INGENIERÍA
UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
MÉRIDA VENEZUELA

SISTEMAS GAS - LIQUIDO

Capítulo III

Curso: Fisicoquímica para Ingenieros

Prof. Silvia Margarita Calderón, PhD

Departamento de Química Industrial y Aplicada

Contenido

- BINARIOS IDEALES. Diagramas P vs. X, T vs. X y Y vs. X. Destilación simple y fraccionada. Regla de la palanca.
- BINARIOS REALES Y AZEOTROPOS. Coeficiente de actividad y su relación con la energía libre de exceso. Valores reales. Determinación, fuentes y usos. Expresiones empíricas de Van Laar y Margules. Diagramas P vs. X, T vs. X y Y vs. X con azeótropos. El separador azeotrópico. Azeótropos con lagunas de miscibilidad. Recuperación de solventes. Destilación por arrastre con vapor.
- MULTICOMPONENTES. Tratamiento general del equilibrio Gas-Líquido en sistemas multicomponentes. Tratamiento Flash usando monogramas de Ki.

BINARIOS REALES Y AZEOTROPOS.

BINARIOS REALES Y AZEOTROPOS. Expresiones empíricas de Van Laar y Margules. Diagramas P vs. X, T vs. X y Y vs. X con azeótropos.

Objetivos

- Conocer los modelos que fundamentan los métodos mas importantes para predecir la Energía Libre de Gibbs de Exceso y los coeficientes de actividad en soluciones no ideales
- Comprender los fundamentos y aplicaciones del enfoque gamma-phi para el estudio del equilibrio termodinámico de fases
- Aplicar los modelos de G^E para determinar el equilibrio Liquido-Vapor de Sistemas Binarios
- Aplicar los modelos de G^E para determinar el equilibrio Liquido-Líquido de Sistemas Binarios

Condición de Equilibrio Líquido-Vapor

A la P y T de equilibrio debe cumplirse para cada componente que:

Enfoque Gamma-Phi $\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \qquad i = 1, 2, 3, ..., N$

Fase Vapor

$$\hat{f}_i^V = P y_i \hat{\phi}_i^V$$

$$\hat{\phi}_i^V \rightarrow \phi_i^{puro}(Solucion\ Ideal)$$

$$\phi_i^{puro} \rightarrow 1 \quad cuando \quad P \rightarrow 0$$

$\hat{\phi}_i^V$ *: coeficiente de fugacidad molar parcial del compuesto i puro a T y P*

No hacemos ninguna simplificación pues queremos hallar las reglas de equilibrio a cualquier presión

Fase Líquida

$$\hat{f}_i^L = f_i^L x_i \gamma_i$$

$$f_i^L = P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp\left[\frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT}\right]$$

Corrección de Poynting para la fugacidad de líquidos comprimidos

P_i^{sat}: Presión de vapor del compuesto i puro a T
φ_i^{sat}: coeficiente de fugacidad del compuesto i puro a T y P_i^{sat}
V_i^L: volumen molar del compuesto i puro

Enfoque Gamma-Phi

1- Equilibrio Líquido Vapor

- Al Equilibrio

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l$$

- Donde

$$\hat{f}_i^v = \hat{\phi}_i^v y_i P_t \quad , \quad \hat{f}_i^l = \gamma_i x_i f_i^{o,l}$$

- Se establece:

$$k_i^{vl} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i f_i^{o,l}}{\hat{\phi}_i^v P_t}$$

Enfoque Gamma-Phi

1- Equilibrio Líquido Vapor

- Si los gases forman una solución ideal: $$\hat{\phi}_i^v y_i P_t = \phi_i^v y_i P_t$$

- Se establece: $$k_i^{vl} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i f_i^{o,l}}{\phi_i^v P_t}$$

- A bajas presiones, se tiene una solución ideal de gases ideales, fase líquida no ideal

$$k_i^{vl} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^o}{P_t}$$

- A bajas presiones, se tiene una solución ideal de gases ideales, fase líquida no ideal

$$\gamma_i = 1,\ \hat{\phi}_i^v = \phi_i^v = 1 \Rightarrow k_i^{vl} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^o}{P_t}$$ Ley de Raoult

Enfoque gamma-phi

Ventajas

- Permite representar ELV, ELL y ELLV para sistemas con altas desviaciones de la idealidad (sistemas polares o electrolitos)
- Permite representar de forma sencilla, sistemas complejos como polimeros en agua

Desventajas

- Útil solo a bajas y moderadas presiones ($P<0,4\text{-}0,5\ P_R$)
- Los coeficientes de interaccion binaria son validos solo para los rangos de T y P en el que fueron ajustados
- Si no hay datos de interaccion deben ajustarse de ELV o ELL

Modelos para la energía libre de Gibbs de Exceso

Coeficientes de actividad

G^E para sistemas binarios

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln(\gamma_1) + x_2 \ln(\gamma_2) = x_1\left[\ln(\gamma_1) - \ln(\gamma_2)\right] + \ln(\gamma_2)$$

$$\left[\frac{\partial \frac{G^E}{RT}}{\partial x_1}\right]_{T,P} = \left[\ln(\gamma_1) - \ln(\gamma_2)\right] + x_1\left[\frac{\partial \ln(\gamma_1)}{\partial x_1} - \frac{\partial \ln(\gamma_2)}{\partial x_1}\right] + \frac{\partial \ln(\gamma_2)}{\partial x_1}$$

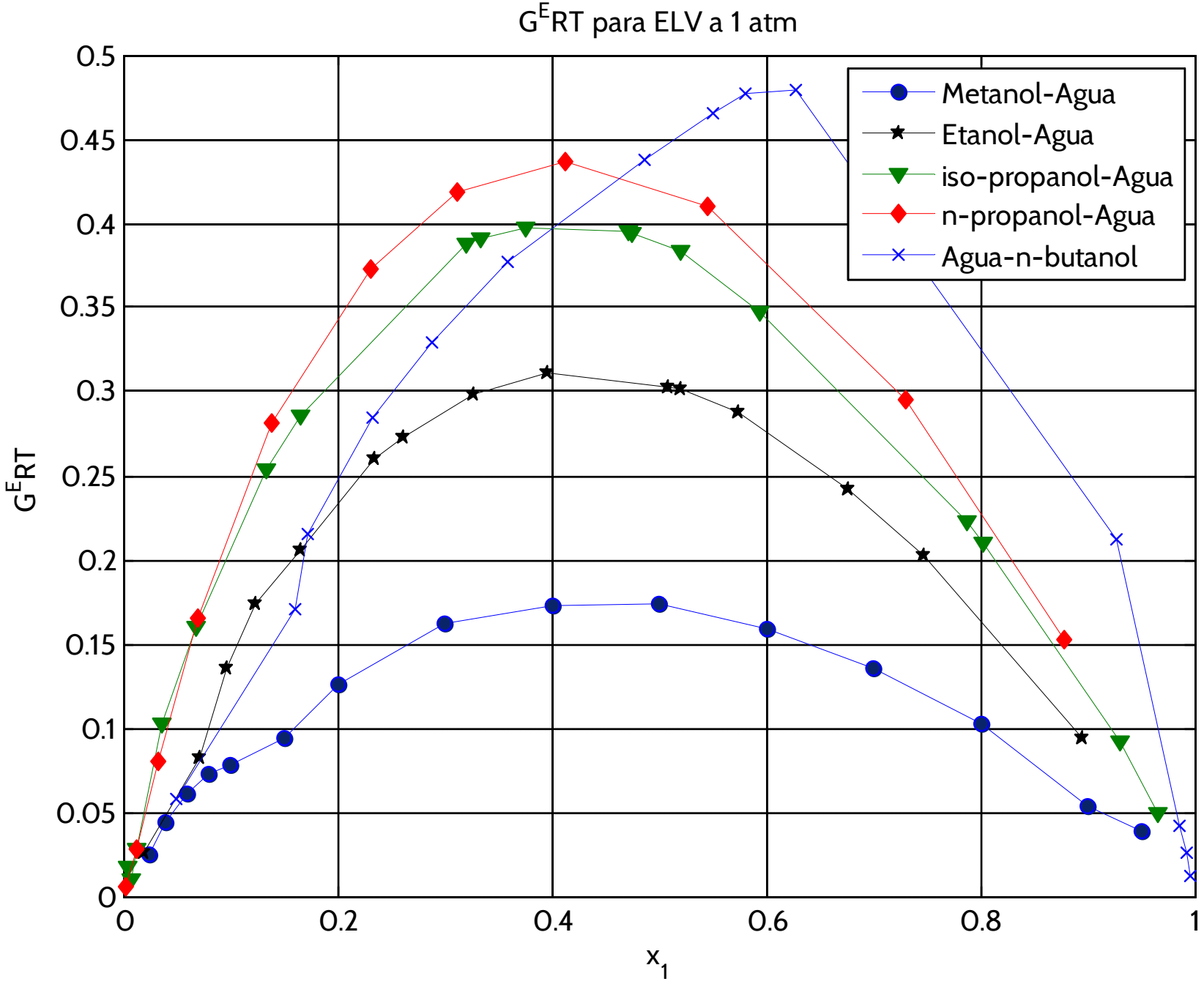
$$\left[\frac{\partial \frac{G^E}{RT}}{\partial x_1}\right]_{T,P} = \left[\ln(\gamma_1) - \ln(\gamma_2)\right] + x_1\frac{\partial \ln(\gamma_1)}{\partial x_1} + x_2\left[\frac{\partial \ln(\gamma_2)}{\partial x_1}\right]$$

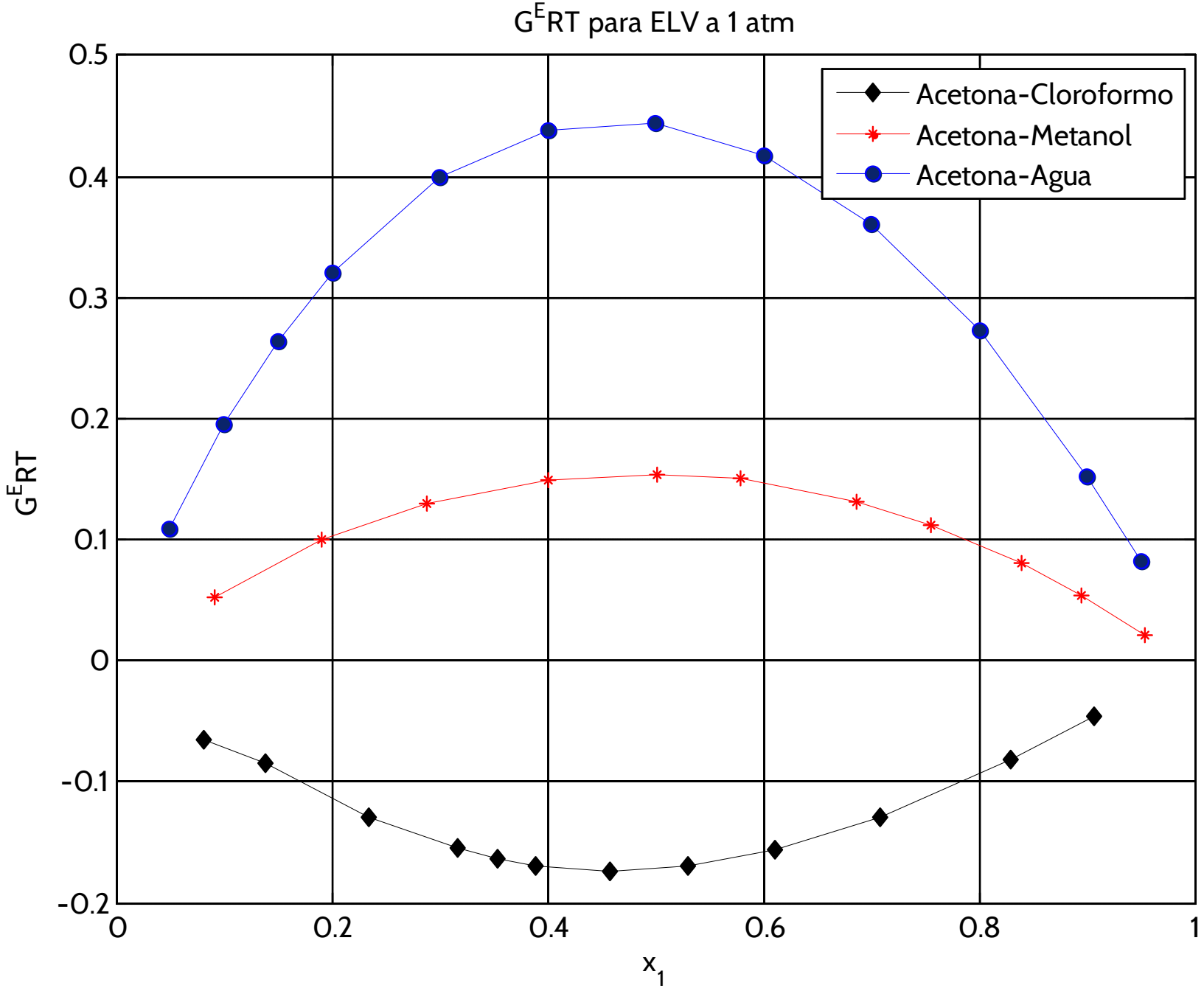
$$Gibbs - Duhem: n_1 d(\mu_1) + n_2 d(\mu_2) = 0$$

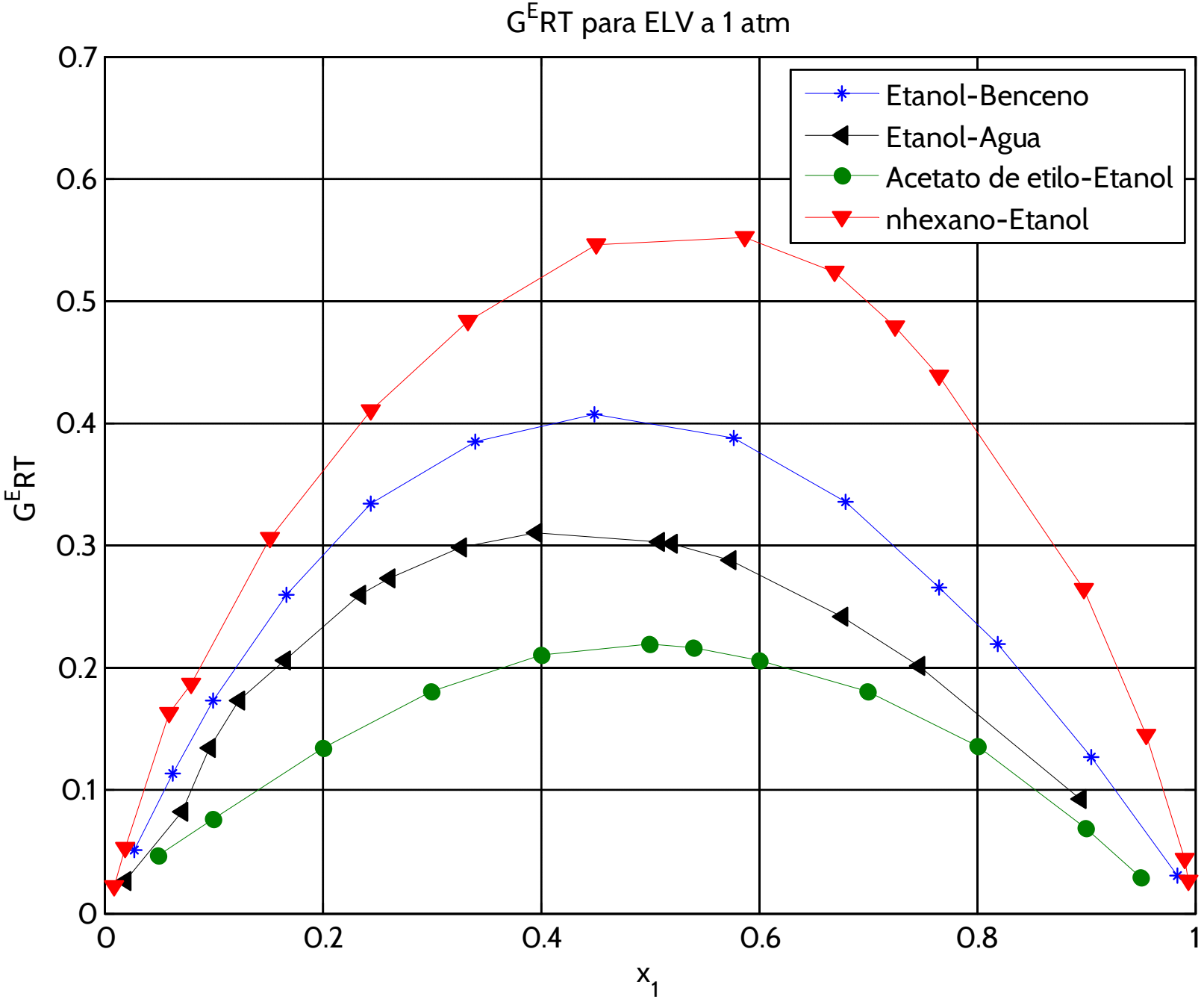
$$\left[\frac{\partial \frac{G^E}{RT}}{\partial x_1}\right]_{T,P} = \left[\ln(\gamma_1) - \ln(\gamma_2)\right] \Longrightarrow$$

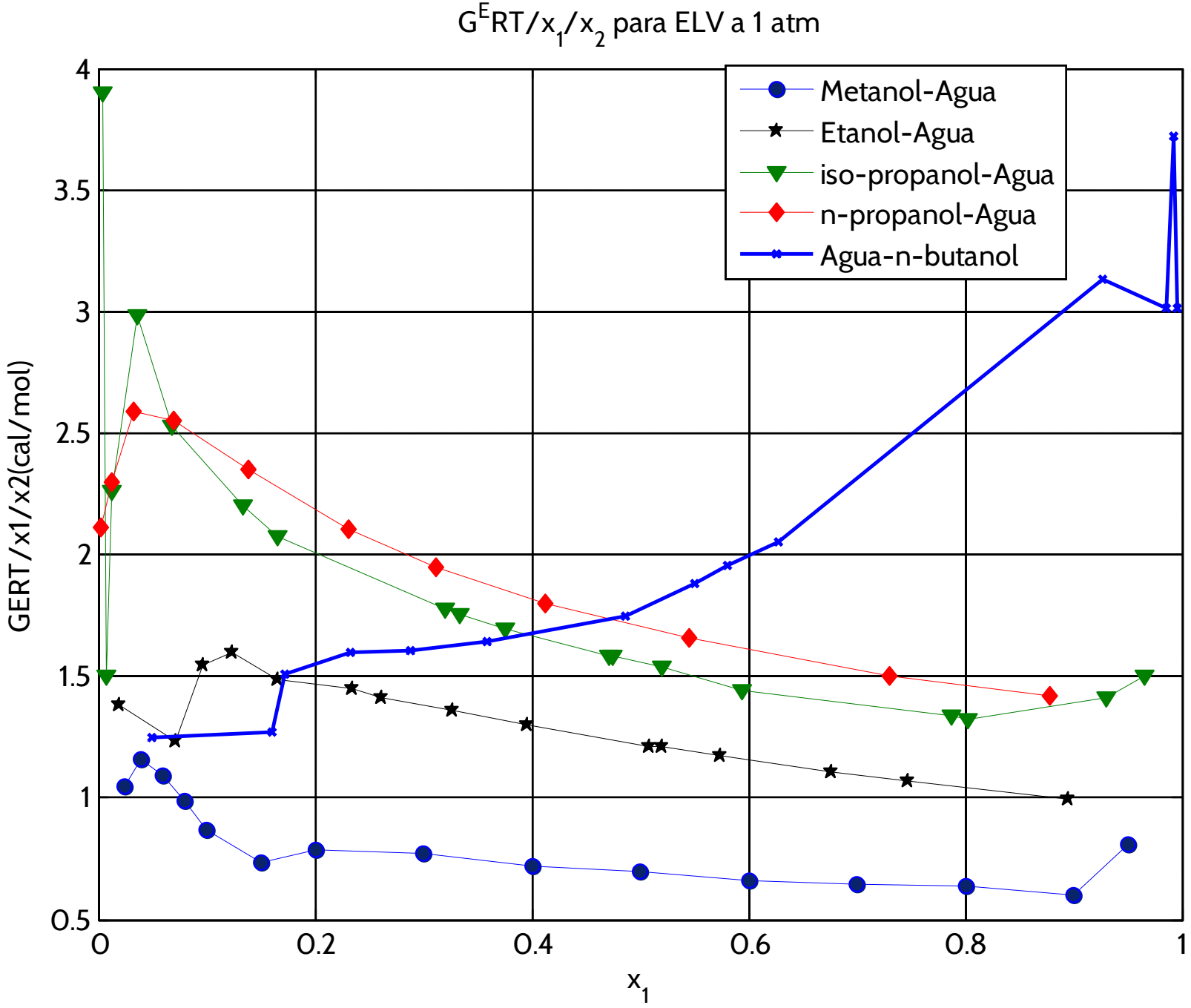
$$\ln(\gamma_1) = \frac{G^E}{RT} + x_2\left[\frac{\partial \frac{G^E}{RT}}{\partial x_1}\right]_{T,P}$$

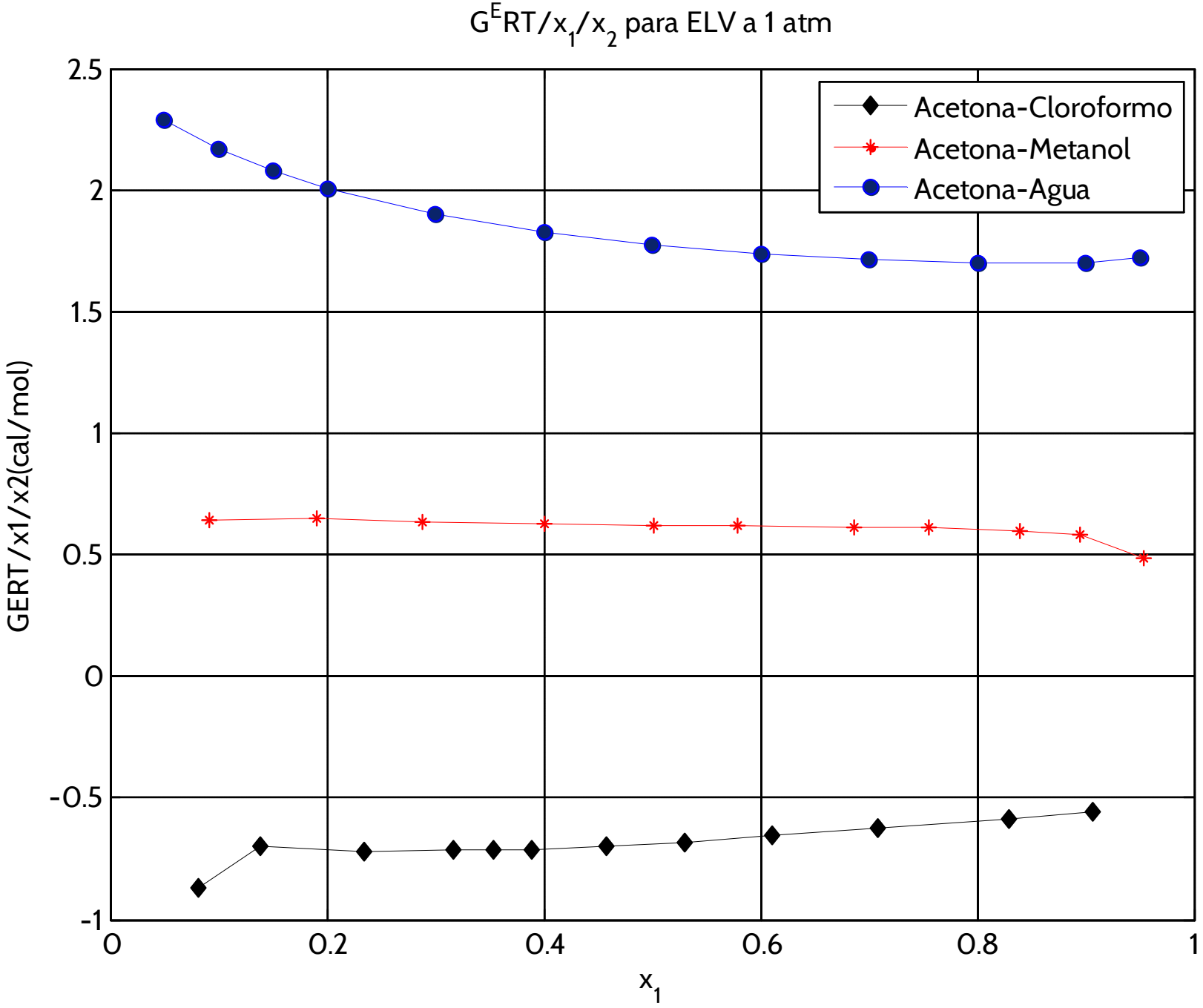
$$\ln(\gamma_2) = \frac{G^E}{RT} - x_1\left[\frac{\partial \frac{G^E}{RT}}{\partial x_1}\right]_{T,P}$$

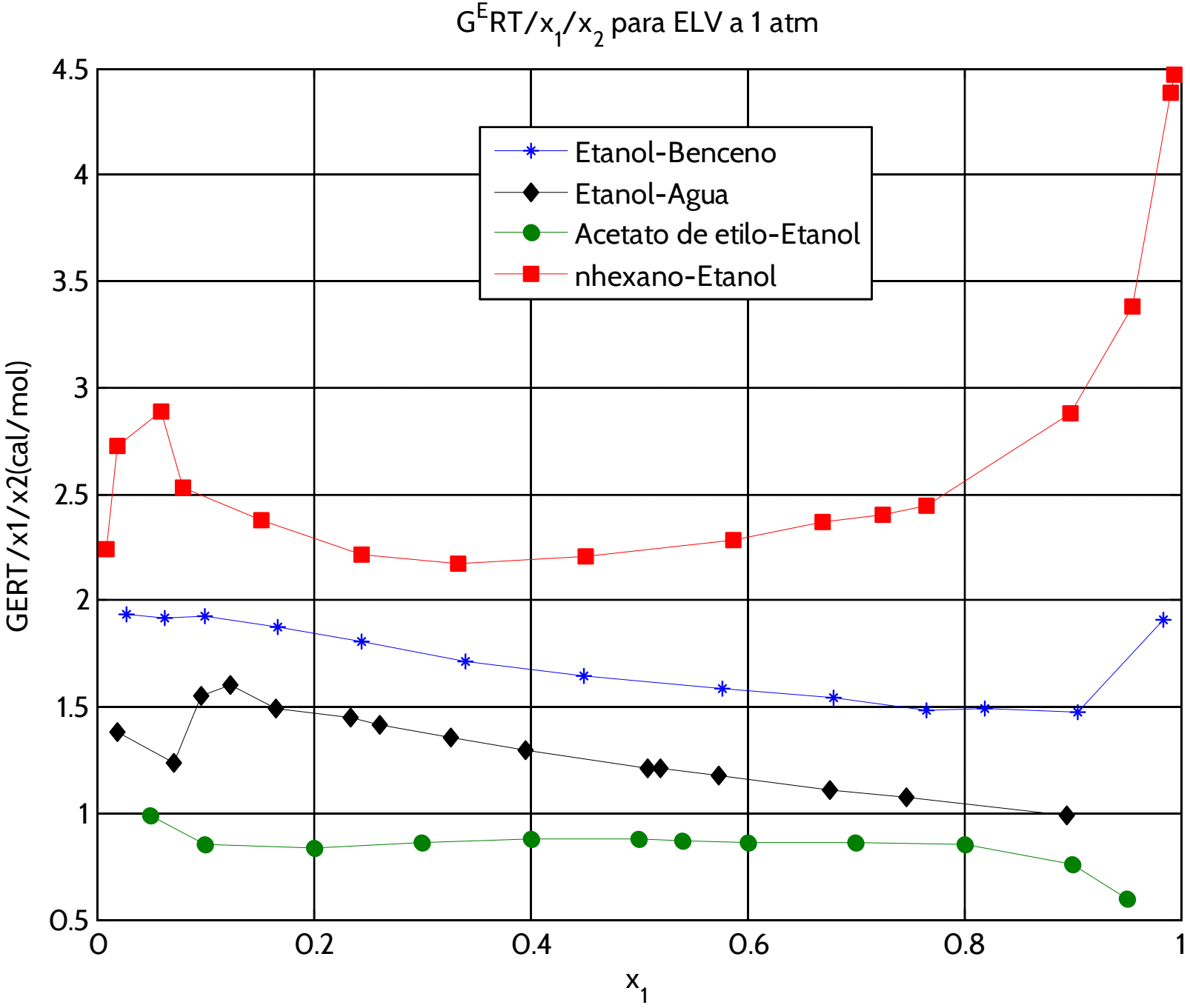

$G^E RT$ para ELV a 1 atm
Metanol-Agua
Etanol-Agua
iso-propanol-Agua
n-propanol-Agua
Agua-n-butanol
$G^E RT$
x_1
0
0.05
0.1
0.15
0.2
0.25
0.3
0.35
0.4
0.45
0.5
0.2
0.4
0.6
0.8
1


G^E RT para ELV a 1 atm
Acetona-Cloroformo
Acetona-Metanol
Acetona-Agua
G^E RT
x_1
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
-0.1
-0.2
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1


G^E RT para ELV a 1 atm
Etanol-Benceno
Etanol-Agua
Acetato de etilo-Etanol
nhexano-Etanol
G^E RT
x_1
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1


$G^E RT/x_1/x_2$ para ELV a 1 atm
Metanol-Agua
Etanol-Agua
iso-propanol-Agua
n-propanol-Agua
Agua-n-butanol
GERT/x1/x2(cal/mol)
x_1
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1


$G^E RT/x_1/x_2$ para ELV a 1 atm
Acetona-Cloroformo
Acetona-Metanol
Acetona-Agua
GERT/x1/x2(cal/mol)
x_1
2.5
2
1.5
1
0.5
0
-0.5
-1
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1


$G^E RT/x_1/x_2$ para ELV a 1 atm
Etanol-Benceno
Etanol-Agua
Acetato de etilo-Etanol
nhexano-Etanol
GERT/x1/x2(cal/mol)
x_1
4.5
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1

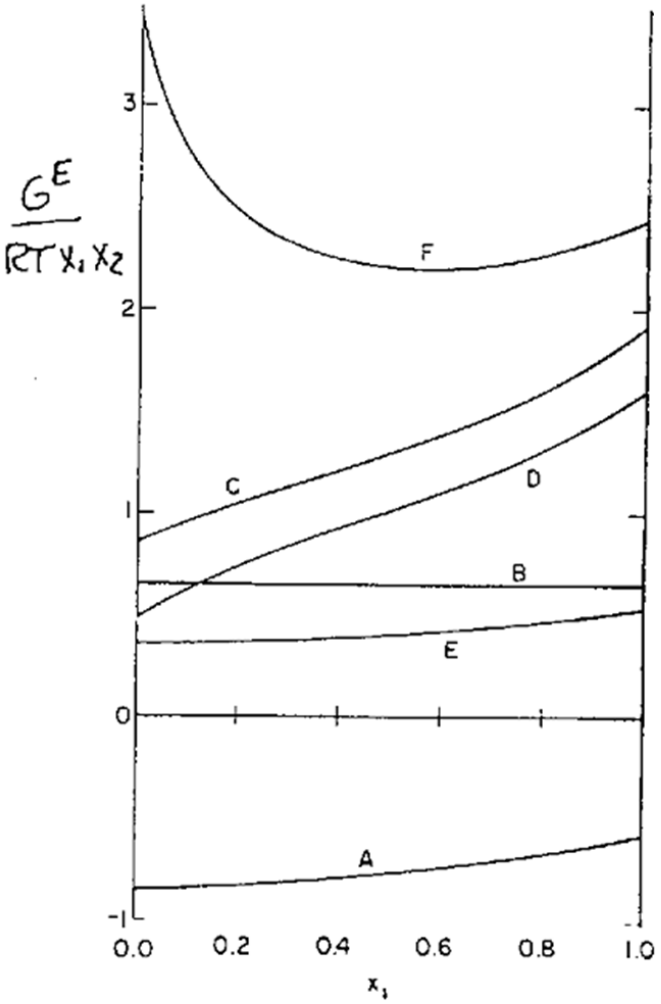


Fig. 10. g/x_1x_2 vs. x_1 at 50°C representing correlations for (A) acetone-chloroform, (B) acetone-methanol, (C) chloroform-methanol, (D) chloroform-ethanol, (E) chloroform-*n*-heptane, and (F) ethanol-*n*-heptane. First named compound is component 1

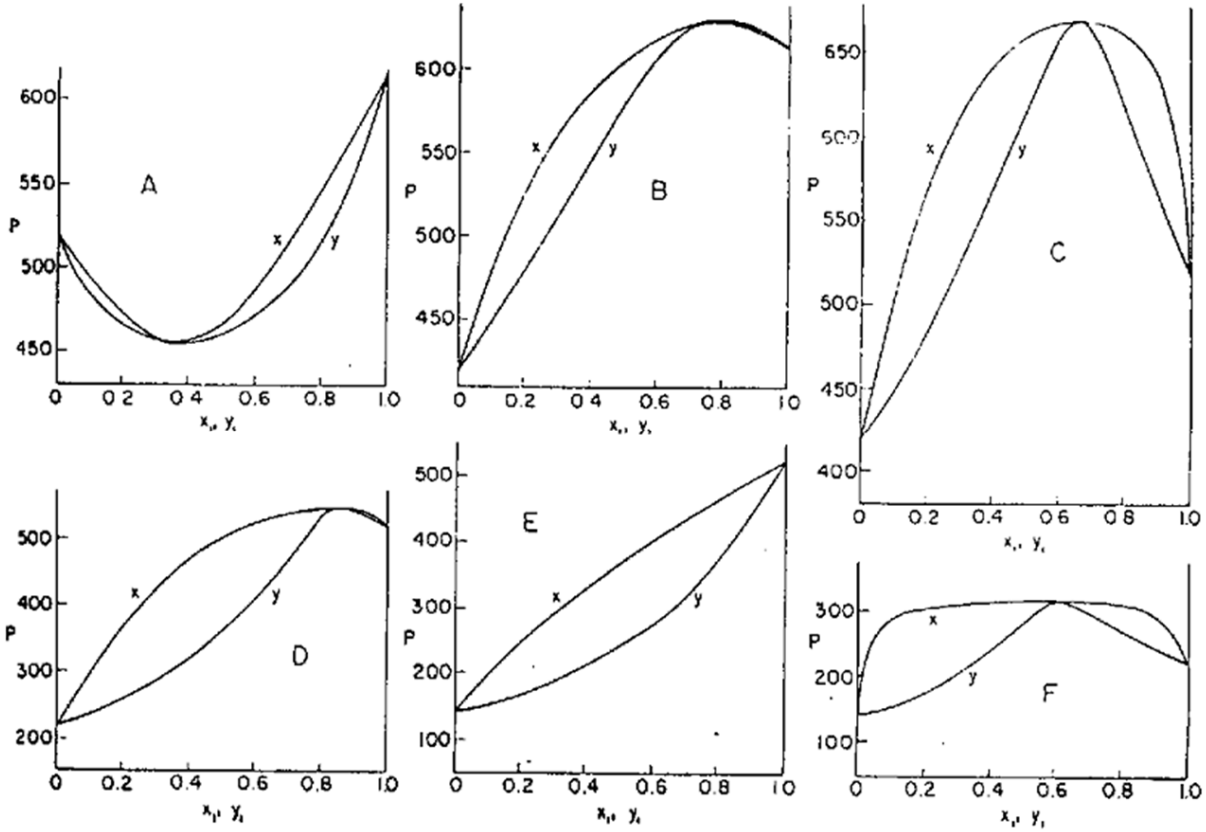
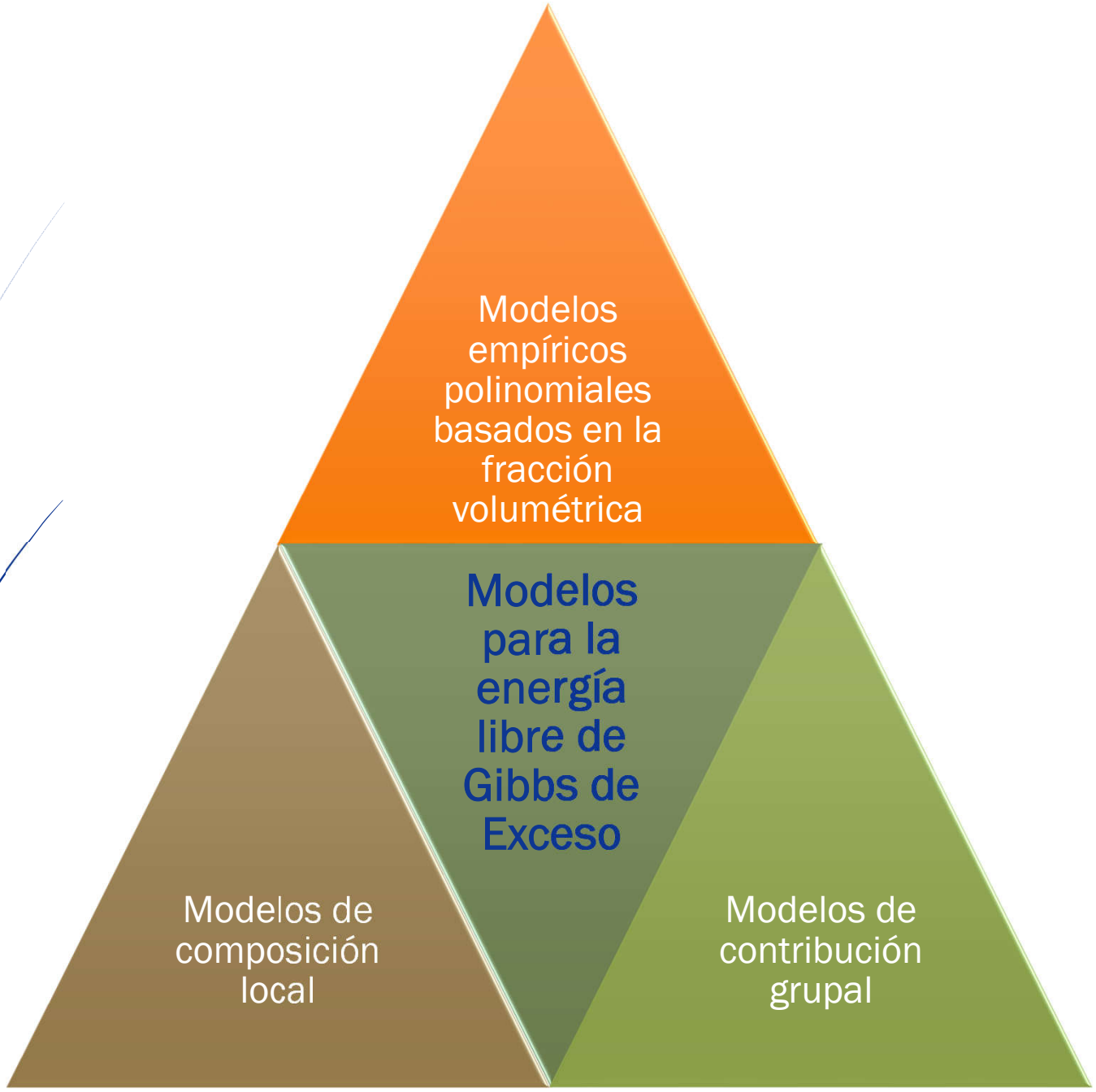
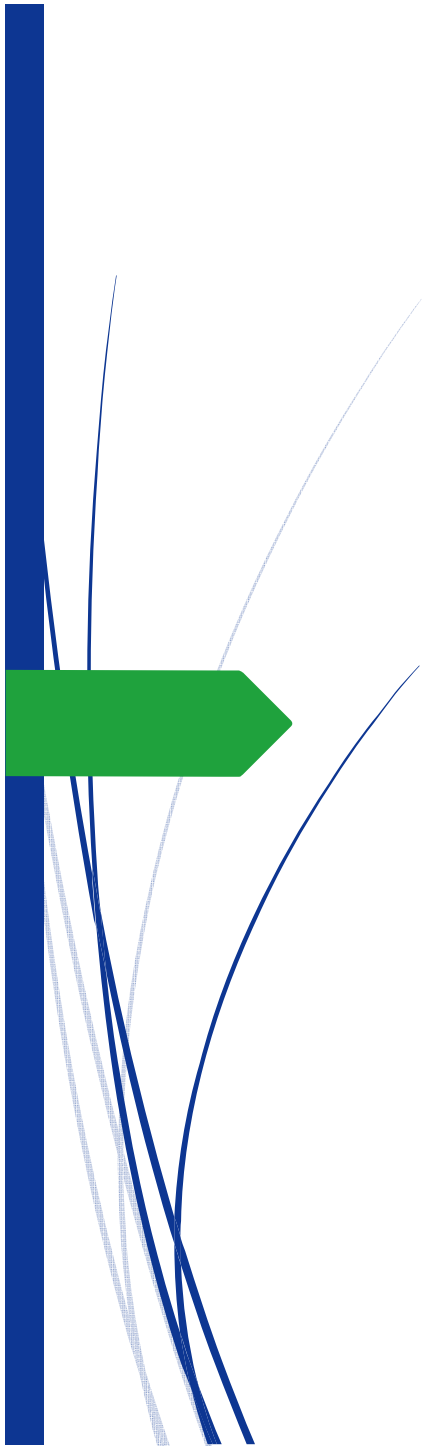


Fig. 11. *P-x-y* diagrams at 50°C for (A) acetone-chloroform, (B) acetone-methanol, (C) chloroform-methanol, (D) chloroform-ethanol, (E) chloroform-*n*-heptane, and (F) ethanol-*n*-heptane. First named compound is component 1. *P* is in mm Hg.


