

**GUÍA DE ESTUDIO
MODALIDAD ADI**

**TEMA No 3.
SISTEMA DE COMPOSICIÓN VARIABLE.
COMPORTAMIENTO REAL.**

PARTE II.

**Profesora:
Ing. Koralys Goitía**

3.6. PROPIEDADES EN EXCESO. COEFICIENTE DE ACTIVIDAD.

La energía residual de Gibbs, y el coeficiente de fugacidad se relacionan directamente con datos PVT como ya hemos visto. Cuando hay una ecuación de estado que se ajusta bien a la fase de vapor y la fase líquida, no hace falta el tratamiento de ningún método adicional. La fase líquida con frecuencia no se ajusta a las ecuaciones de estado, lo que hace necesario la definición de nuevas propiedades que midan las desviaciones de la idealidad, basados en estados de referencia diferente a los de gases ideales. Estos estados de referencia son la sustancia comportándose como líquido puro y definen a una nueva propiedad denominada **propiedad en exceso**.

Para calcular las fugacidades en soluciones líquidas, se utiliza estas propiedades basadas en las desviaciones del comportamiento ideal (como líquido soluciones ideales), quedando definida la propiedad en exceso como:

$$M^E = M_{(P,T,x)} - M_{(P,T,x)}^{Solución\ ideal} \quad (3.70)$$

Donde:

M= propiedad de la solución

M^E= propiedad en exceso

M^{solución ideal}= propiedad de la solución ideal a las mismas condiciones de T, P, y x.

Estas propiedades en exceso generan la propiedad termodinámica denominada coeficiente de actividad, la cual es una medida cuantitativa de la desviación del comportamiento ideal.

3.7. ENERGÍA LIBRE DE GIBBS EN EXCESO. RELACIÓN CON EL COEFICIENTE DE FUGACIDAD Y CON EL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD.

De la ecuación (1.11) vista en el tema 1 a T constante:

$$dG = VdP \quad (3.71)$$

Integrando desde un estado donde la sustancia es pura hasta el estado en solución tenemos:

$$\bar{G}_i - G_i = RT \cdot \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} \quad (3.72)$$

Donde:

\hat{f}_i = fugacidad de i en la solución

f_i = fugacidad del componente puro a la T y P de la solución (Nuevo estado de referencia)

De la ecuación (2.27) del tema 2, definida para soluciones ideales tenemos:

$$\mu_i^{SI} = G_i + RT \ln x_i \quad (3.73)$$

También podemos escribirla como:

$$\bar{G}_i^{SI} - G_i = RT \ln x_i \quad (3.74)$$

Restando (3.72) y (3.74) para aplicar la propiedad en exceso a la energía libre de Gibbs $G^E = G - G^{S.I.}$

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^{SI} = RT \cdot \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} - RT \ln x_i \quad (3.75)$$

Sustituyendo la definición de propiedad en exceso y reorganizando mediante propiedades de logaritmos tenemos:

$$\bar{G}_i^E = RT \cdot \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i \cdot x_i} \quad (3.76)$$

Donde:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i \cdot x_i} \quad (3.77)$$

Y la actividad,

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (3.78)$$

f_i^0 : fugacidad en el estado estándar de referencia, en este caso la fugacidad como líquido puro f_i . Entonces la ecuación (3.76) la podemos escribir de la siguiente manera:

$$\frac{\bar{G}_i^E}{RT} = \ln \gamma_i \quad (3.79)$$

Para una solución ideal $\bar{G}_i^E = 0$ por consiguiente $\ln \gamma_i = 0$ entonces el coeficiente de actividad será $\gamma_i = 1$. En este caso la ecuación (3.77) se convierte en:

$$\hat{f}_i = f_i \cdot x_i \quad (3.80)$$

La ecuación (3.80) es la expresión definida por **Lewis Randall**.

Como \bar{G}_i^E es una propiedad parcial con respecto a G^E nos queda:

$$\frac{\bar{G}_i^E}{RT} = \left[\frac{\partial \left(n \frac{G^E}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (3.81)$$

De la ecuación (3.81) podemos concluir que:

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial \left(n \frac{G^E}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (3.82)$$

De la ecuación (3.82) podemos concluir que coeficiente de actividad es una propiedad molar parcial de Gibbs en exceso y podemos aplicarles las ecuaciones antes vistas tales como la del teorema de Euler y la de Gibbs Duhem.

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i^n x_i \cdot \ln \gamma_i \quad (3.83)$$

$$\sum_i^n x_i \cdot d \ln \gamma_i = 0 \quad (3.84)$$

3.8. EVALUACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD. PLANTEAMIENTO DE MODELOS DE SOLUCIÓN: MARGULES, VAN LAAR Y WILSON.

A una temperatura dada, la energía libre de Gibbs molar en exceso, depende mayormente de la composición y en menor extensión de la presión. A

presiones bajas o moderadas, alejadas de las condiciones críticas, el efecto de la presión es pequeño y por eso despreciable.

Matemáticamente podemos escribir entonces lo siguiente:

$$\frac{G^E}{RT} = f(x_1, x_2, x_3 \dots \dots \dots x_n) \quad a \quad T = \text{constante} \quad (3.85)$$

Consideremos una mezcla binaria donde las propiedades en exceso se toman de referencia a una solución ideal en el sentido de la ley de Raoult, es decir, el estado estándar para cada componente es líquido puro a la T y P de la mezcla.

Para mezclas binarias, **Redlich Kister**, definió unas series de potencias del siguiente modo:

$$\frac{G^E}{RT} = a + bx_1 + cx_1^2 + \dots \dots \dots \quad \acute{o}$$

$$\frac{G^E/RT}{x_1 \cdot x_2} = B + C(x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)^2 + \dots \dots \dots \quad (3.86)$$

Estas expresiones pueden ser expresadas en términos de una única función x_1 . Además estas series pueden ser truncadas en diferentes términos, resultando diferentes expresiones de $\frac{G^E/RT}{x_1 \cdot x_2}$, y por lo tanto diferentes expresiones para los coeficientes de actividad.

Casos.

1) B = C = D = = 0

$$\frac{G^E/RT}{x_1 \cdot x_2} = 0 \quad \rightarrow \quad \ln \gamma_1 = 0 \quad \ln \gamma_2 = 0$$

$$\gamma_1 = 1 \quad \gamma_2 = 1$$

Soluciones ideales en el sentido de Lewis Randall (Ley de Raoult).

2) C = D = = 0

$$\frac{G^E/RT}{x_1 \cdot x_2} = B \quad \rightarrow \quad \frac{G^E}{RT} = B x_1 \cdot x_2 \quad (3.87)$$

La ecuación (3.87) es la expresión de Gibbs en exceso para **Margules 2 sufijos**. Rearreglando para determinar los coeficientes de actividad se tiene que:

$$\frac{G^E}{RT} = B x_1 \cdot (1 - x_1)$$

Colocando todo en función del número de moles totales n , queda:

$$\frac{G^E}{RT} = B \frac{n_1}{n} \cdot \left(1 - \frac{n_1}{n}\right) \quad \text{resolviendo} \quad \frac{G^E}{RT} = B \frac{n_1}{n} - \frac{Bn_1^2}{n^2} \quad \rightarrow \quad \frac{G^E}{RT} = \frac{Bn_1n - Bn_1^2}{n^2}$$

$$\frac{G^E}{RT} = Bn_1 \left(\frac{n - n_1}{n^2}\right) \quad \rightarrow \quad \frac{G^E}{RT} = B \frac{n_1n_2}{n^2}$$

$$\ln\gamma_1 = \left[\frac{\partial \left(\frac{nG^E}{RT} \right)}{\partial n_1} \right]_{P,T,n_2} \quad \rightarrow \quad \ln\gamma_1 = \left[\frac{\partial \left(B \frac{n_1n_2}{n} \right)}{\partial n_1} \right]_{P,T,n_2} \quad \text{derivando se obtiene}$$

$$\ln\gamma_1 = Bx_2^2 \quad (3.88)$$

De modo similar para el coeficiente de actividad para el componente 2

$$\ln\gamma_2 = Bx_1^2 \quad (3.89)$$

Las ecuaciones (3.88) y (3.89) corresponden a las ecuaciones de **Margules 2 sufijos** y una constante. Se le llama 2 sufijos debido a que la ecuación de Gibbs en exceso es cuadrática en la fracción molar.

Cuando $x_1 = 0 \rightarrow \ln\gamma_1^\infty = B$ (3.88 a)

γ_1^∞ = ganma 1 al infinito significa que el componente 1 esta diluido infinitamente en el componente 2.

Cuando $x_2 \rightarrow 0 \rightarrow \ln\gamma_2^\infty = B$ (3.89 a)

γ_2^∞ = ganma 2 al infinito significa que el componente 2 esta diluido infinitamente en el componente 1.

3) D = 0

$$\frac{G^E/RT}{x_1 \cdot x_2} = B + C(x_1 - x_2)$$

Cada autor de los modelos propuestos realiza los arreglos matemáticos necesarios similares al realizado en el caso 2, en esta guía de estudios se muestran las expresiones encontradas por cada autor.

$$\frac{G^E/RT}{x_1 \cdot x_2} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2 \quad (3.90)$$

La ecuación (3.90) representa la ecuación de Gibbs en exceso para **Margules 3 sufijos**.

Derivando la expresión (3.90) con respecto al componente 1 manteniendo 2 constantes, se obtiene ganma 1, y derivando con respecto al componente 2 manteniendo 1 constante, se obtiene ganma 2. De esa manera cada autor obtiene las expresiones de los coeficientes de actividad.

$$\ln\gamma_1 = x_2^2[A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \quad (3.91)$$

$$\ln\gamma_2 = x_1^2[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \quad (3.92)$$

Las expresiones (3.91) y (3.92) son las expresiones para los coeficientes de actividad de **Margules 3 sufijos**.

$$\text{Cuando } x_1 = 0 \rightarrow \ln\gamma_1^\infty = A_{12} \quad (3.91 \text{ a})$$

$$\text{Cuando } x_2 = 0 \rightarrow \ln\gamma_2^\infty = A_{21} \quad (3.92 \text{ a})$$

4) Van Laar.

