

TESIS CON
FALLAS DE ORIGEN

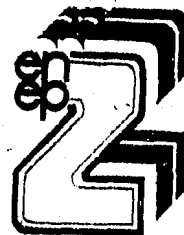
1
2oj.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Escuela Nacional de Estudios Superiores
"ZARAGOZA"

" ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO
TERMODINAMICO DEL EQUILIBRIO DE
FASES EN LA REGION CRITICA "

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N
JUAN MANUEL AGUILAR HERNANDEZ
ALEJANDRO RAFAEL CHIO ARJONA
FERNANDO SALAZAR MENDEZ



JUNIO

1986.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	pag.
CAPITULO I.	
Introducción	1
CAPITULO II. GENERALIDADES.	
2.1.- Introducción	4
2.2.- Relaciones Fundamentales para Sistemas PVT	6
2.3.- Entalpía y Entropía en función de T y P	10
2.4.- Energía Interna y Entropía en Función de T y V	12
2.5.- Propiedades Molares Parciales	13
2.6.- Fugacidad	16
2.7.- Cambios en la Propiedad de Mezclado y Pro- piedades en Exceso	19
2.8.- Funciones Residuales	21
2.9.- Criterios para Equilibrio de Fases.	23
2.10.- Puntos Críticos	26
2.11.- Diagramas de Fases para Mezclas.	29
2.12.- Correlaciones Generalizadas	45
2.13.- Expansiones Viriales	49
2.14.- Ecuaciones Cúbicas	51
2.15.- Condicionamientos para la Elección de Ecuaciones de Estado	62

	pag.
CAPITULO III. CRITERIOS DE ESTABILIDAD Y	
PUNTOS CRITICOS.	
3.1.- Criterios de Estabilidad	65
3.2.- Criterios de Estabilidad y Transformadas de Legendre	76
3.3.- Criterio Necesario y Suficiente de Estabilidad	79
3.4.- Criterios de Estabilidad en el Punto Crítico	82
CAPITULO IV. ECUACION DE ESTADO CUBICA GENERALIZADA	
4.1.- Introducción	87
4.2.- Ecuación de Estado Cúbica Generalizada . .	89
4.3.- Cálculo de Propiedades Termodinámicas. . .	91
CAPITULO V.	
Cálculo de Puntos Críticos para Mezclas	
Multicomponente	98
CAPITULO VI. RESULTADOS DE LOS CALCULOS PARA LA	
PREDICCIÓN DE PUNTOS CRÍTICOS	
6.1.- Programa de Computadora	110
6.2.- Resultados.	111
CAPITULO VII.	
Conclusiones	134
BIBLIOGRAFIA.	137
APÉNDICE	141

CAPITULO I

INTRODUCCION

La predicción de propiedades termodinámicas de gases y líquidos, así como su comportamiento en equilibrio de fases a altas presiones y en la región crítica, ha recibido considerable atención en las últimas décadas. Sin embargo, a pesar de estos estudios no existen modelos confiables en estas zonas y aunque ha habido un incremento en los procesos a altas presiones, en particular en el equipo de fraccionamiento, se siguen teniendo efectos que limitan el rango de operación. En los intercambiadores de calor estos efectos pueden alterar drásticamente el comportamiento de entalpía-temperatura en el área de transferencia. También en los reactores químicos, cuyos efectos pueden influir en la distribución de flujo, selectividad y actividad.

La necesidad de poder predecir el comportamiento del equilibrio de fases y las propiedades termodinámicas para el diseño de procesos que funcionen a presiones altas y en la vecindad de la región crítica, ha influido en el desarrollo de nuevos métodos y técnicas para el logro de dicho propósito.

Los objetivos de este trabajo son el analizar los métodos para la predicción del comportamiento de equilibrio de fases y propiedades termodinámicas en la región crítica y a presiones altas. También dentro de los temas a tratar se encuentra la determinación de los puntos críticos. Por otra parte, como punto adicional está el proponer un modelo general de ecuación cúbica

de estado como modelo PVT.

La termodinámica trata con la energía y sus transformaciones dentro de sí temas macroscópicos, mas especialmente en sistemas donde la temperatura es una coordenada característica y se encuentra cimentada en dos leyes fundamentales que restringen el comportamiento de los sistemas.

El desarrollo de modelos para equilibrio de fases es atractivo para el uso en el diseño de procesos, debido a que proveen un juego completo en la configuración de propiedades termodinámicas de fluidos, utilizando, únicamente un número relativamente pequeño de parámetros de entrada. En los últimos años el uso de ecuaciones de estado cúbicas dentro del diseño de procesos ha sido restringido por su rango de aplicación, pero avances recientes prometen incrementar su uso, como es el caso de las relaciones de Schmidt - Wenzel (1980) y Teja - Patel (1981). Estos puntos se discuten en el capítulo II.

La definición y criterios de estabilidad de fases para sistemas multicomponente son analizados en el capítulo III, así como los principios de la teoría de transformadas de Legendre para el desarrollo de la conversión de funciones termodinámicas y los criterios para el punto crítico.

En el capítulo IV se propone la evaluación de propiedades termodinámicas a partir de una ecuación de estado cúbica generalizada, así como los criterios para la selección de una ecuación de estado que se adapte mejor a un sistema específico.

En el capítulo V se plantea el procedimiento de cálculo de puntos críticos para mezclas multicomponentes por el método de

Khalil y Heidemann (1979), así como las bases y algoritmos para el desarrollo del programa de cómputo de estas variables.

Los ejemplos de algunos sistemas multicomponentes se muestran en el capítulo VI.

En el capítulo VII se analizan los resultados obtenidos y las conclusiones finales del trabajo.

CAPITULO II

GENERALIDADES

2.1.- Introducción

La termodinámica es la ciencia que trata de explicar el concepto de energía y las transformaciones de ésta en sistemas macroscópicos, particularmente en aquellos sistemas en donde la temperatura es la coordenada característica. Todo proceso químico o físico puede ser tratado termodinámicamente.

La termodinámica clásica no incluye el factor tiempo. No es capaz de indicarnos la velocidad a la que se van a llevar a cabo los fenómenos, pero nos provee las ecuaciones para la determinación de estados de equilibrio y la variación de sus condiciones al variar la presión, temperatura y composición de una gran variedad de sistemas.

Todas las relaciones termodinámicas surgen de dos leyes fundamentales que restringen el comportamiento de los sistemas. La primera ley afirma el principio de la conservación de la energía y la segunda, el del aumento de la entropía.

Para sistemas constituidos por fluidos que no tienen influencia por efectos de superficie, de gravedad, eléctricos o magnéticos y que su volumen es función de la temperatura, presión y composición, es decir sistemas PVT, se pueden enumerar cinco postulados termodinámicos, que son consecuencia de las dos leyes fundamentales:

1.- Las propiedades macroscópicas de fluidos homogéneos que existen en equilibrio en sistemas PVT, son función de la temperatura, la presión y la composición solamente (Abbot-Van Ness, 1982).

2.- Existe una propiedad intrínseca llamada energía interna, U , asociada a los sistemas en equilibrio. Para un sistema cerrado, el cambio en U está dado por:

$$dU = dQ - dW \quad (2.1)$$

donde:

Q = calor

W = trabajo

3.- La energía se conserva. El cambio total de energía de un sistema y sus alrededores es cero.

4.- Existe una propiedad intrínseca llamada entropía, S , cuyo cambio puede ser calculado por la relación:

$$dS = dQ / T \quad (2.2)$$

donde:

T = temperatura

5.- El cambio total de entropía de un sistema y sus alrededores es positivo y tiende a cero para un proceso reversible. Es decir:

$$\Delta S_{\text{total}} \geq 0 \quad (2.3)$$

Un proceso es llamado "reversible" si procede a través de

1.- Las propiedades macroscópicas de fluidos homogéneos que existen en equilibrio en sistemas PVT, son función de la temperatura, la presión y la composición solamente (Abbot-Van Ness, 1982).

2.- Existe una propiedad intrínseca llamada energía interna, U , asociada a los sistemas en equilibrio. Para un sistema cerrado, el cambio en U está dado por:

$$dU = dQ - dW \quad (2.1)$$

donde:

Q = calor

W = trabajo

3.- La energía se conserva. El cambio total de energía de un sistema y sus alrededores es cero.

4.- Existe una propiedad intrínseca llamada entropía, S , cuyo cambio puede ser calculado por la relación:

$$dS = dQ / T \quad (2.2)$$

donde:

T = temperatura

5.- El cambio total de entropía de un sistema y sus alrededores es positivo y tiende a cero para un proceso reversible. Es decir:

$$\Delta S_{\text{total}} \geq 0 \quad (2.3)$$

Un proceso es llamado "reversible" si procede a través de

una serie de estados de equilibrio de manera tal que el trabajo hecho por un cambio hacia una dirección a lo largo de una trayectoria es idéntico al trabajo obtenido por un movimiento en la dirección contraria a lo largo de la misma trayectoria (Lee-Edmister, 1904). Esto provoca que cualquier ciclo termodinámico reversible trae consigo un trabajo total igual a cero. En la realidad, todos los procesos son irreversibles con varios grados de desviación con respecto a uno reversible. Un proceso reversible es un límite ideal que puede ser aproximado pero nunca alcanzado. Esto permite tomar a dichos procesos como un estándar para calcular la eficiencia termodinámica de cualquier proceso irreversible.

2.2.- Relaciones Fundamentales Para Sistemas PVT.

En un sistema cerrado, es decir, aquel que no intercambia masa con sus alrededores, la primera ley de la termodinámica puede expresarse como:

$$\Delta U = Q - W \quad (2.4)$$

donde ΔU es el cambio de energía interna.

El calor Q y el trabajo W , atraviesan la frontera entre el sistema y sus alrededores. La figura 2.1 muestra la convención establecida para esta transferencia. Q es la energía transferida como resultado de una diferencia de temperatura entre el sistema y sus alrededores. W es la energía transferida como resultado del movimiento que existe en la frontera del sistema.

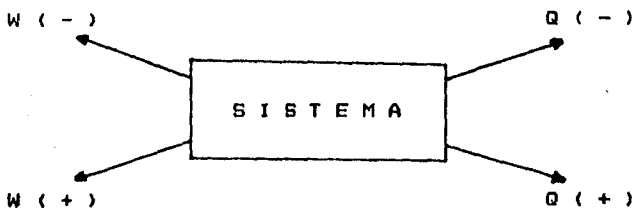


Figura 2.1.- Convención para Q y W

ΔU es independiente de la trayectoria que siga el sistema para llegar de un estado de equilibrio a otro, es decir, sólo depende del estado inicial y final. Este tipo de propiedades son llamadas "funciones de estado". Dentro de la termodinámica existen varias funciones de estas características que generalmente se refieren al valor de la propiedad por mol de fluido. Generalizando pueden denotarse como M y entonces se cumple:

$$\begin{aligned} T \\ M = nM \end{aligned} \quad (2.5)$$

donde:

T
M = Propiedad total del sistema
n = número de moles totales
M = propiedad molar del sistema.

Considerando un sistema cerrado, el número total de moles de una mezcla homogénea es:

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_N \quad (2.6)$$

donde:

n_1, n_2, \dots, n_N = Número de moles de la especie 1, 2, ..., N.

Para un cambio diferencial en un proceso reversible, las ecuaciones (2.1) y (2.2) se convierten en:

$$d(nU) = dQ_{rev} - dW_{rev} \quad (2.7)$$

$$dQ_{rev} = Td(nS) \quad (2.8)$$

De la función trabajo:

$$dW_{rev} = Pd(nV) \quad (2.9)$$

Combinando (2.7), (2.8) y (2.9) se obtiene:

$$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV) \quad (2.10)$$

o sea que:

$$nU = f(nS, nV) \quad (2.11)$$

Expresando esta funcionalidad en forma diferencial:

$$d(nU) = \left(\frac{\partial(nU)}{\partial(nS)} \right)_{nV, n} d(nS) + \left(\frac{\partial(nU)}{\partial(nV)} \right)_{nS, n} d(nV) \quad (2.12)$$

Comparando (2.12) y (2.10):

$$\left(\frac{\partial(nU)}{\partial(nS)} \right)_{nV} = T \quad (2.13)$$

$$\left(\frac{\partial(nU)}{\partial(nV)} \right)_{nS} = -P \quad (2.14)$$

Si n tampoco permanece constante (sistema abierto) la ecuación (2.12) se transforma en:

$$d(nU) = \left(\frac{\partial(nU)}{\partial(nS)} \right)_{nV, n} d(nS) + \left(\frac{\partial(nU)}{\partial(nV)} \right)_{nS, n} d(nV) + \sum_i \left(\frac{\partial(nU)}{\partial n_i} \right) dn_i \quad (2.15)$$

Sustituyendo (2.13), (2.14) en (2.15) y con la definición de potencial químico se obtiene:

$$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV) + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.16)$$

donde:

$$\mu_i = \text{potencial químico de la especie } i$$

La ecuación (2.16) es la relación fundamental para el desarrollo de las ecuaciones que relacionan las propiedades del sistema PVT. Esta ecuación es capaz de describir el cambio en un sistema homogéneo cerrado o abierto. A través del tiempo se ha encontrado conveniente definir tres funciones adicionales alternativas a la ecuación (2.16). Por definición:

$$\text{entalpía} = d(nH) = Td(nS) + nVdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.17)$$

$$\text{energía libre de Helmholtz} = d(nA) = -nSdT - Pd(nV) + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.18)$$

$$\text{energía libre de Gibbs} = d(nG) = -nSdt + nVdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.19)$$

Si n_i es constante entonces $dn_i = 0$, y de las ecs. (2.16) a (2.19) se convierten en:

$$dU = TdS - PdV \quad (2.20)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (2.21)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (2.22)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (2.23)$$

De estas ecuaciones se puede obtener:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \quad (2.24)$$

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \quad (2.25)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_T \quad (2.26)$$

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (2.27)$$

Estas ecuaciones proveen relaciones vitales entre las variables independientes naturales T, P, V, S y las principales funciones termodinámicas U, H, A, G.

Las ecuaciones (2.20) a (2.23) relacionan solamente propiedades termodinámicas, por lo tanto son expresiones diferenciales exactas. La aplicación de la relación de reciprocidad de Maxwell para composición constante en sistemas PVT, genera:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad (2.28)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad (2.29)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (2.30)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.31)$$

Las ecuaciones (2.30) y (2.31) son las más usadas, pues generan un reemplazamiento de las derivadas de la entropía (que es una cantidad no medible) por derivadas de las coordenadas medibles P y V.

2.3.- Entalpía y Entropía en Función de T y P.

Las expresiones para describir los efectos de la temperatura y la presión en las funciones termodinámicas son derivadas de las expresiones generales para H y S y de la relación de Maxwell (2.30).

Para un fluido a composición constante :

$$H = H(T, P) \quad (2.32)$$

$$S = S(T, P) \quad (2.33)$$

Derivando se obtiene :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT \quad (2.34)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT \quad (2.35)$$

El paso siguiente es eliminar las derivadas parciales por cantidades medibles. Definiendo la capacidad calorífica a presión constante, C_p , como :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (2.36)$$

$$C_p = C_p(P, T, x) \quad (2.37)$$

donde x es la composición.

Dividiendo la ec. (2.21) entre dT y restringiéndola a presión constante :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P + V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_P \rightarrow 0 \quad (2.38)$$

Dividiendo (2.21) entre dP a T constante :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V \left(\frac{\partial P}{\partial P} \right)_T \rightarrow 1 \quad (2.39)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V \quad (2.40)$$

Introduciendo el valor de C_p :

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (2.41)$$

Sustituyendo la cuarta relación de Maxwell, ec. (2.31), en (2.40) se obtiene :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.42)$$

Combinando (2.34), (2.36) y (2.42) se produce :

$$dH = C_p dT + \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) dP \quad (2.43)$$

y combinando (2.31), (2.35) y (2.41) :

$$dS = C_p dT/T - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (2.44)$$

2.4.- Energía Interna y Entropía en Función de T y V.

Es más conveniente tomar T y V como variables independientes que T y P, esto se debe, que a composición constante V depende de T y P por medio de ecuaciones de estado. En este caso el trabajo convencional es encontrar U y S.

Usando el mismo procedimiento de la sección 2.3, partimos de:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (2.45)$$

y

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (2.46)$$

Definiendo ahora la capacidad calorífica a volumen constante, C_v , como :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.47)$$

De la ec. (2.20) se puede obtener, dividiendo entre dT a volumen constante :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (2.48)$$

Dividiendo entre dV a T constante :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \quad (2.49)$$

Sustituyendo la ec. (2.47) en (2.48) se obtiene:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = C_v/T \quad (2.50)$$

Con la tercer relación de Maxwell (ec. (2.30)) y la ecuación (2.49):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (2.51)$$

Combinando las ecuaciones (2.45), (2.47) y (2.51):

$$dU = C_v dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \, dV \quad (2.52)$$

Combinando (2.30), (2.46) y (2.50):

$$dS = C_v dT/T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad (2.53)$$

Otras expresiones alternativas para calcular estas propiedades se pueden encontrar en el apéndice C de Abbot-Van Ness (1982), dependiendo de que variable es explícita la función de estado.

2.5.- Propiedades Molares Parciales

Cualquier propiedad extensiva derivada con respecto al número de moles de un componente con temperatura, presión y moles de todos los otros componentes constantes, son llamadas propiedades molares parciales. En el postulado número 1 de la sección 2.1 se afirmó que las propiedades macroscópicas de fluidos homogéneos que existen en equilibrio en un sistema PVT son funciones de la temperatura, presión y composición. Matemáticamente podemos expresar la dependencia funcional de la propiedad M como:

$$M = M(T, P, x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (2.54)$$

Esta propiedad M es intensiva, independiente de la cantidad de fluido. Si ahora representamos a n como el número de moles de la especie i , retomando la ecuación (2.6):

$$n = \sum_i n_i \quad (2.6a)$$

y definimos: $x_i = n_i / n$ (2.55)

Podemos expresar el producto nM como función de:

$$nM = M(T, P, n_1, n_2, \dots, n_N) \quad (2.56)$$

La cantidad nM es proporcional a n y por tanto es una propiedad extensiva. M , en este caso puede representar a cualquier propiedad termodinámica de un solución, por ejemplo, V , U , H , S , C_p , A , o G ; puede representar el factor de compresibilidad Z , el factor de expansibilidad volumétrica β , o la densidad ρ .

Diferenciando (2.56):

$$d(nM) = \left(\frac{\partial(nM)}{\partial T} \right)_{n,P} dT + \left(\frac{\partial(nM)}{\partial P} \right)_{n,T} dP + \sum_i \left(\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i \quad (2.57)$$

El subíndice n , significa constancia en el número total de moles. En función de la composición la ec. (2.57) queda como:

$$d(nM) = n \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT + n \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{x,T} dP + \sum_i \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T,P} dn_i \quad (2.58)$$

El tercer término del segundo miembro de (2.58) se define como la sumatoria de las propiedades molares parciales \bar{M}_i , es decir:

$$\bar{M}_i = \left(\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (2.59)$$

Si se tiene en cuenta que:

$$d(nM) = n dM + M dn \quad (2.60)$$

$$dn_i = d(x_i n) = x_i dn + n dx_i \quad (2.61)$$

sustituyendo (2.60), (2.61) en (2.58) y reordenando:

$$\left[dM - \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT - \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP - \sum_i \bar{M}_i dx_i \right] n + \left[M - \sum_i \bar{M}_i x_i \right] dn = 0 \quad (2.62)$$

Como n y dn son independientes, los términos de dn son cero:

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP + \sum_i \bar{M}_i dx_i \quad (2.63)$$

Sabemos que:

$$M = \sum_i x_i \bar{M}_i \quad (2.64)$$

Diferenciando:

$$dM = \sum_i x_i d\bar{M}_i + \sum_i \bar{m}_i dx_i \quad (2.65)$$

Iguando (2.64) y (2.65) con (2.63) se obtiene:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP - \sum_i x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (2.66)$$

La ecuación (2.66) es la forma más general de la ecuación de Gibbs-Duhem, válida para cualquier propiedad termodinámica molar en una fase homogénea. Las ecuaciones (2.58), (2.59), (2.63), (2.64) y (2.66) son las relaciones generales entre las propiedades molares parciales y las propiedades de solución. Por ejemplo, si $M = H$, las derivadas $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,x}$ y $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{T,x}$ están dadas por (2.41) y (2.42). Sustituyendo en (2.63), (2.64) y (2.66) se obtiene:

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,x} \right] dP + \sum_i \bar{H}_i dx_i \quad (2.67)$$

$$H = \sum_i x_i \bar{H}_i \quad (2.68)$$

$$C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,x} \right] dP - \sum_i x_i dH_i = 0 \quad (2.69)$$

y de la misma forma para cualquier propiedad.

2.6.- Fugacidad.

La energía libre de Gibbs es de particular importancia en termodinámica clásica dada su relación única con la temperatura y la presión:

$$dG = -S dT + V dP \quad (2.23)$$

aplicada a un mol de fluido puro i en una fase simple:

$$dG_i = -S_i dT + V_i dP_i \quad (2.70)$$

A temperatura constante se obtiene:

$$dG_i = V_i dP_i \quad (2.71)$$

Para un gas ideal :

$$PV_i^{id} = RT, \quad V_i^{id} = RT/P \quad (2.72)$$

donde V_i^{id} es el volumen ideal y, R la constante universal de los gases.

Sustituyendo:

$$dG_i^{id} = RT dP/P \quad (2.73)$$

$$dG_i^{id} = RT d \ln P \quad (2.73A)$$

La ec.(2.73A) provee una expresión para el efecto de la presión en la energía libre de Gibbs para un gas ideal. Aunque sólo es válida para gases ideales, su simplicidad sugiere la posibilidad de reemplazar la presión P por una nueva función, cuya definición hiciera a la ec.(2.73A) universalmente válida. Si escribimos :

$$dG_i = RT \, d \ln f_i \quad (T = \text{cte.}) \quad (2.74)$$

donde f_i se denomina fugacidad del componente i puro y es una propiedad de i con dimensiones de presión.

La ec. (2.74) sólo define parcialmente a f_i . Puede evaluar cambios isotérmicos en $\ln f_i$ pero no valores absolutos. Si se iguala el lado derecho de las ecs. (2.71) y (2.74) obtenemos:

$$d \ln f_i = V_i \, dP / RT \quad (2.75)$$

Sustituyendo $dP/P (= d \ln P)$ a ambos lados de la ecuación se genera la siguiente expresión:

$$d \ln(f_i / P) = - \frac{1}{RT} \left(\frac{RT}{P} - V_i \right) dP \quad (2.76)$$

La cantidad RT/P es el volumen ideal y el grupo entre paréntesis se define como "volumen residual", es decir, la diferencia entre la propiedad ideal y la real:

$$\Delta V_i^r = V_i^{\text{id}} - V_i \quad (2.77)$$

De esta forma:

$$d \ln(f_i / P) = - \frac{\Delta V_i^r}{RT} dP \quad (2.78)$$

La integración a T constante desde una presión de referencia P^* hasta P nos genera:

$$\ln(f_i / P) = \ln(f_i / P)^* - \frac{1}{RT} \int_{P^*}^P \Delta V_i^r \, dP \quad (2.79)$$

El paso siguiente es especificar la presión P^* y el valor de $\ln(f_i / P)^*$ a esta presión. El procedimiento más simple es fijar $P^* = 0$ y $(f_i / P)^* = 1$. Definiendo:

$$\lim_{P \rightarrow 0} (f_i / P) = 1 \quad (2.80)$$

Obtenemos:

$$\ln(f_i/P) = -\frac{1}{RT} \int_1 \Delta V'_i dP \quad (T = \text{cte.}) \quad (2.81)$$

Las ecs. (2.74) y (2.80) constituyen la definición de f_i y la ec. (2.81) describe como obtener valores de f_i a partir de datos PVT del fluido. El grupo adimensional f_i/P , dada su ocurrencia, sugiere tener un nombre y un símbolo especial. Así pues, definimos el coeficiente de fugacidad ϕ_i como:

$$\phi_i = f_i/P \quad (2.82)$$

Para un componente i en solución, podemos escribir:

$$d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad (2.83)$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{\hat{f}_i}{x_i P} \right) = 1 \quad (2.84)$$

$$\phi_i = \hat{f}_i / x_i P \quad (2.85)$$

Si derivamos logarítmicamente la ec. (2.82) obtenemos:

$$d \ln \phi_i = d \ln f_i - dP/P \quad (2.86)$$

Sustituyendo (2.75) en (2.86) y reorganizando:

$$d \ln \phi_i = \left(\frac{PV}{RT} - 1 \right) dP/P = (Z-1) dP/P \quad (2.87)$$

Integrando con $P = 0 \Rightarrow \phi = 1$ hasta $P = P \Rightarrow \phi = \phi_i$:

$$\ln \phi_i = \int (Z-1) dP/P \quad (T, x \text{ ctes.}) \quad (2.88)$$

en forma análoga para ϕ_i :

$$\ln \bar{\phi}_i = \int (\bar{Z} - 1) dP/P \quad (2.89)$$

donde \bar{Z} es el factor de compresibilidad molar parcial.

Dentro de la sección de criterios de equilibrios de fases, ahondaremos sobre esta propiedad termodinámica.

2.7.- Cambios en la Propiedad de Mezclado y Propiedades en Exceso.

Las propiedades termodinámicas de mezclas frecuentemente se expresan en relación a las propiedades de las especies puras a través de los cambios en propiedad de mezcla definidos por:

$$\Delta M = M - \sum_i x_i M_i \quad (2.90)$$

donde la propiedad M (de la solución) y las M_i (de las especies puras) se encuentran a la misma P y T. Los cambios en la propiedad de mezclado que pueden ser medidos directamente son ΔV y el calor de mezclado ΔH . La evaluación de ΔG y ΔS es indirecta. La integración de la ec. (2.83) desde el estado puro i hasta el estado en solución de i a la misma T y P da:

$$\bar{G}_i - G_i = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} \quad (2.91)$$

Sumando y restando $RT \ln x_i$ en el segundo miembro:

$$\bar{G}_i - G_i = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \right) + RT \ln x_i \quad (2.92)$$

Definiendo un nuevo parámetro llamado coeficiente de actividad γ_i :

$$\gamma_i = \hat{f}_i / x_i f_i \quad (2.93)$$

entonces:

$$\bar{G}_i - G_i = RT \ln \gamma_i + RT \ln x_i \quad (2.94)$$

Multiplicando (2.94) por x_i y realizando la sumatoria para todas las especies:

$$\sum_i x_i \bar{G}_i - \sum_i x_i G_i = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i + RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (2.95)$$

Para una solución ideal se sabe que $\hat{f}_i = f_i x_i$ y por lo tanto

to $Y_i = 1$ y $\bar{G}_i^{id} = G_i + RT \ln x_i$.

Por tanto:

$$G^{id} = \sum_i x_i G_i + RT \sum_i \ln x_i \quad (2.96)$$

De estas ecuaciones, restando (2.96) de (2.94):

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} = RT \ln Y_i = \bar{G}_i^E \quad (2.97)$$

y:

$$G - G^{id} = RT \sum_i x_i \ln Y_i = G^E \quad (2.98)$$

Este tipo de propiedades son llamadas propiedades en exceso E , en forma general:

$$\frac{E}{M} = \frac{E}{M} - \frac{E^{id}}{M} \quad (2.99)$$

$$M \frac{E}{M} = M \frac{E}{M} - M \frac{E^{id}}{M} \quad (2.100)$$

Para la mayoría de las propiedades se cumple que:

$$M \frac{E}{M} = M \frac{E}{M}, \quad M \frac{E^{id}}{M} = \sum_i x_i M \frac{E^{id}}{M} \quad \text{y} \quad M \frac{E}{M} = M \frac{E}{M}$$

excepto para propiedades como G , S y A .

Las siguientes relaciones son válidas para diversas funciones en exceso:

$$H^E = G^E + TS^E \quad (2.101)$$

$$H^E = -RT^2 \left[\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial T} \right]_{P,x} \quad (2.102)$$

$$S^E = - \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (2.103)$$

$$V^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_{T,x} \quad (2.104)$$

$$\ln Y_i^E = G_i^E / RT \quad (2.105)$$

Y de (2.105):

$$\frac{E}{G/RT} = \sum_i x_i \ln Y_i \quad (2.106)$$

2.8.- Funciones Residuales.

En la sección 2.6, hablamos acerca de una propiedad residual, en ese caso fué el volumen residual que se definió como :

$$\Delta v = v_{id} - v \quad (2.77)$$

Generalizando la ecuación anterior se podrá escribir:

$$\Delta M' = M' - M \quad (2.107)$$

donde: M' = valor ideal de la propiedad

M = valor real de la propiedad

$\Delta M'$ = función residual de la propiedad.