Modelos empíricos polinomiales basados en la fracción volumétrica
Modelos para la energía libre de Gibbs de Exceso
Modelos de composición local
Modelos de contribución grupal



Modelos empíricos de tipo polinomial

Desarrollo de Wohl (1946)

$$\phi_i = \frac{x_i V_i^o}{\sum_{i=1}^{c} x_i V_i^o}$$

Fracción volumétrica

Es una medida de las desviaciones de la idealidad por efectos de *diferencias en el tamaño* de las moléculas. Es una especie de "esfera de influenciä"

Estas diferencias, cuando son moderadas:

- *No producen entalpía ni volumen de mezcla*
- *Producen cambios entrópicos*

Al igual que la Ecuación de Virial, el desarrollo de Wohl predice que cada interacción binaria, ternaria, cuaternaria, etc. contribuye a las desviaciones de la idealidad, en función de la fracción volumétrica de cada constituyente. Sin embargo no tiene ningún basamento teórico formal

$$\frac{G^E}{RT} = \left[\sum_{i=1}^{c} x_i V_i^o\right]\left[\sum_{i=1}^{c}\sum_{j=1}^{c} b_{ij}\phi_i\phi_j + \sum_{i=1}^{c}\sum_{j=1}^{c}\sum_{k=1}^{c} b_{ijk}\phi_i\phi_j\phi_k + \ldots\right]$$

Extraído: Termodinámica Química y de los Procesos Irreversibles por Manuel Criado Sánchez y José Casas Vázquez

Desarrollo de Wohl (1946)

Para sistemas binarios se cumple que:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1\phi_2^2 A + x_2\phi_1^2 B$$

$$A = V_1^o\left(2b_{12} + 3b_{122}\right)$$

$$B = V_2^o\left(2b_{12} + 3b_{112}\right)$$

$b_{12}=b_{21}$, $b_{122}=b_{221}=b_{212}$; $b_{112}=b_{121}=b_{211}$

Extraído: Termodinámica Química y de los Procesos Irreversibles por Manuel Criado Sánchez y José Casas Vázquez

Modelos para G^E en sistemas binarios

Modelo de 1 parámetros de Margules o con 1 subíndice (según Prausnitz)

Volúmenes molares aproximadamente iguales

La constantes A no dependen de la Temperatura, sólo de la identidad química de las especies en solución

$$g^E = Ax_1x_2$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{RT} x_2^2$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} x_1^2$$

$$\gamma_1^\infty \equiv \lim_{x_1 \to 0} \gamma_1 = \exp\left(\frac{A}{RT}\right)$$

$$\gamma_2^\infty \equiv \lim_{x_2 \to 0} \gamma_2 = \exp\left(\frac{A}{RT}\right)$$

Extraído: Termodinámica Química y de los Procesos Irreversibles por Manuel Criado Sánchez y José Casas Vázquez

Modelos para G^E en sistemas binarios

Modelo de 1 parámetro de Margules o con 1 subíndice (según Prausnitz)

Volúmenes molares aproximadamente iguales

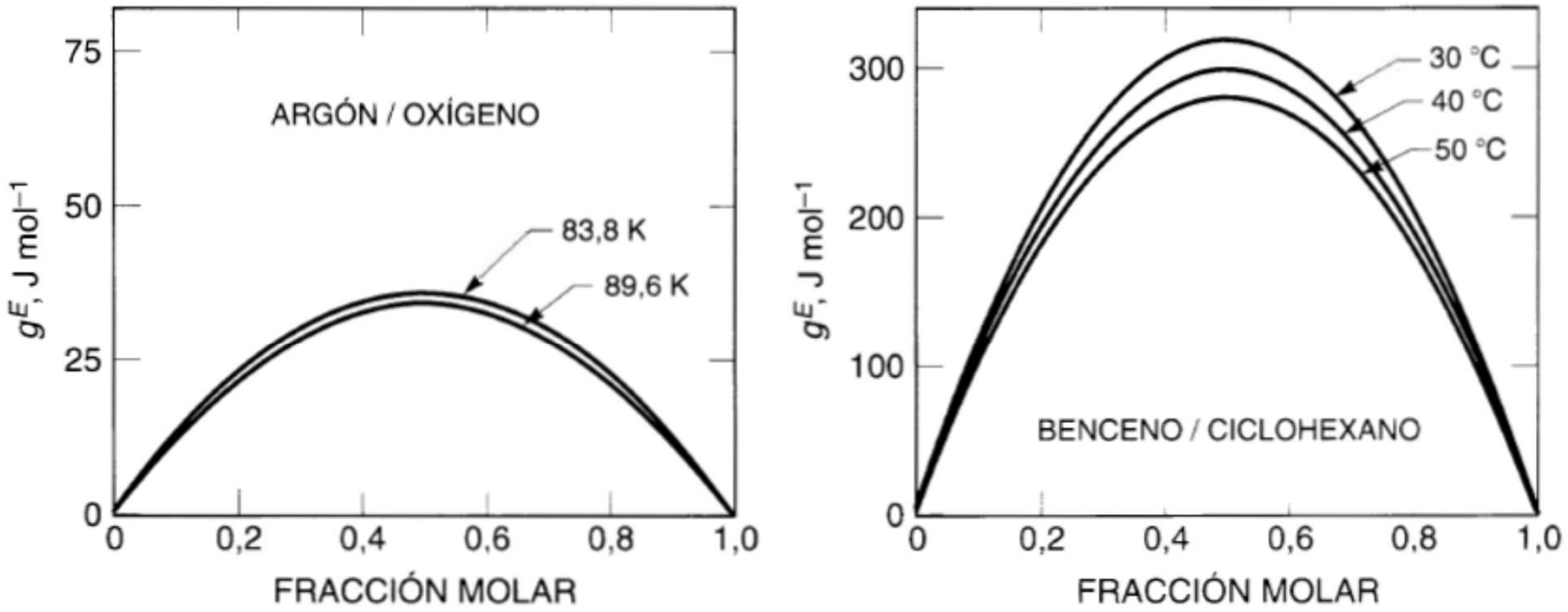


Figura 6.3 Aplicabilidad de la ecuación de Margules con dos subíndices a mezclas binarias sencillas.

Tomado del Prausnitz, Termodinamica Molecular de los equilibrios de fase

Modelos para G^E en sistemas binarios

Modelo de 2 parámetros de Margules o con 2 subíndices (según Prausnitz)

Volúmenes molares aproximadamente iguales

Las constantes A y B no dependen de la Temperatura, sólo de la identidad química de las especies en solución

Suposicion:

$$V_1^o = V_2^o \rightarrow \phi_1 = x_1; \phi_2 = x_2$$

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2^2 A + x_2 x_1^2 B$$

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2} = Ax_2 + Bx_1 = x_1\left(B - A\right) + A$$

$$\ln\left(\gamma_1\right) = \left[A + 2\left(B - A\right)x_1\right]x_2^2$$

$$\ln\left(\gamma_2\right) = \left[B + 2\left(A - B\right)x_2\right]x_1^2$$

$$\ln\left(\gamma_1^{\infty}\right) = A \qquad \ln\left(\gamma_2^{\infty}\right) = B$$

Extraído: Termodinámica Química y de los Procesos Irreversibles por Manuel Criado Sánchez y José Casas Vázquez

Modelo de 3 parámetros de Margules

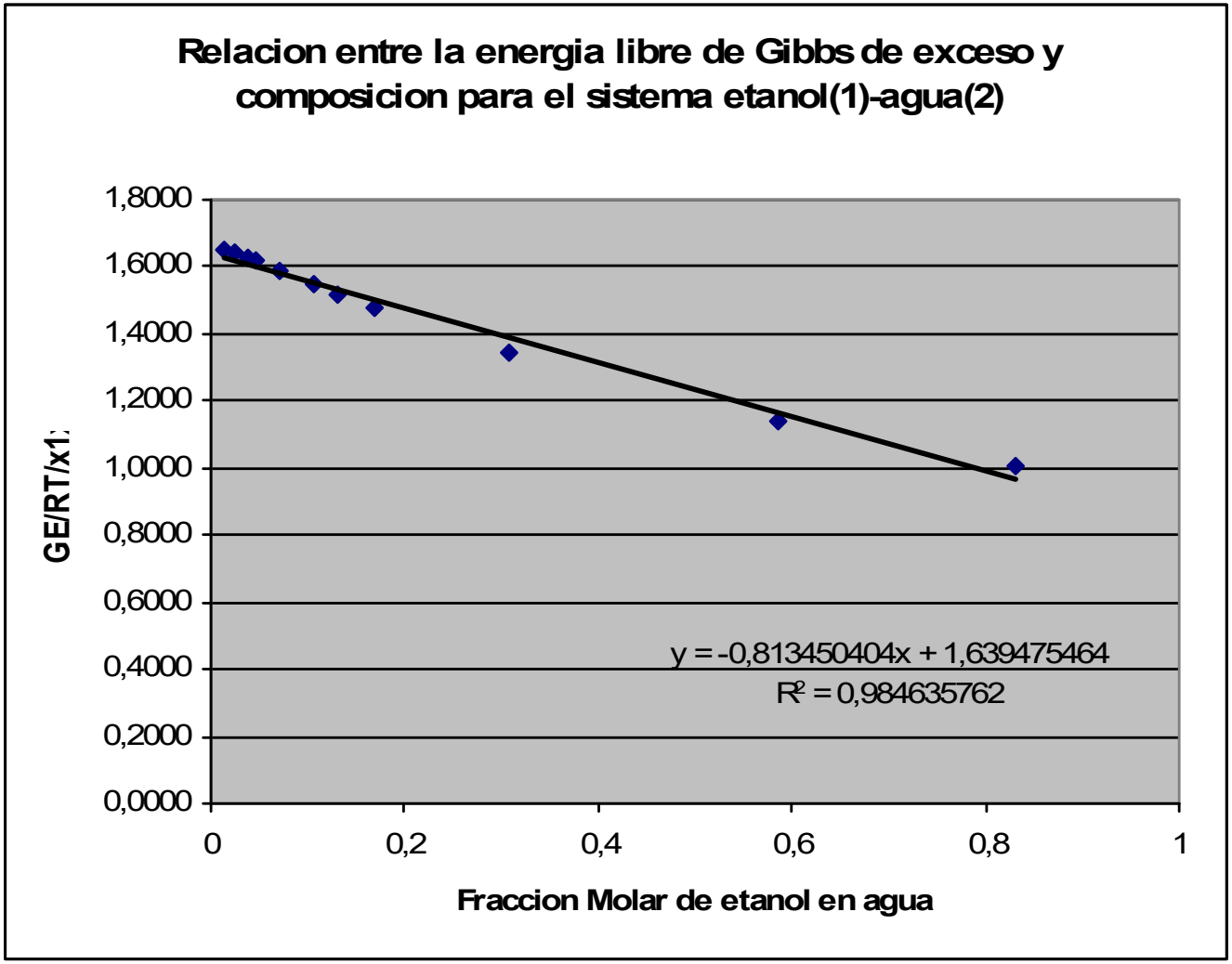
$$\frac{G^E}{RTx_1x_2} = Ax_2 + Bx_1 = x_1\left(B - A\right) + A$$

Nótese que para el sistema etanol(1)-agua(2) el modelo no predice correctamente la relación entre GE/RT y la composición. Recordemos que para este sistema, la relación de volúmenes es:

$V_1^o/V_2^o = 3{,}24 \neq 1$

$\mu_1/\mu_2 = 0{,}91$

Momentos Dipolares y volúmenes molares a 25 °C



Mezclas simples: Recta horizontal, un sólo parámetro
Mezclas de complejidad intermedia: recta con pendiente distinta de cero dos parámetros
Mezclas de alta complejidad: línea curva, tres y cuatro parámetros

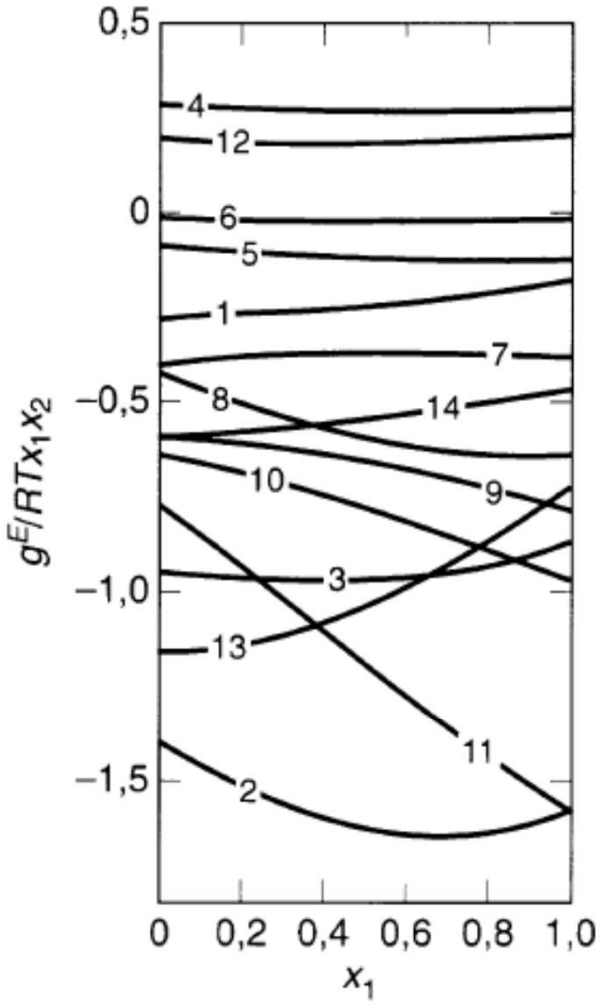


Figura 6.10 Energías Gibbs de exceso de los 14 sistemas binarios de la Tabla 6.4.

Van Ness y col (1973)
Margules con 4 subindices + Barker

$$\frac{g^E}{RTx_1x_2} = A'x_2 + B'x_1 - D'x_1x_2$$

Ecuacion 6.82

Tabla 6.4 Energía Gibbs de exceso a partir de medidas *P-x* a 30 °C*.
[Constantes de la Ecuación (6.82).]

Sistema (1)/(2)	A'	B'	D'
1. Tetracloruro de carbono/THF†	−0.25704	−0.18188	0.04760
2. Cloroformo/THF	−1.39352	−1.58092	0.58606
3. Diclorometano/THF	−0.93341	0.87287	0.22232
4. Tetracloruro de carbono/furano	0.28639	0.27034	0.01189
5. Cloroformo/furano	−0.08350	−0.11890	0.02847
6. Diclorometano/furano	0	0	0
7. THF/furano	−0.39970	−0.37125	−0.06410
8. Diclorometano/acetato de metilo	−0.42260	−0.63028	0.27851
9. Diclorometano/acetona	0.58905	−0.76638	−0.11940
10. Diclorometano/1,4-dioxano	−0.63128	−0.95516	−0.06863
11. Cloroformo/1.4-dioxano	−0.75571	−1.58181	0.12739
12. Piridina/acetona	0.19441	0.20447	0.02998
13. Piridina/cloroformo	−1.16104	−0.70714	0.37199
14. Piridina/diclorometano	−0.57919	−0.44873	0.03523

* Byer *et al.* (1973); † THF = tetrahidrofurano.

Modelos para G^E en sistemas binarios

Modelo de Van Laar

Volúmenes molares proporcionales

Las constantes A_{12} y A_{21} no dependen de la Temperatura, sólo de la identidad química de las especies en solución

$$Suposicion:$$

$$\frac{A}{B}=\frac{V_1^o}{V_2^o}\rightarrow\phi_1=\frac{Bx_1V_1^o}{x_1V_1^o\left(B-A\right)+AV_1^o}$$

$$\frac{G^E}{RT}=\frac{AB}{x_1A+x_2B}$$

$$\frac{x_1x_2}{G^E/RT}=\frac{x_1}{B}+\frac{x_2}{A}=\left(\frac{1}{B}-\frac{1}{A}\right)x_1+\frac{1}{A}$$

$$\ln\left(\gamma_1\right)=A\left(\frac{Bx_2}{Ax_1+Bx_2}\right)^2$$

$$\ln\left(\gamma_2\right)=B\left(\frac{Ax_1}{Ax_1+Bx_2}\right)^2$$

$$\ln\left(\gamma_1^{\infty}\right)=A\qquad\ln\left(\gamma_2^{\infty}\right)=B$$

Modelo de Van Laar

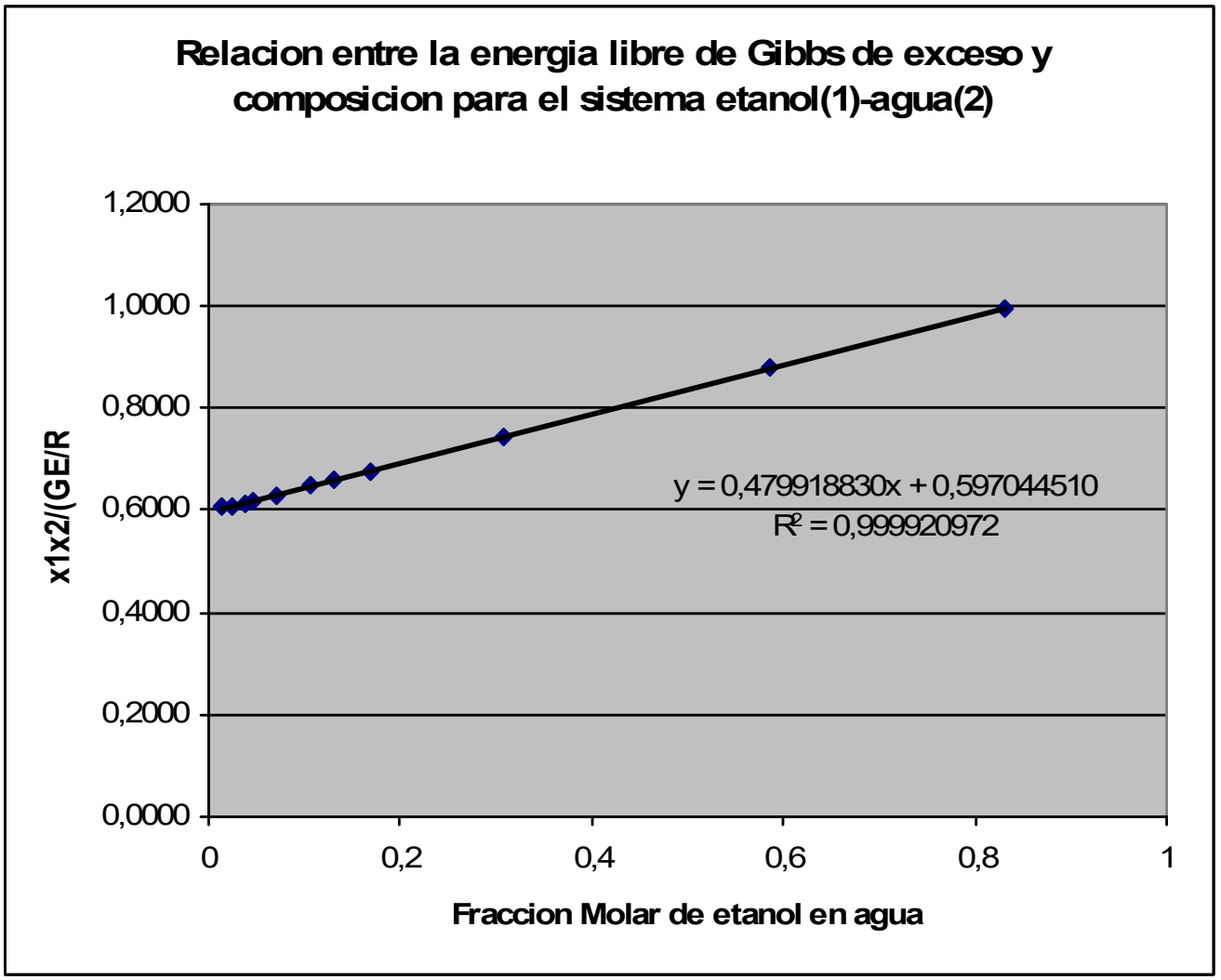
Nótese que para el sistema etanol(1)-agua(2) el modelo predice de mejor manera, la relación entre GE/RT y la composición. Recordemos que para este sistema, la relación de volúmenes es:

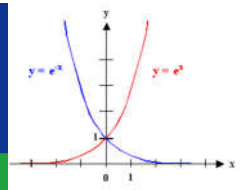
$V_1^o/V_2^o = 3{,}24 \neq 1$

$\mu_1/\mu_2 = 0{,}91$

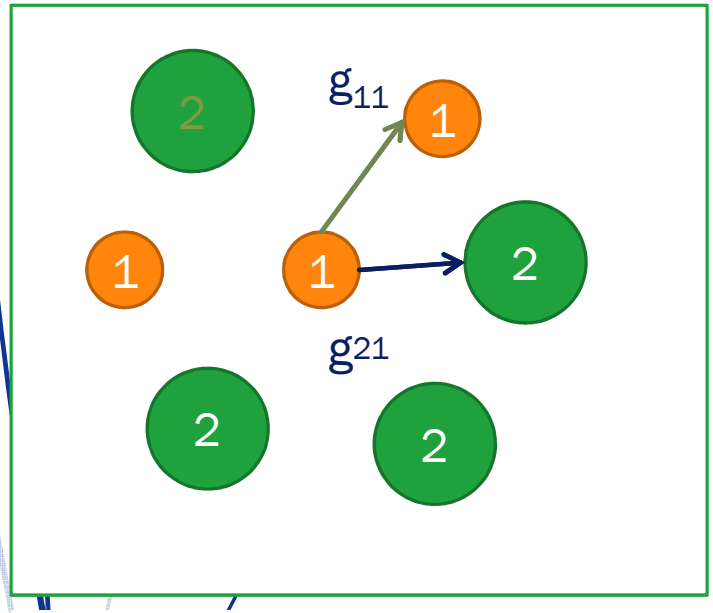
Momentos Dipolares y volúmenes molares a 25 °C

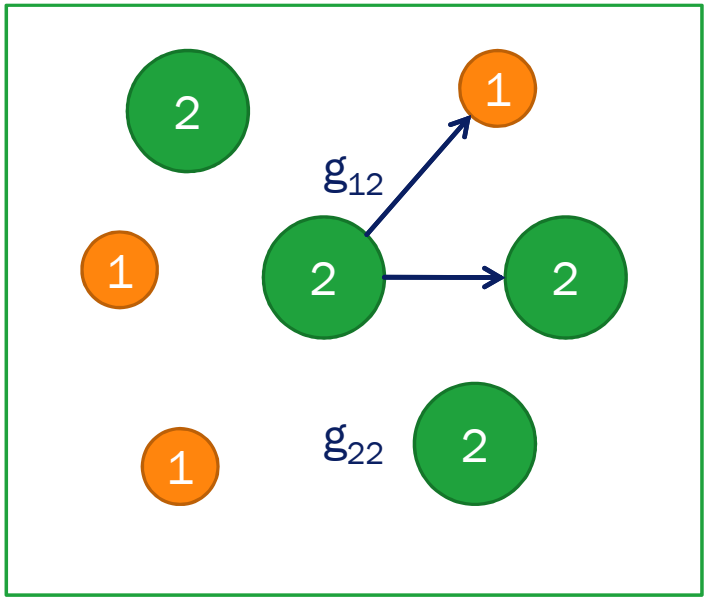
$$\frac{x_1 x_2}{G^E/RT} = \left(\frac{1}{A_{21}} - \frac{1}{A_{12}}\right) * x_1 + \frac{1}{A_{12}}$$





Concepto de Composición Local





En una solución binaria, por ejemplo, cada molécula 1 ó 2 estará rodeada por moléculas de ambos tipo en una proporción directamente relacionada por sus energías de interacción de Gibbs, y la distribución probabilística seguirá lo definido por la Ley de distribución de energías de Boltzmann

$$\frac{p_{11}}{p_{21}} = \frac{x_1 \exp\left(-a_{11}/RT\right)}{x_2 \exp\left(-a_{21}/RT\right)} \qquad \frac{p_{12}}{p_{22}} = \frac{x_1 \exp\left(-a_{12}/RT\right)}{x_2 \exp\left(-a_{22}/RT\right)}$$

$$\phi_1 = \frac{p_{11}V_1}{p_{11}V_1 + p_{21}V_2} = \frac{1}{1 + \frac{x_2 V_2}{x_1 V_1}\exp\left(-\left(a_{21} - a_{11}\right)/RT\right)}$$

Modelo de Wilson

Modelo de Wilson

Wilson, G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 127 (1964)

[Contribution from the Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge 39, Mass.]

Vapor–Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing

By Grant M. Wilson[1]

Received September 3, 1963

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2}{x_1}\,\frac{\exp\,(-g_{21}/RT)}{\exp\,(-g_{11}/RT)}$$

Razón de composición local, en términos de la probabilidad de encontrar a 2 rodeando a 1 (factor exponencial) según la energía de interacción intermolecular $g_{ij}=g_{ji}$

$$g^E/RT = x_1 \ln\,(\xi_{11}/x_1) + x_2 \ln\,(\xi_{22}/x_2)$$

Al igual que Flory-Huggins atribuye mayor peso a la diferencia de tamaño y forma entre moléculas (soluciones atérmicas, isométricas), usando a la fracción volumétrica ε_{ii}

$$\xi_{11} = \frac{x_1}{x_1 + x_2\,(v_2/v_1)\,\exp\,(-(g_{21}-g_{11})/RT)}$$

$$\xi_{22} = \frac{x_2}{x_2 + x_1\,(v_1/v_2)\,\exp\,(-(g_{12}-g_{22})/RT)}$$

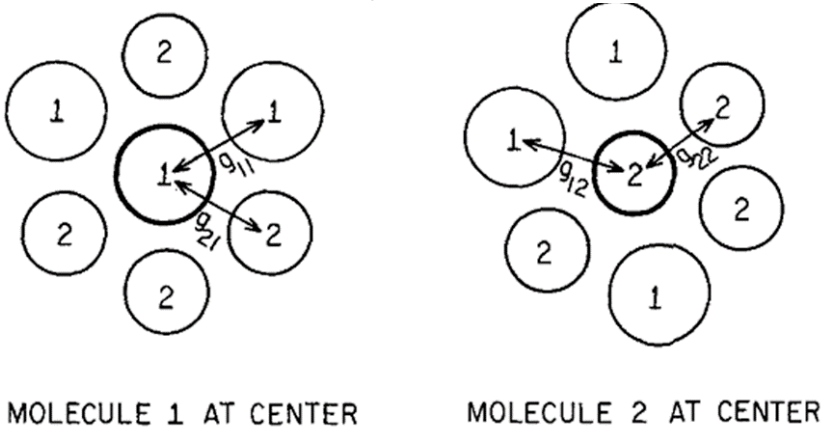


Fig. 1. Two types of cells according to Scott's two-liquid theory of binary mixtures.

Wilson

$$\lambda_{12} - \lambda_{11} \qquad \ln\,\gamma_1 = -\ln\,(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2}\right)$$

$$\lambda_{21} - \lambda_{22} \qquad \ln\,\gamma_2 = -\ln\,(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2}\right)$$

donde

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2^L}{v_1^L}\exp\left(-\frac{\lambda_{12}-\lambda_{11}}{RT}\right) \qquad \Lambda_{21} = \frac{v_1^L}{v_2^L}\exp\left(-\frac{\lambda_{21}-\lambda_{22}}{RT}\right)$$

v_i^L = volumen molar del componente puro i, en fase líquida

λ_{ij} = energía de interacción entre los componentes i y j, $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$

Modelo de Wilson

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

$$\Lambda_{12} \equiv \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right)$$

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

$$\Lambda_{21} \equiv \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT}\right)$$

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

donde v_i es el volumen molar del líquido puro i, y las λ son energías de interacción entre las moléculas designadas por los subíndices. En una primera aproximación, las diferencias de energías características son independientes de la temperatura, al menos en intervalos moderados. Por consiguiente, la ecuación de Wilson no sólo es una expresión de los coeficientes de actividad en función de la composición, sino que estima, también, la variación de los coeficientes de actividad con la temperatura. Esto puede suponer una ventaja práctica para los cálculos isobáricos donde la temperatura cambia en cada composición. Para una estimación precisa, $(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ y $(\lambda_{21} - \lambda_{22})$ deben ser considerados dependientes de la temperatura, pero en muchos casos, esta dependencia se desprecia sin introducir errores importantes.

Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., & Azevedo, E. G. (2001). Termodinámica molecular de los equilibrios de fases. Madrid: Prentice-Hall.

Parámetros de Modelos

TABLA 13-2 Parámetros de interacción binaria*

Sistema	Margules		van Laar		Wilson (cal/mol)	
	A_{12}	A_{21}	A_{12}	A_{21}	$(\lambda_{12}-\lambda_{11})$	$(\lambda_{21}-\lambda_{22})$
Acetona (1), cloroformo (2)	–0.8404	–0.5610	–0.8643	–0.5899	116.1171	–506.8519
Acetona (1), metanol (2)	0.6184	0.5788	0.6184	0.5797	–114.4047	545.2942
Acetona (1), agua (2)	2.0400	1.5461	2.1041	1.5555	344.3346	1482.2133
Tetracloruro de carbono (1), benceno (2)	0.0948	0.0922	0.0951	0.0911	7.0459	59.6233
Cloroformo (1), metanol (2)	0.8320	1.7365	0.9356	1.8860	–361.7944	1694.0241
Etanol (1), benceno (2)	1.8362	1.4717	1.8570	1.4785	1264.4318	266.6118
Etanol (1), agua (2)	1.6022	0.7947	1.6798	0.9227	325.0757	953.2792
Acetato de etilo (1), etanol (2)	0.8557	0.7476	0.8552	0.7526	58.8869	570.0439
n-Hexano (1), etanol (2)	1.9398	2.7054	1.9195	2.8463	320.3611	2189.2896
Metanol (1), benceno (2)	2.1411	1.7905	2.1623	1.7925	1666.4410	227.2126
Metanol (1), acetato de etilo (2)	1.0016	1.0517	1.0017	1.0524	982.2689	–172.9317
Metanol (1), agua (2)	0.7923	0.5434	0.8041	0.5619	82.9876	520.6458
Acetato de metilo (1), metanol (2)	0.9605	1.0120	0.9614	1.0126	–93.8900	847.4348
1-Propanol (1), agua (2)	2.7070	0.7172	2.9095	1.1572	906.5256	1396.6398
2-Propanol (1), agua (2)	2.3319	0.8976	2.4702	1.0938	659.5473	1230.2080
Tetrahidrofurano (1), agua (2)	2.8258	1.9450	3.0216	1.9436	1475.2583	1844.7926
Agua (1), ácido acético (2)	0.4178	0.9533	0.4973	1.0623	705.5876	111.6579
Agua (1), 1-butanol (2)	0.8608	3.2051	1.0996	4.1760	1549.6600	2050.2569
Agua (1), ácido fórmico (2)	–0.2966	–0.2715	–0.2935	–0.2757	–310.1060	1180.8040

*Fuente: Gmehling y Onken, *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, DECHEMA Chemistry Data ser., vol. 1 (partes 1-10), Frankfurt, 1977.

