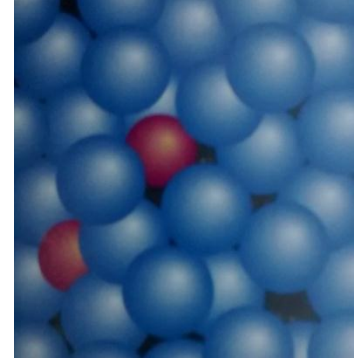


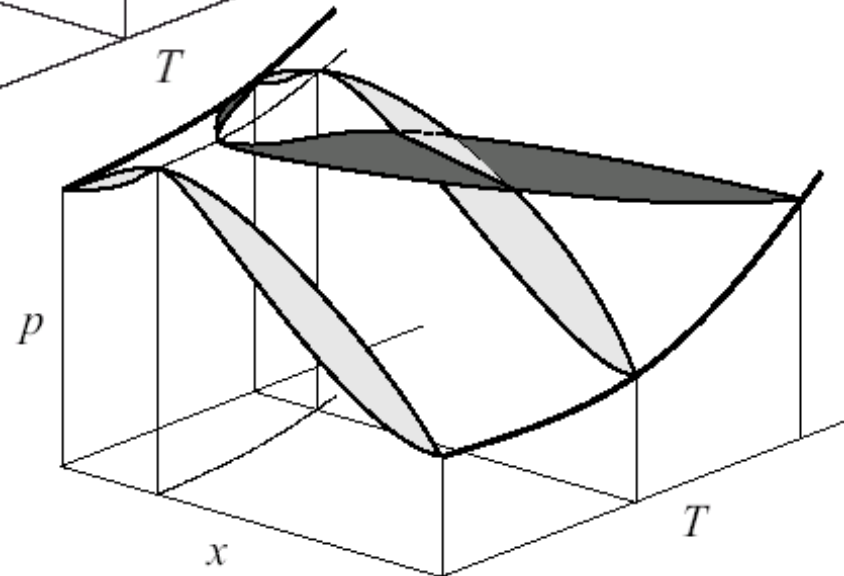
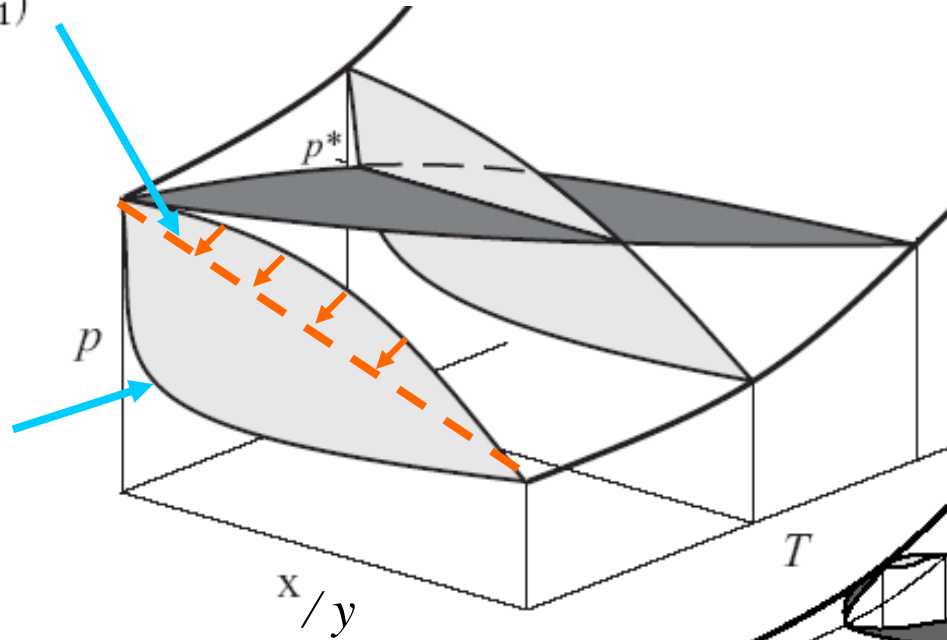
Mezclas líquidas en equilibrio con su vapor

