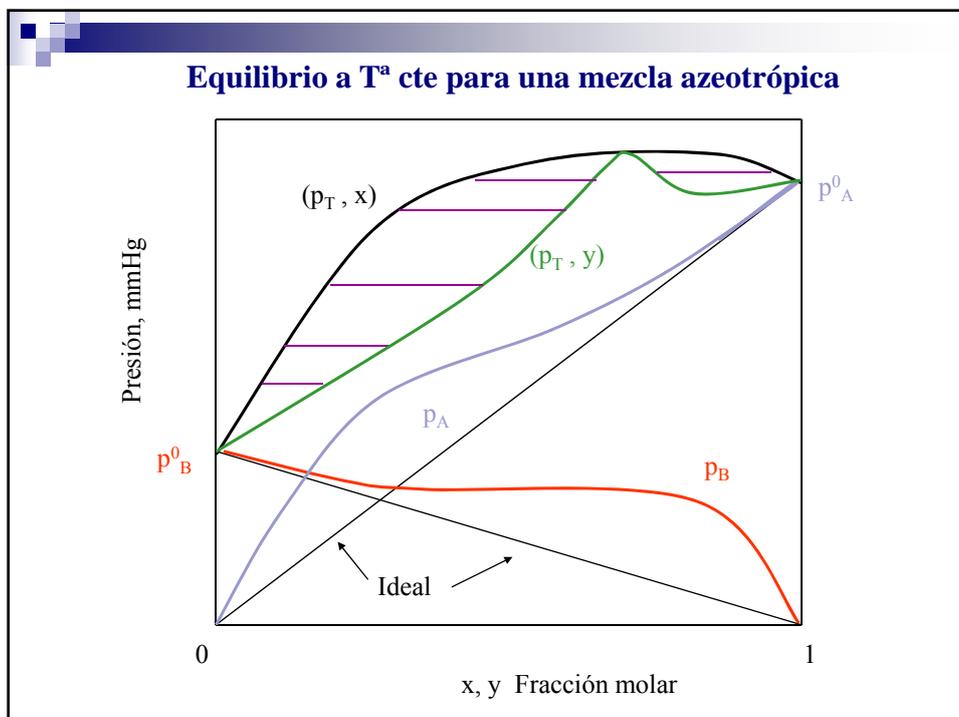
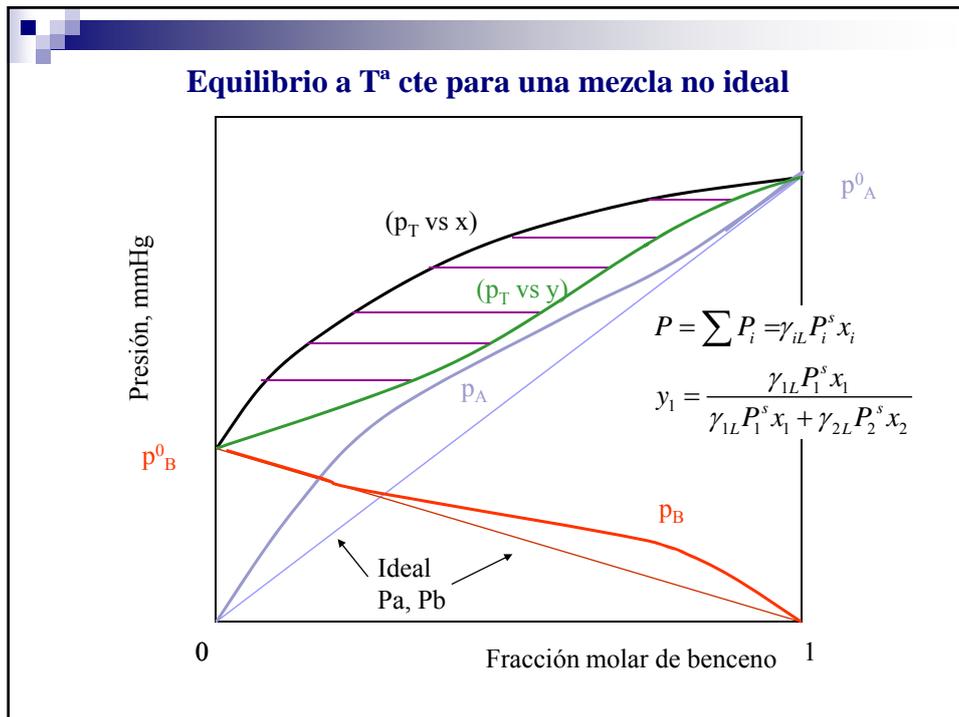
Fase líquida: **Raoult:** $P_A = P_A^0 x$

