Universidad Simón Bolívar

Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Trasferencia

De Ponte Moniz, Luis Gabriel

PROBLEMAS DE EQUILIBRIO DE FASES

EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO

PROBLEMA 1 (MEZCLADOR NO IDEAL)

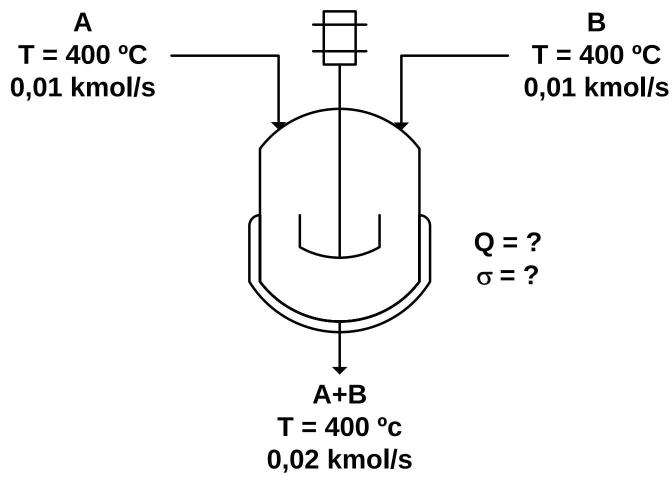
Se tiene una solución líquida formada a partir de una mezcla de dos componentes A y B. El coeficiente de actividad del componente A en la solución a 400 °C y 1 atm viene dado por:

$$\ln(\gamma_A) = -0{,}43(1 - x_A)^2$$

Obtenga una expresión analítica para:

(a) El coeficiente de actividad para el componente B.
(b) La energía libre de Gibbs de mezclado de la solución real.
(c) El calor de mezclado de la solución real.
(d) La entropía de mezclado de la solución real.

Considere el mezclador isotérmico mostrado en la figura donde entra 0,01 kmol/s de A y 0,01 kmol/s de B a 400 °C y sale una mezcla equimolar de A y B a 400 °C.



(e) Encuentre el calor transferido.

(f) Halle la entropía generada si los alrededores se encuentran a 298 K.

(g) Halle una expresión para el cambio de entalpía molar parcial de A y B en función de la composición.

SOLUCIÓN:

(a) A partir de la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$x_A d\ln\gamma_A + x_A d\ln\gamma_A = 0$$

Dividiendo entre dx_A :

$$x_A \frac{d\ln\gamma_A}{dx_A} + x_B \frac{d\ln\gamma_B}{dx_B} = 0$$

Despejando $d\ln\gamma_B / dx_A$:

$$\frac{d\ln\gamma_B}{dx_A} = -\frac{x_A}{x_B}\frac{d\ln\gamma_A}{dx_A}$$

Como $\ln\gamma_A = A(1-x_A)^2$:

$$\frac{d\ln\gamma_B}{dx_A} = -\frac{x_A}{x_B}\frac{d}{dx_A}\left(A(1-x_A)^2\right) = -\frac{x_A}{x_B}\cdot 2A(1-x_A)(-1) = \frac{x_A}{x_B}\cdot 2Ax_B = 2Ax_A$$

Luego integrando

$$\frac{d\ln\gamma_B}{dx_A} = 2Ax_A \quad \Rightarrow \quad d\ln\gamma_B = 2Ax_A dx_A \quad \Rightarrow \quad \int_{\ln(1)}^{\ln\gamma_B} d\ln\gamma_B = \int_0^{x_A} 2Ax_A dx_A$$

$$\ln\gamma_B = \frac{2Ax_A^2}{2} = Ax_A^2 \quad \Rightarrow \quad \ln(\gamma_B) = Ax_A^2$$