comportamiento ideal y no-ideal

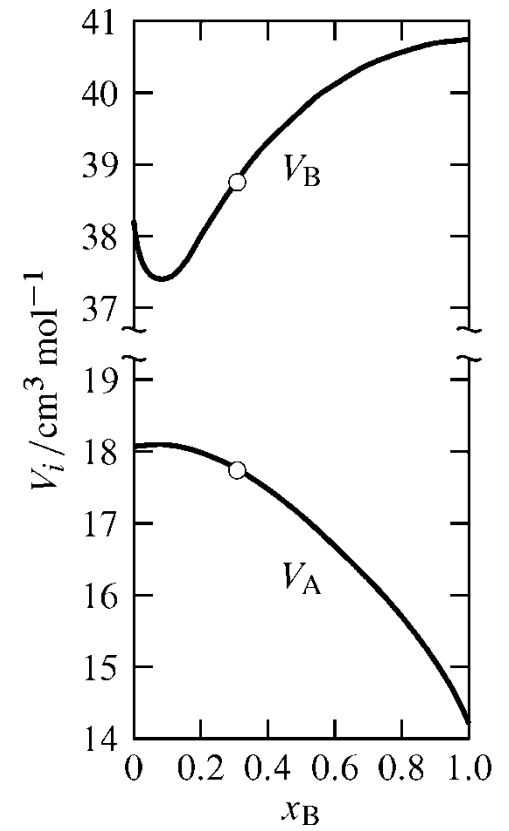
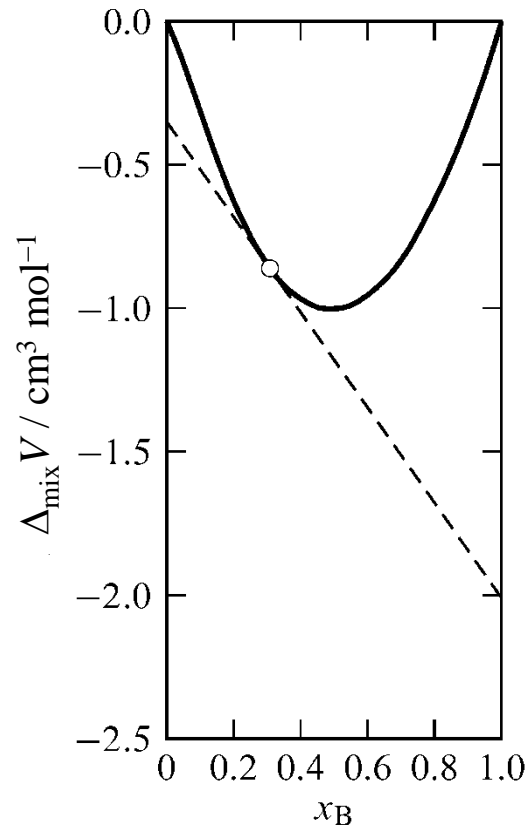
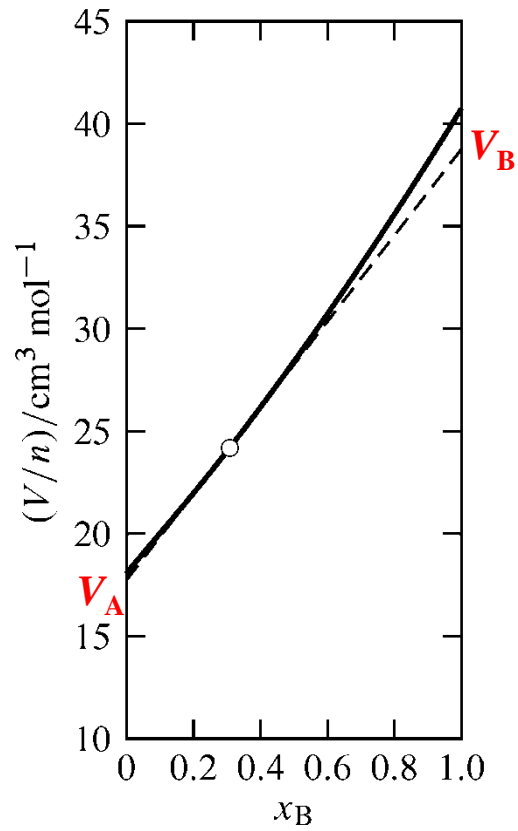