Extraído: Manual del Ingeniero Químico, Perry, Tomo IV

Table 4.10. Some Values of Parameters

Substances	*T*	*P*	γ_1^∞	γ_2^∞	*Wilson* λ_{12}	*Wilson* λ_{21}
1-hexane + toluene	30		1.27	1.34	−78.07	236.02
acetonitrile + water		300	8.22	14.39	142.91	1961.72
acetonitrile + water		760	32.50	6.06	1391.96	1356.93
water + diacetone alcohol		100	3.14	11.23	1684.67	−3.88
water + pyridine		760	2.20	29.19	1020.97	1486.51
1-octene + ethylbenzene		760	1.28	1.09	532.50	−211.19
octane + butyronitrile	90		2.78	4.10	−157.95	1299.67
heptane + pyridine	67.8		7.94	3.58	747.06	717.91
heptane + dimethylformamide	5.0		28.71	37.36	1188.98	2426.56
isoprene + acetonitrile		760	4.86	8.14	163.51	1226.52
hexane + octane		149.2	0.68	0.82	−464.70	301.61
perfluorohexane + hexane	35		15.71	8.18	1133.06	1051.54
hexane + heptane		92.3	0.93	1.43	−514.84	1244.18
ethanol + water	10		3.36	2.89	−189.77	959.16
ethanol + water	70		7.24	2.62	471.04	883.75

Notes: (1) γ_1^∞ and γ_2^∞ are given for the equation that is the best fit to the data.
(2) Units are cal/gmol for the Wilson, UNIQUAC and NRTL parameters.
(3) Pressures are Torr, temperatures °C.
(4) Data excerpted from *DECHEMA Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection.*

Walas, S. M. (1985). *Phase equilibria in chemical engineering*. Boston: Butterworth

Resumen de Modelos para Sistemas Binarios

TABLA 13-3 Ecuaciones de los coeficientes de actividad en forma binaria, para utilizarse con los parámetros y las constantes de las tablas 13-2 y 13-4

Tipo de ecuación	Parámetros ajustables	Ecuaciones en forma binaria
Margules	$\overline{A}_{12}$ $\overline{A}_{21}$	$\ln \gamma_1 = [\overline{A}_{12} + 2(\overline{A}_{21} - \overline{A}_{12})x_1]x_2^2$ $\ln \gamma_2 = [\overline{A}_{21} + 2(\overline{A}_{12} - \overline{A}_{21})x_2]x_1^2$
van Laar	A_{12} A_{21}	$\ln \gamma_1 = A_{12}\left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}\right)^2$ $\ln \gamma_2 = A_{21}\left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}\right)^2$
Wilson	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$ $\lambda_{21} - \lambda_{22}$	$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2}\right)$ $\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2}\right)$

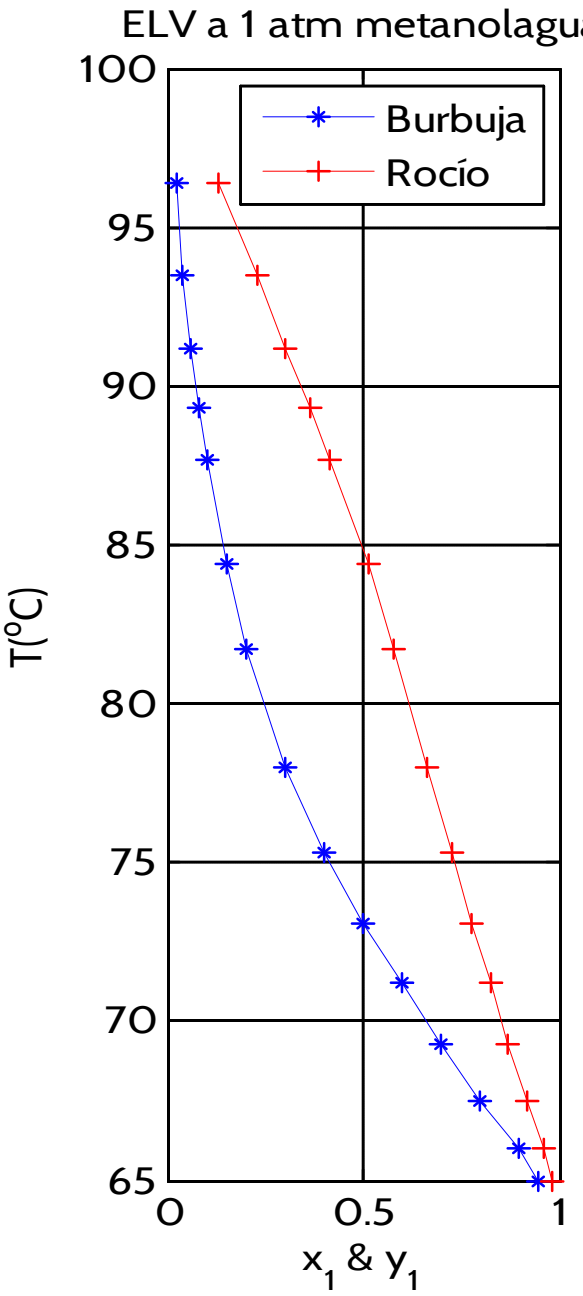
donde $\Lambda_{12} = \frac{v_2^L}{v_1^L}\exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right)$ $\Lambda_{21} = \frac{v_1^L}{v_2^L}\exp\left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT}\right)$

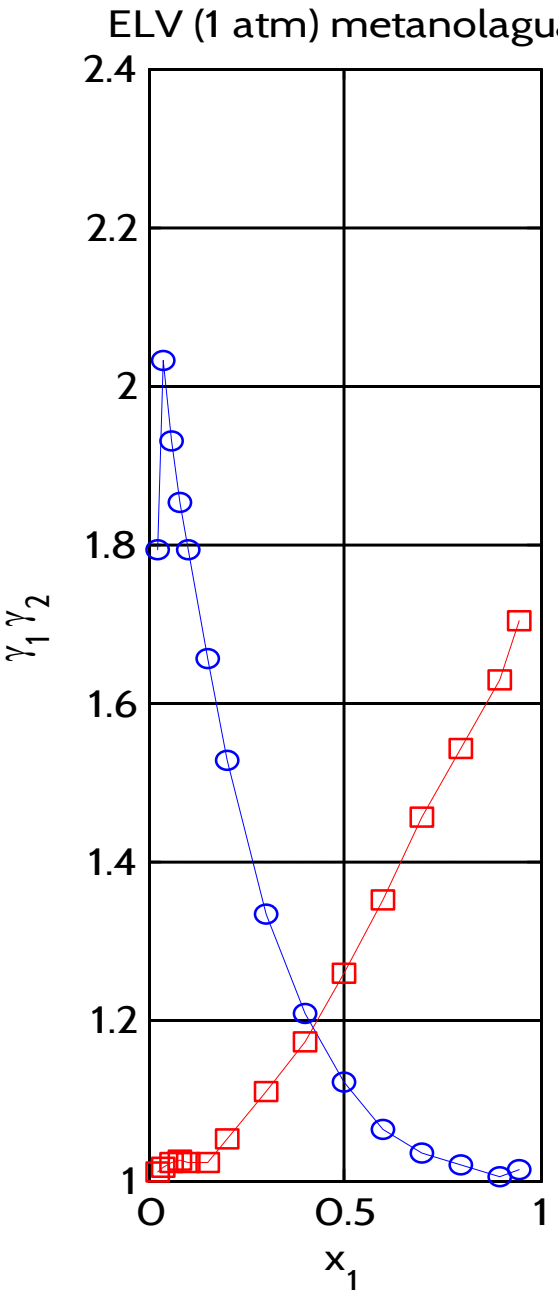
v_i^L = volumen molar del componente puro i, en fase líquida

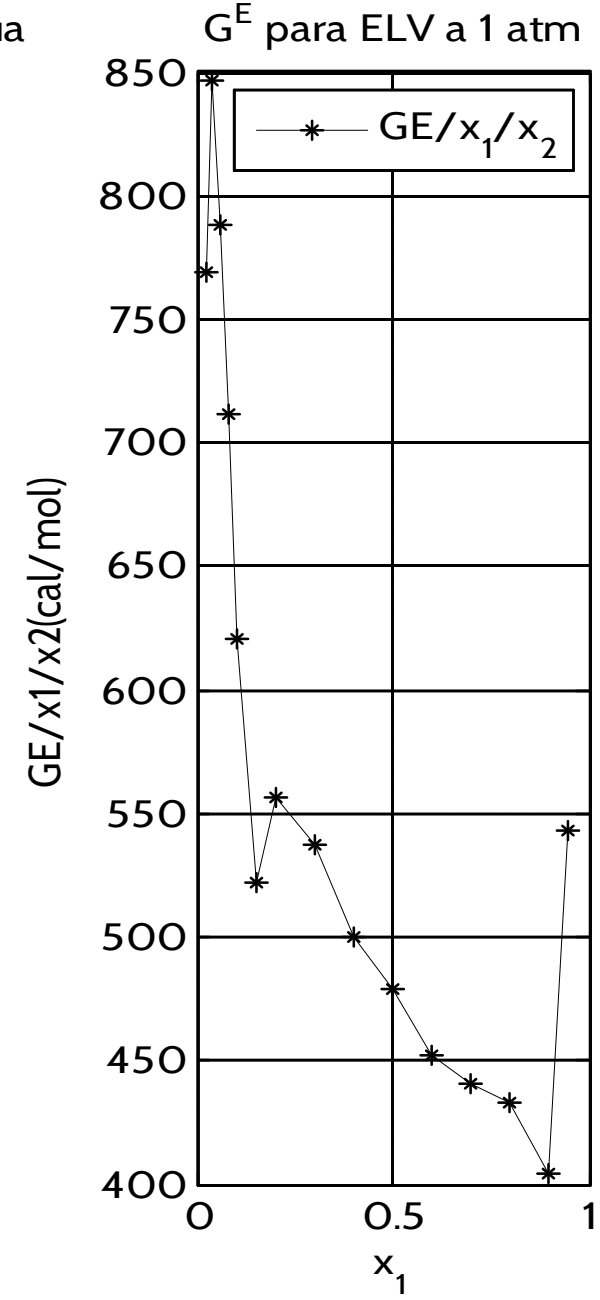
λ_{ij} = energía de interacción entre los componentes i y j, $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$

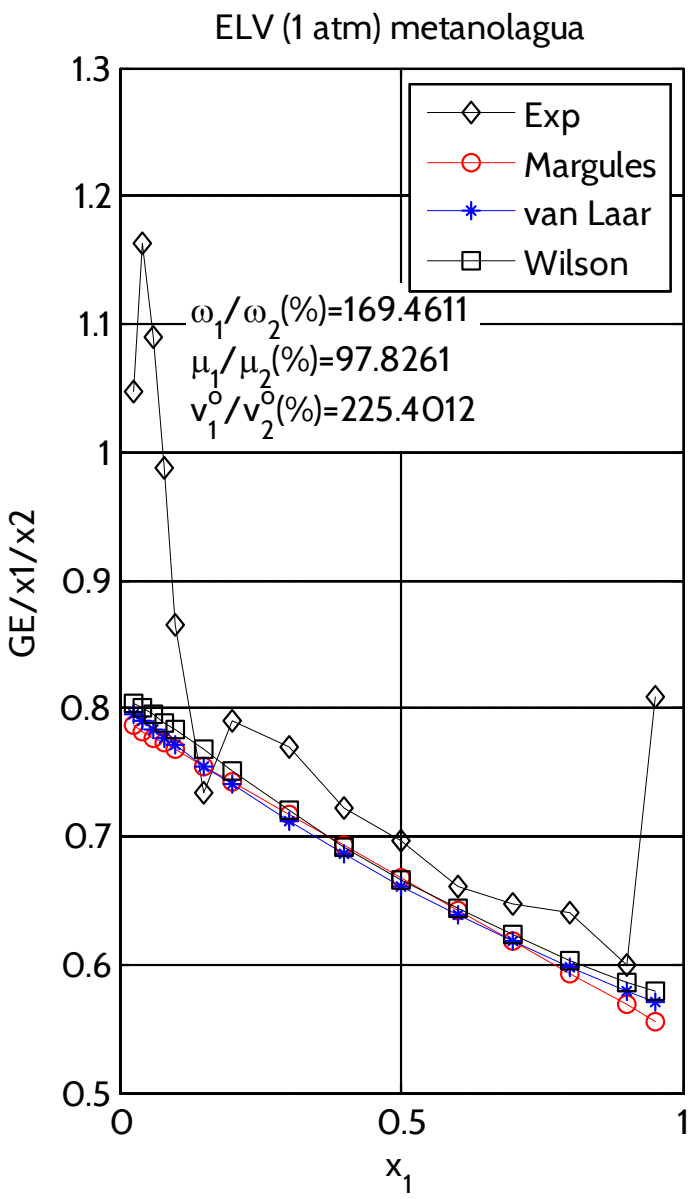
Extraído: Manual del Ingeniero Químico, Perry, Tomo IV

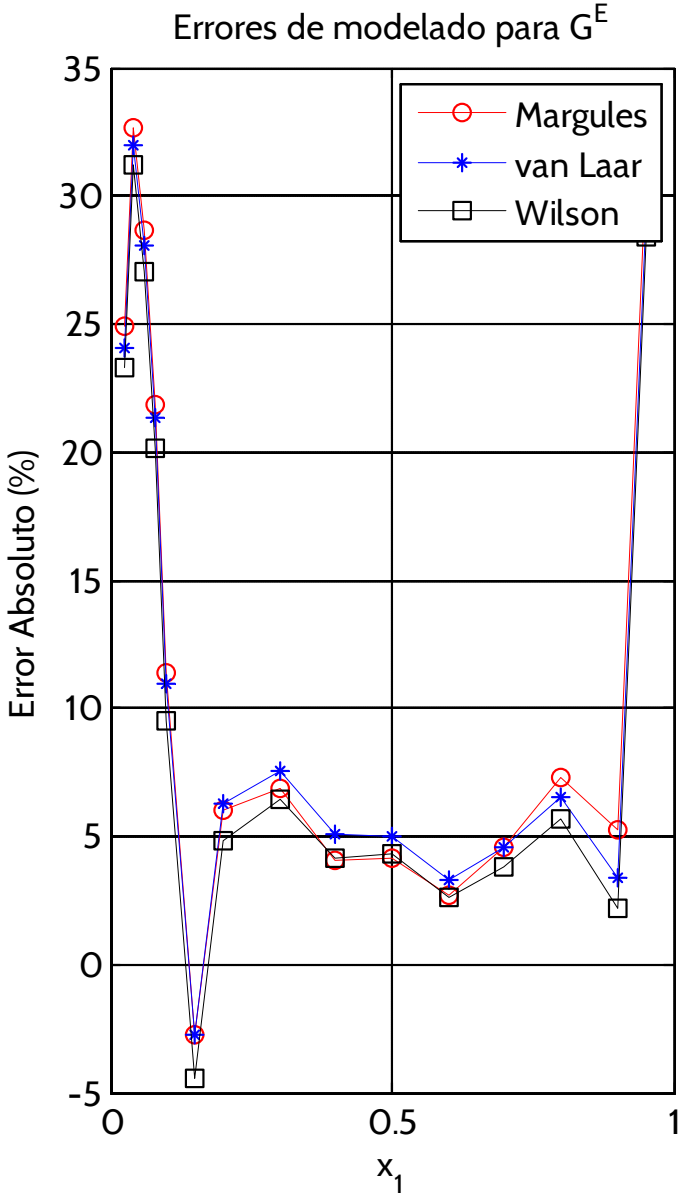
Sistemas alcohol-agua

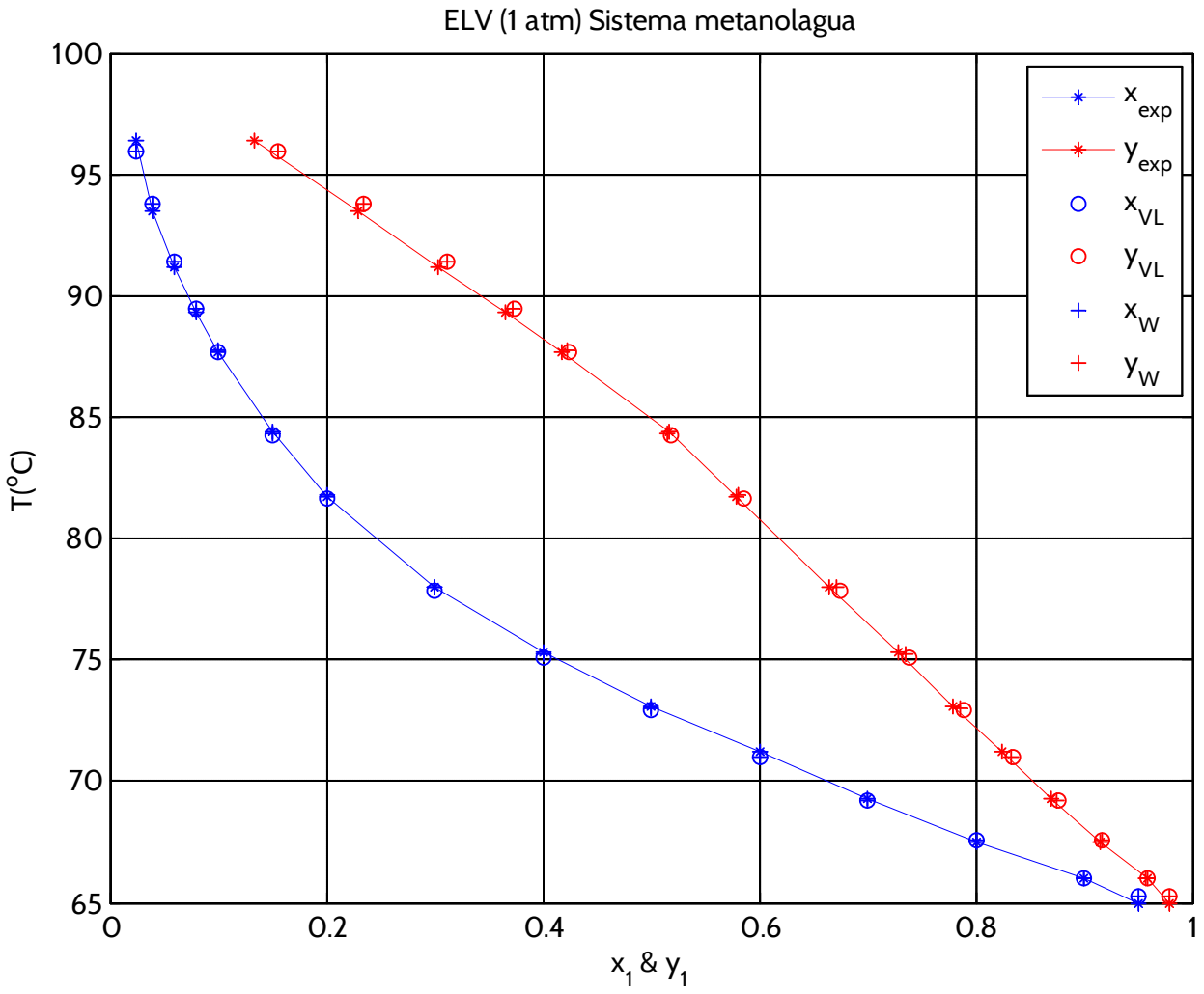

ELV a 1 atm metanolagua
Burbuja
Rocío
T(°C)
x1 & y1
100
95
90
85
80
75
70
65
0
0.5
1

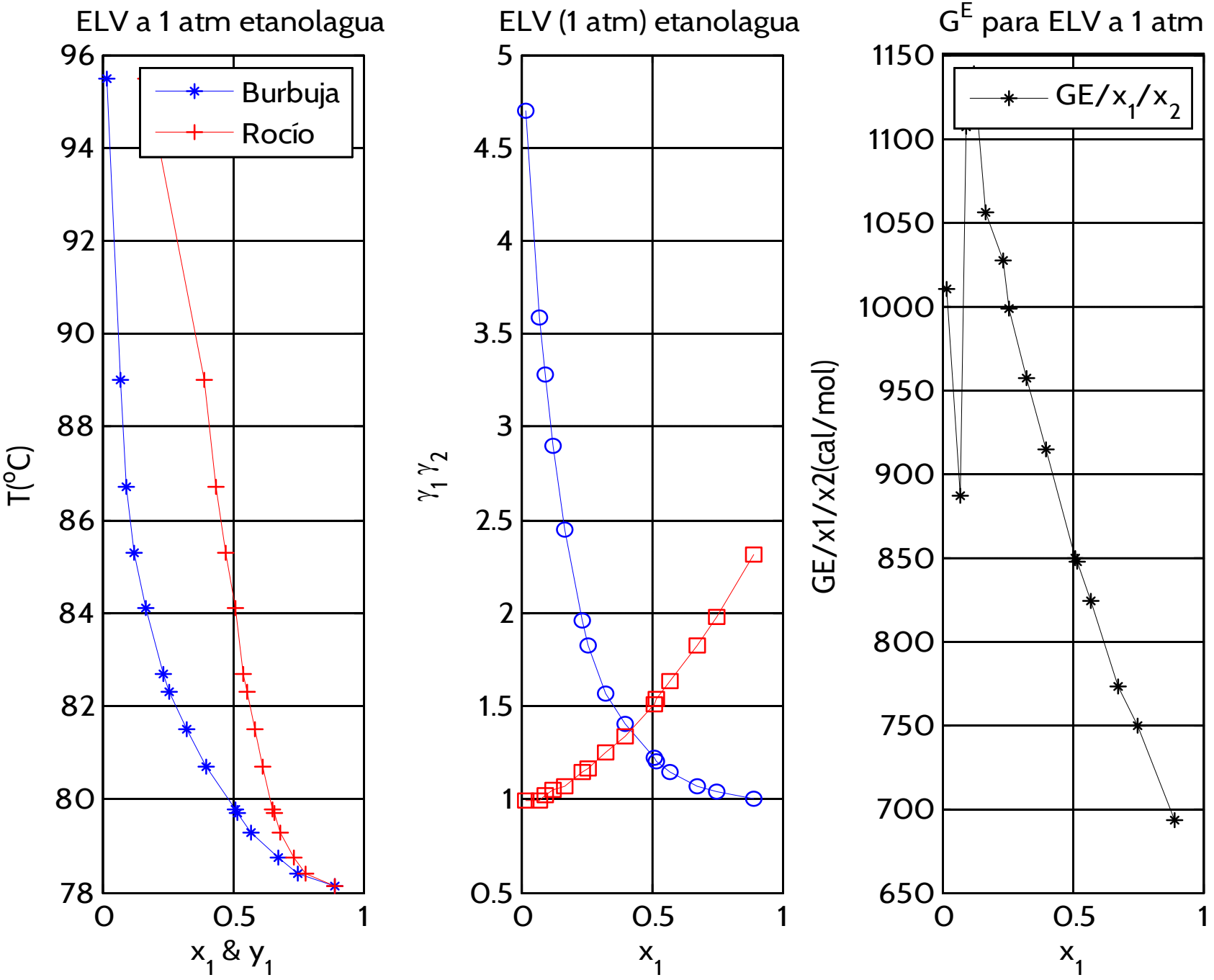

ELV (1 atm) metanolagua
γ1 γ2
x1
2.4
2.2
2
1.8
1.6
1.4
1.2
1
0
0.5
1

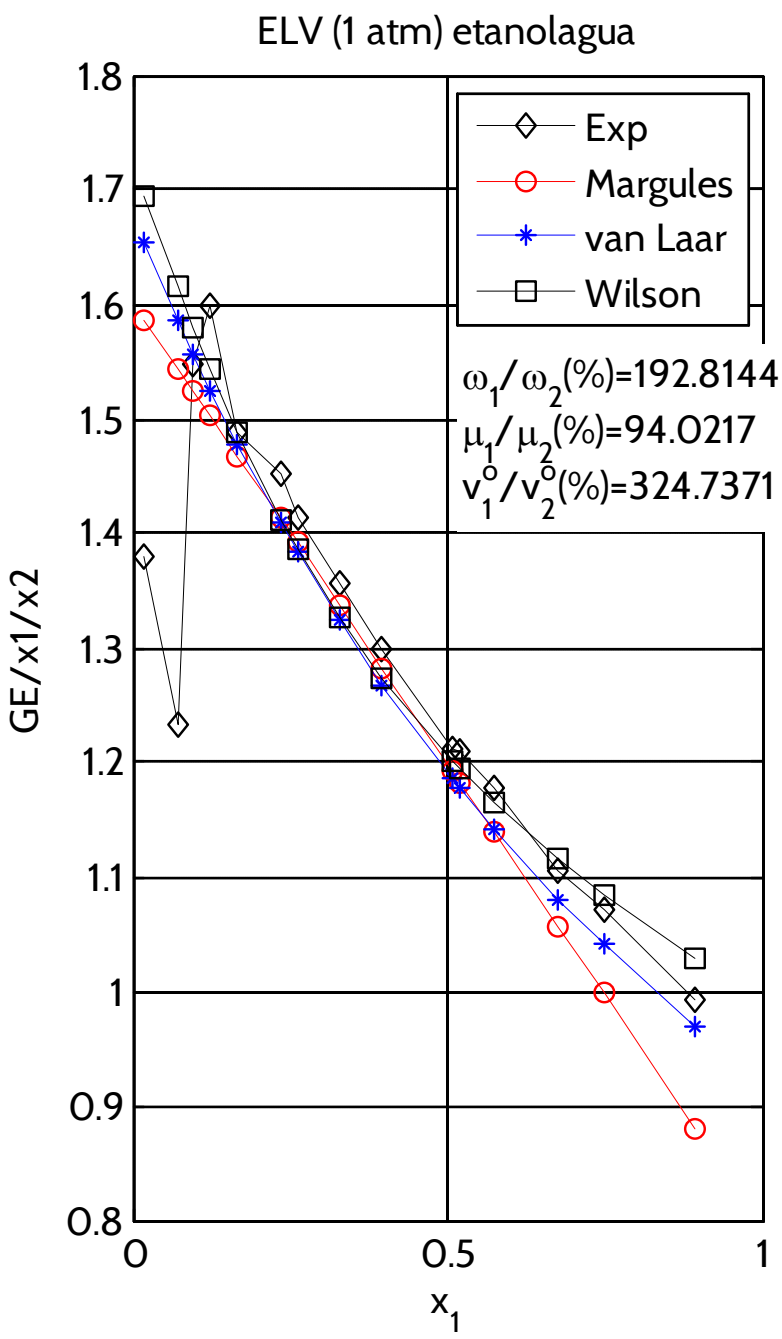

GE para ELV a 1 atm
GE/x1/x2
GE/x1/x2(cal/mol)
x1
850
800
750
700
650
600
550
500
450
400
0
0.5
1

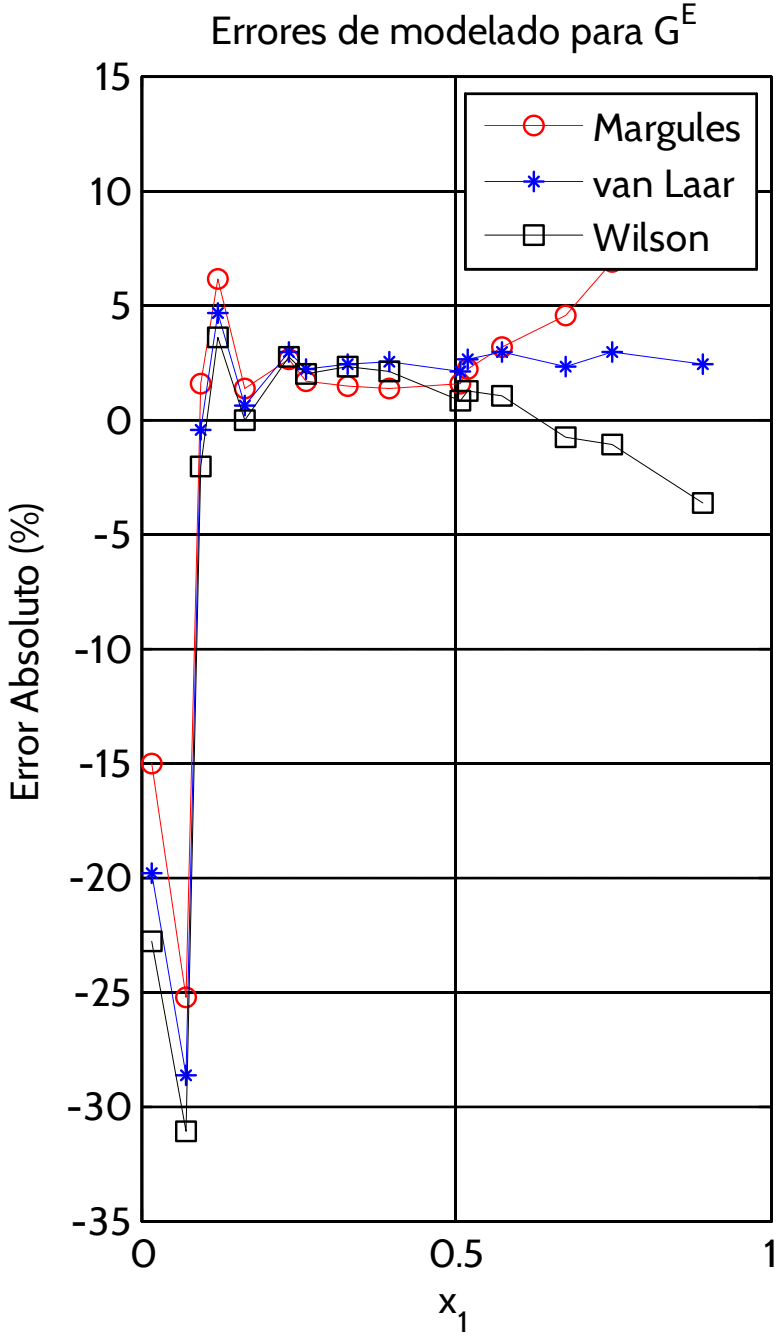

ELV (1 atm) metanolagua
Exp
Margules
van Laar
Wilson
ω1/ω2(%)=169.4611
μ1/μ2(%)=97.8261
v1o/v2o(%)=225.4012
GE/x1/x2
x1
1.3
1.2
1.1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0
0.5
1

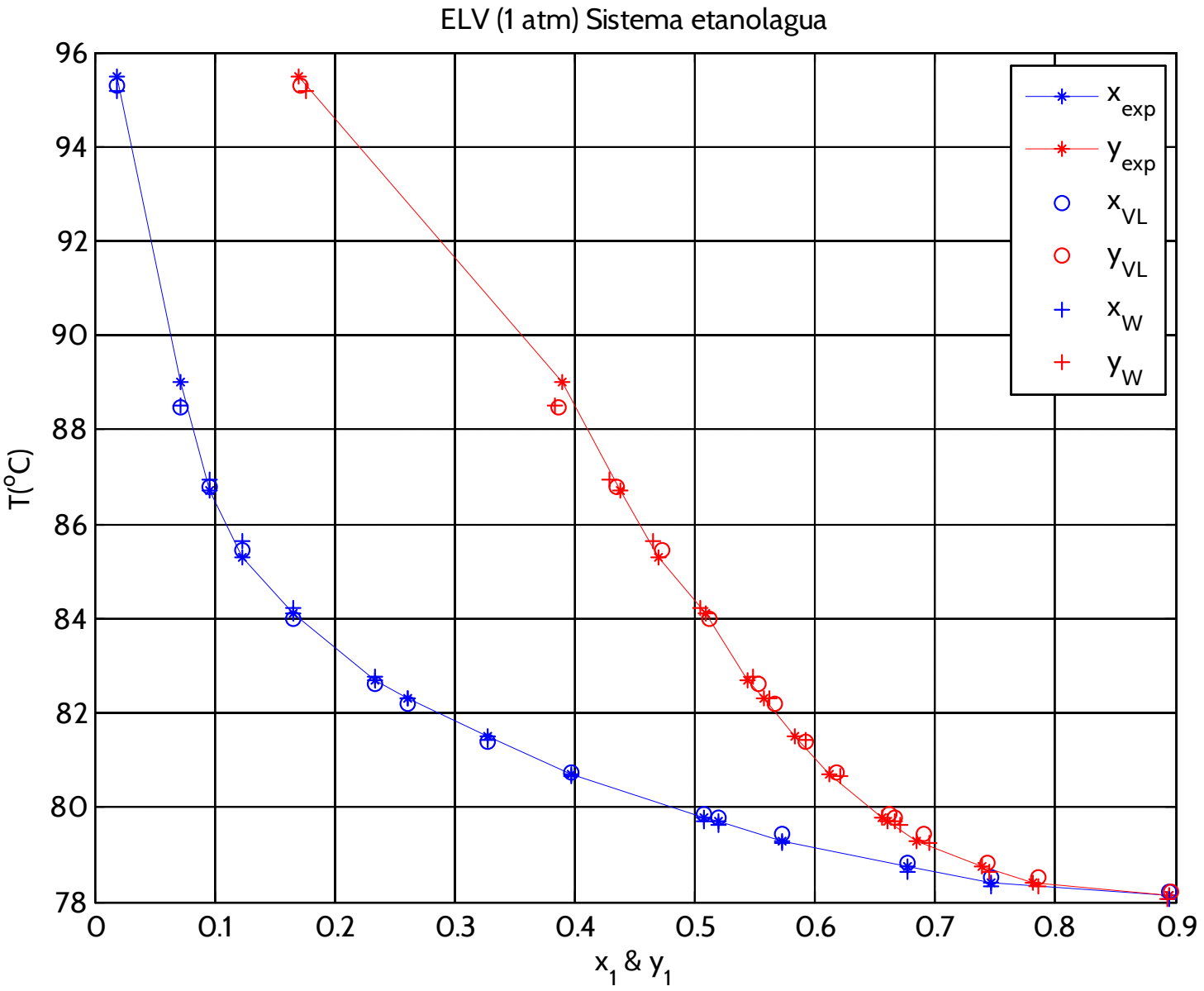

Errores de modelado para G^E
Margules
van Laar
Wilson
Error Absoluto (%)
x1
35
30
25
20
15
10
5
0
-5
0
0.5
1

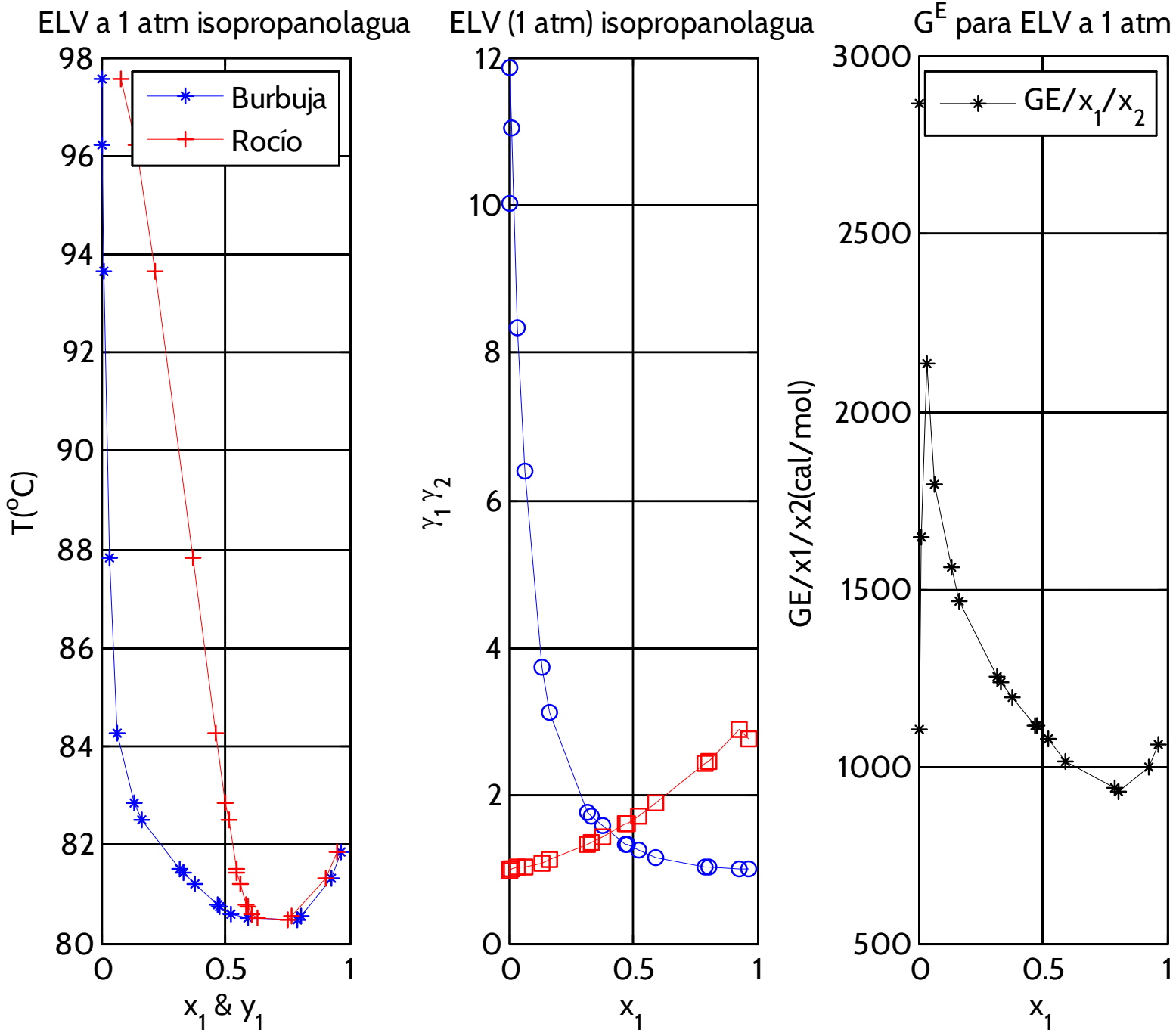

ELV (1 atm) Sistema metanolagua
100
95
90
85
80
75
70
65
T(°C)
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
x1 & y1
xexp
yexp
xVL
yVL
xW
yW

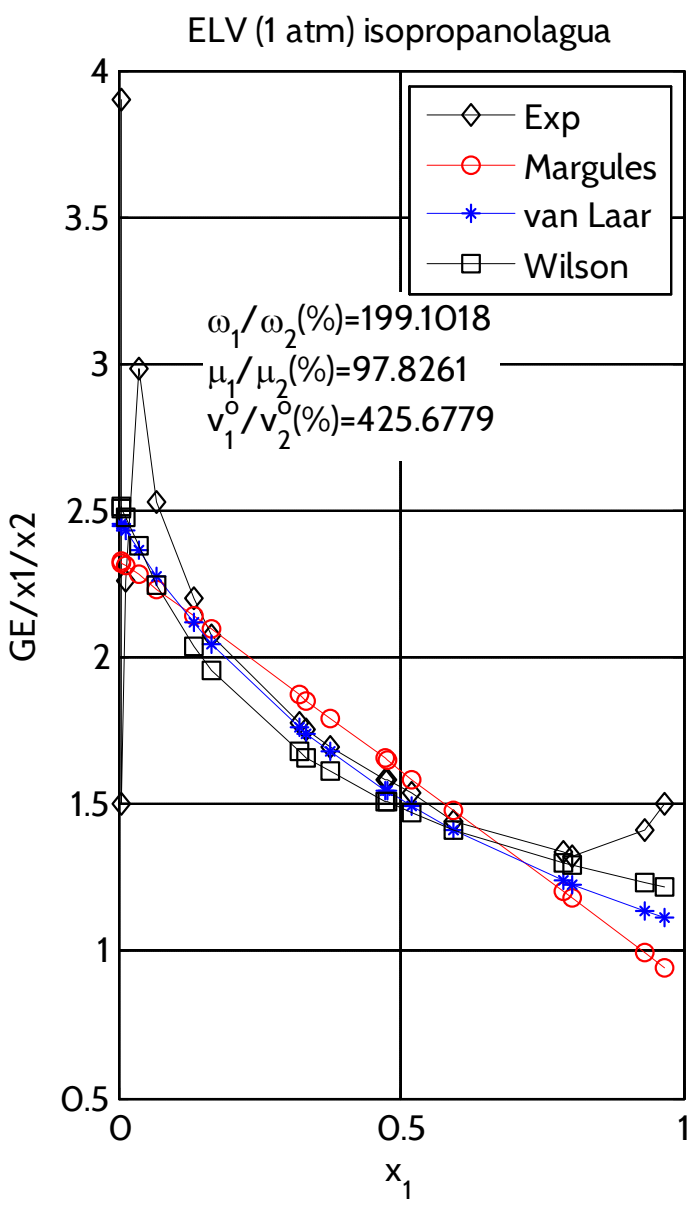

ELV a 1 atm etanolagua
Burbuja
Rocío
T(°C)
x1 & y1
ELV (1 atm) etanolagua
γ1 γ2
x1
G^E para ELV a 1 atm
GE/x1/x2
GE/x1/x2(cal/mol)
x1

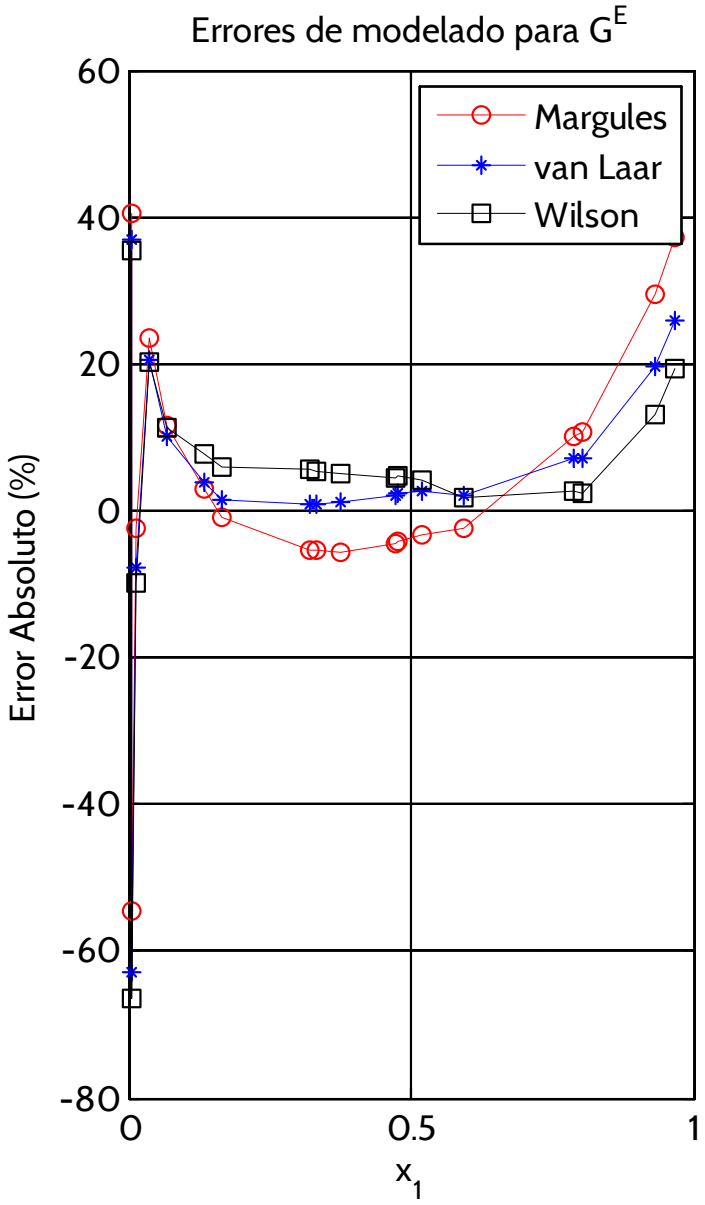

ELV (1 atm) etanolagua
Exp
Margules
van Laar
Wilson
ω_1/ω_2(%)=192.8144
μ_1/μ_2(%)=94.0217
v_1^o/v_2^o(%)=324.7371
GE/x1/x2
x_1
1.8
1.7
1.6
1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
1
0.9
0.8
0
0.5
1

