INGENIERÍA
UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
MÉRIDA VENEZUELA

Ingeniería Química ula

SISTEMAS GAS - LIQUIDO

Capítulo III

Curso: Fisicoquímica para Ingenieros

Prof. Silvia Margarita Calderón, PhD

Departamento de Química Industrial y Aplicada

Contenido

- BINARIOS IDEALES. Diagramas P vs. X, T vs. X y Y vs. X. Destilación simple y fraccionada. Regla de la palanca.
- BINARIOS REALES Y AZEOTROPOS. Coeficiente de actividad y su relación con la energía libre de exceso. Valores reales. Determinación, fuentes y usos. Expresiones empíricas de Van Laar y Margules. Diagramas P vs. X, T vs. X y Y vs. X con azeótropos. El separador azeotrópico. Azeótropos con lagunas de miscibilidad. Recuperación de solventes. Destilación por arrastre con vapor.
- MULTICOMPONENTES. Tratamiento general del equilibrio Gas-Líquido en sistemas multicomponentes. Tratamiento Flash usando monogramas de Ki.

BINARIOS REALES Y AZEOTROPOS.

BINARIOS REALES Y AZEOTROPOS. Expresiones empíricas de Van Laar y Margules. Diagramas P vs. X, T vs. X y Y vs. X con azeótropos.

Coeficiente de actividad y su relación con la energía libre de exceso. Valores reales.

Objetivos

- Comprender el modelo de Solución No Ideal con base en el concepto de actividad
- Desarrollar los modelos matemáticos para la descripción de las propiedades molares parciales y las propiedades molares de exceso
- Desarrollar los modelos matemáticos para la descripción de las propiedades molares parciales y las propiedades molares de exceso
- Desarrollar las expresiones del modelo gamma-phi

Solución No Ideal

Desviaciones del modelo de idealidad

Cuando se tiene una solución "real"?

- Cuando ésta no presenta las propiedades definidas para la solución ideal

- Para estimar las propiedades de una solución "real" , primero estimamos la propiedad residual o diferencia con respecto a la propiedad de la solución ideal, ésta se denomina PROPIEDAD EN EXCESO, y es similar a la propiedad residual estudiada para gases reales
- Para estimar la PROPIEDAD EN EXCESO debemos recordar que para la ponderación de las propiedades de los compuestos se require del concepto de PROPIEDAD MOLAR PARCIAL

Propiedades Molares Parciales

n_i, U_i, H_i, S_i, G_i

Solución:
Sistema
Abierto
Monofásico
(T,P)
C,
componentes

$$G^T = nG = f(T, P, n_1, n_2, \ldots, n_c)$$

$$d(nG) = \frac{\partial nG}{\partial T}_{P,n} dT + \frac{\partial nG}{\partial P}_{T,n} dP + \sum_{i=1}^{c} \frac{\partial nG}{\partial n_i}_{T,P,n_j} dn_i$$

$$\boxed{\mu_i = \bar{G}_i = \frac{\partial nG}{\partial n_i}_{T,P,n_j}}$$

$$d(nG) = -nSdT + nVdP + \sum_{i=1}^{c} \mu_i dn_i$$

$$d(G) = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{c} \mu_i dx_i$$

- La propiedad molar parcial se define como la función de respuesta de la propiedad total del sistema (nG) ante la adición de la sustancia i a T y P constantes en cantidad diferencial a una cantidad finita de solución
- μ_i indica cuál es la contribución que un mol de la sustancia i aporta a la energía libre de Gibbs total del sistema cuando su adición se hace a T y P constantes

Propiedad Molar Parcial

$$M^T = nM = f\left(T, P, n_1, n_2, \ldots, n_c\right)$$

$$d\left(nM\right) = \frac{\partial nM}{\partial T}_{P,n} dT + \frac{\partial nM}{\partial P}_{T,n} dP + \sum_{i=1}^{c} \frac{\partial nM}{\partial n_i}_{T,P,n_j} dn_i$$

$$d\left(nM\right) = \frac{\partial nM}{\partial T}_{P,n} dT + \frac{\partial nM}{\partial P}_{T,n} dP + \sum_{i=1}^{c} \bar{M}_i dn_i$$

$$\boxed{\bar{M}_i \equiv \frac{\partial nM}{\partial n_i}_{T,P,n_j}}$$

- $\bar{M}_i$ refleja el comportamiento de un mol de i en solución a T y P

Mientras que…

- M_i^o refleja el comportamiento de un mol de i en estado de pureza a T y P
- Las propiedades de la solución resultan de la suma de las contribuciones de sus componentes

$$M = \sum_{i=1}^{c} \bar{M}_i x_i$$

$$V = \sum_{i=1}^{c} \bar{V}_i x_i$$

$$H = \sum_{i=1}^{c} \bar{H}_i x_i$$

$$G = \sum_{i=1}^{c} \bar{G}_i x_i$$

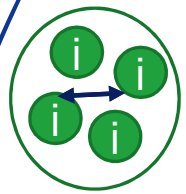
$$S = \sum_{i=1}^{c} \bar{S}_i x_i$$

Propiedad Molar Parcial vs. Propiedad Molar de compuesto puro

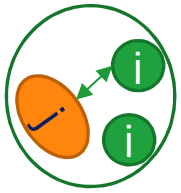
Cada compuesto contribuye a la propiedad de la solución de acuerdo a su comportamiento en ella

Solución real: i←→i ≠ i←→j

Pureza



Solución real



$$M = \sum_{i=1}^{c} \bar{M}_i x_i$$

$$V = \sum_{i=1}^{c} \bar{V}_i x_i$$

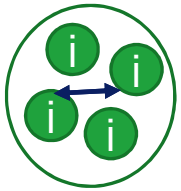
$$H = \sum_{i=1}^{c} \bar{H}_i x_i$$

$$G = \sum_{i=1}^{c} \bar{G}_i x_i$$

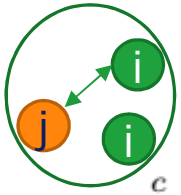
$$S = \sum_{i=1}^{c} \bar{S}_i x_i$$

Solución Ideal: i←→i = i←→j

Pureza



Solución ideal



$$M^{id} = \sum_{i=1}^{c} M_i^o x_i$$

$$V^{id} = \sum_{i=1}^{c} V_i^o x_i$$

$$H^{id} = \sum_{i=1}^{c} H_i^o x_i$$

$$G^{id} = \sum_{i=1}^{c} G_i^o x_i + RT \sum_{i=1}^{c} x_i \ln x_i$$

$$S^{id} = \sum_{i=1}^{c} S_i^o x_i - R \sum_{i=1}^{c} x_i \ln x_i$$

Propiedad Molar Parcial vs. Propiedad de Exceso

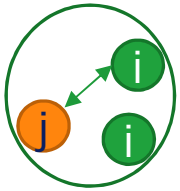
$$M^{EXCESO} = M^{E} = M^{real}(T,P) - M^{ideal}(T,P)$$

$$M^{E} = \sum x_i \bar{M}_i - \sum x_i \bar{M}_i^{id}$$

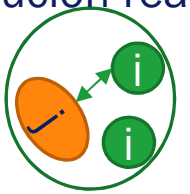
Para una solución, la propiedad en exceso indica cuán distinto es su comportamiento respecto al que tendría si se comportara como una solución ideal de la misma composición a la misma temperatura y presión