$$p = p_1^* + x(p_2^* - p_1^*)$$

$$p = \frac{p_1^* p_2^*}{p_2^* - y(p_2^* - p_1^*)}$$

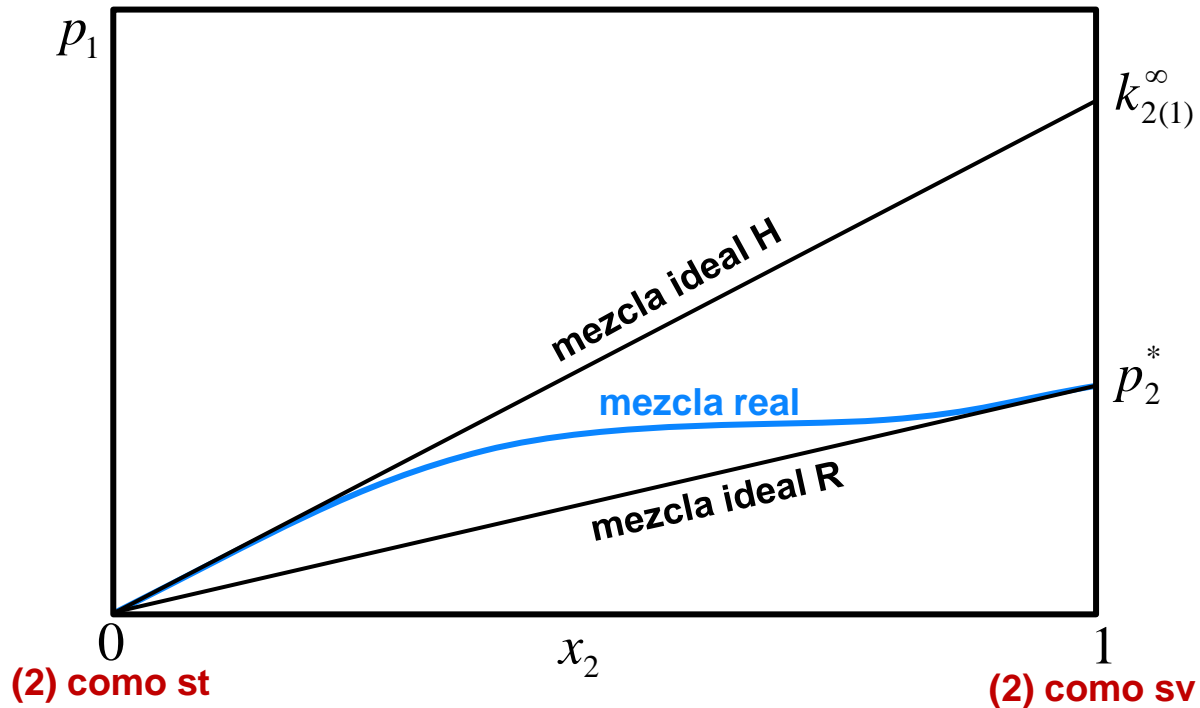


¿Contracción o expansión de V al mezclar?
...evidencia que la mezcla es real



Mezclas líquidas en equilibrio con su vapor

comportamiento ideal $\rightarrow \rightarrow$ leyes de idealidad: $\left\{ \begin{array}{l} p_i = x_i p_i^* \\ p_i = x_i k_i^H \end{array} \right.$



¿Cómo se escriben los potenciales químicos?

mezcla ideal, estado tipo: Raoult

tipo líq. puro $\longrightarrow \mu_i^*(T) = \mu_i^\theta(T) + RT \ln p_i^* / p^\theta$