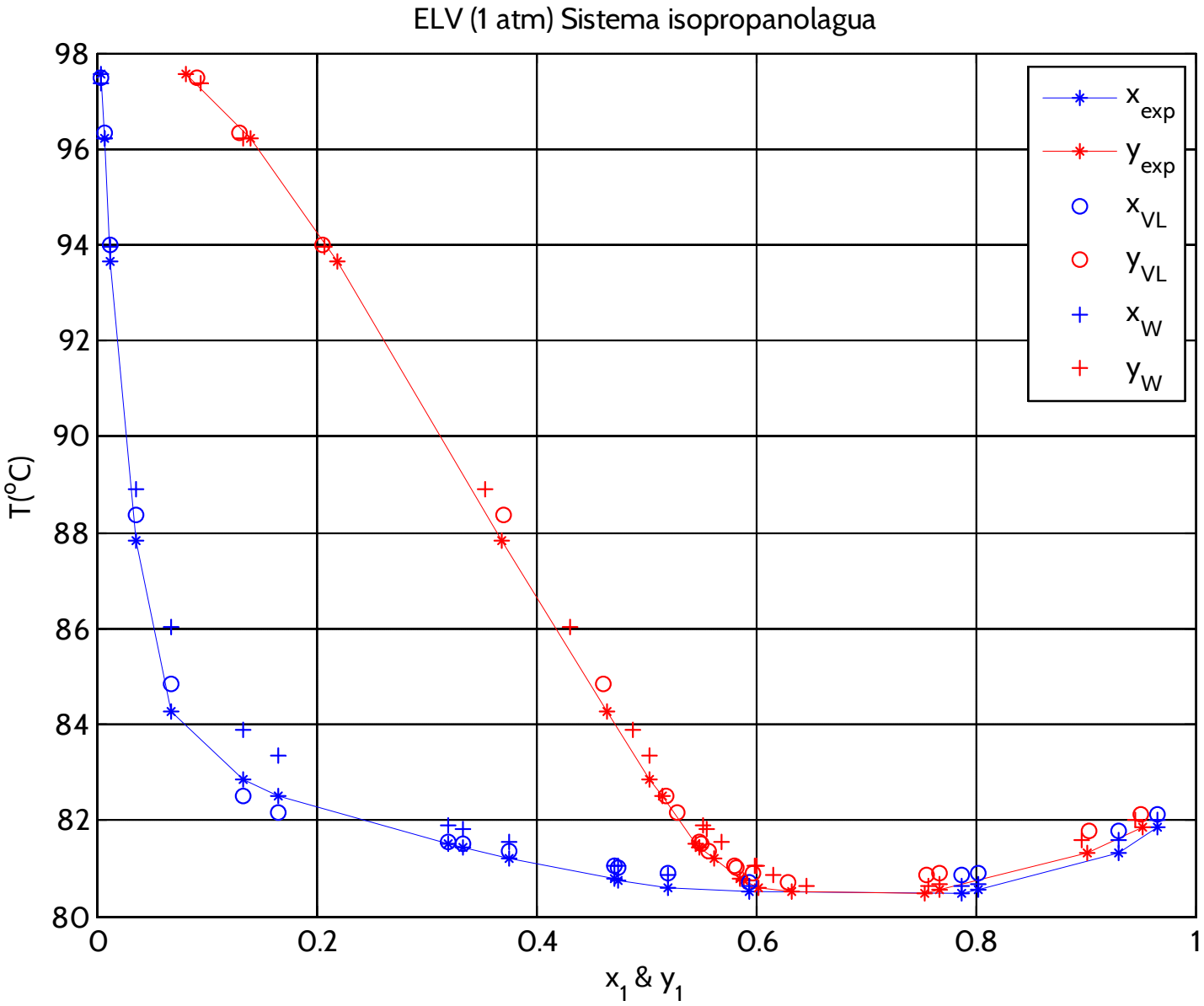

Errores de modelado para G^E
Margules
van Laar
Wilson
Error Absoluto (%)
x_1
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-35
0
0.5
1

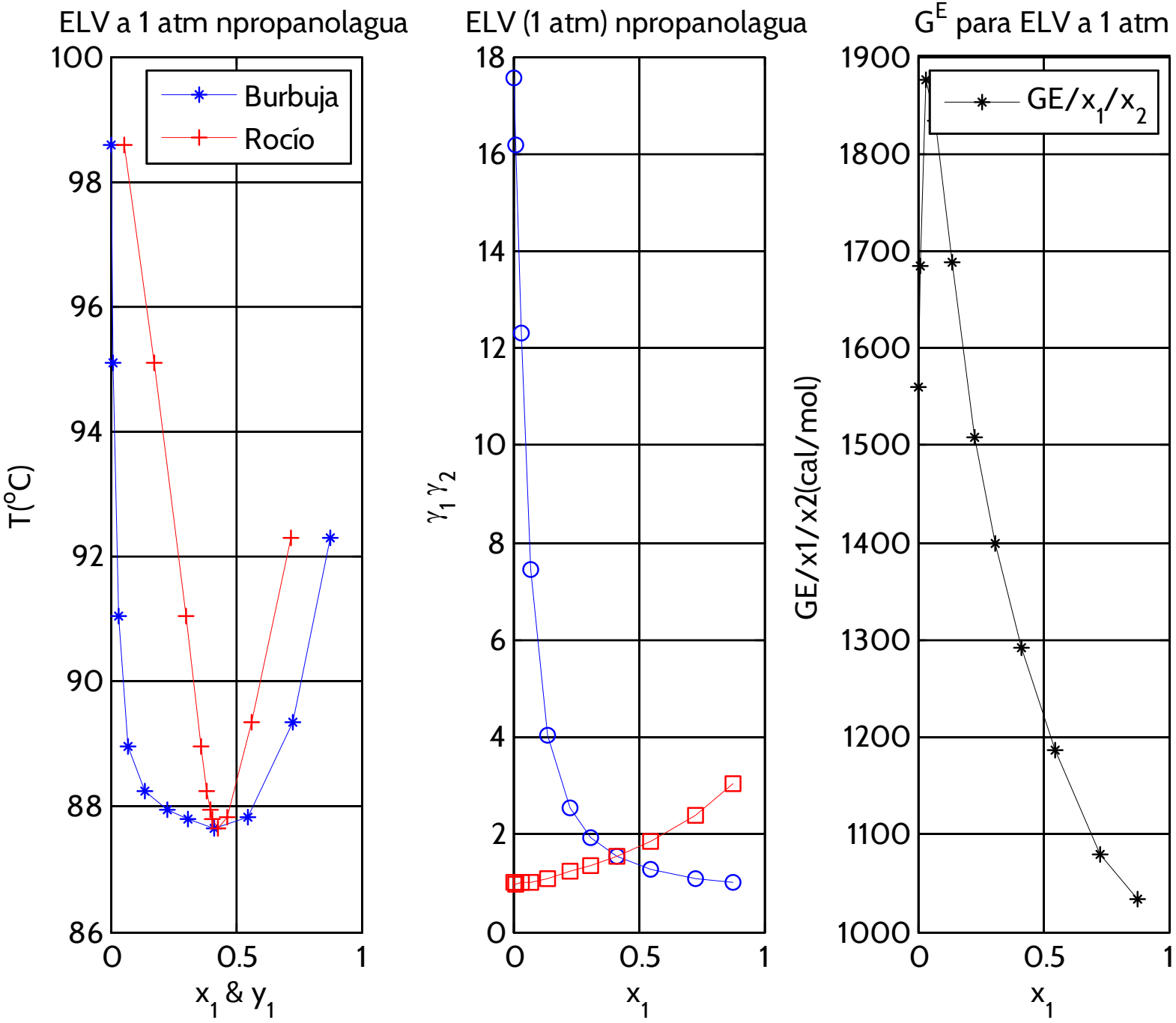

ELV (1 atm) Sistema etanolagua
T(°C)
x1 & y1
96
94
92
90
88
86
84
82
80
78
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
xexp
yexp
xVL
yVL
xW
yW

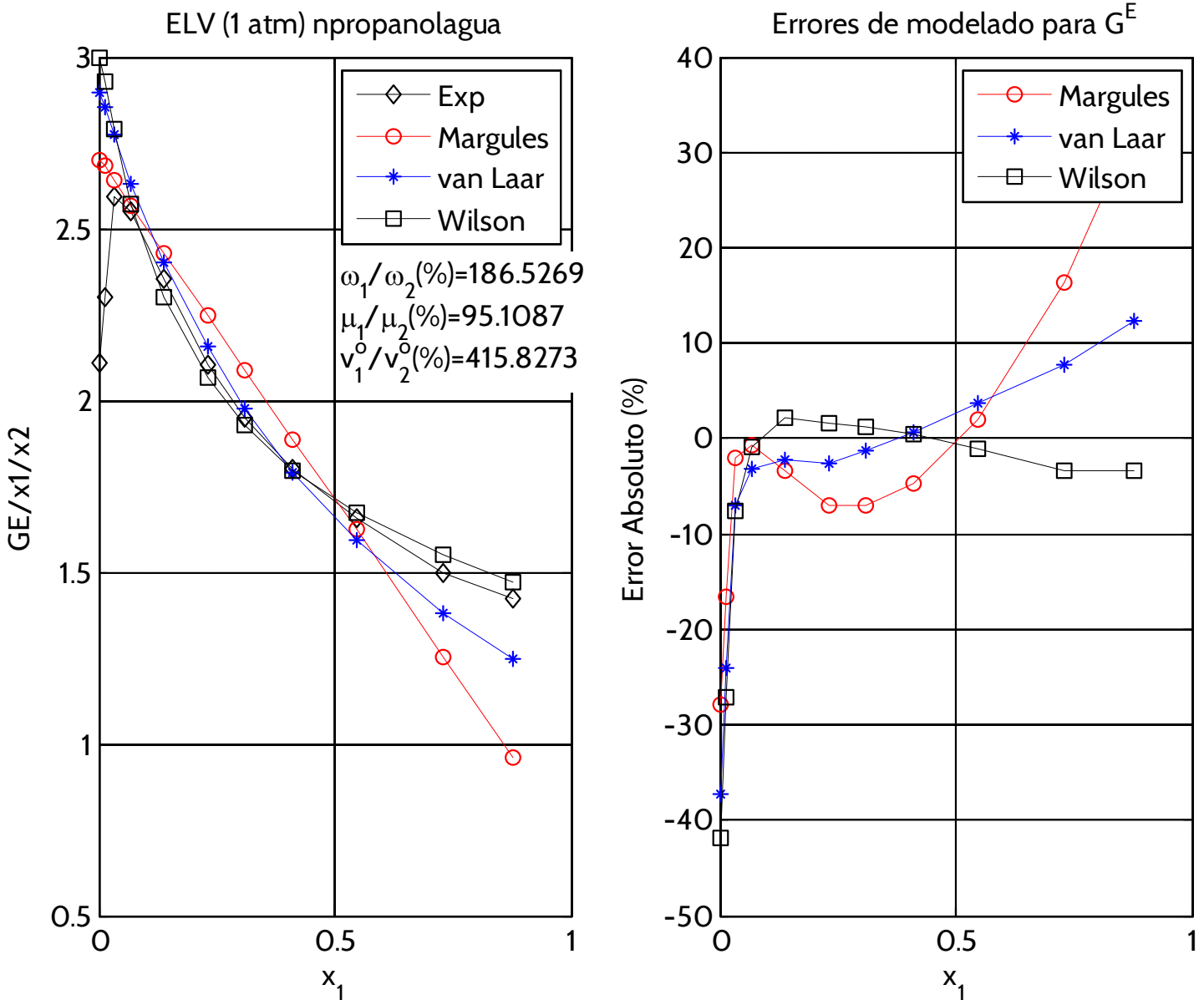

ELV a 1 atm isopropanolagua
Burbuja
Rocío
T(°C)
x1 & y1
ELV (1 atm) isopropanolagua
γ1 γ2
x1
GE para ELV a 1 atm
GE/x1/x2
GE/x1/x2(cal/mol)
x1

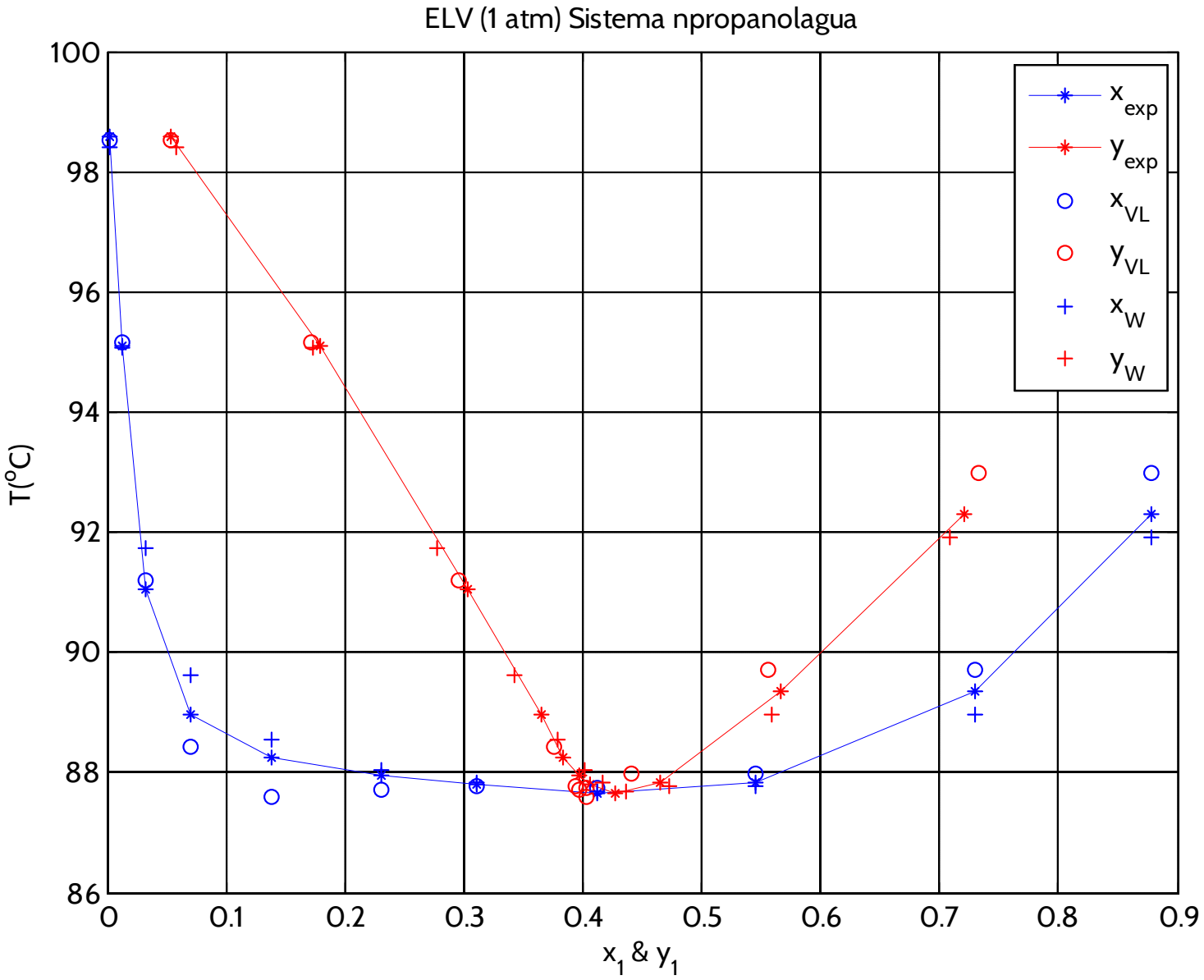

ELV (1 atm) isopropanolagua
Exp
Margules
van Laar
Wilson
ω1/ω2(%)=199.1018
μ1/μ2(%)=97.8261
v1o/v2o(%)=425.6779
GE/x1/x2
x1
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0.5
1

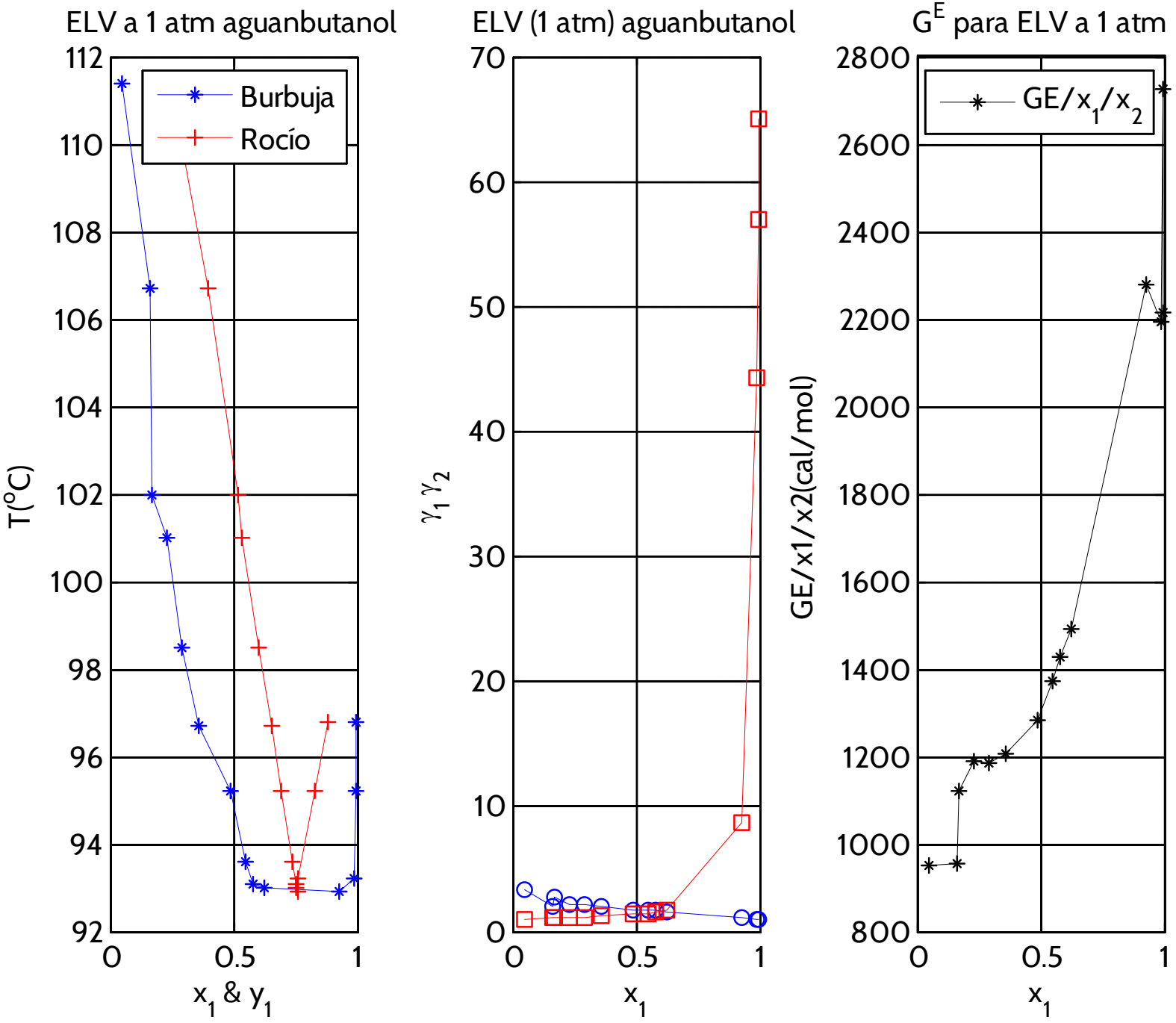

Errores de modelado para GE
Margules
van Laar
Wilson
Error Absoluto (%)
x1
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
0
0.5
1

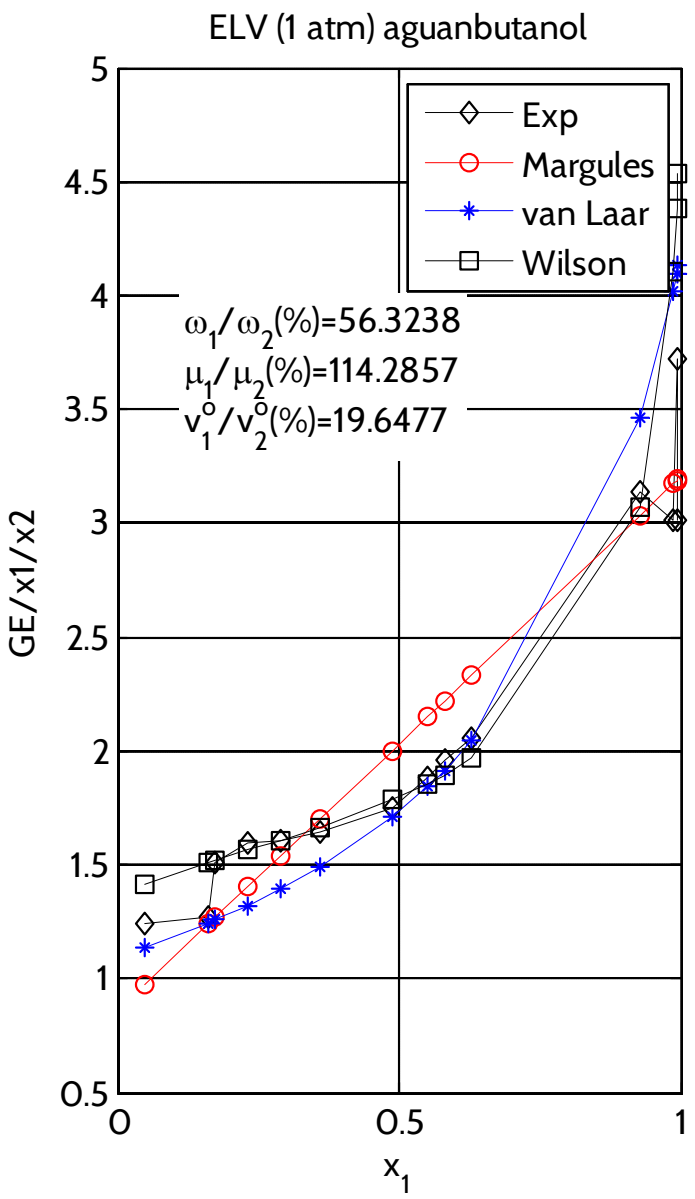

ELV (1 atm) Sistema isopropanolagua
98
96
94
92
90
88
86
84
82
80
T(°C)
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
x1 & y1
xexp
yexp
xVL
yVL
xW
yW

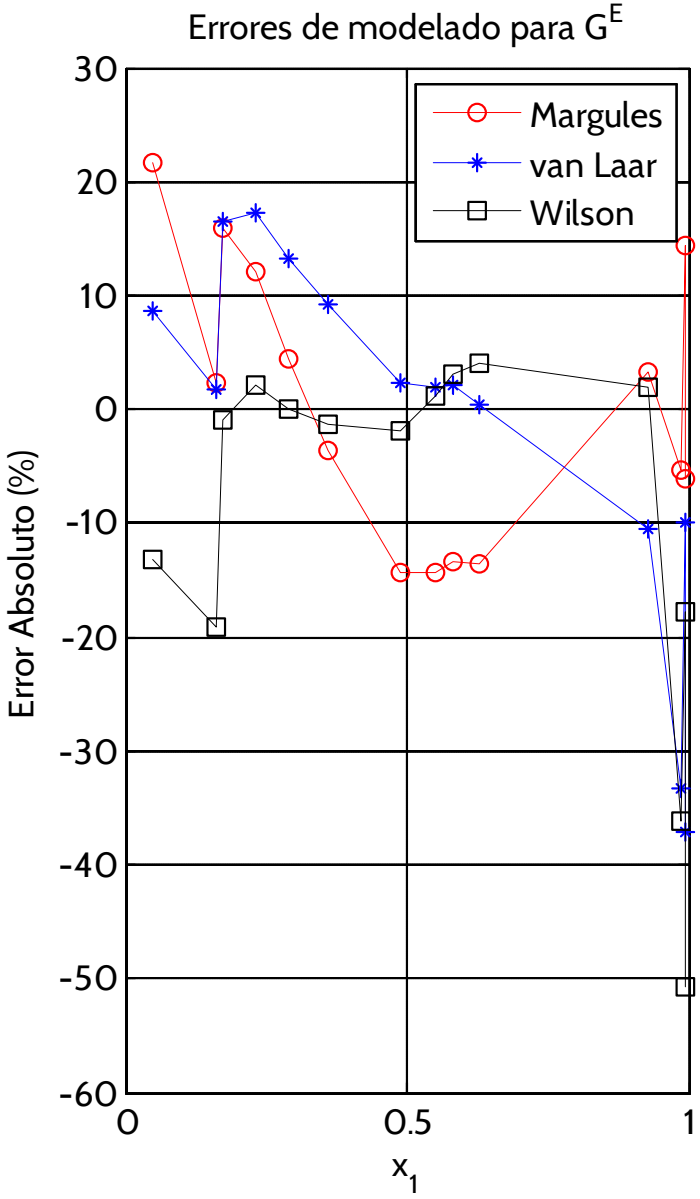

ELV a 1 atm npropanolagua
Burbuja
Rocío
T(°C)
x1 & y1
ELV (1 atm) npropanolagua
γ1 γ2
x1
G^E para ELV a 1 atm
GE/x1/x2
GE/x1/x2(cal/mol)
x1

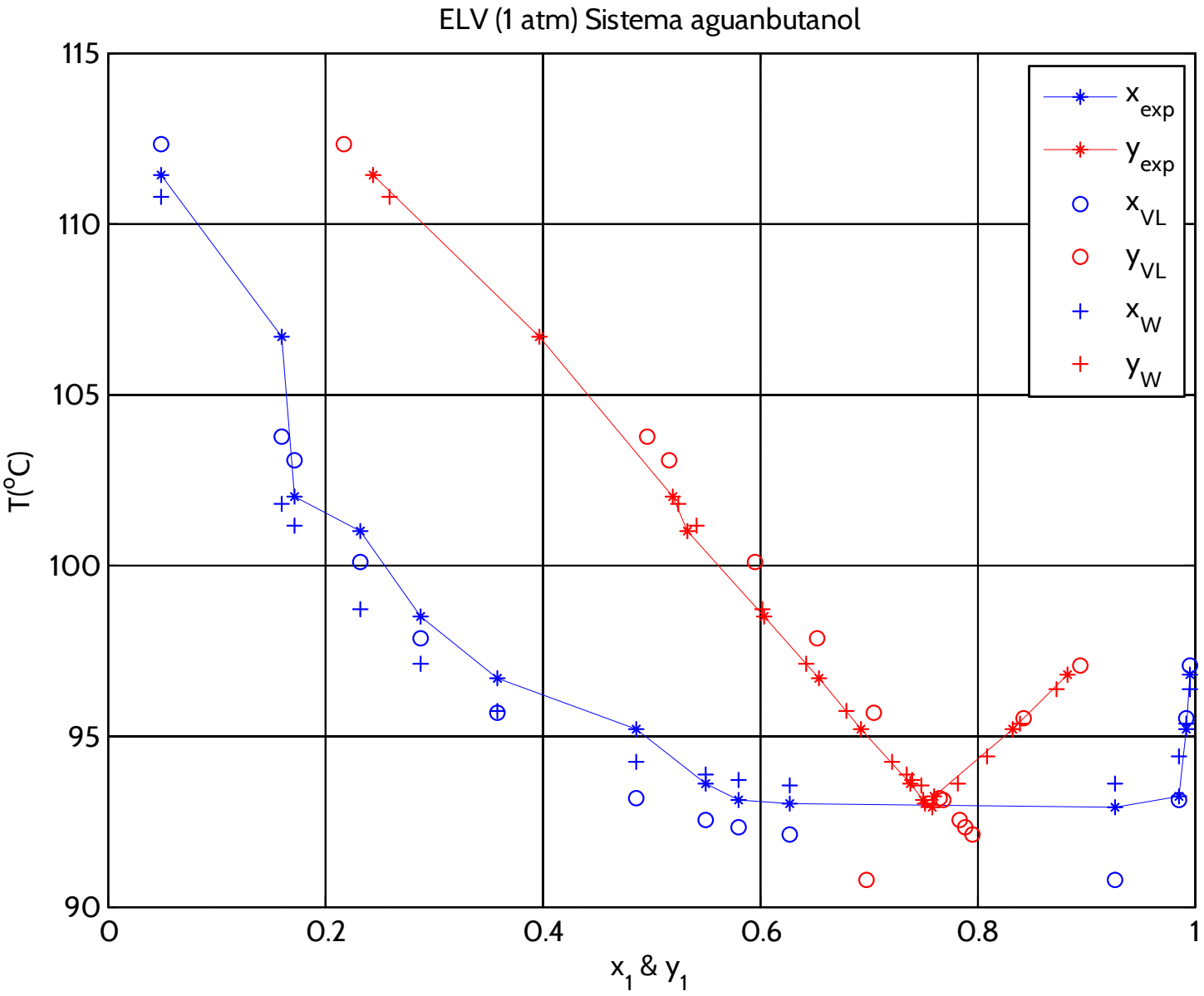

ELV (1 atm) npropanolagua
GE/x1/x2
x1
Exp
Margules
van Laar
Wilson
ω1/ω2(%)=186.5269
μ1/μ2(%)=95.1087
v1o/v2o(%)=415.8273
Errores de modelado para GE
Error Absoluto (%)
x1
Margules
van Laar
Wilson

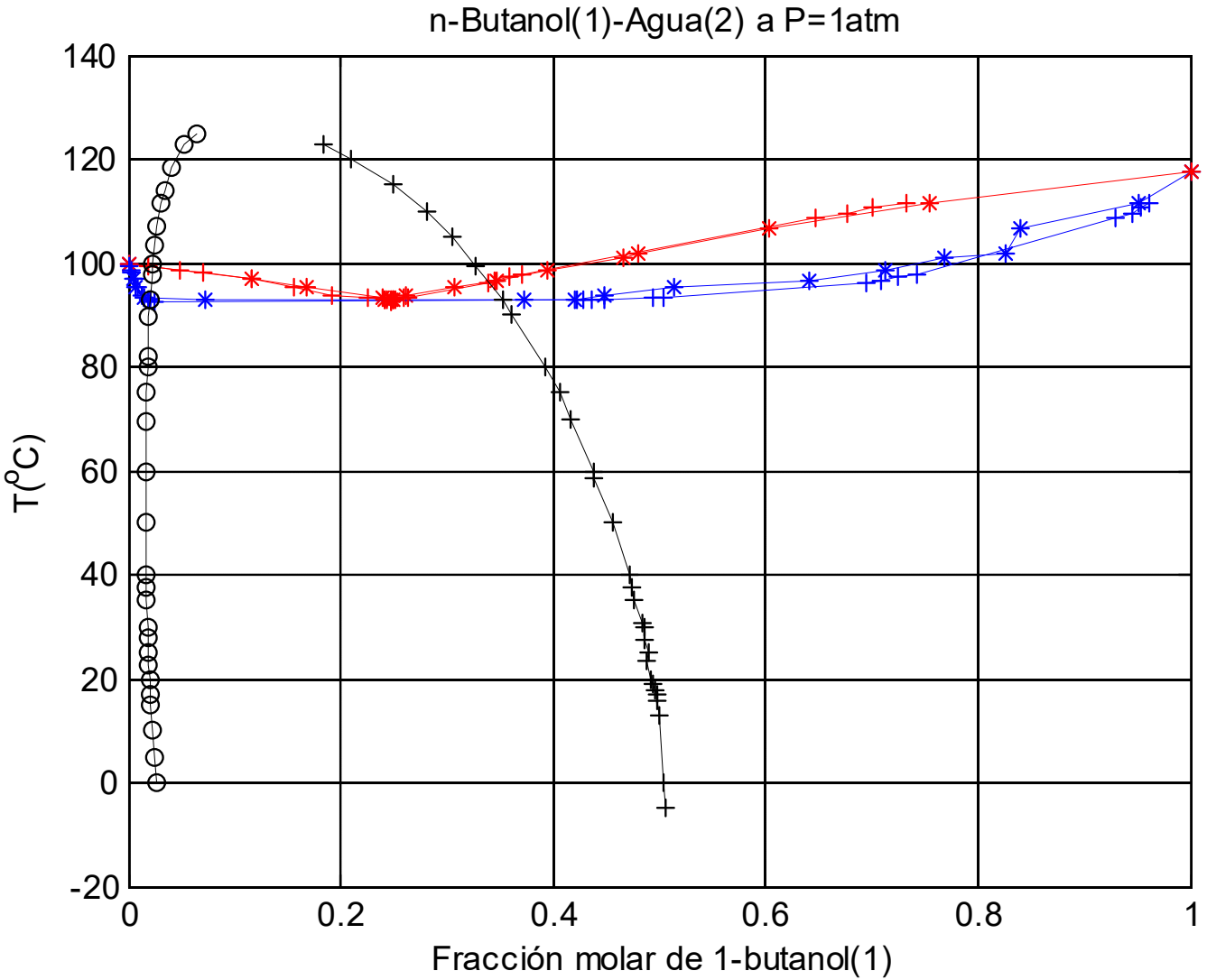

ELV (1 atm) Sistema npropanolagua
100
98
96
94
92
90
88
86
T(°C)
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
x1 & y1
xexp
yexp
xVL
yVL
xW
yW

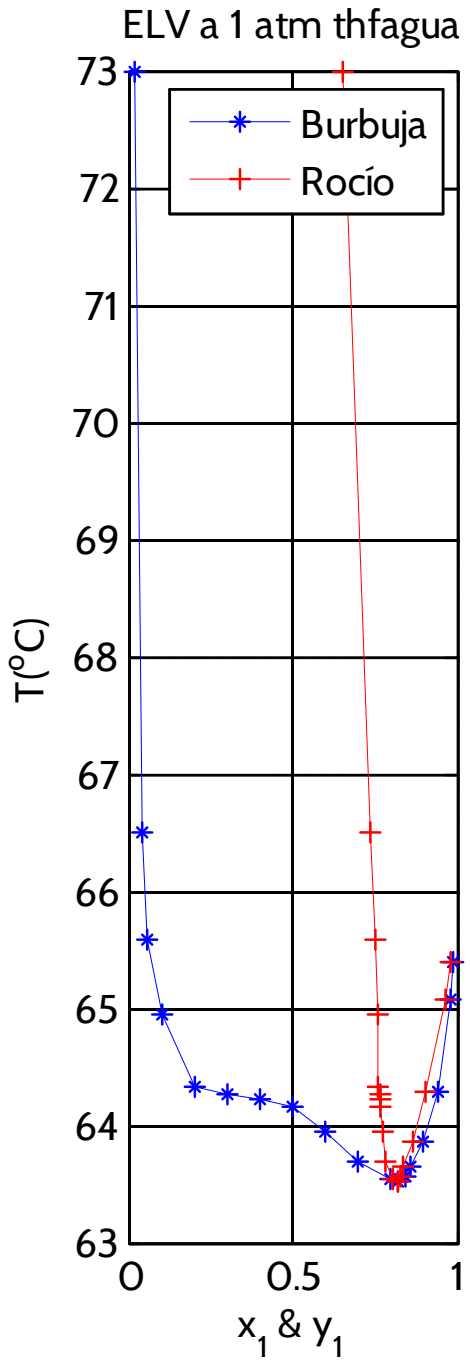

ELV a 1 atm aguanbutanol
Burbuja
Rocío
T(°C)
x1 & y1
ELV (1 atm) aguanbutanol
γ1 γ2
x1
G^E para ELV a 1 atm
GE/x1/x2
GE/x1/x2(cal/mol)
x1

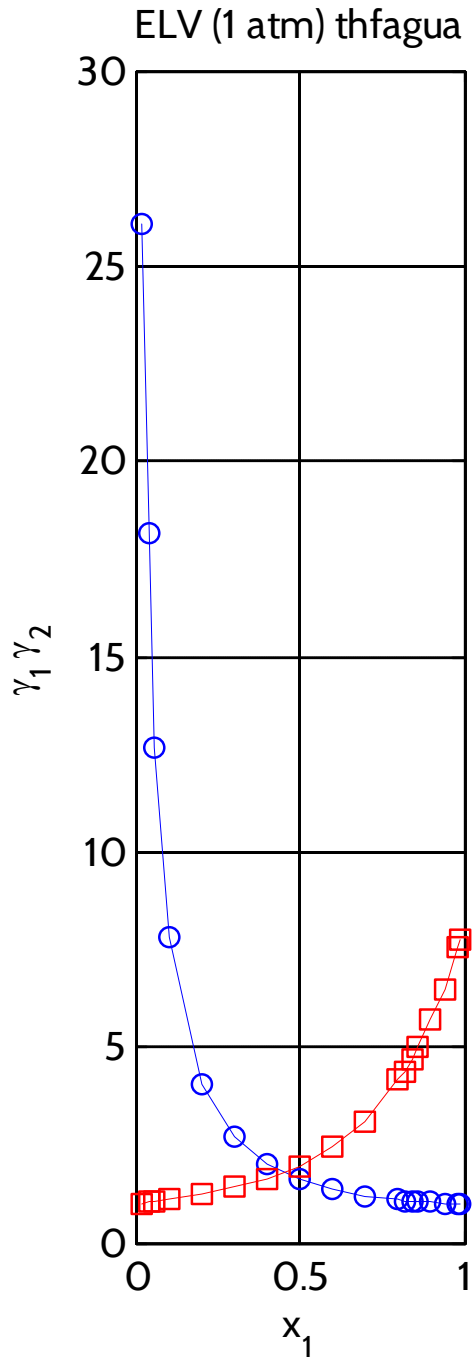

ELV (1 atm) aguanbutanol
Exp
Margules
van Laar
Wilson
ω1/ω2(%)=56.3238
μ1/μ2(%)=114.2857
v°1/v°2(%)=19.6477
GE/x1/x2
x1
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5
0
0.5
1