Se Obtiene una nueva expresión de Gibbs en exceso cuando se le aplica el inverso a la ecuación de Margules 3 sufijos. De este modo se obtiene:

$$\frac{x_1x_2RT}{G^E} = B' + C'(x_1 - x_2)$$

Se define para Van Laar que:

$$B' + C' = \frac{1}{A_{21}}$$

$$B' - C' = \frac{1}{A_{12}}$$

De modo que:

$$\frac{x_1 x_2}{G^E / RT} = \frac{x_1}{A_{21}} + \frac{x_2}{A_{12}} = \frac{A_{12} x_1 + x_2 A_{21}}{A_{12} A_{21}} \quad (3.93)$$

$$\frac{x_1 \cdot x_2 \cdot RT}{G^E} = \left(\frac{A_{12} - A_{21}}{A_{12} \cdot A_{21}} \right) \cdot x_1 + \frac{1}{A_{12}} \quad (3.94)$$

Se aplican los conceptos de propiedades molares parciales y se obtienen los coeficientes de actividad de Van Laar.

$$\ln \gamma_1 = \frac{A_{12}}{\left(1 + \frac{A_{12} x_1}{A_{21} x_2}\right)^2} \quad (3.95)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A_{21}}{\left(1 + \frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1}\right)^2} \quad (3.96)$$

Las ecuaciones de Margules y Van Laar, no tienen una base racional para sistemas multicomponentes, además no incorporan la dependencia explícita de los parámetros respecto a la temperatura.

Modelo de Wilson. Composición Local.

Para Smith y col., los desarrollos modernos de la termodinámica molecular sobre el comportamiento de soluciones líquidas se basan en el concepto de composición local. La composición local, es diferente a la composición global de una mezcla; se supone que toma en cuenta el ordenamiento de corto alcance y orientación molecular no al azar, debido a las diferencias en los tamaños moleculares y a las fuerzas intermoleculares. El concepto fue introducido por Wilson en 1964, con la publicación de un modelo de comportamiento de la solución conocido como la **ecuación de Wilson**. Esto impulsó otros modelos basados en la teoría de composición local tales como: NRTL (Non-Random-Two-Liquid) de Renon y Prausnitz, UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical) de Abrams y Prausnitz, y UNIFAC, estudiando la contribución de cada grupo funcional presente en la mezcla.

La ecuación para Gibbs en exceso es:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) \quad (3.97)$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right) \quad (3.98)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right) \quad (3.99)$$

Las ecuaciones (3.98) y (3.99) representan el modelo de Wilson para el cálculo del coeficiente de actividad para mezclas binarias.

A diluciones infinitas estas ecuaciones se convierten en:

$$\text{Cuando } x_1 = 0 \rightarrow \ln \gamma_1^\infty = -\ln(\Lambda_{12}) + 1 - \Lambda_{21} \quad (3.100)$$

$$\text{Cuando } x_2 = 0 \rightarrow \ln \gamma_2^\infty = -\ln(\Lambda_{21}) + 1 - \Lambda_{12} \quad (3.101)$$

Los modelos de composición local tienen una flexibilidad para el ajuste de datos, pero son adecuados para la mayor parte de las necesidades en ingeniería. Además se puede generalizar a sistemas multicomponentes implícitamente sin la introducción de más parámetros que requiera para describir los sistemas constitutivos.

Para sistemas multicomponentes se tiene que:

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln \sum_j x_j \Lambda_{ij} \quad (3.102)$$

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_j x_j \Lambda_{ij} - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j \Lambda_{kj}} \quad (3.103)$$

Para cada ij hay dos parámetros, puesto que $\Lambda_{ij} \neq \Lambda_{ji}$

Los parámetros Λ_{ij} dependen de la temperatura de la siguiente forma:

$$\Lambda_{ji} = \frac{V_j}{V_i} \exp -\frac{a_{ij}}{RT} \quad (3.104)$$

V_j y V_i : Volumen molares a la temperatura T de los líquidos puros j e i , y a_{ij} es una constante independiente de la composición y de la temperatura. Estos

parámetros han sido determinados de manera binaria, en el anexo 1 pueden conseguirse algunos valores. Cuando el término a_{ij} no se conoce, puede ser determinado por herramientas matemáticas y por hojas de cálculo tales como Excel, la cual proporciona una herramienta adecuada (SOLVER) para determinar el parámetro de mejor ajuste, minimizando los mínimos cuadrados de forma práctica y precisa.

3.9. DESVIACIONES NEGATIVAS Y POSITIVAS DE LA LEY DE RAOULT EN EL COMPORTAMIENTO DE LAS SOLUCIONES IDEALES.

La primera causa de desviaciones de la Ley de Raoult para sistemas a presiones bastantes inferiores a la presión crítica, es que las soluciones líquidas rara vez se ajustan al comportamiento de una solución ideal. Por lo tanto, el comportamiento de las fases a presiones bajas y moderadas se clasifican por comodidad de acuerdo al signo y magnitud de las desviaciones con respecto a la ley de Raoult.

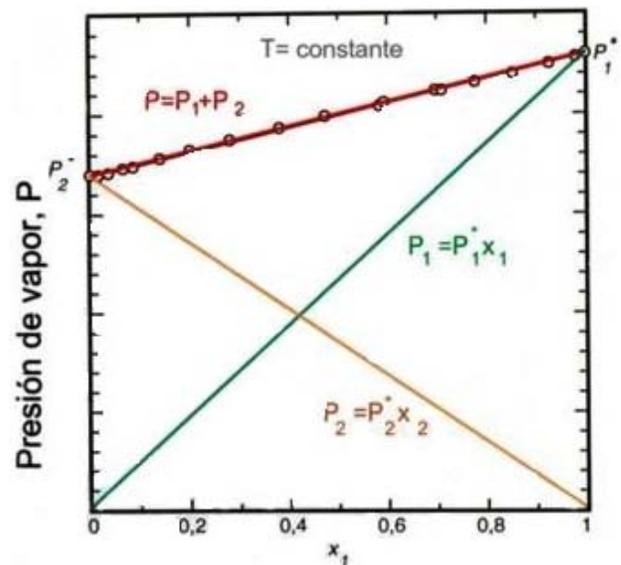


Fig. 3.4 Comportamiento de las Soluciones ideales. Presión de vapor versus composición del componente 1. Fuente: Universidad Autónoma de Madrid (UAM).

Una característica de las disoluciones ideales es que a una temperatura dada, cada componente de la disolución ejerce una presión de vapor que es proporcional a su fracción molar en la fase líquida (x_i) y a la presión de vapor del componente puro a esa temperatura (P_i^*), (Ley de Raoult), como se observa en la Fig. 3.4.

El modelo de disolución ideal implica que las interacciones entre los componentes de la disolución son idénticas, sin embargo en la mayor parte de los casos, las interacciones intermoleculares en la disolución son más débiles que en

los líquidos puros, lo que implica que "las moléculas pueden pasar a la fase gaseosa con mayor facilidad". Como puede observarse en la Fig. 3.5, en estos casos, $P_i > P_i^{\text{ideal}}$, o lo que es lo mismo $\gamma_i > 1$. El sistema presenta una desviación positiva de la Ley de Raoult.

Cuando los $\gamma_i \geq 1$ y $\ln \gamma_i \geq 0$ se dice que tales sistemas muestran una desviación positiva respecto a la ley de Raoult. Como podemos observar en la Fig. 3.6a los datos puntuales en un diagrama P- x_1 se localizan por encima de la línea punteada que representa la relación lineal correspondiente a la ley de Raoult.

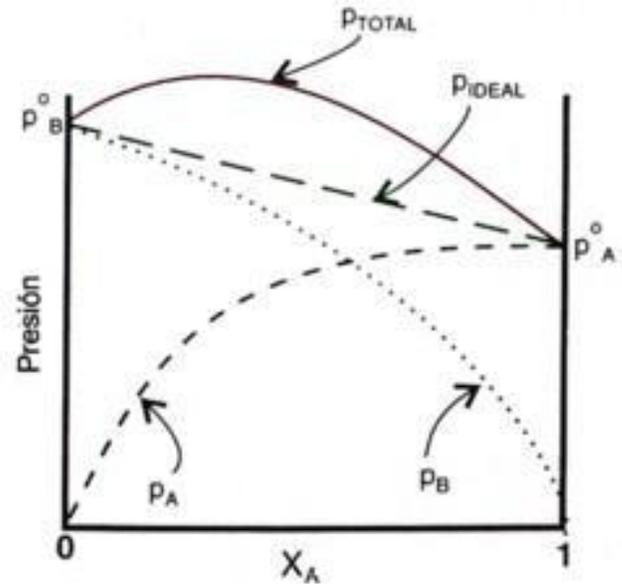


Fig. 3.5 Desviaciones positivas con respecto a la ley de Raoult. Fuente: UAM.

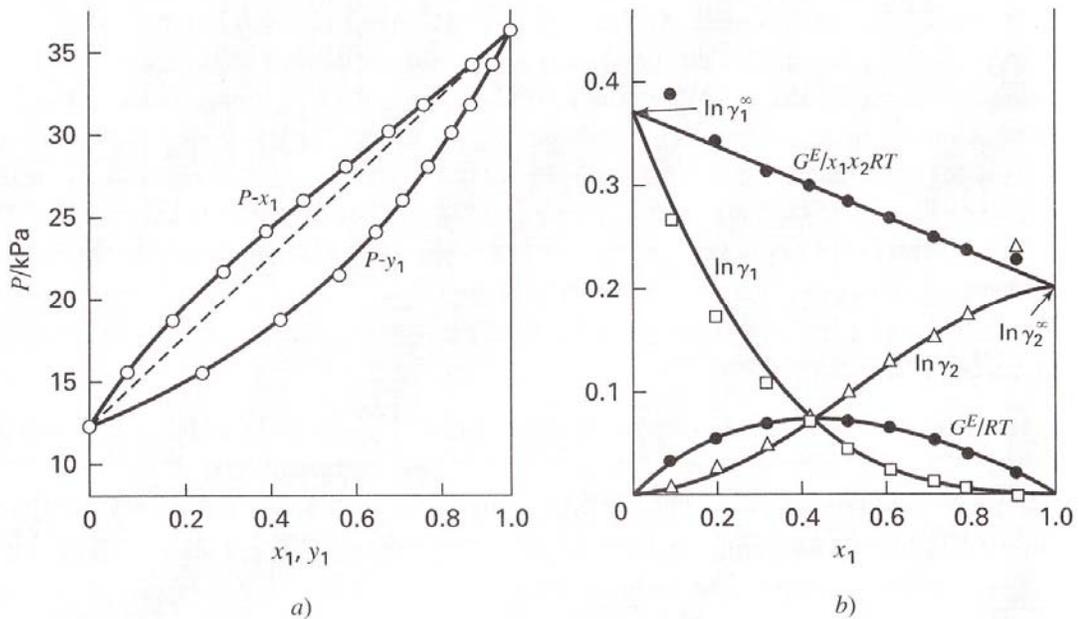


Fig. 3.6 Desviaciones positivas con respecto a la ley de Raoult. Sistema metil etil cetona (1)/tolueno (2) a 50°C. a) Información P-xy y su correlación. b) Propiedades de la fase líquida y su correlación. Fuente: Smith y col.