$\mu_i(\text{vap}) = \mu_i^\theta(T) + RT \ln p_i / p^\theta = \mu_i^\theta(T) + RT \ln x_i p_i^* / p^\theta$

$$\mu_i^R(\text{líqu}) = \mu_i^*(T) + RT \ln x_i \quad \mu_i^R(\text{líqu}) = \mu_i^*(p_i^*, T) + \int_{p_i^*}^p V_i^* dp + RT \ln x_i$$

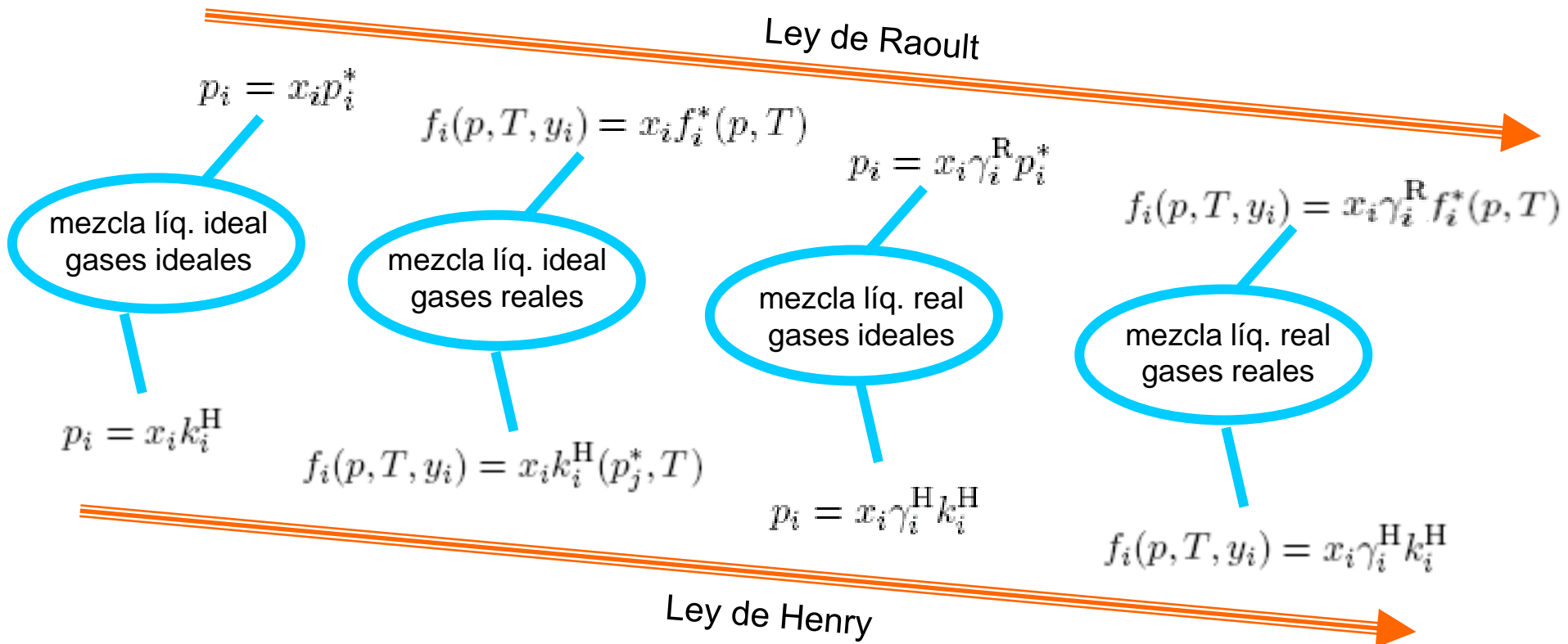
mezcla ideal, estado tipo: Henry

tipo sln. dilución ∞ $\longrightarrow \mu_i^\infty(T) = \mu_i^\theta(T) + RT \ln k_{i/j}^H / p^\theta$