Las funciones residuales reflejan las contribuciones de las fuerzas intermoleculares al valor de una propiedad. El estado de gas ideal de un fluido es hipotético excepto en el límite de $P=0$ donde la ecuación de gas ideal es aplicable a fluidos reales.

De esta forma, si $\Delta M'$ marca la diferencia entre la propiedad real y la ideal se cumple que:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \Delta M' = 0 \quad (2.108)$$

De las ecs. (2.107) y (2.108) se deduce que:

$$\Delta M' = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial M'}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_T \right] dP \quad (T, x \text{ ctes.}) \quad (2.109)$$

cuando $\Delta M' = \Delta H'$, las derivadas requeridas serán dadas por las ecuaciones (2.42) y (2.42 ideal):

$$\Delta H' = \int_0^P \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v \right] dP \quad (T, x \text{ ctes.}) \quad (2.110)$$

De igual forma si $\Delta M' = \Delta S'$, las derivadas apropiadas son

las ecs. (2.31) y (2.31 ideal):

$$\Delta S' = \int_0^1 \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - R/P \right] dP \quad (T, x \text{ ctes.}) \quad (2.111)$$

conociendo $\Delta V'$, $\Delta H'$, $\Delta S'$, se pueden determinar fácilmente las funciones residuales correspondientes a otras propiedades extensivas. Considerando el ejemplo de la energía interna,

$$U' = H' - PV' \quad (2.112)$$

así:

$$\Delta U' = U' - U = (H' - PV') - (H - PV) \quad (2.113)$$

y por tanto:

$$\Delta U' = \Delta H' - P\Delta V' \quad (2.114)$$

Similarmente se puede llegar a:

$$\Delta A' = \Delta H' - P\Delta V' - T\Delta S' \quad (2.115)$$

$$\Delta G' = \Delta H' - T\Delta S' \quad (2.116)$$

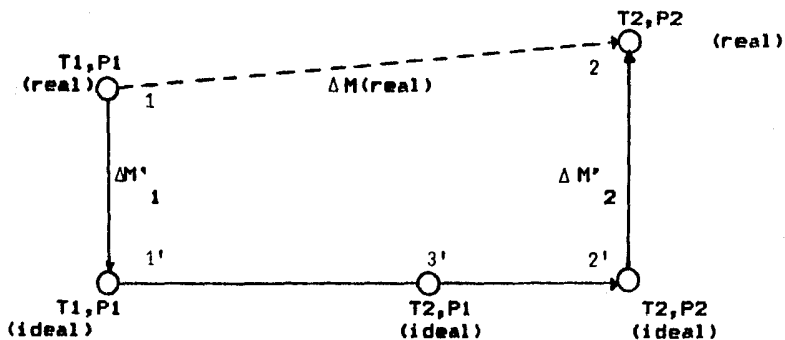


fig.2.2. Trayectoria de cálculo para el cambio en la propiedad ΔM a partir de funciones residuales.

Los cambios en la propiedad se determinan rápidamente para sustancias en el estado de gas ideal, y junto con las funciones residuales se pueden calcular los cambios reales de la propiedad. El esquema de cálculo se ilustra en la fig. 2.2, que se basa en la identidad:

$$\Delta M = \Delta M'_1 + (M'_3 - M'_1) + (M'_2 - M'_3) - \Delta M'_2 \quad (2.117)$$

2.9.- Criterios para Equilibrios de Fases.

Hasta el momento hemos hablado de sistemas multicomponentes en una sola fase, mas para sistemas multifásicos, también existen relaciones termodinámicas enfocadas principalmente al estudio del estado de equilibrio entre las fases. Particularizando (2.54) se tiene:

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_N) \quad (2.118)$$

y de la ec. (2.66) aplicada a G, se obtiene:

$$dG = -SdT + VdP - \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (2.119)$$

Cuando la ec. (2.119) se aplica a un sistema cerrado que contiene dos fases en equilibrio a temperatura y presión uniforme, y donde cada fase es un sistema abierto capaz de transferir masa a la otra fase, se obtiene:

$$dG_{\text{sistema}} = \sum_{p=1}^{\mathcal{F}} \left(\sum_{i=1}^N \mu_i^{(p)} dn_i^{(p)} \right) = 0 \quad (2.120)$$

donde el superíndice p se refiere a cada una de las \mathcal{F} fases.

La conservación de las moles de cada especie requiere que:

$$dn(1) = - \sum_{p=2}^{\mathcal{F}} dn(p) \quad (2.121)$$

Sustituyendo (2.121) en (2.119) se obtiene:

$$\sum_{p=2}^{\infty} \left[\sum_{i=1}^N \left(\mu_i^{(p)} - \mu_i^{(1)} \right) dn_i^{(p)} \right] = 0 \quad (2.122)$$

con $dn_i^{(1)}$ eliminada en (2.122), cada $dn_i^{(p)}$ puede variar independientemente de cualquier otro elemento $dn_i^{(p)}$, pero esto requiere que cada coeficiente de $dn_i^{(p)}$ sea cero. O sea que:

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(\infty)} \quad (2.123)$$

los potenciales químicos de cualquier especie en un sistema multicomponente son iguales en todas las fases presentes en el equilibrio físico. Los potenciales químicos no pueden expresarse como una cantidad absoluta y los valores numéricos del potencial químico son difíciles de relacionar con cantidades físicas más entendibles. Más aún, el potencial químico tiende a $-\infty$ cuando P tiende a 0. Por estas razones, el potencial químico no es de uso común para calcular equilibrios de fases, sino lo es la fugacidad.

La demostración de esta aseveración, parte de la definición de potencial químico:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (2.124)$$

Rearreglando en función de μ_i :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = \bar{v}_i \quad (2.125)$$

donde \bar{v}_i es el volumen molar parcial.

Para una sustancia pura que se comporta como gas ideal $\bar{v}_i = RT/P$. Sustituyendo este valor e integrando se obtiene:

$$\mu_i = RT \ln P_i + C_i(T) \quad (2.126)$$

donde C_i es una constante de integración que depende de T . Desafortunadamente la ec. (2.126) no describe el comportamiento real de sistemas multicomponente líquido o gaseoso. Lewis sugirió en 1901 sustituir P por f_i . Lewis llamó a la fugacidad una pseudo-presión y la definió a partir de la ec. (2.126), sustituyendo P por f_i . Por ejemplo, para un componente en una mezcla:

$$f_i = C_i(T) \exp(\mu_i / RT) \quad (2.127)$$

donde C_i está relacionada con C_i .

Sin considerar el valor de C_i , Prausnitz (1969) mostró que el equilibrio físico puede ser reemplazado por:

$$f_1^{(1)} = f_2^{(2)} = \dots \quad (2.128)$$

Ya que f es la variable que sustituye a P en (2.126) a T constante, si el equilibrio es el de potenciales químicos iguales, las fugacidades lo deben ser para satisfacer la ec. (2.126). Por otro lado, si el potencial químico está definido por la ec. (2.124) y se considera a P y T constantes se podrá observar que para que se cumpla el equilibrio:

$$G^T(T, P \text{ ctes.}) = \text{mínimo} \quad (2.130)$$

esta es otra forma de expresar el criterio de equilibrio de fases. De igual manera, el criterio más usado es el expresado por la ec. (2.128), que aplicado a los sistemas reales líquido-vapor se tiene:

$$f_i^l = f_i^v \quad (2.131)$$

El uso de esta ecuación requiere de la introducción de la composición como función explícita de las fases, esto es posible usando los coeficientes de actividad γ_i y los de fugacidad ϕ_i .

En el capítulo III se trata más a fondo este tema.

2.10.- Puntos Críticos.

Dentro de la termodinámica existe un conjunto de parámetros muy importantes dentro del equilibrio de fases llamado Punto Crítico. Desde principios de siglo, con la teoría clásica de Gibbs (1879), la evaluación de la temperatura y presión crítica de compuestos ha sido ampliamente estudiada. Dentro de esta sección se describen cualitativamente estos parámetros, posteriormente se realizará en forma cuantitativa.

Existen diferentes formas de definir al punto crítico. La definición más sencilla (pero incompleta) de la temperatura y presión crítica es la que nos dice que la temperatura crítica es aquella temperatura mínima a la cual ningún valor de presión por alto que éste sea logrará la aparición de una fase líquida. De la misma manera, la presión crítica es aquella presión mínima a la cual ninguna disminución de temperatura logrará la aparición de esta fase. En un diagrama de fases como los que se presentan en la siguiente sección, se puede apreciar lo que esto significa. El punto crítico marca el comienzo de la región fluida lo que significa que se encuentra a una temperatura, presión y composición en la cual las fases líquido y vapor se tornan indistinguibles; la densidad, el índice de refracción y todas las propiedades de las dos fases adquieren el mismo valor (Baker L.

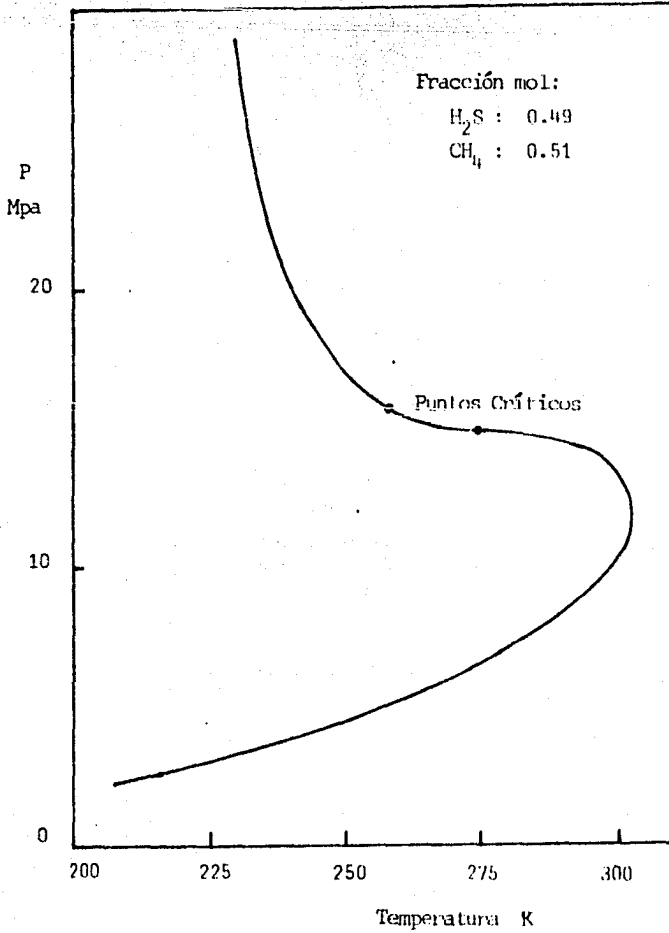


Figura 2.3.- Curva del límite de estabilidad para una mezcla de $CH_4 - H_2S$ con dos puntos críticos.

4 2

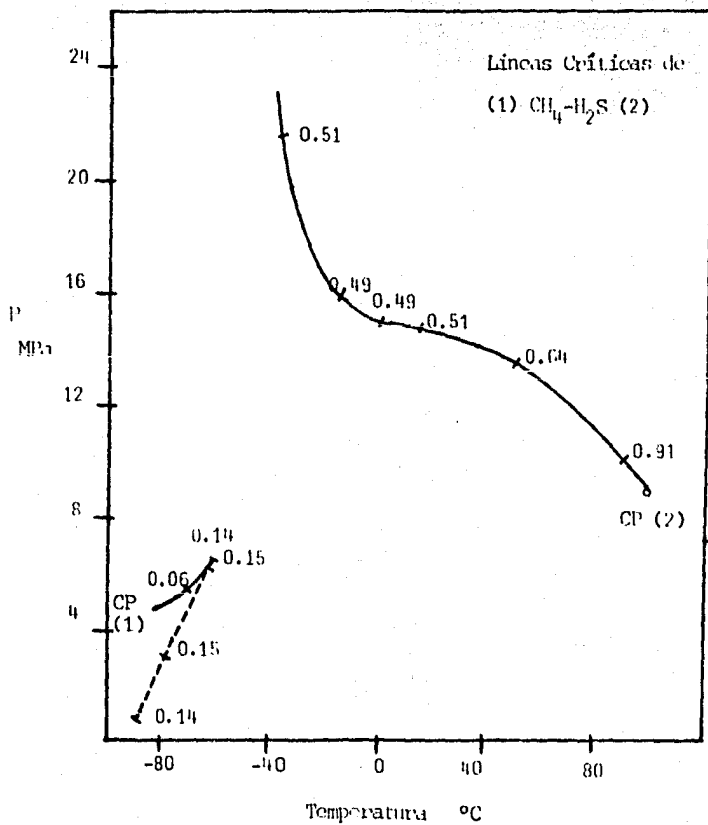


Figura 2.4.- Líneas Críticas L-L y V-L para el sistema CH₄ - H₂S mostrando más de un punto crítico para algunas 4 composiciones.

E lude, 1930).

Para un componente puro sólo existe un punto crítico en toda su región fluida, mientras que para un sistema multicomponente pueden o no existir diferentes puntos críticos en su región fluida para una composición dada. En las figuras 2.3 y 2.4, se muestran sistemas fluidos que presentan estos comportamientos.

2.11.- Diagramas de Fases de Mezclas.

El equilibrio de fases y el fenómeno crítico se entienden fácilmente con la ayuda de los diagramas de fases. Comúnmente se manejan dos tipos de diagramas para sustancias puras: Diagramas presión-temperatura y presión-volumen. Ejemplos de estos diagramas se muestran en las figuras 2.5 y 2.6.

Estos diagramas son familiares pues existen para un gran número de compuestos puros en la literatura.

Sin embargo, los diagramas P-V o P-T para mezclas son muy diferentes en cuanto a que tienen otra coordenada que es la composición, y aún a composición fija pueden presentar alteraciones notables, ya que pueden tener varios puntos críticos e inversiones en la tendencia normal de algunas líneas. Aún así, el contar con estos diagramas es importante porque proveen una forma sencilla de comprender el comportamiento termodinámico de una mezcla PVT.

Dentro de esta sección nos abocaremos principalmente a equilibrios binarios cuyos diagramas de fases más usados son:

- 1.- Diagrama Gas-Líquido
- 2.- Diagrama Líquido-Líquido
- 3.- Diagrama Gas-Gas

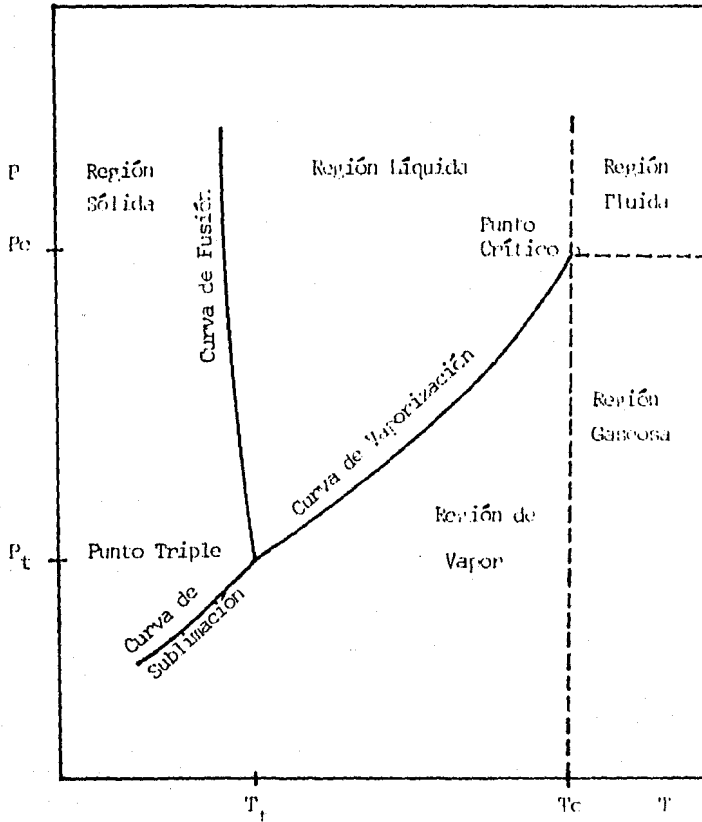


Figura 2.5.- Diagrama P-T para una sustancia pura.

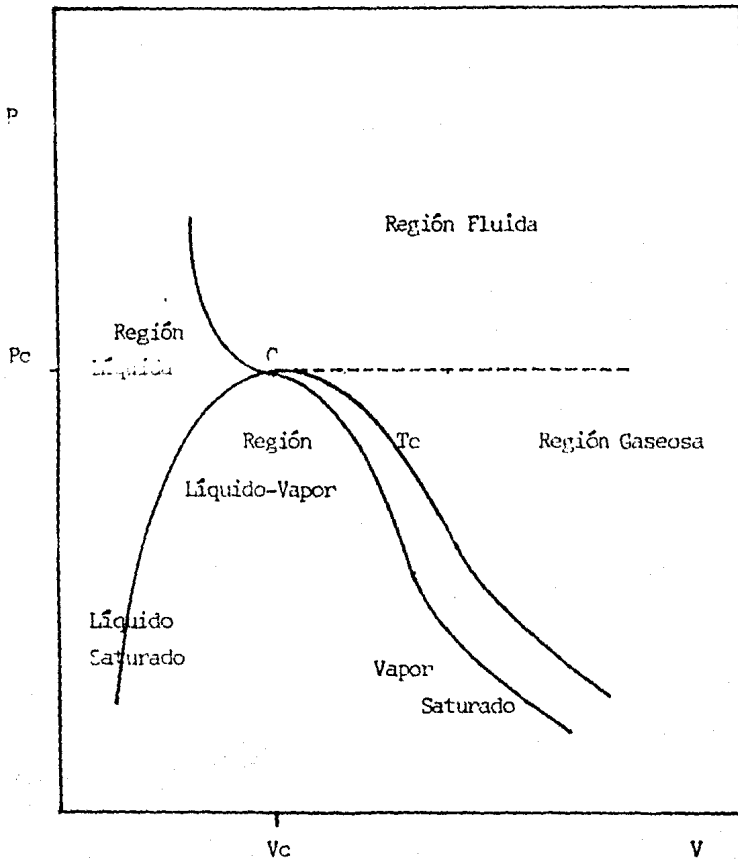


Figura 2.6.- Diagrama P-V para una sustancia pura.

En la fig. 2.7, se muestra un diagrama P-T-x para un sistema binario gas-líquido. Las líneas punteadas son las curvas de presión de vapor de los componentes puros y terminan en los puntos críticos CP1 y CP2. Algunos cortes de presión-composición a temperatura constante y otros de temperatura-composición a presión constante también se observan. El punto crítico del sistema binario a una x dada está situado en el valor extremo de cada isotérma P-x o en el valor extremo de cada isobara T-x.

La línea que conecta los puntos críticos de todas las mezclas binarias es la curva crítica. En una proyección P-T la curva crítica es la envolvente de todas las curvas P-T a x constante.

En la fig. 2.8, la curva crítica no está interrumpida y puede ir a través de una presión máxima (curva 1), una temperatura mínima (4,5) o una temperatura máxima (6) o puede ir monótonamente entre los puntos críticos CP1 y CP2 de los componentes puros (2,3).

Algunas mezclas binarias tienen caprichosos comportamientos PVT. En la fig. 2.9, se muestra el comportamiento de un sistema equimolar etano-n-heptano que ilustra típicamente este fenómeno y en la fig. 2.10 se ilustra una familia de curvas de equilibrio para el sistema propano-n-butano que muestra sus distintos puntos críticos a varias composiciones.

Un diagrama típico para mezclas L-V, se ilustra en la fig. 2.11, en la que se muestran los puntos cricondentérmicos y cricondenbáricos que se presentan en mezclas binarias que tienen la llamada condensación retrógrada.

La figura 2.11, ilustra el diagrama de fases del comporta-

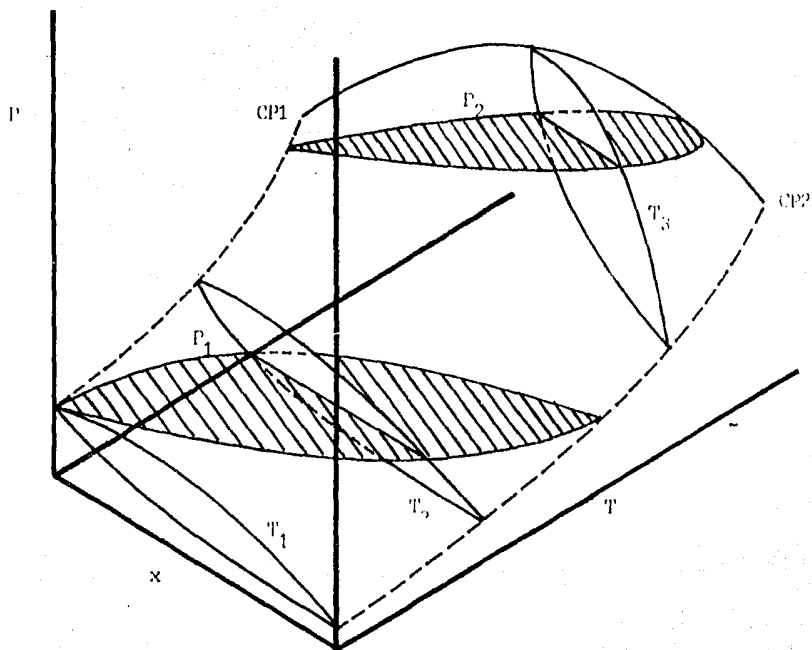


Figura 2.7.- Diagrama P-T-x para un sistema binario G-L.

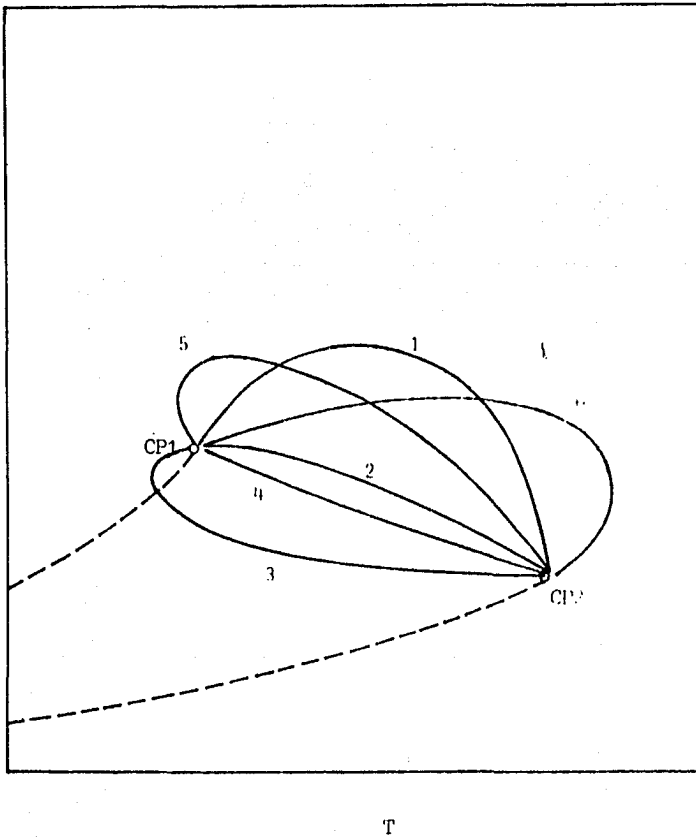


Figura 2.8.- Diagrama P-T para una mezcla binaria.
 con 6 trayectorias para unir los puntos críticos
 de los componentes puros.

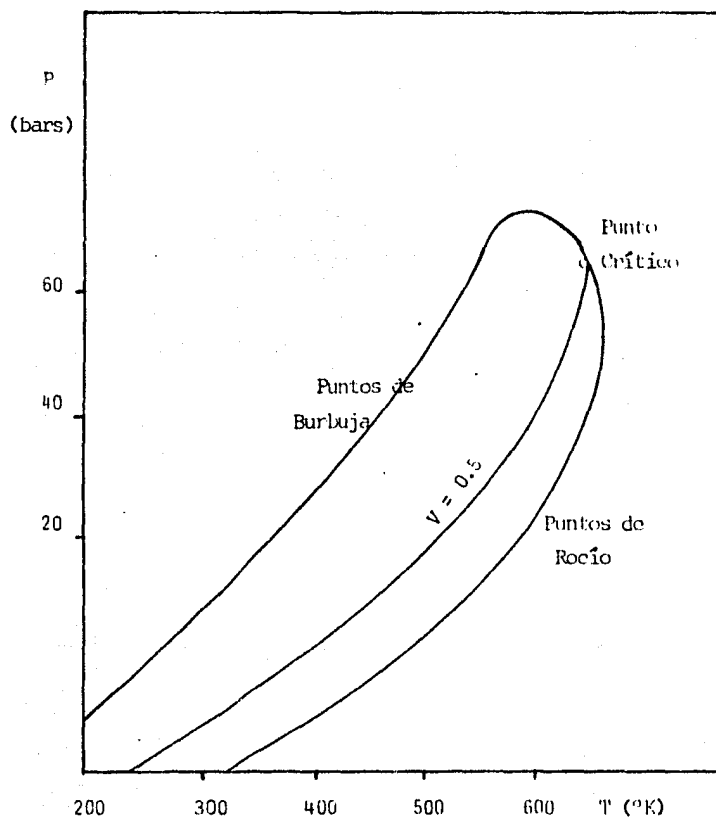


Figura 2.9.- Curva envolvente de una mezcla equimolar n-heptano-etano.

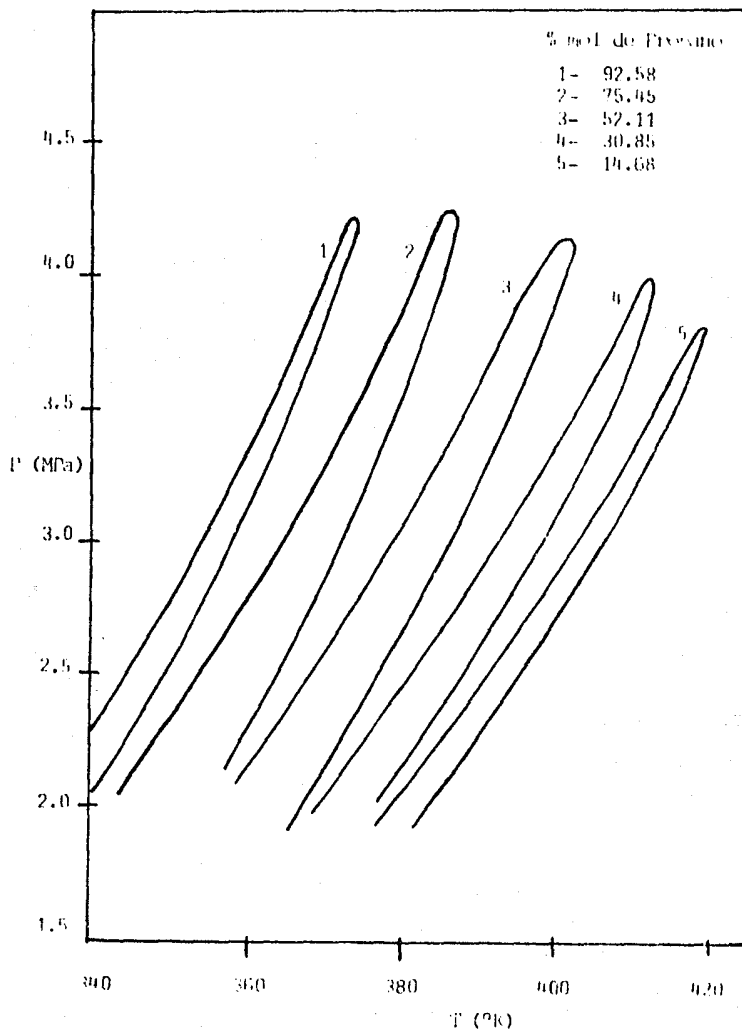


Figura 2.10.- Sistema Propano-n-Butano. Curvas de equilibrio a cinco composiciones diferentes.

miento de condensación retrógrada comúnmente encontrado, que ocurre cuando en la mezcla existe en mayor proporción el componente más ligero, como es el caso del gas natural que contiene una proporción muy alta de metano. En estos diagramas existe una región muy grande que contiene dos fases arriba del punto crítico de la mezcla (C) y llega hasta una temperatura máxima llamada cricondentérmica (B), consecuentemente, existen puntos de rocío retrógrados en la región de C a B. Estos puntos de rocío provocan que una caída de presión isotérmica, desde una presión alta fuera de la región de dos fases, produzca inicialmente una condensación seguida por un regreso hacia la vaporización, terminando en un segundo punto de rocío a una presión más baja, como lo muestra la línea D-E en la fig. 2.11. También existe un pequeño rango de temperaturas retrógradas para la zona de presión arriba del punto C, donde un incremento isobárico de la temperatura a partir de un gas comprimido, produzca inicialmente una condensación retrógrada seguida por un regreso al punto normal de rocío a una temperatura mayor como lo muestra la trayectoria F-G de la fig. 2.11.