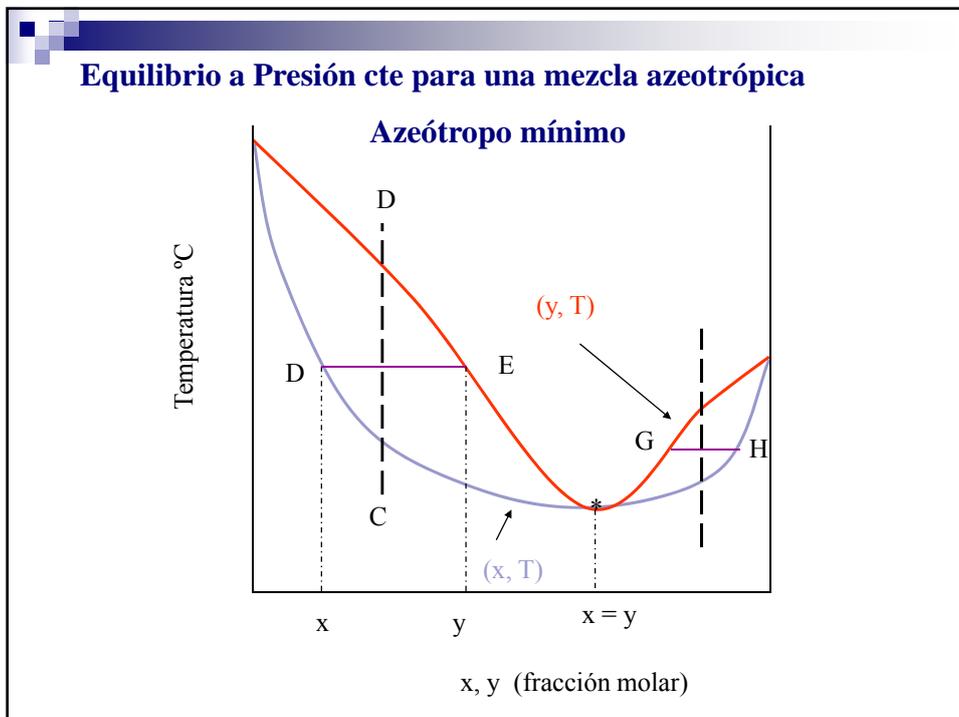
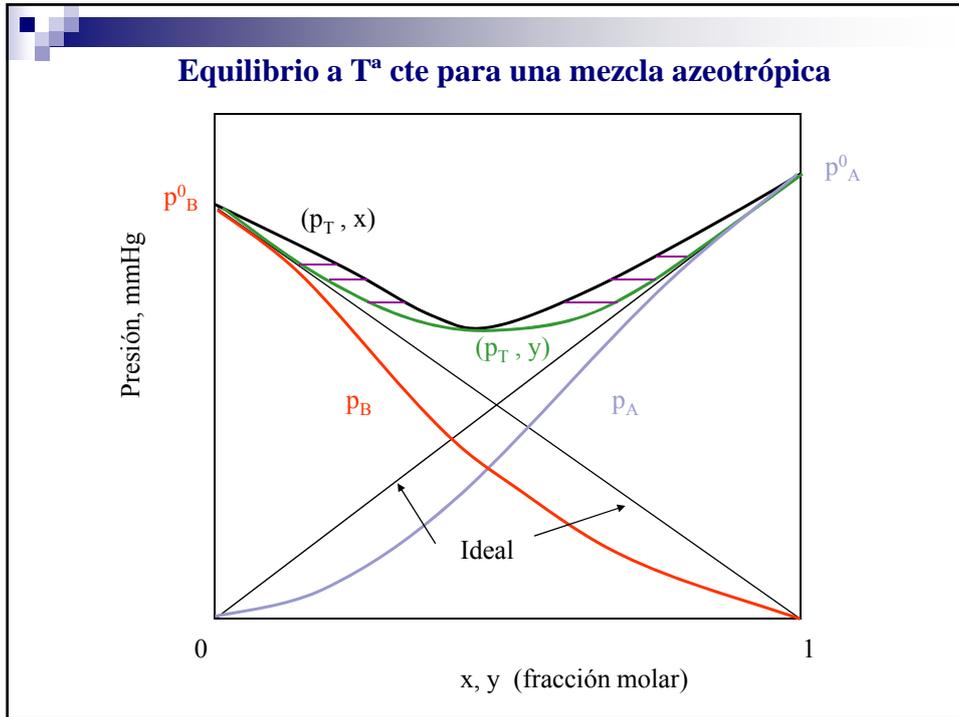
$$P_B = P_B^0 (1 - x)$$