NO Hay diferencias en forma, tamaño y polaridad entre i y j

Solución ideal



Solución real



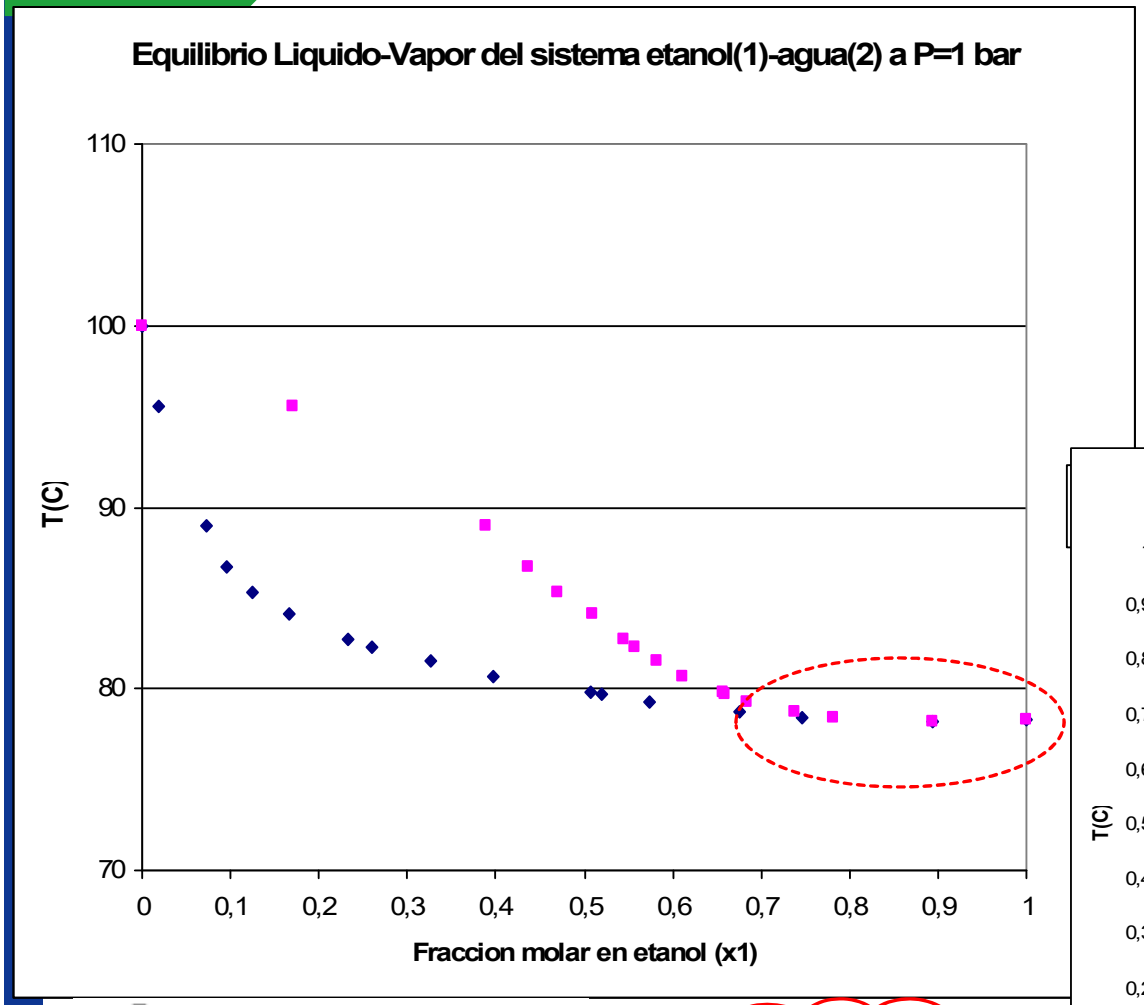
SI Hay diferencias en forma, tamaño y polaridad entre i y j

$$M_i^{E} = \bar{M}_i - \bar{M}_i^{id}$$

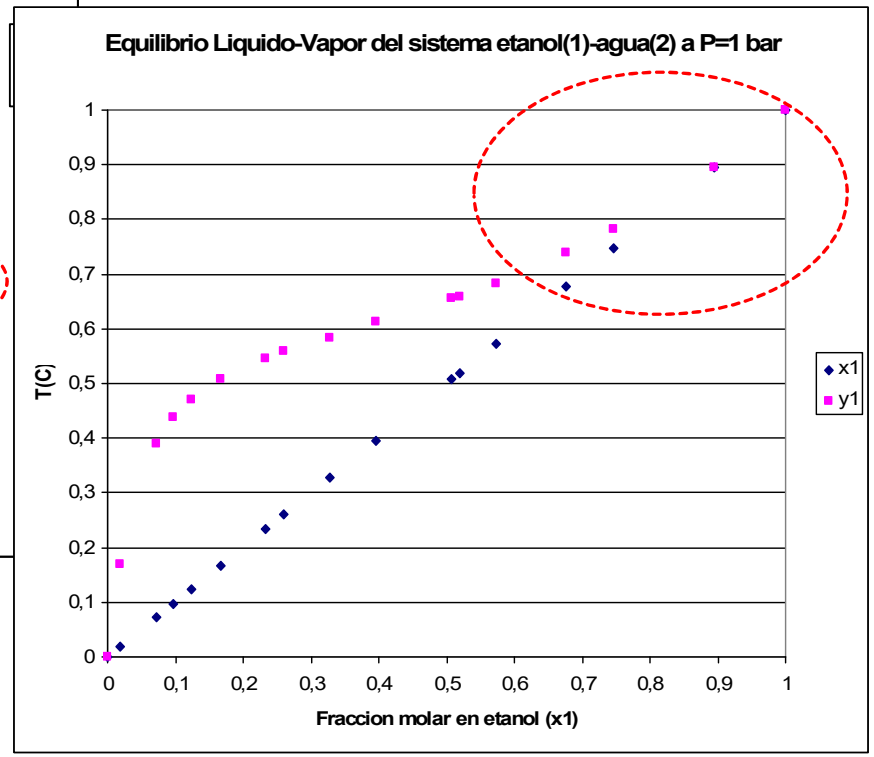
Para una compuesto, la propiedad en exceso indica cuán distinto es su comportamiento en solución respecto al que tendría en una solución ideal de la misma composición a la misma temperatura y presión

Es una medida de la diferencia entre las interacciones en solución y las del estado de pureza $i \leftrightarrow i \neq i \leftrightarrow j$

Sistemas No Ideales Binarios en Equilibrio Líquido - Vapor



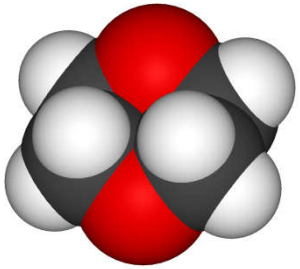
Las desviaciones de la idealidad de la fase líquida se manifiestan como una dependencia de la fugacidad en solución con respecto a la composición.
Esto ocasiona cambios en la continuidad de las líneas de burbuja y rocío

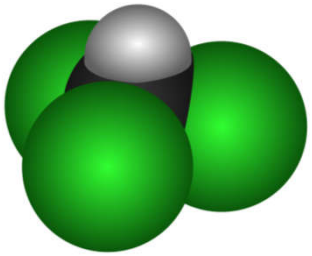


$$\hat{f}_i^{id} \neq x_i f_i$$

La regla de Lewis-Randall NO SE CUMPLE

Desviaciones Negativas de la Idealidad





1,4-dioxane (2)
PM=88,11

Cloroformo (1)
PM=119,38

V_1^o/V_2^o= 0,946
V_1^o =80,66
V_2^o =85,30
μ_1/μ_2 = 1,15/0,45=2,56

http://macro.lsu.edu/howto/solvents/Dipole%20Moment.htn

Las desviaciones de la idealidad se manifiestan en las curvas de burbuja y rocío, que modifican su forma tradicional, mostrando una mayor dependencia con respecto a la composición de la solución