También suelen presentarse en las soluciones reales, el caso en que las interacciones intermoleculares son mayores en la disolución que en los líquidos puros. Un caso muy frecuente es el de las disoluciones de sustancias que pueden formar entre sí enlaces por puentes de hidrógeno, pero no en los líquidos puros (ej. acetona-cloroformo). En la fig. 3.7 puede observarse el caso donde $P_i < P_i^{\text{ideal}}$ y $\gamma_i < 1$. El sistema presenta una desviación negativa de la Ley de Raoult.

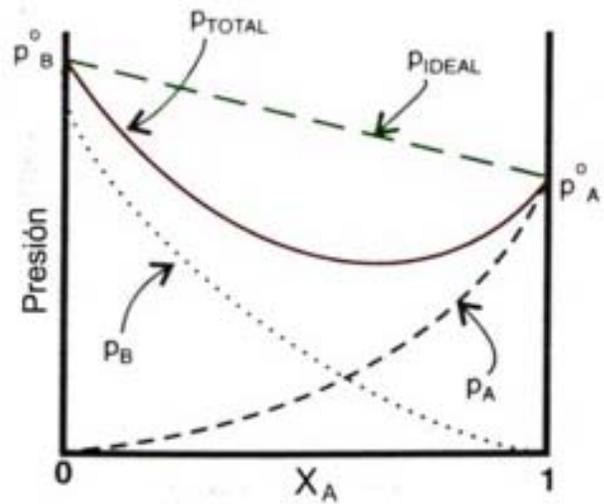


Fig 3.7. Desviaciones negativas con respecto a la ley de Raoult.
Fuente: UAM.

Cuando γ_1 y γ_2 son ≤ 1 presentan desviaciones negativas, como podemos observar en la Fig. 3.8, los datos puntuales P - x_1 están por debajo de la línea punteada que representa la ley de Raoult.

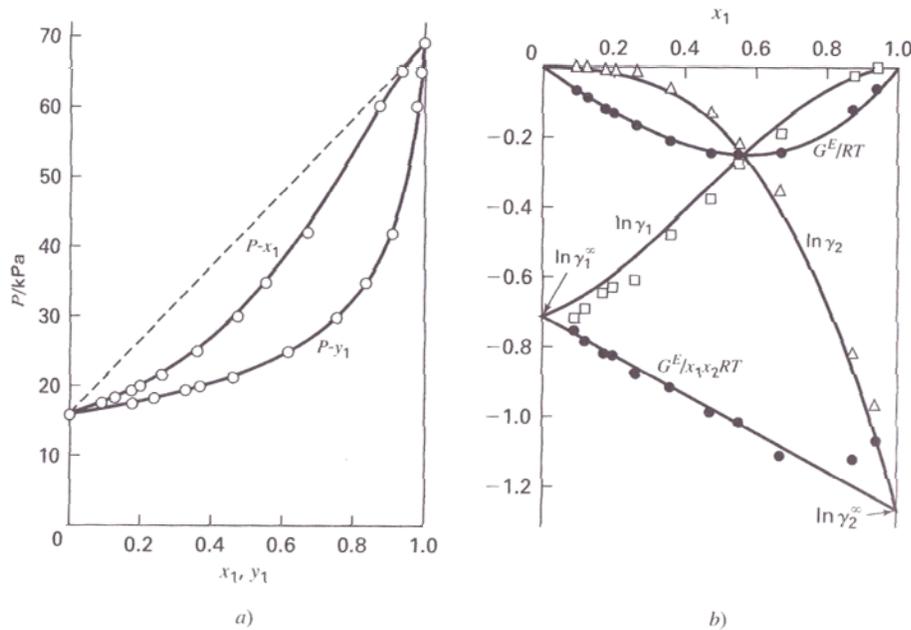


Fig. 3.8 Desviaciones negativas con respecto a la ley de Raoult. Sistema cloroformo (1)/1,4- dioxano (2) a 50°C. a) Información P - xy y su correlación. b) Propiedades de la fase líquida y su correlación. Fuente: Smith y col.

A nivel molecular, las desviaciones negativas apreciables de la ley de Raoult reflejan, en la fase líquida fuerzas de atracción intermoleculares más intensas entre pares de moléculas diferentes que entre moléculas semejantes. En las desviaciones positivas, las fuerzas intermoleculares entre moléculas semejantes son mayores que entre las moléculas diferentes; en este último caso las fuerzas pueden ser tan idénticas que eviten la miscibilidad completa y el sistema puede llegar a formar 2 fases líquidas separadas en cierto intervalo de composiciones.

3.10. CONSTRUCCIÓN DE DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE FASES, PARA MEZCLAS BINARIAS CON FASE LIQUIDA NO IDEAL.

Para la fase gaseosa se estudiara el comportamiento ideal, y para la fase líquida será el comportamiento real (no ideal). Esto se traduce en términos cuantitativos a que el coeficiente de fugacidad equivale a 1, y el coeficiente de actividad será menor o mayor a la unidad, esto dependerá si las desviaciones son positivas o negativas de acuerdo a la ley de Raoult.

Sin tratar de ser muy específicos, ya que el equilibrio de fases de comportamiento real será estudiado en el tema siguiente, es necesario aplicar el criterio de equilibrio de fases para construir los diagramas de equilibrio con fase líquida no ideal.

De acuerdo a lo estudiado en esta unidad se tiene que la ecuación (3.51) establece que:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (3.51)$$

De esta ecuación se deriva:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (3.105)$$

De la ecuación (3.28) tenemos que: $\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{P \cdot y_i}$ de donde podemos escribirla

como:

$$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i \cdot P \cdot y_i \quad (3.106)$$

De donde se establece que es la fugacidad de la fase de vapor, ya que esta corregida con el coeficiente de fugacidad. Para la fase líquida real, se corregirá con el coeficiente de actividad, estableciéndose de acuerdo a la ecuación (3.77) que:

$$\hat{f}_i = \gamma_i \cdot f_i \cdot x_i \quad (3.107)$$

Igualando de acuerdo al criterio de equilibrio (3.105) queda:

$$\hat{\phi}_i \cdot P \cdot y_i = \gamma_i \cdot f_i \cdot x_i \quad (3.107a)$$

Donde estableceremos algunos criterios para corregir sólo la fase líquida y la gaseosa desarrollarla como ideal. Quiere decir que la ecuación (3.107a), se convierte ahora con el coeficiente de fugacidad igual a la unidad en:

$$P \cdot y_i = \gamma_i \cdot f_i \cdot x_i \quad (3.108)$$

Como el sistema se trabajara como disoluciones líquidas reales a bajas y moderadas presiones, la fugacidad del líquido puro se convierte de acuerdo a la ecuación del factor de corrección de poyting (3.38) en:

$$f_i^L = P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp V_i^L \frac{(P - P_i^{sat})}{RT} \quad (3.109)$$

Donde el coeficiente de fugacidad de la fase de vapor ya se estableció como 1, entonces el de saturación es igual a la unidad, a su vez al tratarse de líquido a bajas y moderadas presiones el volumen no depende mayormente de la presión por eso se asume como constante, por otro lado la presión del sistema no se aleja de modo apreciable de la presión de saturación, **considerándose entonces el factor de corrección de poyting como uno.**

La ecuación (3.108) al tomar todas las consideraciones expuestas, se convierte entonces, en:

$$P \cdot y_i = \gamma_i \cdot P_i^{sat} \cdot x_i \quad (3.110)$$

La ecuación (3.110) es la utilizada como base para la construcción de los diagramas de equilibrio de fases, en donde la fase líquida se comporta de modo no ideal.

Diagrama P-xy.

1. Para la construcción de un diagrama P-xy, debemos calcular las constantes a diluciones infinitas, de acuerdo a datos de equilibrio reales, o si no deben ser especificadas de acuerdo a un modelo matemático como los estudiados (Margules, Van Laar, entre otros).
2. Asumimos composiciones de la fase líquida del componente 1, desde 0 a 1.
3. Dada la temperatura del sistema se calculan las presiones de saturación por Antoine.
4. Se calculan los coeficientes de actividad para cada una de las composiciones asumidas, de acuerdo al modelo matemático de mejor ajuste para el sistema estudiado.
5. Se calcula la presión del sistema mediante la ecuación de presión de burbujeo dada la composición de la fase líquida. Para determinar esta ecuación partimos de la ecuación de equilibrio (3.110) aplicada para el componente 1 y para el componente 2.

$$P \cdot y_1 = \gamma_1 \cdot P_1^{sat} \cdot x_1 \quad (3.111)$$

$$P \cdot y_2 = \gamma_2 \cdot P_2^{sat} \cdot x_2 \quad (3.112)$$

Se suman las ecuaciones (3.111) y (3.112) y se obtiene:

$$P = \gamma_1 \cdot P_1^{sat} \cdot x_1 + \gamma_2 \cdot P_2^{sat} \cdot x_2 \quad (3.113)$$

6. Finalmente calculamos las composiciones de la fase de vapor mediante la ecuación de equilibrio de estos sistemas (3.110).