La figura 2.12 muestra una proyección P-T para un sistema que exhibe inmiscibilidad en la región de CPI, el punto crítico del componente más volátil. La línea crítica superior termina en el punto crítico superior de la mezcla (UCEP) mientras que la línea crítica inferior termina en el punto crítico menor de la mezcla (LCEP). La línea de equilibrio L-L-G también termina en estos dos puntos. El diagrama muestra arbitrariamente una presión crítica más alta para el componente B que para el A.

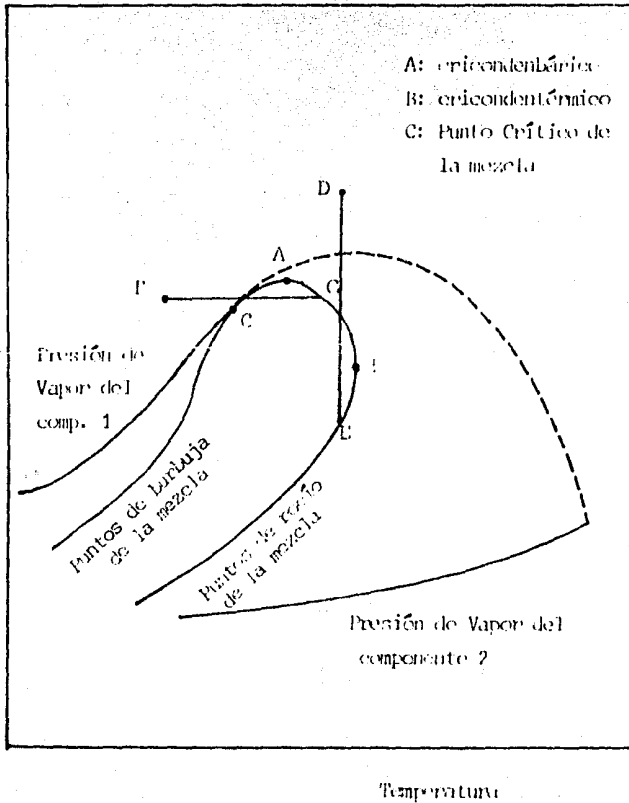


Figura 2.11.- Comportamiento PVT de la condensación retrógrada.

P

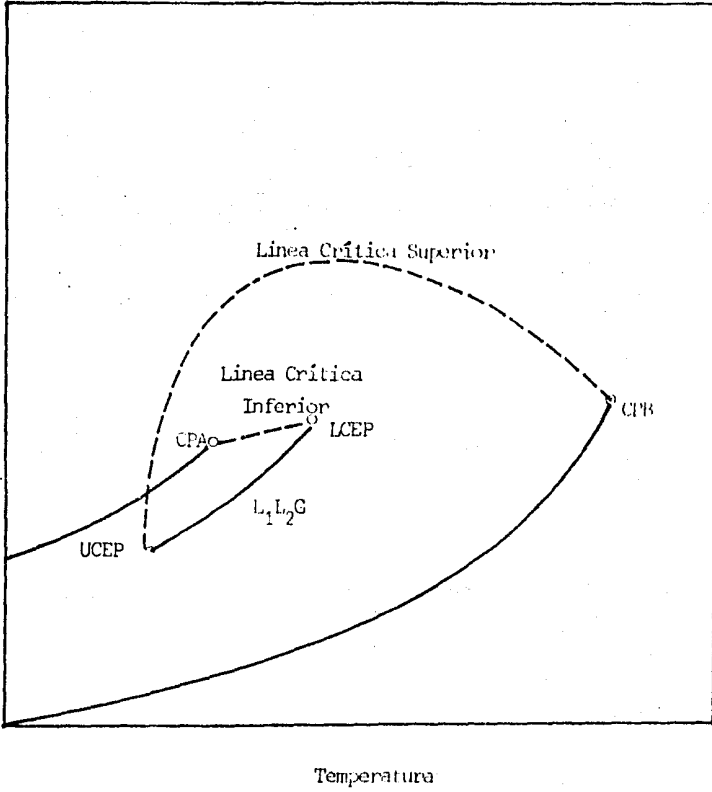


Figura 2.12.- Sistema crítico con zona de inmiscibilidad.

En la fig. 2.13, se muestran proyecciones P-T para un sistema binario líquido-líquido. En la figura 2.13a la curva crítica líquido-gas (L-G) es continua y llega a una presión máxima. A menores temperaturas, se localiza la separación de dos fases líquidas (L-L). La temperatura crítica superior de la solución (UCST) se eleva lentamente al incrementarse la presión.

Para sistemas del tipo de la fig. 2.13b, la curva crítica se inicia en el punto crítico del componente 2, continua hasta una presión máxima y termina en el llamado punto crítico final (B) sobre la línea de tres fases L-L-G. La parte de la curva crítica que se inicia en (B) corresponde primeramente a la temperatura crítica mínima de la solución (LCST) para el equilibrio L-L y después emerge continuamente dentro de la curva crítica G-L.

El sistema de la curva 2.13c, es similar al de la 2.13b, pero la sección de la curva crítica que se inicia en el punto crítico 2 no termina en el punto crítico final B, sino que continúa a través de una presión mínima.

Los sistemas 2.13b y c, se caracterizan porque la sección de la curva crítica que se inicia en CP1 termina en el punto crítico C sobre la línea de tres fases L-L-G.

En la figura 2.13d, una isoterma P-x a una temperatura entre CP1 y CP2 se esquematiza para los sistemas c y b. La isoterma P-x exhibe dos puntos críticos CP' y CP''.

La figura 2.14 muestra otro tipo de equilibrios líquido-líquido-gas que pueden presentarse. La figura 2.14a muestra un sistema con un azeótropo a temperatura mínima y una zona de in-

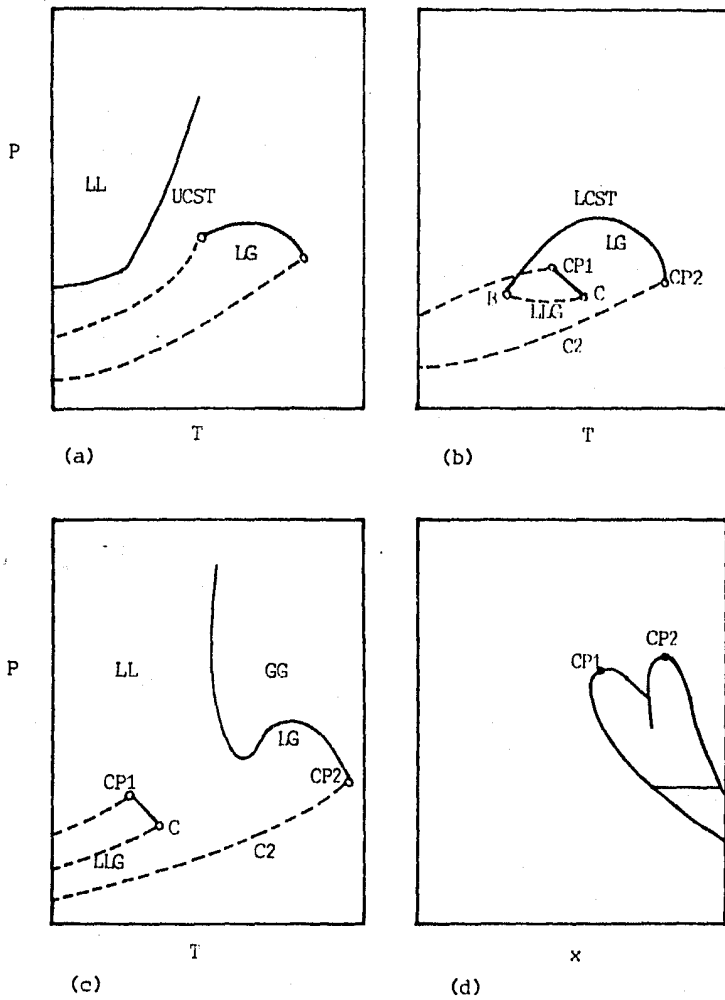


Figura 2.13.- Equilibrios líquido-líquido para sistema binario.

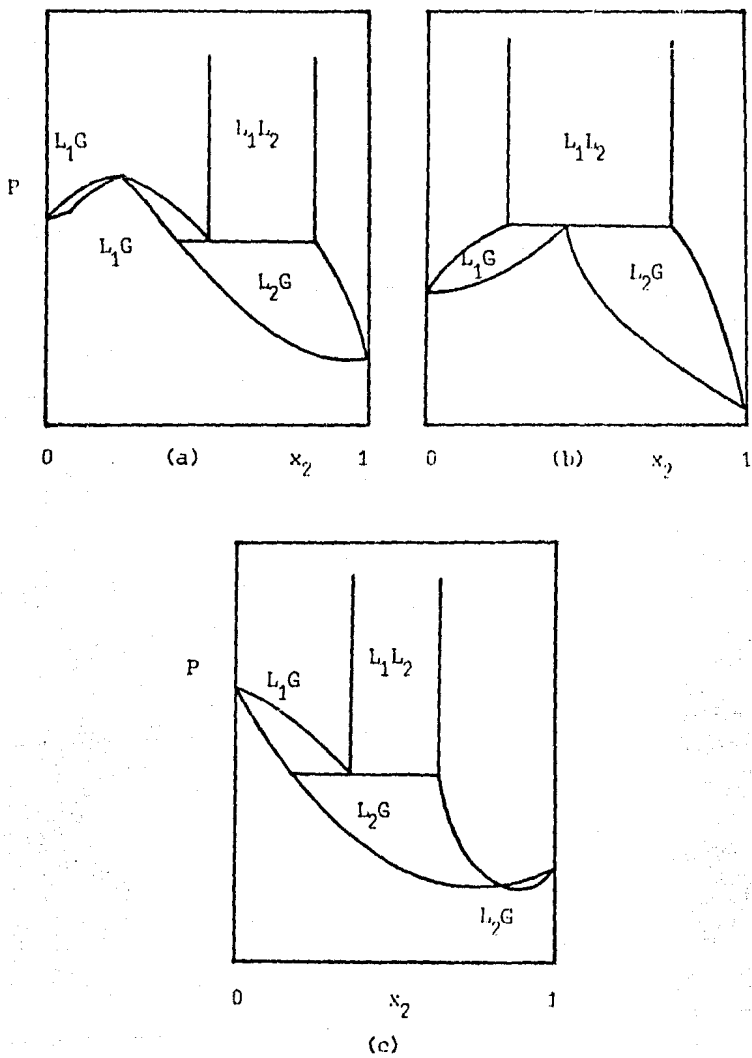


Figura 2.14.- Diagramas de equilibrio l-l-g.

miscibilidad a la misma temperatura. La figura 2.14b muestra un sistema heteroazeotrópico. La composición azeotrópica, la cual es la composición del gas a lo largo de la línea de tres fases, ahora está situada entre las composiciones de los líquidos inmiscibles. El heteroazeótropo tiene un comportamiento inverso al mostrado en la fig. 2.14a ya que el UCST es aproximado y la región de inmiscibilidad L-L disminuye. La figura 2.14c muestra un azeótropo con punto de ebullición máximo el cual está fuera de la región de inmiscibilidad líquido-líquido. Este tipo de azeotropos pueden existir cuando no hay inmiscibilidad presente.

De acuerdo a la descripción clásica, las siguientes relaciones se cumplen para los puntos críticos de la solución:

$$\text{UCST: } \left(\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} \right)_c = \left(\frac{\partial^2 H^E}{\partial x^2} \right)_c < 0 \quad (2.132)$$

$$\frac{E}{H} > 0 \quad (2.133)$$

$$\text{LCST: } \left(\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} \right)_c = \left(\frac{\partial^2 H^E}{\partial x^2} \right)_c > 0 \quad (2.134)$$

$$\frac{E}{H} < 0 \quad (2.135)$$

$$\frac{dT_c}{dP} = \frac{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_c}{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right)_c} = T_c \frac{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_c}{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} \right)_c} = T_c \frac{\left(\frac{\partial^2 V^L}{\partial x^2} \right)_c}{\left(\frac{\partial^2 H^E}{\partial x^2} \right)_c} \quad (2.136)$$

Las relaciones anteriores sólo se mantienen con la condición de que las curvas isotérmicas $H-x$ para una presión dada no contengan puntos de inflexión.

En cuanto al equilibrio gas-gas o "inmiscibilidad de gases" se atribuye a algunos procesos de separación de mezclas a altas temperaturas y presiones especialmente arriba de la T_c del com-

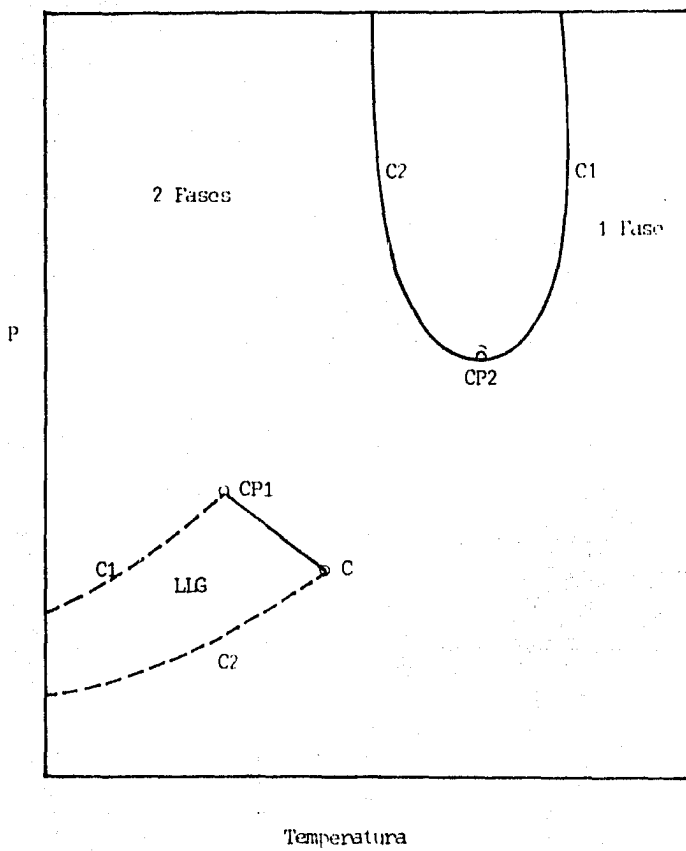


Figura 2.15.- Equilibrios gas-gas para sistema binario.

ponente menos volátil.

La fig. 2.15, muestra los dos principales tipos de estos equilibrios. La curva crítica se interrumpe y consiste de dos zonas: La zona que se inicia en el punto crítico del componente más volátil CP1 y termina en un punto crítico final C sobre la línea de tres fases L-L-G, mientras que la zona que se inicia en el punto crítico del componente menos volátil CP2, tiende a mayores temperaturas y presiones (curva 1, eq. gas-gas 1er. tipo) o va a través de una temperatura mínima primero y, después tiende a incrementar la temperatura lentamente al aumentar la presión (curva 2, eq. gas-gas 2do. tipo).

La figura 2.16 representa un sistema típico de equilibrio gas-gas para el sistema agua-dióxido de carbono.

2.12.- Correlaciones Generalizadas.

La información básica necesaria para aplicar la termodinámica a la solución de problemas científicos y de ingeniería son la presión, el volumen, la temperatura y la composición de los fluidos de interés. Dada su importancia teórica y práctica, una gran cantidad de datos PVT de sustancias puras y algunas mezclas han sido recopilados.

Otra alternativa más usada es a partir de ecuaciones de estado que son relaciones PVT de diferentes tipos y complejidades que generalmente son rápidas y exactas en los rangos para los que se especifican.

Pitzer (1955) observó una interesante característica común en el comportamiento de la presión de vapor de los fluidos de moléculas esféricas. Llamó a estos fluidos como fluidos simples.

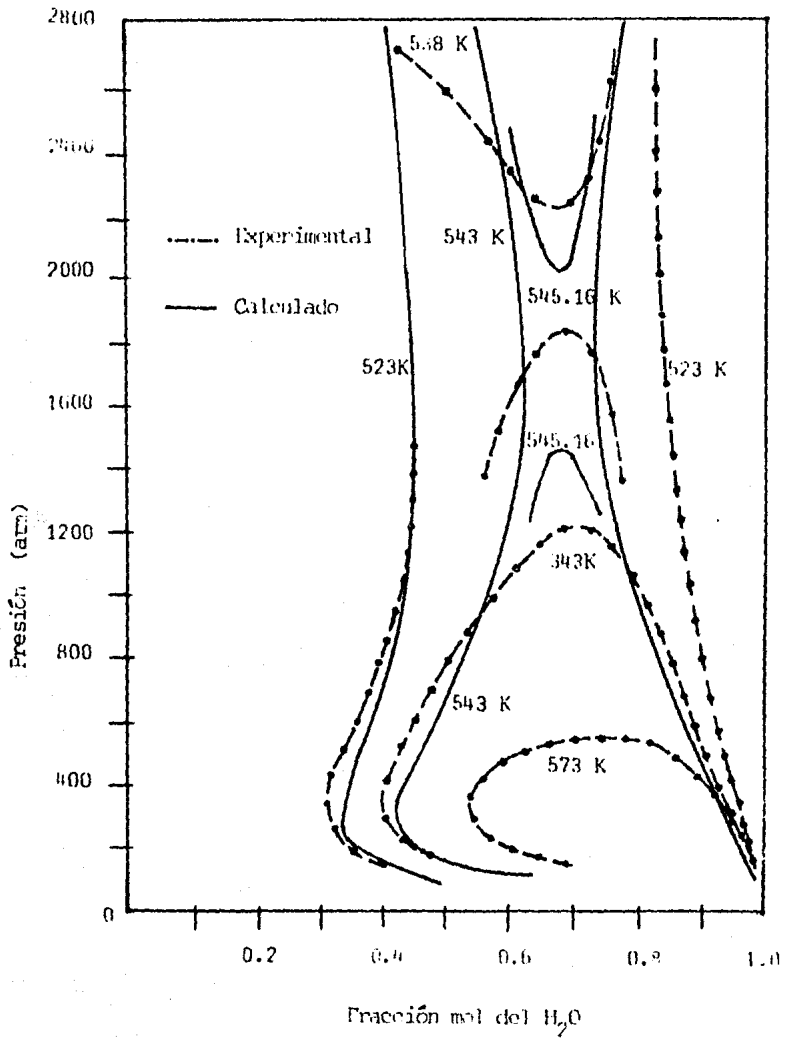


Figura 2.16.- Diagrama P-x para el sistema agua-dióxido de carbono en la región de equilibrio Gas-Gas.

Encontró que estos fluidos exhibían una presión de vapor reducida de 0.1 a la temperatura reducida de 0.7, aún cuando las propiedades físicas eran muy diferentes de un fluido a otro. Esta característica formó la base para definir el factor acéntrico cuyo valor es cero para estos fluidos simples y es positivo para otros. La ecuación que define el factor acéntrico, "w", es:

$$w = - (\log Pr^5 + 1) \quad @ \quad Tr = 0.7 \quad (2.137)$$

Se supone que w cuantifica la desviación de los potenciales intermoleculares de fluidos normales con respecto a los fluidos simples. En términos más prácticos, cuantifica la desviación de las propiedades termodinámicas y volumétricas de un fluido normal con respecto a los simples. Los fluidos normales incluyen un gran número de moléculas no esféricas que exhiben o no una pequeña polaridad. La definición de fluidos normales se discute en otras referencias (Pitzer 1958). Pitzer determinó los factores acéntricos para un gran número de fluidos y preparó una correlación del factor de compresibilidad con respecto al factor acéntrico. La correlación propuesta es la siguiente:

$$Z = Z^{(0)} + wZ^{(1)} \quad (2.138)$$

donde:

- (0) $Z = PV/RT$ para fluido simple
- (1) $Z =$ corrección para obtener el Z real

Los valores anteriores de Z fueron tabulados en función de la Tr de 0.8 a 4.0 y Pr de 0.2 a 9.0 en dos tablas separadas de alta resolución cerca de la región de dos fases y de la región crítica (Lee-Edmister 1984).

La correlación de Pitzer es la más usada de todas las basadas en el principio de estados correspondientes. Todos los métodos desarrollados bajo este principio tienen por objetivo el cálculo de Z, las funcionalidades de Z con respecto a distintos parámetros y por distintas correlaciones son:

$$Z = Z(P_r, T_r, \Omega_a, \Omega_b) \quad (\text{Redlich-Kwong 1949}) \quad (2.139)$$

$$Z = Z(P_r, T_r, Z_c) \quad (\text{Lydersen-GreenKorn-Hougen 1955}) \quad (2.140)$$

$$Z = Z(P_r, T_r, w) \quad (\text{Pitzer et.al. 1957}) \quad (2.141)$$

$$Z = Z(Z^{(r)}, w) \quad (\text{Lee-Kesler 1975}) \quad (2.142)$$

donde:

Ω_a, Ω_b = parámetros de la ec. de Redlich-Kwong

Z_c = factor de compresibilidad crítico

(r)

$Z^{(r)}$ = Factor de compresibilidad de referencia.

Estas son sólo algunas correlaciones que han sido propuestas y han demostrado tener características que las hacen ser muy usadas. Una vez definida la funcionalidad de Z, podemos encontrar las ecuaciones necesarias para la evaluación de propiedades termodinámicas. Si se parte de la definición de Z:

$$Z = PV/RT \quad (2.143)$$

derivando con respecto a T a P constante y reorganizando:

$$V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{RT^2}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \quad (2.144)$$

combinando esta ecuación con la forma integrada de (2.43), se obtiene:

$$\frac{H-H^k}{RT} = \frac{1}{RT} \int_0^1 \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (2.145)$$

por lo tanto:

$$\frac{H-H^h}{RTc} = - \text{Tr} \int_0^2 \left(\frac{\partial Z}{\partial \text{Tr}} \right)_{Pr} d(\ln Pr) \quad (2.146)$$

Para la entropía si se toma la forma integrada de la ecuación (2.44) que es:

$$-\frac{S-S^h}{R} + \ln \frac{P}{P_0} = \frac{1}{R} \int_0^2 \left[\frac{R}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (2.147)$$

donde P_0 es generalmente una atmósfera de presión y S^h es la entropía ideal. Combinando las ecuaciones (2.147) y (2.144):

$$\frac{S-S^h}{R} + \ln \frac{P}{P_0} = \int_0^2 \left[Z + \text{Tr} \left(\frac{\partial Z}{\partial \text{Tr}} \right)_P \right] d(\ln Pr) \quad (2.148)$$

Similarmente de la expresión general de la fugacidad :

$$\ln \frac{f}{P} = \frac{1}{RT} \int_0^2 (V - RT/P) dP \quad (2.149)$$

sustituyendo $Z = PV/RT$:

$$\ln \frac{f}{P} = \int_0^2 (Z-1) d(\ln Pr) \quad (2.150)$$

2.13.- Expansiones Viriales.

La ecuación virial fué sugerida a principios de este siglo (Onnes 1901), y puede ser derivada por medio de la mecánica estadística (Mayer 1940). Todas las ecuaciones de estado son empíricas o en el mejor de los casos son semiteóricas, pero tienen una forma cerrada, lo cual es una gran ventaja para su aplicación práctica. En contraste con la mayoría de las ecuaciones de estado, la ecuación de estado virial tiene una base teórica firme en la mecánica estadística, pero tiene forma de una serie infinita de potencias en volumen o en densidad, lo que la hace inconveniente para su uso práctico:

$$P = RT \left(1/V + B/V^2 + C/V^3 + \dots \right) \quad (2.151)$$

Los coeficientes viriales B, C, etc., son sólo función de la temperatura. Esta ecuación se usa ocasionalmente para calcular propiedades en la fase vapor, truncada al segundo o tercer término dependiendo de la disponibilidad de los datos de los coeficientes. A pesar de no ser muy usada, tiene una gran importancia pues todas las ecuaciones cúbicas de estado que se verán en la siguiente sección, pueden expandirse en series infinitas. La ecuación virial tiene varias formas alternativas pero las más usadas son las explícitas en Z. A partir de la ecuación (2.151), se puede demostrar que:

$$Z = 1 + B\rho + C\rho^2 + \dots = 1 + B/V + C/V^2 + \dots \quad (2.152)$$

o:

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad (2.153)$$

De las ecuaciones anteriores se obtiene que:

$$B = \frac{1}{1!} \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho} \right)_{T,x,\rho=0} \quad \text{y} \quad B' = \frac{1}{1!} \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T,x,P=0} \quad (2.154)$$

$$C = \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \rho^2} \right)_{T,x,\rho=0} \quad \text{y} \quad C' = \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial P^2} \right)_{T,x,P=0} \quad (2.155)$$

y así sucesivamente para D, E, . . . , etc.

Igualando (2.152) y (2.153) se puede obtener la relación entre los coeficientes viriales en función de P o V. Esta funcionalidad está dada por:

$$B' = B/RT \quad (2.156)$$

$$C' = (C - B^2)/(RT)^2 \quad (2.157)$$

$$D' = (D - 3BC + 2B^2)/(RT)^3 \quad (2.158)$$

Como se había mencionado, en la práctica la ecuación virial se usa troncada, y usualmente en función de la presión. De esta manera, la forma más común de la ecuación virial es:

$$Z = 1 + BP/RT \quad (2.159)$$

que es aplicable hasta aproximadamente condiciones de P y T que no sobrepasen el valor de un medio de la densidad crítica. Las ecs. (2.154) y (2.155) explican el significado físico y matemático de los coeficientes viriales. Físicamente B representa las interacciones entre pares de moléculas y C entre tríos de moléculas, etc. Matemáticamente, B es la pendiente de las isothermas de un diagrama de Z vs. P en el punto P = 0.

Las propiedades termodinámicas pueden calcularse con las siguientes ecuaciones:

$$\Delta H' = \left[T \frac{dB}{dT} - B \right] P \quad (2.160)$$

$$\Delta S' = (dB/dT) P \quad (2.161)$$

$$\ln(f/P) = BP/RT \quad (2.162)$$

2.14.- Ecuaciones Cúbicas.

Desde la aparición de la ecuación de gas ideal derivada de las leyes de Boyle y Charles se habían hecho muchos intentos por encontrar una ecuación de estado que predijera el comportamiento de los fluidos reales. La ecuación de gas ideal predecía sólo el comportamiento de los gases a muy baja presión y por tanto no era utilizable en ningún caso de diseño.

En 1873, Van der Waals propuso su revolucionaria ecuación que fué la primera capaz de expresar la continuidad de los esta-

dos líquido y gasenoso:

$$P = RT/(V-b) - a/V^2 \quad (2.163)$$

Aunque no es muy exacta, merece una mención especial por su enorme contribución al principio de los estados correspondientes y para el desarrollo posterior de nuevas ecuaciones de estructura similar. El parámetro "a" cuantifica las fuerzas atractivas entre las moléculas y el parámetro "b" conocido como co-volumen, refleja el volumen propio de las moléculas. Van der Waals observó que la isoterma crítica tenía una pendiente horizontal y un punto de inflexión en el punto crítico de un diagrama P-V. Matemáticamente significa que en el punto crítico:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad (2.164)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (2.165)$$

Obteniendo las dos derivadas de (2.163) se obtiene:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \frac{RT_c}{(V_c-b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \quad (2.166)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = \frac{RT_c}{(V_c-b)^3} - \frac{3a}{V_c^4} = 0 \quad (2.167)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones (2.166) y (2.167) para a y b:

$$b = V_c/3 \quad (2.168)$$

$$a = (8/9) RT_c V_c \quad (2.169)$$

Aplicando (2.163) al punto crítico y combinando con (2.168) y (2.169) se obtiene:

$$V_c = (3/8) RT_c/P_c \quad (2.170)$$

Así, las ecuaciones (2.168) y (2.169) se convierten en:

$$b = RT_c/8P_c \quad (2.171)$$

$$a = 27(RT_c)^2 / 64P_c \quad (2.172)$$

Un gran número de investigadores (Clasius 1880, Berthelot 1899, Wohl 1927) han modificado la ecuación de Van der Waals:

$$\text{Clasius : } P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{(V+c)^2} \quad (2.173)$$

$$\text{Berthelot : } P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{(TV)^2} \quad (2.174)$$

$$\text{Wohl : } P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV(V-b)} + \frac{c}{(TV)^2} \quad (2.175)$$

Pero un mejoramiento con real significancia fue hecho hasta mediados de este siglo por Redlich y Kwong (1949):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a/T^{0.5}}{V(V+b)} \quad (2.176)$$

A partir de esta ecuación, se han generado múltiples modificaciones por distintos autores, aunque las más aceptadas por su exactitud y sencillez han sido algunas relativamente recientes como son Soave (1972), Peng-Robinson (1976), Schmidt-Wenzel (1979) y Teja-Patel (1981).