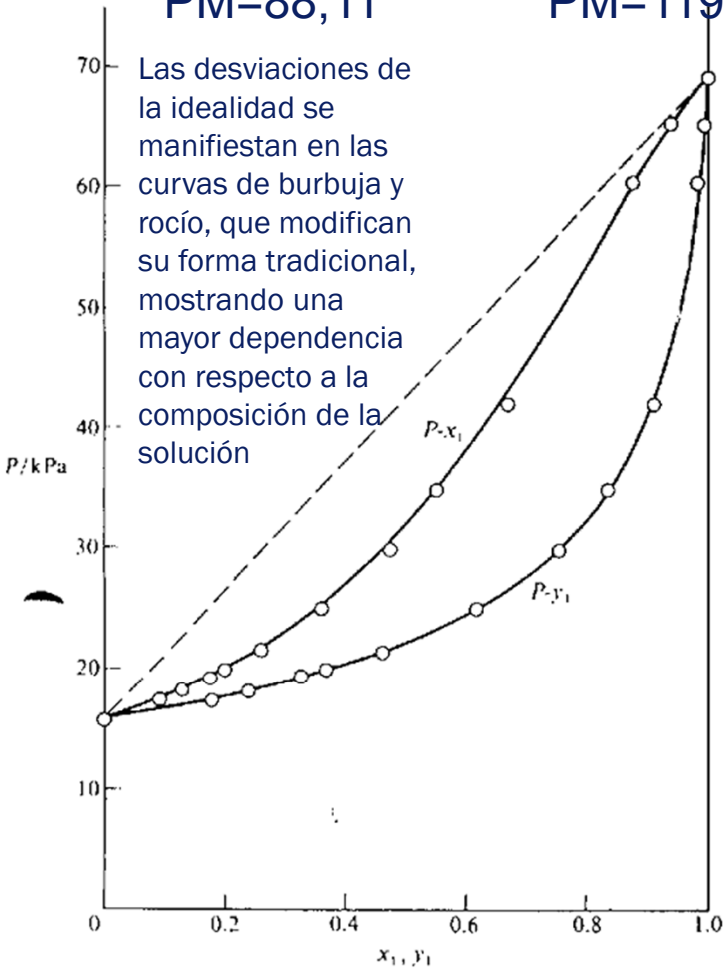
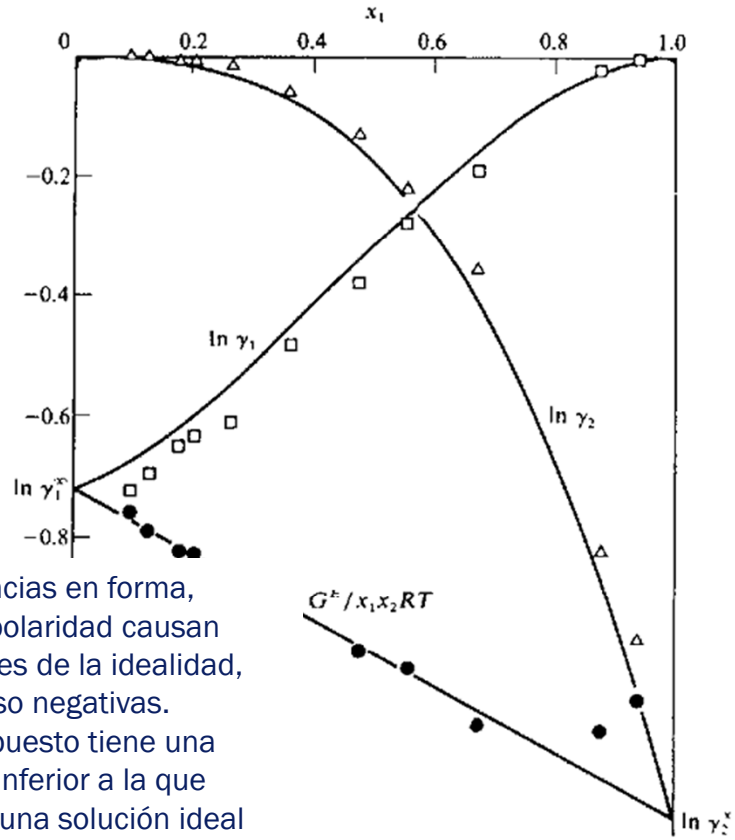
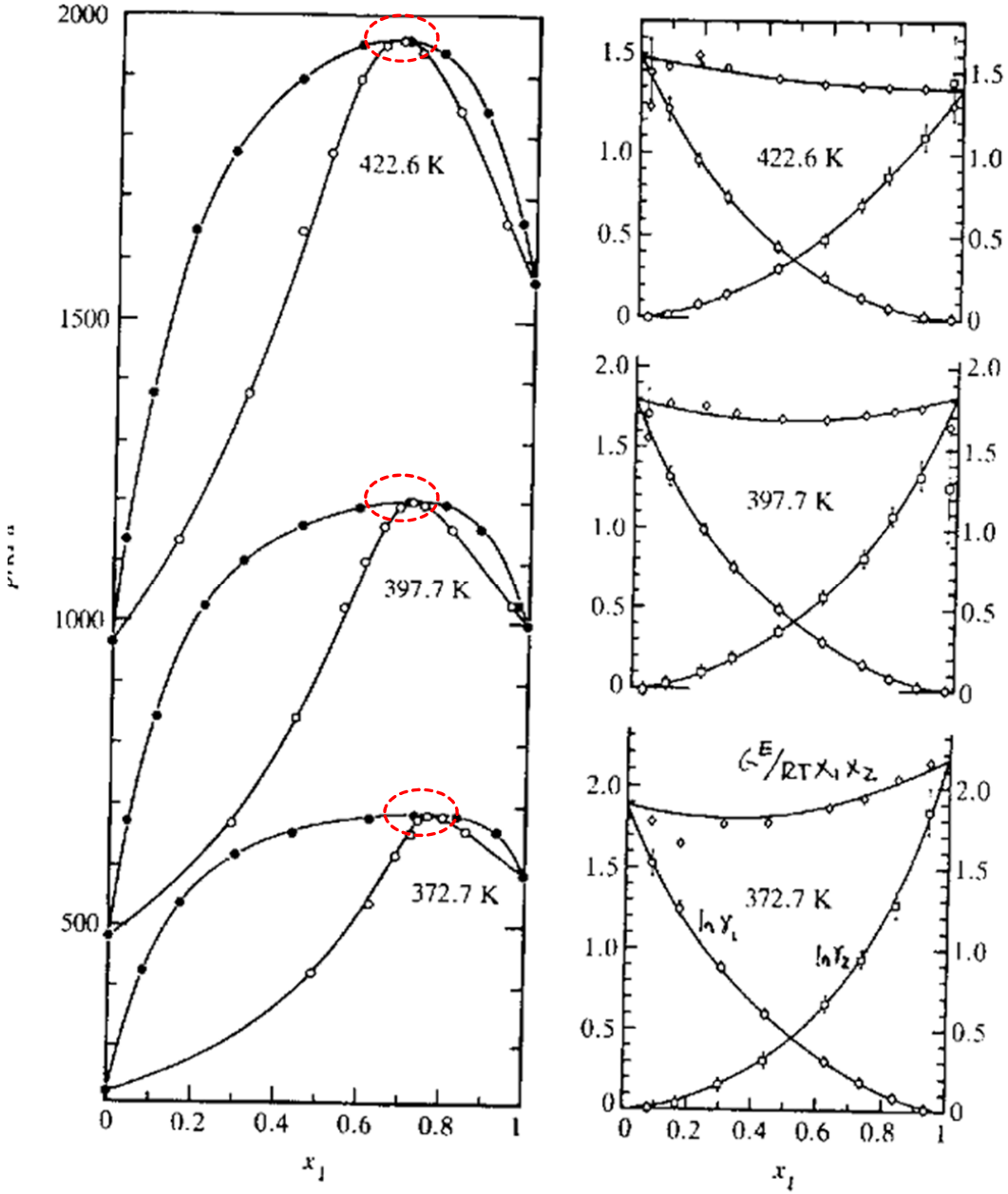


Figure 11.9 *Pxy* data at 50°C for chloroform(1)/1,4-dioxane(2).



Las diferencias en forma, tamaño y polaridad causan desviaciones de la idealidad, en este caso negativas. Cada compuesto tiene una fugacidad inferior a la que tendría en una solución ideal de igual composición a la misma T y P

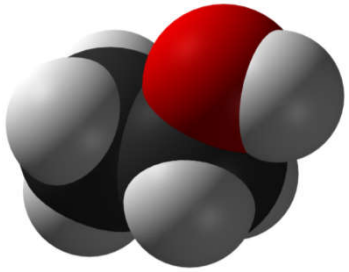
Desviaciones Positivas de la Idealidad

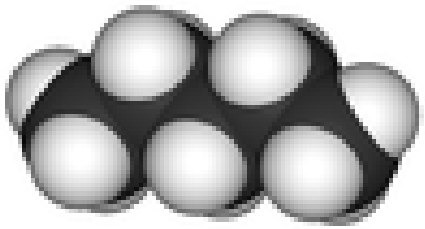


Las desviaciones de la idealidad ocasionan la aparición del llamado punto azeotrópico, una solución que cambia de fase L←→V como lo haría un compuesto puro, es decir con un vapor y un líquido de igual composición y a una Presión constante a una T determinada (y=x a P=ctte para una T determinada)

Sistema n-pentano (1) Etanol (2)

Ln(γ) =2 γ =7,4





Etanol
PM=46,07

n-pentano
PM=72,15

V_1^o/V_2^o= 1,98
V_1^o =115,27
V_2^o =58,301
μ_1/μ_2 = ∞

¿Cómo cuantificamos las desviaciones de la idealidad?

La importancia de los conceptos de actividad y coeficiente de actividad

Actividad

CONTRIBUTIONS FROM THE RESEARCH LABORATORY OF PHYSICAL CHEMISTRY OF THE MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY.—NO. 17.

OUTLINES OF A NEW SYSTEM OF THERMODYNAMIC CHEMISTRY.

BY GILBERT NEWTON LEWIS.

Received July 10, 1907.

In many thermodynamic equations it is convenient to use concentrations instead of pressures. Likewise we shall find it desirable to introduce besides the fugacity, which has the dimensions of pressure, another quantity which has the dimensions of concentration. This quantity we will call the *activity*, and denote by the symbol ξ. The activity will be defined in terms of the fugacity, ψ, by the following equation,

$$\xi = \frac{\psi}{RT}, \qquad \text{I}$$

where R is the gas constant and T is the absolute temperature. Since the fugacity of a perfect gas is equal to its pressure, it is obvious that the activity of a perfect gas is equal to its concentration. If R has its ordinary value, ξ will be given in mols per liter.

Actividad

- Lewis en 1901 propone que es necesario tener una medida de la fugacidad con unidades de concentración y no de presión
- Propone a la ¨actividad¨, relación entre la fugacidad de una sustancia a una temperatura y presión determinada con respecto a un estado de referencia

$$a\left(T,P\right) \equiv \frac{f\left(T,P\right)}{f^{o}\left(T^{o},P^{o}\right)}$$

- Es una medida de cuán activa o fugaz es una sustancia con respecto a un estado de referencia

- La condición de igualdad de las actividades en equilibrio es sólo aplicable en el caso especial en que el estado de referencia sea el mismo en todas las fases

El Coeficiente de Actividad

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^{real}}{\hat{f}_i^{ideal}} \equiv \frac{\text{Fugacidad en solución real}}{\text{Fugacidad en solución ideal}}$$

Cuando un gas real se comporta como ideal, su coeficiente de compresibilidad es igual a la unidad, y su coeficiente de fugacidad también es igual a uno.