$\mu_i(\text{vap}) = \mu_i^\theta(T) + RT \ln p_i / p^\theta = \mu_i^\theta(T) + RT \ln x_i k_i^H / p^\theta$

$$\mu_i^H(\text{líqu}) = \mu_i^\infty(T) + RT \ln x_i \quad \mu_i^H(\text{líqu}) = \mu_i^\infty(p_j^*, T) + \int_{p_j^*}^p V_i^\infty dp + RT \ln x_i$$

Mezclas reales



Escalas de actividad:

Raoult:
$$\left\{ \begin{array}{l} a_i^R = x_i \gamma_i^R \\ \mu_i^R (\text{líquido} : p, T, x_i) = \mu_i^*(p_i^*, T) + \int_{p_i^*}^p V_i^* dp + RT \ln x_i \gamma_i^R \end{array} \right.$$

Henry:
$$\left\{ \begin{array}{l} a_i^H = x_i \gamma_i^H \\ \mu_i^H (\text{líquido} : p, T, x_i) = \mu_i^\infty(p_j^*, T) + \int_{p_j^*}^p V_i^\infty dp + RT \ln x_i \gamma_i^H \end{array} \right.$$

En general:
$$\left\{ \begin{array}{l} a_i^o = c_i \gamma_i^o \\ \mu_i (\text{líquido} : p, T, c_i) = \mu_i^o(p_j^*, T) + \int_{p_j^*}^p V_i^o dp + RT \ln \left(\frac{c_i \gamma_i^o}{c_i^o} \right) \end{array} \right.$$

**Relación entre
escalas de actividad:**

$$p_i = x_i \gamma_i^R p_i^* = x_i \gamma_i^H k_{i/j}^H \quad \longrightarrow \quad \frac{\gamma_i^R}{\gamma_i^H} = \frac{k_{i/j}^H}{p_i^*}$$

diferencia de estados tipo: $\mu_i^* - \mu_i^\infty = RT \ln p_i^* / k_i^H$

**Propiedades de mezcla
en sistemas reales:**

para gases era: $\Delta_{\text{mix}} G^{\text{id}} = n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2$

$$\Delta_{\text{mix}} G = n_1 RT \ln x_1 \gamma_1^R + n_2 RT \ln x_2 \gamma_2^R$$

¿vale para la
escala Henry?

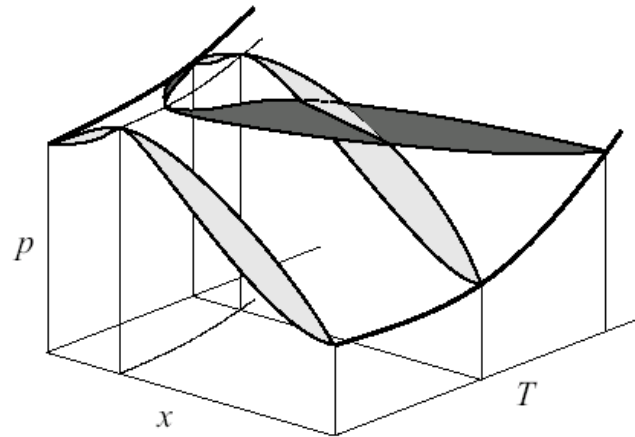
¿Como calcular un coeficiente de actividad?

- sale fácil a partir de medidas de presiones parciales
- a partir de medidas de propiedades de mezcla, como $\Delta_{\text{mix}}G$
- si conozco un potencial termodinámico de exceso
- en el caso particular de estar en presencia de un azeótropo... es muy fácil: “sólo tengo que medir p total”

