

Capítulo 10

Fugacidad, actividad y propiedades exceso

*La función fugacidad para componentes puros. La función fugacidad en presencia de dos fases de un componente puro. Cálculo del coeficiente de fugacidad. Extensión a sistemas condensados. Cálculo del coeficiente de fugacidad con ecuaciones de estado **EdEs** explícitas en volumen y utilizando el principio de los estados correspondientes. Cálculo del coeficiente de fugacidad usando EdEs explícitas en presión. Dependencia del potencial químico y la fugacidad con T y P . Extensión del concepto de fugacidad a sistemas multicomponentes. Extensión de las EdEs a sistemas multicomponentes simples. Gases ideales, Pitzer y Curl, Virial, ecuaciones cúbicas (como la de Redlich-Kister, Suave, Peng-Robinson, etc.) y reglas de mezclado para el cálculo de los parámetros. Cálculo de la fugacidad parcial y del coeficiente de fugacidad parcial usando EdEs extendidas. Cálculo del potencial químico en términos de la función fugacidad. Definición de actividad. Soluciones ideales y coeficiente de actividad. Introducción a propiedades exceso. Dependencia del potencial químico y del coeficiente de fugacidad parcial con T y P*

10.1. La función fugacidad para componentes puros

Para el cálculo del cambio de potencial químico para un mol de una sustancia pura (sistema cerrado) en estado de equilibrio interno se obtuvo la ecuación diferencial

$$d\mu_{i_p} = dg_i = -s_i dT + v_i dP \quad (10.1)$$

Siendo la energía libre de Gibbs una propiedad conservativa, la ecuación diferencial es completa y puede integrarse por partes. Si se deseara calcular el cambio de potencial químico sobre un camino a temperatura constante, la ecuación se reduciría a

$$d\mu_{i_p}|_T = v_i dP \quad (10.2)$$

y para poder integrarla hará falta una ecuación de estado explícita en volumen.

Si el compuesto se comportara como gas ideal tendríamos

$$v_i = \frac{RT}{P} \quad \text{y por lo tanto} \quad d\mu_{i_p}|_T = v_i dP = \frac{RT}{P} dP = RT d \ln P \quad (10.3)$$

Si en cambio la ecuación de estado del gas ideal no se cumpliera, entonces tendríamos que usar una ecuación más compleja, la cual, en términos del factor de compresibilidad conduciría a la ecuación

$$v_i = z_i \frac{RT}{P} \quad \text{y por lo tanto} \quad d\mu_{i_p}|_T = v_i dP = z_i \frac{RT}{P} dP \quad (10.4)$$

Para preservar la simplicidad de integración de la ecuación (10.3), Lewis propuso el uso de la siguiente transformación

$$\frac{z_i}{P} dP = \frac{df_i}{f_i}$$

que sustituida en la ecuación (10.4) conduce a la ecuación

$$d\mu_{i_p}|_T = R T d \ln f_i \quad (10.5)$$

Ahora, cuando $P \rightarrow 0$, $z_i \rightarrow 1$ y, por consistencia con la transformación de Lewis y con el comportamiento del gas ideal, f_i debería tender a \mathbf{P} , lo cual en realidad es una de las infinitas soluciones de la ecuación

$$d \ln f_i = d \ln P \quad (10.6)$$

que se obtiene igualando las ecuaciones (10.4) y (10.5) para una región de las variables donde la sustancia se comporta como un gas ideal. Integrando se tiene

$$f_i = C P \quad (10.7)$$

Si de las infinitas soluciones se toma aquella para la cual $C = 1$ se habrá elegido la que satisface la condición

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{P} = \lim_{P \rightarrow 0} \Phi_i = 1 \quad (10.8)$$

donde la función Φ_i se conoce con el nombre de coeficiente de fugacidad, el cual tiene el siguiente significado físico

$$\Phi_i = \frac{f_i}{P} \equiv \frac{\text{comportamiento real}}{\text{comportamiento de gas ideal}} \quad (10.9)$$

Conocido el valor del coeficiente de fugacidad, la fugacidad se calcula como

$$f_i(T, P) = \phi_i(T, P) P \quad (10.10)$$

Si a la ecuación (10.9) le aplicamos logaritmo miembro a miembro se obtiene que

$$\ln \Phi_i = \ln f_i - \ln P \quad \text{es decir} \quad (10.11)$$

$$\ln \Phi_i \equiv [\text{comportamiento real} - \text{comportamiento como gas ideal}] \quad (10.12)$$

que se ajusta a la definición de propiedades residuales.

Para que la ecuación (10.5) resulte útil para el cálculo de cambios en el potencial químico de sustancias puras, además de saber calcular el valor de la función fugacidad, debe disponerse de algún estado de referencia, a la temperatura \mathbf{T} del sistema, para el cual se pueda calcular tanto el potencial químico, como la fugacidad. Integrando entonces dicha ecuación entre el estado de referencia y el estado de interés tendríamos

$$\mu_{i_p}(T, P) = \mu_{i_p}^\dagger(T, P_o^\dagger) + R T \ln \frac{f_i(T, P)}{f_i^\dagger(T, P_o^\dagger)} \quad (10.13)$$

Una vez establecido un cero para la función potencial químico, su valor y el de la fugacidad no puede depender del estado de referencia utilizado en una ecuación como la (10.13). En consecuencia, si cambiamos de estado de referencia se obtiene que

$$\mu_{i_p}(T, P) = \mu_{i_p}^\ddagger(T, P_o^\ddagger) + R T \ln \frac{f_i(T, P)}{f_i^\ddagger(T, P_o^\ddagger)} \quad (10.14)$$

con el mismo resultado para el potencial químico. Igualando estos resultados resultará

$$\mu_{i_p}^\dagger(T, P_o^\dagger) = \mu_{i_p}^\ddagger(T, P_o^\ddagger) + R T \ln \frac{f_i^\dagger(T, P_o^\dagger)}{f_i^\ddagger(T, P_o^\ddagger)} \quad (10.15)$$

Esto nos dice que los estados de referencia son interconvertibles. Es importante notar que tenemos la libertad de elegir la presión del estado de referencia, pero la temperatura deberá ser forzosamente la del sistema. Esto es así porque la ecuación resulta de la integración de una ecuación incompleta sobre un camino a temperatura constante.

10.1.1. La función fugacidad en presencia de dos fases de un componente puro

Si ahora consideramos el caso en el que dos estados de la misma sustancia están en equilibrio, sabemos que si la temperatura se mantiene constante, la presión se mantendrá constante. En consecuencia la ecuación (10.1) indica que el cambio de potencial químico para una sustancia pura, en un proceso de cambio de estado, líquido-vapor por ejemplo, sobre un camino a T constante debe ser cero. Ello quiere decir que en estado de equilibrio interno, el potencial químico de la fase vapor debe ser igual al de la fase líquida. Por lo tanto, teniendo en cuenta la interconvertibilidad de los estados de referencia, podemos escribir

$$\Delta\mu_{i_p}^{l \rightarrow v}(T, P) = \mu_{i_p}^v(T, P) - \mu_{i_p}^l(T, P) = R T \ln \frac{f_i^v(T, P)}{f_i^l(T, P)} = 0 \quad (10.16)$$

ecuación que nos dice que la igualdad de potenciales químicos puede sustituirse por la igualdad de fugacidades. En consecuencia, para dos fases en equilibrio de una sustancia debe cumplirse

$$\begin{aligned} T^v &= T^l \\ P^v &= P^l \\ \mu_i^v &= \mu_i^l \quad \text{o lo que es equivalente} \quad f_i^v = f_i^l \end{aligned}$$

10.1.2. Cálculo del coeficiente de fugacidad

El cálculo del cambio de potencial químico sobre una isoterma mediante el uso de las ecuaciones anteriores requiere la disponibilidad de un estado de referencia que no puede ser a presión nula. En cambio el coeficiente de fugacidad tiene la particularidad de que a medida que la presión disminuye tiende al valor unidad que caracteriza el estado de gas ideal, con lo cual se evita la discontinuidad a presión cero.

La importancia del cálculo de esta función estriba en que si se tiene su valor, y el de la presión a una temperatura dada, se tendría el valor de la fugacidad. Combinando las ecuaciones (10.2) y (10.5) e introduciendo la definición del coeficiente de fugacidad dado por la ecuación (10.9) se tiene

$$v_i dP = R T d \ln f_i = R T [d \ln \Phi_i + d \ln P] \quad (10.17)$$

la cual se puede re-ordenar para dar

$$d \ln \phi_i = \frac{v_i}{R T} dP - d \ln P = \left(\frac{v_i P}{R T} - 1 \right) \frac{dP}{P} = (z_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (10.18)$$

Integrando esta ecuación entre $P = 0$, donde $\Phi_i = 1$, y la presión \mathbf{P} se tiene que

$$\ln \phi_i = \int_0^P (z_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (10.19)$$

la cual nos indica que para el cálculo necesitaremos una ecuación de estado explícita en \mathbf{v} . Para utilizar ecuaciones de estado explícitas en \mathbf{P} debe introducirse un cambio de variables. Una forma de hacerlo es escribiendo la ecuación que define el factor de compresibilidad de la forma

$$P = z \rho R T \quad (10.20)$$

Diferenciando la ecuación miembro a miembro primero y luego dividiendo el resultado por la misma ecuación se tiene

$$\frac{dP}{P} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{dz}{z} \quad (10.21)$$

Introduciendo esta ecuación en la ecuación (10.19) y actualizando los límites de integración se tiene

$$\ln \phi_i = \int_0^P (z_i - 1) \frac{d\rho}{\rho} + \int_1^z (z_i - 1) \frac{dz}{z} \quad (10.22)$$

ecuación de donde sustituyendo la densidad por su igual y resolviendo la segunda integral se obtiene

$$\ln \phi_i = \int_{v_i}^{\infty} (z_i - 1) \frac{dv}{v_i} + (z_i - 1) - \ln z_i \quad (10.23)$$

10.1.3. Extensión del cálculo de la fugacidad a sistemas condensados

La ecuación (10.19) está restringida a sistemas cerrados formados por compuestos puros, en estado de equilibrio interno, a temperatura constante y sin restricciones sobre el estado final, de modo que si a la presión P el compuesto fuera estable como líquido podríamos escribir

$$\ln \phi_i^L = \int_0^P (z_i - 1) \frac{dP}{P} = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(v_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (10.24)$$

La particularidad sería que en el camino de $0 \rightarrow P$ el sistema sufre un cambio de estado de vapor a líquido, durante el cual debe cumplirse que $f_i^v = f_i^L$. Este hecho nos permite dividir la integral en dos partes para así utilizar la ecuación de estado mas apropiada para cada fase. Entonces tendremos que

$$RT \ln \phi_i^L = \int_0^{P_i^s} \left(v_i - \frac{RT}{P} \right) dP + \int_{P_i^s}^P \left(v_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (10.25)$$

de donde resulta

$$RT \ln \phi_i^L = RT \ln \Phi_i^{vs} - RT \ln \frac{P}{P_i^s} + \int_{P_i^s}^P v_i^L dP$$

o lo que es lo mismo

$$RT \ln \phi_i^L = RT \ln \Phi_i^{vs} + RT \ln \frac{P_i^s}{P} + RT \ln \left[\exp \left(\int_{P_i^s}^P \frac{v_i^L}{RT} dP \right) \right]$$

Simplificando y aplicando miembro a miembro las propiedades de la función logaritmo se tiene

$$f_i^L = P_i^s \Phi_i^{vs} \exp \left(\int_{P_i^s}^P \frac{v_i^L}{RT} dP \right) \quad (10.26)$$

Donde la exponencial se conoce como corrección de **Poynting**. Si el líquido pudiera considerarse incompresible esta última ecuación se reduce a

$$f_i^L = P_i^s \Phi_i^{vs} \exp\left(\frac{v_i^L (P - P_i^s)}{R T}\right) \quad (10.27)$$

El mismo proceso de deducción es válido si el compuesto condensado está en el estado sólido (procesos de sublimación o de cambios de estados alotrópicos), y se obtiene que

$$f_i^s = P_i^s \Phi_i^{vs} \exp\left[\frac{1}{R T} \left(\sum_{j=1}^{J-1} \int_{P_j}^{P_{j+1}} v_i^j dP + \int_{P_{J-1}}^P v_i^J dP\right)\right] \quad (10.28)$$

donde $j = 1, 2, \dots, J$ son los estados alotrópicos sucesivos por los que el sólido pudiera pasar. Si el sólido pudiera considerarse incompresible la ecuación puede reescribirse como

$$f_i^s = P_i^s \Phi_i^{vs} \exp\left[\frac{1}{R T} \left(\sum_{j=1}^{J-1} v_i^j (P_{j+1} - P_j) + v_i^J (P - P_{J-1})\right)\right] \quad (10.29)$$

la cual se reduce a

$$f_i^s = P_i^s \Phi_i^{vs} \exp\left(\frac{v_i^s}{R T} (P - P_{is})\right) \quad (10.30)$$

si el sólido no sufre los citados cambios alotrópicos.

Con frecuencia las presiones de sublimación son tan bajas que la fase vapor se comporta como gas ideal, con lo que la ecuación (10.30) podría simplificarse a

$$f_i^s \approx P_i^s \exp\left(\frac{v_i^s}{R T} (P - P_{is})\right) \quad (10.31)$$

Si además la presión del sistema es del mismo orden que la presión de sublimación, el término exponencial se puede aproximar a la unidad, y se tendría que

$$f_i^s \approx P_i^s \quad (10.32)$$

10.1.4. Cálculo del coeficiente de fugacidad con EdEs explícitas en volumen

Para ecuaciones de estado explícitas en \mathbf{v} se emplea la ecuación (10.19) la cual puede ponerse fácilmente en términos de las propiedades reducidas

$$\ln \phi_i = \int_0^P (z_i - 1) \frac{dP}{P} = \int_0^{P_r} (z_i - 1) \frac{dP_r}{P_r} \quad (10.33)$$

Usando el principio de los estados correspondientes

La forma final de la expresión para el cálculo del coeficiente de fugacidad dependerá de la versión del principio de estados correspondientes que se utilice. Si se utilizara la versión clásica, la ecuación (10.33) conduce a la conclusión de que todas las sustancias en las mismas condiciones de \mathbf{T}_r y \mathbf{P}_r tienen el mismo coeficiente de fugacidad.