Por tanto, si una sustancia i en solución real se comporta idealmente, entonces su coeficiente de actividad es igual a la unidad, y su fugacidad molar parcial sigue la Ley de Lewis-Randall. Las fuerzas intermoleculares que i experimentanen solución son muy similares a las que experimentaba en estado de pureza

Si el coeficiente de actividad de la sustancia i es distinto de la unidad, entonces la sustancia i en solución experimenta fuerzas intermoleculares distintas a las que tenía en estado de pureza

El Coeficiente de Actividad

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^{real}}{\hat{f}_i^{ideal}} \equiv \frac{\text{Fugacidad en solución real}}{\text{Fugacidad en solución ideal}}$$

Es el concepto dominante en la Termodinámica de Soluciones.

Su valor puede estimarse a partir de datos experimentales en sistemas en equilibrio de fases (equilibrio líquido-vapor, equilibrio líquido-líquido, equilibrio sólido-líquido, etc.)

La termodinámica de soluciones se basa en modelos propuestos para determinar la energía libre de Gibbs de exceso a partir de los coeficientes de actividad de las sustancias en solución

$$G_i^E = RT \ln \gamma_i$$

$$G^E = RT \sum_{i=1}^{c} x_i \ln \gamma_i$$

Propiedades de EXCESO de Soluciones NO Ideales

$$M^{EXCESO} = M^{E} = M^{real}(T,P) - M^{ideal}(T,P)$$

$$M^{E} = \sum x_i \bar{M}_i - \sum x_i \bar{M}_i^{id}$$

$$M_i^{E} = \bar{M}_i - \bar{M}_i^{id}$$

Propiedad de la solución real menos la que tendría si se comportara como una solución ideal a la misma temperatura y presión

$$G_i^{E} = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{id}$$

$$G_i^{E} = \Gamma_i(T) + RT\ln\left(\hat{f}_i\right) - \Gamma_i(T) - RT\ln\left(\hat{f}_i^{id}\right)$$

$$G_i^{E} = RT\ln\left(\hat{f}_i\right) - RT\ln\left(\hat{f}_i^{id}\right)$$

$$G_i^{E} = RT\ln\left(\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{id}}\right) = RT\ln\left(\frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^{o}}\right)$$

$$\boxed{\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{id}} = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^{o}}}$$

$$G_i^{E} = RT\ln(\gamma_i)$$

Coeficiente de Actividad: Relaciona la fugacidad del Compuesto en solución real con su fugacidad en una solución ideal de la misma composición a la misma T y P

¿Cómo usamos el coeficiente de actividad en la determinación del ELV?

Enfoque gamma-phi

Condición de Equilibrio Líquido-Vapor

A la P y T de equilibrio debe cumplirse para cada componente que:

Enfoque Gamma-Phi

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \qquad i = 1, 2, 3, \ldots, N$$

Fase Vapor

$$\hat{f}_i^V = P y_i \hat{\phi}_i^V$$

$$\hat{\phi}_i^V \rightarrow \phi_i^{puro} (Solucion\ Ideal)$$

$$\phi_i^{puro} \rightarrow 1 \quad cuando \quad P \rightarrow 0$$

$\hat{\phi}_i^V$ *: coeficiente de fugacidad molar parcial del compuesto i puro a T y P*

No hacemos ninguna simplificación pues queremos hallar las reglas de equilibrio a cualquier presión

Fase Líquida

$$\hat{f}_i^L = f_i^L x_i \gamma_i$$

$$f_i^L = P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp\left[\frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT}\right]$$

Corrección de Poynting para la fugacidad de líquidos comprimidos

P_i^{sat}*: Presión de vapor del compuesto i puro a T*

φ_i^{sat}*: coeficiente de fugacidad del compuesto i puro a T y* P_i^{sat}

V_i^L*: volumen molar del compuesto i puro*

Enfoque Gamma-Phi

1- Equilibrio Líquido Vapor

- Al Equilibrio

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l$$

- Donde

$$\hat{f}_i^v = \hat{\phi}_i^v y_i P_t \quad , \quad \hat{f}_i^l = \gamma_i x_i f_i^{o,l}$$

- Se establece:

$$k_i^{vl} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i f_i^{o,l}}{\hat{\phi}_i^v P_t}$$

Enfoque Gamma-Phi

1- Equilibrio Líquido Vapor

- Si los gases forman una solución ideal: $$\hat{\phi}_i^v y_i P_t = \phi_i^v y_i P_t$$
- Se establece: $$k_i^{vl} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i f_i^{o,l}}{\phi_i^v P_t}$$
- A bajas presiones, se tiene una solución ideal de gases ideales, fase líquida no ideal

$$k_i^{vl} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^o}{P_t}$$

- A bajas presiones, se tiene una solución ideal de gases ideales, fase líquida no ideal

$$\gamma_i = 1,\ \hat{\phi}_i^v = \phi_i^v = 1 \Rightarrow k_i^{vl} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^o}{P_t} \quad \text{Ley de Raoult}$$

Enfoque gamma-phi

Ventajas

- Permite representar ELV, ELL y ELLV para sistemas con altas desviaciones de la idealidad (sistemas polares o electrolitos)
- Permite representar de forma sencilla, sistemas complejos como polimeros en agua

Desventajas

- Útil solo a bajas y moderadas presiones ($P<0,4\text{-}0,5\ P_R$)
- Los coeficientes de interaccion binaria son validos solo para los rangos de T y P en el que fueron ajustados
- Si no hay datos de interaccion deben ajustarse de ELV o ELL

¿Cómo se estima el coeficiente de actividad?

Modelos basados en la Energía Libre de Gibbs de Exceso

Propiedades de EXCESO de Soluciones NO Ideales

$$G^E = \sum x_i \bar{G}_i^E$$

$$G^E = \sum x_i RT \ln(\gamma_i)$$

$$G^E = RT \sum x_i \ln(\gamma_i)$$

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$$

$$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \frac{nV^E}{RT} dP - \frac{nS^E}{RT} dT + \sum \ln(\gamma_i) dn_i$$

Relación Fundamental para la Energía Libre de Gibbs de Exceso

$$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \frac{nV^E}{RT} dP - \frac{nS^E}{RT} dT + \sum \ln(\gamma_i) dn_i$$

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{nG^E}{RT}\right)}{\partial P}\right]_{T,n} = \frac{nV^E}{RT} \qquad \left[\frac{\partial\left(\frac{nG^E}{RT}\right)}{\partial T}\right]_{P,n} = -\frac{nS^E}{RT} = \frac{nH^E}{RT^2}$$

Función a Modelar

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{nG^E}{RT}\right)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}} = \ln(\gamma_i)$$

Propiedades de Exceso de Soluciones NO Ideales

$$G^E = \sum x_i \bar{G}_i^E$$

$$G^E = \sum x_i RT \ln(\gamma_i)$$

$$G^E = RT \sum x_i \ln(\gamma_i)$$

$$d\left(nG^E\right) = nV^E dP - nS^E dT + RT \sum \ln(\gamma_i) dn_i$$

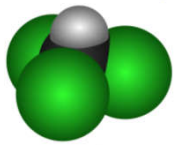
Relación Fundamental para la Energía Libre de Gibbs de Exceso

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^{comp} n_i d\mu_i = 0$$

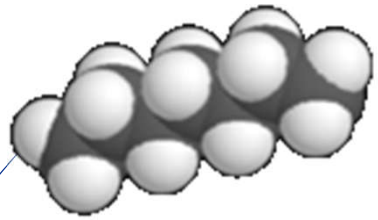
Ecuación de Gibbs-Duhem (ausencia de fuerzas interfaciales, campos electromagnéticos, etc.)