Fase vapor: **Dalton:** $y = P_A / P_T = P_A^0 x / P_T$

$$P = P_A + P_B = P_A^0 x + (1-x)P_B^0$$

Volatilidad relativa: $\alpha = \frac{y(1-x)}{x(1-y)} = P_A^0 / P_B^0$





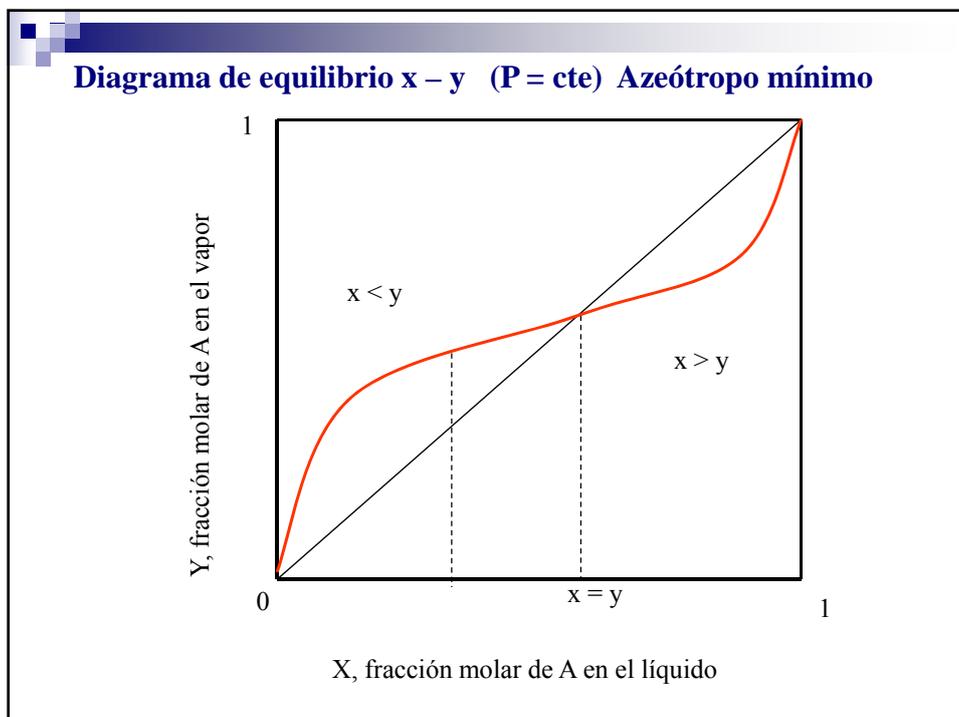
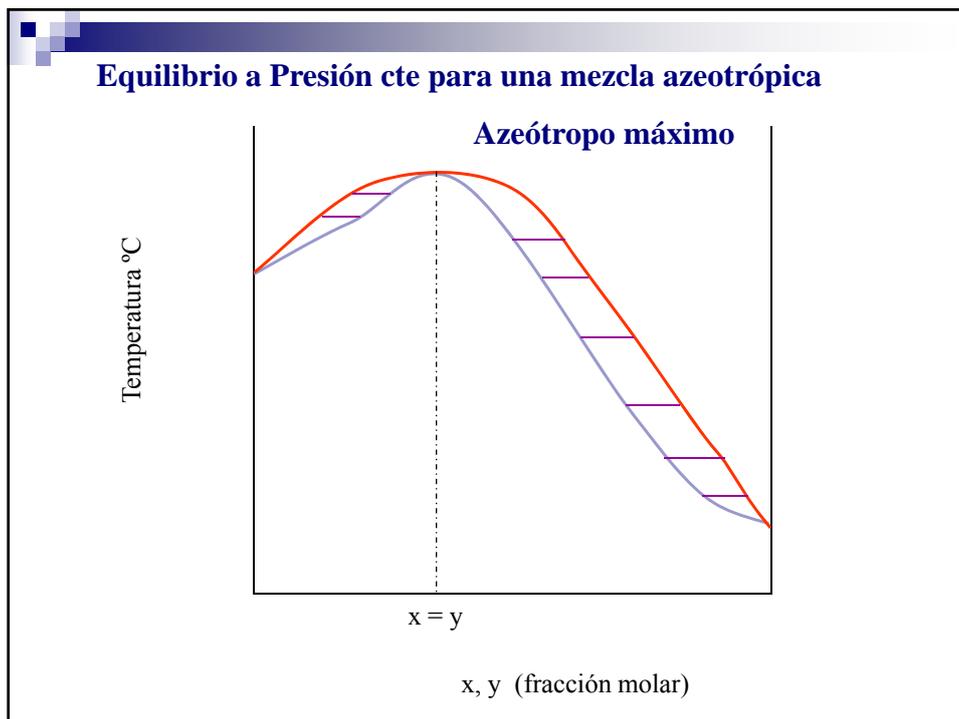