Ecuación de Soave.

Soave (1972) propuso una modificación a la ecuación de Redlich-Kwong que ha sido muy aceptada. Su éxito se basa en que el término "a" de la ecuación cúbica es considerado como función de la temperatura. La ecuación de Soave es:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (2.177)$$

Al igual que Van der Waals, aplicando a la ec. (2.177) las derivadas expresadas en (2.164) y (2.165) se obtiene:

$$a = 0.42748 \frac{(RT_c)_i^2}{c_i} / P_c \quad (2.178)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{c_i} / P_c \quad (2.179)$$

En este caso a_i se define como:

$$a_i = a_{ci} \alpha_i \quad (2.180)$$

donde α_i es:

$$\alpha_i = [1 + m_i (1 - Tr_i^{0.5})] \quad (2.181)$$

y m_i esta definida por:

$$m_i = 0.48 + 1.574 w_i - 0.176 w_i^2 \quad (2.182)$$

donde w_i es el factor acéntrico de Pitzer del componente i definido en la sección 2.12.

Las reglas de mezclado que uso Soave en su ecuación para predecir el comportamiento de mezclas son las siguientes:

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad (2.183)$$

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (2.184)$$

donde k_{ij} se conoce como el parámetro de interacción binaria, que es un valor de corrección que se determina a través de datos experimentales. Las propiedades volumétricas y termodinámicas pueden evaluarse por medio de la ec. (2.177). Si definimos:

$$A = aP / (RT)^2 \quad (2.185)$$

$$B = bP / RT \quad (2.186)$$

se puede demostrar que las siguientes relaciones son válidas:

$$Z^3 - Z^2 + (A-B-B^*B)Z - AB = 0 \quad (2.187)$$

$$\frac{H-H^s}{kT} = Z - 1 - \frac{A}{B} \left[1 - \frac{T}{a} \left(\frac{da}{dT} \right) \right] \ln(1+B/Z) \quad (2.188)$$

$$T \left(\frac{da}{dT} \right) = - \sum_i^N \sum_j^N x_{ij} x_{ij}^m \left(\frac{a_{ij}}{a_{ij}^*} \right)^{0.5} (1-k_{ij}) \quad (2.189)$$

$$\frac{S-S^s}{R} + \ln(P/P_0) = \ln(Z-B) + \frac{A}{B} \left(\frac{T}{a} \frac{da}{dT} \right) \ln(1+B/Z) \quad (2.190)$$

$$\ln(f/P) = -\ln(Z-B) + (Z-1)B'_i - \frac{A}{B} (A'_i - B'_i) \ln(1+B/Z) \quad (2.191)$$

donde:

$$B'_i = b_i/b \quad (2.192)$$

$$A'_i = (1/a) \left[2a \sum_j^N x_{ij} a_{ij}^{0.5} (1-k_{ij}) \right] \quad (2.193)$$

Cabe señalar que la ec. (2.187) puede tener una o tres raíces reales para Z. Si tiene una sola raíz, existe sólo una fase y si son tres raíces nos encontramos en la zona de dos fases. La raíz mayor corresponde al vapor y la menor al líquido, la raíz intermedia carece de significado físico pues no cumple con el criterio de estabilidad de que $(\partial P / \partial V)$ sea negativa, o en otras palabras, que la pendiente de la isoterma sea negativa.

Ecuación de Peng-Robinson.

En 1976, Peng y Robinson propusieron una nueva modificación a la ecuación (2.176). En este caso, proponen un nuevo arreglo en la ecuación cúbica y una nueva expresión para calcular m_i . Mientras que Soave correlacionó los datos de m_i a $P_r = 0.7$, Peng y Robinson obtienen dicha correlación a partir de datos de presión de vapor desde el punto normal de ebullición hasta el punto

$$Z^3 - Z^2 + (A-B-B^*B)Z - AB = 0 \quad (2.187)$$

$$\frac{H-H^*}{RT} = Z - 1 - \frac{A}{B} \left[1 - \frac{T}{a} \left(\frac{da}{dT} \right) \right] \ln(1+B/Z) \quad (2.188)$$

$$T \left(\frac{da}{dT} \right) = - \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j m_{ij} (a_i a_j Tr_j)^{0.5} (1-k_{ij}) \quad (2.189)$$

$$-\frac{S-S^*}{R} + \ln(P/P_0) = \ln(Z-B) + \frac{A}{B} \left(\frac{T}{a} \frac{da}{dT} \right) \ln(1+B/Z) \quad (2.190)$$

$$\ln(f/P) = -\ln(Z-B) + (Z-1)B' - \frac{A}{B} (A'_i - B'_i) \ln(1+B/Z) \quad (2.191)$$

donde:

$$B'_i = b_i/b \quad (2.192)$$

$$A'_i = (1/a) \left[2a \sum_j^N x_j a_j^{0.5} (1-k_{ij}) \right] \quad (2.193)$$

Cabe señalar que la ec. (2.187) puede tener una o tres raíces reales para Z. Si tiene una sola raíz, existe sólo una fase y si son tres raíces nos encontramos en la zona de dos fases. La raíz mayor corresponde al vapor y la menor al líquido, la raíz intermedia carece de significado físico pues no cumple con el criterio de estabilidad de que $(\partial P / \partial V)$ sea negativa, o en otras palabras, que la pendiente de la isoterma sea negativa.

Ecuación de Peng-Robinson.

En 1976, Peng y Robinson propusieron una nueva modificación a la ecuación (2.176). En este caso, proponen un nuevo arreglo en la ecuación cúbica y una nueva expresión para calcular m_i . Mientras que Soave correlacionó los datos de m_i a $P_r = 0.7$, Peng y Robinson obtienen dicha correlación a partir de datos de presión de vapor desde el punto normal de ebullición hasta el punto

crítico. La ecuación de Peng-Robinson es:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (2.194)$$

$$b_i = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.195)$$

$$a_{ci} = 0.457235 \left(\frac{RT_c}{P_c} \right)^2 \quad (2.196)$$

La funcionalidad de a_i con respecto a a_{ci} es igual que la ec. (2.180) de Soave. Sin embargo el cálculo de α_i es con:

$$m_i = 0.37646 + 1.54226w_i - 0.26992w_i^2 \quad (2.197)$$

Las reglas de mezclado son las mismas que usó Soave, pero las propiedades termodinámicas se evalúan con:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - (A-B-B^2)B = 0 \quad (2.198)$$

$$\frac{H-H^s}{RT} = Z - 1 - \frac{A}{2^{1.5}B} \left[1 - \frac{T}{a} \frac{da}{dT} \right] \ln \left[\frac{Z+(1+\sqrt{2})B}{Z+(1-\sqrt{2})B} \right] \quad (2.199)$$

$$\frac{S-S^s}{R} + \ln(P/P_0) = \ln(Z-B) + \frac{A}{2^{1.5}B} \left(\frac{T}{a} \frac{da}{dT} \right) \ln \left[\frac{Z+(1+\sqrt{2})B}{Z+(1-\sqrt{2})B} \right] \quad (2.200)$$

$$\ln(f/P) = -\ln(Z-B) + (Z-1)B'_i - \frac{A}{2^{1.5}B} (A'_i - B'_i) \ln \left[\frac{Z+(1+\sqrt{2})B}{Z+(1-\sqrt{2})B} \right] \quad (2.201)$$

B'_i , A'_i y $T(da/dT)$ están definidas por las ecs. (2.192), (2.193) y (2.189) respectivamente.

Ecuación de Schmidt-Wenzel.

En 1979, Schmidt y Wenzel propusieron una ecuación de estado tipo Van der Waals. La innovación más importante en ésta

ecuación, es el introducir el parámetro Z_c como función del componente. Esto no sucedía con las expresiones anteriormente discutidas, donde Z_c era una constante para cualquier fluido. Para Soave $Z_c = 0.3333$ y para Peng-Robinson $Z_c = 0.307$; siendo que los valores experimentales fluctúan entre 0.24 y 0.30. La ecuación propuesta es:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + (1+3\omega)bV - 3\omega b^2} \quad (2.202)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.203)$$

$$\Omega_b = \beta_c Z_c \quad (2.204)$$

β_c se obtiene de la raíz de:

$$(\delta w + 1) \beta_c^3 + 3 \beta_c^2 + 3 \beta_c - 1 = 0 \quad (2.205)$$

para evitar que se encuentre un valor de β_c que no sea el adecuado se puede hacer un estimado inicial con:

$$\beta_c = 0.25989 - 0.0217w + 0.00375w^2 \quad (2.206)$$

β_c debe ser la mínima raíz real de la ec. (2.205). El valor de Z_c puede ser estimado por la ecuación:

$$Z_c = \frac{1}{3(1 + \beta_c \omega)} \quad (2.207)$$

o por medio de la siguiente relación:

$$Z_c = 0.291 - 0.08w \quad (2.208)$$

El factor $a(T)$ para cuando la temperatura es menor que la temperatura crítica se calcula como:

$$a_i = a_{ci} \alpha_i \quad (2.209)$$

ecuación, es el introducir el parámetro Z_c como función del componente. Esto no sucedía con las expresiones anteriormente discutidas, donde Z_c era una constante para cualquier fluido. Para Soave $Z_c = 0.3333$ y para Peng-Robinson $Z_c = 0.307$; siendo que los valores experimentales fluctúan entre 0.24 y 0.30. La ecuación propuesta es:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + (1+3\omega)bV - 3\omega b^2} \quad (2.202)$$

$$b = \sum_i \Omega_i b_i \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.203)$$

$$\Omega_i b_i = \beta_c Z_c \quad (2.204)$$

β_c se obtiene de la raíz de:

$$(\delta\omega+1) \beta_c^3 + 3 \beta_c^2 + 3 \beta_c - 1 = 0 \quad (2.205)$$

para evitar que se encuentre un valor de β_c que no sea el adecuado se puede hacer un estimado inicial con:

$$\beta_c = 0.25989 - 0.0217\omega + 0.00375\omega^2 \quad (2.206)$$

β_c debe ser la mínima raíz real de la ec. (2.205). El valor de Z_c puede ser estimado por la ecuación:

$$Z_c = \frac{1}{3(1 + \beta_c \omega)} \quad (2.207)$$

o por medio de la siguiente relación:

$$Z_c = 0.291 - 0.08\omega \quad (2.208)$$

El factor $a(T)$ para cuando la temperatura es menor que la temperatura crítica se calcula como:

$$a = a_c \frac{\alpha_i}{\alpha_i} \quad (2.209)$$

$$a_{ci} = \Omega_a (RT_c)_i^2 / P_c \quad (2.210)$$

$$\Omega_a = (1 + Z_c (1 - \beta_c))^3 \quad (2.211)$$

$$\alpha_i = (1 + k_i (1 - (Tr)_i)^{0.5})^2 \quad (2.212)$$

El valor de k_i se puede estimar de la siguiente forma, según el valor del factor acéntrico:

$$\text{si } w \leq 0.04 \quad k_i = k_i \quad (2.213)$$

$$\text{si } w \geq 0.55 \quad k_i = k_i \quad (2.214)$$

$$\text{si } 0.4 < w < 0.55 \quad k_i = k_i \quad (2.215)$$

donde:

$$k_i = k_i + (1/70) (5Tr - 3k_i - 1) \quad (2.216)$$

$$k_i = k_i + 0.071 (Tr - 0.779) \quad (2.217)$$

$$k_i = [(w - 0.4) / 0.15] k_i + [(0.55 - w) / 0.15] k_i \quad (2.218)$$

$$k_0 = 0.465 + 1.347w - 0.528w^2 \quad \text{si } w \leq 0.3671 \quad (2.219)$$

$$k_0 = 0.5361 + 0.9593w \quad \text{si } w > 0.3671 \quad (2.220)$$

Las reglas de mezclado para la resolución de mezclas son las mismas que para Soave, pero los parámetros de interacción son ligeramente diferentes. En el caso de la ecuación S-W, también se necesita una regla de mezclado para w_i :

$$w = \frac{\sum_{i=1}^N x_i w_i}{\sum_{i=1}^N x_i} \quad (2.221)$$

y de acuerdo a este valor realizar todas las estimaciones que

implican w .

Goral (1981) propuso una nueva regla de mezclado para w ya que la ecuación (2.221) no era exacta cuando los factores acéntricos de los componentes de la mezcla tenían mucha diferencia entre sí. La ecuación propuesta es:

$$w = \sum_{i=1}^N z_i w_i \quad (2.222)$$

donde:

$$z_i = \left(\sum_{i=1}^N x_i (a_i)^{0.5} \right) / \left(\sum_{j=1}^N x_j (a_j)^{0.5} \right) \quad (2.223)$$

donde a_{ii} y a_{jj} son los valores de a para los componentes puros y por lo tanto, existe un valor de z_i para cada especie.

Para valores de temperatura mayores o iguales a la T_c , la forma de evaluar $a(T)$ es mucho más sencilla, ya que solo cambia en la forma de calcular α_i

$$\alpha_i = 1 - (0.4774 + 1.328w) \ln T_r \quad (2.224)$$

Como se puede observar, este tipo de cálculo no es función de k_i . Las reglas de mezclado para este caso son las mismas.

Ecuación de Teja y Patel.

Esta ecuación propuesta en 1981, introduce el factor de compresibilidad crítico en función del componente, al igual que B-W, pero no lo hace por estimaciones sino directamente de datos experimentales. Además incluye un término que corrige por la polaridad de los componentes. La ecuación es:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + c(V-b)} \quad (2.225)$$

Teja y Patel definen Z_c de la siguiente manera:

implican w .

Goral (1981) propuso una nueva regla de mezclado para w ya que la ecuación (2.221) no era exacta cuando los factores acéntricos de los componentes de la mezcla tenían mucha diferencia entre sí. La ecuación propuesta es:

$$w = \sum_{i=1}^N z_i w_i \quad (2.222)$$

donde:

$$z_i = \left(x_i (a_{ii})^{0.5} \right) / \sum_j x_j (a_{jj})^{0.5} \quad (2.223)$$

donde a_{ii} y a_{jj} son los valores de a para los componentes puros y por lo tanto, existe un valor de z_i para cada especie.

Para valores de temperatura mayores o iguales a la T_c , la forma de evaluar $a(T)$ es mucho más sencilla, ya que solo cambia en la forma de calcular α_i

$$\alpha_i = 1 - (0.4774 + 1.328w) \ln T_r \quad (2.224)$$

Como se puede observar, este tipo de cálculo no es función de k_i . Las reglas de mezclado para este caso son las mismas.

Ecuación de Teja y Patel.

Esta ecuación propuesta en 1981, introduce el factor de compresibilidad crítico en función del componente, al igual que S-W, pero no lo hace por estimaciones sino directamente de datos experimentales. Además incluye un término que corrige por la polaridad de los componentes. La ecuación es:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + c(V-b)} \quad (2.225)$$

Teja y Patel definen Z_c de la siguiente manera:

$$Z_c = P_c V_c / RT_c \quad (2.226)$$

En su artículo (Teja-Patel 1981b) proponen una serie de datos de Z_c para 38 componentes, o en su defecto lo estiman por la correlación:

$$Z_c = 0.329032 - 0.076799w + 0.0211947w^2 \quad (2.227)$$

Los parámetros $a(T)$, b , c se obtienen de la siguiente forma:

$$a_i = \Omega_{a_i} ((RT_c) / P_c)^{\alpha_i} \alpha_i(Tr) \quad (2.228)$$

$$b_i = \Omega_{b_i} (RT_c / P_c) \quad (2.229)$$

$$c_i = \Omega_{c_i} (RT_c / P_c) \quad (2.230)$$

dónde: $\Omega_c = 1 - 3Z_c \quad (2.231)$

$$\Omega_b^3 + (2-3Z_c) \Omega_b^2 + 3Z_c \Omega_b - Z_c^3 = 0 \quad (2.232)$$

$$\Omega_a = 3Z_c^2 + 3(1-Z_c) \Omega_b + \Omega_b^2 + (1-3Z_c) \quad (2.233)$$

El parámetro $\alpha(Tr)$ se calcula de la misma manera que para Soave y Peng-Robinson, es decir:

$$\alpha = \left[1 + F(1 - Tr^{0.5})^2 \right] \quad (2.234)$$

Como se puede notar no aparece el parámetro m , sino F . Lo que sucede es que Teja y Patel consideraron los efectos del peso molecular y de la polaridad en el valor de F . En su artículo, muestran valores calculados de F para 38 componentes polares y no polares, o bien, una generalización tipo Soave de la siguiente manera:

$$F = 0.45213 + 1.3098w - 0.295937w^2 \quad (2.235)$$

Cabe señalar que tanto la generalización para Z_c (ec. 2.227) como la de F (ec. 2.235) sólo aplican a componentes no polares. Los autores, también proponen usar el llamado GCSP (General Corresponding States Principles) para estimar Z , de esta forma:

$$Z = Z^* + \left[\frac{r_1}{(w-w^*)} \right] \left[\frac{r_2}{(w-w^*)} \right] \left[Z^* - z^* \right] \quad (2.236)$$

La ecuación (2.236) no es más que una interpolación lineal entre los valores de Z de dos compuestos de referencia que deben tener estructura similar al compuesto investigado y deben estar calculados por medio de la ec. de Teja y Patel para las mismas condiciones de T y P ; w^* y w^* son los factores acéntricos de los compuestos de referencia y w es el factor acéntrico del compuesto investigado.

Las reglas de mezclado que usaron Teja y Patel para a , b y c son las mismas que usó Soave, para el parámetro c la regla de mezclado usada es:

$$c_m = \frac{N}{\sum_i} x_i c_i \quad (2.237)$$

El cálculo de las propiedades termodinámicas se realiza mediante:

$$\ln(f/P) = Z - 1 - \ln(Z-B) + a/(2RTN) \ln[(Z+M)/(Z+Q)] \quad (2.238)$$

donde:

$$N = [bc + (b+c)^2/4]^{0.5} \quad (2.239)$$

$$M = [(b+c)/2 - N] P/RT \quad (2.240)$$

$$Q = [(b+c)/2 + N] P/RT \quad (2.241)$$

$$H^* - H = RT(Z-1) - \left[T \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right) - a \right] \frac{1}{2N} \ln \left[\frac{Z+M}{Z+Q} \right] \quad (2.242)$$

$$S - S^* = -R \ln[P/(Z-B)] - \left(\frac{da}{dT}\right) \left(-\frac{1}{2N}\right) \ln\left[-\frac{Z+M}{Z+Q}\right] \quad (2.243)$$

(da/dT) esta dada por la ec. (2.189) pero con la modificación:

$$\frac{da}{dT} = -\sum_i^N \sum_j^N x_{ij} \times F(a_{ij}, T) \left(\frac{k_{ij}}{T}\right)^{0.5} \quad (2.244)$$

2.15.- Condicionamientos para la Elección de Ecuaciones de Estado.

Además de las cuatro ecuaciones cúbicas analizadas, existen muchas otras ecuaciones de estado, algunas de ellas cúbicas también. De este gran número de ecuaciones resulta a veces complicado el discernir acerca de cual es más propia para nuestras necesidades; se deben tener en cuenta muchos factores que pueden afectar el resultado obtenido al utilizar una u otra ecuación de estado.

Existen muchas características de un diagrama de fases, de un fluido puro o una mezcla, que la ecuación de estado deberá ser capaz de predecir. Estas características pueden ser agrupadas de la siguiente manera (Teja y Singh, 1977):

1.- El punto crítico.

La ecuación de estado debe generar:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad (2.164) \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (2.165)$$

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_{T_c} < 0 \quad (2.245) \quad \left(\frac{\partial \rho}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad (2.246)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (2.247) \quad \left(\frac{\partial^3 \rho}{\partial V^3}\right)_{T_c} = 0 \quad (2.248)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i^2}\right)_{T,P,n_{i+1},n_{i-1}} = 0 \quad (2.249)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial n_i^2}\right)_{T,P,n_{i+1},G_{i-1}} = 0 \quad (2.250)$$

2.- La pendiente de la curva de presión de vapor en el punto crítico, que está dada por:

$$\alpha_c = \left(\frac{T}{P_S} * \frac{dP_S}{dT}\right)_c \quad (2.251)$$

donde:

α_c = Parámetro de Riedel.

3.- Los coeficientes viriales.

La ecuación de estado debe predecir el segundo coeficiente virial B que es muy usado en la evaluación de propiedades.

4.- Debe predecir la localización de:

a) La curva de Amagat o inversión de Joule:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_V = 0 \quad (2.252/253)$$

b) La curva de Boyle:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T = 0 \quad (2.254/255)$$

c) La inversión de Joule-Thomson:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0 \quad (2.256/257)$$

d) El máximo y mínimo de capacidades caloríficas:

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (2.258/259)$$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = 0 \quad (2.260/261)$$

5.- La desviación de la linealidad de las curvas isocóricas

6.- La intersección con el eje de las presiones ($P=0$) de las curvas generadas por la igualación a cero de las derivadas descritas en el punto 4.

En la práctica, debemos escoger una ecuación de estado en función de:

1.- El rango de presión, temperatura y densidad, así como la naturaleza de los componentes.

2.- La precisión requerida.

3.- La cantidad y tipo de datos experimentales que serán necesarios y que son disponibles para evaluar los parámetros de la ecuación.

4.- Los recursos disponibles y el tipo de cálculo efectuado para resolver una ecuación de alta complejidad.

En el capítulo IV se propone un modelo generalizado de ecuación de estado cúbica en función de la densidad que pretende abarcar todas las posibilidades de cálculo.

CAPITULO III

CRITERIOS DE ESTABILIDAD Y PUNTOS CRÍTICOS

3.1.- Criterios de estabilidad

El problema de determinar si una mezcla homogénea multi-componente se separará, espontánea e irreversiblemente, en una o más fases es un área importante de la termodinámica. En diseño de procesos de sistemas de destilación es común omitir la presencia de un líquido heterogéneo sobre los platos, y proceder con los cálculos sobre la base de una fase líquida en equilibrio con la fase vapor. Sería adecuado probar si el líquido sobre el plato es inestable con respecto a la fase que se separará y calcular las composiciones y cantidades relativas de cada fase presente; este proceso produce soluciones múltiples pero con la ayuda de los criterios de estabilidad se pueden determinar cuántas y cuáles de estas soluciones pueden ser estables.

Un sistema a una temperatura y presión constantes se dice que es estable si no existe un estado con menor energía libre de Gibbs. Una sola fase puede ser inestable si otra fase o una mezcla de dos fases tienen menor energía libre. Un sistema que contiene dos o más fases es inestable si su energía libre es mayor que la obtenida con otra combinación de fases.

Considerar, como ejemplo un líquido subenfriado puro (fig.

3.1). Al reducir la presión hasta la presión de saturación (b) se podría esperar que el líquido ebuliera, pero este hecho no ocurre y vapor en (c) aparece. Sin embargo, si el líquido no contiene puntos de nucleación, se puede sobrecalentar hasta (d). La zona entre (b) y (d) es llamada metaestable. Al disminuir más la presión se llega al punto (e), el cual nos da el límite de que tanto se puede disminuir la presión antes de que un cambio espontáneo de fase ocurra, y es llamado el límite de estabilidad intrínseca.

Existe una expresión matemática para el criterio de estabilidad de una fase. La fase cuya estabilidad se está examinando tiene fracciones mol x_{11} y potenciales químicos μ_{11} . Esta fase debe ser comparada con otras posibles fases que tengan fracciones mol x_{12} y potenciales químicos μ_{12} . Si para las demás fases a T y P constantes se cumple (Heidemann 1983):

$$D(X) = \sum_2 x_{12} (\mu_{12} - \mu_{11}) \geq 0 \quad (3.1)$$

entonces la fase original con x_{11} es estable. Una expresión similar se obtiene de la condición de la mínima energía libre de Helmholtz a T y V dadas:

$$\sum_2 x_{12} (\mu_{12} - \mu_{11}) - V(P_2 - P_1) \geq 0 \quad (3.2)$$

La desigualdad (3.1) es la conocida expresión del criterio del "plano tangente" para estabilidad de fases.

El término $\sum_2 x_{12} \mu_{12}$ es la energía de Gibbs de una fase y el término $\sum_2 x_{12} \mu_{11}$ es la ecuación del plano tangente a la superficie de la energía libre de Gibbs en el punto X. X es un vector de fracciones mol. Si el plano tangente en el punto de

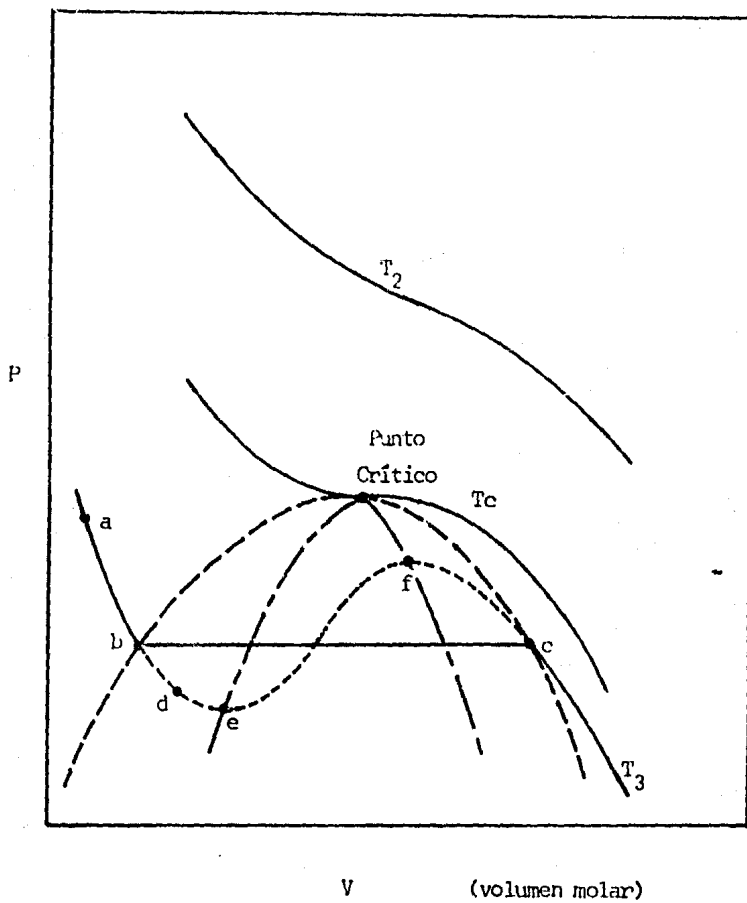


Figura 3.1.- Diagrama Presión-Volumen para una sustancia pura.

prueba se encuentra bajo las diversas superficies de energía libre de las posibles fases, la desigualdad se cumple y la fase examinada es estable; en caso contrario se separará en dos o más fases. La función $D(X)$ es la distancia de la superficie de energía libre arriba del plano tangente.

Michelsen (1982) ha propuesto que la estabilidad sea examinada al evaluar la ecuación (3.1) en sus puntos estacionarios, tales puntos satisfacen:

$$\ln(f_{12} / f_{11}) = \theta \quad (3.3)$$

donde θ es una constante independiente de i .

Por lo tanto la ecuación (3.1) requiere:

$$\sum_{i=1}^n x_i \ln(f_{12} / f_{11}) = \theta \geq 0 \quad (3.4)$$

para que la fase examinada sea estable. Entonces, la estabilidad se puede determinar localizando composiciones que satisfagan (3.3) y examinando el signo de θ . El criterio de estabilidad de Michelsen, ecuaciones (3.3) y (3.4), puede ser usado para probar la estabilidad de una fase relativa a otras en un procedimiento similar al de cálculos flash.