Principio de los estados correspondientes según Lydersen El principio de los estados correspondientes según Lydersen dice que

$$z_i = z_{0,27}(T_r, P_r) + (z_{c_i} - 0,27) D_i(T_r, P_r) \quad (10.34)$$

donde $\mathbf{z}_{0,27}(\mathbf{T}_r, \mathbf{P}_r)$ se lee en la carta generalizada para el grupo de $z_c = 0,27$, \mathbf{D}_i se lee en la carta generalizada $\mathbf{D}_a(\mathbf{T}_r, \mathbf{P}_r)$ si $z_c > 0,27$ o en la de $\mathbf{D}_b(\mathbf{T}_r, \mathbf{P}_r)$ si $z_c < 0,27$, y z_{c_i} de alguna tabla de propiedades críticas. Sustituyendo la ecuación (10.34) en la ecuación (10.33), y reordenando se tiene

$$\ln \Phi_i = \int_0^{P_r} (z_{0,27}(T_r, P_r) - 1) \frac{dP_r}{P_r} + (z_{c_i} - 0,27) \int_0^{P_r} D_i(T_r, P_r) \frac{dP_r}{P_r} \quad (10.35)$$

que en forma simbólica puede escribirse como

$$\ln \Phi_i = [\ln \Phi]_{0,27}^o + (z_{c_i} - 0,27) [\ln \Phi]^1 \quad (10.36)$$

donde de acuerdo con esta versión de los estados correspondientes

$$[\ln \Phi]_{0,27}^o = f(T_r, P_r) \quad \text{y} \quad [\ln \Phi]^1 = f(T_r, P_r)$$

En consecuencia puede enunciarse que todas las sustancias bajo las mismas condiciones de \mathbf{T}_r y \mathbf{P}_r tienen el mismo valor de $[\ln \Phi]_{0,27}^o$ y de $[\ln \Phi]^1$. En este caso particular para el término $[\ln \Phi]^1$ habrá una carta para las sustancias con $z_c > 0,27$ y otra para aquellas cuyo $z_c < 0,27$.

Principio de los estados correspondientes según Pitzer Pitzer propuso una variación del principio de los estados correspondientes como se describe en la ecuación

$$z_i(T_r, P_r, \omega_i) = [z(T_r, P_r)]^o + \omega_i [z(T_r, P_r)]^1 \quad (10.37)$$

Introduciendo esta ecuación en la ecuación (10.33) se obtiene a la expresión

$$\ln \Phi_i = [\ln \Phi]^0 + \omega_i [\ln \Phi]^1 \quad (10.38)$$

El término $[\ln \Phi]^0$ se conoce como la contribución del símil gas noble y el término $[\ln \Phi]^1$ como la corrección en primera aproximación. De acuerdo con el enunciado del principio de los estados correspondientes propuesto por Pitzer, éstos términos tendrán el mismo valor para todas las sustancias en las mismas condiciones de \mathbf{T}_r y \mathbf{P}_r . El factor ω_i se conoce como factor acéntrico, y como hemos visto, se evalúa a partir de las curvas de tensión de vapor. Como su valor es específico para cada sustancia, conduce a valores del coeficiente de fugacidad específicos para cada sustancia.

Principio de los estados correspondientes según Lee-Kesler Como sabemos es una variante moderna del propuesto por Pitzer y queda expresado como

$$z_i(T_r, P_r, \omega_i) = [z(T_r, P_r)]^o + \omega_i \left[\frac{[z(T_r, P_r)]^r - [z(T_r, P_r)]^o}{\omega_r} \right] \quad (10.39)$$

donde $[z(T_r, P_r)]^o$ y $[z(T_r, P_r)]^r$ son los factores de compresibilidad para un gas simple y para la sustancia de referencia (n-octano) y son solo función de la \mathbf{T}_r y \mathbf{P}_r . Se obtienen con una versión modificada de la ecuación de Benedict-Web-Rubin y dos conjuntos diferentes de parámetros dados en la tabla (??). Los factores ω_i y ω_r son los factores acéntricos para la sustancia de interés y para la sustancia de referencia respectivamente. La introducción de la ecuación (10.39) en la ecuación (10.33) conduce a una expresión similar a la (10.38). Por su importancia para la industria petrolera, existen para esta correlación tabulaciones extensas de $[z(T_r, P_r)]^o$ y $[z(T_r, P_r)]^r$ en función de la \mathbf{T}_r y \mathbf{P}_r .

Usando relaciones con propiedades residuales Hemos visto que

$$\ln \Phi_i \equiv [\text{comportamiento real} - \text{comportamiento de gas ideal}]$$

está relacionado con las propiedades residuales. También hemos visto que sobre un camino a temperatura constante

$$\begin{aligned} \mu_{i_p} &= \Gamma_i^\dagger + R T \ln f_i && \text{para un compuesto real} \\ \mu_{i_p}^{g_i} &= \Gamma_i^\dagger + R T \ln P && \text{si se comportara como gas ideal} \end{aligned}$$

Restando de la primera ecuación la segunda, se obtiene que

$$\mu_{i_p} - \mu_{i_p}^{g_i} = R T \ln \frac{f_i}{P} = R T \ln \Phi_i \quad (10.40)$$

ecuación que puede reordenarse de la forma

$$\ln \Phi_i = \frac{\mu_{i_p} - \mu_{i_p}^{g_i}}{R T} = \frac{-\Delta \mu'_{i_p}}{R T} = \frac{g_i^R}{R T} \quad (10.41)$$

donde $-\Delta \mu'_{i_p}$ es igual al valor de la propiedad residual cambiado de signo. Si ahora recordamos la ecuación constitutiva para el potencial químico tenemos

$$\begin{aligned} \mu_{i_p} &= h_i - T s_i \\ \mu_{i_p}^{g_i} &= h_i^{g_i} - T s_i^{g_i} \end{aligned}$$

y las incorporamos a la ecuación (10.41) se obtiene la expresión

$$\ln \Phi_i = - \left[\frac{\Delta h'_i}{R T_{c_i}} \right] \frac{1}{T_r} + \left[\frac{\Delta s'_i}{R} \right] = \left[\frac{h_i^R}{R T_{c_i}} \right] \frac{1}{T_r} - \left[\frac{s_i^R}{R} \right] \quad (10.42)$$

Recordando las correlaciones para las propiedades residuales según Pitzer o Lee-Kesler se tiene que

$$\begin{aligned} \left[\frac{\Delta h'_i}{R T_{c_i}} \right] &= \left[\frac{\Delta h'_i}{R T_{c_i}} \right]^o + \omega_i \left[\frac{\Delta h'_i}{R T_{c_i}} \right]^1 \\ \left[\frac{\Delta s'_i}{R} \right] &= \left[\frac{\Delta s'_i}{R} \right]^o + \omega_i \left[\frac{\Delta s'_i}{R} \right]^1 \end{aligned}$$

las cuales incorporadas a la ecuación (10.42), y reordenando, conducen a la expresión

$$\ln \Phi_i = \left[\left(\frac{-\Delta h'_i}{R T_{c_i}} \right)^o \frac{1}{T_r} + \left(\frac{\Delta s'_i}{R} \right)^o \right] + \omega_i \left[\left(\frac{-\Delta h'_i}{R T_{c_i}} \right)^1 \frac{1}{T_r} + \left(\frac{\Delta s'_i}{R} \right)^1 \right] \quad (10.43)$$

Es decir que nuevamente se presenta la forma

$$\ln \Phi_i = (\ln \Phi_i)^o + \omega_i (\ln \Phi_i)^1 \quad (10.44)$$

o lo que es lo mismo

$$\Phi_i = \Phi^o (\Phi^1)^{\omega_i} \quad (10.45)$$

Ejercicio 10.1.1. Para el agua a una temperatura de 300°C y a presiones hasta de 10000 kPa (100 bar), calcule los valores de la fugacidad y del coeficiente de fugacidad a partir de la información dada por las tablas de vapor. Presente los resultados de forma gráfica en función de la presión

Una forma de resolver este problema es haciendo uso de la ecuación (10.41). A 300°C la presión más baja a la que se encuentran valores de entalpía y entropía las tablas, es de 1 kPa . Para dicha presión y a la temperatura especificada el vapor de agua se puede considerar prácticamente como un gas ideal. Si ahora recordamos que para un gas ideal el contenido entálpico es independiente de la presión, el valor leído a la presión de 1 kPa se mantendrá en todo el rango de presiones especificado. En cambio el valor de entropía deberá corregirse por el cambio de presión mediante la ecuación

$$S^*(T, P) = S^*(T, P^* = 1\text{ kPa}) - R \ln \frac{P}{P^*(1\text{ kPa})}$$

Ahora, la ecuación (10.41) conviene reescribirla de la forma

$$\ln \Phi_i = \frac{h_i^R}{RT} - \frac{s_i^R}{R}$$

donde

$$\begin{aligned} h_i^R(T, P) &= h_i(T, P) - h_i^{gi}(T, P) = h_i(T, P) - h_i(T, P = 1\text{ kPa}) \\ s_i^R(T, P) &= s_i(T, P) - s_i^{gi}(T, P) = s_i(T, P) - [s_i(T, P = 1\text{ kPa}) - R \ln P(\text{kPa})] \end{aligned}$$

De acuerdo con las tablas $h_i(T, P = 1\text{ kPa}) = 3076,8\text{ J g}^{-1}$ y $s_i(T, P = 1\text{ kPa}) = 10,3450\text{ J g}^{-1}\text{ K}^{-1}$, $h_i(T, P = 4000\text{ kPa}) = 2962,0\text{ J g}^{-1}$ y $s_i(T, P = 4000\text{ kPa}) = 6,3642\text{ J g}^{-1}\text{ K}^{-1}$. Sustituyendo estos valores en las ecuaciones anteriores, se tiene que a 4000 kPa y 300°C resulta

$$\begin{aligned} \phi_i &= \frac{f_i}{P} = 0,9028 \\ f_i &= \phi_i P = 3611,0\text{ kPa} \end{aligned}$$

Los cálculos se pueden repetir a diferentes presiones hasta que se llegue a la presión de saturación correspondiente a 300°C ($P_i^{sat} = 8592,7\text{ kPa}$). A esta presión se obtiene

$$\begin{aligned} \phi_i &= \frac{f_i}{P} = 0,7843 \\ f_i &= \phi_i P = 6738,9\text{ kPa} \end{aligned}$$

Sobre la curva de presión de vapor, la fugacidad y por ende el coeficiente de fugacidad son iguales, tanto para el vapor como para el líquido en equilibrio. En consecuencia al graficarlos en función de la presión no aparecerá un salto, pero sí un cambio brusco de pendientes. Para calcular los valores a presiones superiores a la de saturación habrá que recurrir a la ecuación (10.26). Los resultados se presentan en la figura (10.1).

Ejercicio 10.1.2. Haciendo uso del principio de los estados correspondientes en la versión más simple que dice **todas las sustancias bajo las mismas condiciones de presión reducida y temperatura reducida tienen el mismo factor de compresibilidad**, haga una buena estimación de la fugacidad del alcohol metílico a una temperatura de $180,87^{\circ}\text{C}$ y una presión de $2643,319\text{ kPa}$, usando únicamente las tablas de vapor de agua como fuente de información. Haga independientemente una estimación utilizando la correlación de Lee-Kesler.

A fin de poder determinar la presión y temperatura a la cual el agua tiene las mismas propiedades, si el principio de los estados correspondientes tal cual se formuló es válido, debe primero determinarse la temperatura reducida y presión reducida para el metanol en las condiciones establecidas en el problema:

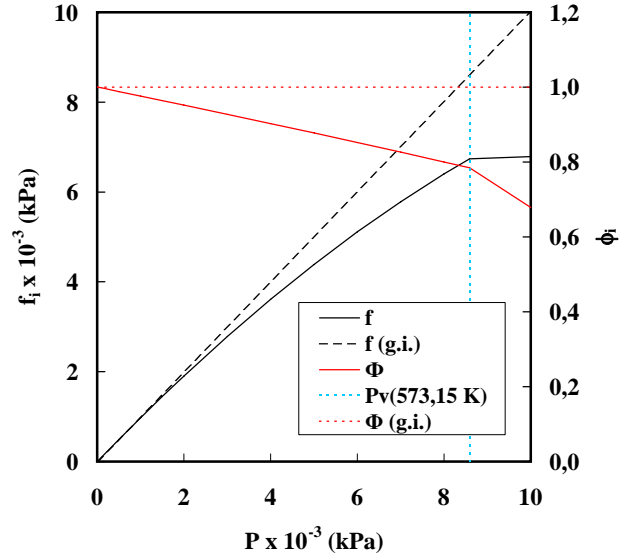


Figura 10.1: Fugacidad y coeficiente de fugacidad para el agua a 300°C

Tabla 10.1: Datos para el agua y metanol

Substancia	ω	$P_c [kPa]$	$T_c [K]$
Agua	0.344	22055	647.1
Metanol	0.564	8097	512.6

$$T_r = \frac{180,87 + 273,15}{512,6} = 0,8957$$

$$P_r = \frac{2643,319}{8093} = 0,3266$$

A partir de estos valores se puede calcular la temperatura y la presión equivalentes para el agua, que sería:

$$T_r = 0,8957 = \frac{T_{H_2O}^{eq}}{647,1K} \text{ y por lo tanto } T_{H_2O}^{eq} = 0,8957 \cdot 647,1 - 273,15 \cong 300^\circ C$$

$$P_r = 0,3266 = \frac{P_{H_2O}^{eq}}{22055kPa} \text{ y por lo tanto } P_{H_2O}^{eq} = 0,3266 \cdot 22055 = 7200kPa$$

Ahora estamos en condiciones de evaluar las propiedades residuales para el agua a la misma temperatura y presión reducidas que para el metanol. Para ello hay que estimar los valores que tendrían las propiedades del agua (h^{gi} y s^{gi}) si a 300°C y 7200 kPa se comportara como gas ideal. A 300°C la presión más baja para la cual las tablas de vapor disponibles informan los contenidos entálpicos y entrópicos por gramo de agua, es 1 kPa. A los efectos de lograr los objetivos puede considerarse que a esta presión el vapor de agua se comporta como gas ideal, siendo entonces necesario corregir el contenido entálpico y entrópico solo por presión cuando corresponda. Así:

$$h^{gi}(300^\circ C, 1kPa) = h^{gi}(300^\circ C, 7200kPa) = 3076,8 \left[\frac{J}{g} \right]$$

$$s^{gi}(300^\circ C, 7200kPa) = s^{gi}(300^\circ C, 1kPa) - (R/PM_{H_2O} \ln 7200/1 = 6,2425 [J g^{-1} K^{-1}])$$

donde para el cálculo se tuvo en cuenta la dependencia con la presión y la temperatura que las propiedades de un gas ideal presentan.