Solución No Ideal

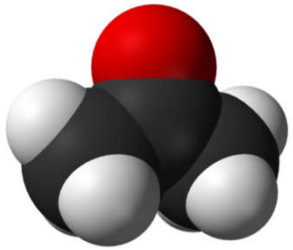
*Las fuerzas intermoleculares entre A y B son diferentes a las de A y B en su estado de pureza, **y/o** los tamaños **y/o** formas de A y B son diferentes entre si*



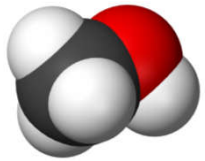
Cloroformo
PM=119,38



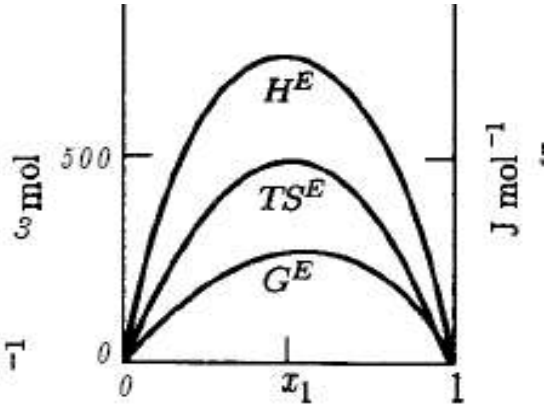
n-heptano
PM=100,21



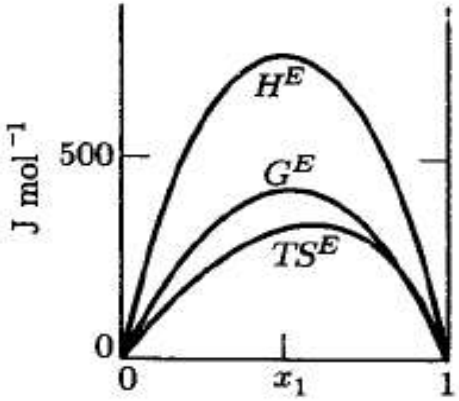
Acetona
PM=58,08



Metanol
PM=32,05



Desviaciones Positivas de la Ley de Raoult



Momentos Dipolares y volúmenes molares a 25 ºC

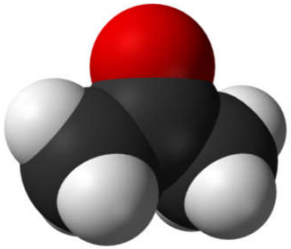
V_1^o/V_2^o= 0,55
μ_1/μ_2 = ∞

V_1^o/V_2^o= 1,81
μ_1/μ_2 = 1,72

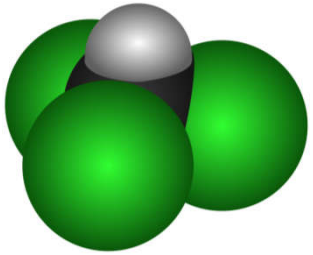
http://es.wikipedia.org

Solución No Ideal

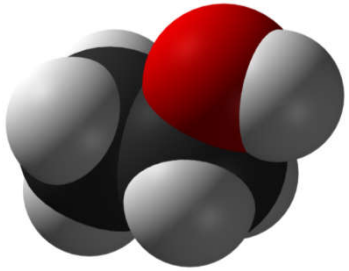
*Las fuerzas intermoleculares entre A y B son diferentes a las de A y B en su estado de pureza, **y/o** los tamaños **y/o** formas de A y B son diferentes entre si*



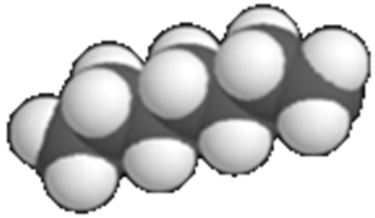
Acetona
PM=58,08



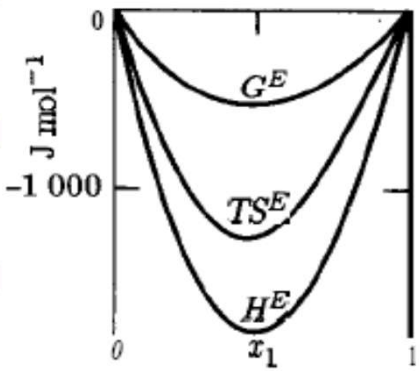
Cloroformo
PM=119,38



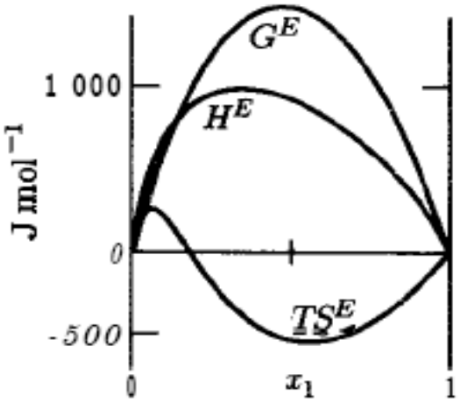
Etanol
PM=46,07



n-heptano
PM=100,21



Desviaciones Negativas de la Ley de Raoult



Desviaciones Positivas de la Ley de Raoult

Momentos Dipolares y volúmenes molares a 25 ºC

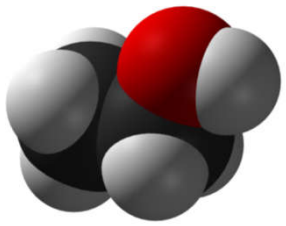
V_1^o/V_2^o= 0,91
μ_1/μ_2 = 2,88

V_1^o/V_2^o= 0,39
μ_1/μ_2 = ∞

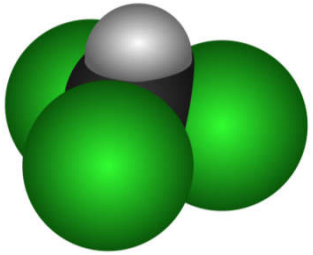
http://es.wikipedia.org

Solución No Ideal

*Las fuerzas intermoleculares entre A y B son diferentes a las de A y B en su estado de pureza, **y/o** los tamaños **y/o** formas de A y B son diferentes entre si*