$$p_2 = x_2 \gamma_2^{\text{R}} p_2^* = y_2 p$$

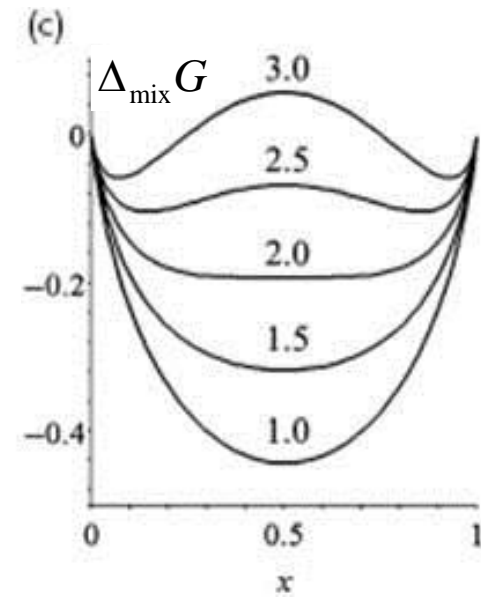
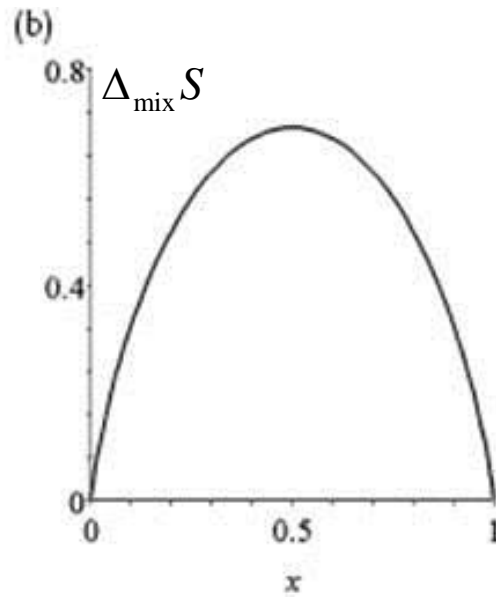
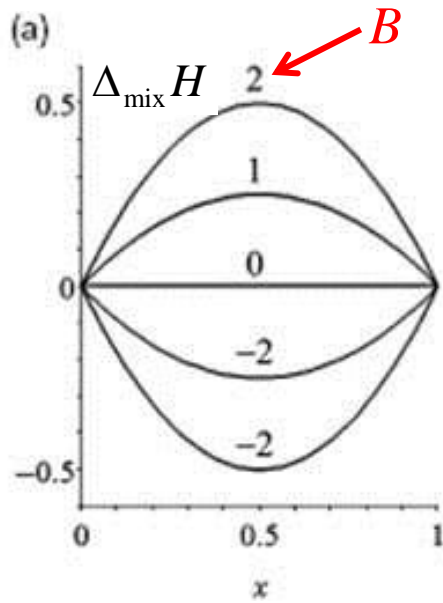
$$(\gamma_2^{\text{R}})_{y=x} = \frac{p}{p_2^*}$$

↑
condición
azeótropo



Un modelo para mezclas líquidas

$$\bar{G}^E = RT(x_1 \ln \gamma_1^R + x_2 \ln \gamma_2^R) = B x_1 x_2 \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{S}^E = 0 \quad \Delta_{\text{mix}} S = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \\ \bar{H}^E = \Delta_{\text{mix}} H = B x_1 x_2 \end{array} \right.$$



Relación de Gibbs Duhem y consistencia termodinámica

... en términos de volúmenes parciales:

$$\left. \begin{aligned} dV &= \sum_i V_i dn_i \\ dV &= d\left(\sum_i V_i n_i\right) \end{aligned} \right\} \sum_i n_i dV_i = 0$$

$$\partial V_1 / \partial x_2 = -(x_2 / x_1) \partial V_2 / \partial x_2$$

$$\int dV_1 = \int \frac{x_2}{x_2 - 1} dx_2$$

... en términos de potenciales químicos:

$$\sum_i n_i d \ln \gamma_i = 0$$

$$\partial \ln \gamma_1 / \partial x_2 = -(x_2 / x_1) \partial \ln \gamma_2 / \partial x_2$$

$$\int_0^1 \log(\gamma_1 / \gamma_2) dx_1 = 0$$