Teniendo en cuenta su definición, el contenido entálpico y entrópico residual será:

$$h^R = h(300^\circ\text{C}, 7200\text{kPa}) - h^{gi}(300^\circ\text{C}, 7200\text{kPa}) = 2829,5 - 3076,8 = -247,3 \left[\frac{\text{J}}{\text{g}} \right]$$

$$s^R = s(300^\circ\text{C}, 7200\text{kPa}) - s^{gi}(300^\circ\text{C}, 7200\text{kPa}) = 5,9054 - 6,2425 = -0,3371 \left[\frac{\text{J}}{\text{gK}} \right]$$

y

$$\left(\frac{h^R}{RT_c} \right)_{H_2O}^{eq} = \frac{-243,3 \frac{\text{J}}{\text{g}} \cdot 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \cdot 647,1\text{K}} = -0,8140$$

$$\left(\frac{s^R}{R} \right)_{H_2O}^{eq} = \frac{-0,3371 \frac{\text{J}}{\text{gK}} \cdot 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{molK}}} = -0,7298$$

Por el principio de los estados correspondientes entonces tenemos que

$$\left(\frac{h^R}{RT_c} \right)_{CH_3OH} = -0,8140$$

$$\left(\frac{s^R}{R} \right)_{CH_3OH} = -0,7298$$

Teniendo ahora en cuenta que

$$\ln(\phi) = \left(\frac{h^R}{RT_c} \right) \frac{1}{T_r} - \left(\frac{s^R}{R} \right) = -0,8140 \frac{1}{0,8957} + 0,7298 = -0,179$$

se tiene el valor del logaritmo natural del coeficiente de fugacidad. Aplicando anti-logaritmo se tiene que

$$\phi_{CH_3OH} = 0,8361$$

y por lo tanto que

$$f_{CH_3OH}(180,87^\circ\text{C}, 2643,314\text{kPa}) = \phi \cdot P = 0,8361 \cdot 2643,314 = 2210,93 \text{ kPa}$$

Con el fin de comparar resultados, resulta ahora interesante hacer los cálculos utilizando algunas de las versiones más modernas del principio de los estados correspondientes, como por ejemplo la de Lee-Kesler. Para ello es necesario recurrir a tablas de doble entrada que permiten el cálculo del coeficiente de actividad a la temperatura y presión reducidas del problema. Se puede recurrir, como lo haremos en este caso, a los calculadores disponibles en la WEB (<http://www.macatea.com/lk/>). De esta forma se obtiene que para el metanol

$$\phi = 0,808$$

y por lo tanto la

$$f_{CH_3OH} = 0,808 \cdot 2644,319 \text{ kPa} = 2136,61 \text{ kPa} = 21,3661 \text{ bar}$$

Este resultado es comparable al que se obtuvo en la primera parte del problema, sin embargo este último posiblemente sea más exacto, dado que tiene en cuenta la desviación del comportamiento de un gas noble usando una propiedad particular como el factor acéntrico.

Usando la ecuación de Pitzer y Curl

Como sabemos, ésta es una ecuación de estado explícita en \mathbf{v}

$$z_i = 1 + \frac{B_i(T)}{R T} P \quad \text{de donde se tiene} \quad (z_i - 1) = \frac{B_i(T)}{R T} P$$

valor este último que introducido en la ecuación (10.19) conduce a la expresión

$$\ln \Phi_i = \int_0^P \frac{B_i(T)}{R T} dP = \frac{B_i(T) P}{R T} = \left[\frac{B_i(T) P_{c_i}}{R T_{c_i}} \right] \frac{P_r}{T_r} = \mathbb{B}(T_r) \frac{P_r}{T_r} \quad (10.46)$$

Donde para calcular $\mathbb{B}(\mathbf{T}_r)$ se recurre a correlaciones diversas según el tipo de compuesto. De ellas la más simple que hemos utilizado es

$$\mathbb{B}(T_r) = \mathbb{B}^o(T_r) + \omega_i \mathbb{B}^1(T_r) \quad (10.47)$$

con

$$\mathbb{B}^o(T_r) = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}} \quad (10.48)$$

$$\mathbb{B}^1(T_r) = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}} \quad (10.49)$$

Introduciendo estas ecuaciones en la ecuación (10.47) conduce a la expresión

$$\ln \Phi_i = \mathbb{B}^o(T_r) \frac{P_r}{T_r} + \omega_i \mathbb{B}^1(T_r) \frac{P_r}{T_r} \quad (10.50)$$

Esta ecuación es equivalente a escribir

$$\ln \Phi_i = [\ln \Phi]^0 + \omega_i [\ln \Phi]^1 \quad (10.51)$$

La diferencia es que en este caso no hace falta recurrir a lecturas en cartas generalizadas, pero se debe recordar que la ecuación puede usarse, con errores tolerables, para los casos en que $\mathbf{v}_r > \mathbf{2}$.

Ejercicio 10.1.3. Determine la fugacidad del etano a 3000 kPa y 184.5 K (líquido) utilizando la ecuación de Pitzer y Curl. Suponga que el volumen del etano líquido es independiente de T y P , y que puede estimarse usando la ecuación de Rackett.

Supongamos que disponemos de la información resumida en la tabla (10.2).

Dado que se trata de un compuesto puro, la fugacidad del etano como líquido subenfriado estará dada por la ecuación (10.26), donde introduciendo la suposición de que el líquido es incompresible conduce a la versión simplificada

$$f_i^L = P_i^s \phi_i^{vs} \exp \left(\int_{P_i^s}^P \frac{v_i^L}{RT} dP \right) \approx P_i^s \phi_i^{vs} \exp \left(\frac{v_i^L}{RT} (P - P_i^s) \right)$$

El uso de esta ecuación requiere el cálculo de la presión de vapor $P_{C_2H_6}^s$, del coeficiente de fugacidad para el vapor saturado $\phi_{C_2H_6}^s$ y del volumen molar del etano líquido a la temperatura especificada de 184.5 K. Como la temperatura de trabajo es menor a la temperatura crítica que se reporta en la tabla para el etano, al incrementar la presión partiendo de presión cero, llegará un momento para el cual aparecerá la fase líquida. El valor de esta presión se calcula usando la ecuación de Antoine con los parámetros de la tabla (10.2), resultando

$$P^s = \exp \left(A - \frac{B}{T(K) + C} \right) (mmHg) \frac{100 \frac{kPa}{bar}}{750,061 \frac{mmHg}{bar}} = 101,15 \text{ kPa}$$

Tabla 10.2: Datos para el etano puro.

Propiedad	Etano
Peso molecular	30.070
$T_c(K)$	305,3
$P_c(bar)$	48,72
$V_c(cm^3/mol)$	145,5
z_c	0,279
ω	0,100
A (Antoine)	15,6637
B (Antoine)	1511,43
C (Antoine)	-17,16

$$\ln(P(mmHg)) = A - \frac{B}{(T(K) + C)} \quad (\text{Antoine})$$

$$v^{sat} = v_c z_c^{(1-T_r)^{2/7}} \quad (\text{Rackett})$$

Ahora, con esta información se puede calcular el coeficiente de fugacidad del vapor saturado utilizando la ecuación de Pitzer y Curl. Para ello se utiliza la ecuación (10.46) con la correlación descrita por las ecuaciones (10.48) y (10.49), con lo que se obtiene

$$\phi^{v,s} = \exp\left(B(T) \frac{P_r^s}{T_r}\right) = \exp\left((\mathbb{B}^0(T) + \omega \mathbb{B}^1(T)) \frac{P_r^s}{T_r}\right) = 0,9708$$

Una forma de estimar el volumen molar es utilizando la ecuación de Rackett, con lo que se obtiene

$$v^{L,s} = v_c z_c^{(1-T_r)^{2/7}} = 145,5 \left(0,279^{(1-\frac{184,5}{305,3})^{2/7}}\right) = 54,637 \frac{cm^3}{mol}$$

Finalmente sustituyendo estos valores en la ecuación simplificada, para el cálculo de la fugacidad de un líquido subenfriado, se obtiene la información solicitada

$$f^L = 101,1 \times 0,9708 \exp\left(\frac{54,637}{R \times 184,5} (3000 - 101,1)\right) = 108,883 \text{ kPa}$$

10.1.5. Cálculo del coeficiente de fugacidad usando EdEs explícitas en presión

En este caso vimos que debe usarse la ecuación

$$\ln \phi_i = \int_{v_i}^{\infty} (z_i - 1) \frac{dv}{v_i} + (z_i - 1) - \ln z_i$$

donde si por ejemplo utilizamos ecuaciones cúbicas como las de Peng-Robinson, Soave, y Redlich-Kwong se tiene que

$$\ln \phi_i = \frac{g_i^R}{R T} = z_i - 1 - \ln(z_i - \beta_i) - q_i I_i \quad (10.52)$$

donde

$$\beta_i = \frac{b_i P}{R T} = \Omega \frac{P_r}{T_r}$$

$$q_i = \frac{a_i(T, \omega)}{b_i RT} = \frac{\Psi \alpha(T, \omega_i)}{\Omega T_r} \quad \text{donde} \quad \alpha(T, \omega_i) = f(T_r, \omega_i)$$

$$I_i = \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \frac{z_i + \sigma \beta_i}{z_i + \epsilon \beta_i}$$

Si se usara la ecuación de van der Waals, para \mathbf{I}_i hay que usar una versión donde se haya resuelto la indeterminación.

Si para el cálculo del coeficiente de actividad se usara la ecuación de Peng y Robinson, la ecuación (10.52), dependiendo de la forma en que se agrupen los parámetros, toma las formas

$$\ln \phi_i^v = (z_i^v - 1) - \ln(z_i^v - \beta_i) - \frac{\mathbf{a}(T, \omega_i)}{2 \sqrt{2} b R T} \ln \frac{z_i^v + \sigma \beta_i}{z_i^v + \epsilon \beta_i} \quad (10.53)$$

$$\ln \phi_i^v = (z_i^v - 1) - \ln(z_i^v - B) - \frac{A}{2 \sqrt{2} B} \ln \frac{z_i^v + \sigma B}{z_i^v + \epsilon B} \quad (10.54)$$

válidas ambas para la raíz superior, es decir para la fase vapor. Si se estuviera sobre la campana de coexistencia es posible evaluar el coeficiente de fugacidad para el líquido saturado utilizando la raíz inferior, que de acuerdo con el ordenamiento utilizado por el Profesor Sandler conduce a la ecuación

$$\ln \phi_i^L = (z_i^L - 1) - \ln(z_i^L - B) - \frac{A}{2 \sqrt{2} B} \ln \frac{z_i^L + \sigma B}{z_i^L + \epsilon B} \quad (10.55)$$

donde

$$A = \frac{\mathbf{a}(T, \omega_i) P}{(R T)^2} = \Psi \alpha(T, \omega_i) \frac{P_r}{T_r^2} \quad \text{y} \quad B = \beta = \frac{b P}{R T}$$

$$\mathbf{a}(T, \omega_i) = a_o(T_c, P_c) \alpha(T, \omega_i) = \Psi \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T, \omega_i)$$

$$a_o(T_c, P_c) = \Psi \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \text{y} \quad b = b(T_c, P_c) = \Omega \frac{R T_c}{P_c}$$

Tratándose de dos fases en equilibrio de un compuesto puro deberá además cumplirse que

$$\ln \phi_i^{v_s} = \ln \phi_i^{L_s} \quad (10.56)$$

que es un criterio tan útil como el de Maxwell para ubicar la campana de coexistencia Líquido-vapor.

Ejercicio 10.1.4. *Determine la fugacidad del etano a 3000 kPa y 184.5 K (líquido) utilizando exclusivamente la ecuación Peng y Robinson. Nuevamente suponga que el volumen del etano líquido es independiente de T y P, y que puede estimarse utilizando la raíz inferior de dicha ecuación evaluada imponiendo la condición expresada con la ecuación (10.56)*

Como la presión de saturación del etano es baja, para el cálculo utilizaremos nuevamente la fórmula simplificada, solo que reescrita para incorporar más fácilmente la información sobre el volumen de líquido saturado que se encuentre.

$$f_i^L = P_i^s \phi_i^{v_s} \exp \left(\int_{P_i^s}^P \frac{v_i^L}{RT} dP \right) \approx P_i^s \phi_i^{v_s} \exp \left(\frac{v_i^L}{RT} (P - P_i^s) \right) = P_i^s \phi_i^{v_s} \exp \left(\frac{z_i^{L,s}}{P_i^s} (P - P_i^s) \right)$$

Su uso requiere la evaluación de $P_{C_2H_6}^s$, $\phi_{C_2H_6}^{v,s}$ y $z_{C_2H_6}^{L,s}$, a la temperatura de 184.5 K. Como la temperatura de trabajo es menor a la temperatura crítica del etano, al incrementar la presión partiendo de presión cero,

llegará un momento para el cual aparecerá la fase líquida. En las cercanías de este punto las ecuaciones cúbicas, como la de Peng-Robinson, tienen tres raíces reales de las cuales la superior representa las propiedades PVT del vapor saturado y la inferior las correspondientes al líquido saturado en equilibrio. La raíz intermedia representa un punto inestable y por lo tanto carece de interés. Para evaluarlas conviene usar la ecuación de estado reescrita como en las ecuaciones (6.65) y (6.66). La primera converge hacia la raíz superior utilizando como semilla $z_i = 1$ y realimentando la ecuación con el resultado del intento anterior hasta convergencia. Siguiendo el mismo procedimiento, la segunda ecuación converge a la raíz inferior, cuando como semilla se utiliza $z_i = \beta_i$. Cuando ambas raíces representan la condición de equilibrio líquido vapor, debe cumplirse que la ecuación

$$\ln(\phi) = \frac{g^R}{RT} = z - 1 - \ln(z - \beta) - qI$$

conduzca al mismo resultado independientemente de cual de las dos raíces se utilice. Con la ecuación de Peng y Robinson se tiene que

$$\begin{aligned}\beta &= \frac{bP}{RT} = \Omega \frac{P_r}{T_r} = 0,07779 \frac{P_r}{T_r} \\ q &= \frac{a(T_r, \omega)}{bRT} = \frac{\Psi \alpha(T_r, \omega)}{\Omega T_r} = \frac{0,45724 \alpha(T_r, \omega)}{0,07779 T_r} \\ \alpha(T_r, \omega) &= \left[1 + (0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2) \left(1 - T_r^{1/2} \right) \right]^2 \\ I &= \frac{1}{\sigma - \varepsilon} \ln \left(\frac{z + \sigma\beta}{z + \varepsilon\beta} \right)\end{aligned}$$

Las ecuaciones (6.65) y (6.66) junto con las última cuatro deben resolverse variando P hasta que se cumpla la igualdad

$$z^{v,s} - 1 - \ln(z^{v,s} - \beta) - qI = z^{L,s} - 1 - \ln(z^{L,s} - \beta) - qI$$

o lo que es lo mismo, que se cumplan las igualdades

$$\ln(\phi^{v,s}) = \ln(\phi^{L,s}) \quad f^{v,s} = f^{L,s}$$

lo cual indica que se han encontrados las raíces que corresponden al estado de equilibrio. Para el etano a 184,5 K, se tiene $q = 12,138$, $\alpha = 1,248$, y el sistema converge aproximadamente para una presión de 101,3 kPa, dando los siguientes resultados

$$\beta = 0,002676 \quad z^{v,s} = 0,9694 \quad z^{L,s} = 0,003353 \quad \phi^{v,s} = 0,9703 \quad \phi^{L,s} = 0,9704$$

Conocida la raíz que representa al líquido saturado, el volumen molar del etano líquido se evalúa haciendo

$$v^{L,s} = \frac{z^{L,s}RT}{P^s} = 50,7879 \frac{cm^3}{mol}$$

En consecuencia la fugacidad del etano líquido a 3000 kPa y 184,5 K será

$$f^L = 101,3 \times 0,9703 \exp \left(\frac{0,003354}{101,3} (3000 - 101,3) \right) = 108,189 kPa$$

Este valor se compara bastante bien con el obtenido usando la ecuación de estado de Pitzer y Curl en combinación con la ecuación de Rackett para estimar el volumen molar del líquido saturado. Si se observan las estimaciones del volumen molar para líquido saturado, la diferencia entre los valores obtenidos no supera el 10%. El volumen real en las condiciones de líquido saturado a 184,5 K es de aproximadamente $55 \text{ cm}^3/\text{mol}$, el cual es muy próximo al estimado con la ecuación de Rackett. Las diferencias ponen de relieve uno de los problemas de las ecuaciones cúbicas de estado que es la precisión en la predicción de los volúmenes de líquidos saturados.