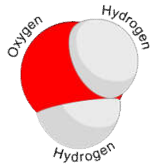


Etanol
PM=46,07

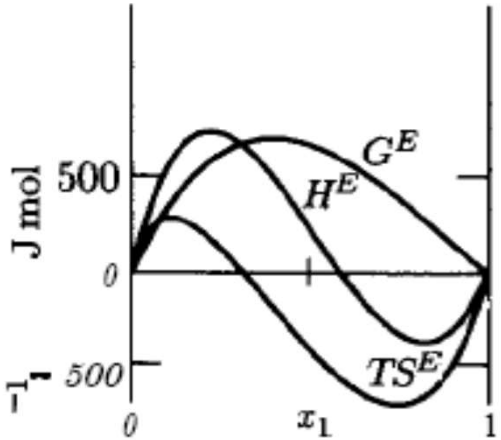


Cloroformo
PM=119,38

Etanol
PM=46,07



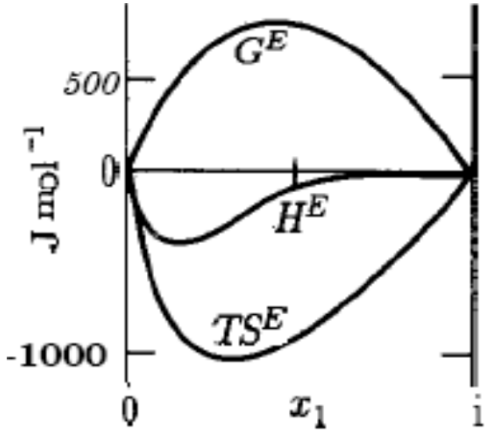
Agua
PM=18



V_1^o/V_2^o= 0,72
μ_1/μ_2 = 1,67

Desviaciones Positivas de la Ley de Raoult

Momentos Dipolares y volúmenes molares a 25 ºC



V_1^o/V_2^o= 3,24
μ_1/μ_2 = 0,91

http://es.wikipedia.org

Propiedades de exceso

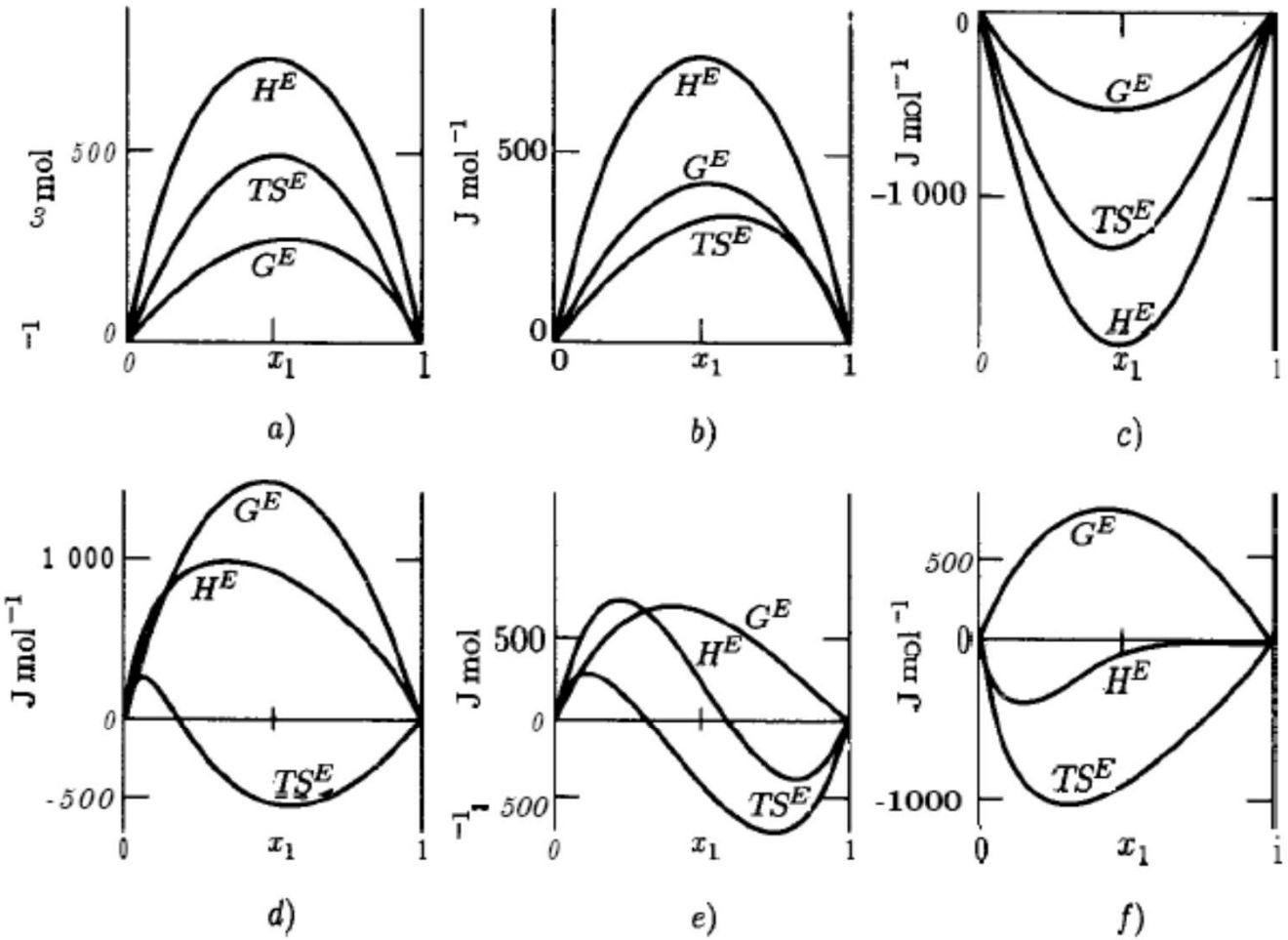
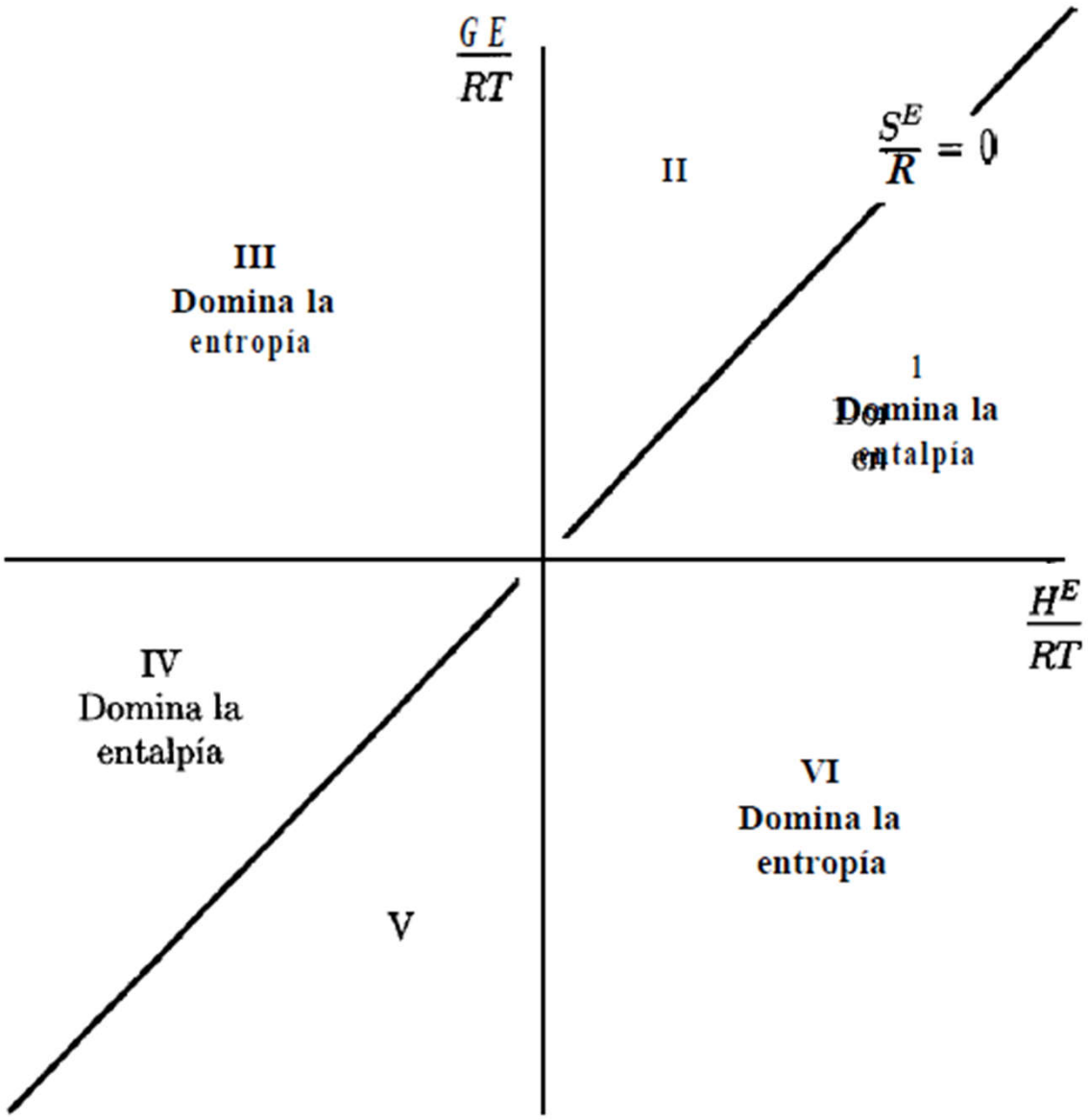


Figura 10.5: Propiedades en exceso a 50°C para seis sistemas líquidos binarios: *a*) cloroformo(1)/*n*-heptano(2); *b*) acetona(1)/metanol(2); *c*) acetona(1)/cloroformo(2); *d*) etanol(1)/*n*-heptano(2); *e*) etanol(1)/cloroformo(2); *f*) etanol(1)/agua(2).

Tomado de Introducción a la Termodinámica Química. Smith-Van Ness

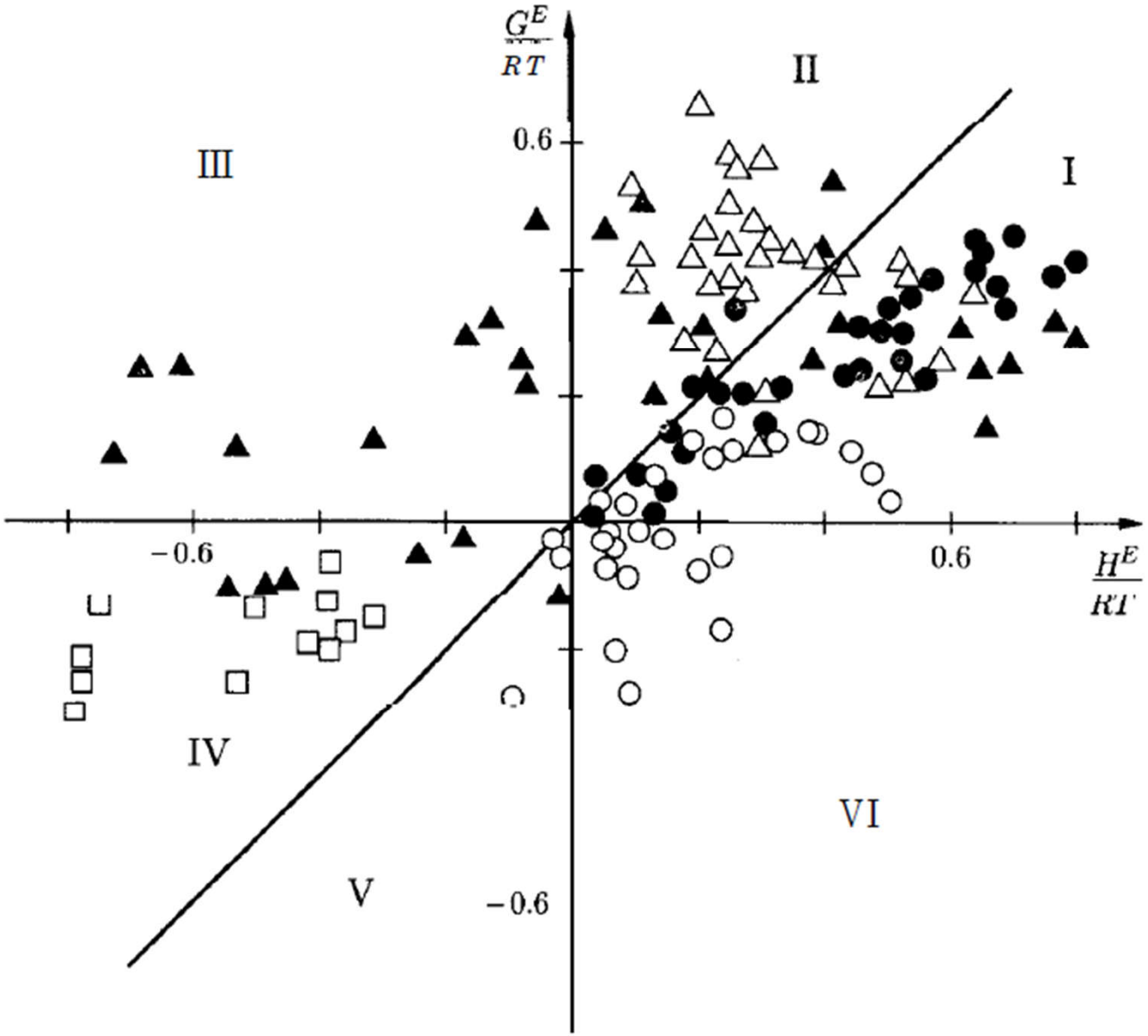

$\frac{GE}{RT}$
$\frac{S^E}{R} = 0$
II
III
Domina la
entropía
I
Domina la
entalpía
IV
Domina la
entalpía
V
VI
Domina la
entropía
$\frac{H^E}{RT}$