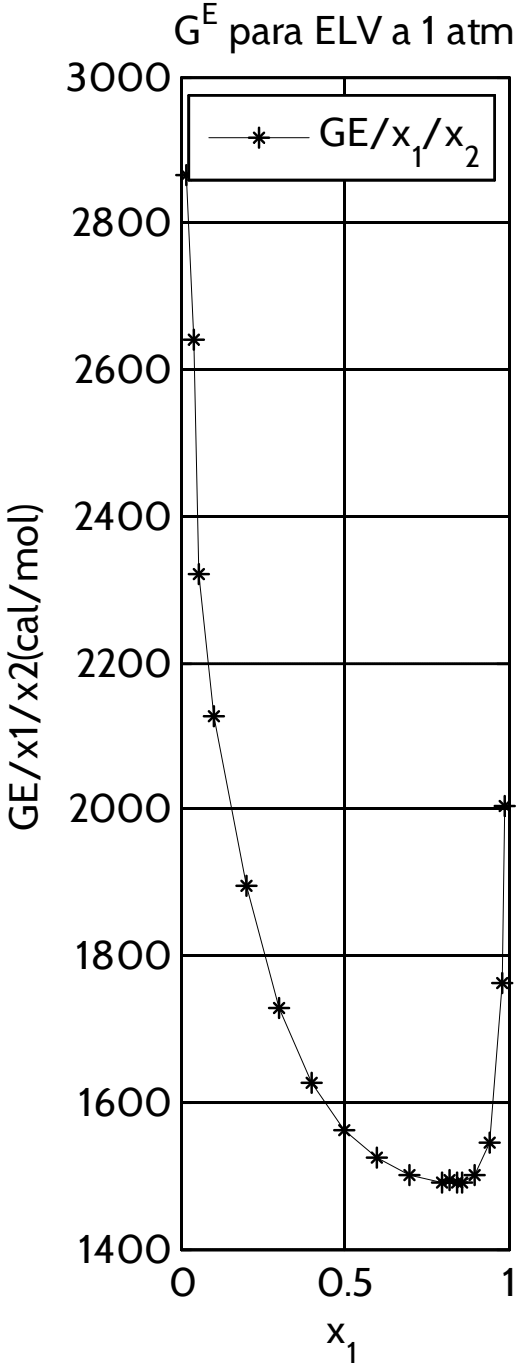

Errores de modelado para G^E
Margules
van Laar
Wilson
Error Absoluto (%)
x1
30
20
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
0
0.5
1

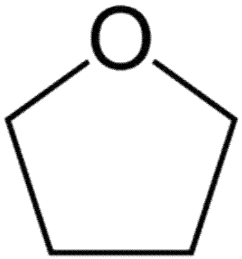

ELV (1 atm) Sistema aguanbutanol
115
110
105
100
95
90
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
T(°C)
x1 & y1
xexp
yexp
xVL
yVL
xW
yW

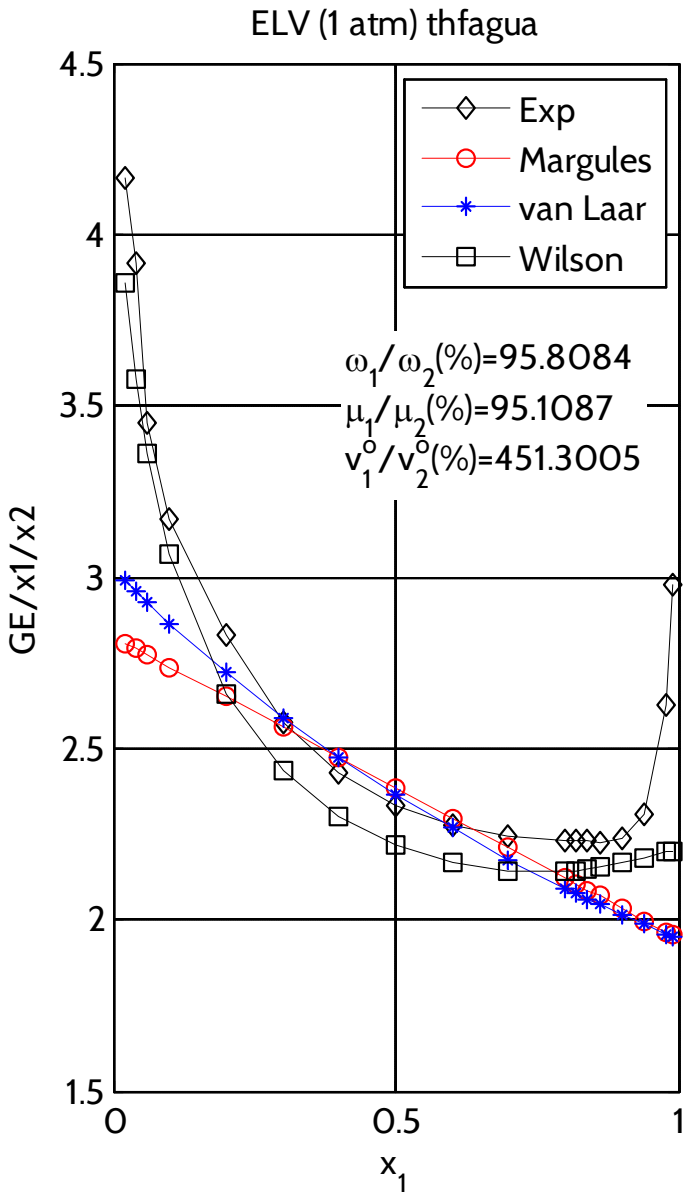

n-Butanol(1)-Agua(2) a P=1atm
140
120
100
80
60
40
20
0
-20
T(°C)
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
Fracción molar de 1-butanol(1)

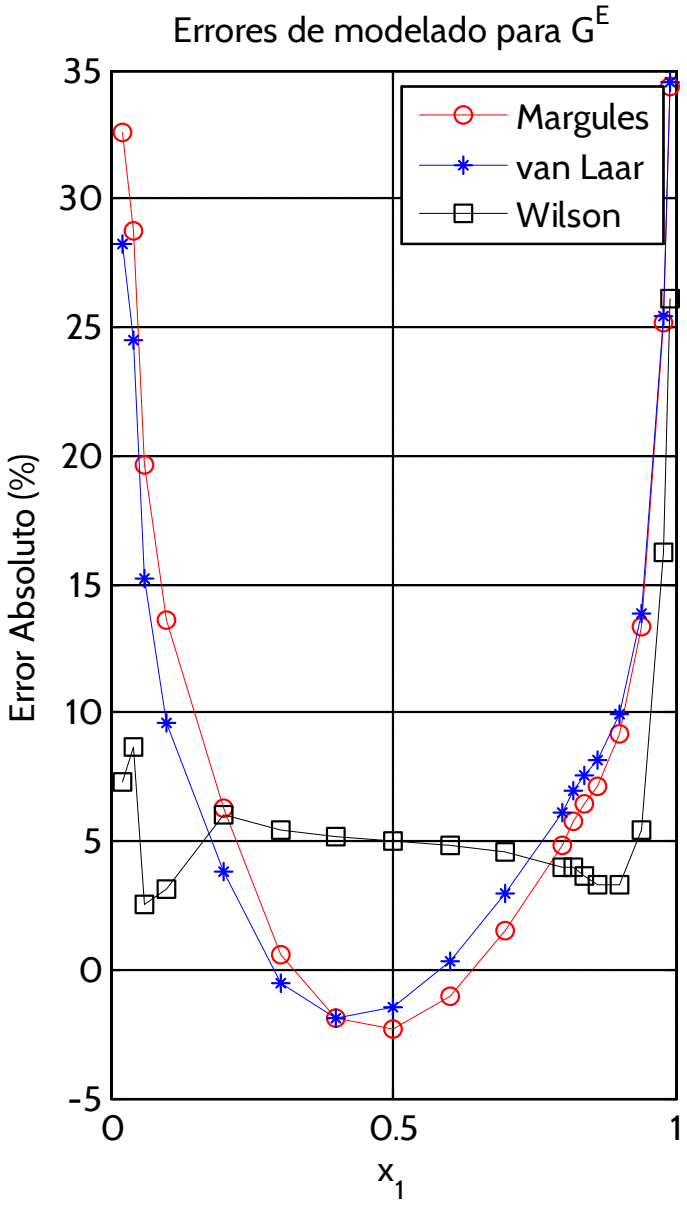

ELV a 1 atm thfagua
Burbuja
Rocío
T(°C)
x1 & y1
73
72
71
70
69
68
67
66
65
64
63
0
0.5
1

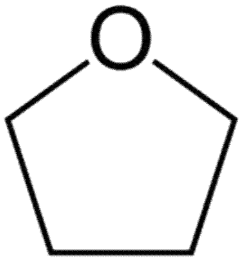

ELV (1 atm) thfagua
γ1 γ2
x1
30
25
20
15
10
5
0
0
0.5
1

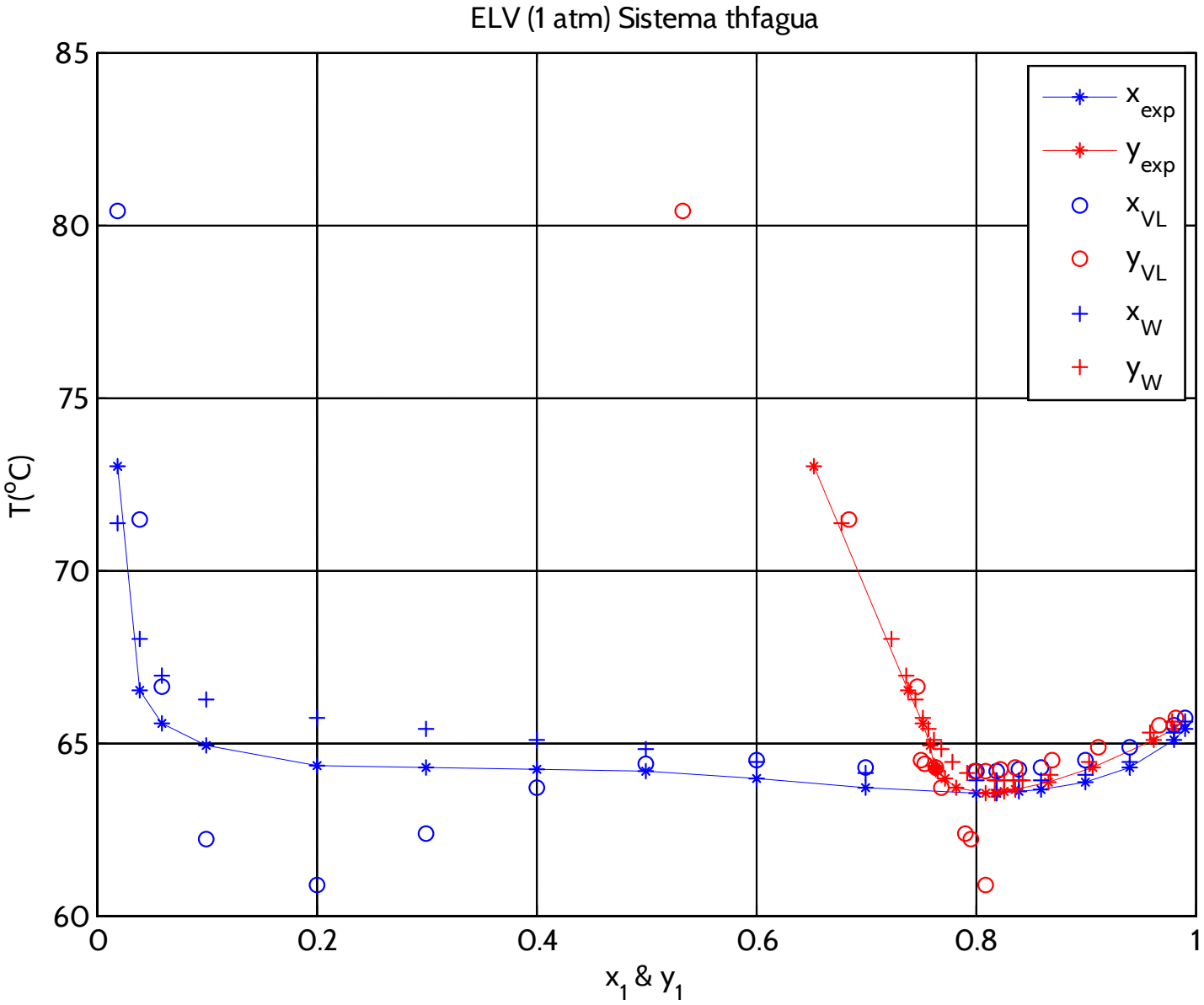

G^E para ELV a 1 atm
GE/x1/x2
GE/x1/x2(cal/mol)
x1
3000
2800
2600
2400
2200
2000
1800
1600
1400
0
0.5
1



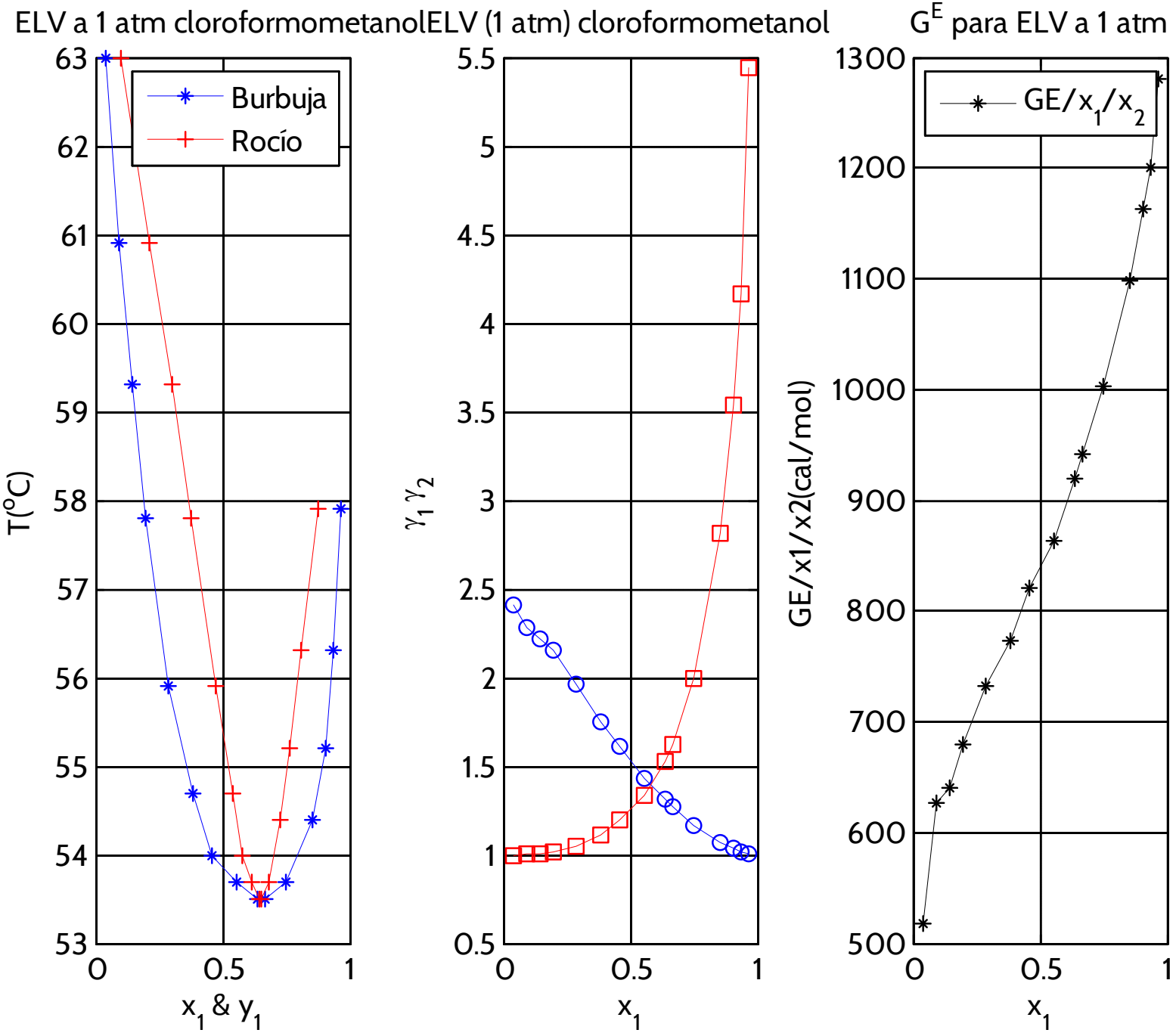

ELV (1 atm) thfagua
Exp
Margules
van Laar
Wilson
ω_1/ω_2(%)=95.8084
μ_1/μ_2(%)=95.1087
v_1^o/v_2^o(%)=451.3005
GE/x1/x2
x_1
4.5
4
3.5
3
2.5
2
1.5
0
0.5
1

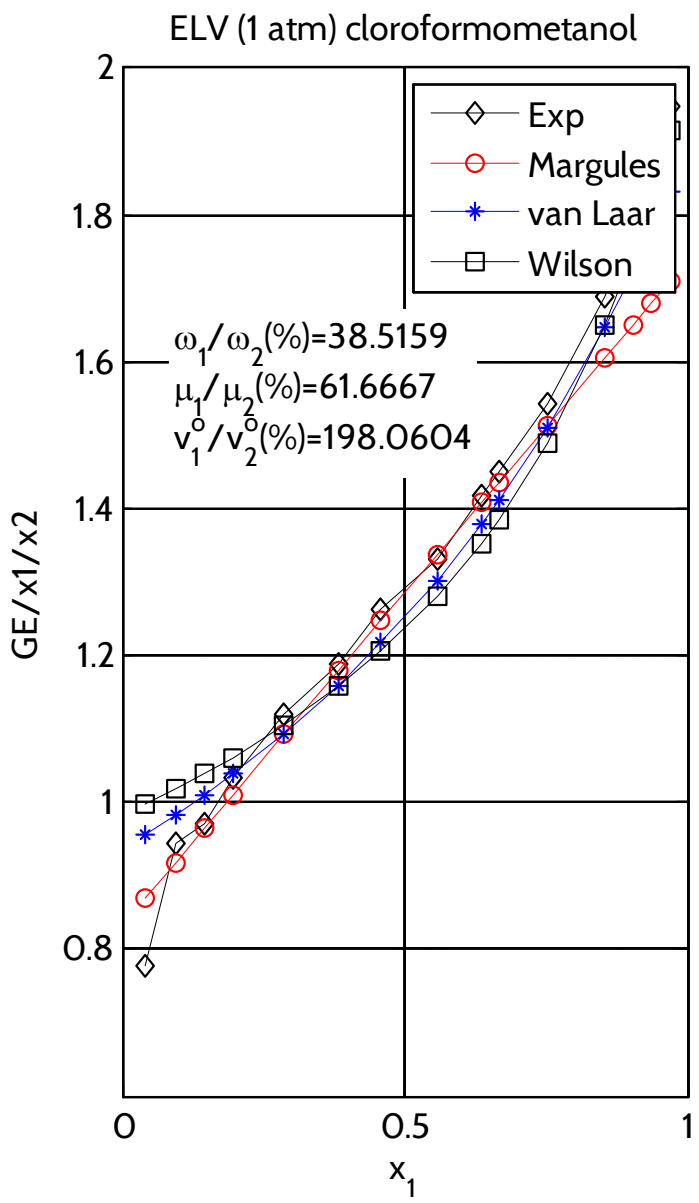

Errores de modelado para G^E
Margules
van Laar
Wilson
Error Absoluto (%)
x_1
35
30
25
20
15
10
5
0
-5
0
0.5
1

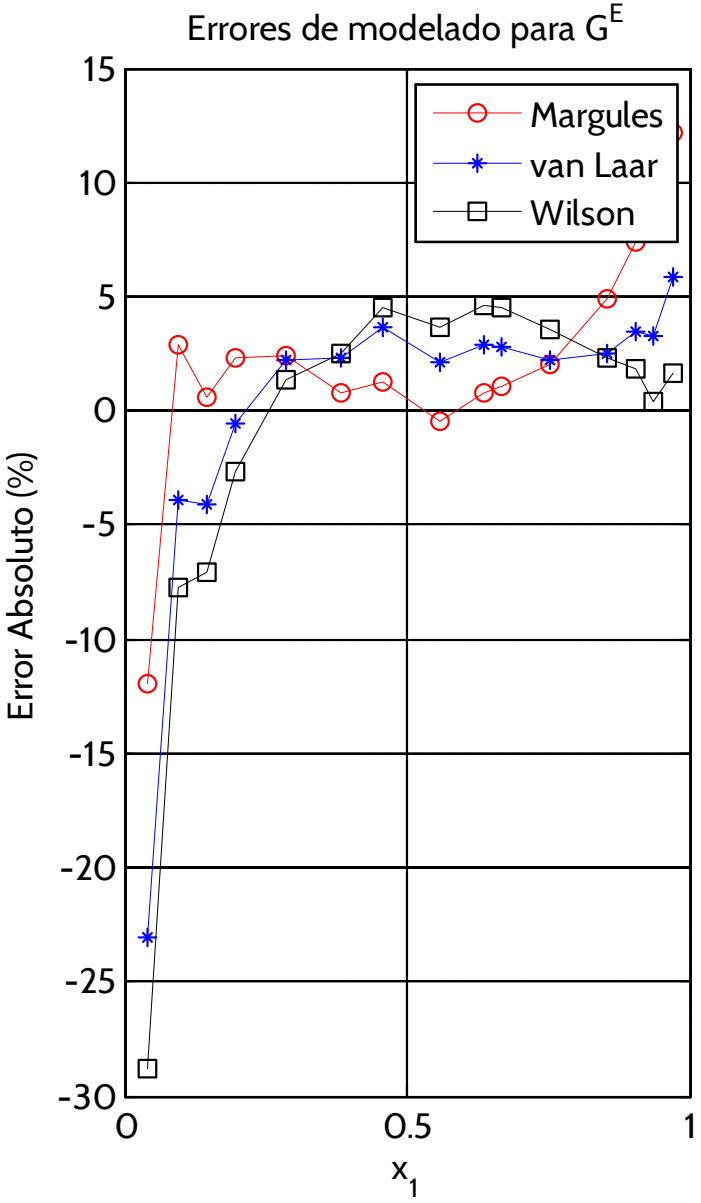


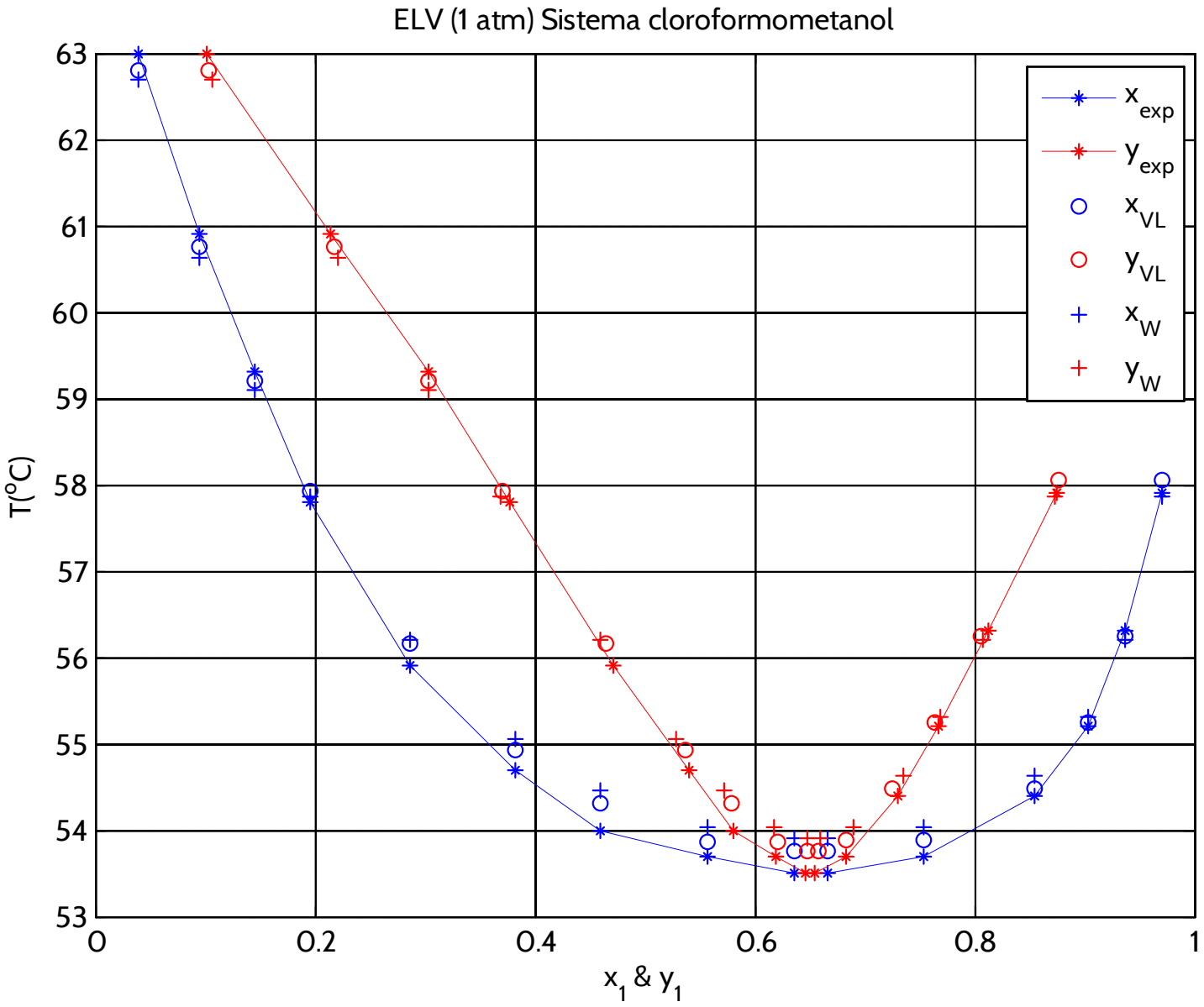

ELV (1 atm) Sistema thfagua
85
80
75
70
65
60
T(°C)
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
x1 & y1
xexp
yexp
xVL
yVL
xW
yW

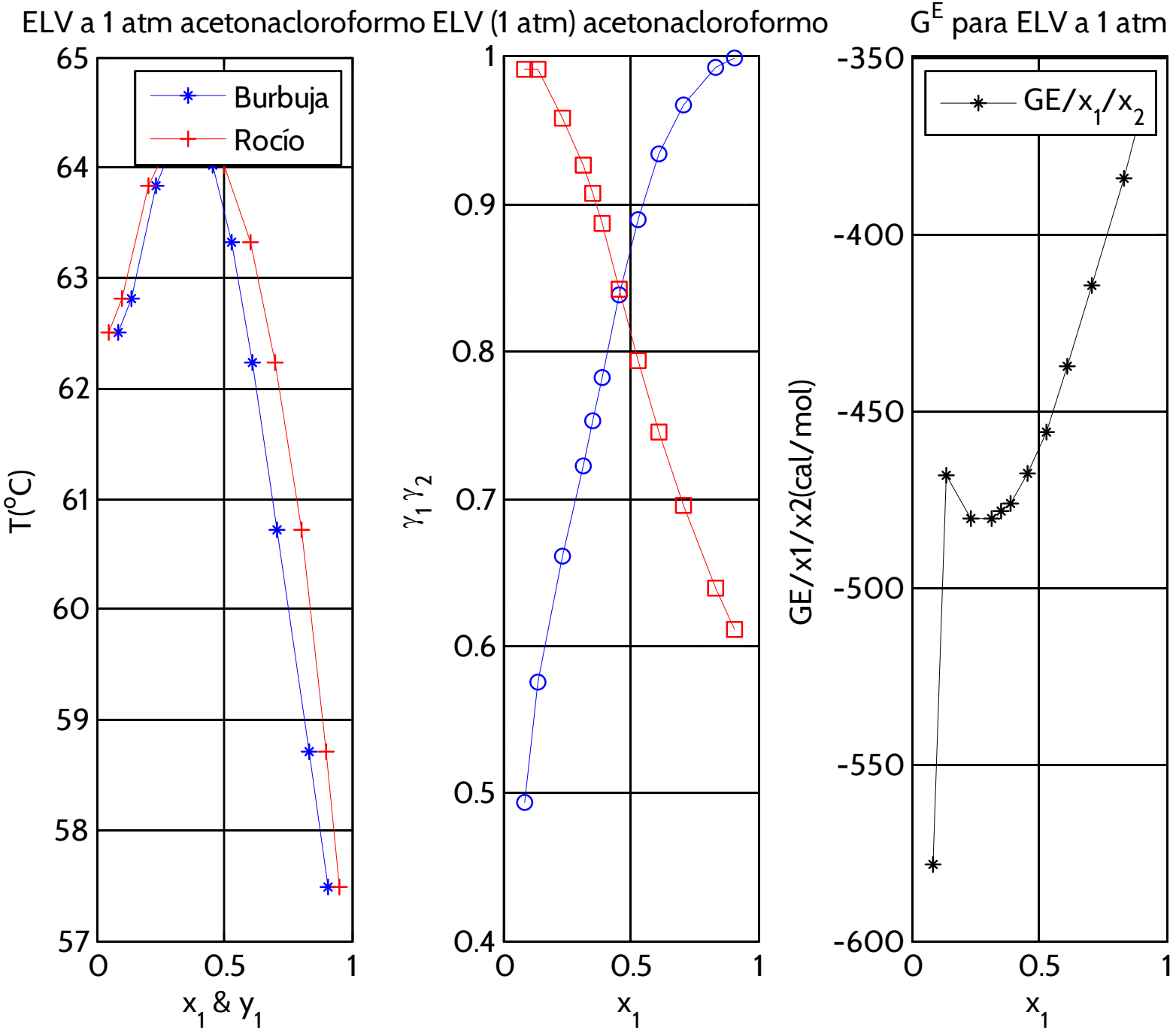
Sistema orgánico-orgánico

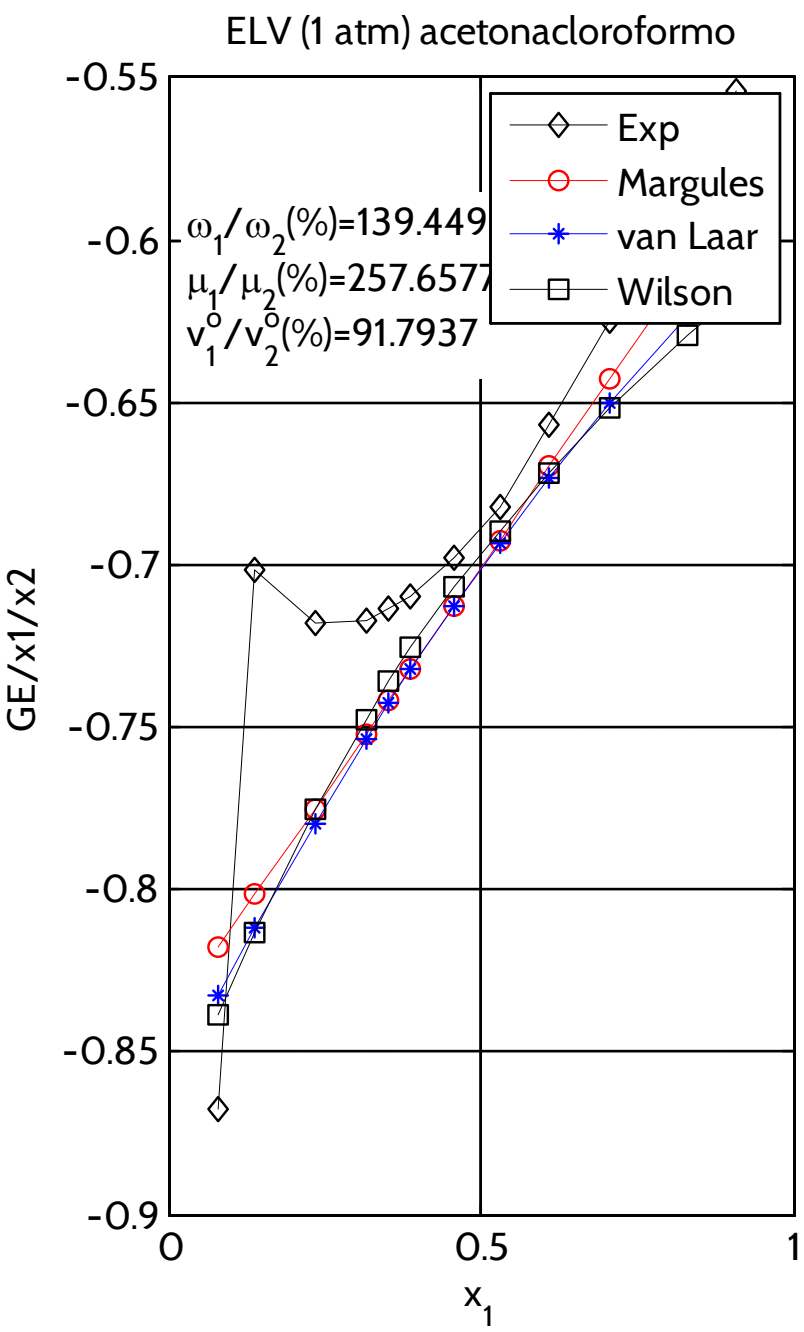

ELV a 1 atm cloroformometanol
Burbuja
Rocío
T(°C)
x1 & y1
ELV (1 atm) cloroformometanol
γ1 γ2
x1
G^E para ELV a 1 atm
GE/x1/x2
GE/x1/x2(cal/mol)
x1

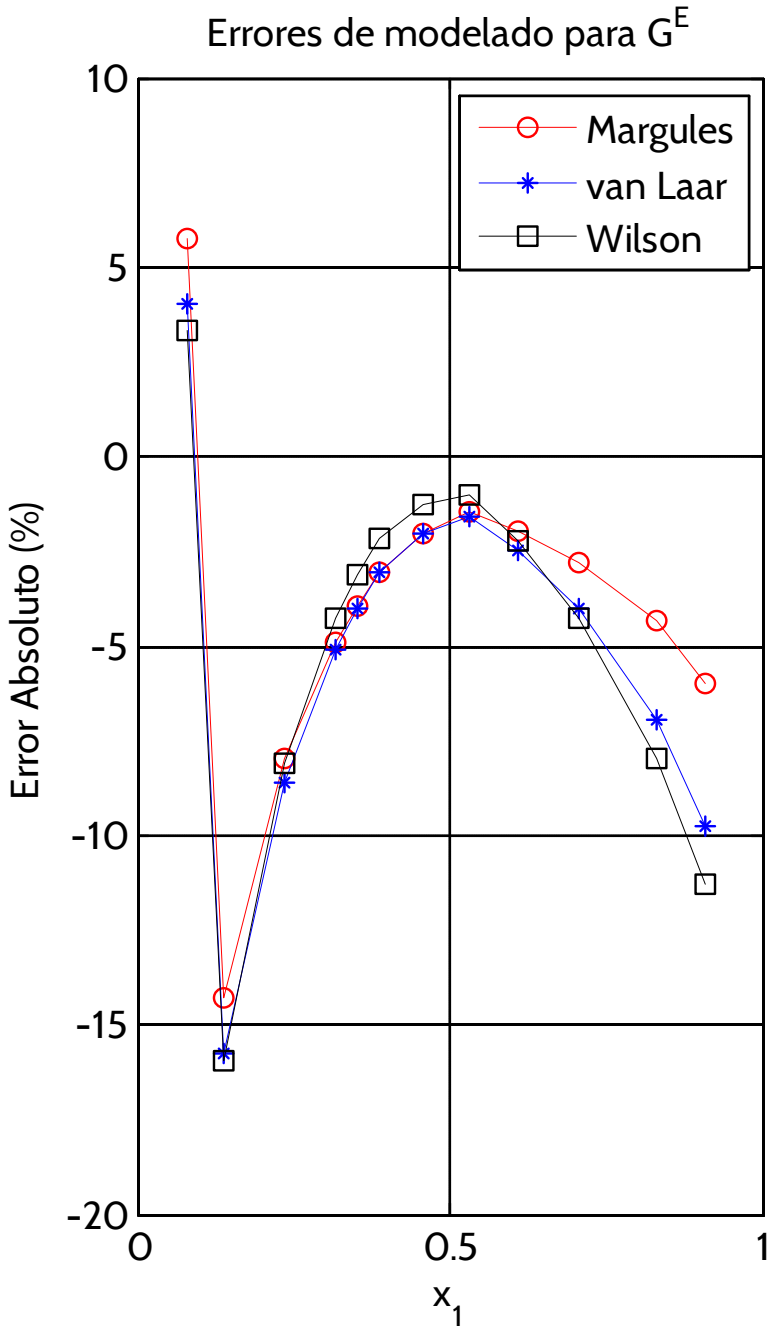

ELV (1 atm) cloroformometanol
Exp
Margules
van Laar
Wilson
ω_1/ω_2(%)=38.5159
μ_1/μ_2(%)=61.6667
v_1^o/v_2^o(%)=198.0604
GE/x1/x2
x_1
2
1.8
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0
0.5
1

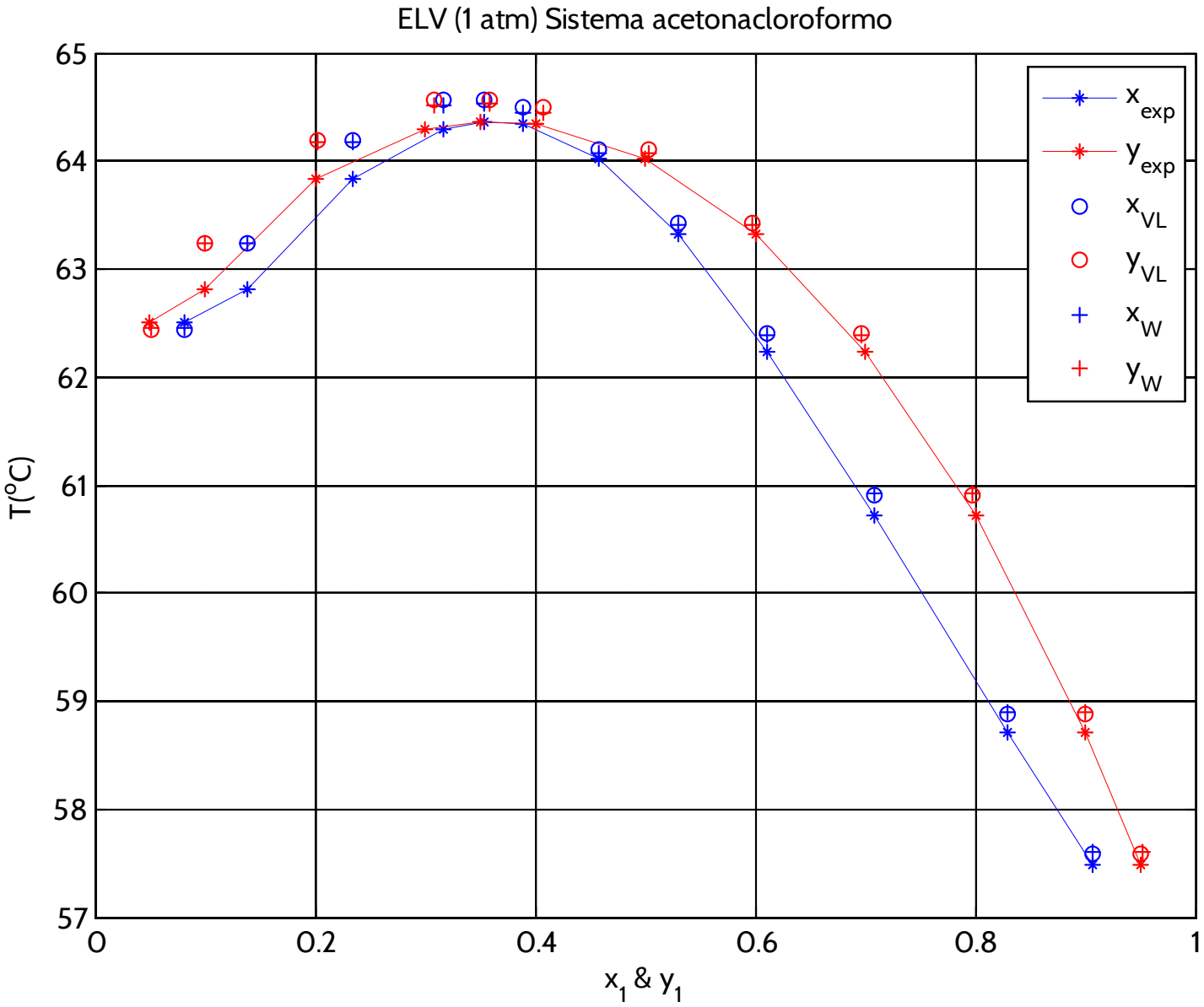

Errores de modelado para G^E
Margules
van Laar
Wilson
Error Absoluto (%)
x_1
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
0
0.5
1