Ejercicio 10.1.5. Usando la ecuación de Suave estime la fugacidad del propano líquido a una temperatura reducida de 0.8 y una presión reducida de 1.2. Para determinar la presión de saturación y el volumen molar como líquido saturado del propano use los valores que arroja la ecuación de suave resuelta sobre la campana de equilibrio líquido-vapor.

Datos para el propano: $P_c = 42,48\text{bar}$; $T_c = 369,8\text{K}$; $z_c = 0,276$; $\omega = 0,152$; $A_1 = 5,2976$; $A_2 = 1850,8409$; $A_3 = -26,16$ (las constantes de Antoine corresponden a los valores tabulados en los apéndices de la guía de estudios).

La fugacidad de líquidos sub-enfriados se puede calcular con la ecuación:

$$f_i^L = P_i^s \phi_i^s \exp\left(\int_{P_i^s}^P \frac{v_i^L}{RT} dP\right) \approx P_i^s \phi_i^s \exp\left(\frac{v_i^L}{RT} (P - P_i^s)\right) = P_i^s \phi_i^s \exp\left(\frac{z_i^{L,s}}{P_i^s} (P - P_i^s)\right)$$

Su uso requiere la evaluación de P_i^s , $\phi_i^{v,s}$ y $z_i^{L,s}$, a la temperatura $T = 0,9 * T_c = 332,82\text{K}$ especificada. Como la temperatura de trabajo es menor a la temperatura crítica, al incrementar la presión, llegará un momento para el cual aparecerá la fase líquida. En las cercanías de este punto las ecuaciones cúbicas, como la de Soave, tienen tres raíces reales cuyo significado conocemos. Para evaluarlas conviene reescribir las ecuaciones cúbicas de las siguientes formas

$$z_i = 1 + \beta_i - q_i \beta_i \frac{z_i - \beta_i}{(z_i + \varepsilon \beta_i)(z_i + \sigma \beta_i)}$$

$$z_i = \beta_i + (z_i + \varepsilon \beta_i)(z_i + \sigma \beta_i) \frac{1 + \beta_i - z_i}{q_i \beta_i}$$

La primera ecuación converge hacia la raíz superior utilizando como semilla $z_i = 1$ y realimentando la ecuación con el resultado del intento anterior hasta convergencia. Siguiendo el mismo procedimiento, la segunda converge a la raíz inferior cuando como semilla se utiliza $z_i = \beta_i$. Cuando ambas raíces representan la condición de equilibrio LV debe cumplirse que la ecuación

$$\ln(\phi_i) = \frac{g_i^R}{RT} = z_i - 1 - \ln(z_i - \beta_i) - q_i I_i$$

conduzca al mismo resultado independientemente de cual de las dos raíces se utilice. Con la ecuación de Soave

$$\beta_i = \frac{bP}{RT} = \Omega \frac{P_r}{T_r} = 0,08664 \frac{P_r}{T_r}$$

$$q_i = \frac{a_i(T_r, \omega)_i}{b_i RT} = \frac{\Psi \alpha_i(T_r, \omega)_i}{\Omega T_r} = \frac{0,42748 \alpha_i(T_r, \omega)_i}{0,08664 T_r}$$

$$\alpha_i(T_r, \omega)_i = \left[1 + (0,480 + 1,574 \omega_i - 0,176 \omega_i^2) (1 - T_r^{1/2})\right]^2$$

$$I_i = \frac{1}{\sigma - \varepsilon} \ln\left(\frac{z_i + \sigma \beta_i}{z_i + \varepsilon \beta_i}\right) = \frac{1}{\varepsilon - \sigma} \ln\left(\frac{z_i + \varepsilon \beta_i}{z_i + \sigma \beta_i}\right)$$

Todas estas ecuaciones deben resolverse variando P hasta que se cumpla la igualdad

$$z_i^{v,s} - 1 - \ln(z_i^{v,s} - \beta_i) - q_i I_i = z_i^{L,s} - 1 - \ln(z_i^{L,s} - \beta_i) - q_i I_i$$

que representa las igualdades

$$\ln(\phi_i^{v,s}) = \ln(\phi_i^{L,s}) \quad f_i^{v,s} = f_i^{L,s}$$

las cuales indican el logro del estado de equilibrio. Una buena semilla para acelerar la búsqueda es la presión obtenida aplicando la ecuación de Antoine con los valores de la tabla

$$P^s = P_c \exp\left(A - \frac{B}{T(K) + C}\right) (\text{bar})$$

Para el propano a 295.84 K, se tiene que el sistema converge aproximadamente para una presión de saturación de 9.075 bar, dando los siguientes resultados $\beta = 0,02314$; $z^{vs} = 0,8364$; $z^{ls} = 0,0357$; $\phi_{C_2H_6}^{v,s} = 0,8594$; $\phi_{C_2H_6}^{L,s} = 0,8595$

El volumen molar del líquido saturado se evalúa haciendo

$$v^{ls} = \frac{z^{ls} RT}{P^s} = 96,7497 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

En consecuencia la fugacidad del propano líquido a $T_r = 0,9$ y $P_r = 1,2$

$$f_i^L = P^s \cdot \phi^{vs} \exp\left(\frac{z^{ls}}{P^s} (1,2P_c - P^s)\right) = 9,1963 \text{bar}$$

El valor que se obtiene para el volumen de líquido saturado aplicando la ecuación de Rackett es de 88.72 ml/mol

10.2. Dependencia del potencial químico y la fugacidad con la temperatura y la presión

Para un mol de sustancia pura hemos visto que

$$g_i = \mu_{p_i} = h_i - T s_i \quad \text{Ecuación constitutiva} \quad (10.57)$$

$$dg_i = d\mu_{p_i} = -s_i dT + v_i dP \quad \text{cambio diferencial} \quad (10.58)$$

Si ahora diferenciamos la función (g_i/RT) se obtiene que

$$d\left(\frac{g_i}{RT}\right) = \frac{1}{RT} dg_i - \frac{g_i}{RT^2} dT \quad (10.59)$$

y si en esta ecuación se introducen las ecuaciones (10.57) y (10.58) y se simplifica el resultado, se tiene

$$d\left(\frac{g_i}{RT}\right) = -\frac{h_i}{RT^2} dT + \frac{v_i}{RT} dP \quad (10.60)$$

En consecuencia se concluye que

$$\left(\frac{\partial(g_i/(RT))}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial(\mu_{p_i}/(RT))}{\partial T}\right)_P = -\frac{h_i(T,P)}{RT^2} \quad (10.61)$$

$$\left(\frac{\partial(g_i/(RT))}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial(\mu_{p_i}/(RT))}{\partial P}\right)_T = \frac{v_i(T,P)}{RT} \quad (10.62)$$

La ecuación (10.61) es conveniente para corregir el potencial químico por temperatura si se tiene la información necesaria para el cálculo del contenido entálpico, mientras que la ecuación (10.62) es interesante para corregirlo por la presión si se tuvieran tablas de volúmenes molares o una ecuación de estado apropiada.

La ecuación (10.60) es aplicable tanto a sustancias reales como a las hipotéticas que se comportan como gas ideal (gi). En consecuencia puede escribirse

$$d\left(\frac{g_i^{gi}}{RT}\right) = -\frac{h_i^{gi}}{RT^2} dT + \frac{v_i^{gi}}{RT} dP \quad (10.63)$$

Si de la ecuación (10.60) restamos miembro a miembro la ecuación (10.63) se obtiene la ecuación

$$d\left(\frac{g_i^R}{R T}\right) = -\frac{h_i^R}{R T^2} dT + \frac{v_i^R}{R T} dP \quad (10.64)$$

que relaciona entre si las propiedades residuales g_i^R , h_i^R y v_i^R , siendo

$$g_i^R = \mu_{p_i}^R = (\mu_{p_i} - \mu_{p_i}^{g_i}) = -\Delta\mu_i' \quad (10.65)$$

$$h_i^R = (h_i - h_i^{g_i}) = -\Delta h_i' \quad (10.66)$$

$$v_i^R = (v_i - v_i^{g_i}) = -\Delta v_i' \quad (10.67)$$

Si ahora recordamos que

$$\mu_{p_i} = \Gamma + R T \ln(f_i) \quad (10.68)$$

$$\mu_{p_i}^{g_i} = \Gamma + R T \ln(P) \quad (10.69)$$

e introducimos estas expresiones en la ecuación (10.65) se tiene

$$g_i^R = \mu_{p_i}^R = (\mu_{p_i} - \mu_{p_i}^{g_i}) = R T \ln\left(\frac{f_i}{P}\right) = R T \ln(\phi_i) \quad (10.70)$$

la cual sustituida en la ecuación (10.64) conduce a la expresión

$$d \ln(\phi_i) = -\frac{h_i^R}{R T^2} dT + \frac{v_i^R}{R T} dP \quad (10.71)$$

Si recordamos el significado de los coeficientes, tendremos que

$$\left(\frac{\partial \ln(\phi_i)}{\partial T}\right)_P = -\frac{h_i^R(T, P)}{R T^2} = \frac{\Delta h_i'}{R T^2} \quad (10.72)$$

$$\left(\frac{\partial \ln(\phi_i)}{\partial P}\right)_T = \frac{v_i^R(T, P)}{R T} = \frac{-\Delta v_i'}{R T} \quad (10.73)$$

Si se tiene una ecuación de estado apropiada estas ecuaciones nos permiten relacionar el contenido entálpico y el volumen molar de una sustancia pura real con el contenido entálpico y el volumen que la sustancia tendría si a la misma temperatura y presión se comportara como gas ideal. Así, reordenando las ecuaciones (10.72) y (10.73), se tiene

$$h_i = h_i^{g_i} - R T^2 \left(\frac{\partial \ln(\phi_i)}{\partial T}\right)_P = h_i^{g_i} - \Delta h_i' \quad (10.74)$$

$$v_i = v_i^{g_i} + R T \left(\frac{\partial \ln(\phi_i)}{\partial P}\right)_T = v_i^{g_i} - \Delta v_i' \quad (10.75)$$

El uso de estas ecuaciones estará limitado a su rango de aplicabilidad, el cual está relacionado con las suposiciones básicas realizadas para desarrollar el modelo. Para sistemas condensados la disponibilidad de una ecuación de estado es limitada y con frecuencia se obtienen resultados tan solo aproximados. Si el estado de referencia cero es elegido como gas ideal a esta dificultad se agrega la de estimar el calor latente de vaporización que en cursos básicos como este usualmente se hace utilizando la ecuación de Clausius-Clapeyron. Debe recordarse que para deducirla se supone que la fase vapor se comporta como gas ideal y que el volumen molar del líquido es despreciable frente al volumen molar del vapor. Estas suposiciones no pueden mantenerse al aumentar la presión de vapor y en algún momento deberán encontrarse vías alternas de cálculo, si se quiere mayor precisión. Al aproximarse el punto crítico sabemos que el calor

de vaporización, la entropía de vaporización y el cambio de volumen convergen a cero. La ecuación de Clausius-Clapeyron no puede satisfacer estas restricciones. Basta con recordar que la pendiente de la curva de presión de saturación en función de la temperatura tiene una pendiente definida positiva al aproximar el punto crítico.

Una de las formas de calcular el cambio de las propiedades termodinámicas de compuestos puros condensados es mediante el uso de los coeficientes:

$$\kappa_i = -\frac{1}{v_i} \left(\frac{\partial v_i}{\partial P} \right)_T \quad \text{compresibilidad isotérmica} \quad (10.76)$$

$$\beta_i = \frac{1}{v_i} \left(\frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_P \quad \text{expansividad isobárica} \quad (10.77)$$

Con ellos se tiene que:

$$\left(\frac{\partial u_i}{\partial P} \right)_T = (\kappa_i P - \beta_i T) v_i \quad (10.78)$$

$$\left(\frac{\partial h_i}{\partial P} \right)_T = (1 - \beta T) v_i \quad (10.79)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T = \beta_i v_i \quad (10.80)$$

Para líquidos alejados del punto crítico, v_i, β_i y κ_i exhiben valores pequeños que en muchas ocasiones pueden considerarse independientes de la presión y la temperatura, lo cual indica que en dichas condiciones las variaciones de la propiedades termodinámicas con la presión pueden considerarse muy pequeñas, y a veces despreciables.