Nomenclatura de Abbot

- NP: No Polares
- NA: Polar pero no asociado
- AS: Polar Asociado

Mezclas:

- NP/NP NP/NA NP/AS
- NA/NA NA/AS AS/AS


$\frac{G^E}{RT}$
0.6
−0.6
0.6
−0.6
$\frac{H^E}{RT}$
I
II
III
IV
V
VI

Propiedades de Exceso de Soluciones NO Ideales

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{nG^E}{RT}\right)}{\partial P}\right]_{T,n} = \frac{nV^E}{RT}$$

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{nG^E}{RT}\right)}{\partial T}\right]_{P,n} = -\frac{nS^E}{RT} = \frac{nH^E}{RT^2}$$

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{nG^E}{RT}\right)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}} = \ln\left(\gamma_i\right)$$

A partir de la Relación Fundamental se pueden conocer otras propiedades de Exceso

Si se conociera el modelo que describe a la Energía Libre de Gibbs de Exceso en función de x, T y P pudieran conocerse:

- V^E
- S^E
- H^E
- Los coeficientes de actividad

Propiedades de Mezcla de Soluciones NO Ideales

$$M^{solucion\ real} = M^{E} + M^{solucion\ ideal}$$

$$G^{solucion\ real} = \sum x_i G_i^o + RT\sum x_i \ln(x_i) + RT\sum x_i \ln(\gamma_i)$$

$$V^{solucion\ real} = \sum x_i V_i^o + RT\left[\frac{\partial\left(G^E/RT\right)}{\partial P}\right]_{T,x}$$

$$H^{solucion\ real} = \sum x_i H_i^o - RT^2\left[\frac{\partial\left(G^E/RT\right)}{\partial T}\right]_{P,x}$$

$$S^{solucion\ real} = \sum x_i S_i^o - R\sum x_i \ln(x_i) - RT\left[\frac{\partial\left(G^E/RT\right)}{\partial T}\right]_{P,x}$$

M_i^o Propiedad Termodinámica del compuesto puro a la T y P de la solución

G^E para sistemas binarios

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln(\gamma_1) + x_2 \ln(\gamma_2) = x_1\left[\ln(\gamma_1) - \ln(\gamma_2)\right] + \ln(\gamma_2)$$

$$\left[\frac{\frac{\partial G^E}{RT}}{\partial x_1}\right]_{T,P} = \left[\ln(\gamma_1) - \ln(\gamma_2)\right] + x_1\left[\frac{\partial \ln(\gamma_1)}{\partial x_1} - \frac{\partial \ln(\gamma_2)}{\partial x_1}\right] + \frac{\partial \ln(\gamma_2)}{\partial x_1}$$

$$\left[\frac{\frac{\partial G^E}{RT}}{\partial x_1}\right]_{T,P} = \left[\ln(\gamma_1) - \ln(\gamma_2)\right] + x_1\frac{\partial \ln(\gamma_1)}{\partial x_1} + x_2\left[\frac{\partial \ln(\gamma_2)}{\partial x_1}\right]$$

$$Gibbs - Duhem: n_1 d(\mu_1) + n_2 d(\mu_2) = 0$$

$$\left[\frac{\frac{\partial G^E}{RT}}{\partial x_1}\right]_{T,P} = \left[\ln(\gamma_1) - \ln(\gamma_2)\right]$$

$$\ln(\gamma_1) = \frac{G^E}{RT} + x_2\left[\frac{\frac{\partial G^E}{RT}}{\partial x_1}\right]_{T,P}$$

$$\ln(\gamma_2) = \frac{G^E}{RT} - x_1\left[\frac{\frac{\partial G^E}{RT}}{\partial x_1}\right]_{T,P}$$

Cómo se estima el coeficiente de actividad a partir de datos experimentales?

- Su valor puede estimarse a partir de datos experimentales en sistemas en equilibrio de fases (equilibrio líquido-vapor, equilibrio líquido-líquido, equilibrio sólido-líquido, etc.)

$$\mu_i^V = \mu_i^L$$

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L$$

$$\hat{\phi}_i^V P_i = \gamma_i \hat{f}_i^{ideal}$$

$$\hat{\phi}_i^V y_i P = \gamma_i x_i f_i^o$$

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^o$$

$$\boxed{\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^o}}$$

Enfoque gamma-phi para presiones bajas y/o moderadas para equilibrio líquido-vapor

A bajas presiones el coeficiente de fugacidad molar parcial en fase vapor es igual a uno, y la fugacidad del compuesto puro tiende a la presión de vapor del líquido a la misma T y P

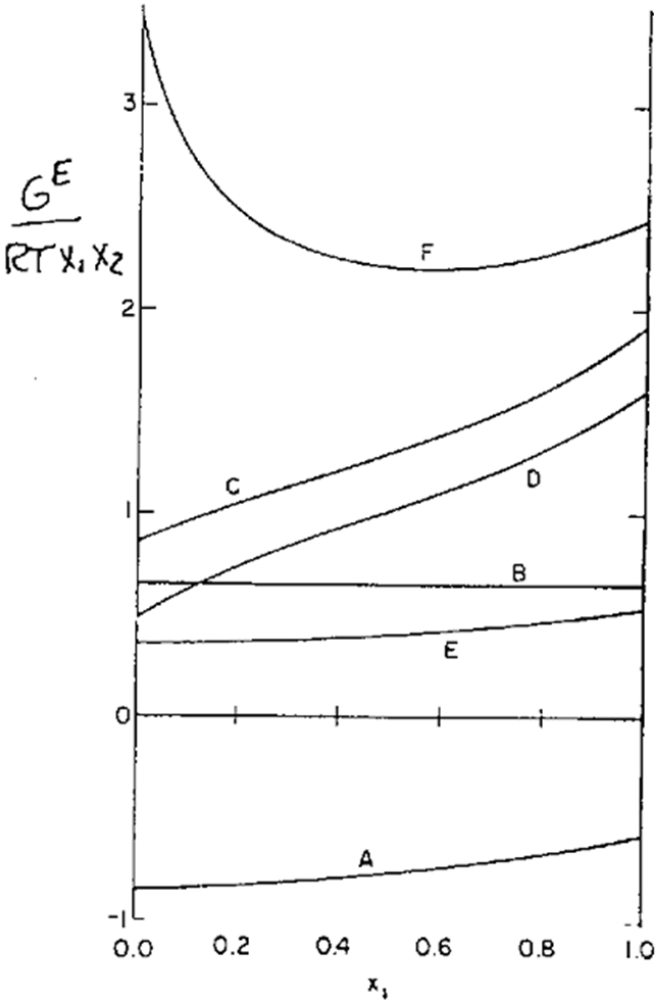


Fig. 10. g/x_1x_2 vs. x_1 at 50°C representing correlations for (A) acetone-chloroform, (B) acetone-methanol, (C) chloroform-methanol, (D) chloroform-ethanol, (E) chloroform-*n*-heptane, and (F) ethanol-*n*-heptane. First named compound is component 1