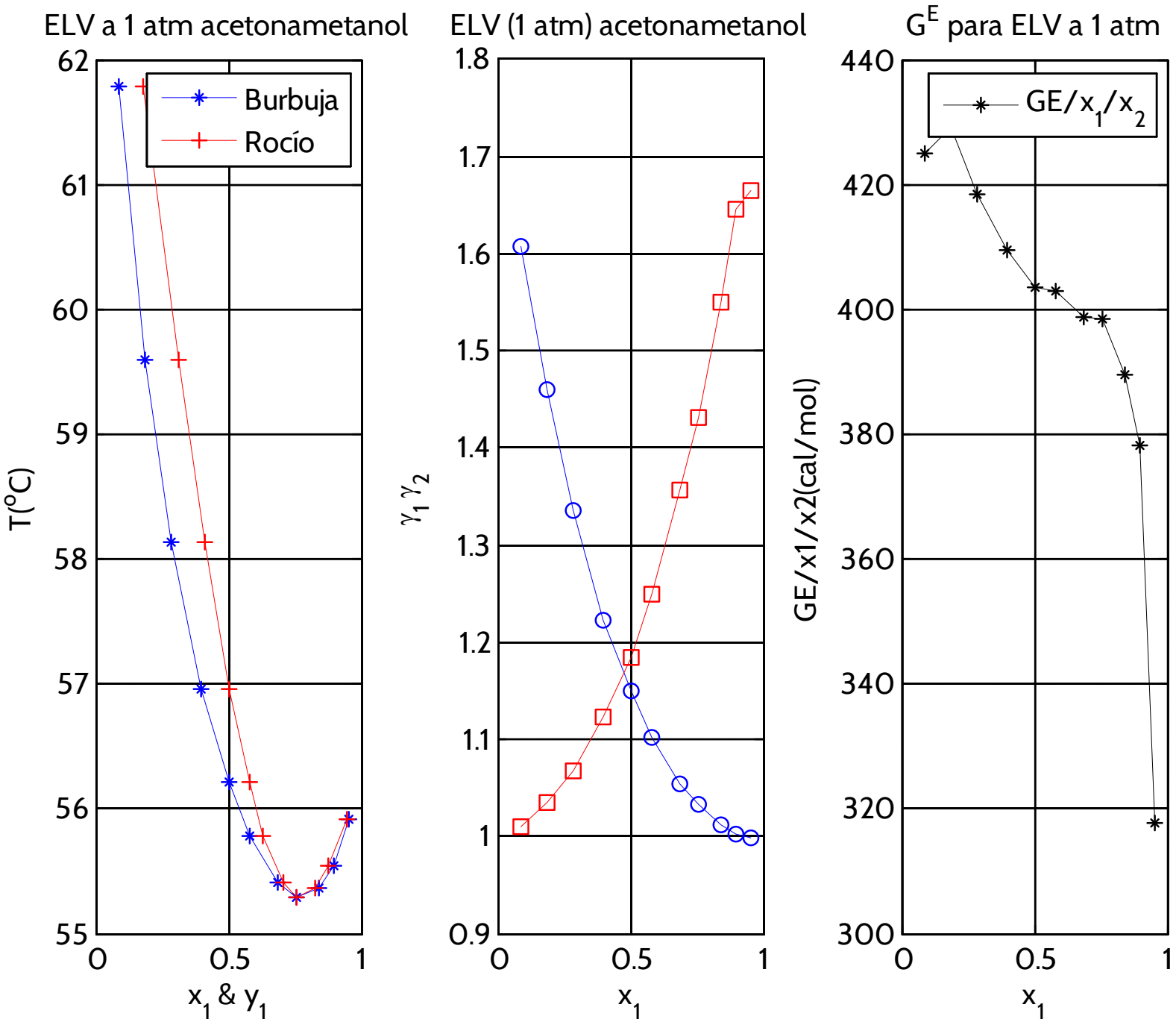

ELV (1 atm) Sistema cloroformometanol
T(°C)
x1 & y1
63
62
61
60
59
58
57
56
55
54
53
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
xexp
yexp
xVL
yVL
xW
yW

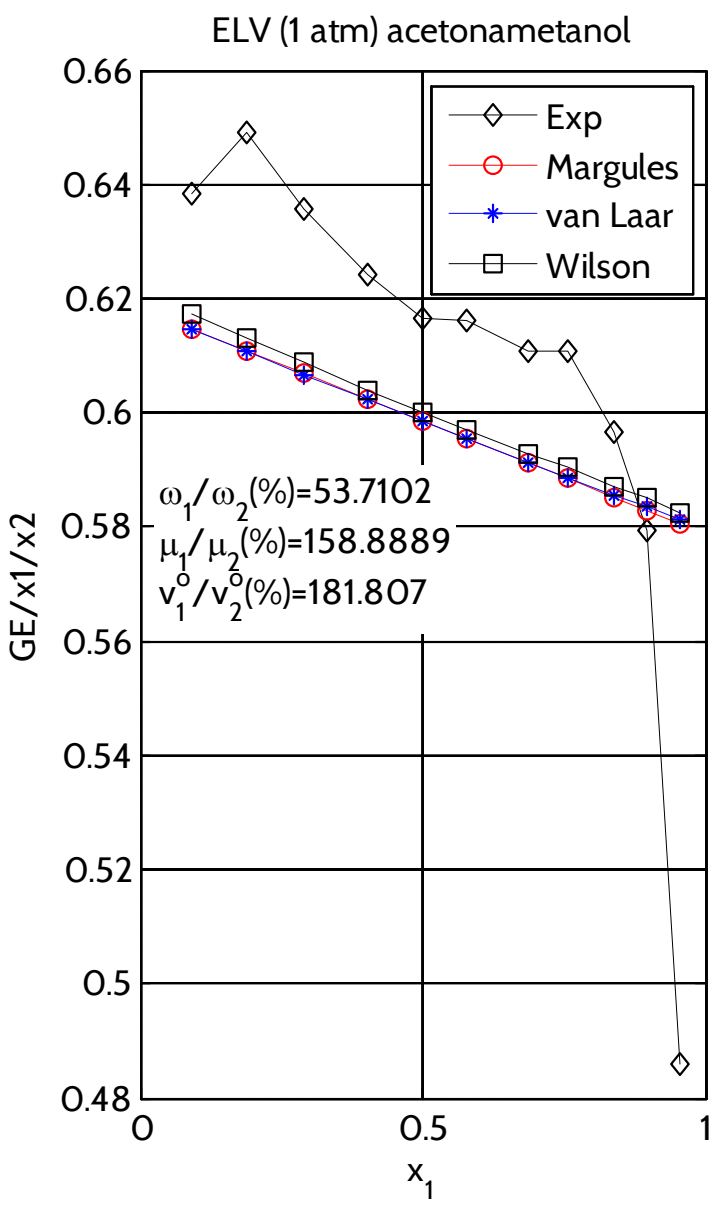

ELV a 1 atm acetonacloroformo
Burbuja
Rocío
T(°C)
x1 & y1
ELV (1 atm) acetonacloroformo
γ1 γ2
x1
G^E para ELV a 1 atm
GE/x1/x2
GE/x1/x2(cal/mol)
x1

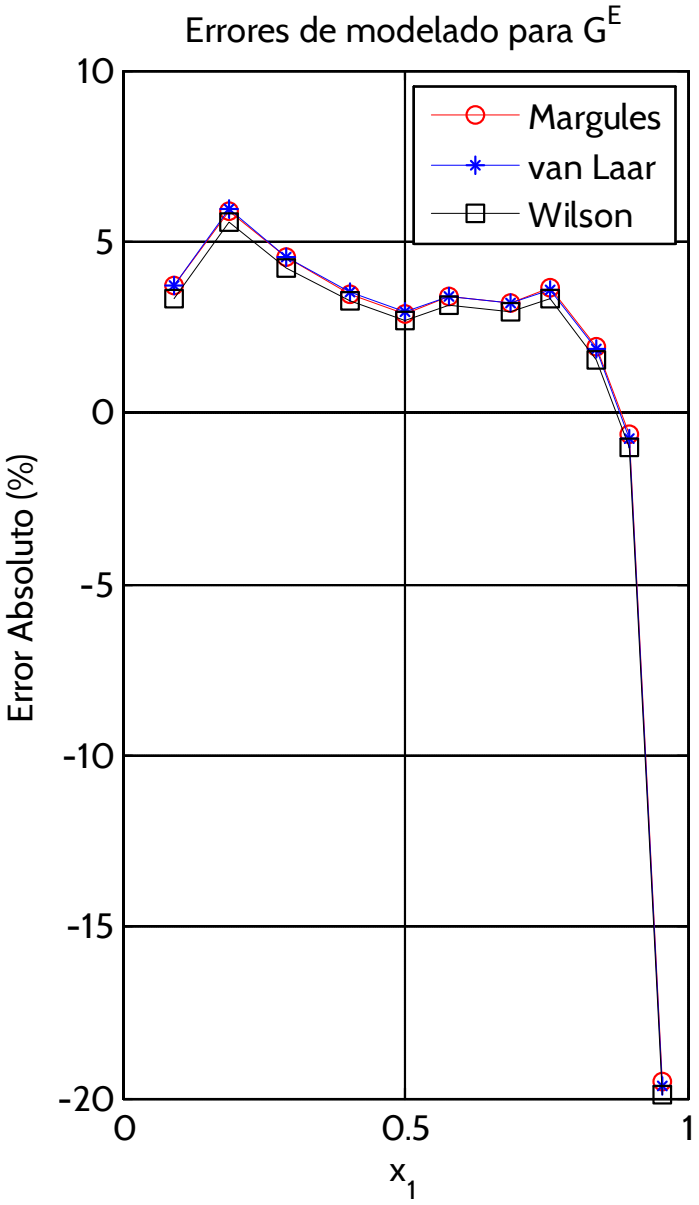

ELV (1 atm) acetonacloroformo
Exp
Margules
van Laar
Wilson
ω1/ω2(%)=139.449
μ1/μ2(%)=257.6577
v°1/v°2(%)=91.7937
GE/x1/x2
x1
-0.55
-0.6
-0.65
-0.7
-0.75
-0.8
-0.85
-0.9
0
0.5
1

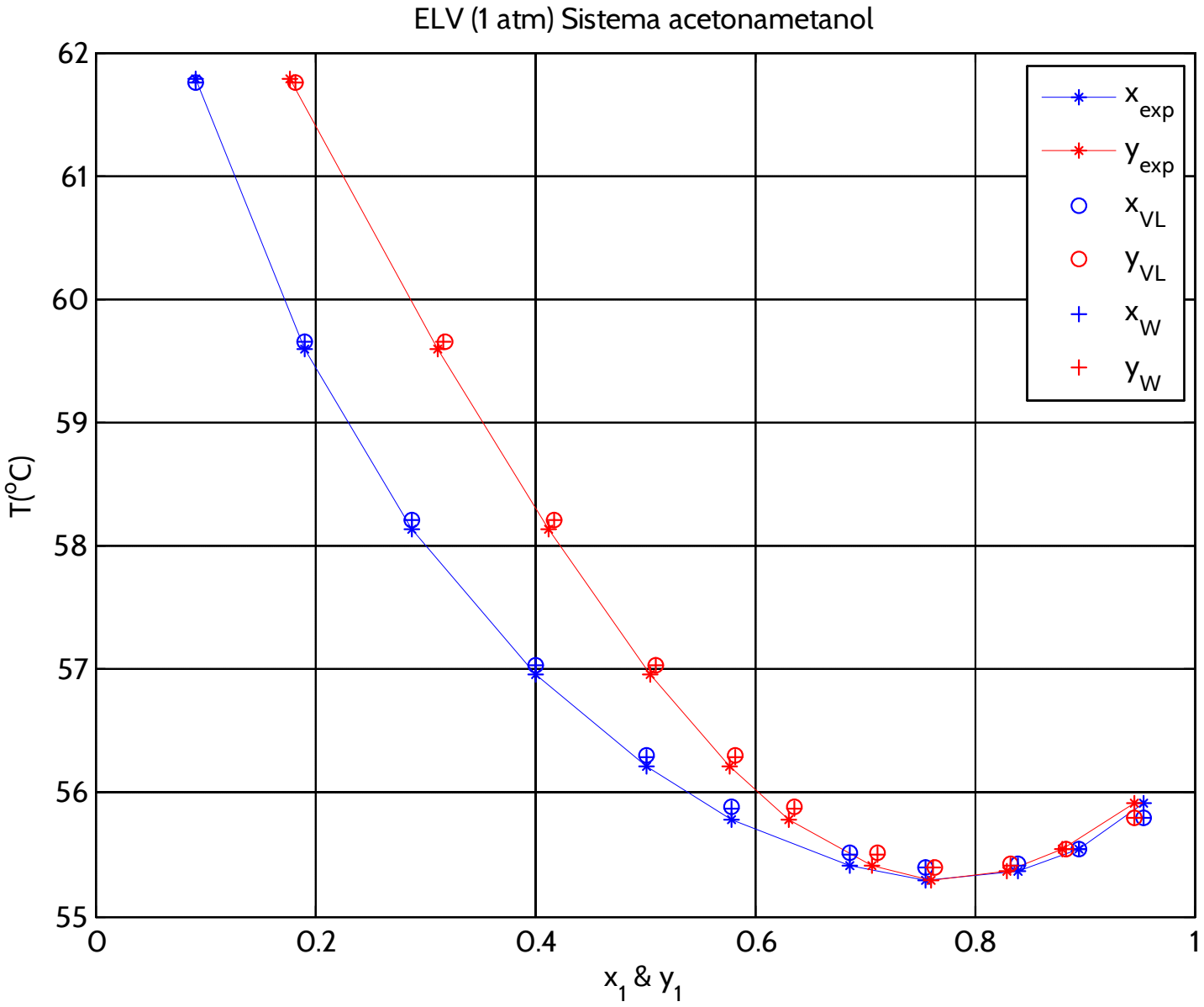

Errores de modelado para G^E
Margules
van Laar
Wilson
Error Absoluto (%)
x1
10
5
0
-5
-10
-15
-20
0
0.5
1

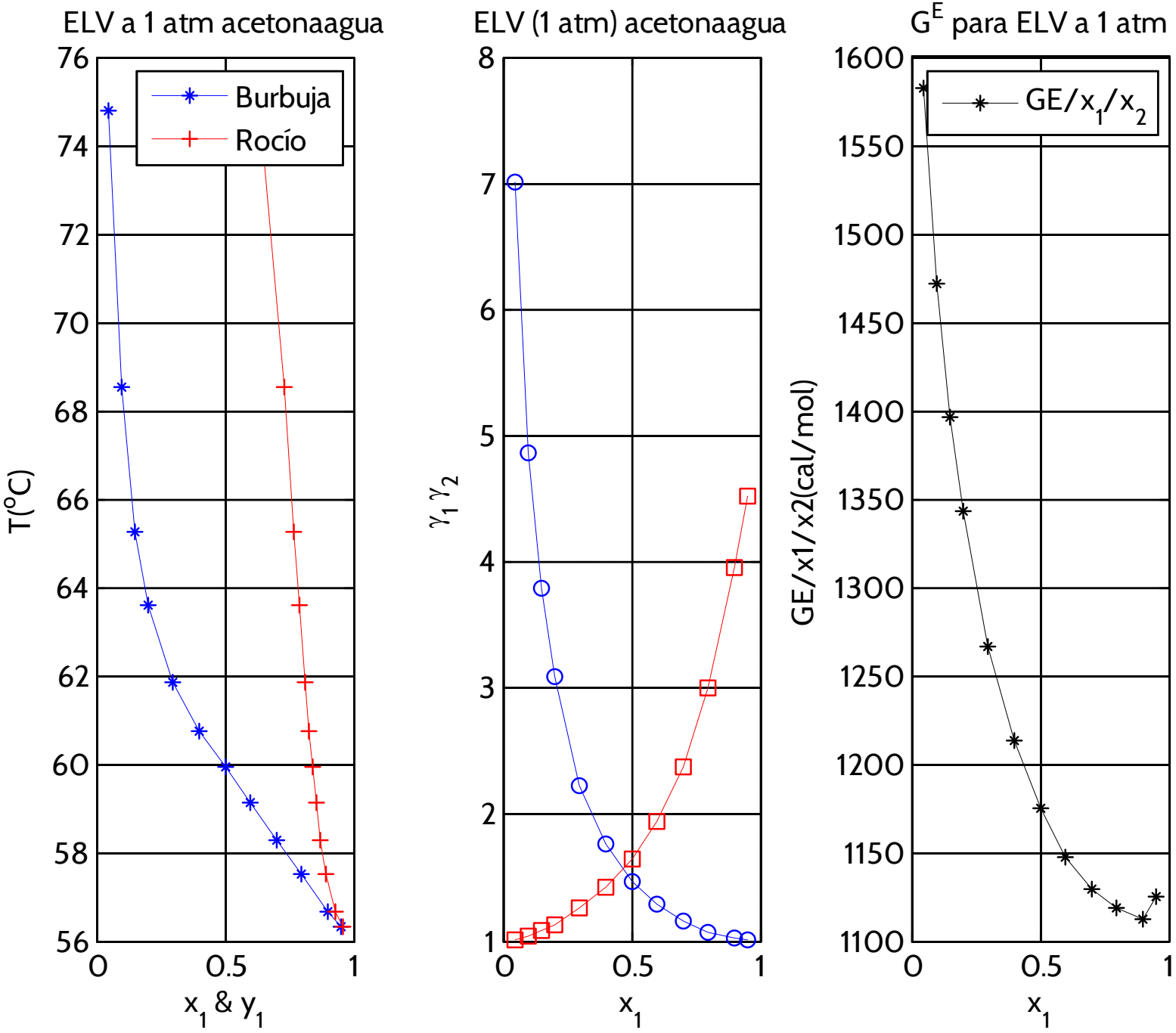

ELV (1 atm) Sistema acetonacloroformo
T(°C)
x1 & y1
65
64
63
62
61
60
59
58
57
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
xexp
yexp
xVL
yVL
xW
yW

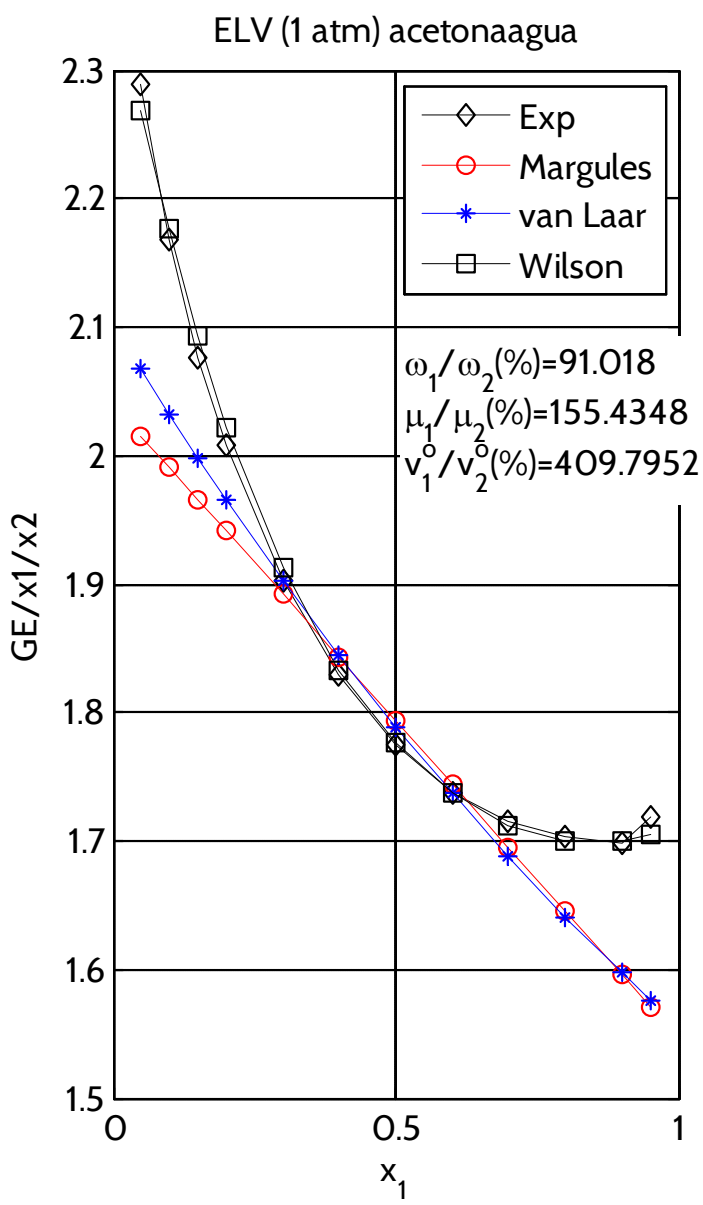

ELV a 1 atm acetonametanol
Burbuja
Rocío
T(°C)
62
61
60
59
58
57
56
55
0
0.5
1
x1 & y1
ELV (1 atm) acetonametanol
γ1 γ2
1.8
1.7
1.6
1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
1
0.9
0
0.5
1
x1
GE para ELV a 1 atm
GE/x1/x2
GE/x1/x2(cal/mol)
440
420
400
380
360
340
320
300
0
0.5
1
x1

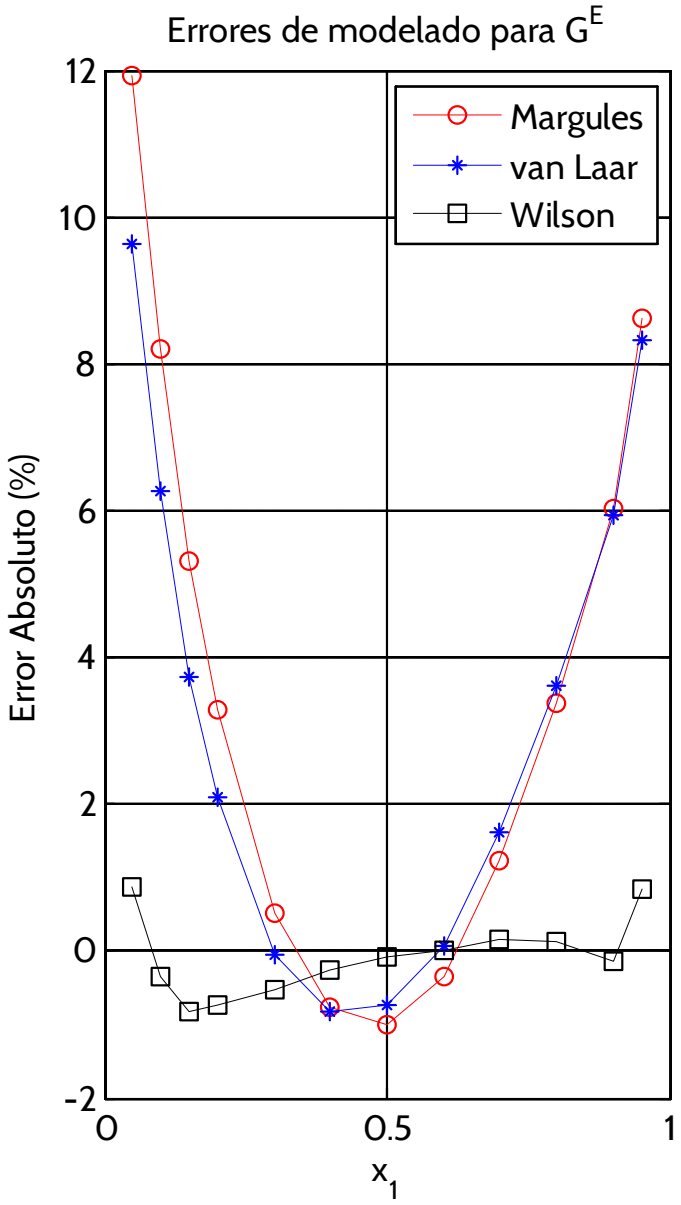

ELV (1 atm) acetonametanol
Exp
Margules
van Laar
Wilson
ω_1/ω_2(%)=53.7102
μ_1/μ_2(%)=158.8889
v_1^o/v_2^o(%)=181.807
GE/x1/x2
x_1
0.66
0.64
0.62
0.6
0.58
0.56
0.54
0.52
0.5
0.48
0
0.5
1

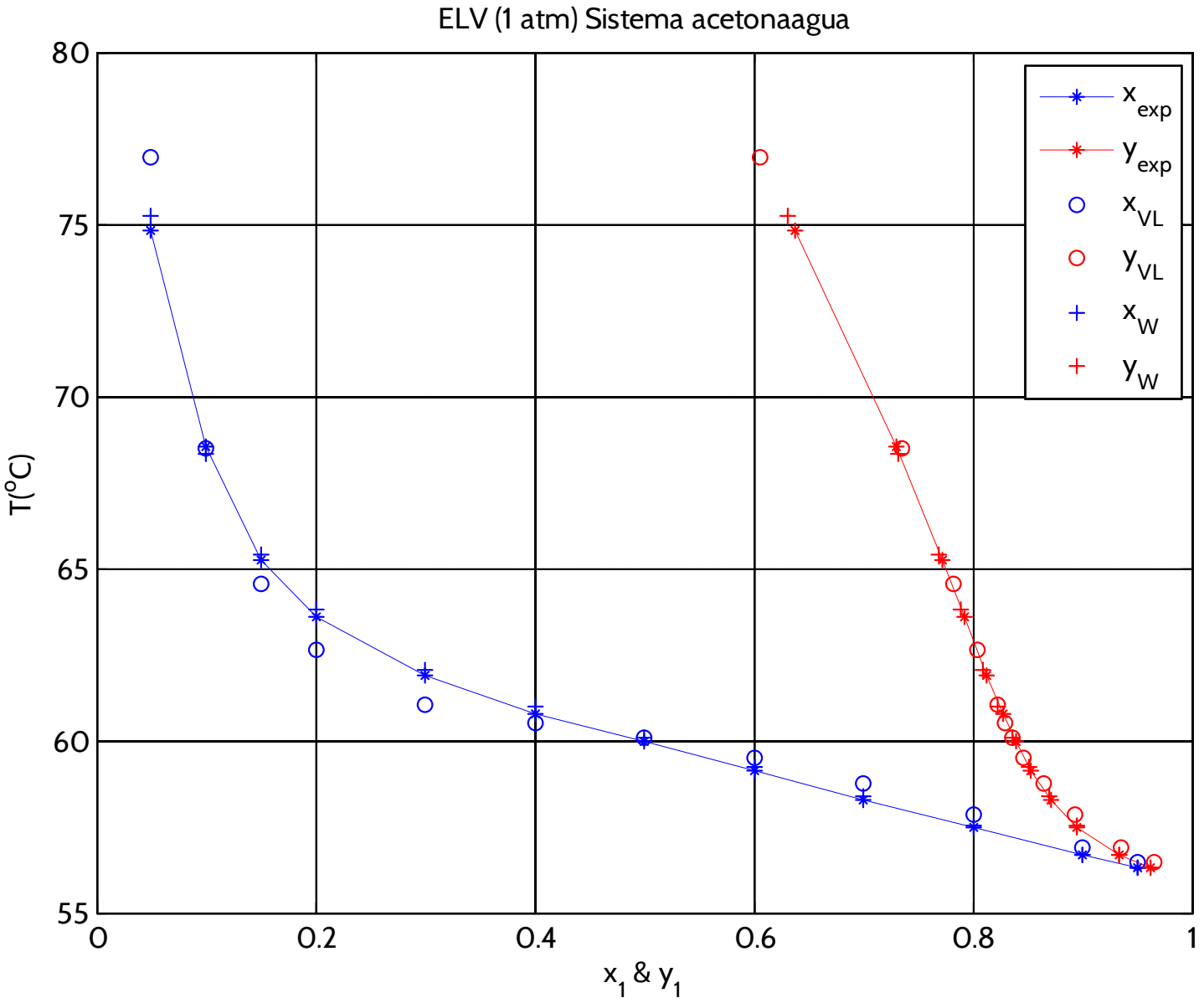

Errores de modelado para G^E
Margules
van Laar
Wilson
Error Absoluto (%)
x_1
10
5
0
-5
-10
-15
-20
0
0.5
1


ELV (1 atm) Sistema acetonametanol
62
61
60
59
58
57
56
55
T(°C)
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
x1 & y1
xexp
yexp
xVL
yVL
xW
yW

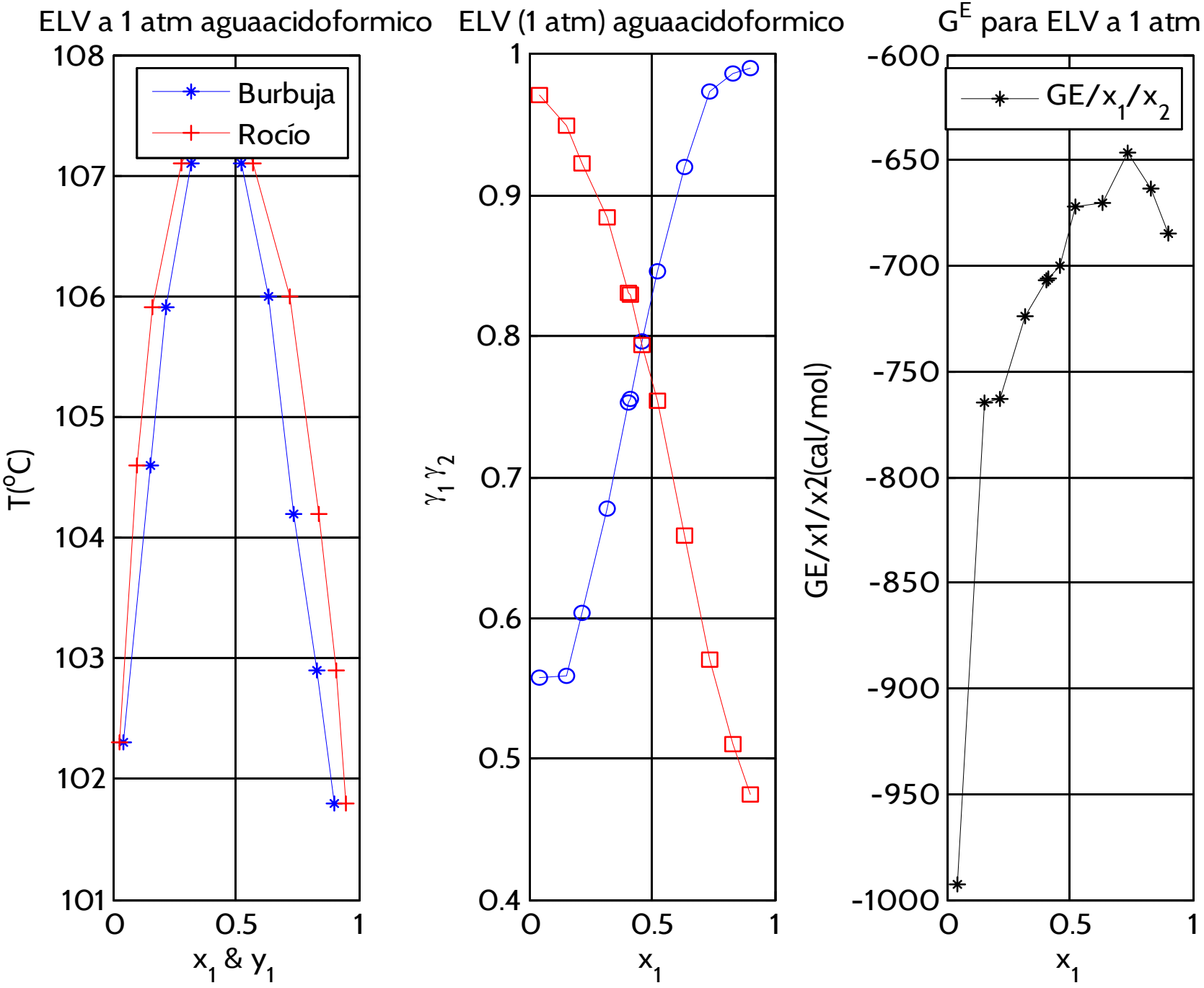

ELV a 1 atm acetonaagua
Burbuja
Rocío
T(°C)
x1 & y1
ELV (1 atm) acetonaagua
γ1 γ2
x1
G^E para ELV a 1 atm
GE/x1/x2
GE/x1/x2(cal/mol)
x1

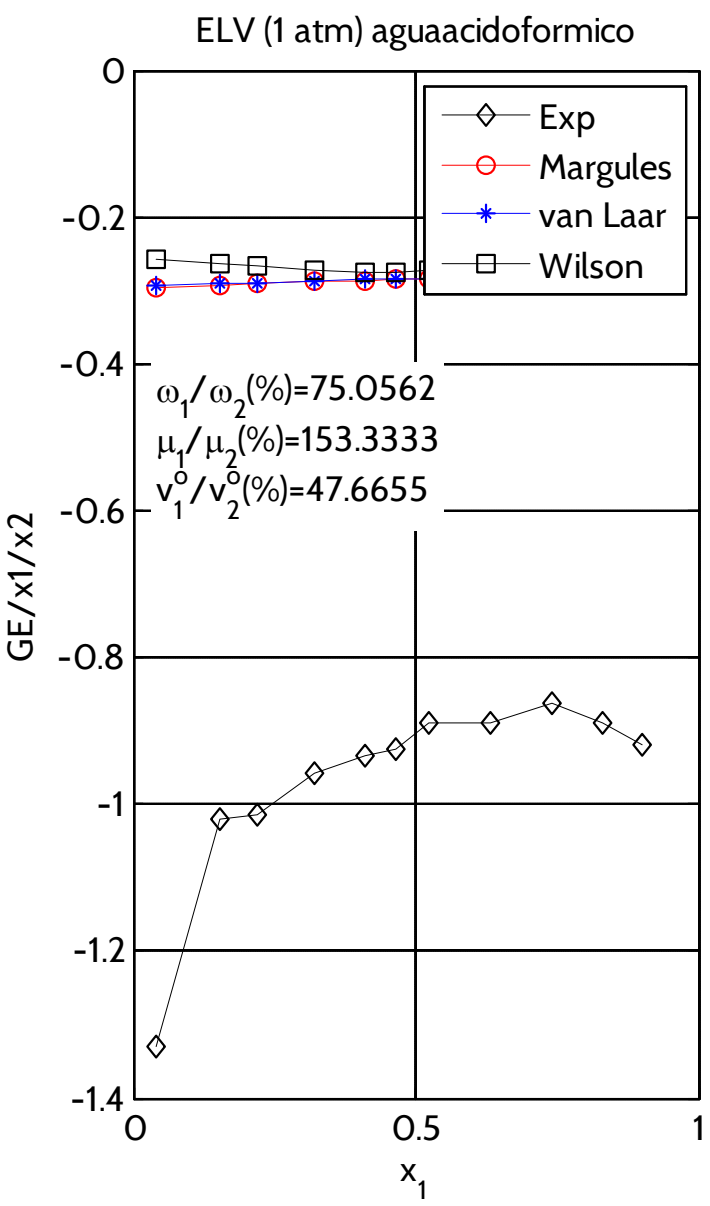

ELV (1 atm) acetonaagua
GE/x1/x2
x1
Exp
Margules
van Laar
Wilson
ω1/ω2(%)=91.018
μ1/μ2(%)=155.4348
v1o/v2o(%)=409.7952
2.3
2.2
2.1
2
1.9
1.8
1.7
1.6
1.5
0
0.5
1

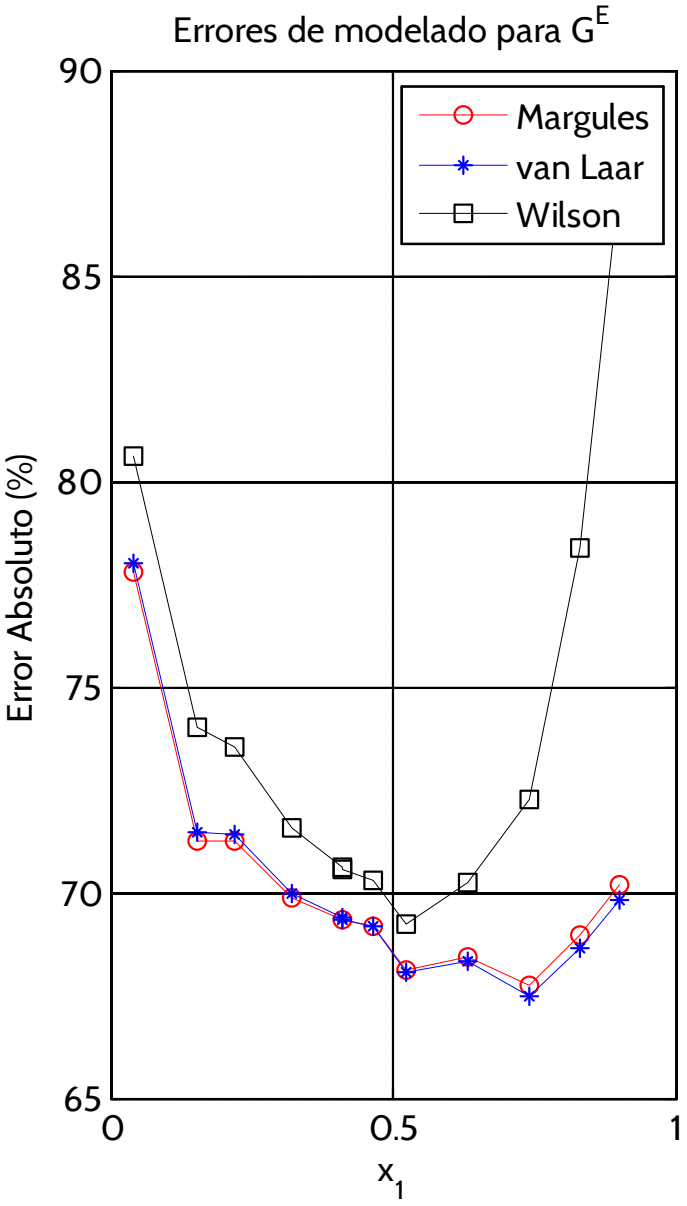

Errores de modelado para GE
Error Absoluto (%)
x1
Margules
van Laar
Wilson
12
10
8
6
4
2
0
-2
0
0.5
1