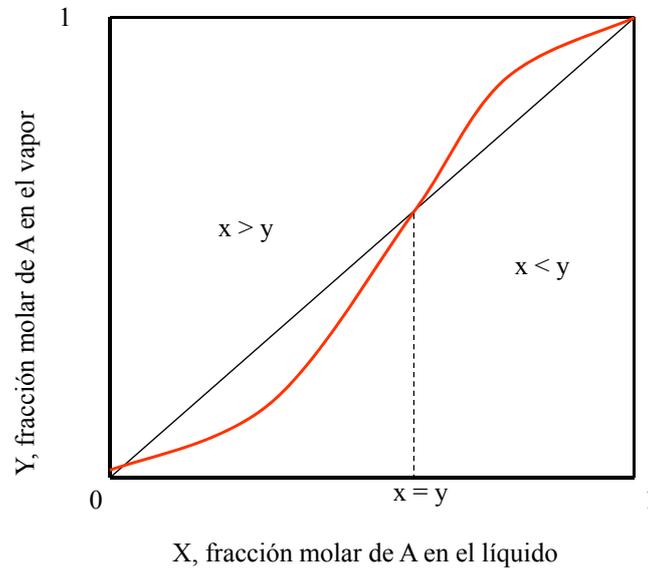


Diagrama de equilibrio $x - y$ ($P = \text{cte}$) Azeótropo máximo



Procesos de equilibrio simple: Regla de las fases

El número de variables independientes o grados de libertad es definido por la regla de las fases de Gibbs