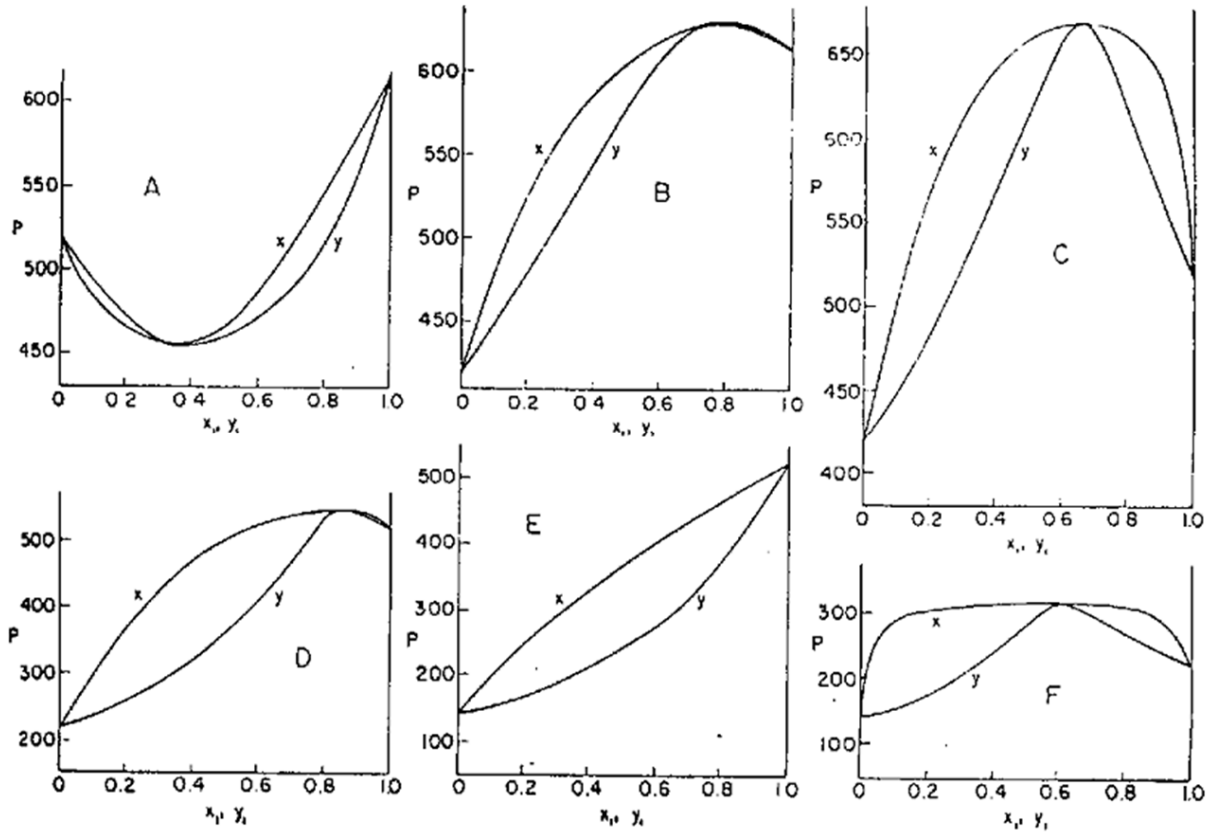


Fig. 11. *P-x-y* diagrams at 50°C for (A) acetone-chloroform, (B) acetone-methanol, (C) chloroform-methanol, (D) chloroform-ethanol, (E) chloroform-*n*-heptane, and (F) ethanol-*n*-heptane. First named compound is component 1. *P* is in mm Hg.

Tarea

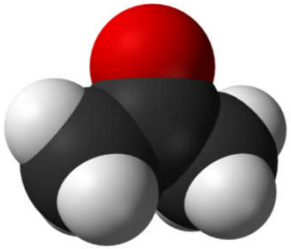
- Para la siguiente data sobre el equilibrio líquido-vapor a P=1atm construir los diagramas en función de la composición para:
- G^E/RT
- G^E/RTx_1x_2
- $Ln(\gamma_1)$, $Ln(\gamma_2)$: coeficiente de actividad de la especies

TABLE 13-1 Constant-Pressure Liquid-Vapor Equilibrium Data for Selected Binary Systems

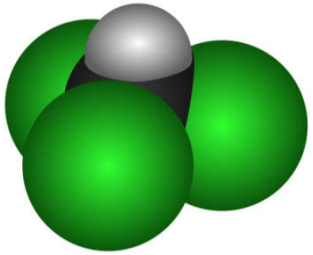
Component		Temperature, °C	Mole fraction A in		Total pressure, kPa	Reference
A	B		Liquid	Vapor		
Acetone	Chloroform	62.50	0.0817	0.0500	101.3	1
		62.82	0.1390	0.1000		
		63.83	0.2338	0.2000		
		64.30	0.3162	0.3000		
		64.37	0.3535	0.3500		
		64.35	0.3888	0.4000		
		64.02	0.4582	0.5000		
		63.33	0.5299	0.6000		
		62.23	0.6106	0.7000		
		60.72	0.7078	0.8000		
		58.71	0.8302	0.9000		
		57.48	0.9075	0.9500		

Recuerde que:

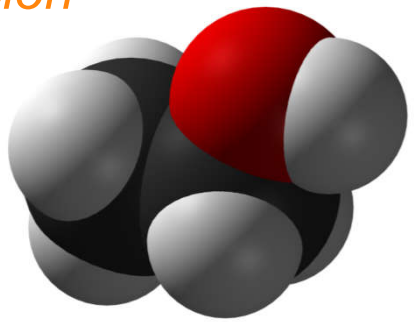
Las diferencias en forma, tamaño y polaridad influyen en el tipo y magnitud de las desviaciones de la idealidad de la fugacidad en solución



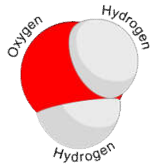
Acetona
PM=58,08



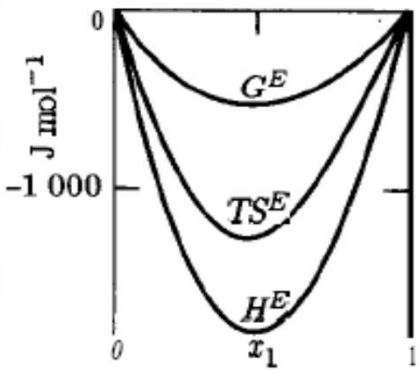
Cloroformo
PM=119,38



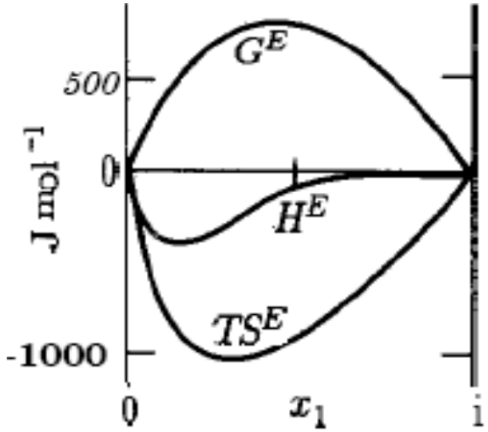
Etanol
PM=46,07



Agua
PM=18



Desviaciones Positivas de la Ley de Raoult



Momentos Dipolares y volúmenes molares a 25 ºC

$V_1^o/V_2^o = 3,24$

$\mu_1/\mu_2 = 0,91$

http://es.wikipedia.org

Tarea

- Para la siguiente data sobre el equilibrio líquido-vapor a P=1atm construir los diagramas en función de la composición para:
- G^E/RT
- G^E/RTx_1x_2
- $Ln(\gamma_1)$, $Ln(\gamma_2)$ coeficiente de actividad de la especie

TABLE 13-1 Constant-Pressure Liquid-Vapor Equilibrium Data for Selected Binary Systems *(Continued)*

Component		Temperature, °C	Mole fraction A in		Total pressure, kPa	Reference
A	B		Liquid	Vapor		
		70.4	0.820	0.615		
		72.7	0.905	0.725		
		76.9	0.984	0.937		
Ethanol	Water	95.5	0.0190	0.1700	101.3	7
		89.0	0.0721	0.3891		
		86.7	0.0966	0.4375		
		85.3	0.1238	0.4704		
		84.1	0.1661	0.5089		
		82.7	0.2337	0.5445		
		82.3	0.2608	0.5580		
		81.5	0.3273	0.5826		
		80.7	0.3965	0.6122		
		79.8	0.5079	0.6564		
		79.7	0.5198	0.6599		
		79.3	0.5732	0.6841		
		78.74	0.6763	0.7385		
		78.41	0.7472	0.7815		
		78.15	0.8943	0.8943		

Referencias

- Wei S., Y y R.J. Sadus (2000) Equations of state for the calculation of fluid phase equilibria. AICHE journal, Vol.46, no.1, 169-196
- Walas, S. M. (1985). *Phase equilibria in chemical engineering*. Boston: Butterworth
- Kyle, B. G. (1984). *Chemical and process thermodynamics*. Englewood Cliffs, N.J: Prentice-Hall.
- Sandler, S. I. (1999). *Chemical and engineering thermodynamics*. 3rd ed. New York: J. Wiley.

Referencias

- Belandria, José Iraides (1996) Termodinámica: Historia, Leyes y Reflexiones. Consejo de Publicaciones de la Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., & Azevedo, E. G. (2001). Termodinámica molecular de los equilibrios de fases. Madrid: Prentice-Hall.
- Smith, J. M., Ness, H. C., Abbott, M. M., & Urbina, M. E. G. (1997). *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. México: McGraw-Hill.