Dongen y Doherty (1983) analizaron la estabilidad de mezclas multicomponente con el uso de la energía libre de Gibbs. Para un sistema de π fases, cada una conteniendo los "c" componentes, la energía libre de Gibbs es:

$$G = \sum_{p=1}^{\pi} G^p(N, T, P) \quad (3.5)$$

$$G^p = \sum_{i=1}^c n_i^p \left(-\frac{\partial G^p}{\partial n_i^p} \right) = n^p G^p(X, T, P) \quad (3.6)$$

donde;

n^p es el número total de moles en la fase p

g^p es la energía libre molar de Gibbs de la fase p y es función del vector de $c-1$ fracciones mol $X^p = (x_1^p, x_2^p, \dots)$, T y P . La energía libre de Gibbs, G^p , es una función homogénea de primer orden del número de moles de cada especie en la fase, por lo que es la base de las ecuaciones de Gibbs-Duhem:

$$\sum_{i=1}^c n_i^p \left(\frac{\partial^2 G^p}{\partial n_i^p \partial n_j^p} \right)_{T,P,n_k} = 0 \quad j = 1, \dots, c \quad (3.7)$$

$$0 = \sum_{i=1}^c n_i^p \left(\frac{\partial \mu_i^p}{\partial n_j^p} \right)_{T,P,n_k} = 0 \quad j = 1, \dots, c \quad (3.8)$$

$$0 = \sum_{i=1}^c x_i^p \left(\frac{\partial \mu_i^p}{\partial x_j^p} \right)_{T,P,x_k} = 0 \quad j = 1, \dots, c-1 \quad (3.9)$$

o en forma matricial, donde \bar{G}^p es una matriz cuadrada de $c \times c$:

$$\bar{G}^p \bar{N}^p = 0 \quad (3.10)$$

$$\bar{G}^p = \left[\dots \left(\frac{\partial^2 G^p}{\partial n_i^p \partial n_j^p} \right) \dots \right] \quad (3.11)$$

Para que la ecuación (3.10) no tenga una solución trivial para \bar{N}^p , la matriz \bar{G}^p debe ser singular, esto es que el determinante de \bar{G}^p sea cero.

Si se supone una mezcla de composición X como una fase homogénea a P y T dadas y abajo de la T_c ; entonces dos fases se pueden formar cada una con una composición ligeramente diferente al de la mezcla original. Si las nuevas fases difieren en pequeñas cantidades ξ^I y ξ^{II} , donde ξ^I es un vector de $c-1$ desviaciones de $\xi_i^I = x_i^I - x_i$. El balance de masa total y de especies es:

$$n x_i = n^I (x_i + \xi_i^I) + n^{II} (x_i + \xi_i^{II}) \quad i = 1, \dots, c-1 \quad (3.12)$$

$$n = n^I + n^{II}$$

La energía libre de Gibbs antes y después de que la mezcla se separe es, respectivamente:

$$G_0 = n g (X, T, P) \quad (3.13)$$

$$G = n^I g (X + \xi^I, T, P) + n^{II} g (X + \xi^{II}, T, P) \quad (3.14)$$

Expandiendo en series de Taylor la función $g (X + \xi)$ hasta el término de segundo orden:

$$g(X + \xi) = g(X) + \sum_{i=1}^{c-1} \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right)_{T,P,x_j} \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{c-1} \sum_{j=1}^{c-1} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{T,P,x_k} \xi_i \xi_j + \dots \quad (3.15)$$

Sustituyéndola en la expresión de G y haciendo uso del balance de masa se obtiene el cambio en G como una forma cuadrática:

$$G = G - G_0 = \frac{1}{2} \left[\frac{n^I + (n^I)^2}{n^{II}} \right] \sum_{i=1}^{c-1} \sum_{j=1}^{c-1} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{T,P,x_k} \xi_i^I \xi_j^I \quad (3.16)$$

$$\delta G = \frac{1}{2} \left(\frac{n^I + (n^I)^2}{n^{II}} \right) (\xi^I)^T \bar{V} \xi^I \quad (3.17)$$

La matriz \bar{V} es cuadrada de $(c-1) \times (c-1)$ y consiste de las segundas derivadas de g con respecto a las fracciones mol:

$$\bar{V} = \left[\dots \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{T,P,x_k} \dots \right] \quad (3.18)$$

Si δG es positivo, la fase no se separará. Por lo tanto, la fase es estable si y solo si δG es mayor que cero. Para que

δG sea positivo es necesario que la matriz \bar{g} sea definida positiva.

El límite de estabilidad de una mezcla homogénea se define como el espacio de puntos en los cuales \bar{g} deja de ser definida positiva. Este espacio de puntos es llamado la curva espinodal y ocurre cuando: $\text{Det}(\bar{g}) = 0$.

Para una mezcla binaria (figura 3.2), el criterio de estabilidad es $(\partial^2 g / \partial x_1^2) > 0$. Una gráfica de g vs. x_1 revela si la mezcla exhibe una zona de miscibilidad. Si la curva es convexa la mezcla es estable; si la curva es cóncava la mezcla es inestable y nunca existirá como fase homogénea. La curva binodal se localiza obteniendo una serie de tangentes sobre la curva de g vs. x_1 . La curva espinodal es el espacio de puntos de inflexión sobre la curva $g - x_1$.

Una definición alternativa de la curva espinodal, la cual hace uso de los potenciales químicos, es cuando se resuelve la ecuación del $\text{Det}(\bar{\pi}) = 0$, donde $\bar{\pi}$ es una matriz cuadrada no simétrica de $(c - 1) \times (c - 1)$:

$$\bar{\pi} = \left[\dots \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_i} \dots \right] \quad (3.19)$$

Otra definición equivalente de la curva espinodal se puede encontrar en términos de la energía libre de Gibbs:

$$\bar{G} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,P,n_k} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_i} - \sum_{k=1}^{c-1} x_k \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_k} \right)_{T,P,x_i} \right] \quad (3.20)$$

Definiendo una nueva matriz \bar{G}' , como submatriz de \bar{G} , que contiene sólo las primeras $c - 1$ columnas y renglones, y que se

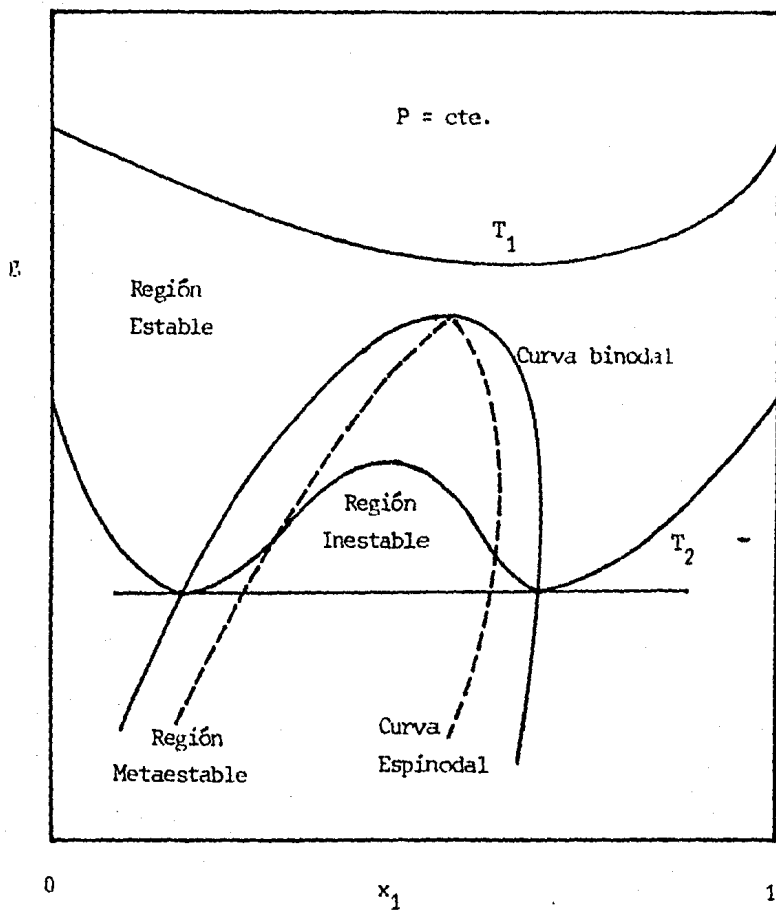


Figura 3.2.- Diagrama $g-x_1$ que muestra las líneas que limitan las zonas de estabilidad.

relaciona a la matriz $\bar{\mu}$; puede ser escrita en forma compacta como:

$$\bar{\theta}^p = \frac{1}{n} (\bar{\mu} - \bar{\mu} X) = \frac{1}{n} [\bar{\mu} (I - X)] \quad (3.21)$$

donde:

$$X = \begin{bmatrix} x & x & \dots & \dots & x \\ 1 & 1 & & & 1 \\ x & x & \dots & \dots & x \\ 2 & 2 & & & 2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ x & x & \dots & \dots & x \\ c-1 & c-1 & & & c-1 \end{bmatrix} \quad (3.22)$$

El determinante de $\bar{\theta}^p$ es simplemente el producto de los determinantes de $\bar{\mu}$ y $(I - X)$, el $\det (I - X) = x$ (fracción mol dependiente); por lo tanto:

$$\det (\bar{\theta}^p) = \left(\frac{1}{n}\right)^{c-1} x \det (\bar{\mu}) \quad (3.23)$$

Cuando (3.23) es igual a cero se encuentra la curva espinal.

Las ecuaciones de Gibbs-Duhem y el criterio de estabilidad obtenidas anteriormente se pueden aplicar a mezclas de dos fases multicomponentes para encontrar el criterio que determine su estabilidad.

Las fases y el balance de masa se definen por:

$$\begin{aligned} N^I &= (n_1, n_2, \dots, n_c)^T \\ N^{II} &= (n_1, n_2, \dots, n_c)^T \\ N_i &= n_i^I + n_i^{II} \quad i = 1, \dots, c \end{aligned}$$

Si las dos fases están en equilibrio:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad i = 1, \dots, c \quad (3.24)$$

La energía libre de Gibbs es al inicio:

$$G_0 = G^I(N^I) + G^{II}(N^{II}) \quad (3.25)$$

después de una pequeña transferencia del número de moles, ξ :

$$\delta G = G^I(N^I + \xi) + G^{II}(N^{II} - \xi) - G^I(N^I) - G^{II}(N^{II}) \quad (3.26)$$

expandiendo $G(N \pm \xi)$ en series de Taylor:

$$G(N \pm \xi) = G(N) \pm \sum_i^c \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \xi_i + \frac{1}{2} \sum_i^c \sum_j^c \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,P,n_k} \xi_i \xi_j + \dots \quad (3.27)$$

sustituyendo (3.27) en (3.26) se obtiene:

$$\delta G = \sum_i^c \left[\left(\frac{\partial G^I}{\partial n_i^I} \right)_{T,P,n_j} - \left(\frac{\partial G^{II}}{\partial n_i^{II}} \right)_{T,P,n_j} \right] \xi_i + \frac{1}{2} \sum_i^c \sum_j^c \left[\left(\frac{\partial^2 G^I}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,P,n_k} - \left(\frac{\partial^2 G^{II}}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,P,n_k} \right] \xi_i \xi_j \quad (3.28)$$

pero como:

$$\mu_i^I = \left(\frac{\partial G^I}{\partial n_i^I} \right)_{T,P,n_j}, \quad \mu_i^{II} = \left(\frac{\partial G^{II}}{\partial n_i^{II}} \right)_{T,P,n_j}$$

y con (3.24) la expresión (3.28) se reduce a:

$$G = \frac{1}{2} \sum_i^c \sum_j^c (G^I + G^{II})_{ij} \xi_i \xi_j \quad (3.29)$$

o:

$$\delta G = \frac{1}{2} \xi^T [G^I + G^{II}] \xi \quad (3.30)$$

donde:

$$G^I_{ij} = \left(\frac{\partial^2 G^I}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,P,n_k}$$

El estado de equilibrio original es estable si la matriz H (de $c \times c$) es definida positiva:

$$H = G^I + G^{II} \quad (3.31)$$

expandiendo (3.30) se obtiene:

$$\delta G = \frac{1}{2} \xi^T G^{-I} \xi + \frac{1}{2} \xi^T G^{-II} \xi \quad (3.32)$$

después de aplicar las ecuaciones de Gibbs-Duhem y la ecuación (3.30), Dongen y Doherty obtienen una expresión equivalente de δG :

$$\delta G = -\frac{1}{2} \alpha^T H \alpha = \frac{1}{2} \alpha^T L_2 H L_2^T \alpha = \frac{1}{2} \theta^T H_3 \theta \quad (3.33)$$

donde:

$$\alpha = (L_2^T)^{-1}$$

$$H_3 = \begin{bmatrix} G^I & 0 \\ 0 & G^{II} \end{bmatrix} \quad G^I \text{ y } G^{II} \text{ son matrices}$$

$$H_3 = \begin{bmatrix} G^I + G^{II} & G^{II} \\ G^{II} & G^{II} \end{bmatrix}$$

$$L_2 = \begin{bmatrix} I & -I \\ 0 & I \end{bmatrix}$$

θ es un vector de $(2c - 2) = (\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_{c-1}, (N_1^I - N_2^{II}), \eta_c, \dots, (N_{c-1}^I - N_{c-1}^{II}) \eta_c)^T$

$$\eta = (L_1^T)^{-1}$$

$$L_1 = \begin{bmatrix} I & 0 \\ N^I & I \end{bmatrix}$$

El equilibrio de las dos fases es estable si la matriz H se define positiva, pero como H contiene a G^I y G^{II} como menores principales, se definirá positiva si y solo si las matrices G^I y G^{II} se definen positivas. En otras palabras, el equilibrio entre las dos fases será estable si y solo si las fases I y II son individualmente estables con respecto a la fase que se separa.

3.2.- Criterios de Estabilidad y Transformadas de Legendre

Los criterios de estabilidad pueden ser expresados en una forma sencilla que sólo involucra la determinación de la positividad de una derivada parcial de segundo orden de una función potencial, mediante el uso de las transformadas de Legendre. El uso de estas transformadas se puede revisar en Beegle y Modell (1974a).

Para un sistema de equilibrio estable la energía interna U debe ser mínima; un pequeño cambio provocaría un aumento en U , para tales cambios U puede ser expandida en series de Taylor (Beegle 1974b):

$$\Delta U = \delta U + \delta^2 U + \dots > 0 \quad (3.34)$$

$$\text{En el equilibrio } \delta U = 0 \quad (3.35)$$

$$\text{Para que el sistema sea estable } \delta^L U > 0 \quad (3.36)$$

donde $\delta^L U$ es la menor variación que persiste.

Las restricciones sobre (3.34) son:

- Para todas las variaciones, la entropía, el volumen y la masa son constantes.

La ecuación fundamental puede ser expresada como

$$U = U (\theta, \nu, n_1, n_2, \dots, n_N)$$

o en la nomenclatura de transformadas de Legendre:

$$y^{(0)} = f(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (3.37)$$

por lo que las ecuaciones (3.34) a (3.36) se escriben como:

$$\Delta y^{(0)} = y^{(0)} + \delta^2 y^{(0)} + \dots > 0$$

$$\delta y^{(0)} = 0$$

$$\delta^L y^{(0)} > 0$$

Para analizar la estabilidad sólo se requiere examinar el término de segundo orden (en el punto crítico este término es cero y los términos de mayor orden deben ser considerados para establecer la estabilidad). Expandiendo el término de segundo orden alrededor de las variables de estado:

$$\delta^2 y^{(0)} = K \sum_{i,j}^m \sum_{i,j}^m y_{ij} \delta x_i \delta x_j > 0 \quad (3.38)$$

donde K es una constante positiva. Para un sistema estable $\delta^2 y^{(0)}$ es positiva, para un sistema inestable negativa; y para el límite de estabilidad intrínseca, es cero. Como δx_i y δx_j pueden ser positivas y/o negativas es conveniente reorganizar la sumatoria en forma de sumas de cuadrados:

$$\sum_i^m \sum_j^m y_{ij} \delta x_i \delta x_j = \sum_k^m \frac{D_k}{D_{k-1}} \delta z_k^2 > 0 \quad (3.39)$$

donde:

$$\delta z_k = \sum_{j=k}^m \frac{G_{kj}}{D_k} \delta x_j \quad (3.40)$$

$$D_{kj} = \begin{bmatrix} y_{11}^{(0)} & y_{12}^{(0)} & \dots & y_{1k}^{(0)} \\ y_{21}^{(0)} & y_{22}^{(0)} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ y_{k1}^{(0)} & y_{k2}^{(0)} & \dots & y_{kk}^{(0)} \end{bmatrix} \quad (3.41)$$

$$G_{kij} = \begin{bmatrix} y_{11} & y_{12} & \dots & y_{1,k-1} & y_{1j} \\ y_{21} & y_{22} & \dots & y_{2,k-1} & y_{2j} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ y_{k-1,1} & \dots & \dots & \dots & \dots \\ y_{i1} & y_{i2} & \dots & y_{i,k-1} & y_{ij} \end{bmatrix} \quad (3.42)$$

i, j >= k

Aplicando las transformadas de Legendre a (3.39) la relación D/D_{kk-1} es:

$$D/D_{kk-1} = y_{kk}^{(k-1)} \quad (3.43)$$

donde $y_{kk}^{(k-1)}$ es la $(k-1)$ -transformada de Legendre de $y^{(0)}$ en el espacio $(E_1, \dots, E_{k-1}, x_k, \dots, x_m)$.

En forma similar:

$$G_{kkj}/D_{kj} = y_{kj}^{(k)} \quad j > k \quad (3.44)$$

$$G_{kkk}/D_{kk} = 1 \quad (3.45)$$

Por lo tanto el criterio para un equilibrio estable puede ser representado por las ecuaciones (3.39) y/o (3.40), o por su forma equivalente:

$$\sum_k^m \frac{y_{kk}^{(k-1)}}{kk} Z^k > 0 \quad (3.46)$$

$$\delta Z_k = \delta x_k + \sum_{j=k+1}^m y_{kj} \delta x_j \quad (3.47)$$

La transformada parcial de Legendre y_{mm} es función de $(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{m-1}, x_m)$, por lo tanto:

$$y_{mm}^{(m-1)} = \left(\frac{\partial^2 y_{mm}^{(m-1)}}{\partial x_m^2} \right)_{\xi_1, \xi_{m-1}} = \left(\frac{\partial E_{mm}}{\partial x_m} \right)_{\xi_1, \xi_{m-1}} \quad (3.48)$$

entonces $y_{mm}^{(m-1)}$ debe ser cero, si se especifican $m-1$ variables intensivas $(\xi_1, \dots, \xi_{m-1})$ y las variables restantes se fijan. Es decir, como la derivada es en sí misma una derivada de una propiedad intensiva con respecto a una propiedad extensiva a $m-1$ variables intensivas constantes, debe ser igual a cero; por lo que el límite superior de la ecuación (3.47) debe ser $m-1$ y no m . El resultado final de estabilidad es:

$$y_{kk}^{(k-1)} > 0 \quad k = 1, \dots, m-1 \quad (3.49)$$

El límite de estabilidad intrínseca se define por la condición a la cual cualquiera de estas derivadas parciales de segundo orden se vuelven cero.

3.3.- Criterio Necesario y Buficiente de Estabilidad.

Usando el operador de derivadas desarrollado por Beegle (1974b) para reducir $y_{kk}^{(k-1)}$ se obtiene:

$$y_{kk}^{(k-1)} = y_{kk}^{(k-2)} - \frac{\left(y_{k(k-1)}^{(k-2)} \right)^2}{y_{(k-1)(k-1)}^{(k-2)}} \quad (3.50)$$

de la ecuación (3.49) tanto $y_{kk}^{(k-1)}$ como $y_{(k-1)(k-1)}^{(k-2)}$ deben ser positivas, por lo que se deduce de (3.50) que $y_{k(k-1)}^{(k-2)}$ también debe ser

positiva. Se puede observar que $y_{kk}^{(k-2)}$ hubiera sido el coeficiente de δZ_k si el ordenamiento de las variables x_{k-1} y x_k fuera al revés.

Suponiendo que $y_{kk}^{(k-2)}$ disminuya a cero, la ecuación (3.50) indica que $y_{kk}^{(k-1)}$ se vuelve negativo; entonces la naturaleza positiva de $y_{kk}^{(k-1)}$ siempre es violada antes de $y_{kk}^{(k-2)}$.

Generalizando, se establece que la condición necesaria y suficiente del criterio de estabilidad es:

$$y_{(m-1)(m-1)}^{(m-2)} > 0 \quad (3.51)$$

es decir, si la ec. (3.51) es positiva todas las $y_{kk}^{(k-1)}$ ($k = 1, \dots, m-1$) son positivos y el sistema es estable. En el límite de estabilidad la ec. (3.51) es igual a cero.

Algunas formas alternativas de la ecuación (3.51) son:

$$y_{(m-1)(m-1)}^{(m-2)} = \left(\frac{\partial^2 y^{(m-2)}}{\partial x_{m-1}^2} \right)_{\xi_1 \dots \xi_{m-2}, x_m} = \left(\frac{\partial \xi_{m-1}}{\partial x_{m-1}} \right)_{\xi_1 \dots \xi_{m-2}, x_m} \quad (3.52)$$

La expresión más usual y general de la ec. (3.51) es:

$$\Gamma_i > 0 \quad 0 \leq i \leq m-2 \quad (3.53)$$

donde Γ_i es un determinante definido como:

$$\Gamma_i = \begin{vmatrix} y^{(i)} & y^{(i)} & \dots & y^{(i)} \\ y_{(i+1)(i+1)}^{(i+1)} & y_{(i+1)(i+2)}^{(i+1)} & \dots & y_{(i+1)(m-1)}^{(i+1)} \\ y_{(i+2)(i+1)}^{(i+2)} & y_{(i+2)(i+2)}^{(i+2)} & \dots & y_{(i+2)(m-1)}^{(i+2)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ y^{(i)} & y^{(i)} & \dots & y^{(i)} \\ y_{(m-1)(i+1)}^{(m-1)} & y_{(m-1)(i+2)}^{(m-1)} & \dots & y_{(m-1)(m-1)}^{(m-1)} \end{vmatrix} \quad (3.54)$$

Para cualquier i, j , entre cero y $(m-2)$, Γ_i / Γ_j es una

constante positiva y por lo tanto sólo se puede usar para probar la estabilidad.

Para un sistema binario compuesto por A y B :

$$U = f(S, V, n_A, n_B) \quad (3.55)$$

El criterio de estabilidad es:

$$m = 4, \quad y^{(2)} = G_{n_A n_A} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_A^2} \right)_{T, P, n_B} = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial n_A} \right)_{T, P, n_B} > 0 \quad (3.56)$$

Diferentes, pero equivalentes criterios de estabilidad se obtienen si el ordenamiento de las variables independientes se cambia en la ec.(3.55). Cuando el sistema alcanza el límite de estabilidad todos los criterios equivalentes son violados al mismo tiempo; la tabla 3.1 muestra los diversos criterios equivalentes para el sistema binario.

Tabla 3.1.

Orden de (x ₁ , x ₂ , x ₃ , x ₄)	Criterio de estabilidad
(S, V, n _A , n _B)	$G_{n_A n_A} = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial n_A} \right)_{n_B, T, P} > 0$
(S, n _A , V, n _B)	$A'_{VV} = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\mu_A, T, n_B} > 0$
(S, n _A , n _B , V)	$A'_{n_B n_B} = \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial n_B} \right)_{\mu_A, T, V} > 0$
(V, n _A , S, n _B)	$H'_{SS} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\mu_A, P, n_B} > 0$
(V, n _A , n _B , S)	$H'_{n_B n_B} = \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial n_B} \right)_{\mu_A, P, S} > 0$
(n _A , n _B , S, V)	$U''_{SS} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\mu_A, \mu_B, V} > 0$
(n _A , n _B , V, S)	$U''_{VV} = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\mu_A, \mu_B, S} > 0$

donde:

$$A = f(T, V, \mu_A, n_B)$$

$$H = f(S, P, \mu_A, \mu_B)$$

$$U = f(S, V, \mu_A, \mu_B)$$

Si el criterio de estabilidad se va a evaluar mediante una ecuación de estado explícita en la presión $P = f(V, T, n_A, n_B)$, la expresión más aconsejable es la que involucra la energía libre de Helmholtz. Con la ec. (3.54) y para $i = 1$, $y^{(1)} = A$, $x_1 = S$, $x_2 = V$, $x_3 = n_A$, $x_4 = n_B$, se obtiene:

$$\Gamma_1 = \begin{bmatrix} y^{(1)}_{22} & y^{(1)}_{23} \\ y^{(1)}_{32} & y^{(1)}_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{VV} & A_{Vn_A} \\ A_{Vn_A} & A_{n_A n_A} \end{bmatrix} > 0 \quad (3.57)$$

Las derivadas de A_{ij} se encuentra a partir de la ecuación de estado. Posteriormente Heidemann (1975) analizó los criterios de estabilidad dados por las ecs. (3.49) y (3.51), llegando a las siguientes conclusiones:

1.- El criterio de estabilidad necesario y suficiente en un sistema de n componentes es:

$$y_{kk}^{(k-1)} > 0, \quad k = 1, \dots, n+1$$

2.- Todos los puntos en el límite de estabilidad cumplen que:

$$y_{(m-1)(m-1)}^{(m-2)} = y_{(n+1)(n+1)}^{(n)} = 0 \quad (3.58)$$

donde n es el número de componentes ($m = n+2$).

3.4.- Criterios de Estabilidad en el Punto Crítico.

Gibbs (1876) fué el primero en desarrollar el criterio ma-

temático del estado crítico, definiéndolo como el estado sobre la superficie binodal (por lo tanto, estable).

Desarrolló dos ecuaciones del criterio del estado crítico, las cuales pueden ser representadas en tres formas diferentes.

a) En términos de $T, V, \mu_1, \dots, \mu_{n-1}, \mu_N$

$$\left(\frac{\partial \mu_N}{\partial n_N} \right)_{T, P, \mu_1, \dots, \mu_{N-1}} = 0 \quad (3.59)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_N}{\partial n_N^2} \right)_{T, V, \mu_1, \dots, \mu_{N-1}} = 0 \quad (3.60)$$

$$\left(\frac{\partial^3 \mu_N}{\partial n_N^3} \right)_{T, V, \mu_1, \dots, \mu_{N-1}} > 0 \quad (3.61)$$

La ec. (3.61) define la estabilidad de la fase crítica.

b) En términos de S, V, n_1, \dots, n_N

$$R_{N+1} = 0 \quad (3.62)$$

$$J = 0 \quad (3.63)$$

donde:

$$R_{N+1} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial n_1 \partial S} & \dots & \frac{\partial^2 U}{\partial n_N \partial S} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial n_1^2} & \dots & \frac{\partial^2 U}{\partial n_N \partial n_1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n_N} & \frac{\partial^2 U}{\partial n_1 \partial n_N} & \dots & \frac{\partial^2 U}{\partial n_N^2} \end{bmatrix} \quad (3.64)$$

J : determinante de R pero con una hilera reemplazada N+1

por:

$$\frac{\partial R_{N+1}}{\partial J} \quad \frac{\partial R_{N+1}}{\partial n_1} \quad \frac{\partial R_{N+1}}{\partial n_2} \quad \frac{\partial R_{N+1}}{\partial n_3} \quad \dots \quad \frac{\partial R_{N+1}}{\partial n_N}$$

c) En término de T, P, n_1, \dots, n_N

$$\Gamma = 0 \quad (3.65)$$

$$M = 0 \quad (3.66)$$

$$\Gamma = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 G}{\partial n_1^2} & \frac{\partial^2 G}{\partial n_2 \partial n_1} & \dots & \frac{\partial^2 G}{\partial n_{N-1} \partial n_1} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial n_1 \partial n_2} & \frac{\partial^2 G}{\partial n_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 G}{\partial n_{N-1} \partial n_2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 G}{\partial n_1 \partial n_{N-1}} & \frac{\partial^2 G}{\partial n_2 \partial n_{N-1}} & \dots & \frac{\partial^2 G}{\partial n_{N-1}^2} \end{bmatrix} \quad (3.67)$$

M es igual al determinante de Γ con el último renglón reemplazado por :

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial n_1} \quad \frac{\partial \Gamma}{\partial n_2} \quad \dots \quad \frac{\partial \Gamma}{\partial n_{N-1}}$$

De acuerdo a la definición empleada por Beegle y Reid (1977), el punto crítico es un punto estable sobre el límite de estabilidad, por lo cual satisface:

$$\delta^2 U = 0 \quad (3.68)$$

de la ec. (3.34). Como el punto crítico es estable, entonces la primera variación que no desaparece en la serie de Taylor debe tener orden y ser positiva. Es decir :

$$\delta^3 U = 0 \quad (3.69)$$

$$\delta^4 U > 0 \quad (3.70)$$

El punto crítico debe cumplir las dos ecuaciones anteriores. Usando la energía libre de Helmholtz o de Gibbs las ecs. (3.69) y (3.70) se expresan como:

$$\begin{aligned} \delta^2 A &= 0 & \delta^3 A &= 0 \\ \delta^2 G &= 0 & \delta^3 G &= 0 \end{aligned}$$

En notación de las transformadas de Legendre, Las ecs. (3.68) a (3.70) serán:

$$y^{(n)}_{(n+1)(n+1)} = 0 \quad (3.58)$$

$$y^{(n)}_{(n+1)(n+1)(n+1)} = 0 \quad (3.71)$$

$$y^{(n)}_{(n+1)(n+1)(n+1)(n+1)} > 0 \quad (3.72)$$

Para propósitos de cálculos, es conveniente emplear transformadas de menor orden, por lo que una expresión alternativa de (3.58) y (3.71) son:

$$\Gamma_i = \begin{bmatrix} y^{(i)}_{(i+1)(i+1)} & \dots & y^{(i)}_{(i+1)(n+1)} \\ \dots & \dots & \dots \\ y^{(i)}_{(n+1)(i+1)} & \dots & y^{(i)}_{(n+1)(n+1)} \end{bmatrix} = 0 \quad (3.73)$$

$$M_i = 0 \quad (3.74)$$

donde M_i es el determinante de Γ_i pero con el último renglón reemplazado por:

$$\frac{\partial \Gamma_i}{\partial x_{i+1}} \quad \frac{\partial \Gamma_i}{\partial x_{i+2}} \quad \dots \quad \frac{\partial \Gamma_i}{\partial x_{n+1}}$$

Así por ejemplo, para un sistema binario ($n = 2$), y considerando $i = 1$, se obtienen de las ecs. (3.73), (3.74) y el ordenamiento de las variables como en (3.55):

$$y(1) = A$$

$$\Gamma_1 = \begin{bmatrix} A & A \\ VV & Vn_A \\ A & A \\ n_A V & n_A n_A \end{bmatrix} = 0 \quad (3.75)$$

$$o_1 \quad \Gamma_1 = A \begin{matrix} A & A \\ VV & n_A n_A \end{matrix} - A^2 \begin{matrix} A \\ Vn_A \end{matrix} = 0$$

$$M_1 = \begin{bmatrix} A & A \\ VV & Vn_A \\ \frac{\partial \Gamma_1}{\partial V} & \frac{\partial \Gamma_1}{\partial n_A} \end{bmatrix} = 0 \quad (3.76)$$

$$o_1 \quad M_1 = A \begin{matrix} n_A n_A n_A \\ VV \end{matrix} - A^2 \begin{matrix} A & A & A \\ VV & n_A n_A & Vn_A \end{matrix} - 3(A \begin{matrix} A & A \\ Vn_A n_A & VV Vn_A \end{matrix} - A \begin{matrix} A \\ VV n_A \end{matrix}) = 0$$

Resolviendo Γ_1 y M_1 para un punto, a unas condiciones dadas, se puede establecer si ese punto es un punto crítico de la mezcla binaria.