(b) La energía libre de Gibbs de exceso viene dada por

$$\frac{g^E}{RT} = x_A \ln\gamma_A + x_B \ln\gamma_B = x_A A x_B^2 + x_B A x_A^2 = A x_A x_B (x_A + x_B) = A x_A x_B$$

$$A = \frac{A_0}{RT}$$

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{A_0}{RT} x_A x_B \quad \Rightarrow \quad g^E = A_0 x_A x_B$$

Y la energía libre de Gibbs de mezclado viene dada por

$$\Delta g = g^E + RT\sum_i x_i \ln x_i = g^E + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta g = A_0 x_A x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

(c) El calor de mezclado viene dado por la siguiente relación termodinámica:

$$\Delta h = h^E = -RT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{g^E}{RT}\right)\right)_{P,x_i}$$

$$\Delta h = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A_0}{RT} x_A x_B\right) = -RT^2 \left(-\frac{A_0}{RT^2} x_A x_B\right) = A_0 x_A x_B$$

(d) La entropía de exceso viene dada por

$$h = g + Ts \quad \Rightarrow \quad s^E = \frac{h^E - g^E}{T} = \frac{A_0 x_A x_B - A_0 x_A x_B}{T} = 0$$

Por lo tanto la entropía de mezclado es

$$\Delta s = s^E - R\sum_i x_i \ln x_i = 0 - R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

El valor de A_0 es

$$\left.\frac{A_0}{RT}\right|_{T\,=\,400\,°\mathrm{C}} = A = -0{,}43 \qquad \Rightarrow \qquad A_0 = -8{,}314 \cdot (400 + 273) \cdot 0{,}43 = -2406\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{kmol}}$$

En la salida del mezclador:

$$\dot{n} = \dot{n}_A + \dot{n}_B = 0{,}01 + 0{,}01 = 0{,}02\ \frac{\mathrm{kmol\ A + B}}{\mathrm{s}}$$

$$x_A = \frac{\dot{n}_A}{\dot{n}} = \frac{0{,}01}{0{,}02} = 0{,}5 = x_B$$

$$\Delta h = A_0 x_A x_B = -2406 \cdot 0{,}5 \cdot 0{,}5 = -601{,}5\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{kmol\ A + B}}$$

(e) El calor transferido es

$$\dot{Q} = 0{,}02\ \frac{\mathrm{kmol\ A + B}}{\mathrm{s}} \cdot \left(-601{,}5\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{kmol\ A + B}}\right) = -12{,}03\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{s}}$$

(f) El cambio de entropía de mezclado viene dado por

$$\Delta s = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) = -8{,}314(0{,}5 \cdot \ln(0{,}5) + 0{,}5 \cdot \ln(0{,}5)) = 5{,}76\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{kmol \cdot K}}$$

La entropía generada es

$$\frac{\dot{Q}}{T_0} + \sigma = \dot{n}\Delta s \qquad \Rightarrow \qquad \sigma = \dot{n}\Delta s - \frac{\dot{Q}}{T_0} = 0{,}02 \cdot 5{,}76 - \frac{(-12{,}03)}{298} = 0{,}156\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{s \cdot K}}$$

(g) El cambio de entalpía molar parcial de A viene dado por la siguiente expresión

$$\Delta\hat{h}_A = \Delta h + x_B \frac{d\Delta h}{dx_A}$$

$$\Delta h = A_0 x_A x_B = A_0 x_A (1 - x_A) = A_0 (x_A - x_A^2)$$

$$\frac{d\Delta h}{dx_A} = \frac{d}{dx_A}\left(A_0(x_A - x_A^2)\right) = A_0(1 - 2x_A)$$

$$\Delta\hat{h}_A = \Delta h + x_B\frac{d\Delta h}{dx_A} = A_0x_Ax_B + x_BA_0(1 - 2x_A) = A_0x_B(x_A + 1 - 2x_A) = A_0x_B(1 - x_A)$$
$$= A_0x_B \cdot x_B = A_0x_B^2$$