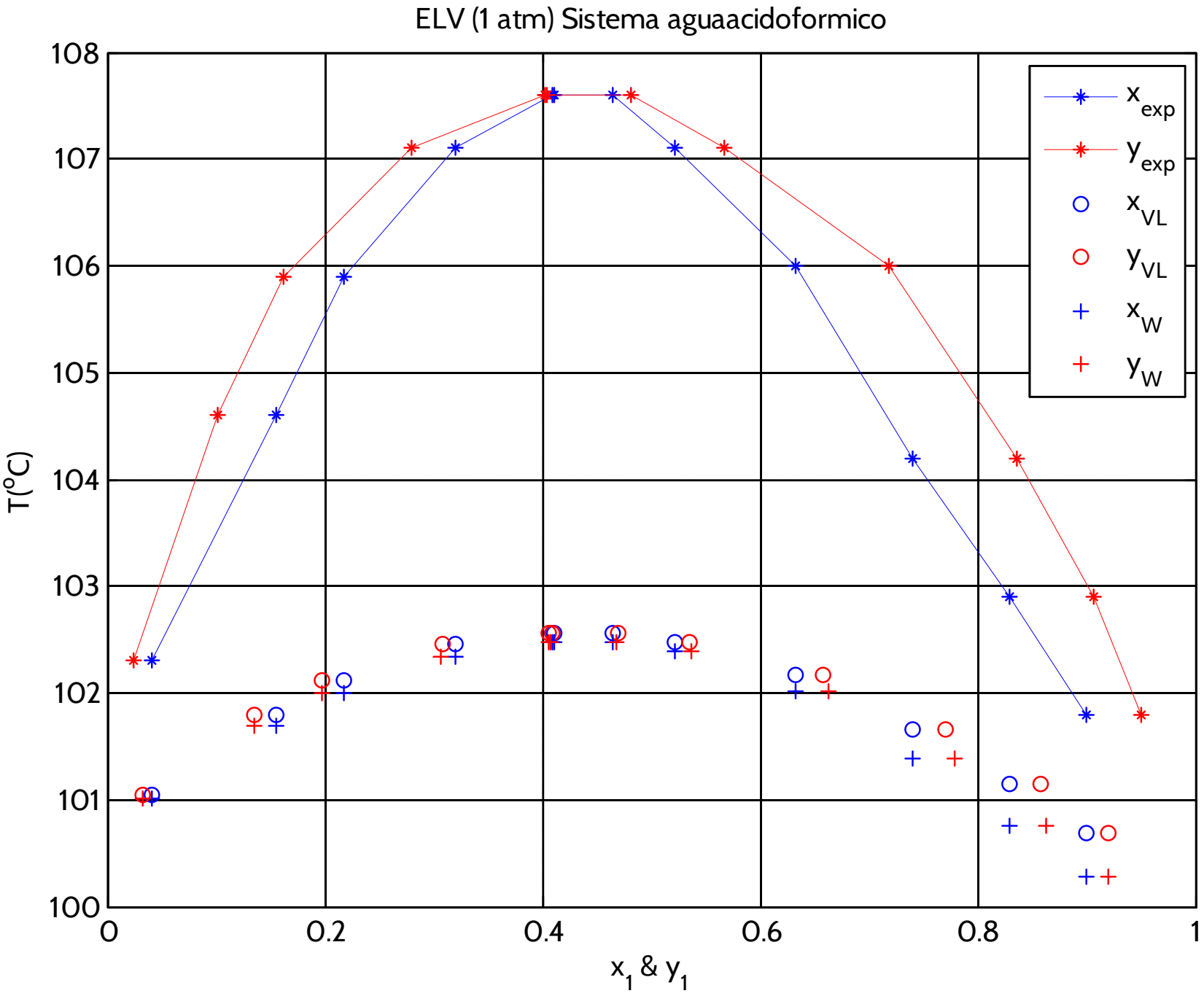

ELV (1 atm) Sistema acetonaagua
80
75
70
65
60
55
T(°C)
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
x1 & y1
xexp
yexp
xVL
yVL
xW
yW

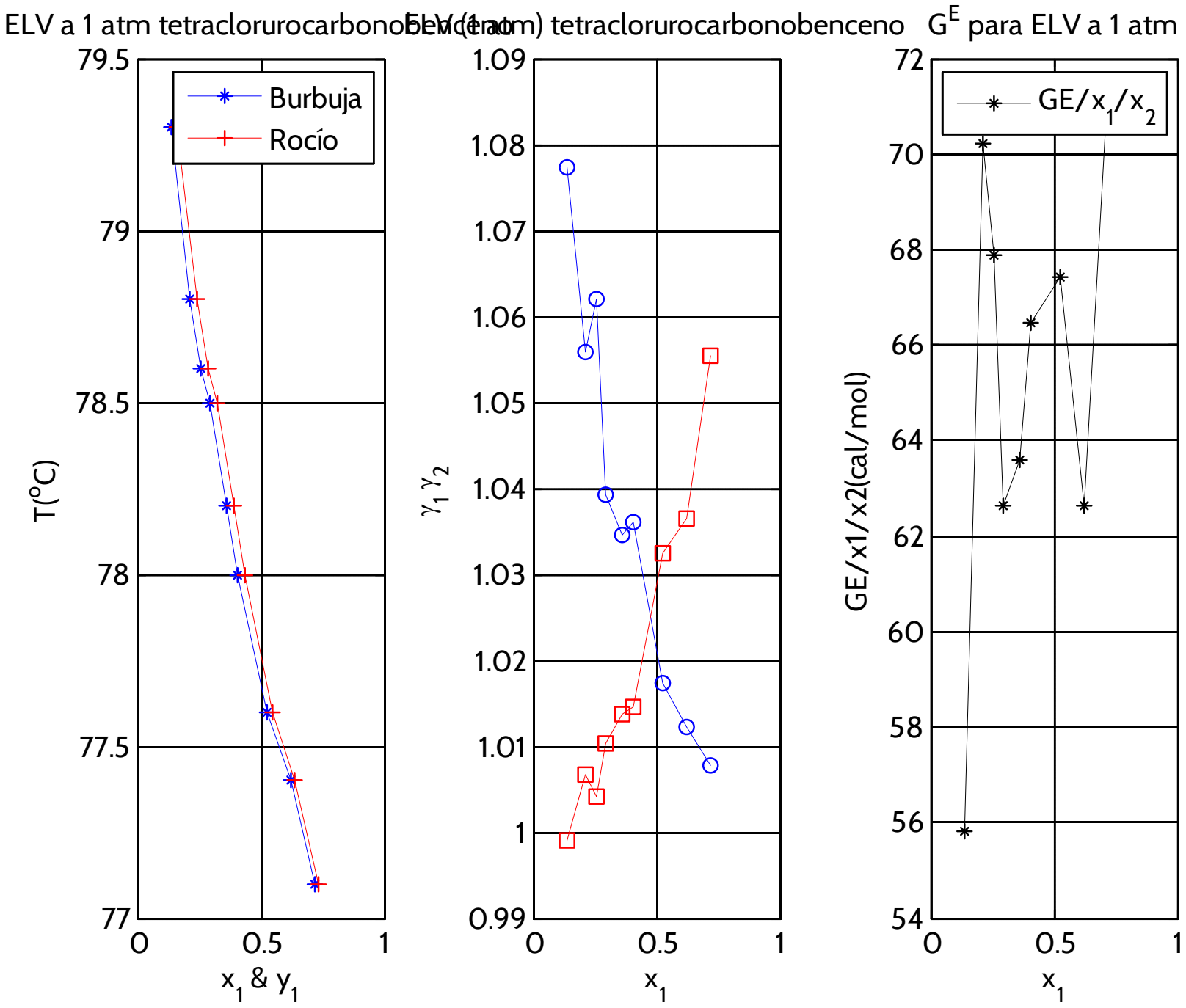
Sistemas ácido orgánico-agua

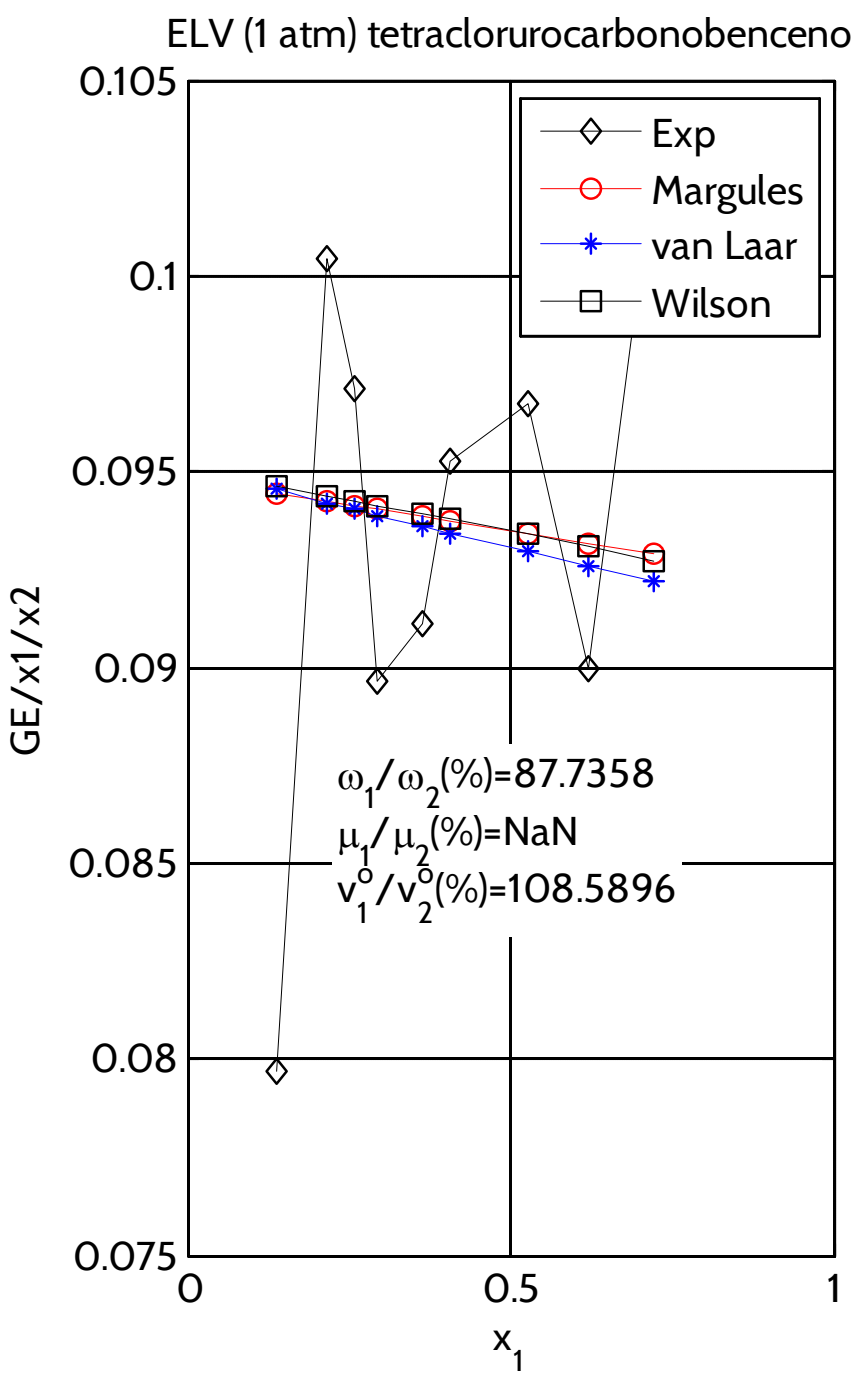

ELV a 1 atm aguaacidoformico
Burbuja
Rocío
T(°C)
x1 & y1
ELV (1 atm) aguaacidoformico
γ1 γ2
x1
GE para ELV a 1 atm
GE/x1/x2
GE/x1/x2(cal/mol)
x1

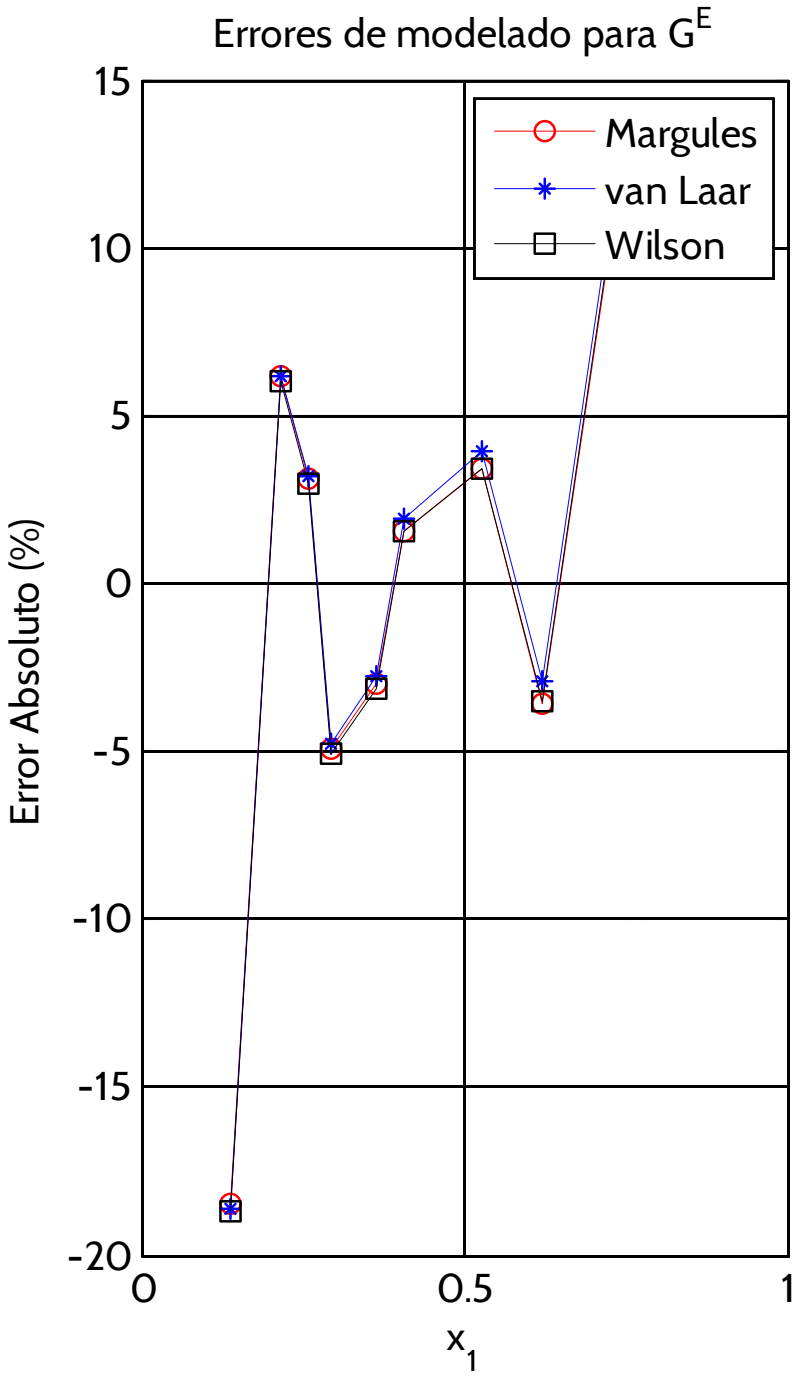

ELV (1 atm) aguaacidoformico
Exp
Margules
van Laar
Wilson
ω1/ω2(%)=75.0562
μ1/μ2(%)=153.3333
v°1/v°2(%)=47.6655
GE/x1/x2
x1
0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1
-1.2
-1.4
0
0.5
1

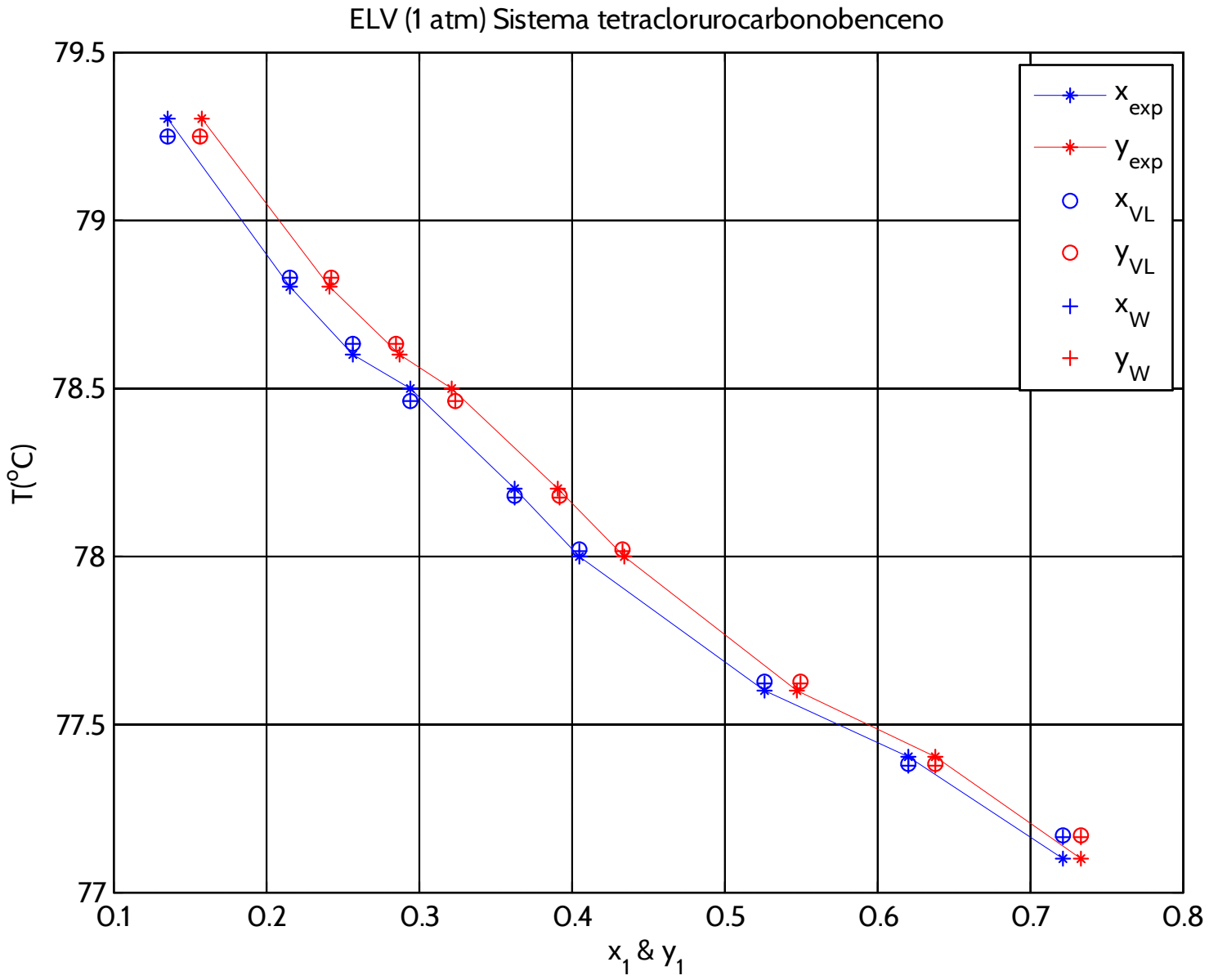

Errores de modelado para G^E
Margules
van Laar
Wilson
Error Absoluto (%)
x1
90
85
80
75
70
65
0
0.5
1

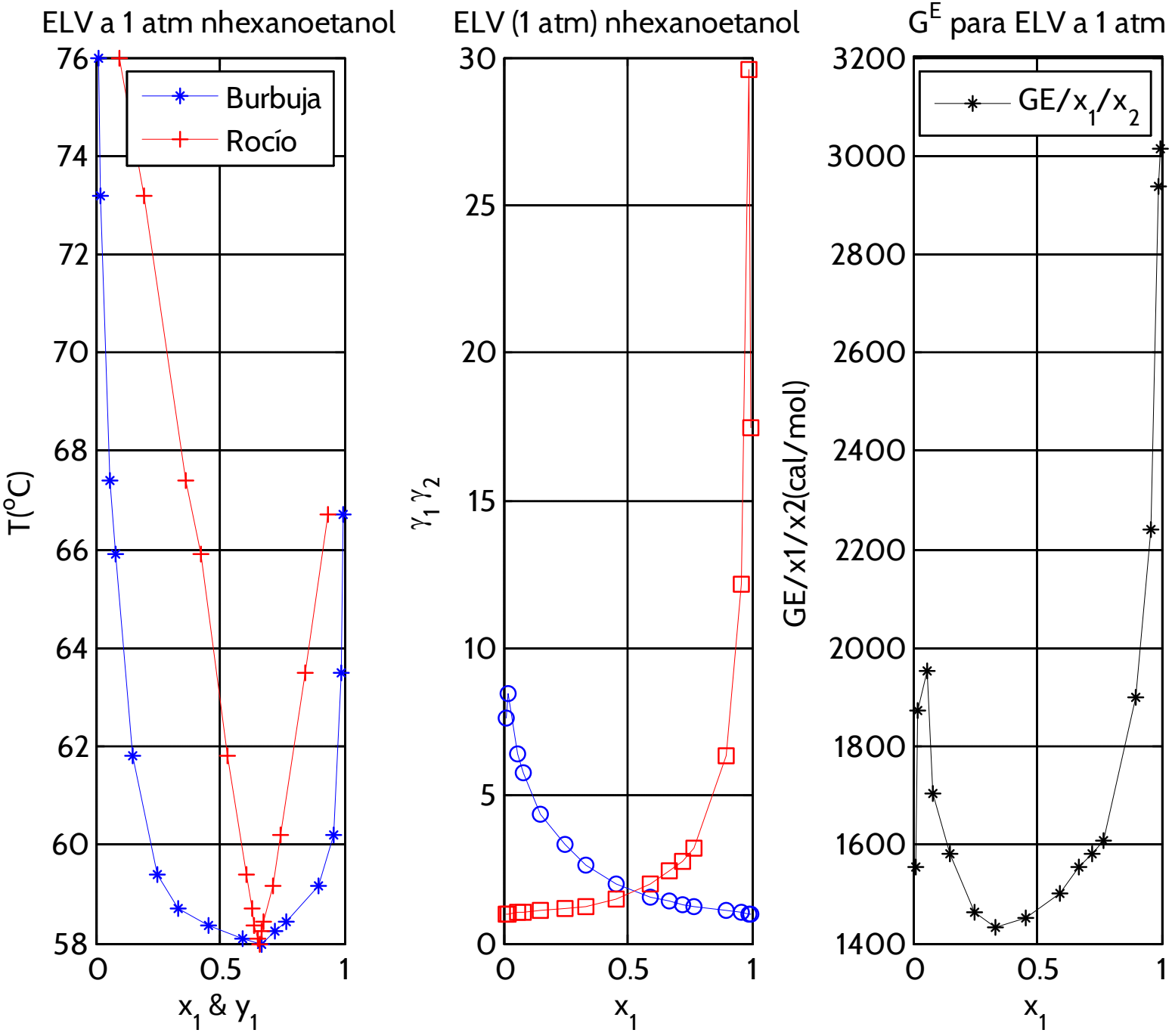

ELV (1 atm) Sistema aguaacidoformico
T(°C)
x1 & y1
108
107
106
105
104
103
102
101
100
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
xexp
yexp
xVL
yVL
xW
yW

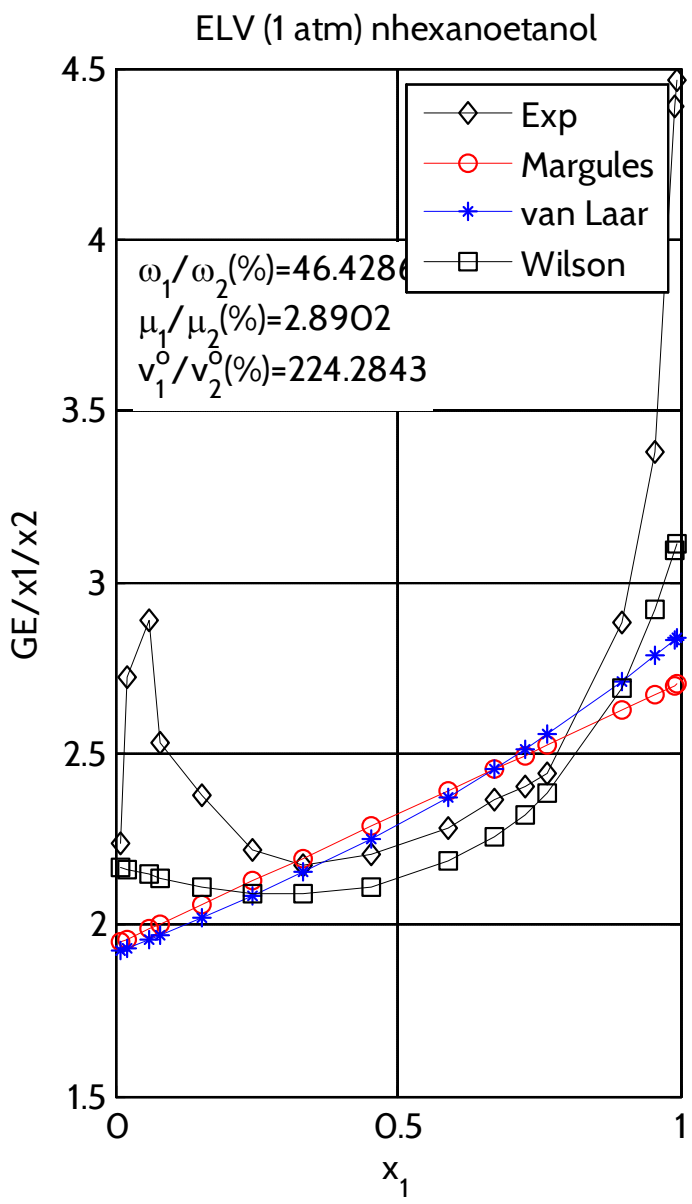

ELV a 1 atm tetraclorurocarbonobenceno
Burbuja
Rocío
T(°C)
x1 & y1
ELV (1 atm) tetraclorurocarbonobenceno
γ1 γ2
x1
GE para ELV a 1 atm
GE/x1/x2
GE/x1/x2(cal/mol)
x1

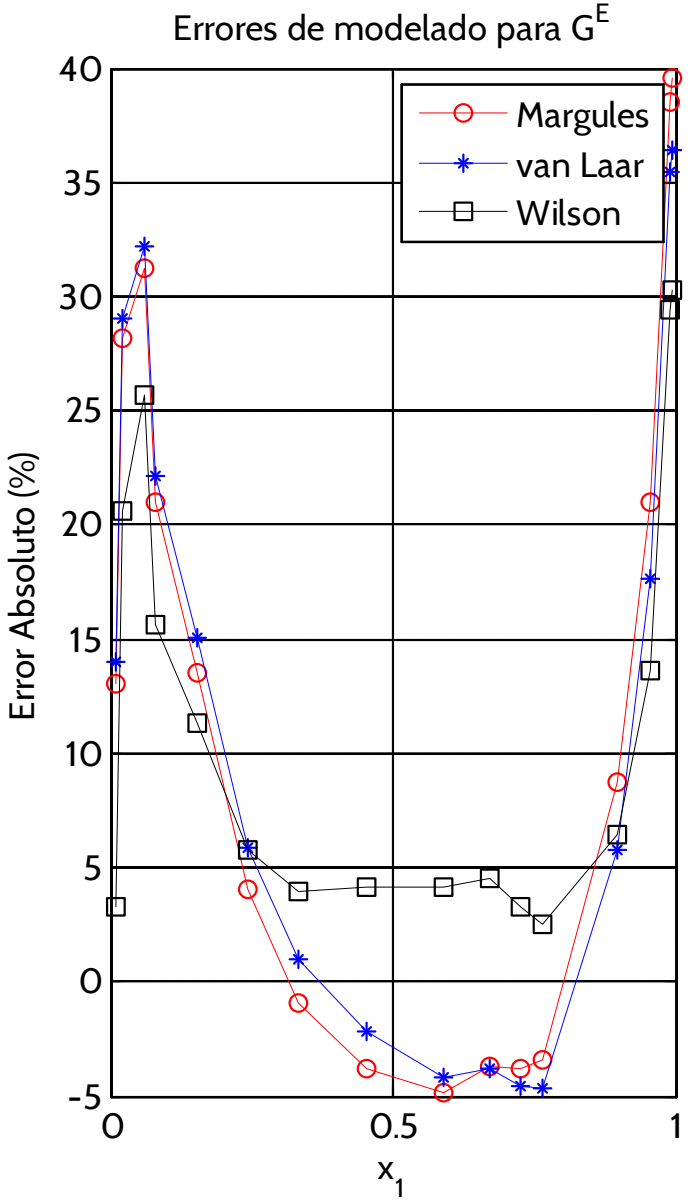

ELV (1 atm) tetraclorurocarbonobenceno
GE/x1/x2
x1
Exp
Margules
van Laar
Wilson
ω1/ω2(%)=87.7358
μ1/μ2(%)=NaN
v1o/v2o(%)=108.5896
0.105
0.1
0.095
0.09
0.085
0.08
0.075
0
0.5
1

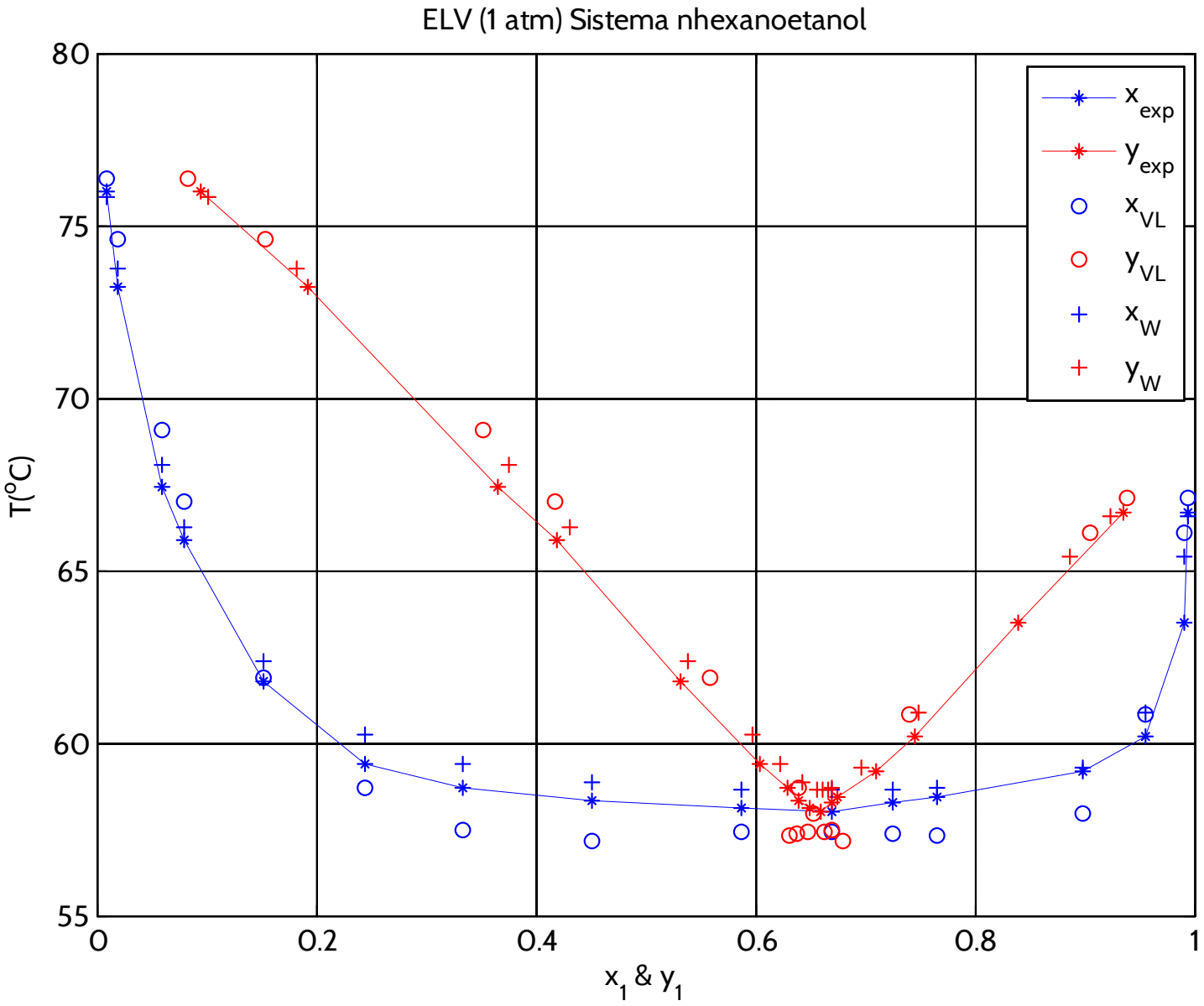

Errores de modelado para G^E
Error Absoluto (%)
x1
Margules
van Laar
Wilson
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20
0
0.5
1


ELV (1 atm) Sistema tetraclorurocarbonobenceno
79.5
79
78.5
78
77.5
77
T(°C)
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
x1 & y1
xexp
yexp
xVL
yVL
xW
yW


ELV a 1 atm nhexanoetanol
Burbuja
Rocío
T(°C)
x1 & y1
ELV (1 atm) nhexanoetanol
γ1 γ2
x1
GE para ELV a 1 atm
GE/x1/x2
GE/x1/x2(cal/mol)
x1


ELV (1 atm) nhexanoetanol
Exp
Margules
van Laar
Wilson
ω1/ω2(%)=46.4286
μ1/μ2(%)=2.8902
v1o/v2o(%)=224.2843
GE/x1/x2
x1
4.5
4
3.5
3
2.5
2
1.5
0
0.5
1


Errores de modelado para GE
Margules
van Laar
Wilson
Error Absoluto (%)
x1
40
35
30
25
20
15
10
5
0
-5
0
0.5
1


ELV (1 atm) Sistema nhexanoetanol
80
75
70
65
60
55
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
T(°C)
x1 & y1
xexp
yexp
xVL
yVL
xW
yW

Utilidad del enfoque gamma-phi

Aplicaciones de los modelos

Cambio de fase de una solución desde líquido a vapor a Presión constante

- Se realiza en un rango de temperaturas denominadas:
  - Temperatura de burbuja, donde se forma la primera burbuja de vapor
  - Temperatura de rocío, donde se evapora la última gota de líquido, o se forma la primera gota de líquido por condensación
- Para la construcción del diagrama de fases, sólo necesitamos la temperatura de burbuja

Temperatura de burbuja

- La presión de vapor de la solución se iguala con la presión externa presentándose el equilibrio termodinámico entre las fases líquido y vapor
- La presión de vapor de la solución es el resultado de la contribución de todos los componentes volátiles presentes
- Para una solución de un sistema binario de composición, x1 fracción molar en el componente más volátil, la presión de vapor de la solución “real” es:

$$P = x_1\gamma_1 P_1^o + x_2\gamma_2 P_2^o = \text{constante}$$

Donde: γ_1 y γ_1 son los coeficientes de actividad de los componentes, y P_1^o y P_2^o son las presiones de vapor de los compuestos puros a la temperatura de burbuja

Temperatura de burbuja

- Si se considera que la presión de vapor de cada compuesto puro sigue el modelo de Antoine:

$$P = x_1\gamma_1 P_1^o + x_2\gamma_2 P_2^o = \text{constante}$$

$$P_1^o = 10^{\left(A_1 - \frac{B_1}{T+C_1}\right)}$$

$$P_2^o = 10^{\left(A_2 - \frac{B_2}{T+C_2}\right)}$$

- Para una composición conocida se calculan los coeficientes de actividad, y luego se determina la temperatura a la cuál se igualan la presión de vapor de la solución y la presión exterior. Esta es la temperatura de burbuja, Tb

- La composición del vapor en el punto de burbuja es:

$$y_1 = \frac{x_1\gamma_1 P_1^o(Tb)}{P} \qquad y_2 = \frac{x_2\gamma_2 P_2^o(Tb)}{P}$$

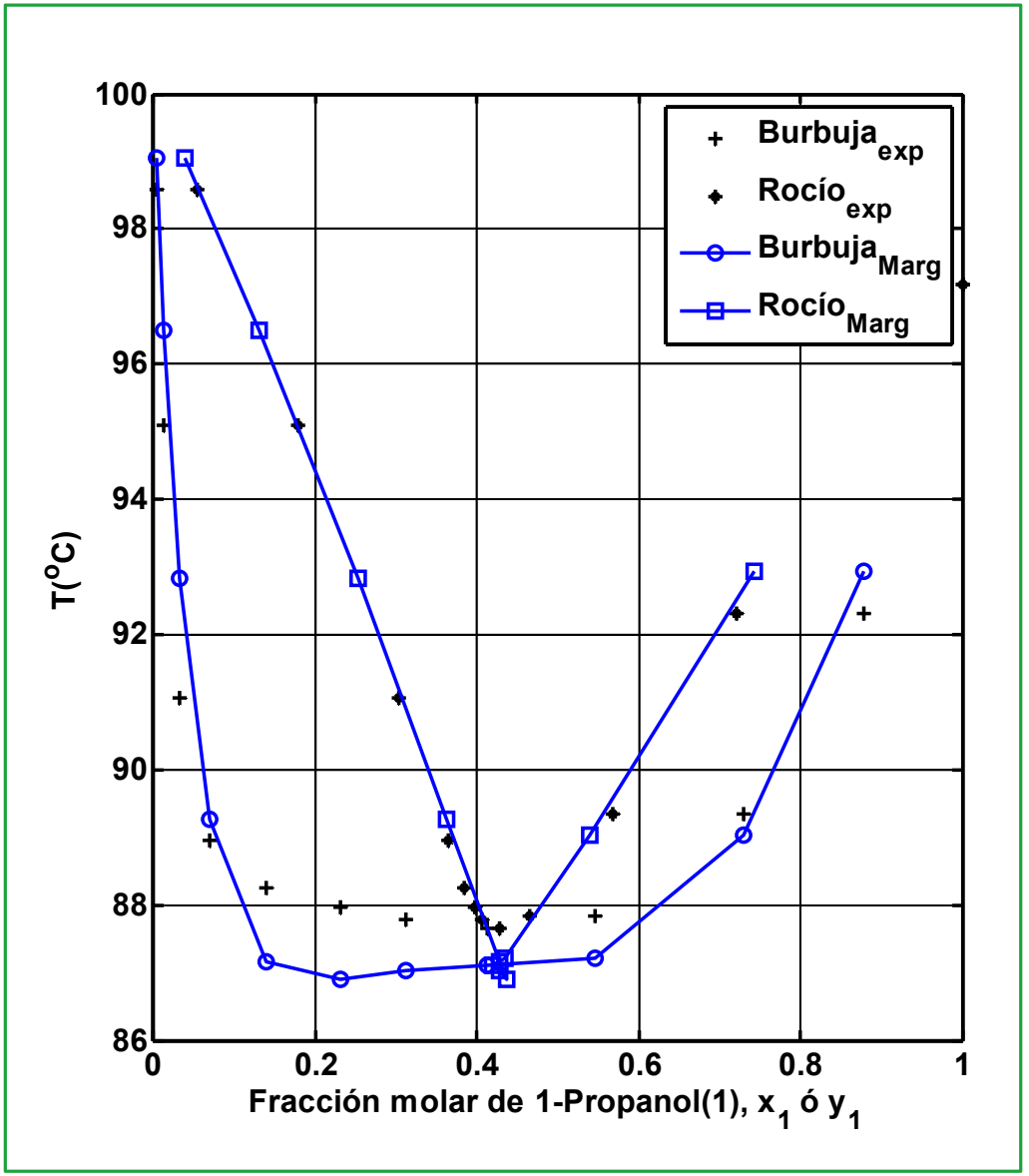
Temperatura de burbuja

```
clear all

clc

P=760; %mmHg

x1=[0:0.01:1]'; % Creamos un arreglo para variar la composición del líquido en el más volátil, también podemos usar los valores experimentales

x=[x1 1-x1];  % Creamos una matriz con dos columnas, cada una con la composición de un compuesto

% Constantes de modelos para Gexceso  para el sistema en estudio

A12=2.707;  % Aquí introduce las constantes de su sistema para el modelo seleccionado

A21=0.7172;

Modelo=2; % (Margules, three suffix)

Txo=92; % Temperatura inicial supuesta para cada punto de burbuja, también podemos usar los valores experimentales

[p,q]=size(x);

for i=1:p

   xx=x(i,:);    % x debe alimentarse como un arreglo de filas de dos columnas

   gammaMargules=Actividad2(Txo,xx,Modelo,[A12,A21]);

   f=@(Tx) xx(1).*gammaMargules(1).*10.^(A(1)-B(1)./(Tx+C(1)))+xx(2).*gammaMargules(2).*10.^(A(2)-B(2)./(Tx+C(2)))-P;

   Tb(i)=fsolve(f,Txo); % Temperatura de burbuja de la solución de composición xx

end
```

Composición del vapor en equilibrio termodinámico

```
Tb=Tb';
gammaMargules=Actividad2(Tb,x,Modelo,[A12,A21]);
P1sat=10.^(A(1)-B(1)./(Tb+C(1)));
P2sat=10.^(A(2)-B(2)./(Tb+C(2)));
yMargules=[x(:,1).*P1sat.*gammaMargules(:,1)./P    x(:,2).*P2sat.*gammaMargules(:,2)./P];
figure
plot(x(:,1),Tb,'-ob',yMargules(:,1),Tb,'-ob')
grid on
xlabel('Fracción molar de 1-Propanol(1), x_1 ó y_1')
ylabel('T(^oC)')
```

Ejemplo: Sistema 1-propanol(1)-Agua(2) a 1 atm



Problemas de repaso

Contenido impartido y evaluado en el curso de Termodinámica Química

Problema 11.3 (Smith-Van Ness)

El siguiente es un conjunto de datos de EVL para el sistema acetona(1)/metanol(2) a 55 °C (sacado de D. C. Reshwater y K. A. Pike, J. Chm. Eng. Data, vol. 12, pp.179-183, 1967):

P/kPa	x_1	y_1	P/kPa	x_1	y_1
68.728	0.0000	0.0000	97.646	0.5052	0.5644
72.278	0.0287	0.0647	98.462	0.5432	0.6174
75.279	0.0570	0.1295	99.811	0.6332	0.6772
77.524	0.0858	0.1848	99.950	0.6605	0.6926
78.951	0.1046	0.2190	100.278	0.6945	0.7124
82.528	0.1452	0.2694	100.467	0.7327	0.7383
86.762	0.2173	0.3633	100.999	0.7752	0.7729
90.088	0.2787	0.4184	101.059	0.7922	0.7876
93.206	0.3579	0.4779	99.877	0.9080	0.8959
95.017	0.4050	0.5135	99.799	0.9448	0.9336
96.365	0.4480	0.5512	96.885	1.0000	1.0000

Problema 11.3 (Smith-Van Ness)

a) Con base en la ecuación (11.1) haga los cálculos para encontrar valores de los parámetros para la ecuación de Margules que den el mejor ajuste de GE/RT a los datos, y prepare un diagrama Pxy que haga una comparación de los puntos experimentales con las curvas determinadas a partir de esa correlación

b) Repita a) para la ecuación de van Laar

c) Repita a) para la ecuación de Wilson

d) Usando el método de Barker, encuentre los valores de los parámetros para la ecuación de Margules que den el mejor ajuste de los datos P-XI. Prepare un diagrama en el que se muestren los residuales deltaP y deltay1 en la gráfica contra x1

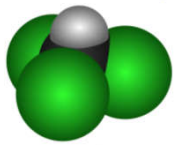
e) Repita d) para la ecuación de van Laar.

f) Repita d) para la ecuación de Wilson.