CAPITULO IV

ECUACIÓN DE ESTADO CÚBICA GENERALIZADA

4.1. Introducción.

En los últimos años, en diseño de procesos asistido por computadoras, las ecuaciones de estado se han usado cada vez más para el cálculo de coeficientes de fugacidad, entalpías, entropías y densidades de mezclas líquidas y gaseosas, frecuentemente a condiciones muy severas de presión y temperatura. Ecuaciones de estado como la modificación de Soave a la ec. de Redlich-Kwong (Soave, 1972), la ecuación de Peng-Robinson (Peng-Robinson, 1979) y la ec. de Teja y Patel (Teja y Patel, 1981) son capaces de predecir excelentes valores de esas propiedades incluso a condiciones rigurosas como lo son el punto crítico y las regiones retrógradas.

Los cálculos de propiedades físicas y termodinámicas de un sistema es el nivel más bajo de la jerarquía computacional en un simulador de procesos y por tanto, son los que se efectúan con mayor frecuencia. La exactitud a este nivel adquiere por tanto gran importancia pero esto conlleva a que al satisfacer esta demanda se hacen más complejos y variados los algoritmos de estimación con lo que surge un inevitable conflicto con la eficiencia computacional.

En simulación de procesos, los algoritmos para resolver separaciones flash o torres de destilación utilizan procedimien-

tos iterativos para la solución simultánea de las ecuaciones de equilibrio de fases y los balances de masa y energía. Generalmente la temperatura (o presión) y composición de la mezcla líquida o gaseosa cambian con cada iteración. Es en este momento cuando se requiere que una ecuación de estado nos provea los valores de la variación de la entalpía y/o coeficientes de fugacidad a una temperatura, presión y composición dadas. De aquí surge la importancia de aplicar las relaciones termodinámicas básicas a las ecuaciones de estado para evaluar rápidamente estas propiedades.

Las ecuaciones de estado más usadas son las explícitas en presión de la forma:

$$P = g(T, V, x) \quad (4.1)$$

$$\text{o:} \quad P = g(T, \rho, x) \quad (4.2)$$

En el caso de la ecuación (4.2) una solución para la densidad molar es lo primero que se requiere evaluar (Mathias et al 1984) y después evaluar $\Delta H'$ y ϕ_i por medio de las expresiones necesarias.

Como ya mencionamos en el capítulo II, las ecuaciones cúbicas de estado son las más usadas, ya que funcionan para ambas fases y generalmente son muy exactas. Sin embargo, el uso de estas ecuaciones para cálculos de equilibrio presenta dos deficiencias principales. Una es el bien conocido problema de elegir correctamente los estimados iniciales de las composiciones de las fases cuando estamos trabajando en la zona de alta presión. La otra es que los métodos regulares resuelven la ecuación cúbica para el factor de compresibilidad Z y con frecuencia se

obtiene un tipo equivocado de raíz (es decir, la raíz de la fase líquida por la de la fase vapor y viceversa), o bien que la raíz predicha pertenezca a una fase inestable. La alternativa más viable para evitar que esto suceda consiste en, como primer paso, resolver la ecuación cúbica directamente para el volumen o la densidad según sea la ecuación usada y emplear los criterios de estabilidad de fases planteados en el capítulo anterior para verificar que nuestra solución está dentro de la zona estable. Esto es muy importante puesto que, por ejemplo en un flasheo la ecuación de estado sin comprobación de estabilidad puede predecir un comportamiento físicamente imposible.

4.2.- La Ecuación de Estado Cúbica Generalizada.

En este trabajo proponemos una ecuación de estado cúbica generalizada del tipo de la ecuación (4.2). Preferimos la ecuación en función de la densidad y no del volumen dado que, aunque las ecuaciones termodinámicas son un poco más complejas, la densidad es una propiedad que siempre se desea saber y de la que se necesita un valor muy exacto. Esta exactitud se pierde al calcularla a partir de Z o V.

La ecuación cúbica generalizada, en función de la densidad, es como sigue:

$$P = \frac{\rho R T}{1 - p b} - \frac{\rho^2 a}{(1 + \delta_1 b \rho)(1 + \delta_2 b \rho)} \quad (4.3)$$

La ecuación (4.3) es fácilmente reducible a las ecuaciones cúbicas de estado más conocidas, sustituyendo en éstas los valores de δ_1 y δ_2 que proponemos en la tabla 4.1. Es una ecuación muy versátil ya que puede programarse en computadora y leer los

Tabla 4.1.- Valores de δ_1 y δ_2 para la ecuación (4.3)

Ecuación	Valores de δ_1 y δ_2
Van der Waals (1873)	$\delta_1 = \delta_2 = 0$
Redlich-Kwong (1949)	$\delta_1 = 0 \quad \delta_2 = 1$
Soave (1972)	
Peng-Robinson (1976)	$\delta_1 = 1 + \sqrt{Z} \quad \delta_2 = 1 - \sqrt{Z}$
Harmens (1977)	$\delta_1 = 3/2 + \sqrt{17/4} \quad \delta_2 = 3/2 - \sqrt{17/4}$
Clasius (1980)	$\delta_1 = \delta_2 = C/2$
Schmidt-Wenzel (1980)	$\delta_1 = \left(\frac{1+3\omega}{2} \right) - \sqrt{\left(\frac{1+3\omega}{2} \right)^2 + 3\omega}$ $\delta_2 = \left(\frac{1+3\omega}{2} \right) + \sqrt{\left(\frac{1+3\omega}{2} \right)^2 + 3\omega}$
Teja-Patel (1981)	$\delta_1 = \left(\frac{b+c}{2} \right) - \sqrt{\left(\frac{b+c}{2} \right)^2 + bc}$ $\delta_2 = \left(\frac{b+c}{2} \right) + \sqrt{\left(\frac{b+c}{2} \right)^2 + bc}$

valores de δ_1 y δ_2 segun la ecuación de estado que se quiera usar.

Si sustituimos en la ecuación (4.3):

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (4.4)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (4.5)$$

y

$$C = \frac{P}{RT} \quad (4.6)$$

donde:

$$a = \frac{\Omega_a}{c} (RT)^2 / Pc \quad (4.7)$$

$$b = \frac{\Omega_b}{b} RT / Pc \quad (4.8)$$

Se obtiene:

$$\begin{aligned} & \rho B [A + B \delta_1 \delta_2 (1 + B)] + \rho BC [\delta_1^2 + \delta_2^2 - B(\delta_1 \delta_2 - \delta_1 - \delta_2) - A/B] \\ & + \rho C [1 - B(\delta_1 + \delta_2 - 1)]^2 - C^3 = 0 \end{aligned} \quad (4.9)$$

si se desea para Z:

$$\begin{aligned} & Z^3 - Z^2 [1 - B(\delta_1 + \delta_2 - 1)] - Z [\delta_1^2 + \delta_2^2 - B(\delta_1 \delta_2 - \delta_1 - \delta_2) - A/B] B \\ & - [A + B(1 + B) \delta_1 \delta_2] B = 0 \end{aligned} \quad (4.10)$$

4.3.- Cálculo de Propiedades Termodinámicas

En el capítulo II presentamos las bases de la termodinámica clásica que rigen el comportamiento de los sistemas. En el apéndice C del libro de Abbot y Van-Ness (1982) se encuentran expresiones alternativas para el cálculo de las propiedades termodinámicas dependiendo de que variable es explícita en la función de estado. Para el caso de la densidad tenemos una serie de expresiones que aplicadas a la ecuación de estado (4.3) nos proveen las relaciones termodinámicas (explícitas) para el cálculo de las propiedades.

Entalpía:

La expresión para el cálculo de la entalpía es:

$$\Delta H' = - \int_0^{\rho} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho - \rho \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T \right] \frac{d\rho}{\rho^2} \quad (4.11)$$

aplicando (4.11) a (4.3) se obtiene:

$$\Delta H' = \frac{RTb\rho}{1-b\rho} + \left[\frac{a\delta_1^3 + a\delta_2(3\delta_1\delta_2 - 3\delta_1^2 - \delta_2^2)}{b(2\delta_1\delta_2 - \delta_1^2 - \delta_2^2)^2} + \frac{T(da/dT)}{b(\delta_2 - \delta_1)} \right] \ln \left[\frac{1 + \delta_2 b\rho}{1 + \delta_1 b\rho} \right] \\ - \frac{a\delta_1(\delta_2 - \delta_1)\rho}{(1 + \delta_1 b\rho)(2\delta_1\delta_2 - \delta_1^2 - \delta_2^2)} - \frac{a(\delta_1\delta_2(3\delta_1\delta_2 - 3\delta_1^2 - \delta_2^2)) + a\delta_1^3}{(1 + \delta_2 b\rho)(2\delta_1\delta_2 - \delta_1^2 - \delta_2^2)^2} \quad (4.12)$$

donde:

$$\frac{da}{dT} = - \frac{a_m \alpha^{0.5}}{\sqrt{T_c T}} \quad (4.13)$$

m, a y α son función de la ecuación de estado utilizada (ver capítulo II).

Entropía:

La ecuación para la entropía es:

$$\Delta S' = \int_0^p \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho - \frac{R\rho^2}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T \right] \frac{d\rho}{\rho^2} \quad (4.14)$$

que al aplicarse a la ecuación generalizada:

$$\Delta S' = R \ln \left[\frac{1 - b\rho}{\rho/\rho^0} \right] + \frac{da/dT}{b(\delta_2 - \delta_1)} \ln \left[\frac{1 + \delta_2 b\rho}{1 + \delta_1 b\rho} \right] \quad (4.15)$$

donde ρ^0 = densidad molar ideal.

Capacidad calorífica:

Para el cálculo de la capacidad calorífica a volumen constante se tiene:

$$\Delta C_{V'} = T \int_0^p \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_\rho \frac{d\rho}{\rho^2} \quad (4.16)$$

resolviendo para (4.3):

$$\Delta C_{V'} = - \frac{T \left(\frac{d^2 a}{dT^2} \right)}{b(\delta_2 - \delta_1)} \ln \left[\frac{1 + \delta_2 b\rho}{1 + \delta_1 b\rho} \right] \quad (4.17)$$

donde:

aplicando (4.11) a (4.3) se obtiene:

$$\Delta H' = \frac{RTb\rho}{1-b\rho} + \left[\frac{a\delta_1^3 + a\delta_2(3\delta_1\delta_2 - 3\delta_1^2 - \delta_2^2)}{b(2\delta_1\delta_2 - \delta_1^2 - \delta_2^2)^2} + \frac{T(da/dT)}{b(\delta_2 - \delta_1)} \right] \ln \left[\frac{1 + \delta_2 b\rho}{1 + \delta_1 b\rho} \right] - \frac{a\delta_1(\delta_2 - \delta_1)\rho}{(1 + \delta_1 b\rho)(2\delta_1\delta_2 - \delta_1^2 - \delta_2^2)} - \frac{a(\delta_1\delta_2(3\delta_1\delta_2 - 3\delta_1^2 - \delta_2^2)) + a\delta_2^4}{(1 + \delta_2 b\rho)(2\delta_1\delta_2 - \delta_1^2 - \delta_2^2)^2} \quad (4.12)$$

donde:

$$\frac{da}{dT} = - \frac{a_m \alpha^{0.5}}{\sqrt{T_c T}} \quad (4.13)$$

m, a y α son función de la ecuación de estado utilizada (ver capítulo II).

Entropía:

La ecuación para la entropía es:

$$\Delta S' = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho - \frac{R\rho^2}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T \right] \frac{d\rho}{\rho^2} \quad (4.14)$$

que al aplicarse a la ecuación generalizada:

$$\Delta S' = R \ln \left[\frac{1 - b\rho}{\rho/\rho^0} \right] + \frac{da/dT}{b(\delta_2 - \delta_1)} \ln \left[\frac{1 + \delta_2 b\rho}{1 + \delta_1 b\rho} \right] \quad (4.15)$$

donde ρ^0 = densidad molar ideal.

Capacidad calorífica:

Para el cálculo de la capacidad calorífica a volumen constante se tiene:

$$\Delta C_{V'} = T \int_0^P \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_\rho \frac{d\rho}{\rho^2} \quad (4.16)$$

resolviendo para (4.3):

$$\Delta C_{V'} = - \frac{T \left(\frac{d^2 a}{dT^2} \right)}{b(\delta_2 - \delta_1)} \ln \left[\frac{1 + \delta_2 b\rho}{1 + \delta_1 b\rho} \right] \quad (4.17)$$

donde:

$$\frac{d^2 a}{dT} = \frac{a_{cm}}{2T_c T} \quad m + \frac{\alpha^{0.5}}{\sqrt{T/T_c}} \quad (4.18)$$

Para el cálculo de la capacidad calorífica a presión constante se tiene la siguiente relación:

$$\Delta C_p' = \Delta C_v' + R \left[\frac{T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)}{\rho^2 \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T} \right] \quad (4.19)$$

por lo tanto:

$$\Delta C_p' = R - \frac{T \left(\frac{d^2 a}{dT^2} \right)}{b(\delta_2 - \delta_1)} \ln \left[\frac{1 + \delta_2 b \rho}{1 + \delta_1 b \rho} \right] - \left[\frac{T \frac{R}{1-b\rho} - \frac{\rho (da/dT)}{(1+\delta_2 b\rho)(1+\delta_1 b\rho)}}{\frac{RT}{(1-b\rho)} - \frac{2a\rho + ab(\delta_1 + \delta_2) \rho^2}{(1+\delta_1 b\rho)^2 (1+\delta_2 b\rho)^2}} \right]^2 \quad (4.20)$$

Energía interna:

La expresión termodinámica es:

$$\Delta U' = - \int_0^P \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho - P \right] \frac{d\rho}{\rho^2} \quad (4.21)$$

y aplicando a (4.3):

$$\Delta U' = \left[\frac{T (da/dT) - a}{b (\delta_2 - \delta_1)} \right] \ln \left[\frac{1 + \delta_2 b \rho}{1 + \delta_1 b \rho} \right] \quad (4.22)$$

Energía libre de Helmholtz:

Dado que:

$$\Delta U' = \Delta A' + T \Delta S' \quad (4.23)$$

se tiene que:

$$\Delta A' = \Delta U' - T \Delta S' \quad (4.24)$$

sustituyendo $\Delta U'$ y $\Delta S'$ se obtiene:

$$\Delta A' = \left[\frac{T (da/dT) - a}{b(\delta_2 - \delta_1)} \right] \ln \left[\frac{1 + \delta_2 b \rho}{1 + \delta_1 b \rho} \right] - RT \ln \left[\frac{1 - b\rho}{\rho/\rho^0} + \frac{da/dT}{b(\delta_2 - \delta_1)} \ln \left(\frac{1 + \delta_2 b \rho}{1 + \delta_1 b \rho} \right) \right] \quad (4.25)$$

Energía libre de Gibbs:

Partiendo de la relación:

$$\Delta G' = \Delta H' - T \Delta S' \quad (2.116)$$

se obtiene:

$$\Delta G' = \frac{RTbp}{1-bp} + \left[\frac{a\delta_1^2 + a\delta_2(3\delta_1\delta_2 - 3\delta_2^2 - \delta_1^2)}{b(2\delta_1\delta_2 - \delta_1^2 - \delta_2^2)} + \frac{T(da/dT)}{b(\delta_2 - \delta_1)} \right] \ln \left[\frac{1 + \delta_2 bp}{1 + \delta_1 bp} \right] - \frac{a \delta_1 (\delta_2 - \delta_1) \rho}{(1 + \delta_1 bp) (2\delta_1\delta_2 - \delta_1^2 - \delta_2^2)} - \left[\frac{a(\delta_1\delta_2 - 3\delta_1\delta_2 - 3\delta_2^2 - \delta_1^2) + \delta_2^4}{(1 + \delta_2 bp) (2\delta_1\delta_2 - \delta_1^2 - \delta_2^2)^2} \right] \rho - RT \ln \left[\frac{1-bp}{p/p^0} + \frac{da/dT}{b(\delta_2 - \delta_1)} \ln \left(\frac{1 + \delta_2 bp}{1 + \delta_1 bp} \right) \right] \quad (4.26)$$

Las expresiones anteriores están desarrolladas para componente puro.

En el caso de mezclas multicomponentes, las ecuaciones (4.3) a (4.26) aplican usando reglas de mezclado. Estas reglas se aplican al cálculo de las constantes a, b y c. La expresión matemática de dichas reglas es:

$$a = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j a_{ij} \quad (4.27)$$

donde:

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) (a_i a_j)^{0.5} \quad (4.28)$$

k_{ij} = Parámetro de interacción binaria.

$$b = \sum_i^N x_i b_i \quad (4.29)$$

$$c = \sum_i^N x_i c_i \quad (4.30)$$

Al trabajar con mezclas y aplicar la ecuación (4.26), for-

zosamente debe cambiar la manera de evaluar da/dT que habfa sido definida en (4.12). La nueva relación es:

$$\frac{\partial a}{\partial T} = - \sum_i \frac{N}{i} \sum_j \frac{1}{j} x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \left[\frac{\alpha_{ij}^{0.5} m_i}{\sqrt{T_c i T}} + \frac{\alpha_{ij}^{0.5} m_j}{\sqrt{T_c j T}} \right] \quad (4.31)$$

y la segunda derivada por:

$$\frac{\partial^2 a}{\partial T^2} = - \sum_i \frac{N}{i} \sum_j \frac{x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij})}{4 T^{1.5}} \left[\frac{(m_i m_j)^2}{T_c i T_c j} + \frac{m_i \alpha_{ij}^{0.5}}{\sqrt{T_c i}} + \frac{m_j \alpha_{ij}^{0.5}}{\sqrt{T_c j}} \right] \quad (4.32)$$

Coefficiente de fugacidad:

La ecuación para el cálculo de ϕ_i es:

$$RT \ln \phi_i = - \int_0^P \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} - RT P \right] \frac{dP}{P^2} - RT \ln Z \quad (4.33)$$

resolviendo para la ecuación (4.3) se obtiene:

$$\ln \phi_i = - \ln \frac{(1 - bP)P}{RT P} + \frac{b_i P}{1 - bP} - \left[\frac{2 \sum_j x_j a_{ij}}{RT b (\delta_2 - \delta_1)} - \frac{ab_i (\delta_2 - \delta_1)^2 + ab (\delta_2 - \delta_1) (\delta_{1i}^i - \delta_{2i}^i)}{b^2 (\delta_2 - \delta_1)^3 RT} \right] \ln \left[\frac{1 + \delta_2 bP}{1 + \delta_1 bP} \right] + \left[\frac{-ab_i (\delta_2 - \delta_1) + ab (\delta_{1i}^i - \delta_{2i}^i)}{2(1 + \delta_1 bP) (1 + \delta_2 bP) RT} \right] P^2 - \frac{\{ab_i (\delta_2 - \delta_1) + ab (\delta_{1i}^i - \delta_{2i}^i)\} \left(1 + \frac{\delta_1 + \delta_2}{2} bP\right) P}{bRT (\delta_2 - \delta_1) (1 + \delta_1 bP) (1 + \delta_2 bP)} \quad (4.34)$$

Los valores de δ_{1i}^i y δ_{2i}^i se obtienen a partir de la tabla 4.1 derivando las expresiones de δ_1 y δ_2 . Como resultado se obtiene la tabla 4.2.

De igual manera se puede calcular el valor del coeficiente de fugacidad a partir del valor de Z como:

Tabla 4.2.- Valores de δ_{1i}^i y δ_{2j}^j para la ecuación (4.34)

Ecuación	Valores de δ_{1i}^i y δ_{2j}^j
Van der Waals (1873)	$\delta_1^i = 0 \quad \delta_2^j = 0$
Redlich-Kwong (1949)	$\delta_1^i = 0 \quad \delta_2^j = 0$
Soave (1972)	$\delta_1^i = 0 \quad \delta_2^j = 0$
Peng-Robinson (1976)	$\delta_1^i = 0 \quad \delta_2^j = 0$
Harmens (1977)	$\delta_1^i = 0 \quad \delta_2^j = 0$
Clasius (1980)	$\delta_1^i = 0 \quad \delta_2^j = 0$
Schmidt-Wenzel (1980)*	$\delta_1^i = \frac{3}{2} \frac{(w_i - w_j)}{j} - \frac{9}{4} \frac{(1+\omega_i)(\omega_j - \omega)}{j}$ $\delta_2^j = \frac{3}{2} \frac{(w_j - w_i)}{j} + \frac{9}{4} \frac{(1+\omega_j)(\omega_i - \omega)}{j}$
Teja-Patel (1981)**	$\delta_1^i = - \frac{b_j - b}{b^2} \left[\frac{M}{T} - \frac{N}{T} \right] + \frac{1}{b} \left[\frac{M}{T} - \frac{N}{T} \right]$ $\delta_2^j = - \frac{b_j - b}{b^2} \left[\frac{M}{T} + \frac{N}{T} \right] + \frac{1}{b} \left[\frac{M}{T} + \frac{N}{T} \right]$

Notas:

* Los parámetros w para Schmidt-Wenzel y c para Teja-Patel se revisaron en la sección 2.14.

$$** \quad \frac{M}{T} = (b + c)/2 \quad (4.35)$$

$$\frac{N}{T} = \sqrt{\frac{b+c}{2}}^2 + bc \quad (4.36)$$

$$\frac{M}{T} = [(b - b_j) + (c - c_j)]/2 \quad (4.37)$$

$$\frac{N}{T} = [(b+c)(b + c - b - c) + 2[(b - b_j)c + (c - c_j)b]]/4N \quad (4.38)$$

$$\ln \phi_i = - \ln(Z - B) - \frac{A}{B(\delta_2 - \delta_1)} \left[\frac{\sum_{j=1}^n x_{i,j} a_{i,j}}{a} - \frac{b_i}{b} \right] \ln \left(\frac{Z + \delta_2 B}{Z + \delta_1 B} \right) +$$

$$\frac{b_i}{b} (Z - 1) + \left[1 - \frac{1}{Z - B} \right] \left[\frac{\delta_1^2 - \delta_2 - \delta_1 \delta_2 B + (\delta_1 - \delta_2) Z}{(\delta_2 - \delta_1)} \right] -$$

$$\frac{a(\delta_1^2 - \delta_2^2)}{b B^2 (\delta_2 - \delta_1)^2} \ln \left(\frac{Z + \delta_2 B}{Z + \delta_1 B} \right) \quad (4.39)$$

CAPITULO V

CÁLCULO DE PUNTOS CRÍTICOS PARA MEZCLAS MULTICOMPONENTES.

El criterio del estado crítico se encuentra examinando la estabilidad de fases homogéneas. Una fase a condiciones $(T_0, V_0, n_1, \dots, n_N)$ será estable si para cualquier variación isotérmica en el estado, el nuevo estado es $(T_0, V, n_1, \dots, n_N)$:

$$\left[A - A_0 + P_0(V - V_0) - \sum_{i=1}^N \mu_{i0} (n_i - n_{i0}) \right]_{T_0} > 0 \quad (5.1)$$

donde:

P_0 y μ_{i0} son evaluados en el estado inicial y,

$A - A_0$ es la diferencia en la energía libre de Helmholtz entre los dos estados.

Una segunda condición que se debe satisfacer para variaciones no isotérmicas es:

$$[A - A_0 + B_0 (T - T_0)]_{V_0, n_{j0}} > 0 \quad (5.2)$$

la cual se satisface hasta que la C_v deja de ser positiva.

Si las dos condiciones no se satisfacen para cualquier cambio de la fase en una región cerca del punto de prueba, hay una disminución de la energía interna accesible a la mezcla para separarse en dos o mas fases.

Una variación del tipo: $\Delta V = kV_0$

$$\Delta n_i = kn_{i0} \quad i = 1, \dots, N$$

no se considera como un cambio en la fase; las fracciones mol, la densidad, y por lo tanto, la presión y los potenciales químicos serán constantes bajo esta variación. Para eliminar esta posibilidad, fijamos $\Delta V = 0$, a la ec. (5.1) :

$$\left[A - A_0 - \sum_{i=1}^N \mu_i (n_i - n_{i0}) \right]_{T_0, V_0} > 0 \quad (5.3)$$

La energía libre de Helmholtz puede ser expandida alrededor del punto de prueba en series de Taylor, generando:

$$\left[A - A_0 - \sum_{i=1}^N \mu_i (n_i - n_{i0}) \right]_{T_0, V_0} = \frac{1}{2!} \sum_j \sum_i \left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_j \partial n_i} \right) \Delta n_i \Delta n_j + \frac{1}{3!} \sum_k \sum_j \sum_i \left(\frac{\partial^3 A}{\partial n_k \partial n_j \partial n_i} \right) \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k + \dots \quad (5.4)$$

La estabilidad del punto de prueba requiere que esta cantidad sea positiva para todo Δn .

La estabilidad se asegura si la forma cuadrática de la ec. (5.4) es definida positiva. En puntos de prueba $(T_0, V_0, n_{i0}, \dots, n_{NO})$ sobre el límite de estabilidad, la forma cuadrática es semidefinida positiva; en tales puntos, la estabilidad es determinada por las propiedades de la forma cúbica y los términos de orden mayor.

Una condición necesaria para que un punto se encuentre sobre el límite de estabilidad es que la matriz Q con elementos:

$$q_{ij} = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_j \partial n_i} \right) \quad (5.5)$$

debe tener un determinante igual a cero:

$$\det(Q) = 0 \quad (5.6)$$

Q equivalentemente, debe haber un vector $\Delta \bar{n} = (\Delta n_1, \Delta n_2, \dots, \Delta n_N)^T$ que satisfice:

$$Q \cdot \Delta \bar{n} = 0 \quad (5.7)$$

Tal punto puede ser inestable, ya que los determinantes de todos los menores principales de Q deben ser no negativos si Q (y por lo tanto la forma cuadrática) es semidefinida positiva. Sin embargo, en cualquier punto sobre el límite de estabilidad, las ecuaciones (5.6) y (5.7) deben mantenerse. El vector $\Delta \bar{n}$ es único dentro de un múltiplo escalar, excepto posiblemente en puntos lejanos donde el rango de Q es menor de (N - 1).