10.3. Extensión del concepto de fugacidad a sistemas multicomponentes

Para sistemas multicomponentes cerrados simples de composición constante, vimos que

$$d\mu_i|_x = -\hat{s}_i dT + \hat{v}_i dP$$

Si esta ecuación es utilizada para calcular el cambio del potencial químico por un camino isotérmico, se tiene que

$$(d\mu_i)_{T,\bar{x}} = \hat{v}_i dP = \frac{\hat{z}_i R T}{P} dP = R T \left(\frac{\hat{z}_i}{x_i P} \right) d(P x_i) \quad (10.81)$$

ecuación donde introduciendo la siguiente transformación propuesta por Lewis

$$\left(\frac{\hat{z}_i}{x_i P} \right) d(P x_i) = \frac{d\hat{f}_i}{\hat{f}_i}$$

se tiene que

$$(d\mu_i)_{T,\bar{x}} = R T d \ln \hat{f}_i \quad (10.82)$$

De las posibles infinitas soluciones para esta ecuación, por conveniencia se elegirá la que cumple con la condición

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i P} = \lim_{P \rightarrow 0} \hat{\Phi}_i = 1$$

donde $\hat{\Phi}_i$ se conoce con el nombre de coeficiente de fugacidad parcial, y en forma similar a lo que se dijo al desarrollar el tema de fugacidad de compuestos puros, su significado físico es

$$\hat{\Phi}_i \equiv \frac{\text{comportamiento real}}{\text{comportamiento de gas ideal}}$$

El cálculo del cambio isotérmico del potencial químico con la presión usando la ecuación (10.82) es muy simple, pero requiere del cálculo de la función fugacidad parcial o de la función coeficiente de fugacidad parcial. Para ello debe tenerse en cuenta que

$$(d\mu_i)_{T,\bar{x}} = \hat{v}_i dP = R T d \ln \hat{f}_i = R T d \ln(\hat{\Phi}_i x_i P) \quad (10.83)$$

de donde reordenado se tiene

$$d \ln \hat{\Phi}_i = \frac{\hat{v}_i}{R T} dP - d \ln(x_i P) = \left(\frac{\hat{v}_i P}{R T} - 1 \right) \frac{dP}{P} = (\hat{z}_i - 1) \frac{dP}{P}$$

ecuación que integrada entre $P=0$ cuando $\hat{\Phi}_i = 1$ y P conduce a la fórmula para el cálculo del coeficiente de fugacidad parcial sobre un camino a temperatura constante

$$\ln \hat{\Phi}_i = \int_0^P (\hat{z}_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (10.84)$$

Para utilizarla hace falta una ecuación de estado explícita en \mathbf{v} , es decir $v = f(T, P, \bar{x}_i)$. Sin embargo la gran mayoría de ecuaciones de estado que mejor representan el comportamiento (P,V,T) de las sustancias reales con el menor número de parámetros son las explícitas en \mathbf{P} . Para utilizarlas en el cálculo del coeficiente de fugacidad parcial hay que aplicar un cambio de variables en la ecuación (10.84). Una forma de hacerlo es utilizando el producto triple

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,n} \left(\frac{\partial n_i}{\partial P} \right)_{T,V,n_j} = -1$$

a partir del cual, y teniendo en cuenta que el primer factor de la izquierda es el volumen parcial molar, se obtiene la igualdad

$$\hat{v}_i dP = - \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} dV$$

Introduciéndola en el lado derecho de la ecuación (10.83) se obtiene

$$- \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} dV = R T d \ln(\hat{\phi}) + R T d \ln(x_i P)$$

de donde, teniendo en cuenta que el sistema es cerrado y que la ecuación se aplica a composición contante, se obtiene

$$- \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} dV = R T d \ln(\hat{\phi}) + R T d \ln(P) = R T d \ln(\hat{\phi}) + R T \frac{dP}{P}$$

De la misma forma que para compuestos puros se puede demostrar que

$$\frac{dP}{P} = \frac{d\rho_m}{\rho_m} + \frac{dz_m}{z_m} = - \frac{dV}{V} + \frac{dz_m}{z_m}$$

igualdad que introducida en la ecuación previa conduce a la expresión

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} dV = RT d \ln(\hat{\phi}) + RT \left(-\frac{dV}{V} + \frac{dz_m}{z_m}\right)$$

Reordenándola e integrando miembro a miembro desde gas ideal al sistema real se tiene la ecuación

$$\ln \hat{\Phi}_i = \frac{1}{R T} \int_v^\infty \left[n \left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} - \frac{R T}{v} \right] dv - \ln z_m \quad (10.85)$$

Ecuación que para integrarla requiere de una ecuación de estado explícita en P.

10.4. Extensión de las EdEs a sistemas multicomponentes simples

El cálculo de las propiedades (P,V,T) de mezclas usando ecuaciones de estado con parámetros evaluados por regresión sobre datos experimentales es prácticamente una tarea imposible. En consecuencia se recurre a extender a sistemas multicomponentes las EDE desarrolladas para sustancias puras, pero con parámetros evaluados mediante reglas de mezclado apropiadas de los parámetros para cada componente puro. Las EDE derivadas de teorías que confieren a los parámetros un sentido físicos bien definido, son más fáciles de extender, ya que la misma teoría provee las relaciones funcionales, si no exactas al menos aproximadas. A fin de clarificar la idea, veamos a modo de ejemplo algunos casos básicos.

10.4.1. Gases ideales

Sobre la base de los postulados que la sostienen (moléculas puntuales que no interaccionan entre si) se tiene que

$$P V = n R T \quad \text{con} \quad n = \sum_{i=1}^C n_i \quad (10.86)$$

Esta ecuación es al mismo tiempo explícita en P y en V.

10.4.2. Ecuación de Pitzer y Curl

La ecuación del virial es una ecuación de estado explícita en **P**, pero que con un poco de esfuerzo, puede transformarse en explícita en **v**. Una versión acotada después del segundo término es la ecuación que reconocemos como la ecuación de Pitzer y Curl. Escrita para mezclas queda como

$$z_m = 1 + \left(\frac{B_m(T)}{R}\right) \frac{P}{T} \quad \text{válida en el intervalo} \quad P \leq 0,5 T \frac{\sum_{i=1}^C y_i P_{c_i}}{\sum_{i=1}^C y_i T_{c_i}} \quad (10.87)$$

De acuerdo con la teoría del virial, el segundo coeficiente para mezclas debería guardar la siguiente relación funcional con la composición

$$B_m(T) = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j B_{ij}(T) \quad (10.88)$$

En esta ecuación B_{ii} y B_{jj} son los segundos coeficientes del virial para compuestos puros, los cuales pueden predecirse con la correlación más apropiada para el tipo de compuestos que se tenga en la mezcla. Un ejemplo sería la correlación

$$\left(\frac{B_{ii}(T) P_{c_i}}{R T_{c_i}}\right) = \mathbb{B}^0(T_r) + \omega_i \mathbb{B}^1(T_r) \quad (10.89)$$

Tabla 10.3: Cuadro comparativo de definiciones para parámetros pseudocríticos

Lorentz-Berthelot	Prausnitz
$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2}$	$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2}$
$T_{c_{ij}} = (T_{c_i} T_{c_j})^{1/2}$	$T_{c_{ij}} = (T_{c_i} T_{c_j})^{1/2} (1 - k_{ij})$
$v_{c_{ij}} = \left(\frac{v_{c_i}^{1/3} + v_{c_j}^{1/3}}{2} \right)^3$	$v_{c_{ij}} = \left(\frac{v_{c_i}^{1/3} + v_{c_j}^{1/3}}{2} \right)^3$
$z_{c_{ij}} = \frac{z_{c_i} + z_{c_j}}{2}$	$z_{c_{ij}} = \frac{z_{c_i} + z_{c_j}}{2}$
$P_{c_{ij}} = z_{c_{ij}} R \frac{T_{c_{ij}}}{v_{c_{ij}}}$	$P_{c_{ij}} = z_{c_{ij}} R \frac{T_{c_{ij}}}{v_{c_{ij}}}$

donde

$$\mathbb{B}^o(T_r) = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}} \tag{10.90}$$

$$\mathbb{B}^1(T_r) = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}} \tag{10.91}$$

En la evaluación de los parámetros para la mezcla por esta vía, surge el problema de la evaluación de los segundos coeficientes del virial cruzados, es decir con los B_{ij} . Una salida simple, pero con muy poca probabilidad de ser usada, es su evaluación por regresión contra datos \mathbf{P} , \mathbf{V} , \mathbf{T} de mezclas binarias. Otra salida sería en cambio el uso de las correlaciones (10.89), (10.90), (10.91), pero utilizando pseudo-parámetros críticos. Es decir

$$\left(\frac{B_{ij}(T) P_{c_{ij}}}{R T_{c_{ij}}} \right) = \mathbb{B}^o(T_r) + \omega_{ij} \mathbb{B}^1(T_r) \tag{10.92}$$

con \mathbb{B}^o y \mathbb{B}^1 dados por las ecuaciones (10.90) y (10.91) con $T_r = T/T_{c_{ij}}$ y $P_r = P/P_{c_{ij}}$. Para la evaluación de los parámetros pseudocríticos existen varias propuestas, dos de las cuales se muestran en la tabla (10.3).

10.4.3. Ecuación del virial

Esta ecuación es explícita en \mathbf{P} y suele escribirse de las siguientes formas

$$z_m = \left(\frac{P v_m}{R T} \right) = 1 + \frac{B_m(T)}{v_m} + \frac{C_m(T)}{v_m^2} + \dots \tag{10.93}$$

$$z_m = \left(\frac{P v_m}{R T} \right) = 1 + B_m(T) \rho_m + C_m(T) \rho_m^2 + \dots \tag{10.94}$$

donde

$$B_m(T) = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j B_{ij}(T) \tag{10.95}$$

$$C_m(T) = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C \sum_{k=1}^C y_i y_j y_k C_{ijk}(T) \tag{10.96}$$

Para la predicción de los coeficientes B_{ii} , B_{jj} y B_{ij} se procede de igual forma que para el caso de la ecuación de Pitzer y Curl. Si las ecuaciones (10.93) y (10.94) se acotaran luego del tercer miembro surge la necesidad de predecir el tercer coeficiente del virial.

Para evaluar el tercer coeficiente del virial para sustancias puras se han propuesto algunas correlaciones, como por ejemplo la de Orbey-Vera

$$\left(\frac{C_i P_{c_i}^2}{R T_{c_i}^2} \right) = C^o(T_r) + \omega_i C^1(T_r) \quad (10.97)$$

Como se indica, C^o y C^1 son funciones de T_r . Sin embargo su extensión para el cálculo de los coeficientes cruzados C_{ijj} , C_{ikk} y C_{ijk} , se torna algo complicada. Para una información mas detallada se recomienda ver el libro de **Prausnitz, Lichtenthaler y Azevedo**, *Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases*, Prentice Hall, 3ra. Edición o el de **Poling, Prausnitz y O'Connell**, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw Hill, 5th. Edition.

Relación de los parámetros del virial con las ecuaciones cúbicas.

Si partimos de la forma

$$z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad (10.98)$$

se tiene

$$\begin{aligned} \lim_{\substack{P \rightarrow 0 \\ V \rightarrow \infty}} \left(\frac{Pv}{RT} \right) &= 1 \\ \lim_{\substack{P \rightarrow 0 \\ V \rightarrow \infty}} ((z-1)v) &= \lim_{\substack{P \rightarrow 0 \\ V \rightarrow \infty}} \left(\left(\frac{Pv}{RT} - 1 \right) v \right) = B \end{aligned}$$

Si ahora tomamos la ecuación de van der Waals se obtiene que

$$\left(\frac{Pv}{RT} - 1 \right) v = \frac{vb}{v-b} - \frac{a}{RT}$$

y

$$\lim_{\substack{P \rightarrow 0 \\ V \rightarrow \infty}} ((z-1)v) = \lim_{\substack{P \rightarrow 0 \\ V \rightarrow \infty}} \left(\left(\frac{Pv}{RT} - 1 \right) v \right) = B = b - \frac{a}{RT}$$

10.4.4. Ecuaciones cúbicas

Salvo el caso de algunas de las ecuaciones desarrolladas durante los últimos tiempos, todas las ecuaciones cúbicas tienen en común las reglas de mezclado propuestas por la teoría del virial. A modo de ejemplo utilizaremos la ecuación de Peng y Robinson, la cual escrita para un sistema multicomponentes adopta la forma

$$P = \frac{RT}{v - b_m} - \frac{a_m(T, \omega)}{v^2 + 2b_m v - b_m^2} \quad (10.99)$$

donde $a_m(T, \omega) = a_c \alpha(T_r, \omega)$. Por el significado físico de sus parámetros, las reglas de mezclado para extender su uso a sistemas multicomponentes son del mismo tipo que las usadas para la ecuación del virial

$$b_m = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j b_{ij} \quad \text{de donde si } b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad \text{resulta } b_m = \sum_{i=1}^C y_i b_i \quad (10.100)$$

$$a_m(T, \omega) = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j [a(T_c, P_c) \alpha(T_r, \omega)]_{ij} \quad (10.101)$$

$$[a(T_c, P_c) \alpha(T_r, \omega)]_{ij} = \{[a(T_c, P_c) \alpha(T_r, \omega)]_{ii} [a \alpha(T_r, \omega)]_{jj}\}^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (10.102)$$

$$a_{c_{ii}} = a_{c_i} = \frac{\Psi R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \quad (10.103)$$

$$b_{ii} = b_i = \frac{\Omega R T_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (10.104)$$

con

$$[\alpha(T_r, \omega)]_{ii} = [1 + (0,37464 + 1,5422 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2) (1 - T_r^{0,5})]^2 \quad (10.105)$$

Si por otro lado definimos

$$A = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j A_{ij} \quad (10.106)$$

$$B = \sum_{i=1}^C y_i B_i \quad (10.107)$$

$$A_{ij} = (A_{ii} A_{jj})^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (10.108)$$

$$A_{ii} = A_i = \frac{(a_i(T_c, P_c) \alpha_i(T_r, \omega_i)) P}{R^2 T^2} \quad (10.109)$$

$$B_{ii} = B_i = \frac{b_i P}{R T} \quad (10.110)$$

la ecuación (10.100) puede escribirse en forma polinómica como

$$z^3 - (1 - B) z^2 + (A - 3B^2 - 2B) z - (A B - B^2 - B^3) = 0 \quad \text{con } z = \frac{P v_m}{R T} \quad (10.111)$$

donde z es el factor de compresibilidad de la mezcla. En el Apéndice D se describen algunos métodos para hallar los valores del factor de compresibilidad que la satisfacen. En el caso de sistemas multicomponentes, salvo situaciones especiales como la presencia de un azeótropo, las composiciones de las fases en equilibrio no son iguales. Esto quiere decir que al aplicar algunos de los criterios que aseguran la presencia de dos fases en equilibrio, tan solo sirve una de las tres raíces reales que satisfacen la ecuación (10.111): la superior si la composición que conocemos es la de la fase vapor o la inferior si la composición que conocemos es la de la fase líquida saturada. Existen otras alternativas pero no estamos en condiciones de analizarlas en este momento.