PROBLEMA 8.

Construye el diagrama P-xy para el sistema ciclohexanona (1) fenol (2) a 130 °C. Los datos disponibles son:

$$\frac{G^E}{RT} = -2.1 \cdot x_1 \cdot x_2$$

$$\ln P_1^{sat} \text{ (kPa)} = 15.0886 - \frac{4093.3}{T(^{\circ}\text{C}) + 236.12}$$

$$\ln P_2^{sat} \text{ (kPa)} = 14.4130 - \frac{3490.885}{T(^{\circ}\text{C}) + 174.569}$$

Solución

- Las constantes a dilución infinita se determinan mediante la ecuación dada de Gibbs en exceso, donde se establece que este sistema se ajusta a Margules 2 sufijos. Para determinar las constantes a dilución infinita aplicamos las ecuaciones de Margules 2 sufijos estudiadas anteriormente: $\ln \gamma_1^{\infty} = B$ (3.88 a) y $\ln \gamma_2^{\infty} = B$ (3.89 a).

$$\ln \gamma_1^{\infty} = -2.1 \quad \text{y} \quad \ln \gamma_2^{\infty} = -2.1$$

- Asumiendo composiciones de la fase líquida.

x1
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1

- Las presiones de saturación son:

$$P_1^{sat} = 49,82 \text{ kPa}$$

$$P_2^{sat} = 13,13 \text{ kPa}$$

- De acuerdo a $\ln \gamma_1 = -2,1x_2^2$ (3.88) y $\ln \gamma_2 = -2,1x_1^2$ (3.88) se calculan los coeficientes de actividad para cada composición asumida, los cuales resultan:

x1	γ_1	γ_2
0	0,122	1,000
0,1	0,183	0,979
0,2	0,261	0,919
0,3	0,357	0,828
0,4	0,470	0,715
0,5	0,592	0,592
0,6	0,715	0,470
0,7	0,828	0,357
0,8	0,919	0,261
0,9	0,979	0,183
1	1,000	0,122

5. Se calculan la P para cada composición asumida:

x_1	γ_1	γ_2	P (kpa)
0	0,122	1,000	19,130
0,1	0,183	0,979	17,769
0,2	0,261	0,919	16,670
0,3	0,357	0,828	16,426
0,4	0,470	0,715	17,559
0,5	0,592	0,592	20,394
0,6	0,715	0,470	24,954
0,7	0,828	0,357	30,918
0,8	0,919	0,261	37,642
0,9	0,979	0,183	44,254
1	1,000	0,122	49,818

6. Con la ecuación de equilibrio se calculan las composiciones de la fase líquida:

Tabla 3.6. Datos de equilibrio para el sistema ciclohexanona (1) fenol (2) a 130 °C.

x_1	γ_1	γ_2	P (kpa)	y_1
0	0,122	1,000	19,130	0,000
0,1	0,183	0,979	17,769	0,051
0,2	0,261	0,919	16,670	0,156
0,3	0,357	0,828	16,426	0,325
0,4	0,470	0,715	17,559	0,533
0,5	0,592	0,592	20,394	0,723
0,6	0,715	0,470	24,954	0,856
0,7	0,828	0,357	30,918	0,934
0,8	0,919	0,261	37,642	0,973
0,9	0,979	0,183	44,254	0,992
1	1,000	0,122	49,818	1,000

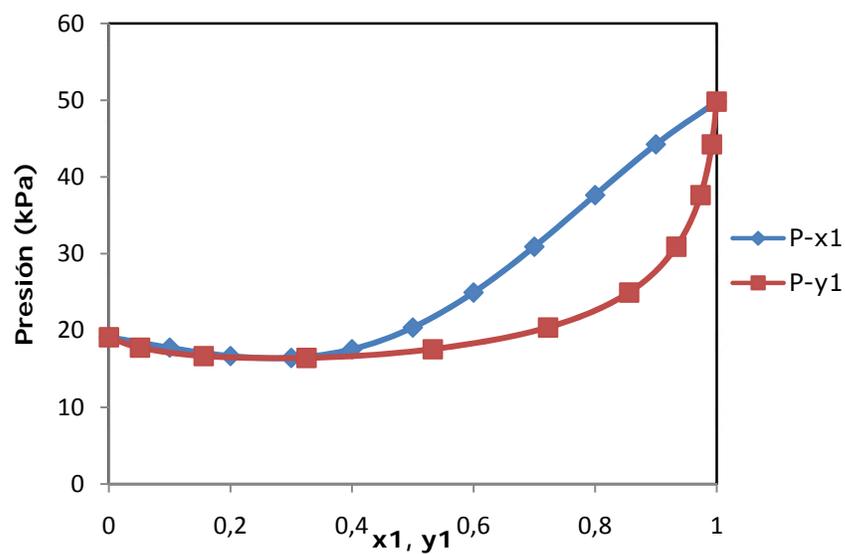


Fig. 3.9 Diagrama de Equilibrio del sistema Ciclohexanona (1)- fenol (2) a 130 °C. Fuente: Propia.

También podemos graficar, de los datos encontrados; de la Fig. 3.10 se puede observar que los coeficientes de actividad a dilución infinita son iguales debido a que el sistema se ajusta a Margules 2 sufijos.

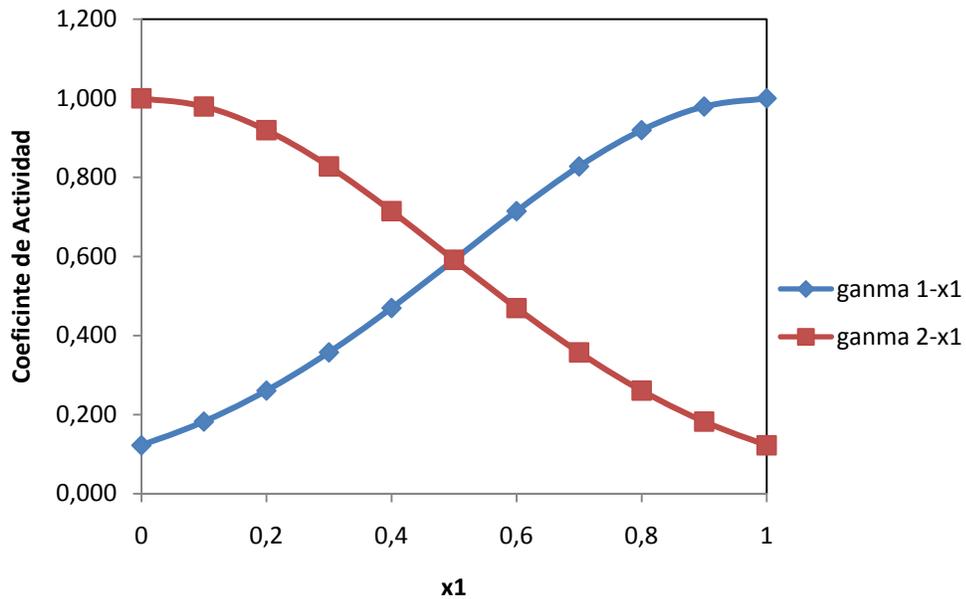


Fig. 3.10 Coeficiente de Actividad vs. Composición de la fase líquida de la Ciclohexanona (1) a 130 °C. Fuente: Propia.

Diagrama T-xy.

Para este diagrama resolveremos el problema anterior, a una presión de sistema fijada.

PROBLEMA 9

Construye el diagrama T-xy del problema 7, a la $P=30$ kPa

Solución

Para ello se seguirán los siguientes pasos:

1. Para la construcción de un diagrama T-xy, debemos calcular las constantes a diluciones infinitas, de acuerdo a datos de equilibrio reales, o si no deben ser

especificadas de acuerdo a un modelo matemático como los estudiados (Margules, Van Laar, entre otros).

2. Se calculan las temperaturas de saturación a la P del sistema dada. En este caso la P= 30 kPa, las temperaturas de saturación son:

$$T_1^{sat} = 114,11^\circ\text{C} \qquad T_2^{sat} = 142,44^\circ\text{C}$$

3. Asumimos valores de T entre las Temperaturas de saturación calculadas. De este modo se tiene:

T
142,44
141
140
138
134
132
130
126
122
118
114,11

4. Calculamos las P de saturación mediante Antoine, para cada temperatura asumida.

T	P1sat	P2sat
142,44	71,94	30,00
141	69,03	28,53
140	67,06	27,54
138	63,27	25,65
134	56,22	22,19
132	52,94	20,62
130	49,82	19,13
126	44,03	16,42
122	38,81	14,04
118	34,11	11,96
114,11	30,00	10,18

5. Mediante la ecuación ya vista: $P = \gamma_1 \cdot P_1^{sat} \cdot x_1 + \gamma_2 \cdot P_2^{sat} \cdot x_2$ (3.113), se establecerá un sistema para determinar la composición de la fase líquida, ya que la P del sistema es conocida. Como los coeficientes de actividad dependen

de la composición de la fase líquida se expresaran como ecuación dentro de la ecuación (3.113). Ya que,

$$\ln \gamma_1 = -2,1x_2^2 \quad \text{y} \quad \ln \gamma_2 = -2,1x_1^2$$

De este modo queda:

$$30 \text{ kPa} = \exp(-2,1x_2^2) \cdot P_1^{sat} \cdot x_1 + \exp(-2,1x_1^2) \cdot P_2^{sat} \cdot x_2 \quad (3.114)$$

De modo alternativo, se darán valores de x_1 y por ende x_2 hasta que la ecuación se satisfaga igualando la presión del sistema igual a 30 kPa. También se puede colocar en función de x_1 , recordando que $x_2 = 1 - x_1$. Por otro lado, este tipo de ecuaciones pueden resolverse con herramientas más sofisticadas como calculadoras que permitan introducir ecuaciones, o hojas de cálculo como la de Excel, que permiten mediante la herramienta Solver, resolver de modo inmediato, sin la necesidad de tanteos tediosos. Aplicando a cada uno de los valores de Temperatura la ecuación (3.114) nos queda los siguientes resultados:

T	P1sat	P2sat	x1
142,44	71,94	30,00	0
141	69,03	28,53	0,5221
140	67,06	27,54	0,5384
138	63,27	25,65	0,5694
134	56,22	22,19	0,6279
132	52,94	20,62	0,6566
130	49,82	19,13	0,6857
126	44,03	16,42	0,7463
122	38,81	14,04	0,8135
118	34,11	11,96	0,8936
114,11	30,00	10,18	1

6. Una vez determinada la composición de la fase líquida se procede a calcular mediante la ecuación de equilibrio para estos sistemas la composición de la fase de vapor.

$$y_i = \frac{\gamma_i \cdot P_i^{sat} \cdot x_i}{P}$$

Tabla 3.7. Datos de equilibrio para el sistema ciclohexanona (1) fenol (2) a 30 kPa.