Y el cambio de entalpía molar parcial de B se despeja a partir de

$$\Delta h = x_A\Delta\hat{h}_A + x_B\Delta\hat{h}_B \qquad \Rightarrow \qquad \Delta\hat{h}_B = \frac{\Delta h - x_A\Delta\hat{h}_A}{x_B}$$

$$\Delta\hat{h}_B = \frac{\Delta h - x_A\Delta\hat{h}_A}{x_B} = \frac{A_0x_Ax_B - x_A \cdot A_0x_B^2}{x_B} = A_0x_A(1 - x_B) = A_0x_A^2$$

PROBLEMA 2 (MISCIBILIDAD PARCIAL)

Considere un sistema binario (1)/(2) para el cual

$$\frac{g^E}{RT} = x_1x_2(1{,}7 + 2x_1)$$

Se desea saber:

(a) Si es posible que el sistema presente miscibilidad parcial. Describa con palabras y ecuaciones cómo llegó a la conclusión que reporta.

(b) Si hubiera miscibilidad parcial diga cuáles serían las composiciones de la fase líquida sobre la curva espinodal.

(c) Si hubiera miscibilidad parcial tendríamos dos fases liquidas que supondremos alcancen el equilibrio. Si quisiéramos calcular sus composiciones ¿qué ecuaciones adicionales deberíamos utilizar?

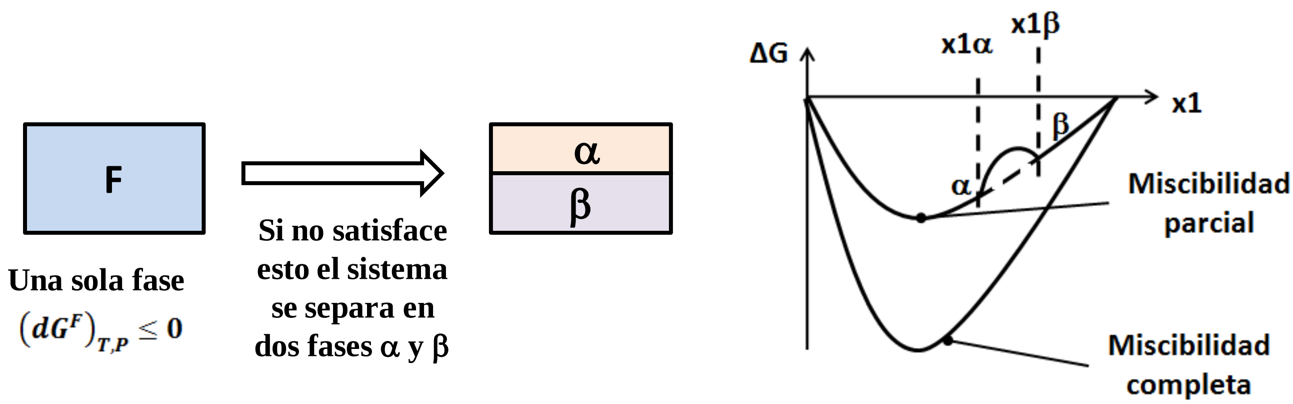
SOLUCIÓN:

(a) ¿Es posible que el sistema presente miscibilidad parcial?

Para una sola fase estable debe satisfacer a T y P constantes para una fase F:

$$(dG^F)_{T,P} \leq 0$$

Esta ecuación proporciona un criterio que se debe satisfacer por cualquier fase sola que sea estable con respecto a la alternativa que separa las dos fases



El criterio de estabilidad sugiere que

$$\frac{d^2\Delta g}{dx_1^2} > 0 \quad \text{concavidad hacia arriba completa}$$

Como Δg de mezclado viene dado por

$$\frac{\Delta g}{RT} = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \frac{g^E}{RT}$$

Entonces

$$\frac{d^2(\Delta g/RT)}{dx_1^2} > 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2}{dx_1^2}\left(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \frac{g^E}{RT}\right) > 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2}{dx_1^2}(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + \frac{d^2}{dx_1^2}\left(\frac{g^E}{RT}\right) > 0$$

$$\frac{d^2(\Delta g/RT)}{dx_1^2} > 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2}{dx_1^2}\left(\frac{g^E}{RT}\right) > -\frac{1}{x_1 x_2}$$