En particular la forma cúbica debe desaparecer para que $\Delta \bar{n}$ satisfaga la ecuación (5.7):

$$C = \sum_k \sum_j \sum_i \left(\frac{\partial^3 A}{\partial n_k \partial n_j \partial n_i} \right) \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k = 0 \quad (5.8)$$

Las dos condiciones para el punto crítico son las ecuaciones (5.6) y (5.8), donde las Δn_i de (5.8) se han determinado a partir de (5.7).

El hecho de tomar $\Delta V = 0$, tiene el efecto de producir formas cuadráticas y cúbicas simétricas.

Aplicando la ecuación de estado cúbica generalizada (4.3) a las ecuaciones (5.6) y (5.8) se pueden determinar los elementos de las formas cuadrática y cúbica de criterio crítico:

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_j \partial n_i} \right) = RT \left(\frac{\partial \ln f_j}{\partial n_j} \right) \quad (5.9)$$

$$\left(\frac{\partial^3 A}{\partial n_k \partial n_j \partial n_i} \right) = RT \left(\frac{\partial^2 \ln f_j}{\partial n_k \partial n_j} \right) \quad (5.10)$$

Una consideración que ayuda a reducir el esfuerzo de cál-

culos es:

$$\left(-\frac{\partial \ln f_i}{\partial n_j} \right) = \left(-\frac{\partial \ln f_j}{\partial n_i} \right) \quad (5.11)$$

$$\left(-\frac{\partial^2 \ln f_i}{\partial n_k \partial n_j} \right) = \left(-\frac{\partial^2 \ln f_j}{\partial n_k \partial n_i} \right) = \left(-\frac{\partial^2 \ln f_k}{\partial n_j \partial n_i} \right) \quad (5.12)$$

Las expresiones de estas derivadas para la ecuación cúbica generalizada se encuentran en el apéndice.

Las ecuaciones (5.6) y (5.8) son funciones de la temperatura y densidad molar; el procedimiento para calcular los puntos críticos consiste en la búsqueda de una temperatura y la densidad que satisfagan las dos ecuaciones.

Procedimiento para calcular puntos críticos.

Khalil y Heidemann (1979) evaluaron el determinante Q por eliminación Gaussiana con pivotes escalados para reducir la matriz Q a una matriz triangular superior, donde el determinante de Q es el producto de los elementos de la diagonal.

A una densidad dada, la temperatura que provoca que el determinante sea igual a cero se realiza por el procedimiento de Newton-Raphson. Un nuevo valor de T es evaluado por:

$$T_{i+1} = T_i - Q(T_i) / (dQ/dT) \quad (5.13)$$

donde la derivada dQ/dT se evalúa mediante diferenciación numérica con tamaño de paso de $\Delta T = T_i \cdot E^{-05}$.

$$dQ/dT = (Q(T_i + \Delta T) - Q(T_i)) / \Delta T \quad (5.14)$$

Cuando:

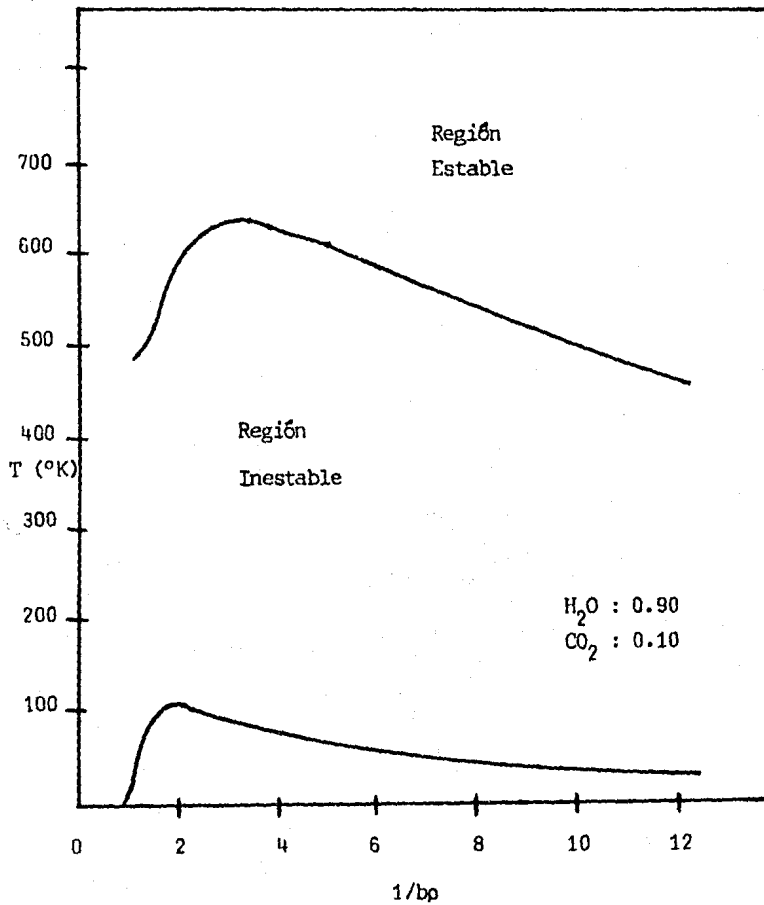


Figura 5.1. Curva de estabilidad para el sistema agua-bióxido de carbono.

$$\left| \frac{T_i - T_j}{T_i} \right| = < 1 E -05 \quad (5.15)$$

el proceso ha convergido.

Se observó que para una densidad puede haber más de una temperatura que satisface el $\det(Q) = 0$, y también que puede existir más de una densidad para una misma temperatura que cumpla tal condición. La figura 5.1 muestra un sistema binario de agua-bióxido de carbono con el comportamiento antes descrito, es decir, a cada densidad hay dos temperaturas, y en algunas temperaturas hay dos densidades que satisfacen la ecuación (5.6).

Khalil observó que para asegurar la convergencia a la temperatura correcta era necesario multiplicar los elementos de la matriz Q por $T/100$:

$$q_{ij} = \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial n_j} \right) \frac{T}{100} \quad (5.16)$$

El efecto de esta modificación se observa en la figura 5.2 y garantiza la convergencia a la temperatura más alta, por lo que el estimado inicial debe ser lo suficientemente alto. Un valor que permite lo anterior es:

$$T = 1.5 \sum_{i=1}^N x_i T_c \quad (5.17)$$

La figura 5.2, muestra que los puntos donde Q es positiva, la forma cuadrática es positiva, se asegura la estabilidad del sistema; mientras en los puntos donde Q es igual a cero el sistema se encuentra en su límite de estabilidad. Una vez que se ha encontrado la T , que satisface la ecuación (5.6) para un valor de densidad dado, se procede a evaluar las Δn_i usando la matriz triangular superior y ajustando Δn_i igual a 1. Entonces se resuelven las $(N - 1)$ ecuaciones resultantes por retrosubstitución

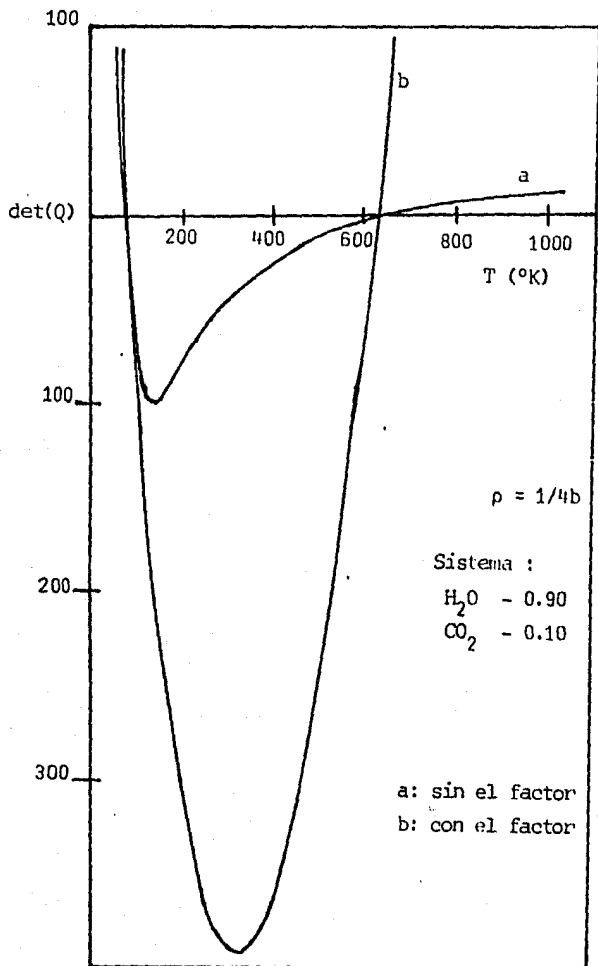


Figura 5.2.- Influencia de la modificación hecha por Heidemann para acelerar la convergencia de la temperatura.

para encontrar $\Delta n_1, \dots, \Delta n_{N-1}$. Para evitar saltos discretos en el vector $\Delta \bar{n}$ es necesario normalizarlo con:

$$d = \sum_{i=1}^N (\Delta n_i)^2 \quad (5.18)$$

Habiendo obtenido el vector $\Delta \bar{n}$, la forma cúbica es evaluada con la siguiente expresión:

$$C = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N \sum_{k=j}^N C_{ijk} \left(\frac{\partial^2 \ln f_i}{\partial n_k \partial n_j} \right) \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k \quad (5.19)$$

donde:

$$C_{ijk} = \begin{cases} 1, & i = j = k \\ 3, & i = j \neq k, i = k \neq j, j = k \neq i \\ 6, & i \neq j \neq k, i \neq k \end{cases}$$

El factor C_{ijk} toma en cuenta los términos idénticos de la forma cúbica y reduce el número de evaluaciones de N^3 a $N(N+1)(N+2)/6$.

Cuando un punto de temperatura y densidad que satisfacen a (5.6) hacen que la ecuación (5.19) sea igual a cero, se dice que dicho punto es un punto crítico de la mezcla.

El procedimiento de Newton-Raphson también se emplea para localizar los ceros de la forma cúbica, en el siguiente esquema de convergencia:

$$\rho_{i+1} = \rho_i - C(\rho_i) / (dC/d\rho_i) \quad (5.20)$$

$$dC/d\rho = [C(\rho + \Delta\rho) - C(\rho)] / \Delta\rho \quad (5.21)$$

con tamaño de paso de: $\Delta\rho = \rho E^{-05}$.

$C(\rho)$ y $C(\rho + \Delta\rho)$ son evaluadas encontrando primero las

temperaturas y $\bar{\Delta n}$ que satisfacen (5.6) y (5.7) a ρ y $\rho + \Delta\rho$.

Debido a la forma de C, Khalil y Heidemann observaron que para asegurar la convergencia a la menor densidad es necesario multiplicar la forma cúbica por $((1 - \rho b)/2\rho b)^2$.

Cuando se busca un punto crítico líquido-vapor la densidad que se requiere para hacer $C = 0$ es la menor, por lo que un estimado inicial que asegure esto es:

$$\rho = 1 / (3.85 b) \quad (5.22)$$

donde las densidades críticas de las mezclas son siempre mayores que este valor.

En algunos casos la forma cúbica tiene más de una raíz; la solución de la menor densidad es el punto crítico líquido-vapor. Las soluciones de densidades mayores (si existen) son puntos críticos líquido-líquido, si corresponden a una presión positiva.

Con los estimados iniciales de (5.17) y (5.22) se asegura que los esquemas de Newton-Raphson convergirán monotónicamente a la mayor temperatura que produce el $\det(Q) = 0$, y a la menor densidad que produce $C = 0$.

El diagrama de la figura 5.3 muestra los pasos esenciales en el cálculo de un punto crítico.

Posteriormente Michelsen (1984), presentó una modificación de cálculo para el procedimiento descrito.

Debido a la dependencia con la temperatura del parámetro a_{ij} (ec.(2.181)), es evidente que todos los elementos de q son polinomios de segundo grado en $\lambda = T^{0.5}$, es decir:

$$Q = Q_0(k^i) + \lambda Q_1(k^i) + \lambda^2 Q_2(k^i) \quad (5.23)$$

donde:

$$k' = 1/b$$

Resolver T y $\Delta \bar{n}$ a un valor dado de k' es equivalente a resolver el problema algebraico del valor propio:

$$\left(\begin{matrix} Q & & \\ & \lambda Q & \\ & & \lambda^2 Q \end{matrix} \right) \Delta \bar{n} = 0 \quad (5.24)$$

Donde solo un par valor propio-vector propio corresponde a la mayor raíz de la temperatura deseada.

Los estimados iniciales de λ^2 y k' corresponden con (5.17) y (5.22) respectivamente. Con el estimado de λ se realiza una descomposición triangular de $Q(k', \lambda)$ y cada subsecuente iteración sólo involucra multiplicaciones de matriz-vector. La convergencia es lineal, con una velocidad inversamente proporcional al error del valor estimado de λ .

Cuando se ha encontrado el par valor propio-vector propio, $(\lambda_1, \Delta \bar{n}_1)$, se evalúa la forma cúbica. Un incremento en k' se establece y se repite el proceso anterior para encontrar k'_2 . El proceso de convergencia es idéntico al que propone Khalil.

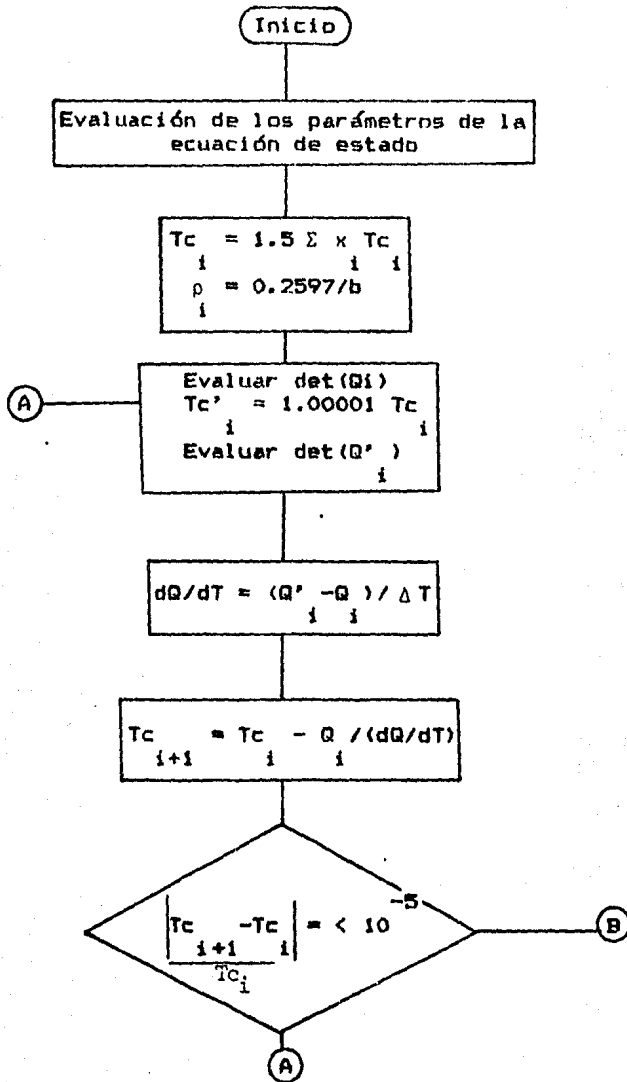
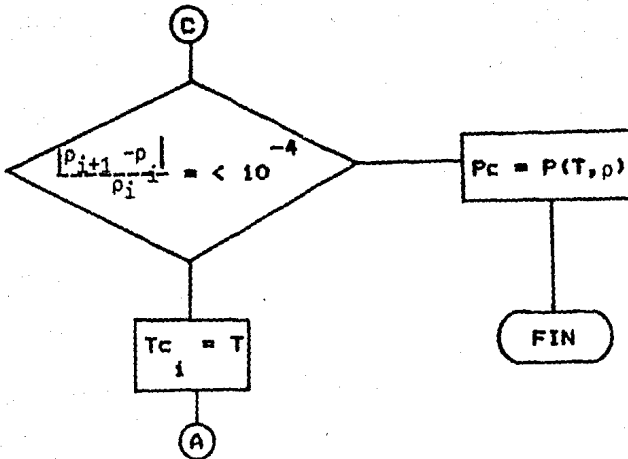
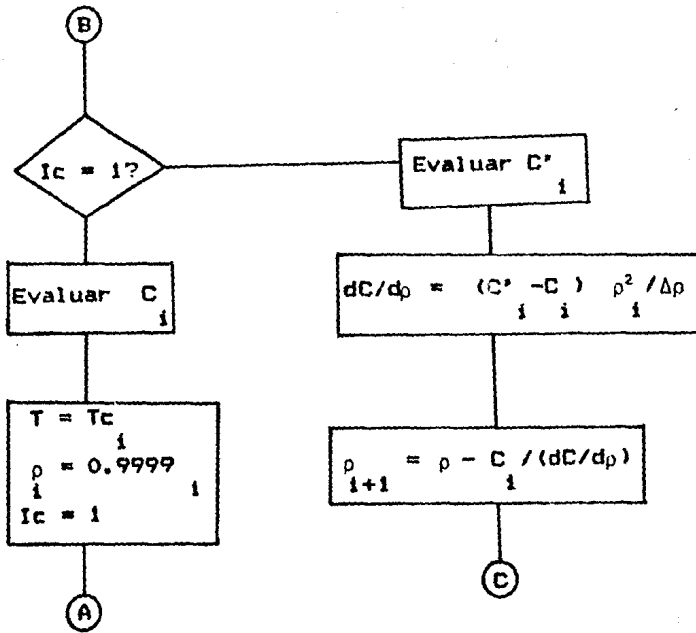


fig. 5.3. Diagrama de flujo para el cálculo de puntos críticos de mezclas.

(continuación)



CAPITULO VI

RESULTADOS DE LOS CALCULOS PARA LA PREDICCIÓN DE PUNTOS CRÍTICOS.

6.1.- Programa de Computadora.

Se elaboró un programa de computadora que realiza el cálculo del punto crítico para mezclas multicomponentes mediante el uso de la ecuación generalizada (4.3).

El programa consiste de siete subrutinas y un programa principal. Una subrutina contiene las reglas de mezclado para los parámetros de la ecuación de estado. La segunda evalúa las derivadas de δ_1 y δ_2 y expresiones auxiliares. La tercera resuelve las raíces de la ecuación cúbica. La cuarta contiene la ecuación de estado generalizada y las expresiones de las propiedades termodinámicas. La quinta y sexta resuelven la primera y segunda derivadas del $\ln(\phi_1)$ con respecto a la composición. La séptima subrutina evalúa el determinante de la matriz Q y calcula además, el vector $\Delta \bar{n}$.

Existe además un programa que realiza el ajuste del coeficiente de interacción binaria a partir de datos experimentales para cuando no se disponga de este valor para un sistema dado.

6.2.- Resultados.

Para los sistemas analizados por Feng-Robinson (1977), se calcularon los puntos críticos con las diferentes opciones de la ecuación generalizada. Los resultados obtenidos de algunos puntos críticos se presentan en las siguientes páginas.

El análisis de la estabilidad para las mezclas se realizó fijando un valor de P_b y se calcula el determinante de la matriz Q para diversas temperaturas, como lo muestra la fig.5.2.

El análisis de la curva del límite de estabilidad para un sistema dado se realizó buscando los puntos temperatura-densidad que produzcan que el determinante de Q sea igual a cero, la figura 2.3, muestran el cálculo de esta curva.

La secuencia de cálculo, como sucedió con Khalil, demostró ser muy eficiente para todos los sistemas analizados. El programa fue capaz de predecir puntos críticos en las zonas de equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido para las mezclas que los presentaron.

Como se observa en los resultados que a continuación se presentan la convergencia es suficientemente rápida y no presenta problemas en la búsqueda de la solución de la matriz Q y de la forma cúbica.

Tabla 6.1 Sistemas multicomponente estudiados.

mezcla No.	Composicion de la mezcla, fraccion mol											
	C 1	C 2	C 3	nC 4	nC 5	nC 6	nC 7	nC 8	nC 9	N 2	CO 2	H ₂ 2
1		0.429		0.373			0.198					
2		0.726		0.171			0.103					
3		0.514		0.412			0.074					
4		0.801			0.064		0.135					
5		0.612			0.271		0.117					
6		0.615			0.296		0.089					
7	0.415		0.542								0.043	
8	0.360		0.545								0.095	
9	0.453		0.5005								0.0465	
10	0.4115		0.5030								0.0855	
11		0.3414	0.3421		0.3165							
12			0.3276	0.3398	0.3326							
13				0.6449	0.2359	0.1192						
14	0.070										0.616	0.314
15		0.6168		0.1376	0.0726		0.173					
16		0.2542	0.2547	0.2554	0.2357							
17			0.4858	0.3316	0.1213	0.0613						
18	0.4345	0.0835	0.4330								0.0490	
19	0.9100	0.0560	0.0012								0.0330	
20	0.9390	0.0260	0.0001								0.0150	
21	0.9500	0.0260	0.0078								0.0160	
22	0.9450	0.0260	0.0081	0.0052							0.0160	
23					0.2465	0.2176	0.1925	0.1779	0.1656			
24	0.6626	0.1093	0.1057		0.0616	0.0608						
25	0.7057	0.0669	0.0413	0.0508	0.1353							
26	0.2019	0.2029	0.2033	0.2038	0.1881							
27		0.3977	0.2926	0.1977	0.0713	0.0369						
28	0.1015	0.3573	0.2629	0.1794	0.0657	0.0332						
29	0.3160	0.3880	0.2230	0.0430	0.0680						0.0220	
30	0.9430	0.0270	0.0074	0.0049	0.0010	0.0027					0.0140	

Tabla 6.2.- Porcientos de error para cada ecuacion

mezcla	Pc				% error				Tc
	No.	SRK	PR	TP	SW	BRK	PR	TP	
1	-4.32	-4.40	3.34	4.10	0.21	0.41	0.92	-0.93	
2	-0.35	-0.33	0.80	1.50	1.53	0.91	1.10	-1.51	
3	-2.06	-2.10	3.64	2.67	1.44	0.90	0.87	-1.98	
4	3.98	2.13	-3.40	-4.15	1.75	1.11	0.96	-1.64	
5	-0.80	-0.83	1.07	0.87	1.52	1.02	0.97	-1.33	
6	-0.76	-0.71	1.09	0.32	1.64	1.00	1.05	-1.67	
7	-0.33	-0.25	0.92	1.10	2.21	1.64	-0.93	-1.96	
8	-0.21	-0.18	0.71	1.08	1.58	0.76	-1.78	-2.22	
9	-1.15	-1.16	0.85	1.13	2.93	2.48	1.91	-1.39	
10	-2.50	-2.37	1.91	2.30	2.95	2.34	1.20	-2.10	
11	-0.80	-0.76	0.82	1.26	2.10	1.82	1.93	-2.72	
12	-0.16	-0.17	0.23	1.10	0.70	0.45	0.65	-1.04	
13	-1.96	-1.95	1.12	1.66	0.16	0.12	0.15	-0.93	
14	0.40	0.46	-0.76	-0.89	0.52	0.32	0.50	0.88	
15	0.32	-0.10	0.93	1.10	0.83	0.51	0.67	-1.15	
16	-0.68	-0.70	1.03	-1.36	1.08	1.04	1.10	-1.78	
17	1.30	-1.25	2.23	-1.89	0.44	0.40	0.45	-0.89	
18	0.80	0.32	0.55	1.43	1.32	0.83	1.17	-2.09	
19	2.65	1.88	1.98	-3.34	0.91	0.86	1.47	-2.21	
20	1.35	0.82	0.63	-4.06	0.86	0.81	0.83	-0.86	
21	2.54	2.19	2.86	-4.77	1.12	0.98	1.90	-0.97	
22	3.93	4.77	5.63	6.23	1.28	1.21	2.11	-1.36	
23	-0.15	-0.18	0.96	1.28	0.04	-0.13	0.12	-0.86	
24	7.52	5.83	6.17	-7.60	4.97	3.57	4.13	-5.36	
25	7.65	5.98	6.35	-7.96	5.16	4.09	4.87	-6.55	
26	-2.26	-2.35	1.96	-3.17	2.24	1.74	2.30	-3.15	
27	0.28	-0.36	0.76	-1.56	1.22	0.93	1.01	-2.43	
28	-0.67	-0.68	1.03	-1.95	1.66	1.27	1.37	-2.15	
29	0.97	0.33	1.13	-1.62	1.75	1.43	1.80	-1.90	
30	4.41	5.28	5.59	5.39	1.12	1.34	-2.36	-2.63	

CALCULO DE LOS PUNTOS CRITICOS
PARA UNA MEZCLA DE :

AGUA
DIOX.CARB.

PROPIEDADES DE LOS COMPONENTES :

COMPONENTE	TC (K)	PC (ATM)	F.ACENT.	ZC	COMPOSICION
AGUA	647.10	217.60	.2460	.2300	.9000
DIOX.CARB.	304.20	72.80	.2740	.2680	.1000

MATRIZ DE LOS COEFICIENTES DE INTERACCION, K12:

.000	.250
.250	.000

ECUACION DE ESTADO CUBICA UTILIZADA : SRK

PERFIL DE ITERACIONES DE LOS PUNTOS DE ESTABILIDAD

ITERACION	TEMP.	PRESION
1	631.71	275.08
2	635.13	305.44
3	634.87	313.36
4	634.75	314.79
5	634.73	315.01

CONSTANTES CRITICAS DE LA PEZCLA

PC (ATM)	TC (K)	BC (CM ³ /MOL)	ZC	P. ACENT.
315.05	634.73	14.32343	.4224	.3406

PROPIEDADES TERMODINAMICAS CRITICAS

$\Delta H' / RT = -2.8682$
 $\Delta S' / R = -8.0974$
 $\Delta CV' / R = -2.6638$
 $\Delta CP' / R = -12.6384$
 FUGACIDAD = 186.654C ATM

CALCULO DE LOS PUNTOS CRITICOS
PARA UNA MEZCLA DE :

AGUA
DIOX.CARB.

PROPIEDADES DE LOS COMPONENTES :

COMPONENTE	TC (K)	PC (ATM)	F.ACEN.	ZC	COMPOSICION
AGUA	647.10	217.60	.3480	.2300	.9000
DIOX.CARB.	304.20	72.80	.2740	.2680	.1000

MATRIZ DE LOS COEFICIENTES DE INTERACCION, KIJ:

.000	.250
.250	.000

ECUACION DE ESTADO CUBICA UTILIZADA : P-R

PERFIL DE ITERACIONES DE LOS PUNTOS DE ESTABILIDAD

ITERACION	TEMP.	PRESION
1	434.07	289.38
2	436.63	317.03
3	436.61	324.92
4	436.56	326.44
5	436.55	326.69

CONSTANTES CRITICAS DE LA MEZCLA

PC (ATM)	TC (K)	CC (CM3/MOL)	ZC	F.ACENT.
326.73	636.55	15.52004	.4031	.3406

PROPIEDADES TERMODINAMICAS CRITICAS

$\Delta H^{\circ}/RT =$	-2.9514
$\Delta S^{\circ}/R =$	-8.1628
$\Delta CV^{\circ}/R =$	-2.6177
$\Delta CP^{\circ}/R =$	-9.6916
FUGACIDAD =	183.3527 ATM

CALCULO DE LOS PUNTOS CRITICOS
 PARA UNA MEZCLA DE :

AGUA
 DIOX.CARB.

