

MEZCLAS GASEOSAS REALES

Energía libre de Gibbs

La expresión para la energía libre de Gibbs se obtiene a partir de $G = H - TS$.

$$G = \int_0^P \left(V - \frac{nRT}{P} \right) dP + RT \sum n_i \ln(y_i P) + \sum n_i (H_{m,i}^o - TS_{m,i}^o).$$

De esta expresión se puede obtener la expresión para el potencial químico μ_i .

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \int_0^P \left(\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{P} \right) dP + RT \sum_j \left(\frac{\partial (n_j \ln(y_j P))}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} + (H_{m,i}^o - TS_{m,i}^o)$$

Para:

$$\begin{aligned} \frac{\partial (n_j \ln(y_j P))}{\partial n_i} &= \frac{dn_j}{dn_i} \ln(y_j P) + n_j \frac{d \ln(y_j P)}{dn_i} = \frac{dn_j}{dn_i} \ln(y_j P) + n_j \frac{d \ln n_j}{dn_i} - n_j \frac{d \ln n}{dn_i} + n_j \frac{d \ln P}{dn_i} \\ &= \frac{dn_j}{dn_i} \ln(y_j P) + \frac{dn_j}{dn_i} - y_j \frac{dn}{dn_i} \end{aligned}$$

Para la sumatoria:

$$\sum_j \left(\frac{\partial (n_j \ln(y_j P))}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \sum_j \left(\frac{dn_j}{dn_i} \ln(y_j P) + \frac{dn_j}{dn_i} - y_j \frac{dn}{dn_i} \right) = \ln(y_i P) + 1 - \sum_j y_j$$

Se debe tener en cuenta que cuando $j=i$, $dn_j/dn_i=1$, de otro modo, $dn_j/dn_i=0$.

$$\mu_i = \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP + RT \ln(y_i P) + (H_{m,i}^o - TS_{m,i}^o)$$

Coefficiente de Fugacidad

El último término se representa por μ_i^o , el potencial químico en la condición estándar la cual por convención se toma igual a 1 bar para gases. De la definición de fugacidad, se tiene:

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \quad \mu_i - \mu_i^o = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{1 \text{ bar}} = \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP + RT \ln(y_i P)$$

y de la definición del coeficiente de fugacidad, se tiene:

$$RT \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P} = RT \ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad \text{ó} \quad \ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \left(\frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP$$

Esta expresión se puede comparar con la obtenida para sustancia pura: $\ln \phi_i = \int_0^P \left(\frac{V}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP$

Del mismo modo, así como para el cálculo de la fugacidad en sustancias puras se empleó la ecuación virial de estado truncada al segundo término, empleando las correlaciones de Pitzer para determinar los segundos coeficientes viriales, existe un método similar para el cálculo de fugacidades en mezclas.

Este método, desarrollado por Pitzer y Curl para sustancias no polares y ligeramente polares, define el segundo coeficiente virial para la mezcla de acuerdo con:

$B_m = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}$ donde B_i es el coeficiente virial del componente i puro, y B_{ij} corresponde al coeficiente virial cruzado de las interacciones entre pares de moléculas de i y j .

Para el cálculo de B_{ij} se calculan las constantes críticas de un componente hipotético (seudo componente) a partir de las constantes críticas de los componentes i y j , empleando:

$$\left(\frac{B_{ij} P_{c_{ij}}}{RT_{c_{ij}}} \right) = B_{ij}^0 + \omega_{ij} B_{ij}^1 \quad B_{ij}^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_{r_{ij}}^{1.6}} \quad B_{ij}^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_{r_{ij}}^{4.2}}$$

$$T_{c_{ij}} = (T_{c_i} T_{c_j})^{1/2} \quad \omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \quad P_{c_{ij}} = \frac{Z_{c_{ij}} RT_{c_{ij}}}{V_{c_{ij}}}$$

$$V_{c_{ij}} = \frac{1}{8} \left(V_{c_i}^{1/3} + V_{c_j}^{1/3} \right)^3 \quad Z_{c_{ij}} = \frac{Z_{c_i} + Z_{c_j}}{2}$$

Finalmente, el coeficiente de fugacidad de un componente en una mezcla gaseosa se puede calcular con:

$$\ln \hat{\phi}_i = \left[2 \sum_j y_j B_{ij} - B_m \right] \frac{P}{RT}$$

Ejemplo:

Calcular la fugacidad de los componentes en una mezcla de Metil Etil Cetona (MEK) y Tolueno a 25 kPa y 100 °C si la composición es $x_{\text{MEK}} = 0.7$.

Solución:

Los cálculos se encuentran en el archivo fugmgas.xls.