Hay que probar esta condición para probar si una sola fase es estable de lo contrario se tienen dos fases y es parcialmente miscible. Sustituyendo g^E/RT en el criterio:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2(1{,}7 + 2x_1) = 1{,}7x_1x_2 + 2x_1^2x_2 = 1{,}7x_1(1 - x_1) + 2x_1^2(1 - x_1)$$

$$\frac{g^E}{RT} = 1{,}7x_1 - 1{,}7x_1^2 + 2x_1^2 - 2x_1^3 = 1{,}7x_1 + 0{,}3x_1^2 - 2x_1^3$$

$$\frac{d}{dx_1}\left(\frac{g^E}{RT}\right) = 1{,}7 + 2 \cdot 0{,}3x_1 - 2 \cdot 3x_1^2$$

$$\frac{d^2}{dx_1^2}\left(\frac{g^E}{RT}\right) = 2 \cdot 0{,}3 \cdot 1 - 2 \cdot 3 \cdot 2x_1 = 0{,}6 - 12x_1$$

$$\boxed{\frac{d^2}{dx_1^2}\left(\frac{g^E}{RT}\right) = 0{,}6 - 12x_1}$$

Como la segunda derivada no es <u>completamente negativa (o positiva)</u> en el intervalo de composiciones (cambia de signo) entonces puede existir separación de fases en algún intervalo de composiciones, entonces si es posible que el sistema presente miscibilidad parcial.

Resolviendo formalmente la desigualdad:

$$\frac{d^2}{dx_1^2}\left(\frac{g^E}{RT}\right) > -\frac{1}{x_1 x_2} \quad \Rightarrow \quad 0{,}6 - 12x_1 > -\frac{1}{x_1 x_2} \quad \Rightarrow \quad (0{,}6 - 12x_1)x_1(1 - x_1) + 1 > 0$$

Factorizando (comando FACT calculadora HP) proporciona información sobre los intervalos de estabilidad de una sola fase

$$12(x_1 + 0{,}23587)(x_1 - 0{,}39785)(x_1 - 0{,}88802) > 0$$

$$x_1 < 0{,}39785 \quad \text{ó} \quad x_1 > 0{,}88802 \qquad \text{será estable una sóla fase}$$

$$0{,}39785 < x_1 < 0{,}88802 \qquad \text{habrá separación de fases (una sola fase es inestable)}$$

(b) Para hallar x_1^α y x_1^β dada la condición de estabilidad, pueden encontrarse los valores de x_1^α y x_1^β sobre la curva espinodal, ya que este sistema la segunda derivada cambia de signo (o cambia de concavidad).

Las composiciones sobre la curva espinodal serían los valores de x_1 los cuales son los valores límites de la desigualdad planteada anteriormente

$$12(x_1 + 0{,}23587)(x_1 - 0{,}39785)(x_1 - 0{,}88802) = 0$$

$$x_1^\alpha = 0{,}39785 \quad \text{y} \quad x_1^\beta = 0{,}88802$$

(c) Expresando las ecuaciones de equilibrio líquido-líquido para ambos componentes correspondiente a la igualdad de fugacidades en ambas fases

$$\begin{cases} \gamma_1^\alpha x_1^\alpha = \gamma_1^\beta x_1^\beta \\ \\ \gamma_2^\alpha x_2^\alpha = \gamma_2^\beta x_2^\beta \end{cases}$$

Obteniendo las expresiones de los coeficientes de actividad

$$\ln \gamma_1 = \frac{g^E}{RT} + x_2 \frac{d}{dx_1}\left(\frac{g^E}{RT}\right)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{g^E}{RT} - x_1 \frac{d}{dx_1}\left(\frac{g^E}{RT}\right)$$

PROBLEMA 3

Las especies 2 y 3 de una mezcla ternaria son prácticamente inmiscibles entre si mientras que la especie 1 es soluble en ambos líquidos. Se toma un mol de cada especie y se agitan juntas hasta que se alcance el equilibrio entre dos fases: La fase alfa (α) que contiene las especies 1 y 2 y la fase beta (β) que contiene las especies 1 y 3.