PROPIEDADES DE LOS COMPONENTES :

COMPONENTE	TC (K)	PC (ATM)	F.ACENI.	ZC	COMPOSICION
AGUA	647.10	217.60	.3480	.2300	.9000
DIOX.CARB.	304.20	72.80	.2740	.2680	.1000

MATRIZ DE LOS COEFICIENTES DE INTERACCION, KIJ:

.000	.250
.250	.000

ECUACION DE ESTADO CUBICA UTILIZADA : T-P

PERFIL DE ITERACIONES DE LOS PUNTOS DE ESTABILIDAD

ITERACION	TEMP.	PRESION
1	644.62	315.06
2	649.01	355.21
3	649.58	371.00
4	649.62	375.22
5	649.63	376.11
6	649.63	376.28

CONSTANTES CRITICAS DE LA MEZCLA

PC (ATM)	TC (K)	PC (CM ³ /MOL)	ZC	F.ACENT.
376.31	649.63	16.09757	.4386	.3406

PROPIEDADES TERMODINAMICAS CRITICAS

$\Delta H^{\circ}/RT = -2.8891$
 $\Delta S^{\circ}/R = -8.2170$
 $\Delta CV^{\circ}/R = -2.5882$
 $\Delta CP^{\circ}/R = -8.6095$
 FUGACIDAD = 206.0098 ATM

CALCULO DE LOS PUNTOS CRITICOS
PARA UNA MEZCLA DE :

DIOX. CARB.
N-BUTANO

PROPIEDADES DE LOS COMPONENTES :

COMPONENTE	TC (K)	PC (ATM)	F.ACENT.	ZC	COMPOSICION
DIOX. CARB.	304.20	72.80	.2740	.2680	.6666
N-BUTANO	425.16	37.47	.1953	.2740	.3334

MATRIZ DE LOS COEFICIENTES DE INTERACCION, KIJ:

.000	.125
.125	.000

ECUACION DE ESTADO CUBICA UTILIZADA : SRK

PERFIL DE ITERACIONES DE LOS PUNTOS DE ESTABILIDAD

ITERACION	TEMP.	PRESION
1	358.72	77.16
2	357.16	79.43
3	346.93	75.57
4	353.29	79.29
5	347.81	76.23
6	351.12	78.33
7	348.79	76.92
8	350.20	77.82
9	349.28	77.25
10	349.85	77.61
11	349.48	77.38
12	349.71	77.52
13	349.57	77.43
14	349.66	77.49
15	349.60	77.45
16	349.64	77.48
17	349.61	77.46
18	349.63	77.47

CONSTANTES CRITICAS DE LA MEZCLA

PC (ATM)	TC (K)	DC (CM ³ /MOL)	ZC	F.ACENT.
77.47	349.62	7.02533	0.2844	0.2478

PROPIEDADES TERMODINAMICAS CRITICAS

$\Delta H^1/RT = -2.8985$
 $\Delta S^1/R = -6.7187$
 $\Delta CV^1/R = -1.6579$
 $\Delta CP^1/R = -11.6110$
 FUGACIDAD = 45.6093 ATM

CALCULO DE LOS PUNTOS CRITICOS
PARA UNA MEZCLA DE :

DIOX. CARB.
N-BUTANO

PROPIEDADES DE LOS COMPONENTES :

COMPONENTE	TC (K)	PC (ATM)	F.ACENL.	ZC	COMPOSICION
DIOX. CARB.	304.20	72.80	.2740	.2680	.6666
N-BUTANO	425.16	37.47	.1953	.2740	.3334

MATRIZ DE LOS COEFICIENTES DE INTERACCION, KIJ :

.000	.125
.125	.000

ECUACION DE ESTADO CUBICA UTILIZADA : P-R

PERFIL DE ITERACIONES DE LOS PUNTOS DE ESTABILIDAD

ITERACION	TEMP.	PRESION
1	356.20	78.13
2	351.77	79.89
3	346.02	76.95
4	348.03	78.28
5	346.40	77.22
6	347.30	77.83
7	346.77	77.48
8	347.06	77.67
9	346.89	77.56
10	346.99	77.62
11	346.93	77.59
12	346.96	77.61
13	346.95	77.60

CÓNSTANTES CRÍTICAS DE LA MEZCLA

PC (ATM)	TC (K)	CC (CM ³ /MOL)	ZC	F.ACENT.
77.60	346.96	7.80457	.3493	.2478

PROPIEDADES TERMODINÁMICAS CRÍTICAS

$\Delta H^{\circ} / RT =$	-3.0249
$\Delta S^{\circ} / R =$	-6.7904
$\Delta CV^{\circ} / R =$	-1.5921
$\Delta CP^{\circ} / R =$	-8.3939
FUGACIDAD =	43.1819 ATM

CALCULO DE LOS PUNTOS CRITICOS
PARA UNA MEZCLA DE :

DIOX.CARB.
N-BUTANO

PROPIEDADES DE LOS COMPONENTES :

COMPONENTE	TC (K)	PC (ATM)	F.ACENT.	ZC	COMPOSICION
DIOX.CARB.	304.20	72.80	.2740	.2680	.6666
N-BUTANO	425.76	37.47	.1933	.2740	.3334

MATRIZ DE LOS COEFICIENTES DE INTERACCION, KIJ:

.000	.125
.125	.000

ECUACION DE ESTADO CUBICA UTILIZADA : T-F

PERFIL DE ITERACIONES DE LOS PUNTOS DE ESTABILIDAD

ITERACION	TEMP.	PRESION
1	347.68	68.41
2	345.11	68.54
3	340.12	65.21
4	342.26	66.92
5	340.82	65.81
6	341.49	66.34
7	341.15	66.07
8	341.31	66.20
9	341.23	66.14
10	341.27	66.17
11	341.25	66.15

CONSTANTES CRITICAS DE LA MEZCLA

PC (ATM)	TC (K)	CC (CM ³ /MOL)	ZC	F. ACENT.
66.16	341.26	7.27953	.3246	.2478

PROPIEDADES TERMODINAMICAS CRITICAS

$\Delta H^{\circ} / RT$	=	-3.0211
$\Delta S^{\circ} / R$	=	-6.6862
$\Delta CV^{\circ} / R$	=	-1.5999
$\Delta CP^{\circ} / R$	=	-10.4672
FUGACIDAD	=	39.0608 ATM

CALCULO DE LOS PUNTOS CRITICOS
PARA UNA MEZCLA DE :

DIOX. CARB.
N-BUTANO

PROPIEDADES DE LOS COMPONENTES :

COMPONENTE	TC (K)	PC (ATM)	F. ACENT.	ZC	COMPOSICION
DIOX. CARB.	304.20	72.80	.2740	.2680	.6666
N-BUTANO	425.16	37.47	.1953	.2740	.3334

MATRIZ DE LOS COEFICIENTES DE INTERACCION, K₁₂:

.000	.425
.125	.000

ECUACION DE ESTADO CUBICA UTILIZADA : S-V

PERFIL DE ITERACIONES DE LOS PUNTOS DE ESTABILIDAD

ITERACION	TEMP.	PRESION
1	265.14	40.99
2	263.36	40.45
3	258.12	37.63
4	260.29	38.92
5	258.99	38.17
6	259.55	38.50
7	259.29	38.34
8	259.40	38.41
9	259.35	38.38
10	259.37	38.39

CONSTANTES CRITICAS DE LA MEZCLA

PC (ATM)	PC (ATM)	CC (CM3/MOL)	ZC	F.ACENT.
38.39	259.36	6.19362	.2912	.2478

PROPIEDADES TERMODINAMICAS CRITICAS

$\Delta H^{\circ} / R$	=	-2.1900
$\Delta S^{\circ} / R$	=	-5.3675
$\Delta C_V^{\circ} / R$	=	-.1933
$\Delta C_P^{\circ} / R$	=	-4.8991
FUGACIDAD	=	23.9656 ATM

**CALCULO DE LOS PUNTOS CRITICOS
PARA UNA MEZCLA DE :**

METANO
ETANO
PROPANO
N-BUTANO
N-PENTANO
N-HEXANO
NITROGENO

PROPIEDADES DE LOS COMPONENTES :

COMPONENTE	TC (K)	PC (ATM)	F.ACENT.	ZC	COMPOSICION
METANO	190.55	45.44	.0000	.2880	.9430
ETANO	305.43	48.16	.1064	.2850	.0270
PROPANO	369.82	41.94	.1538	.2760	.0074
N-BUTANO	425.16	37.47	.1953	.2740	.0049
N-PENTANO	469.65	33.25	.2387	.2620	.0010
N-HEXANO	537.35	29.73	.2927	.2640	.0027
NITROGENO	128.00	33.50	.0450	.2900	.0140

MATRIZ DE LOS COEFICIENTES DE INTERACCION, K_{ij}:

.000	.030	.070	.090	.097	.099	.100
.053	.000	.035	.050	.057	.063	.095
.079	.035	.000	.030	.035	.040	.090
.090	.050	.030	.000	.020	.023	.093
.097	.057	.035	.020	.000	.015	.095
.099	.063	.040	.023	.015	.000	.095
.100	.095	.090	.093	.095	.095	.000

ECUACION DE ESTADO CUBICA UTILIZADA : SRK

CONSTANTES CRITICAS DE LA MEZCLA

PC (ATM)	TC (K)	DC (CM ³ /MOL)	ZC	F.ACENT.
57.64	203.32	10.30935	.3354	.0066

PROPIEDADES TERMODINAMICAS CRITICAS

$$\Delta H^0/R = -2.6117$$

$$\Delta S^0/R = -6.1803$$

$$\Delta CV^0/R = -15.3825$$

$$\Delta CP^0/R = -24.4249$$

$$\text{FUGACIDAD} = .35.4724 \text{ ATM}$$

**CALCULO DE LOS PUNTOS CRITICOS
PARA UNA MEZCLA DE :**

METANO
ETANO
PROPANO
N-BUTANO
N-PENTANO
N-HEXANO
NITROGENO

PROPIEDADES DE LOS COMPONENTES :

COMPONENTE	TC (K)	PC (ATM)	F.ACENT.	ZC	COMPOSICION
METANO	190.55	45.44	.0000	.2880	.9430
ETANO	305.43	48.16	.1064	.2850	.0270
PROPANO	369.82	41.94	.1538	.2760	.0074
N-BUTANO	425.16	37.47	.1953	.2740	.0049
N-PENTANO	469.65	33.25	.2387	.2620	.0010
N-HEXANO	507.35	29.73	.2927	.2640	.0027
NITROGENO	126.03	33.50	.0450	.2900	.0140

MATRIZ DE LOS COEFICIENTES DE INTERACCION, K_{ij}:

.000	.030	.070	.090	.097	.099	.100
.030	.000	.035	.050	.057	.063	.095
.070	.035	.000	.030	.035	.040	.090
.090	.050	.030	.000	.020	.023	.093
.097	.057	.035	.020	.000	.015	.095
.099	.063	.040	.023	.015	.000	.095
.100	.095	.090	.093	.095	.095	.000

ECUACION DE ESTADO CUBICA UTILIZADA : P-R

CONSTANTES CRITICAS DE LA MEZCLA

PC (ATM)	TC (K)	DC (CM ³ /MOL)	IC	F-ACENT.
88.15	203.77	11.01761	-3.157	.0066

PROPIEDADES TERMODINAMICAS CRITICAS

$$\Delta H^{\circ}/R = -2.5833$$

$$\Delta S^{\circ}/R = -6.1199$$

$$\Delta CV^{\circ}/R = -12.6933$$

$$\Delta CP^{\circ}/R = -18.1015$$

$$\text{FUGACIDAD} = 34.3495 \text{ ATM}$$

**CALCULO DE LOS PUNTOS CRITICOS
PARA UNA MEZCLA DE :**

METANO
ETANO
PROPANO
N-BUTANO
N-PENTANO
N-HEXANO
NITROGENO

PROPIEDADES DE LOS COMPONENTES :

COMPONENTE	TC (K)	PC (ATM)	F.ACEN.T.	ZC	COMPOSICION
METANO	190.55	45.44	.0000	.2880	.9430
ETANO	305.43	48.16	.1064	.2850	.0270
PROPANO	369.82	41.94	.1538	.2760	.0074
N-BUTANO	425.16	37.47	.1953	.2740	.0049
N-PENTANO	469.65	33.25	.2387	.2620	.0010
N-HEXANO	507.35	29.73	.2927	.2640	.0027
NITROGENO	126.00	33.50	.0450	.2900	.0140

MATRIZ DE LOS COEFICIENTES DE INTERACCION, K₁₂:

.000	.030	.070	.090	.097	.099	.100
.030	.000	.035	.050	.057	.063	.095
.070	.035	.000	.030	.035	.040	.090
.090	.050	.030	.000	.020	.023	.093
.097	.057	.035	.020	.000	.015	.095
.099	.063	.040	.023	.015	.000	.095
.100	.095	.090	.093	.095	.095	.000

ECUACION DE ESTADO CUBICA UTILIZADA : T-P

CONSTANTES CRITICAS DE LA MEZCLA

PC (ATM)	TC (K)	DC (CM ³ /MOL)	ZC	F.ACENT.
58.40	196.47	13.81839	.2622	.0066

PROPIEDADES TERMODINAMICAS CRITICAS

$\Delta H^*/RT = -3.5008$
 $\Delta S^*/R = -6.7644$
 $\Delta CV^*/R = -89.2937$
 $\Delta CP^*/R = -24.4576$
FUGACIDAD = 88.9321 ATM

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

Al inicio de este trabajo, planteamos objetivos particulares a los que se quería llegar y en función de éstos podemos analizar lo siguientes:

El manejo de sistemas en la región crítica y a altas presiones depende en gran parte del conocimiento de la estabilidad de la fase predicha por el método de cálculo, y que a su vez, existe una gran diversidad de metodologías para predecir la estabilidad de fases, sin embargo, todos los métodos parten del fundamento termodinámico de equilibrio de igualdad de fugacidades o de potenciales químicos entre cada fase y la aplicación de la energía libre de Gibbs o de Helmholtz para el desarrollo de su solución.

En los últimos años, el enfoque que se ha preferido es el usar la energía libre de Helmholtz, debido a que genera relaciones termodinámicas más sencillas que la energía libre de Gibbs, implicando un menor tiempo de cálculo al evaluar las derivadas parciales de la expresión del coeficiente de fugacidad, y la resolución de las expresiones de Legendre para el punto crítico. El criterio necesario y suficiente de estabilidad fue planteado y evaluado mediante esta base.

Los datos predichos por el método a través de la ecuación de estado cúbica generalizada propuesta en el capítulo IV, adaptada para las ecuaciones de Soave, Peng-Robinson, Schmidt-Wenzel y Teja-Patel, fueron comparados con datos experimentales tomados de diversas fuentes bibliográficas.

El método de cálculo propuesto reportó, ligeramente, menores errores en la determinación de los puntos críticos que el método original de Khalil y Heidemann, usando al igual que ellos la ecuación de Soave. Comparando las diversas ecuaciones de estado con el método propuesto, es la versión de Peng-Robinson la que mejor describe el comportamiento en la región crítica, seguida por Soave y Teja-Patel que tienen errores relativamente pequeños y aceptables para el diseño de procesos; la ecuación de Schmidt-Wenzel mostró tener deficiencias para este tipo de cálculos, presumiblemente debido al uso de la regla de mezclado del factor acéntrico.

La ecuación cúbica generalizada permitió una gran simplificación en los cálculos, ya que una sola expresión es adaptable a la ecuación de estado que se desee usar, aún cuando esto represente el uso de expresiones más elaboradas. Además se logró plantear las expresiones termodinámicas para el cálculo de las diferentes propiedades termodinámicas como son la entalpía, la entropía, energía interna, energía libre de Gibbs, energía libre de Helmholtz, coeficiente de fugacidad, capacidades caloríficas a presión y volumen constante, densidad y factor de compresibilidad para la ecuación generalizada propuesta.

Finalmente, consideramos que este trabajo cumplió con los requisitos ideados y, de alguna manera, esperamos que trabajos

futuros tengan presente el enfoque de la ecuación generalizada para hacer más flexibles a los programas de diseño de torres de destilación y en general cuando se diseñe un proceso, ya que si en algún momento aparece una ecuación de estado cúbica que mejore la predicción del comportamiento de las fases, solamente es necesario calcular sus respectivas constantes de la ecuación generalizada y usar los programas ya establecidos. Por otro lado, la predicción de puntos críticos mediante criterios de estabilidad de fases permite tener la certeza de que dichos puntos son más confiables que los estimados por otros métodos.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Abbot M.M., Van Ness H.C. "Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions with Applications to Phase Equilibria" McGraw-Hill, N.Y., 1982.
- 2.- ----- "Thermodynamics", Encyclopedia Kirk-Othmer, Vol. 22, pag. B6B.
- 3.- Adachi Y., Sugie H. y Lu B. "Evaluation of Cubic Equations of State", J. Chem. Eng. of Japan, 17, 6(1984).
- 4.- Al-Sahhaf T., Sloan E. y Kidnay A. "Calculation Method for Vapor-Liquid Equilibrium in the Critical Region". AIChE J., 30, 867(1984).
- 5.- Asselineau L., Bogdanic G., Vidal J. "A Versatile Algorithm for Calculating Vapour-Liquid Equilibria". Fluid Phase Equilibria, 3, 273(1979).
- 6.- Baker L., Lukš K. "Critical Point and Saturation Pressure Calculations for Multipoint Systems". SPEJ, 19, 15(1980).
- 7.- Balzhiser R., Samuels N., Eliassen J. "Chemical Engineering Thermodynamics". Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1972.
- 8.- Beegle B., Modell M., Reid R. "Legendre Transforms and their Applications in Thermodynamics". AIChE J., 20, 1194(1974a).
- 9.- ----- "Thermodynamic Stability Criterion for Pure Substances and Mixtures". AIChE J., 20, 1200 (1974b).
10. Roberg T., White R. "Prediction of Critical Mixtures". I. & E. C. Fundam., 1, 40(1962).
- 11.-Chueh P., Prausnitz J. "Vapor-Liquid Equilibria a High Pressure: Calculation of Partial Molar Volumes in Nonpolar Liquid Mixtures". AIChE J., 13, 6(1977).
- 12.- ----- "Vapor-Liquid Equilibria a High Pressure: Calculation of Critical Temperatures, Volumes and Pressures of Nonpolar Mixtures". AIChE J., 13, 6(1977).
- 13.-Coward I., Gale S. Webb D. "Process Engineering Calculations with Equations of State". Trans. I. Chem. E., 56, 19 (1978).

- 14.--Dongen D., Doherty M. "Material Stability of Multicomponent Mixtures and the Multiplicity of Solutions to Phase Equilibrium Equations. 1. Non-Reacting Mixtures". I. & E.C.Fundam. 22, 472(1983).
- 15.-- "Calculation and Stability of Multiple Equilibrium Points for Non-ideal Mixtures" Fluid Phase Equilibria, 14, 335(1983).
- 16.--Gautam R., Seider W. "Computations of Phase and Chemical Equilibrium: Part 1, Local and Constrained Minima in Gibbs Free Energy" AIChE J., 25, 6, (1979).
- 17.--Goral M., Maczynski A., Schmidt G., Wenzel H. "Vapor-Liquid Equilibrium Calculations in Binary Systems of Hydrocarbons + Related Compounds not Containing Oxygen. Comparison between Methods Using Equations of State and Activity Coefficients". I. & E. C. Fundam., 20, 3, (1981).
- 18.--Gray R. "Computations of Phase Equilibria in the Critical Region" Fluid Phase Equilibria, 10, 105(1982).
- 19.--Gray R., Heidmann J., Hwang S. y Tsoupolous C."Industrial Applications of Cubic Equations of State for VLE calculation with...emphasis on hydrogen systems" Fluid Phase Equilibria, 13, 59(1983).
- 20.--Heidemann R., Khalil A. "The Calculation of Critical Points" AIChE J. 26, 5, (1980).
- 21.--Heidemann R. "Criteria for Thermodynamic Stability" AIChE J. 21, 824(1975).
- 22.-- "Computation of High Pressure Phase Equilibria" Fluid Phase Equilibria, 14, 55(1983).
- 23.--Hicks C., Young C."Critical Properties of Binary Mixtures" Chem. Reviews, 76, 122(1976).
- 24.-- "Gas-Liquid Critical Properties of Binary Mixtures" Chem. Reviews, 75, 119(1975).
- 25.--Lee B. & Edmister W. "Applied Hydrocarbon Thermodynamics" vol 1, 2ed., Gulf Publishing, Houston 1984.
- 26.--Lee E. & Kraemer D. "Critical Point and Saturation Pressure Calculations for Multicomponent Systems". SPEJ, Feb,15(1980)
- 27.--Mathias P., Boston J. y Watanasiri S. "Effective Utilization of Equations of State for Thermodynamic Properties in Process Simulation" AIChE J., 39, 182(1984).
- 28.--Mauri C. "Unified Procedure for Solving Multiphase-Multicomponents Vapor-Liquid Equilibrium Calculations" Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.,19, 482(1980).

- 29.-Mehra R., Heidemann R., Aziz K. "An Accelerated Successive Substitution Algorithm" Can. J. Chem. Eng., 61, 590(1983).
- 30.- ----- "Computation of Multiphase Equilibrium for Compositional Simulation" SPEJ, 22, 61(1982)
- 31.-Michelsen M."Calculations of Critical Points and Phase Boundaries in the Critical Region" Fluid Phase Equilibria, 16(1984).
- 32.- ----- "Calculations of Phase Envelopes and Critical Points for Multicomponent Mixtures" Fluid Phase Equilibria, 4, 1(1980).
- 33.-Michelsen M.,Heidemann R."Calculations of Critical Points From Two-constant Equations of State" AIChE J. 27, 521(1981)
- 34.-Newman G. "Chemical Engineering Thermodynamics" Ann Arbor Science 1981 Chemical Engineering World Congress, Ann Arbor 1983.
- 35.-Pak S.,Kay W."The Critical Properties of Binary Hydrocarbon Systems" I. & E. C. Fundam. 11, 2, (1972).
- 36.-Peng D., Robinson D."A New Two Constants Equation of State" I. & E. C. Fundam. 15, 1, (1976).
- 37.- ----- "A Rigorous Method for Predicting the Critical Properties of Multicomponent Systems from an Equation of State" AIChE J. 23, 2, (1977).
- 38.-Reid R. y Beegle B. "Critical Point Criteria in Legendre Transform Notation" AIChE J., 23, 726(1977).
- 39.-Schmidt G. Wenzel H. "A Modified Van der Waals Type Equation of State" Chem. Eng. Sci., 35, 7, (1980).
- 40.- ----- "Estimation of Critical Data by Equation of State" Can. J. Chem. Eng., 59, 4, (1981).
- 41.-Schneider G. "High Pressure Thermodynamics Of Mixtures" Pure and Applied Chem., 4, 277(1976).
- 42.-Smith J., Van Ness H."Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics" 3ed. McGraw-Hill, New York 1975
- 43.-Soave G. "Equilibrium Constant from a Modified Redlich-Kwong Equation of State" Chem. Eng. Sci. 27, 6, (1972).
- 44.-Spencer C., Daubert T., Danner R. "A Critical Review of Correlations for the Critical Properties of Defined Mixtures", AIChE J., 19, 3, (1973).
- 45.-Teja A., Patel N. "A New Cubic Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures" Chem. Eng. Sci., 37, 463(1982).

- 46.-Teja A., Patel N. "The Applications of a Generalized Equation of State to the Correlation and Prediction of Phase Equilibria" Chem. Eng. Commun., 13, 39(1981).
- 47.-Wenzel H., Moorwood R., Baumgartner M. "Calculation of Vapor-Liquid Equilibrium of Associated Systems by an Equation of State" Fluid Phase Equilibria, 1, 9(1982).

APENDICE

Las siguientes expresiones son las derivadas del $\ln(\phi_i)$ con respecto a la composición que se requieren para el cálculo de los puntos críticos para mezclas por el método propuesto en este trabajo:

$$\frac{\partial \ln f_i}{\partial n_j} = \frac{\delta_{ij}}{x_i} + \frac{(b_i + b_j)\rho}{1 - b\rho} + \frac{b_i b_j \rho^2}{(1 - b\rho)^2} + \frac{1}{b^3 RT(\delta_2 - \delta_1)} E_1 \ln \frac{1 + \delta_2 b}{1 + \delta_1 b}$$

$$- \frac{\rho E_2}{b^2 RT(\delta_2 - \delta_1)(1 + \delta_1 b\rho)(1 + \delta_2 b\rho)} + \frac{\rho E_3}{RT(\delta_2 - \delta_1)(1 + \delta_1 b\rho)(1 + \delta_2 b\rho)}$$

$$+ \frac{a\rho^2 E_4}{bRT(\delta_2 - \delta_1)(1 + \delta_1 b\rho)^2(1 + \delta_2 b\rho)^2}$$

donde:

$$\delta_{ij} = 1 \quad \text{para } i=j$$

$$= 0 \quad \text{para } i \neq j$$

$$E_1 = bb_i \gamma_j + bb_j \gamma_i - 2ab_i b_j - 2b \gamma a_{ij} + b^2 \gamma_j D_{1j} - abb_i D_{1j} - abb_j D_{1i} +$$

$$b^2 \gamma_j D_{1i} - ab^2 D_{1i} - 2ab^2 D_{1i} D_{1j} + ab^2 D_2$$

$$E_2 = (\delta_2 - \delta_1)(b \gamma_i b_j + b \gamma_j b_i - b_j a b D_{1i} - 2ab_i b_j - b(b \gamma_i - a b_i - a b D_{1i}))$$

$$(\delta'_{2j} - \delta'_{1j} + b\rho(\delta_1 \delta'_{2j} - \delta'_{1j} \delta_2))$$

$$E_3 = (\delta'_{1i} \delta_2 - \delta_1 \delta'_{2i})(b \gamma_j + a(b_j - b) - a b D_{1j}) + (\delta'_i - \delta'_j)(\gamma_j - a + a b D_{1j}) +$$

$$a(\delta''_{1ij} - \delta''_{2ij}) + a b \rho(\delta''_{1ij} \delta_2 + \delta'_{1i} \delta'_{2j} - \delta'_{1j} \delta'_{2i} - \delta_1 \delta''_{2ij})$$

$$\Gamma_{ij} = b_j b_j (\delta_2 - \delta_1)^2 + b_j (b_j (\delta_2 - \delta_1) + b (\delta_1' - \delta_2' - \delta_1' - \delta_2')^2 \rho) - (\delta_1' - \delta_2' - \delta_1' - \delta_2')^2 \rho^2 + (\delta_1' - \delta_2' + \delta_1' - \delta_2')^2 \rho^2 + \delta_1 \delta_2' b_j \rho^2 + \delta_1 \delta_2' b_j + \delta_1' b_j \delta_2 b \rho - b b_j (\delta_1 + \delta_2) (\delta_1' - \delta_2' + (\delta_1' - \delta_2' - \delta_1' - \delta_2') b)$$

$$\gamma_j = 2 \sum_i x_i a_{ij}$$

$$\hat{D}_{ij} = \frac{\delta_2' j - \delta_1' j}{\delta_2 - \delta_1} \quad \delta_1' i \text{ y } \delta_2' i \text{ ver tabla 4.2}$$

$$D_2 = \frac{\delta_2'' ij - \delta_1'' ij}{\delta_2 - \delta_1}$$

---- o ----

$$\frac{\partial^2 \ln f_i}{\partial n_k \partial n_j} = - \frac{\delta_{ijk}}{x_i^2} + \frac{(b_i b_j + b_i b_k + b_j b_k) \rho^2}{(1 - b \rho)^2} + \frac{b_i b_j b_k \rho^3}{(1 - b \rho)^3} + \frac{\partial E_3 \partial n_k}{b^2 RT (\delta_2 - \delta_1)}$$

$$\ln \frac{1 + \delta_2 \rho}{1 + \delta_1 \rho} + \frac{E \cdot (b_k (\delta_2 - \delta_1) + b (\delta_2' k - \delta_1' k) + b^2 \rho (\delta_1 \delta_2' k - \delta_1' \delta_2)) - b \rho \partial \Gamma / \partial n_k}{b^2 RT (\delta_2 - \delta_1) (1 + \delta_1 b \rho) (1 + \delta_2 b \rho)}$$

$$+ \frac{\rho E_2 (2(b_k - b) + b D_{1k}) + b^3 \rho \partial E_3 / \partial n_k - \rho E_3 D_{1k} b^3}{b^2 RT (\delta_2 - \delta_1) (1 + \delta_1 b \rho) (1 + \delta_2 b \rho)}$$

$$\frac{\rho \partial C_4 / \partial n_k (E_2 - b^2 E_3) + \rho^2 E_4 ((\gamma_k - a - a D_{1k}) b + a (b_k - b))}{b^2 RT (\delta_2 - \delta_1) (1 + \delta_1 b \rho)^2 (1 + \delta_2 b \rho)^2}$$

$$\frac{2 a \rho^2 E_4 \partial C_4 / \partial n_k}{RT (\delta_2 - \delta_1) (1 + \delta_1 b \rho)^3 (1 + \delta_2 b \rho)^3}$$

$$C_i = (1 + \delta_1 b \rho) (1 + \delta_2 b \rho)$$

$$\delta_{ijk} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j = k \\ 0 & \text{si } i \neq j = k \\ 0 & \text{si } i = j \neq k \\ 0 & \text{si } i \neq j \neq k \end{cases}$$