10.4.5. Principio de los Estados correspondientes

En este caso se supone que los diagramas desarrollados para evaluar propiedades termodinámicas de componentes puros siguen siendo válidos para mezclas. Es decir

$$z_m = \frac{P v_m}{R T} = f(T_r, P_r, \omega_m) \quad \text{con } T_r = \frac{T}{T_{c_m}} \quad \text{y } P_r = \frac{P}{P_{c_m}} \quad (10.112)$$

El uso de parámetros críticos reales, además de poco práctico, no conduce a resultados confiables. Se han propuesto algunas alternativas para estimar valores para dichos parámetros que permitan hacer un buen uso de los diagramas disponibles de propiedades. De ellas citaremos dos

Reglas de Kay

Estas reglas permiten la obtención de resultados aproximados y lo que proponen es evaluar los pseudo-parámetros críticos y el factor acéntrico de la mezcla por suma pesada de los valores para los componentes puros, tal como se indica en las siguientes fórmulas

$$T_{c_m} = \sum_{i=1}^C y_i T_{c_i}; \quad P_{c_m} = \sum_{i=1}^C y_i P_{c_i} \quad y \quad \omega_m = \sum_{i=1}^C y_i \omega_i \quad (10.113)$$

Reglas de Prausnitz-Gun

Estas difieren de las de Kay en la forma de evaluar el parámetro P_{c_m} , siendo

$$P_{c_m} = \frac{R \sum_{i=1}^C y_i z_{c_i} \sum_{i=1}^C y_i T_{c_i}}{\sum_{i=1}^C y_i v_{c_i}} \quad (10.114)$$

10.5. Cálculo de fugacidades parciales usando EdEs

Las fórmulas para su cálculo usando **EDE** ya fueron desarrolladas usando tanto las ecuaciones explícitas en v como las explícitas en P

10.5.1. Usando EdEs explícitas en volúmen

En este caso se utiliza la ecuación (10.84)

$$\ln \hat{\Phi}_i = \int_0^P (\hat{z}_i - 1) \frac{dP}{P}$$

A modo de ejemplo elegiremos la **EDE** propuesta por Pitzer y Curl (ecuaciones (10.87)-??). En este caso se tiene

$$z_m = 1 + \left(\frac{B_m(T)}{R} \right) \frac{P}{T} \quad \text{válida en el intervalo} \quad P \leq 0,5 T \frac{\sum_{i=1}^C y_i P_{c_i}}{\sum_{i=1}^C y_i T_{c_i}}$$

Aplicando la definición de propiedades parciales molares tenemos

$$\hat{z}_i = \left(\frac{\partial(n z_m)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = 1 + \left(\frac{\partial(n B_m)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \frac{P}{R T} \quad (10.115)$$

de donde resulta

$$(\hat{z}_i - 1) = \left(\frac{\partial(n B_m)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \frac{P}{R T} \quad (10.116)$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación (10.88) se obtiene

$$\ln \hat{\Phi}_i = \frac{1}{R T} \int_0^P \left(\frac{\partial(n B_m)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dP = \frac{P}{R T} \left(\frac{\partial(n B_m)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (10.117)$$

donde la derivada parcial indicada se evalúa utilizando la definición de B_m dada por la ecuación (10.88).

Si esta ecuación se reescribe de la forma

$$n B_m(T) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C n_i n_j B_{ij}(T) \quad (10.118)$$

y luego se evalúa la derivada parcial indicada en la ecuación (10.117), sustituyendo el resultado en la misma ecuación y reordenando los términos, se tiene

$$\ln \hat{\Phi}_i = \frac{P}{RT} \left[B_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^C \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^C y_j y_k (2\delta_{ij} - \delta_{jk}) \right] \quad (10.119)$$

donde $j \neq i, k \neq i$, y

$$\delta_{ij} = 2 B_{ji} - B_j - B_i \quad (10.120)$$

$$\delta_{jk} = 2 B_{jk} - B_j - B_k \quad (10.121)$$

con $\delta_{ii} = \delta_{kk} = 0$ y $\delta_{ki} = \delta_{ik}$.

Aplicando la ecuación (10.119) a un sistema binario se obtienen las expresiones

$$\ln \hat{\Phi}_1 = \frac{P}{RT} [B_{11} + y_2^2 \delta_{12}] \quad (10.122)$$

$$\ln \hat{\Phi}_2 = \frac{P}{RT} [B_{22} + y_1^2 \delta_{12}] \quad (10.123)$$

con

$$\delta_{12} = 2 B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

Ejercicio 10.5.1. Para el sistema gaseoso etileno(1)-propileno(2) a 150°C , 30 bar y composición $y_1 = 0,30$ determine los coeficientes de fugacidad parcial y las fugacidades parciales para ambos componentes, como así también la fugacidad de la mezcla suponiendo que es válida:

1. La ecuación de Pitzer y Curl.
2. La ecuación de estado del gas ideal.

Datos:

Tabla 10.4: Valores críticos y del factor acéntrico

Propiedad	Etileno(1)	Propileno(2)
T_c (K)	282	365.6
P_c (bar)	50.4	46.65
z_c	0.281	0.289
v_c ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	131.0	188.4
ω	0.087	0.0140

Solución:

1. Usando la ecuación de Pitzer y Curl debemos recordar que

$$\ln(\hat{\phi}_1) = \frac{P}{RT} (B_{11} + y_2^2 \delta_{12})$$

$$\ln(\hat{\phi}_2) = \frac{P}{RT} (B_{22} + y_1^2 \delta_{12})$$

con

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

Para el cálculo de los segundos coeficientes del virial para compuestos puros usaremos la correlación

$$\left(\frac{B_{ii}(T) P_{c_i}}{R T_{c_i}} \right) = \mathbb{B}(T_r) = \mathbb{B}^o(T_r) + \omega_i \mathbb{B}^1(T_r)$$

donde

$$\mathbb{B}^o(T_r) = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}}$$

$$\mathbb{B}^1(T_r) = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}}$$

Para el segundo coeficiente del virial cruzado usaremos la misma correlación pero con los datos críticos calculados usando las reglas de Lorentz:

$$\omega_{12} = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} = 0,1135$$

$$T_{c_{12}} = \sqrt{T_{c_1} \cdot T_{c_2}} = 330,24 \text{ K}$$

$$v_{c_{12}} = \left(\frac{v_{c_1}^{1/3} + v_{c_2}^{1/3}}{2} \right)^3 = 157,966 v_c \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$$

$$z_{c_2} = \frac{z_{c_1} + z_{c_2}}{2} = 0,285$$

$$P_{c_{12}} = z_{c_{12}} \cdot R \cdot \frac{T_{c_{12}}}{v_{c_{12}}} = 49,536 \text{ bar}$$

Sustituyendo se tiene

$$\mathbb{B}_{11} = -0,14955 \quad y \quad B_{11} = -73,58864 \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$$

$$\mathbb{B}_{22} = -0,24456 \quad y \quad B_{22} = -159,34941 \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$$

$$\mathbb{B}_{12} = -0,19194 \quad y \quad B_{12} = -106,38561 \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$$

$$\delta_{12} = 20,16682 \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$$

Introduciendo los valores calculados en las ecuaciones para el cálculo de los coeficientes de fugacidad parcial se obtiene

$$\hat{\Phi}_1 = 0,94712 \quad y \quad \hat{f}_1 = \hat{\Phi}_1 \cdot x_1 \cdot P = 8,52411 \text{ bar}$$

$$\hat{\Phi}_2 = 0,87430 \quad y \quad \hat{f}_2 = \hat{\Phi}_2 \cdot x_2 \cdot P = 18,36022 \text{ bar}$$

Aplicando ahora el teorema de Euler se puede calcular el coeficiente de fugacidad de la mezcla

$$\Phi_m = \exp \left(x_1 \cdot \ln \left(\hat{\Phi}_1 \right) + x_2 \cdot \ln \left(\hat{\Phi}_2 \right) \right) = 0,89554$$

y por lo tanto

$$f_m = \Phi_m \cdot P = 26,86608 \text{ bar}$$

2. Usando la ecuación de estado del gas ideal tenemos que todos los coeficientes de fugacidad son iguales a la unidad y por lo tanto

$$\hat{\Phi}_1 = 1 \quad y \quad \hat{f}_1 = x_1 \cdot P = 9 \text{ bar}$$

$$\hat{\Phi}_2 = 1 \quad y \quad \hat{f}_2 = x_2 \cdot P = 21 \text{ bar}$$

$$\Phi_m = 1 \quad y \quad f_m = 30 \text{ bar}$$

10.5.2. Usando EdEs explícitas en presión

La ecuación apropiada a utilizar es la (10.85), a partir de la cual al utilizar una ecuación cúbica y siguiendo un procedimiento como el desarrollado en el apéndice se obtiene

$$\ln \hat{\Phi}_i = \frac{b_i}{b_m} (z_m - 1) - \ln (z_m - \beta) - \hat{q}_i I \quad (10.124)$$

donde

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{b_m P}{R T}; & z &= \frac{P}{\rho R T} = \frac{P v}{R T} & \text{y por lo tanto} & \frac{\beta}{z_m} = \rho b_m \\ b_m &= \sum_{i=1}^C y_i b_i; & q_m &= \frac{a_m}{b_m R T} & \text{y} & a_m = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j a_{ij} \\ a_{ij} &= \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) & a_{ii} &= a_{c_{ii}} \alpha_{ii}(T_r, \omega) \\ a_{ii} &= a_i = \frac{\Psi R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \\ \hat{q}_i &= \left(\frac{\partial(n q_m)}{\partial n_i} \right)_{T, n_j} = q_m \left(1 + \frac{\hat{a}_i}{a_m} - \frac{\hat{b}_i}{b_m} \right) \\ \hat{a}_i &= \left(\frac{\partial(n a_m)}{\partial n_i} \right)_{T, n_j} = \left(\frac{\partial \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C n_i n_j a_{ij} \right)}{\partial n_i} \right)_{T, n_j} = 2 y_i a_{ii} + 2 \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^C y_j \sqrt{a_{ii} a_{jj}} - a_m \\ \hat{b}_i &= \left(\frac{\partial(n b_m)}{\partial n_i} \right)_{T, n_j} = b_i \\ I &= \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \frac{z_m + \sigma \beta}{z_m + \epsilon \beta} \end{aligned}$$

donde Ψ , Ω , σ y ϵ son valores propios de la ecuación cúbica utilizada. En el caso de la ecuación de Peng y Robinson $\Psi = 0,45724$, $\Omega = 0,07780$, $\sigma = (1 + \sqrt{2})$ y $\epsilon = (1 - \sqrt{2})$ y

$$\alpha_{ii}(T_r, \omega) = [1 + (0,37464 + 1,5422 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2) (1 - T_r^{0,5})]^2$$

10.6. Cálculo del potencial químico en términos de la función fugacidad. Definición de actividad

Ya hemos visto las siguiente ecuación

$$(d\mu_i)_{T, \vec{x}} = R T d \ln \hat{f}_i$$

y, como se indica, solo deben utilizarse recorriendo un camino isotérmico. Es simple de integrar pero para usarla debe conocerse el valor del potencial químico, y por ende de la fugacidad, en algún estado que llamaremos de referencia. De esta forma tendremos

$$\mu_i(T, P, \vec{x}) - \mu_i^+(T, P^+, \vec{x}^+) = R T \ln \frac{\hat{f}_i(T, P, \vec{x})}{f_i^+(T, P^+, \vec{x}^+)} \quad (10.125)$$

Frecuentemente el estado de referencia es el compuesto puro a la temperatura del sistema pero a una presión de conveniencia, que eventualmente puede ser la presión del sistema.

La relación de fugacidades que aparece en el lado derecho de la ecuación (10.125) se conoce con el nombre de función actividad, y por lo tanto la reescribiremos como

$$\mu_i(T, P, \vec{x}) = \mu_i^+(T, P^+, \vec{x}^+) + R T \ln a_i$$

y para simplificar la escritura se darán por sobreentendidas las restricciones de modo que escribiremos

$$\mu_i = \mu_i^+ + R T \ln a_i \quad (10.126)$$

Para que esta ecuación pueda utilizarse es condición esencial que el potencial químico y la fugacidad del estado de referencia sean conocidos o calculables a la temperatura \mathbf{T} del sistema. Si para el cálculo utilizáramos el concepto de la caja de van't Hoff entonces $f_i^+ = f_i(T, P)$.

10.6.1. Soluciones ideales y coeficiente de actividad

Sabemos que a medida que $x_i \rightarrow 1$, $\hat{f}_i \rightarrow f_i$ con una región de aproximación lineal coincidente con el efecto de dilución. Esta región lineal se extenderá sobre un intervalo $x_i - 1$ variable dependiendo de los compuestos que forman la mezcla. En esta región lineal

$$\hat{f}_i = x_i f_i \quad (10.127)$$

ecuación que se conoce con el nombre de *Ley de Lewis y Randall*. Entonces a medida que $x_i \rightarrow 1$

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i} \rightarrow \frac{x_i f_i}{f_i} = x_i \quad (10.128)$$

En la región donde se cumple la Ley de Lewis y Randall se dice que la solución es una **solución ideal** en el sentido de dicha ley. En esta misma región, las composiciones del resto de los componentes estará tendiendo a cero, y para ellos la información experimental acumulada indica que será válida la siguiente expresión lineal

$$\hat{f}_j = H_{j,s}(T, P) x_j \quad (10.129)$$

ecuación que se conoce como *Ley de Henry*. La constante de Henry $H_{j,s}$ debe ser evaluada a la temperatura \mathbf{T} del sistema y tiene el inconveniente de que su valor depende además de la naturaleza del solvente(indicado con una s como segundo subíndice). El solvente a su vez puede ser una mezcla. Una solución que cumple con la ley de Henry se dice que es ideal en el sentido de la ley de Henry. La extensión del segmento $\overline{0 - x_j}$ dentro del cual la Ley se cumple depende de los componentes que conforman la solución. Por las dificultades inherentes a esta ley y debido a la escasez de datos experimentales, su uso generalmente queda restringido al caso en que algunos de los componentes de la mezcla sean gases supercríticos y en condiciones suficientemente alejadas del punto crítico que no se pueda aplicar alguna forma de extrapolación.

Fuera del rango en que la solución se comporta como una solución ideal, especialmente para soluciones líquidas, el cálculo de las propiedades termodinámicas se hace recurriendo a una función que cuantifica la diferencia entre el comportamiento de la solución real respecto de la solución hipotética ideal que sigue las leyes de Lewis y Randall o de Henry.

A esta función se la conoce con el nombre de coeficiente de actividad y se la define como

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i(T, P, \vec{x}_i)}{x_i f_i(T, P)} \quad \text{siendo entonces} \quad \gamma_i = f(T, P, \vec{x}_i) \quad (10.130)$$

Su relación con la función actividad será

$$a_i = \frac{\hat{f}_i(T, P, \vec{x}_i)}{f_i} = \frac{\gamma_i x_i f_i}{f_i} = \gamma_i x_i \quad \text{con} \quad \gamma_i = f(T, P, \vec{x}) \quad (10.131)$$

Esta nueva función cumple con las siguientes restricciones

$$\gamma_i \rightarrow 1 \quad \text{cuando} \quad x_i \rightarrow 1 \quad \text{haciendo que} \quad \widehat{f}_i \rightarrow x_i f_i \quad (10.132)$$

Es evidente que el significado físico de la nueva función es

$$\gamma_i(T, P, \vec{x}_i) = \frac{\widehat{f}_i(T, P, \vec{x}_i)}{x_i f_i(T, P)} \equiv \frac{\text{comportamiento de la solución real}}{\text{comportamiento de la solución ideal}} \quad (10.133)$$

y si el $\ln \gamma_i > 0$ se dirá que la solución presenta una desviación positiva ($\gamma_i > 1$), mientras que si el $\ln \gamma_i < 0$ se dirá que presenta una desviación negativa ($\gamma_i < 1$).