T	P1sat	P2sat	x1	y1
142,44	71,94	30,00	0	0
141	69,03	28,53	0,5221	0,768
140	67,06	27,54	0,5384	0,770
138	63,27	25,65	0,5694	0,814
134	56,22	22,19	0,6279	0,880
132	52,94	20,62	0,6566	0,905
130	49,82	19,13	0,6857	0,925
126	44,03	16,42	0,7463	0,957
122	38,81	14,04	0,8135	0,978
118	34,11	11,96	0,8936	0,992
114,11	30,00	10,18	1	1

Fuente: Propia

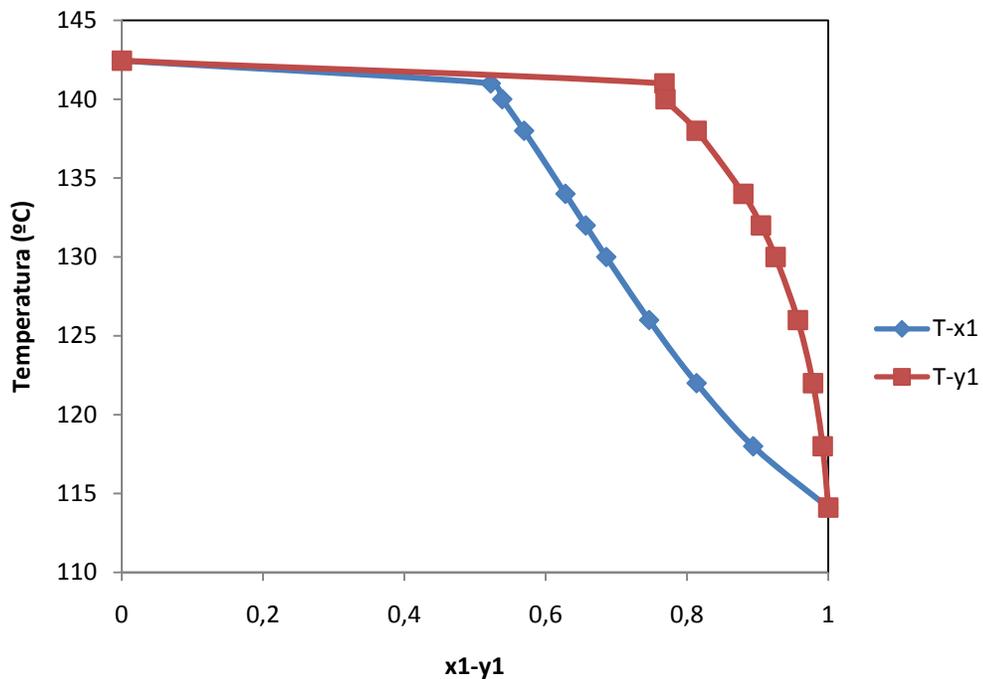


Fig. 3.11 Diagrama de Equilibrio del sistema Ciclohexanona (1)- fenol (2) a 30 kPa. Fuente: Propia.

DETERMINACIÓN DE PARAMETROS BINARIOS.

Cuando se obtiene data de equilibrio experimental de un sistema, es necesario, estudiar cuál de los modelos termodinámicos existentes se ajusta mejor al comportamiento de la mezcla. La selección del modelo, se basa primeramente en los métodos termodinámicos que se pueden aplicar, la cual se

pueden resumir en 2 grandes grupos. En la tabla 3.8, podemos observar el nombre empleado para los métodos, la ecuación de equilibrio y su interpretación.

Tabla 3.8. Nombres Comúnmente de los Métodos Usados para el equilibrio Líquido Vapor.

Nombre	Ecuación de Equilibrio	Interpretación
EOS	$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L$ $\hat{\phi}_i^V \cdot P \cdot y_i = \hat{\phi}_i^L \cdot P \cdot x_i$ <p style="text-align: center;">(3.115)</p>	<p>Los coeficientes de fugacidades son calculados utilizando EOS (ecuaciones de estado) para resolver problemas de equilibrio de fases, cuando están a condiciones de equilibrio. La ecuación (3.115) puede ser modificada de acuerdo al sistema en estudio. Tal es el caso donde al simplificar los coeficientes de fugacidad se establece la ecuación de Raoult.</p>
Modelo de Solución.	$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L$ $\hat{\phi}_{iV} \cdot P \cdot y_i = \gamma_i \cdot x_i \cdot \hat{f}_i$ <p style="text-align: center;">(3.116)</p>	<p>Para el caso de la ecuación (3.116), los γ_i son calculados utilizando modelos de solución, la ecuación de estado será utilizada para corregir la fase de vapor, y la fugacidad del líquido podrá ser calculada con la ecuación (3.38). La ecuación (3.116) puede ser modificada según sea el caso. Por ejemplo, la ecuación (3.110) es una modificación de esta ecuación. Es importante señalar que hasta aquí se ha estudiado, el estado de referencia como líquido puro, es decir en el sentido de la ley de Lewis Randall, la ecuación (3.116) puede aplicarse a sistemas que sigan la ley de Henry, que se estudiara en el tema siguiente. Esta es usada cuando los gases tienen baja solubilidad en la fase líquida.</p>

Fuente: Propia.

Para la determinación de parámetros binarios a partir de datos de equilibrio, aplicaremos la ecuación (3.110), es decir, la **fase líquida real**, y la **fase de vapor ideal**. Para ello resolveremos un problema de análisis cuantitativo y cualitativo.

PROBLEMA 10

Determine ¿cuál de los modelos de solución antes visto, se ajusta de mejor manera, al sistema Benceno (1)/ trimetilpentano (2)??. Los datos de equilibrio a 55 °C son los siguientes:

Tabla 3.8. Datos de equilibrio para el sistema Benceno (1)/
2,2, 4 trimetilpentano a 55°C.

P (mmHg)	x_1	y_1
178,1	0	0
201,7	0,08	0,19
237	0,22	0,41
266,1	0,36	0,55
270,7	0,38	0,57
293,4	0,52	0,68
324,7	0,85	0,87
327,4	0,99	0,99
327,05	1	1

Fuente: Perry, séptima edición.

Solución

Al graficar los datos experimentales tenemos el siguiente comportamiento:

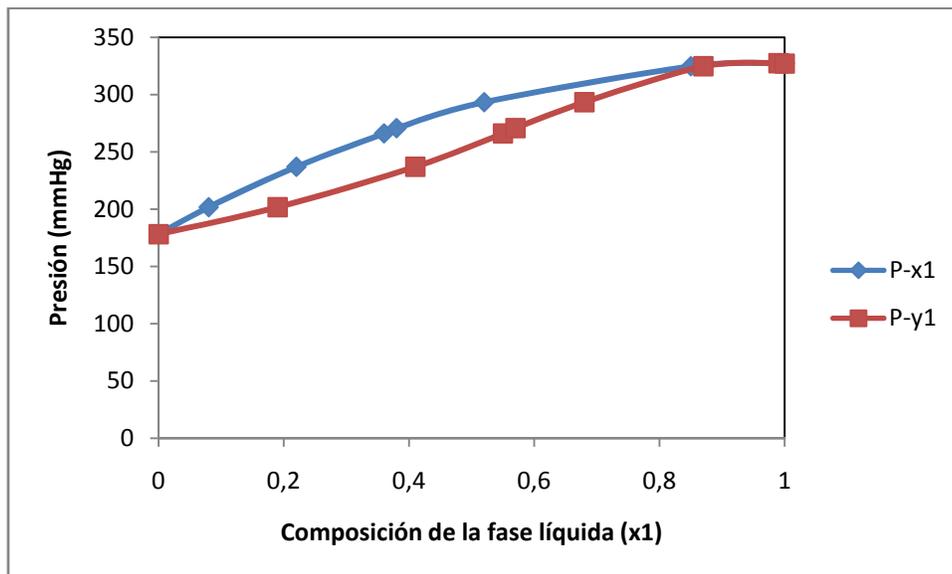


Fig. 3.12 Diagrama de Equilibrio del sistema Benceno (1)- Trimetilpentano (2) a 55 °C. Fuente: Propia.

Como podemos observar en la Fig. 3.12, este sistema presenta un azeótropo, que se estudiara a mayor profundidad en el tema 4. Por los momentos nos interesa saber que cuando la fase líquida tiene la misma composición de la fase de vapor, se forma el azeótropo, es decir que a la presión de 327,4 mmHg, y la temperatura de 45°C, se forma un azeotropo para este sistema.

Inicialmente se debe calcular, las propiedades de la fase líquida de este sistema a condiciones experimentales. Podemos resolverlo mediante la ecuación de equilibrio (3.110) aplicada para este sistema, entonces el coeficiente de actividad experimental será:

$$\gamma_i = \frac{P \cdot y_i}{P_i^{sat} \cdot x_i} \quad (3.117)$$

Las presiones de vapor son dadas en las tablas, para cada uno de los componentes.

$$P_1^{sat} = 327,05 \text{ kPa}$$

$$P_2^{sat} = 178,1 \text{ kPa}$$

Tabla 3.9. Coeficientes de actividad experimentales para el sistema Benceno (1)-Trimetilpentano (2) a 55 °C

P (mmHg)	x_1	y_1	γ_1	γ_2
178,1	0	0	∞	1
201,7	0,08	0,19	1,465	0,997
237	0,22	0,41	1,351	1,007
266,1	0,36	0,55	1,243	1,051
270,7	0,38	0,57	1,242	1,054
293,4	0,52	0,68	1,173	1,098
324,7	0,85	0,87	1,016	1,580
327,4	0,99	0,99	1,001	1,838
327,05	1	1	1	∞

Fuente: propia.