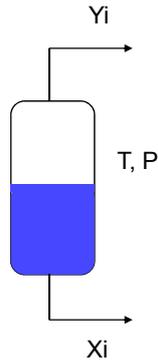
$$F = C - P + 2$$

C = número de componentes
P = número de fases

Regla de las fases

Ejemplo: Considere el equilibrio liquido vapor para un sistema cerrado de 3 componentes

$$F=C-P+2=3-2+2=3$$



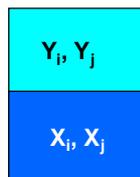
Si se especifica T, P y una de las fracciones molares
Las demás variables pueden ser determinadas por las 5 ecuaciones independientes

$$\sum_i^{nc} y_i = 1 \quad \sum_i^{nc} x_i = 1$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad i = 1, \dots, 3$$

Note: K valores no son variables son funciones termodinámicas

PROCESOS DE EQUILIBRIO SIMPLE BINARIO



El sistema esta en equilibrio

$$F=2-2+2=2$$

- 1- Dan la T y $\alpha_{ij} \rightarrow y_i$
 asumo x_i , calculo y_i
 calculo $x_j=1-x_i \rightarrow$ Calculo y_j
 verifico $y_i+y_j=1$
- 2- Dan T y P $\rightarrow y_i$
 asumo x_i , calculo $y_i=K_i x_i$
 calculo $x_j=1-x_i \rightarrow$ Calculo y_j
 verifico $y_i+y_j=1$

PROCESOS DE EQUILIBRIO MULTICOMPONENTE

$$\begin{matrix} Y_1, Y_2, \\ Y_n, Y_n \\ X_1, X_2, \dots, \\ X_n \end{matrix}$$

El sistema esta en equilibrio
Solución liquida ideal

$$F=n-2+2=n$$

1- Dan la T y $x_i \rightarrow P, y_i, p_i$
con T $\rightarrow p_i^s$
con $p_i^o \rightarrow p_i = x_i \cdot p_i^s$
 $Pt = \sum p_i$
 $y_i = p_i / P$

2- Dan T y y_i
con T $\rightarrow p_i^s$
Suponemos P
 $x_i = y_i P t / p_i^s$
Verificar $\sum x_i = 1$

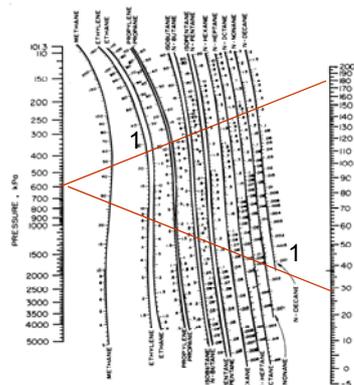
PROCESOS DE EQUILIBRIO MULTICOMPONENTE

Punto de Rocío

$$\begin{matrix} Y_1, Y_2, \\ Y_n, Y_n \\ X_1, X_2, \dots, \\ X_n \end{matrix}$$

1- Dan la Pt y $y_i \rightarrow T, x_i$
Asumimos T pto rocío
Calculamos los K_i
 $x_i = y_i \cdot K_i$
 $\sum x_i = 1$
 $y_i = p_i / P$

Ubico los $K=1$ de los compuestos
Trazo un abanico de las posibles temperaturas
De la Pt a los puntos $K=1$ inferior y superior
Primera suposicion $T = (T_s + T_{in}) / 2$
Si $\sum x_i > 1$ debos subir la T
 $(K_i)_l = (K_i)_{l-1} \cdot \sum (Y_i / X_i)_{l-1}$



PROCESOS DE EQUILIBRIO MULTICOMPONENTE

Punto de burbuja

$Y_1, Y_2,$
 $Y_{...}, Y_n$

$X_1, X_2, \dots,$
 X_n

- 1- Dan la Pt y $x_i \rightarrow T, y_i$
Asumimos T
Calculamos los K_i
 $y_i = x_i * K_i$
 $\sum K_i * x_i = 1$
 $y_i = p_i / P$

Si $\sum y_i > 1$ mucho vapor debo bajar T
 $(K_i)_i = (K_i)_{i-1} / \sum (Y_i/x_i)_{i-1}$