Ahora, si como definición de solución ideal usamos la Ley de Henry, el cálculo del comportamiento real puede hacerse por comparación con la solución ideal, definiendo al coeficiente de actividad de la siguiente forma

$$\gamma_i^\infty = \frac{\widehat{f}_i(T, P, \vec{x}_i)}{x_i H_{i,s}(T, P)} \quad \text{siendo entonces} \quad \gamma_i^\infty = f(T, P, \vec{x}_i) \quad (10.134)$$

$$a_i = \frac{\widehat{f}_i(T, P, \vec{x}_i)}{H_{i,s}(T, P)} = \frac{\gamma_i^\infty x_i H_{i,s}}{H_{i,s}} = \gamma_i^\infty x_i \quad \text{con} \quad \gamma_i^\infty = f(T, P, \vec{x}) \quad (10.135)$$

$$\gamma_i^\infty \rightarrow 1 \quad \text{cuando} \quad x_i \rightarrow 0 \quad \text{haciendo que} \quad \widehat{f}_i \rightarrow x_i H_{i,s} \quad (10.136)$$

El significado físico del coeficiente de actividad es similar al dado para el caso de cumplimiento de la Ley de Lewis y Randall. Extrapolando la Ley de Henry a $x_i = 1$ el punto de corte con la coordenada será la fugacidad del componente puro, pero si puro se comportara como a dilución infinita. Por lo tanto resulta evidente que la constante de Henry es una fugacidad ficticia

$$H_{i,s}(T, P) = \widehat{f}_i^\infty \quad (10.137)$$

Para finalizar vamos a suponer que calculamos el potencial químico usando la función fugacidad parcial y dos estados de referencia diferentes, es decir

$$\mu_i = \mu_i^\dagger + R T \ln \frac{\widehat{f}_i}{f_i^\dagger} = (\mu_i^\dagger - R T \ln f_i^\dagger) + R T \ln \widehat{f}_i \quad (10.138)$$

$$\mu_i = \mu_i^\ddagger + R T \ln \frac{\widehat{f}_i}{f_i^\ddagger} = (\mu_i^\ddagger - R T \ln f_i^\ddagger) + R T \ln \widehat{f}_i \quad (10.139)$$

Para una solución dada, ambas ecuaciones deben dar el mismo valor del potencial químico y como la fugacidad parcial de un componente de la solución es una función única dada la temperatura, presión y composición, deberá forzosamente cumplirse que los términos entre paréntesis de ambas ecuaciones sean iguales, por lo que

$$\mu_i^\dagger = \mu_i^\ddagger + R T \ln \frac{f_i^\dagger}{f_i^\ddagger} \quad (10.140)$$

que marca el hecho de que los estados de referencia son en principio interconvertibles.

10.6.2. Relación entre la ley de Lewis y Randall y la ley de Hensy

La introducción de estas leyes fue hecha en forma intuitiva y ajustadas a la experiencia, pero también se pueden presentar como una situación límite. Así la ley de Lewis y Randal puede presentarse como

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{\widehat{f}_i}{x_i} = f_i$$

y la de Henry como

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i} = \frac{0}{0} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{d\hat{f}_i}{dx_i} = H_i$$

donde para resolver la indeterminación se utilizó la regla de *l'Hospital*.

Si ahora aplicamos la ecuación de Gibbs-Duhem a una mezcla binaria a T y P constante en términos de la energía libre de Gibbs, se tiene que

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = x_1 d \ln \hat{f}_1 + x_2 d \ln \hat{f}_2 = 0$$

Partiendo de esta ecuación, dividiendo m. a m. por la diferencial dx_1 , teniendo en cuenta que $dx_1 = -dx_2$ y reordenando se tiene que

$$x_1 \left(\frac{d \ln \hat{f}_1}{dx_1} \right) = x_2 \left(\frac{d \ln \hat{f}_2}{dx_2} \right)$$

Desarrollando la función logaritmo natural esta ecuación puede reescribirse como

$$\frac{(d\hat{f}_1/dx_1)}{(\hat{f}_1/x_1)} = \frac{(d\hat{f}_2/dx_2)}{(\hat{f}_2/x_2)}$$

Aplicando límites miembro a miembro para $x_1 \rightarrow 1$ mientras $x_2 \rightarrow 0$ se tiene

$$\frac{1}{\hat{f}} \frac{d\hat{f}_1}{dx_1} \Big|_{x_1=1} = \frac{\frac{d\hat{f}_2}{dx_2} \Big|_{x_2=0}}{\lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_2}{x_2}} = 1$$

de donde se concluye que

$$\frac{d\hat{f}_1}{dx_1} \Big|_{x_1=1} = f_1$$

que representa la ley de Lewis-Randal, y se demuestra que mientras un compuesto la obedece el otro se comportará según la ley de Henry.

10.6.3. Introducción a propiedades exceso

Si escribimos la expresión que permite el cálculo del potencial químico en función de la fugacidad tenemos

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_o + RT \ln(\hat{f}_i) && \text{para una solución real} \\ \mu_i^{si} &= \mu_o + RT \ln(x_i f_i) && \text{para una solución ideal} \end{aligned}$$

Restando miembro a miembro estas ecuaciones se tiene la definición del potencial químico exceso

$$\mu_i - \mu_i^{si} = \mu_i^E = RT \ln\left(\frac{\hat{f}}{x_i f_i}\right) = RT \ln(\gamma_i) \quad (10.141)$$

Esta nueva familia de propiedades termodinámicas se desarrollarán más detenidamente más adelante.

10.7. Relación del potencial químico y del coeficiente de fugacidad parcial con T y P

Para un sistema simple cerrado multicomponente vimos que

$$G(T, P, \vec{n}) = H - T S \quad \text{Ecuación constitutiva} \quad (10.142)$$

$$dG = -S dT + V dP + \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i \quad \text{cambio diferencial} \quad (10.143)$$

Si ahora diferenciamos la función (G/RT) se obtiene que

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{1}{RT} dG - \frac{G}{RT^2} dT \quad (10.144)$$

donde introduciendo las ecuaciones (10.142) y (10.143) y simplificando se tiene

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = -\frac{H}{RT^2} dT + \frac{V}{RT} dP + \sum_{i=1}^C \frac{\mu_i}{RT} dn_i \quad (10.145)$$

En consecuencia se concluye que

$$\left(\frac{\partial(G/(RT))}{\partial T}\right)_{P, \vec{n}} = -\frac{H(T, P, \vec{n})}{RT^2} \quad (10.146)$$

$$\left(\frac{\partial(G/(RT))}{\partial P}\right)_{T, \vec{n}} = \frac{V(T, P, \vec{n})}{RT} \quad (10.147)$$

La ecuación (10.146) es conveniente para corregir la energía libre de Gibbs por temperatura si se tiene la información necesaria para el cálculo del contenido entálpico, mientras que la ecuación (10.147) es interesante para corregirlo por la presión si se tuvieran tablas de volúmenes molares o una ecuación de estado apropiada. La ecuación (10.145) es también aplicable a mezclas reales o hipotéticas que se comportan como gas ideal (gi) quedando como

$$d\left(\frac{G^{gi}}{RT}\right) = -\frac{H^{gi}}{RT^2} dT + \frac{V^{gi}}{RT} dP + \sum_{i=1}^C \frac{\mu_i^{gi}}{RT} dn_i \quad (10.148)$$

Restando miembro a miembro esta ecuación de la ecuación (10.145) se obtiene la ecuación

$$d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = -\frac{H^R}{RT^2} dT + \frac{V^R}{RT} dP + \sum_{i=1}^C \frac{\mu_i^R}{RT} dn_i \quad (10.149)$$

que relaciona entre si las propiedades residuales G^R , H^R , μ_i^R y V^R . Como se demostró al introducir propiedades parciales molares, esta ecuación puede también escribirse de la forma

$$d\left(\frac{g_m^R}{RT}\right) = -\frac{h_m^R}{RT^2} dT + \frac{v_m^R}{RT} dP + \sum_{i=1}^C \frac{\mu_i^R}{RT} dx_i \quad (10.150)$$

Analizando algunos de los términos de la ecuación (10.150), para un sistema multicomponente simple cerrado, tenemos que

$$\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \left(\frac{n g_m^R}{RT}\right) = n \left(\frac{g_m - g_m^{g_i}}{RT}\right) = n \ln \phi_m \quad (10.151)$$

$$\frac{\mu_i^R}{RT} = \frac{\mu_i - \mu_i^{g_i}}{RT} = \ln \hat{\phi}_i \quad (10.152)$$

las cuales introducidas en la ecuación (10.150) conducen a la expresión

$$d(n \ln \phi_m) = -\frac{n h^R}{RT^2} dT + \frac{n v^R}{RT} dP + \sum_{i=1}^C \ln \hat{\phi}_i dn_i \quad (10.153)$$

De esta ecuación resulta que

$$\ln \hat{\phi}_i = \left(\frac{\partial (n \ln \phi_m)}{\partial n_i}\right)_{TPn_j} \quad (10.154)$$

que define al $\ln \hat{\phi}_i$ como la propiedad parcial molar de la función $(n \ln \phi_m)$.

Ejercicio 10.7.1. Una mezcla gaseosa ternaria tiene la siguiente composición: 20 % de A, 35 % de B y 45 % de C a 60 atm y 75°C. Si los coeficientes de fugacidad parciales tienen los valores: para A de 0,7, para B de 0,6 y para C de 0,9, calcular el coeficiente de fugacidad y la fugacidad de la mezcla.

Solución:

Debe recordarse que el logaritmo natural de la fugacidad parcial es una propiedad parcial molar. Por tanto aplicando el teorema de Euler se tiene que

$$\ln(\Phi_m) = 0,2 \cdot \ln(0,7) + 0,35 \cdot \ln(0,6) + 0,45 \cdot \ln(0,9)$$

de donde resulta que

$$\begin{aligned} \Phi_m &= 0,743 \\ f_m &= \Phi_m \cdot 60 \text{ atm} = 44,559 \text{ atm} \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que en la ecuación (10.153) las derivadas cruzadas deben ser iguales, se obtienen las ecuaciones que determinan la dependencia del coeficiente de fugacidad parcial $\ln \hat{\phi}_i$, con la temperatura y la presión.

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial T}\right)_{P,n} = - \left[\frac{\partial \left(\frac{H^R}{RT^2}\right)}{\partial n_i} \right]_{TPn_j} = -\frac{\hat{h}_i^R}{RT^2} = -\frac{\hat{h}_i - h_i^{g_i}}{RT^2} \quad (10.155)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \left[\frac{\partial \left(\frac{V^R}{RT}\right)}{\partial n_i} \right]_{TPn_j} = \frac{\hat{v}_i^R}{RT} = \frac{\hat{v}_i - v_i^{g_i}}{RT} \quad (10.156)$$

El uso de estas ecuaciones estará limitado al rango de aplicabilidad de la ecuación de estado cuyo uso estemos considerando. Para sistemas condensados la disponibilidad de una ecuación de estado es limitada, y con frecuencia se obtienen resultados tan solo aproximados. En estos casos pueden utilizarse alternativas que se desarrollarán al tratar el tema de equilibrio de fases.

Utilizando las ecuaciones (10.155), (10.156) y el teorema de Euler, se puede calcular el contenido entálpico molar y el volumen molar de mezclas mediante las ecuaciones

$$h_m = \sum_{i=1}^C x_i \hat{h}_i = \sum_{i=1}^C x_i \left(h_i^{g_i} - R T^2 \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial T} \right)_{P,n} \right) \quad (10.157)$$

$$v_m = \sum_{i=1}^C x_i \hat{v}_i = \sum_{i=1}^C x_i \left(v_i^{g_i} + R T \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial P} \right)_{T,n} \right) \quad (10.158)$$

Una forma equivalente de la ecuación (10.154) resulta

$$d(\ln \phi_m) = -\frac{h^R}{R T^2} dT + \frac{v^R}{R T} dP + \sum_{i=1}^C \ln \hat{\phi}_i dx_i \quad (10.159)$$

de donde en forma similar pueden obtenerse las ecuaciones

$$h_m = h_m^{g_i} - R T^2 \left(\frac{\partial \ln \phi_m}{\partial T} \right)_{P,n} \quad (10.160)$$

$$v_m = v_m^{g_i} + R T \left(\frac{\partial \ln \phi_m}{\partial P} \right)_{T,n} \quad (10.161)$$

Similarmente de las ecuaciones (10.122) y (10.123) se tiene

$$\hat{h}_i = h_i^{g_i} - R T^2 \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial T} \right)_{P,n}$$

$$\hat{v}_i = v_i^{g_i} + R T \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial P} \right)_{T,n}$$

y aplicando el teorema de Euler resulta

$$h_m = \sum_{i=1}^C x_i \hat{h}_i = \sum_{i=1}^C x_i \left[h_i^{g_i} - R T^2 \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial T} \right)_{P,n} \right]$$

$$v_m = \sum_{i=1}^C x_i \hat{v}_i = \sum_{i=1}^C x_i \left[v_i^{g_i} + R T \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial P} \right)_{T,n} \right]$$

Lecturas opcionales

10.8. Predicción de volumen de líquido saturado

Para el cálculo de fugacidades de sustancias puras líquidas subenfriadas, hacen falta datos de volúmenes molares. El problema estaría resuelto si contáramos con tablas extensas de densidades, lo cual no es el caso. Para condiciones suficientemente alejadas del punto crítico hemos hecho uso de la correlación de Rackett y de la aproximación de que el líquido es incompresible. También hemos hecho uso de una correlación basada en el principio de los estados correspondientes, pero la misma requiere de datos confiables de volúmenes críticos o de un buen dato experimental para el volumen molar bajo condiciones conocidas. Por otro lado se analizó la posibilidad de predecirlos haciendo uso de ecuaciones de estado apropiadas, pero como hemos comentado los resultados no son del todo satisfactorios. Para mejorarlos se están haciendo importantes esfuerzos, pero no se analizarán porque escapan del alcance de este libro.