Como podemos observar, los coeficientes de actividad cuando x_1 es 0, el γ_1 es indeterminado (γ_1^∞), y cuando $x_2=0$ es decir $x_1=1$ el coeficiente de actividad es γ_2^∞ . Esto se resolverá mediante el estudio del comportamiento del sistema, graficando x_1 vs. Los coeficientes de actividad, y aplicando alguno de los modelos de solución.

Determinamos la propiedad de Gibbs en exceso con la ecuación (3.83):

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i^n x_i \cdot \ln \gamma_i \quad (3.83)$$

Se divide entre las composiciones de la fase líquida, para estudiar el comportamiento gráfico del sistema.

**Tabla 3.10. Propiedades de la fase líquida para el sistema Benceno (1)-
Trimetilpentano (2) a 55 °C**

P (mmHg)	x_1	y_1	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	$\frac{G^E}{RT}$	$\frac{G^E}{RTx_1x_2}$
178,1	0	0	∞	0	0	0
201,7	0,08	0,19	0,38167	-0,00290	0,02786	0,37856
237	0,22	0,41	0,30048	0,00654	0,07121	0,41497
266,1	0,36	0,55	0,21757	0,04931	0,10988	0,47692
270,7	0,38	0,57	0,21636	0,05273	0,11491	0,48774
293,4	0,52	0,68	0,15969	0,09373	0,12803	0,51293
324,7	0,85	0,87	0,01605	0,45746	0,08226	0,64515
327,4	0,99	0,99	0,00107	0,60884	0,00715	0,72195
327,05	1	1	0	∞	-----	-----

Fuente: propia.

Graficando tenemos,

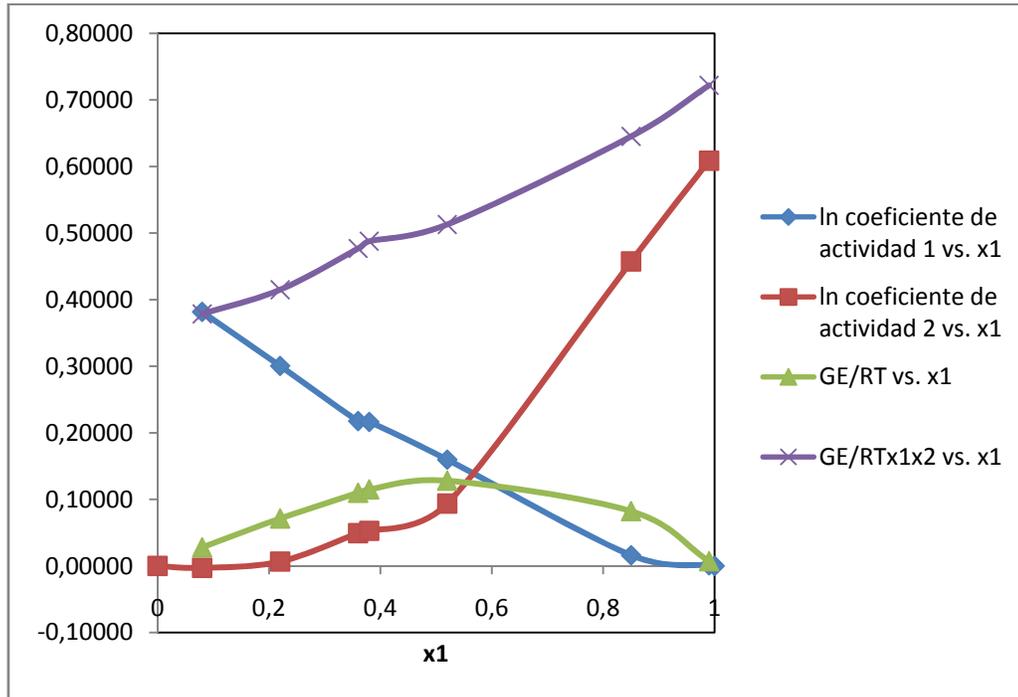


Fig. 3.13 Propiedades de la fase líquida y sus correlaciones, del sistema Benceno (1)- Trimetilpentano (2) a 55 °C. Fuente: Propia.

Como podemos observar en la Fig. 3.13, existe una tendencia de la lineal en la línea morada, esto puede indicarnos una primera conclusión sin la necesidad de realizar más cálculos. Cuando el comportamiento $\frac{G^E}{RTx_1x_2}$ es lineal, podemos establecer que Margules 3 sufijos es una buena correlación para los datos de equilibrio.

¿Cómo podemos descartar a Margules 2 sufijos?, el modelo de Margules 2 sufijos nos indica teóricamente que a diluciones infinitas, los coeficientes de actividad son iguales, es decir como ya estudiamos:

$$\ln\gamma_1^\infty = B \quad (3.88 \text{ a}) \qquad \ln\gamma_2^\infty = B \quad (3.89 \text{ a}).$$

Parámetros Binarios de la ecuación de Margules 3 sufijos a partir de las relaciones de G^E

Analicemos entonces a Margules 3 sufijo, la expresión (3.90) estudiada en apartados anteriores define este modelo de la siguiente manera:

$$\frac{G^E/RT}{x_1 \cdot x_2} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2 \quad (3.90)$$

$$\frac{G^E/RT}{x_1 \cdot x_2} = A_{21}x_1 + A_{12}(1 - x_1)$$

$$\frac{G^E/RT}{x_1 \cdot x_2} = A_{21}x_1 + A_{12} - A_{12}x_1$$

$$\frac{G^E/RT}{x_1 \cdot x_2} = (A_{21} - A_{12})x_1 + A_{12} \quad (3.118)$$

La expresión (3.118) es lineal en x_1 . Se evalúa la linealidad de los datos graficados.

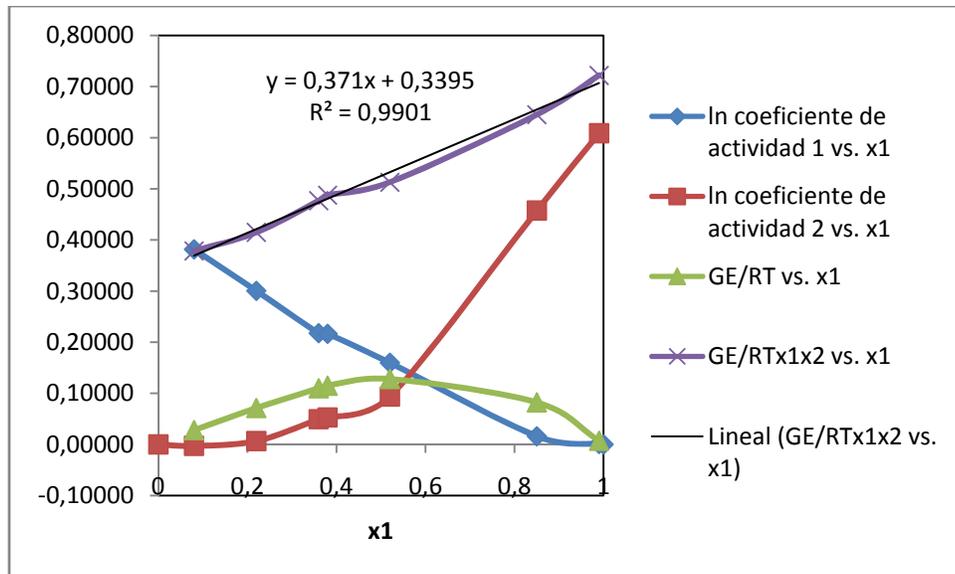


Fig. 3.14 Tendencia lineal de G^E/RTx_1x_2 , del sistema Benceno (1)-Trimetilpentano (2) a 55 °C. Fuente: Propia.

En la Fig. 3.14, podemos observar la ecuación de la línea recta arrojada por el programa Excel (herramienta línea de tendencia). Mediante esta línea recta podemos determinar los coeficientes de Margules 3 sufijos A_{12} y A_{21} .

$$y = 0,371x_1 + 0,3395 \quad (3.119)$$

A_{12} se obtiene de comparar directamente la expresión (3.118) con (3.119).

$$A_{12} = 0,3395$$

A_{21} se obtiene de modo similar, de la ecuación (3.118) se sabe que la pendiente es $(A_{21} - A_{12})x_1$ comparando con (3.119) tenemos que:

$$(A_{21} - A_{12}) = 0,371$$

Despejando el valor de A_{21} , se obtiene que:

$$A_{21} = 0,7105$$

Y de acuerdo a las definiciones anteriores,

$$\text{Cuando } x_1 = 1 \rightarrow \ln \gamma_2^\infty = A_{21} \quad (3.92 \text{ a})$$

$$\text{Cuando } x_1 = 0 \rightarrow \ln \gamma_1^\infty = A_{12} \quad (3.91 \text{ a})$$

Con las constantes A_{12} y A_{21} determinamos los coeficientes de actividad para Margules 3 sufijos. Esto se realiza para comparar los datos experimentales (tabla

3.8) con los datos calculados por el modelo, con el fin de establecer numéricamente si el modelo se ajusta o no al comportamiento del sistema.

Los coeficientes de actividad por Margules 3 sufijos se calculan mediante las ecuaciones ya estudiadas:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \quad (3.91)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \quad (3.92)$$

En la tabla 3.11, se observan los γ_i calculados por el modelo de solución Margules 3 sufijos. Las composiciones de la fase líquida, son las experimentales. Esto se hace con la finalidad de fijar la data de equilibrio de la fase líquida, y comparar las de la fase gaseosa experimentales con las calculadas, y así tener un mismo rango comparativo. También podemos calcular GE/RT, para el modelo, este esta definido por la ecuación (3.118).