Determine las fracciones molares de las especie 1 en la fase α y β si a la T del experimento la energía libre de gibbs está dada por la ecuación:

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)^\alpha = 0{,}4\, x_1{}^\alpha x_2{}^{\alpha}$$

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)^\beta = 0{,}8\, x_1{}^\beta x_3{}^{\beta}$$

Solución:

Sabemos que los componentes 2 y 3 forman dos fases completamente inmiscibles entre sí, en donde el componente 1 se distribuye en ambas fases tal cual se muestra en la figura:

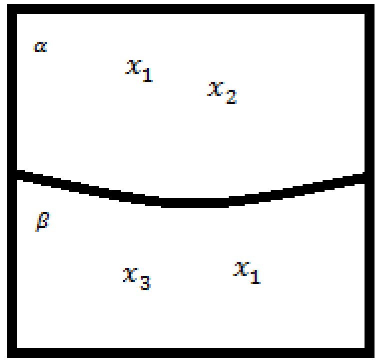


Figura 1. Solubilidad del componente 1 en ambas fases

En equilibrio termodinámico las fugacidades son iguales:

$$\hat{f}_i^{\alpha} = \hat{f}_i^{\beta}$$

$$x_i{}^{\alpha}\gamma_i{}^{\alpha} f_i{}^{L}(T,P) = x_i{}^{\beta}\gamma_i{}^{\beta} f_i{}^{L}(T,P)$$

La fugacidad del líquido como componente puro es igual en ambas pues la presión y temperatura del sistema son iguales en equilibrio de fases:

$$x_i{}^{\alpha}\gamma_i{}^{\alpha} = x_i{}^{\beta}\gamma_i{}^{\beta}$$

El componente que se encuentra en equilibrio con la fase α y con la fase β es el componente (1) por lo cual se cumple que:

$$x_1{}^{\alpha}\gamma_1{}^{\alpha} = x_1{}^{\beta}\gamma_1{}^{\beta}$$

Determinamos los coeficientes de actividad para cada fase considerando que las correlaciones son del tipo margules truncada al primer término:

$$\frac{G^E}{RT} = Ax_1x_2 \;\; \text{Donde} \quad A = \ln\gamma_1{}^{\infty} = \ln\gamma_2{}^{\infty} = \frac{A_0}{RT}$$

Se sabe que para la T del experimento y la fase α A=0,4 y para la fase β A=0,8

Por tanto se obtiene que:

$$ln\gamma_1 = \frac{\widehat{G_i^E}}{RT} = \frac{G^E}{RT} + \; x_2 \; \frac{d}{dx_1}\left(\frac{G^E}{RT}\right)$$

$$ln\gamma_1 = Ax_1x_2 + x_2 \frac{d}{dx_1}(Ax_1x_2)$$

$$ln\gamma_1 = Ax_1x_2 + x_2 \frac{d}{dx_1}\big(Ax_1(1 - x_1)\big) = Ax_1x_2 + Ax_2 \frac{d}{dx_1}(x_1 - {x_1}^2)$$

$$ln\gamma_1 = Ax_1x_2 + Ax_2(1 - 2x_1) = Ax_1x_2 + Ax_2(1 - x_1 - x_1)$$

$$ln\gamma_1 = Ax_1x_2 + Ax_2(\, x_2 - x_1)$$

$$ln\gamma_1 = Ax_1x_2 + A{x_2}^2 - Ax_1x_2 = A{x_2}^2$$

En consecuencia se tiene que para cada fase:

$$ln{\gamma_1}^{\alpha} = 0{,}4(1 - {x_1}^{\alpha})^2$$

$$ln{\gamma_1}^{\beta} = 0{,}8(1 - {x_1}^{\beta})^2$$

Sustituyendo en la ecuación de equilibrio de fases:

$$({x_1}^{\alpha}) \exp(0{,}4(1 - {x_1}^{\alpha})^2) = \left({x_1}^{\beta}\right) \exp\left(0{,}8\left(1 - {x_1}^{\beta}\right)^2\right)$$