Una variante del método de Rackett es la introducida por Spencer y Danner (Calvin F. Spencer and Ronald P. Danner, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 17(2), 236-241, 1972)

$$v_l^s = \frac{RT_c}{P_c} z_{RA}^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} \quad (10.162)$$

donde z_{RA} es un parámetro evaluado por reducción de datos experimentales. En la tabla se reporta su valor para un conjunto de 36 hidrocarburos. Para aquellos que no estén en esta tabla todavía se puede recurrir a la correlación de Rackett, cuya precisión sin embargo es inferior.

10.9. Problemas.

10.1. Calcule el coeficiente de fugacidad y la función (g^R/RT) para el SO_2 a 646,20 K y 394,20 bar, utilizando

1. Las tablas de Lee-Kesler
2. La ecuación de Pitzer y Curl
3. La ecuación de estado de Peng y Robinson

Datos para el SO_2 :

$$T_c = 430,8 [K], P_c = 78,84 [bar] \text{ y } \omega = 0,245$$

10.2. La tensión de vapor para el etanol es de 505 kPa a $126^\circ C$, y el segundo coeficiente del virial a esta temperatura es de $-523 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

1. Calcule la fugacidad del etanol en el punto de saturación a $126^\circ C$, suponiendo que se comporte como gas ideal.
2. Calcule la fugacidad del etanol como vapor saturado a $126^\circ C$ suponiendo que el comportamiento de los vapores de etanol pueda describirse con la ecuación del virial truncada después del segundo coeficiente del virial.
3. Suponiendo que el coeficiente de compresibilidad isotérmico del etanol líquido tiene el valor $\kappa_T = 1,09 \times 10^{-6} \text{ kPa}^{-1}$, y usando el dato del punto precedente calcule la fugacidad del etanol líquido a 25 MPa y a $126^\circ C$ suponiendo
 - Que el etanol líquido es incompresible.
 - Usando el dato de compresibilidad isotérmica dado arriba.

10.3. Aplicando la ecuación de Peng-Robinson a propano almacenado a 300 [K] y 9,866 [bar] se encuentra que existen tres raíces reales. Se genera una discusión entre los que sostienen la posibilidad de que existan dos fases en equilibrio: líquido-vapor, y los que sostienen que no. A usted se le ocurre que hay una forma sencilla de terminar con la discusión utilizando las raíces encontradas?. Cual sería su respuesta?

Datos básicos para el propano.

Tabla 10.5: Valores críticos y del factor acéntrico para el propano.

Propiedad	CCL_4
T_c (K)	369,8
P_c (bar)	42,48
z_c	0,276
v_c ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)	200,0
ω	0,152

10.4. Determine la fugacidad parcial del etano (1) y del nitrógeno (2) en una mezcla equimolar gaseosa de estos compuestos a 430 K y 40.85 atm (4139.13 kPa). Utilice para sus cálculos:

1. La ecuación de estado virial truncada según Pitzer y Curl.
2. La ecuación de estado de Soave.
3. La ecuación de Redlich-Kwong

Datos de compuestos puros.

10.5. Use la información dada en el ejercicio anterior para evaluar los coeficientes de fugacidad parcial como función de la composición de los componentes bajo las mismas condiciones de presión y de temperatura. Grafique los resultados en una sola figura en función de la fracción molar y analice sus características.

Tabla 10.6: Valores críticos y del factor acéntrico

Propiedad	Etano (1)	Nitrógeno (2)
T_c (K)	305,30	126,2
P_c (bar)	48,72	34,0
z_c	0,279	0,289
v_c (cm ³ mol ⁻¹)	145,5	89,2
ω	0,100	0,038

10.6. Calcule la fugacidad y el coeficiente de fugacidad en función de la presión para el tetracloruro de carbono a una temperatura reducida $Tr=0.9$. Presente los resultados en forma de gráficas en función de la presión reducida para el rango 0 a 1.2. Uno de los puntos obligatorios de cálculo será el correspondiente a vapor saturado. Para obtener la información necesaria utilice las siguientes ecuaciones de estado:

1. Pitzer y Curl.
2. Peng y Robinson.

Datos básicos para el tetracloruro de carbono.

Tabla 10.7: Valores críticos y del factor acéntrico

Propiedad	CCl_4
T_c (K)	556,4
P_c (bar)	45,6
z_c	0,272
v_c (cm ³ mol ⁻¹)	276,0
ω	0,193

10.7. Para el sistema etano (1)/propano (2) como gas, calcule \hat{f}_1 , \hat{f}_2 , $\hat{\phi}_1$ y $\hat{\phi}_2$ a 100°C y 35 [bar], con una composición $y_1 = 0,40$

1. Aplicando la ecuación de Pitzer y Curl para soluciones reales
2. Suponiendo que la mezcla se comporta como solución ideal.
3. Suponiendo que la mezcla se comporta como gas ideal.

Datos:

Ver tabla (10.8)

Tabla 10.8: Propiedades básicas para los compuestos del problema.

Compuesto	PM[G/MOL]	T_c [K]	P_c [bar]	v_c [m ³ /mol]	z_c	ω
Etano	30,070	305,3	48,72	145,5	0,279	0,100
Propano	44,097	369,8	42,48	200,0	0,276	0,152

10.8. Para el sistema etano(1)/propano(2) como gas, calcule \hat{f}_1 , \hat{f}_2 , $\hat{\phi}_1$ y $\hat{\phi}_2$ a 100°C y 35[bar] con una composición $y_1=0,40$, suponiendo

- Que la solución obedece a la ecuación de estado RKS.
- Que la mezcla se comporta como una solución ideal.

Tabla 10.9: Propiedades críticas para cada componente del sistema

Compuesto	$PM[g/mol]$	$T_c[K]$	$P_c[bar]$	$v_c[cm^3/mol]$	z_c	ω
Etano (1)	30,070	305,3	48,72	145,5	0,279	0,100
Propano (2)	44,097	369,8	42,48	200,0	0,276	0,152

Datos.

10.9. Una mezcla gaseosa ternaria tiene la siguiente composición molar: 20 % de A, 35 % de B y 45 % de C a 60 atm y 75°C. Si los coeficientes de fugacidad parcial de A, B y C tienen los valores de 0.7, 0.6, y 0.9 respectivamente, calcular la fugacidad de la mezcla.

10.10. Determine la fugacidad del oxígeno a 20°C y 80 [bar] utilizando la siguiente ecuación de estado

$$Pv = 1,07425 - 0,000753P + 0,15 \cdot 10^{-5}P^2$$

donde v es el volumen molar y P la presión en atmósferas. La ecuación es válida únicamente para la isoterma de 20°C.

10.11. Usando la ecuación de Soave estime la fugacidad del propano líquido a una temperatura reducida de 0,8 y una presión reducida de 1,2. Para determinar la presión de saturación y el volumen de líquido saturado utilice las siguientes combinaciones:

- La ecuación de Antoine combinada con la raíz inferior de la ecuación SRK a dicha presión para evaluar v^{Ls} .
- La ecuación de Antoine combinada con la ecuación de Racket para evaluar v^{Ls} .
- La ecuación SRK aplicando el criterio de Maxwell para evaluar la presión de vapor saturado y el v^{Ls} .
- La ecuación SRK aplicando el criterio de igualdad de fugacidades para evaluar la presión de vapor saturado y el v^{Ls} .

Hacer un breve análisis de resultados

10.12. A 25°C y 20[bar] la fugacidad parcial del componente 1 en una mezcla líquida binaria se puede calcular utilizando la ecuación

$$\hat{f}_1 = 50x_1 - 80x_1^2 + 40x_1^3$$

donde x_1 es la fracción molar del componente 1.

Determine

- La fugacidad del componente 1 puro.
- El coeficiente de fugacidad del componente 1 puro.
- La constante de Henry para el componente 1
- La expresión para el coeficiente de actividad 1.
- Si a partir de esta expresión es posible derivar una expresión para la fugacidad parcial del componente dos? Si lo estimara posible que ecuación, de las derivadas en la parte teórica del curso utilizaría?

10.13. Para el sistema $CH_4(1)$, $C_2H_6(2)$ y C_3H_8 en estado gaseoso, estime \hat{f}_1 , \hat{f}_2 , \hat{f}_3 , $\hat{\phi}_1$, $\hat{\phi}_2$ y $\hat{\phi}_3$ a una temperatura de 100°C, presión de 35 bar, $y_1 = 0,21$ y $y_2 = 0,43$

1. Usando la ecuación de Pitzer y Curl

Resultado: 7.48965 bar, 13.25905 bar, 9.7650 bar, 1.019, 0.881 y 0.775

2. Usando la ecuación de Suave

Resultado: 7.73631 bar, 11.0732 bar, 9.04609 bar, 1.0526, 0.73576 y 0.71794. Para la mezcla se obtiene $z_m = 0,83088$, $\phi_m = 0,78625$ y $f_m = 27,5188$ [bar].

3. Suponiendo que la solución se comporta como solución ideal

Resultado: 7.182 bar, 13.25088 bar, 9.56916 bar, 0.977, 0.881 y 0.759

10.14. Para el acetileno determine la presión de saturación usando la ecuación Redlich y Kwong a la temperatura normal de ebullición y a la temperatura $T = (0,85T_c)$.

10.15. Para el acetileno determine la presión de saturación a la temperatura normal de ebullición y a la temperatura $T = (0,85T_c)$ usando la

1. La ecuación de Soave.
2. La ecuación de Peng-Robinson.

10.16. Estime la fugacidad y el coeficiente de fugacidad para isobuteno como gas en las siguientes condiciones

1. Usando la ecuación de Pitzer y Curl a $280^\circ C$ y 20 bar.

Resultado: $f=18.76$ [bar]

2. Usando la correlación de Lee-Kesler a $280^\circ C$ y 100 bar.

Resultado: $f=73.169$ [bar] y $\phi = 0,732$

10.17. Para el acetileno determine la presión de saturación usando la ecuación Redlich y Kwong a las temperaturas de $100^\circ C$ y $T = 0,85T_c$.

10.18. Repita el ejercicio anterior pero utilizando

1. La ecuación de Soave.

Respuesta: $P^{sat} = 1,073$ bar y $P^{sat} = 20,016$ bar respectivamente.

2. La ecuación de Peng-Robinson.

Respuesta: $P^{sat} = 1,09$ bar y $P^{sat} = 19,768$ bar respectivamente

El valor experimental a $T = 0,85 T_c$ es de 19.78 bar.

10.19. Realice una buena estimación de la fugacidad y de g^R/RT para el SO_2 a 600 K y 300 bar.

10.20. Utilizando el criterio de Maxwell y también el de la igualdad de fugacidades en conjunto con la ecuación de estado de Soave, determine la presión de vapor y los volúmenes molares de saturación del metano (líquido y vapor) a 165 K. Compare sus resultados con los valores experimentales: $P_{sat} = 1,937$ MPa, $v_l = 0,003083$ m³/kg y $v_g = 0,03171$ m³/kg

10.21. Demostrar que para ecuaciones de estado explícitas en P ($P=f(T,v)$) el coeficiente de fugacidad para un compuesto puro se puede calcular con la ecuación

$$\ln(\phi_i) = \int_{v_i}^{\infty} (z_i - 1) \frac{dv}{v} + (z_i - 1) - \ln(z_i)$$

10.22. A partir de la información sobre el factor de compresibilidad a $150^\circ C$ dado en la tabla (10.10), elabore gráficas de la fugacidad y del coeficiente de fugacidad en función de la presión para presiones de hasta 500 bar. Compare sus resultados con los que se obtienen usando la ecuación

$$\phi = \exp \left[\left(\mathbb{B}^0 + \omega \mathbb{B}^1 \right) \frac{P_r}{T_r} \right]$$

10.23. Determine la presión de saturación del vapor de agua a $100^\circ C$ utilizando el concepto de fugacidad en el equilibrio con la ecuación de estado de Soave. Compare su resultado con el valor reportado en las tablas de vapor.

10.24. Calcule la fugacidad del 1-buteno a $280^\circ F$ y 450 psia, utilizando los valores experimentales reseñados en la tabla (10.11).

Tabla 10.10: Datos de factor de compresibilidad para CO_2 a $150^\circ C$.

$P(\text{bar})$	z	$P(\text{bar})$	z
10	0.985	100	0.869
20	0.970	200	0.765
40	0.942	300	0.762
60	0.913	400	0.824
80	0.885	500	0.910

Tabla 10.11: Datos de factor de compresibilidad para 1-buteno a $280^\circ F$.

$P(\text{en Psia})$	z
14.9	0.991
100	0.936
200	0.865
300	0.781
400	0.675
450	0.603
500	0.496
600	0.177
800	0.221
1000	0.267

10.25. Calcule el coeficiente de fugacidad y la función (g^R/RT) para el SO_2 a 500 K y 300 bar utilizando

1. Las tablas de Lee-Kesler
2. La ecuación de Pitzer y Curl
3. La ecuación de estado de Soave

10.26. Calcule la fugacidad de isobutileno como un gas en las siguientes condiciones

1. A $280^\circ C$ y 15 bar.
2. A $280^\circ C$ y 105 bar.

Use el método que usted considere más apropiado con la información disponible.

10.27. Calcule la fugacidad para uno de los siguientes casos

1. Ciclopentano a $110^\circ C$ y 275 bar. A $110^\circ C$ la presión de vapor del ciclopentano es de 5.267 bar.
2. 1-Buteno a $120^\circ C$ y 34 bar. A $120^\circ C$ la presión de vapor del 1-buteno es de 25.83 bar

Sin embargo siéntase con la libertad de hacer los cálculos para ambos casos, y de derivar las conclusiones a que hubiera lugar.

10.28. Para los siguientes casos, deduzca la relación entre las fugacidades del estado final e inicial, suponiendo que se trata de un vapor que experimenta un cambio de estado isotérmico

1. De 9000 kPa y $400^\circ C$, a 300 kPa.
2. De 1000 kPa y $300^\circ C$, a 20 kPa

10.29. Calcule la fugacidad de uno de los siguientes líquidos a su temperatura de ebullición normal y a 200 bar

1. n-pentano
2. Isobuteno
3. 1-buteno

10.30. Suponiendo que la fase vapor se comporta de acuerdo con la ecuación de Pitzer y Curl y que el volumen molar de líquido saturado está dado por la ecuación de Rackett (*J. Chem. Eng. Data*, vol. 15, pp. 514-517, 1970)

$$V^{L.sat} = V_c z_c^{(1-T_r)^{2/7}}$$

Grafique la fugacidad (f) y el coeficiente de fugacidad (ϕ) en función de la presión utilizando una correlación apropiada para predecir el segundo coeficiente del virial, para uno de los siguientes casos

1. Cloroformo a $200^\circ C$ para el intervalo 0-40 bar. A $200^\circ C$ la presión de vapor del cloroformo es de 22.27 bar.
2. Isobutano a $40^\circ C$ para el intervalo de presiones de 0 a 10 bar. A $40^\circ C$ la presión de vapor del isobutano es de 5.28 bar.