Tabla 3.11. Coeficientes de actividad y GE/RT para Margules 3 sufijos del sistema Benceno (1)- Trimetilpentano (2) a 55 °C.

x_1	$\ln \gamma_1$ Marg	$\ln \gamma_2$ Marg	GE/RT
0	0,3395	0	0
0,08	0,3375951	0,0001783	0,027171648
0,22	0,305867	0,00637622	0,072264192
0,36	0,2484716	0,03053635	0,108993024
0,38	0,2388892	0,03616642	0,113201088
0,52	0,1671183	0,09581354	0,132892032
0,85	0,0218295	0,432922	0,083493375
0,99	0,0001074	0,68908871	0,006997221
1	0	0,7105	0

Fuente: Propia.

Luego calculamos la Presión del sistema con los γ_i calculados por el modelo, y la composición de la fase líquida dada, para ello utilizamos la ecuación:

$$P = \gamma_1 \cdot P_1^{sat} \cdot x_1 + \gamma_2 \cdot P_2^{sat} \cdot x_2 \quad (3.113)$$

Finalmente se calculan las composiciones de la fase de vapor mediante la ecuación de equilibrio (3.111) sustituyendo la P calculada.

$$y_1 = \frac{\gamma_1 \cdot P_1^{sat} \cdot x_1}{\gamma_1 \cdot P_1^{sat} \cdot x_1 + \gamma_2 \cdot P_2^{sat} \cdot x_2}$$

Tabla 3.12. Datos de equilibrio calculados por Margules 3 sufijos del sistema Benceno (1)- Trimetilpentano (2) a 55 °C.

x ₁ experimental	P (mmHg) calculada	y ₁ calculado
0	178,1	0
0,08	200,55	0,1828
0,22	237,50	0,4113
0,36	268,47	0,5623
0,38	272,30	0,5796
0,52	295,08	0,6812
0,85	325,32	0,8734
0,99	327,36	0,9892
1	327,05	1

Fuente: Propia.

Ahora ya podemos comparar los datos de equilibrio experimentales (dados por el problema) con los datos de equilibrio calculados en la tabla 3.12 por el modelo de solución Margules 3 sufijos.

Tabla 3.13. Porcentaje de Error de las composiciones de la fase de vapor experimental vs. Las calculadas por Margules 3 sufijos para el sistema Benceno (1)- Trimetilpentano (2) a 55 °C.

Datos Experimentales			Datos calculados por Modelo de Margules 3 sufijos.		
x ₁	P (mmHg)	y ₁	P (mmHg) calculada	y ₁ calculado	% de Error y ₁
0	178,1	0	178,1	0	----
0,08	201,7	0,19	200,55	0,1828	3,7636
0,22	237	0,41	237,50	0,4113	0,3281
0,36	266,1	0,55	268,47	0,5623	2,2291
0,38	270,7	0,57	272,30	0,5796	1,6761
0,52	293,4	0,68	295,08	0,6812	0,1708
0,85	324,7	0,87	325,32	0,8734	0,3897
0,99	327,4	0,99	327,36	0,9892	0,0845
1	327,05	1	327,05	1	0,0000

Fuente: Propia.

Parámetros Binarios de la ecuación de Van Laar a partir de las relaciones de G^E :

La expresión de G^E para Van Laar es:

$$\frac{x_1 x_2}{G^E / RT} = \frac{x_1}{A_{21}} + \frac{x_2}{A_{12}} = \frac{A_{12} x_1 + x_2 A_{21}}{A_{12} A_{21}} \quad (3.93)$$

rearrreglando para encontrar la ecuación más gráfica

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{A_{12} \cdot A_{21} \cdot x_1 \cdot x_2}{A_{12} \cdot x_1 + A_{21} \cdot x_2} \quad (3.120)$$

Esta ecuación puede ser representada como:

$$\frac{x_1 \cdot x_2 \cdot RT}{G^E} = \left(\frac{A_{12} - A_{21}}{A_{12} \cdot A_{21}} \right) \cdot x_1 + \frac{1}{A_{12}} \quad (3.121)$$

La ecuación (3.121) puede ser representada en una gráfica de $\frac{x_1 \cdot x_2 \cdot RT}{G^E}$ vs x_1 ,

donde el intercepto es $\frac{1}{A_{12}}$ y la pendiente $\left(\frac{A_{12} - A_{21}}{A_{12} \cdot A_{21}} \right)$; con lo cual se obtienen los parámetros binarios de la ecuación de Van Laar.

De los mismos valores experimentales, mostrados en la tabla 3.10, se obtiene el inverso de la última columna de los valores de $\frac{G^E}{RT x_1 x_2}$.

Tabla 3.11. Datos para la representación de Van Laar para el sistema ciclohexanona (1) fenol (2) a 130 °C.

P (mmHg)	x_1	y_1	$\frac{x_1 \cdot x_2 \cdot RT}{G^E}$
178,1	0	0	
201,7	0,08	0,19	2,642
237	0,22	0,41	2,410
266,1	0,36	0,55	2,097
270,7	0,38	0,57	2,050
293,4	0,52	0,68	1,950
324,7	0,85	0,87	1,550
327,4	0,99	0,99	1,385
327,05	1	1	-----

Fuente: propia.

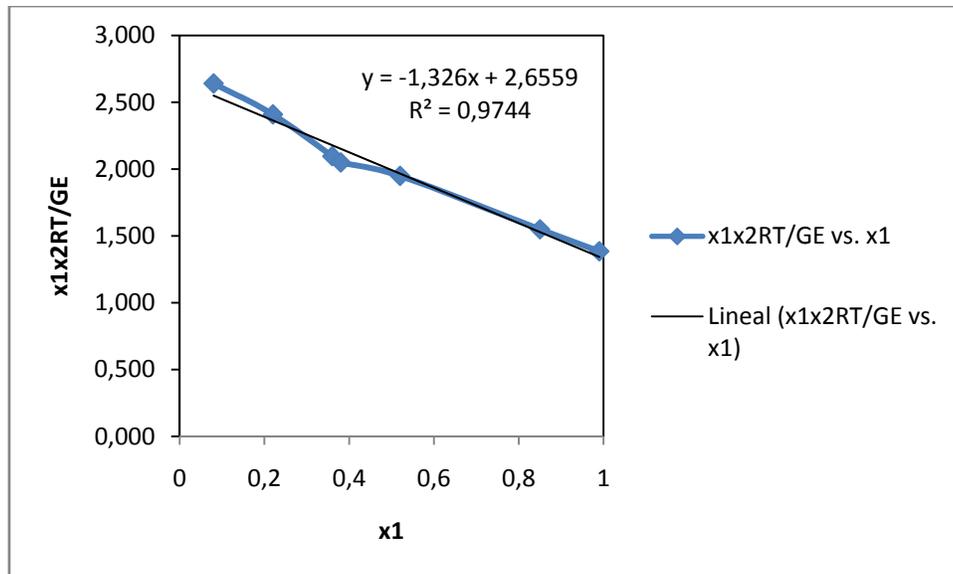


Fig. 3.15 Tendencia lineal de x_1x_2RT/G^E , del sistema Benceno (1)-Trimetilpentano (2) a 55 °C. Fuente: Propia.

Como podemos observar en la Fig. 3.15, la tendencia lineal de $\frac{x_1 \cdot x_2 \cdot RT}{G^E}$ tiene un $R^2=0,9744$, menor a la tendencia lineal de $\frac{G^E}{RTx_1x_2}$ mostrada en la Fig. 3.14 de $R^2=0,9901$, lo que nos permite concluir de manera determinante y matemática que el modelo de Margules 3 sufijos se ajusta con mayor exactitud que el de Van Laar. Si analizamos la mezcla estudiada, el Trimetilpentano, es un alcano ramificado conocido comúnmente como "isooctano", es el mejor alcano conocido con características antidetonantes el cual tiene asignado un índice de octano de 100. El proceso de reformación catalítica convierte alcanos y cicloalcanos de fracciones superiores en hidrocarburos aromáticos lo cual también aumentan el octanje de la gasolina. (PhD. Jaramillo). El benceno es un hidrocarburo aromático, No-polar, y el trimetilpentano es de igual forma No-polar. Esta característica química de ambos compuestos hace que Margules 3 sufijos sea un buen modelo de representación, ya que es una solución un poco más compleja que por ejemplo benceno-tolueno en el cual Margules 2 sufijos sea una buena representación, en la mezcla benceno-trimetilpentano se requieren dos parámetros A_{12} y A_{21} para representar los datos adecuadamente. Esto puede

deberse a la diferencia de tamaños de benceno y isooctano: a 25 °C la relación de los volúmenes molares (isooctano/benceno) es de 1.86. (PhD. Sánchez).

Discutida la Fig. 3.15, realizaremos los cálculos de Van Laar de manera ilustrativa, pero es necesario resaltar que los cálculos matemáticos no son necesarios ya que el modelo de Margules 3 sufijos resulto adecuado para el sistema estudiado.

De la Fig. 3.15, tomamos la ecuación de la línea recta: $y = -1,326x + 2,6559$ e identificamos el intercepto y la pendiente de la ecuación (3.121).

$$\left(\frac{A_{12} - A_{21}}{A_{12} \cdot A_{21}} \right) = -1.326$$

$$\frac{1}{A_{12}} = 2,6559$$

Determinado los parámetros binarios de Van Laar, tenemos que:

$$A_{12} = 0,3765$$

$$A_{21} = -2,6865$$

Ahora calculamos los coeficientes de actividad por las ecuaciones de Van Laar (3.95) y (3.96), la presión por la ecuación (3.113), y las composiciones de la fase de vapor. Finalmente obtenemos el porcentaje de error y comparamos matemáticamente los resultados.

Tabla 3.12. Propiedades calculadas por Van Laar para el sistema Benceno (1)-Trimetilpentano (2) a 55 °C

x1	ln γ_1 V. L.	ln γ_2 V. L.	P V.L.	y1 V.L.	%error
0	0,3765202	-	-	-	-
0,08	0,3855283	-0,000379	208,331976	0,18466347	2,80869836
0,22	0,40345	-0,003318	268,923853	0,40051946	2,31232725
0,36	0,4285875	-0,012025	322,324522	0,56073346	1,9515383
0,38	0,4393588	-0,017291	318,3713	0,60572423	6,267408
0,52	0,4806013	-0,045255	382,991941	0,71804282	5,5945318
0,85	0,6237396	-0,221413	594,934504	0,87186767	0,2146745
0,99	0,7671462	-0,490731	747,819275	0,93243822	5,81432144
1	0,9083481	-0,822187	841,955652	0,96341963	3,65803682

Los porcentajes de error se incrementan en comparación de Margules 3 sufijos, pero la desviación se nota con mayor claridad en el cálculo de las presiones por el

modelo de Van Laar, y las presiones de los datos experimentales. Es de esperar resultados como este, ya que anteriormente ya se había establecido que el modelo de mejor ajuste para este sistema era Margules 3 sufijos.