Tenemos una ecuación en donde las únicas variables son las composiciones ${x_1}^{\alpha}$ y ${x_1}^{\beta}$, para encontrar una relación entre ambas realizamos un balance de masa.

$$n_1 = n_2 = n_3 = 1mol$$

Los moles totales de la fase alfa:

$$n^{\alpha} = {n_1}^{\alpha} + {n_2}^{\alpha} = {n_1}^{\alpha} + 1$$

Los moles totales de la fase beta:

$$n^{\beta} = {n_1}^{\beta} + {n_3}^{\beta} = {n_1}^{\beta} + 1$$

Los moles totales del componente (1) son:

$${n_1}^{\alpha} + {n_1}^{\beta} = 1 \; \rightarrow {n_1}^{\beta} = 1 - {n_1}^{\alpha}$$

De esta forma obtenemos:

$$x_1{}^{\alpha} = \frac{n_1{}^{\alpha}}{n^{\alpha}} = \frac{n_1{}^{\alpha}}{n_1{}^{\alpha} + 1}$$

$$x_1{}^{\beta} = \frac{n_1{}^{\beta}}{n^{\beta}} = \frac{n_1{}^{\beta}}{n_1{}^{\beta} + 1} = \frac{1 - n_1{}^{\alpha}}{2 - n_1{}^{\alpha}}$$

$$\left(\frac{n_1{}^{\alpha}}{n_1{}^{\alpha} + 1}\right) \exp\left(0{,}4\left(1 - \frac{n_1{}^{\alpha}}{n_1{}^{\alpha} + 1}\right)^2\right) = \left(\frac{1 - n_1{}^{\alpha}}{2 - n_1{}^{\alpha}}\right) \exp\left(0{,}8\left(1 - \frac{1 - n_1{}^{\alpha}}{2 - n_1{}^{\alpha}}\right)^2\right)$$

$$\left(\frac{n_1{}^{\alpha}}{n_1{}^{\alpha} + 1}\right) \exp\left(0{,}4\left(\frac{1}{n_1{}^{\alpha} + 1}\right)^2\right) = \left(\frac{1 - n_1{}^{\alpha}}{2 - n_1{}^{\alpha}}\right) \exp\left(0{,}8\left(\frac{1}{2 - n_1{}^{\alpha}}\right)^2\right)$$

Resolviendo la ecuación implícita tenemos que:

$$n_1{}^{\alpha} = 0{,}59 \quad y \;\; n_1{}^{\beta} = 1 - n_1{}^{\alpha} = 0{,}41$$

$$n^{\alpha} = n_1{}^{\alpha} + 1 = 1{,}59 \qquad y \quad n^{\beta} = n_1{}^{\beta} + 1 = 1{,}41$$

De esta forma se obtiene que:

$$x_1{}^{\alpha} = \frac{n_1{}^{\alpha}}{n^{\alpha}} = \frac{n_1{}^{\alpha}}{n_1{}^{\alpha} + 1} = \frac{0{,}59}{1{,}59} = 0{,}37 \quad \rightarrow \; x_2{}^{\alpha} = 0{,}63$$

$$x_1{}^{\beta} = \frac{n_1{}^{\beta}}{n^{\beta}} = \frac{n_1{}^{\beta}}{n_1{}^{\beta} + 1} = \frac{0{,}41}{1{,}41} = 0{,}29 \quad \rightarrow \; x_3{}^{\beta} = 0{,}71$$