Parámetros Binarios de la ecuación de Wilson a partir de las relaciones de G^E

La relación de la energía en exceso de Gibbs para Wilson es:

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)_{\text{Teórico}} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) \quad (3.97)$$

Para encontrar los parámetros de Wilson, se procede a calcular los valores de $\frac{G^E}{RT}$ con la ecuación (3.83):

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)_{\text{exp}} = x_1 \cdot \ln \gamma_1^{\text{exp}} + x_2 \cdot \ln \gamma_2^{\text{exp}} ;$$

Se calculan los $\frac{G^E}{RT}$ con la ecuación de Wilson ecuación (3.97) asumiendo los parámetros de interacción de energía (cuando se desconocen) como primer paso para la iteración. Con la función **Solver** del Excel se buscan los valores de los parámetros $(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ y $(\lambda_{12} - \lambda_{22})$ que mejor se ajusten para la ecuación (3.104):

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \cdot \exp\left[-\frac{(\lambda_{12} - \lambda_{11})}{RT}\right]$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \cdot \exp\left[-\frac{(\lambda_{12} - \lambda_{22})}{RT}\right]$$

$(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ y $(\lambda_{12} - \lambda_{22})$ = parámetros independiente de la temperatura y composición.

v_1 y v_2 = volúmenes molares de los componentes puros.

R = constante de gas universal

T = temperatura del sistema.

El valor de $(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ y $(\lambda_{12} - \lambda_{22})$ que arroje el mejor error mínimo cuadrado

$$\sum \left[\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{teorico} - \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{exp.} \right]^2 \cong 0 \quad (3.122), \text{ es el valor que se ajusta de manera eficiente.}$$

Para el caso del sistema Benceno (1)/ 2,2, 4 trimetilpentano a 55°C, no es necesario estimar estos valores ya que se determino con anterioridad que el modelo de solución de mejor ajuste para los datos de equilibrio es Margules 3 sufijos. Sin embargo estimemos para otro sistema, y comparémoslo con el arrojado por la literatura.

PROBLEMA 10

Para los siguientes datos de equilibrio, estime los parámetros binarios de Wilson, y compárelos con los reportados en la literatura.

Datos de equilibrio 1-Propanol (1) Agual (2) a 45°C.

P (kPa)	x1	y1
9,57	0	0
15,252	0,0462	0,3936
17,412	0,0957	0,4818
18,505	0,1751	0,5211
19,132	0,2815	0,5455
19,838	0,4778	0,5981
20,078	0,6046	0,6411
19,985	0,7694	0,7242
19,585	0,8589	0,8026
17,738	1	1

Fuente: Smith y Col.

Se calculan todas las propiedades experimentales, de la fase líquida como se hizo en el problema anterior:

Tabla 3.13. Propiedades experimentales de la fase líquida para el sistema 1-Propanol (1) Agua (2) a 45°C.

P (kPa)	x1	y1	ln γ_1	ln γ_2
9,57	0	0		0
15,252	0,0462	0,3936	1,99136	0,01316
17,412	0,0957	0,4818	1,59776	0,04173
18,505	0,1751	0,5211	1,13292	0,11564
19,132	0,2815	0,5455	0,73722	0,23476
19,838	0,4778	0,5981	0,33646	0,46712
20,078	0,6046	0,6411	0,18253	0,64414
19,985	0,7694	0,7242	0,05873	0,91534
19,585	0,8589	0,8026	0,03126	1,05189
17,738	1	1	0,00000	

Fuente: Propia.

Para estimar los parámetros binarios de Wilson, calculamos los volúmenes molares (la ecuación de Racket estima buenos valores de líquidos saturados), se asume un valor inicial para $(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ y $(\lambda_{12} - \lambda_{22})$, calculamos los coeficientes de actividad por (3.98) y (3.99), con estos calculamos Gibbs en exceso experimental (3.83) y el teórico (3.97). Aplicamos mínimos cuadrados por la ecuación (3.122), hasta que el error sea lo más cercano a cero. Para facilitar los cálculos podemos utilizar la herramienta de Solver.

Tabla 3.14. Estimación de Parámetros Binarios de Wilson para el sistema 1-Propanol (1) Agua (2) a 45°C.

ln γ_1 Wilson	ln γ_2 Wilson	G^E/RT experimental	G^E/RT teórico	Error mínimo cuadrático
2,67075658	0	---	0	0
1,99161639	0,01411887	0,10455581	0,10682819	5,1637E-06
1,52027025	0,04690717	0,19063904	0,19380877	1,0047E-05
1,01043184	0,11665405	0,29376296	0,29354544	4,7318E-08
0,54808662	0,22815354	0,37620442	0,37329552	8,4617E-06
-0,02500098	0,47108151	0,40468798	0,40715843	6,1032E-06
-0,30436214	0,65252042	0,36505187	0,3684487	1,1538E-05
-0,61488659	0,92116158	0,25626381	0,25824654	3,9312E-06
-0,7687208	1,08525417	0,17527034	0,17207557	1,0207E-05
-1	1,37545643	----	0	0

Fuente: Propia.

$$\sum \left[\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{teorico} - \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{exp.} \right]^2 \cong 5,5499E - 05$$

Los parámetros que arrojan este error mínimo cuadrático son:

$$(\lambda_{12} - \lambda_{11}) = 3001,37 \text{ kJ/kgmol}$$

$$(\lambda_{12} - \lambda_{22}) = 4320,87 \text{ kJ/kgmol}$$

Los parámetros reportados por la bibliografía (Perry, Manual del Ingeniero químico Tomo 2, séptima edición, pág. 13-23) son:

$$(\lambda_{12} - \lambda_{11}) = 3795,44138 \text{ kJ/kgmol}$$

$$(\lambda_{12} - \lambda_{22}) = 5847,45151 \text{ kJ/kgmol}$$

Al comparar podemos observar que no son exactamente los mismos, esto se debe a que los datos experimentales con los cuales fueron estimados no son los mismos, sin embargo, los parámetros arrojados por la bibliografía dan una buena aproximación a los datos experimentales suministrados en este problema, pero los que establecen el mejor ajuste son los determinados.

En la Fig. 3.16, podemos observar como se sobrepone totalmente los datos obtenidos por Wilson con los datos experimentales, concluyéndose de este modo la exactitud del modelo para este sistema.

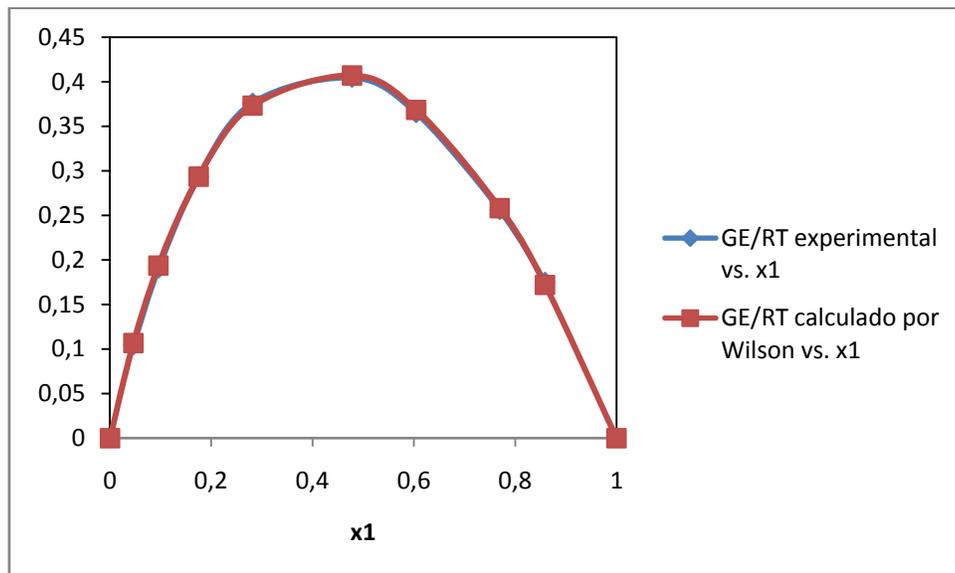


Fig. 3.16 G^E/RT vs composición de la fase líquida (x_1) para el sistema 1-Propanol (1) Agua (2) a 45°C. Fuente: Propia.

3.11. DETERMINACIÓN DE PUNTOS DE BURBUJA Y ROCÍO, SEPARACIÓN INSTANTÁNEA FASE LIQUIDA NO IDEAL.

Este punto será desarrollado en el apartado siguiente (guía 4 de estudio ADI), debido a que los algoritmos existentes para el cálculo de puntos de burbuja, rocío y separación instantánea, son para ambas fases no ideales. Cuando se trata de fase líquida No ideal, y fase de vapor ideal, se debe utilizar la ecuación (3.110), es decir que en los algoritmos propuestos, la diferencia será que los coeficientes de fugacidad serán equivalentes a la unidad.

REFERENCIAS

1. Smith Van Nees. Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química. 6ta Edición. 1996. Editorial McGraw Hill.
2. PhD. Yolanda Reyes. Principios De "Termodinámica Aplicada" Para El Área De Ingeniería Química.
3. Balzhiser R. Michael R.S. Termodinámica Química para Ingenieros. Editorial Pretince-Hall Internacional. 1974
4. Praunitz J.M. Molecular Thermodynamics of Fluids Phase Equilibria. Chap. 5, Pretince-Hall. 1969.
5. Termodinámica Ingeniería Química. Profesora titular PhD. Luz Marina Jaramillo. Santiago de Cali, 2001.