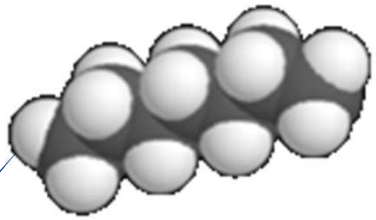
Solución No Ideal

*Las fuerzas intermoleculares entre A y B son diferentes a las de A y B en su estado de pureza, **y/o***

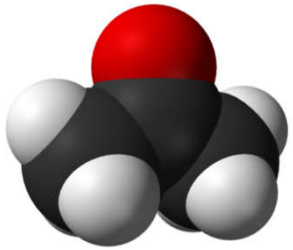
*los tamaños **y/o** formas de A y B son diferentes entre si*



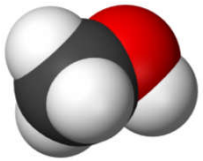
Cloroformo
PM=119,38



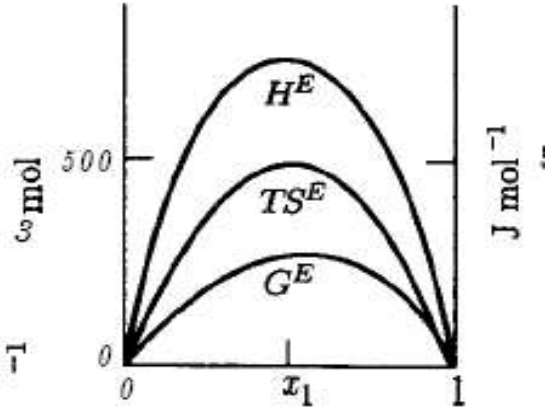
n-heptano
PM=100,21



Acetona
PM=58,08

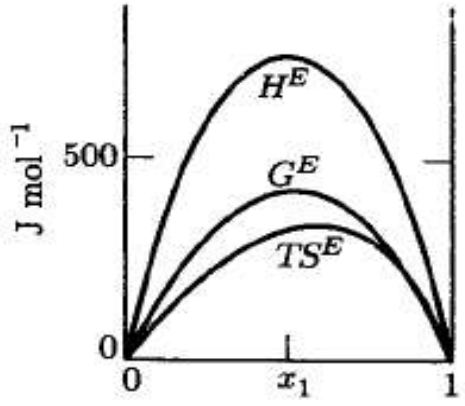


Metanol
PM=32,05



V_1^o/V_2^o= 0,55
μ_1/μ_2 = ∞

Desviaciones Positivas de la Ley de Raoult



Momentos Dipolares y volúmenes molares a 25 °C

V_1^o/V_2^o= 1,81
μ_1/μ_2 = 1,72

http://es.wikipedia.org

Necesitamos G^E

Con base en los datos experimentales, calculamos G^E sabiendo que:

$$G^E = RT\sum x_i \ln(\gamma_i)$$

$$Equilibrio L-V:$$

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

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

$$Para \quad x_1 = 0.0287 \quad y_1 = 0.0647 \quad P = 72.278 KPa$$

$$P_1^{sat} = P \text{ si } x_1 = 1 \qquad P_2^{sat} = P \text{ si } x_1 = 0$$

$$\gamma_1 = \frac{y_1 P}{x_1 P_1^{sat}} = \frac{0.0647 \times 72.278 kPa}{0.0287 \times 96.885 kPa}$$

$$\gamma_2 = \frac{y_2 P}{x_2 P_2^{sat}} = \frac{(1-0.0647) \times 72.278 kPa}{(1-0.0287) \times 68.728 kPa}$$

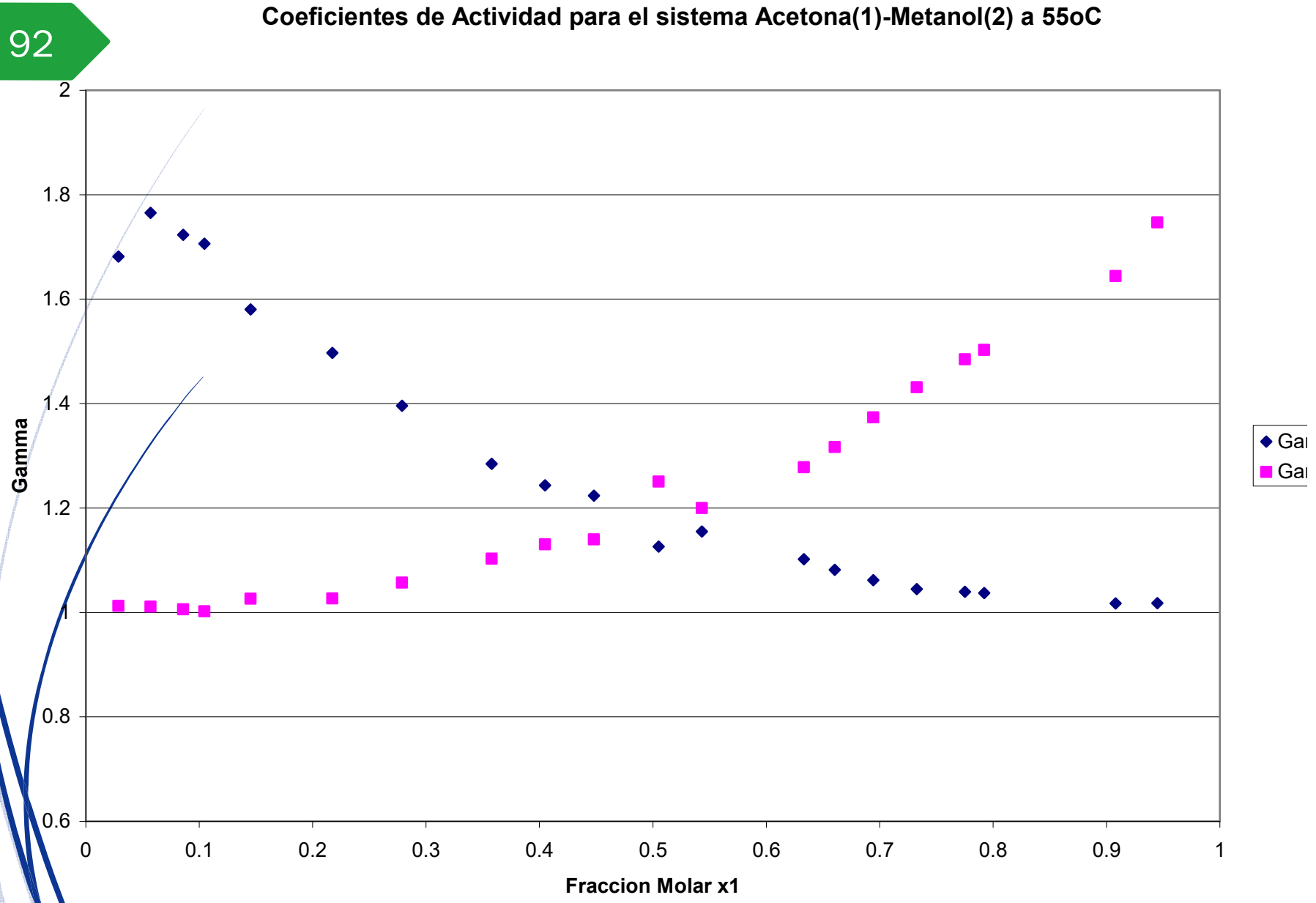
$$\gamma_1 = 1.68179 \qquad \gamma_2 = 1.01267$$

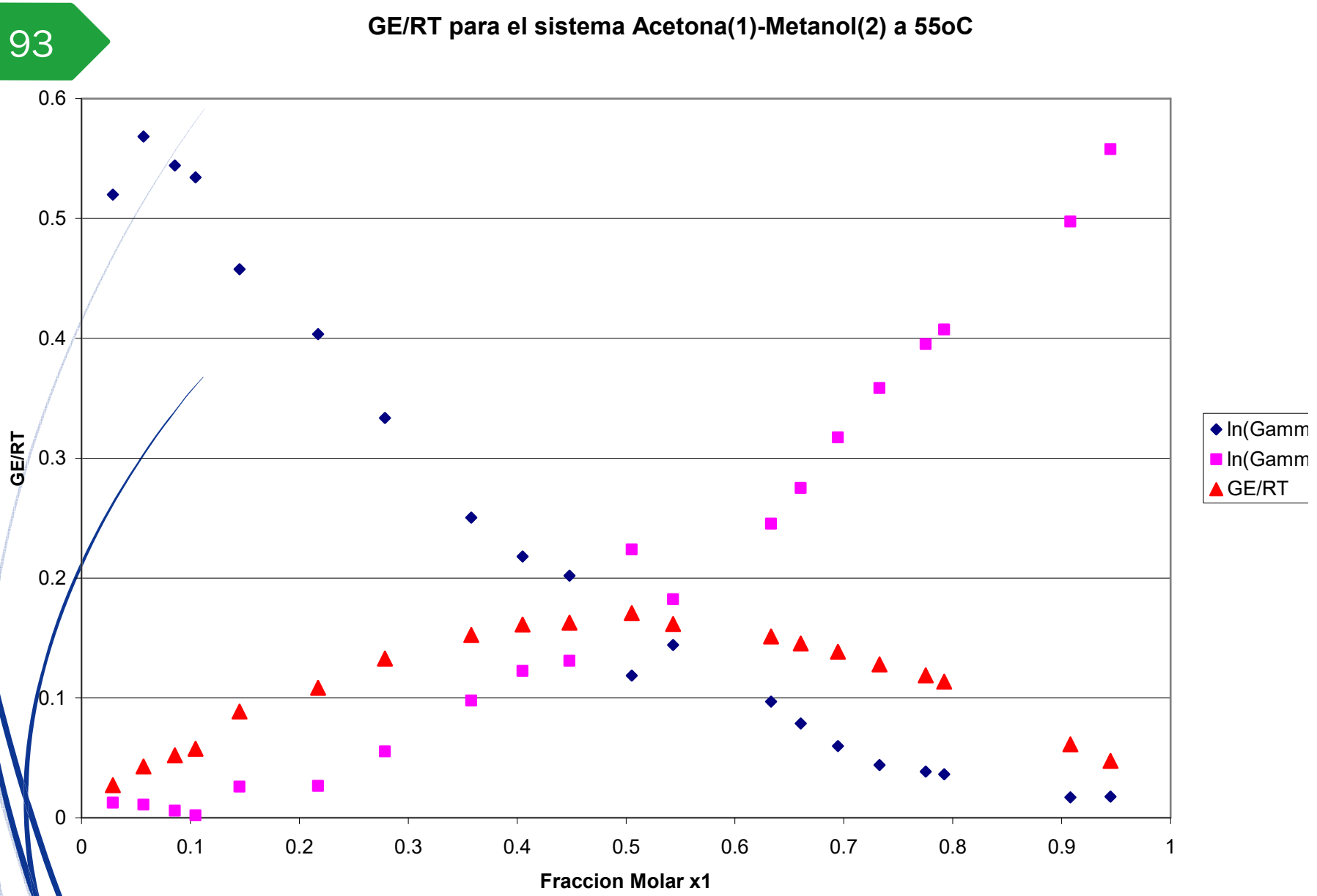
$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln(\gamma_1) + (1-x_1)\ln(\gamma_2)$$

$$\frac{G^E}{RT} = 0.0287 * \ln(1.68179) + (1-0.287)\ln(1.01267)$$

$$\frac{G^E}{RT} = 0.02715$$

x1	y1	P(kPa)	gamma1	gamma2	ln(gamma1)	ln(gamma2)	GE/RT
0	0	68.728	?	1	?	0	
0.0287	0.0647	72.278	1.681791	1.012675	0.519859	0.012595	0.027154
0.057	0.1295	75.279	1.765274	1.011107	0.568306	0.011046	0.04281
0.0858	0.1848	77.524	1.723433	1.005832	0.544318	0.005815	0.052019
0.1046	0.219	78.951	1.706136	1.001977	0.534231	0.001975	0.057649
0.1452	0.2694	82.528	1.580432	1.02632	0.457698	0.02598	0.088665
0.2173	0.3633	86.762	1.497196	1.026917	0.403594	0.026561	0.10849
0.2787	0.4184	90.088	1.395935	1.056919	0.333564	0.055358	0.132894
0.3579	0.4779	93.206	1.284584	1.10271	0.250435	0.09777	0.152409
0.405	0.5135	95.017	1.243455	1.130403	0.217894	0.122575	0.161179
0.448	0.5512	96.365	1.223754	1.139986	0.201923	0.131016	0.162782
0.5052	0.5644	97.646	1.125956	1.250774	0.118633	0.223763	0.170651
0.5432	0.6174	98.462	1.155098	1.199924	0.144186	0.182258	0.161577
0.6332	0.6772	99.811	1.101788	1.278053	0.096934	0.245338	0.151369
0.6605	0.6926	99.95	1.081772	1.31678	0.078601	0.275189	0.145343
0.6945	0.7124	100.278	1.061697	1.373566	0.059869	0.31741	0.138548
0.7327	0.7383	100.467	1.044897	1.431181	0.043919	0.3585	0.128006
0.7752	0.7729	100.999	1.03937	1.484582	0.038615	0.395133	0.11876
0.7922	0.7876	101.059	1.037025	1.50297	0.036356	0.407443	0.113468
0.908	0.8959	99.877	1.017144	1.644352	0.016999	0.497346	0.061191
0.9448	0.9336	99.799	1.017866	1.746713	0.017708	0.557736	0.047518
1	1	96.885	1	?	0	?	


Coeficientes de Actividad para el sistema Acetona(1)-Metanol(2) a 55oC
Gamma
Fraccion Molar x1
2
1.8
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1


GE/RT para el sistema Acetona(1)-Metanol(2) a 55oC
GE/RT
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
Fraccion Molar x1
ln(Gamm
ln(Gamm
GE/RT

Resolvemos... Margules (3 param.)

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

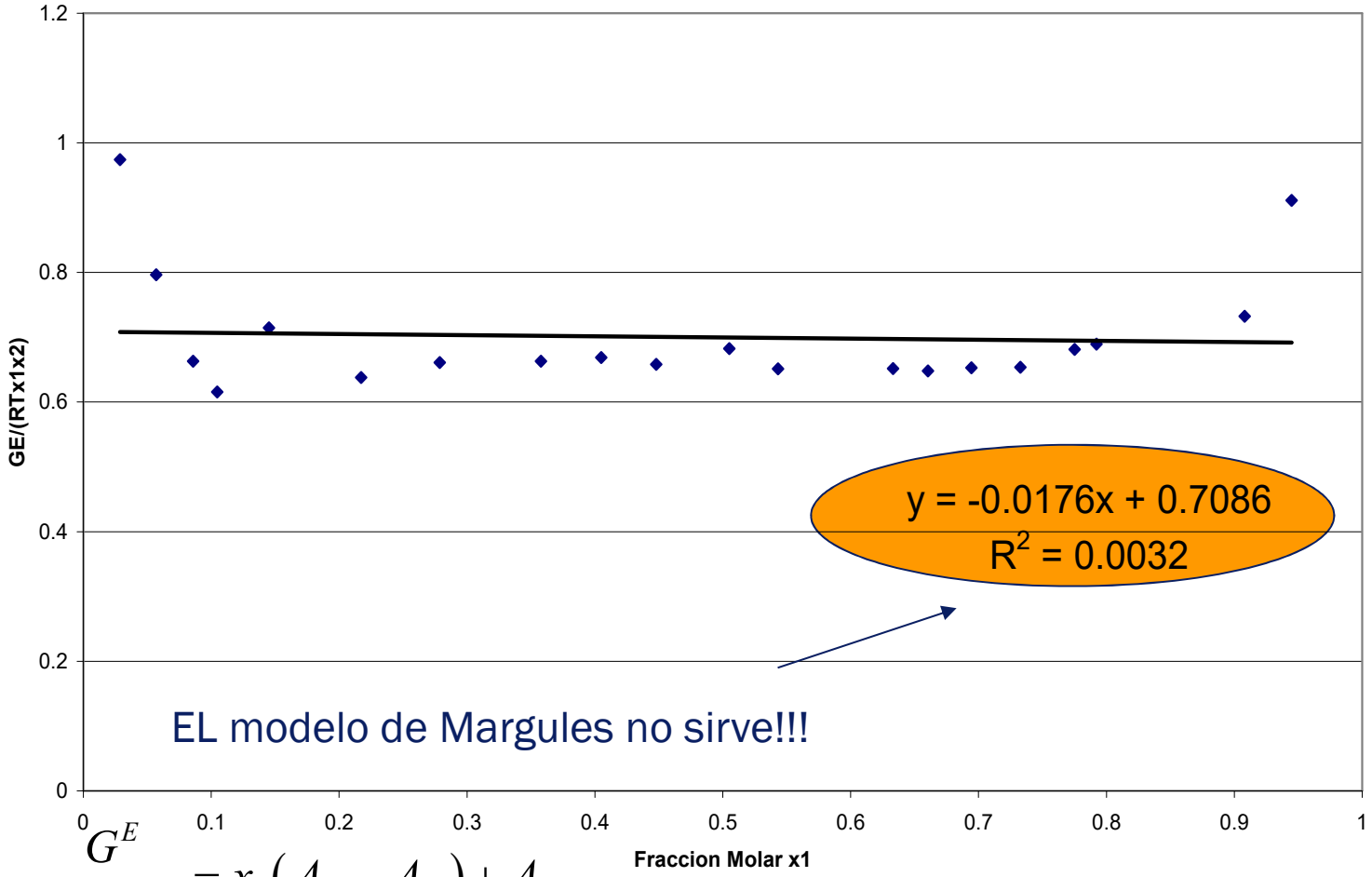
$$\frac{G^E}{RTx_1x_2} = A_{12}x_2 + A_{21}x_1 = x_1\left(A_{21} - A_{12}\right) + A_{12}$$

$$Para \quad x_1 = 0.0287 \quad y_1 = 0.0647 \quad P = 72.278 KPa$$

$$\frac{G^E}{RT} = 0.02715$$

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2} = \frac{0.02715}{0.0287 \times \left(1 - 0.0287\right)} = 0.97407$$

x1	GE/RT/(x1x2)
0	
0.0287	0.974072
0.057	0.796447
0.0858	0.663177
0.1046	0.615524
0.1452	0.714367
0.2173	0.637876
0.2787	0.661078
0.3579	0.663204
0.405	0.668862
0.448	0.658248
0.5052	0.682678
0.5432	0.65117
0.6332	0.651727
0.6605	0.648157
0.6945	0.653005
0.7327	0.65359
0.7752	0.681491
0.7922	0.689276
0.908	0.732511
0.9448	0.911123
1	



$$\frac{G^E}{RTx_1x_2} = x_1\left(A_{21} - A_{12}\right) + A_{12}$$

$$pendiente = -0.0176 = \left(A_{21} - A_{12}\right)$$

$$corte = +0.7086 = A_{12}$$

$$A_{21} = -0.0176 + 0.7086 = 0.691$$

$$Perry: A_{12} = 0.6184 \quad A_{21} = 0.5788$$

Resolvemos... Van Laar

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

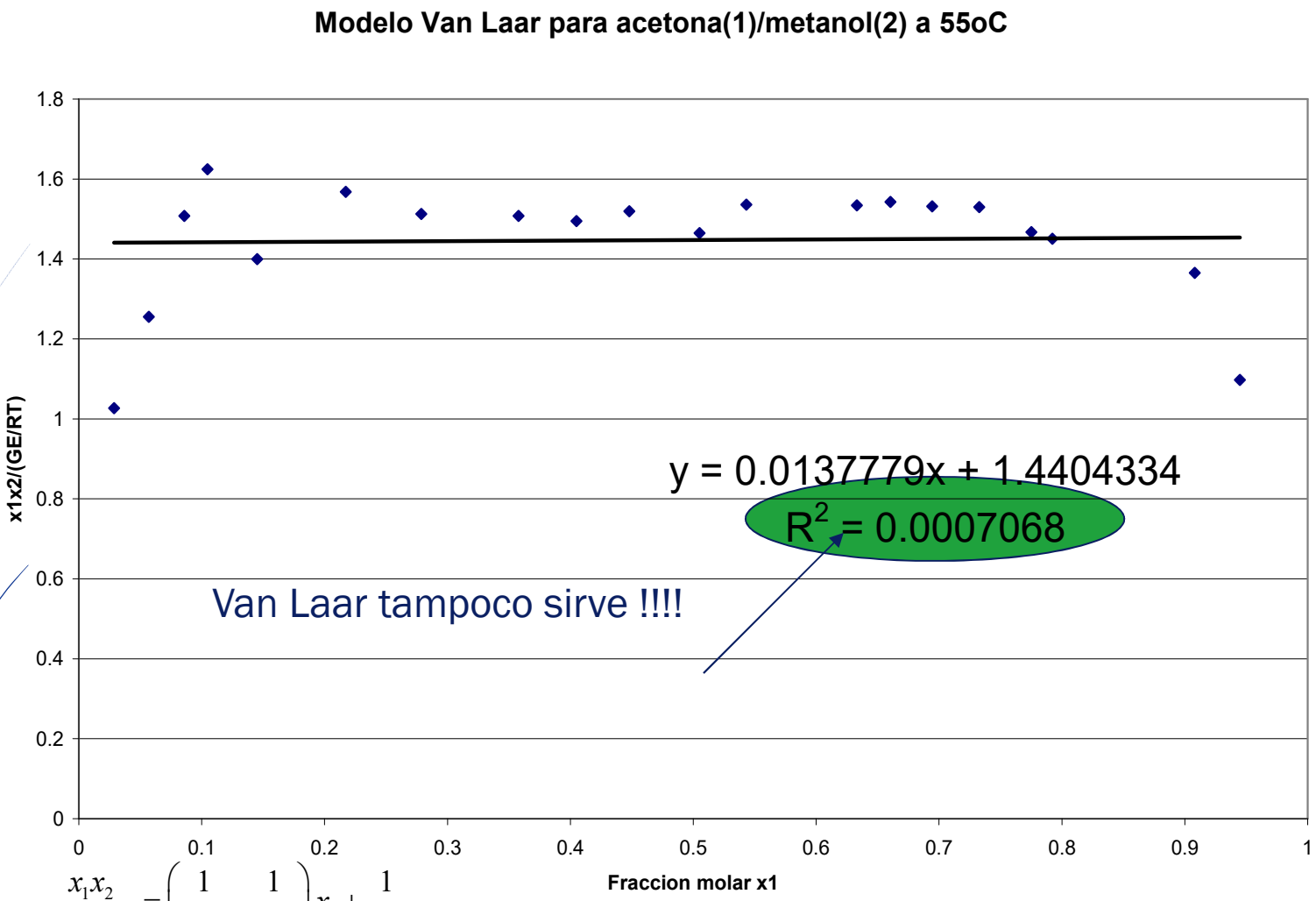
$$\frac{x_1 x_2}{G^E / RT} = \frac{x_1}{A_{21}} + \frac{x_2}{A_{12}} = \left(\frac{1}{A_{21}} - \frac{1}{A_{12}} \right) x_1 + \frac{1}{A_{12}}$$

$$Para \quad x_1 = 0.0287 \quad y_1 = 0.0647 \quad P = 72.278 KPa$$

$$\frac{G^E}{RT} = 0.02715$$

$$\frac{x_1 x_2}{G^E / RT} = \frac{0.0287 \times (1 - 0.0287)}{0.02715} = 1.02662$$

x1	x1x2/(GE/RT)
0	
0.0287	1.026618
0.057	1.255576
0.0858	1.507892
0.1046	1.624632
0.1452	1.399841
0.2173	1.567703
0.2787	1.51268
0.3579	1.507833
0.405	1.495077
0.448	1.519184
0.5052	1.464819
0.5432	1.535698
0.6332	1.534386
0.6605	1.542835
0.6945	1.531382
0.7327	1.530011
0.7752	1.467372
0.7922	1.450797
0.908	1.365167
0.9448	1.097546
1	



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

$$corte = 1.4404334 = \frac{1}{A_{12}}$$

$$A_{12} = 0.69494$$

$$pendiente = 0.01378 = \left(\frac{1}{A_{21}} - \frac{1}{A_{12}}\right)$$

$$A_{21} = 0.68766$$

Resolvemos... Wilson

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

Donde: $\Lambda_{12} = \frac{V_2^o}{V_1^o} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right)$ $\Lambda_{21} = \frac{V_1^o}{V_2^o} \exp\left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT}\right)$

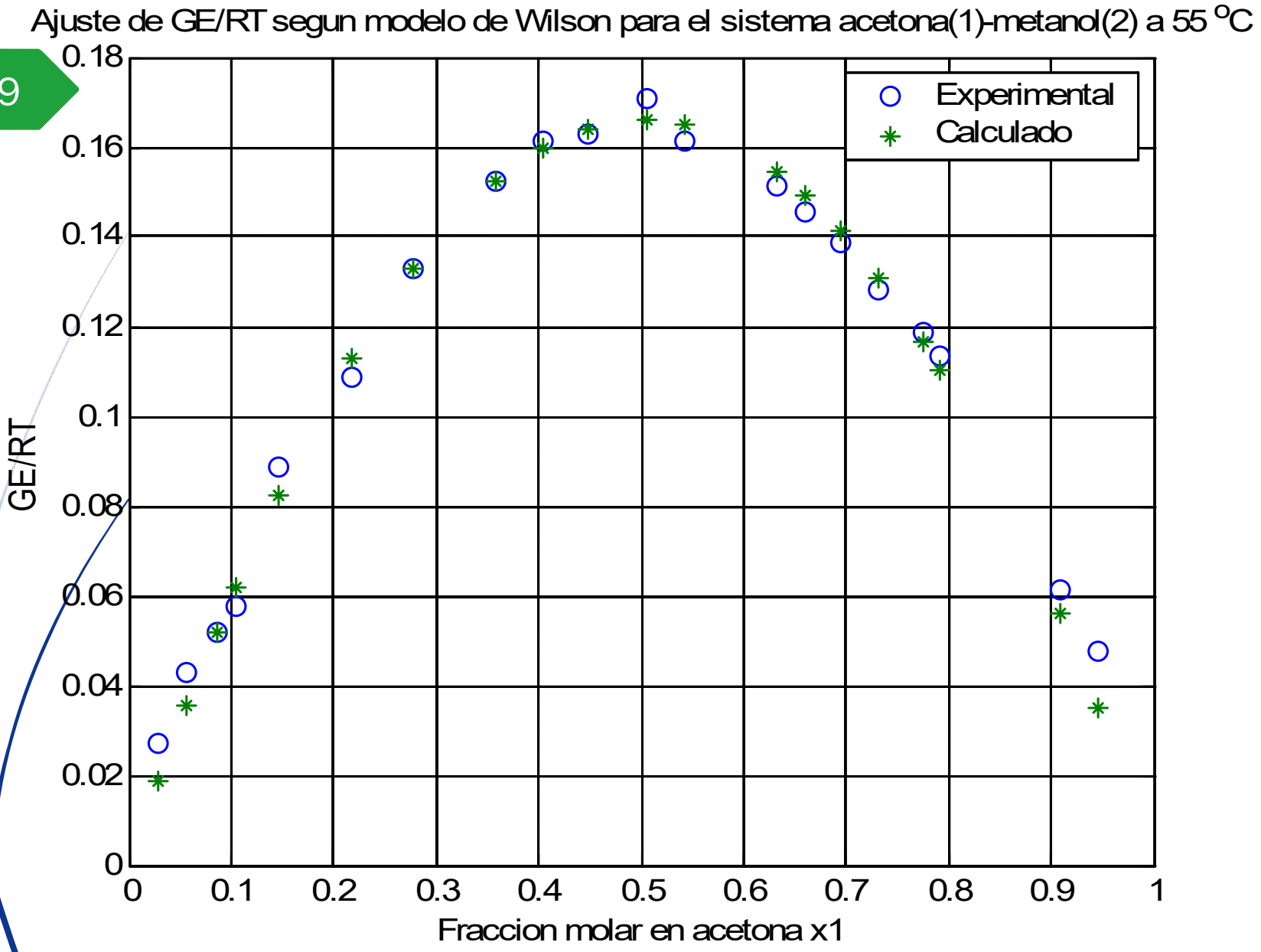
Para verificar si los datos de G^E/RT vs. x1 pueden ser representados por este modelo, realizamos un ajuste de mínimos cuadrados no lineal usando la función definida. Los parámetros para ajustar son Λ_{12} y Λ_{21}.

Los resultados son: $\Lambda_{12} = 0.7082$

$\Lambda_{21} = 0.6805$

$r^2 = 0,9888$

El modelo de Wilson si sirve!!!


Ajuste de GE/RT segun modelo de Wilson para el sistema acetona(1)-metanol(2) a 55 °C
Experimental
Calculado
GE/RT
Fraccion molar en acetona x1
0
0.02
0.04
0.06
0.08
0.1
0.12
0.14
0.16
0.18
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1

Problema 11.2 (Smith-Van Ness)

El siguiente es un conjunto de datos de EVL para el sistema metanol(l)/agua(2) a 333.15 K (sacados de K. Kurihara, *et al., J.* Chem. *Eng. Data,* vol. 40, pp. 679-684, 1995):

P/kPa	x_1	y_1	P/kPa	x_1	y_1
19.953	0.0000	0.0000	60.614	0.5282	0.8085
39.223	0.1686	0.5714	63.998	0.6044	0.8383
42.984	0.2167	0.6268	67.924	0.6804	0.8733
48.852	0.3039	0.6943	70.229	0.7255	0.8922
52.784	0.3681	0.7345	72.832	0.7776	0.9141
56.652	0.4461	0.7742	84.562	1.0000	1.0000

Problema 11.2 (Smith-Van Ness)

a) Con base en la ecuación (11.1) haga los cálculos para encontrar valores de los parámetros para la ecuación de Margules que den el mejor ajuste de GE/RT a los datos, y prepare un diagrama Pxy que haga una comparación de los puntos experimentales con las curvas determinadas a partir de esa correlación

b) Repita a) para la ecuación de van Laar

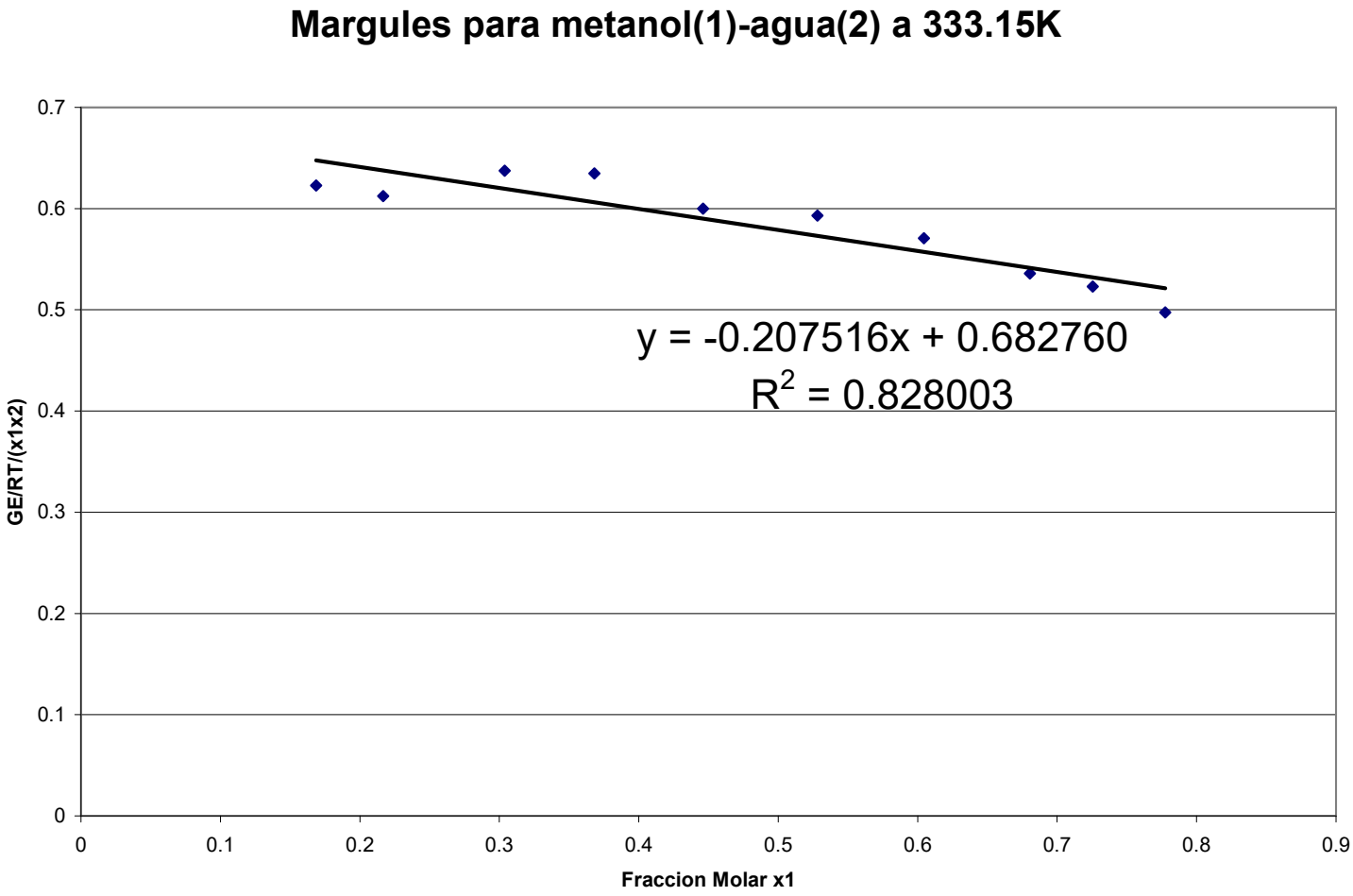
c) Repita a) para la ecuación de Wilson

d) Usando el método de Barker, encuentre los valores de los parámetros para la ecuación de Margules que den el mejor ajuste de los datos P-XI. Prepare un diagrama en el que se muestren los residuales deltaP y deltay1 en la gráfica contra x1

e) Repita d) para la ecuación de van Laar.

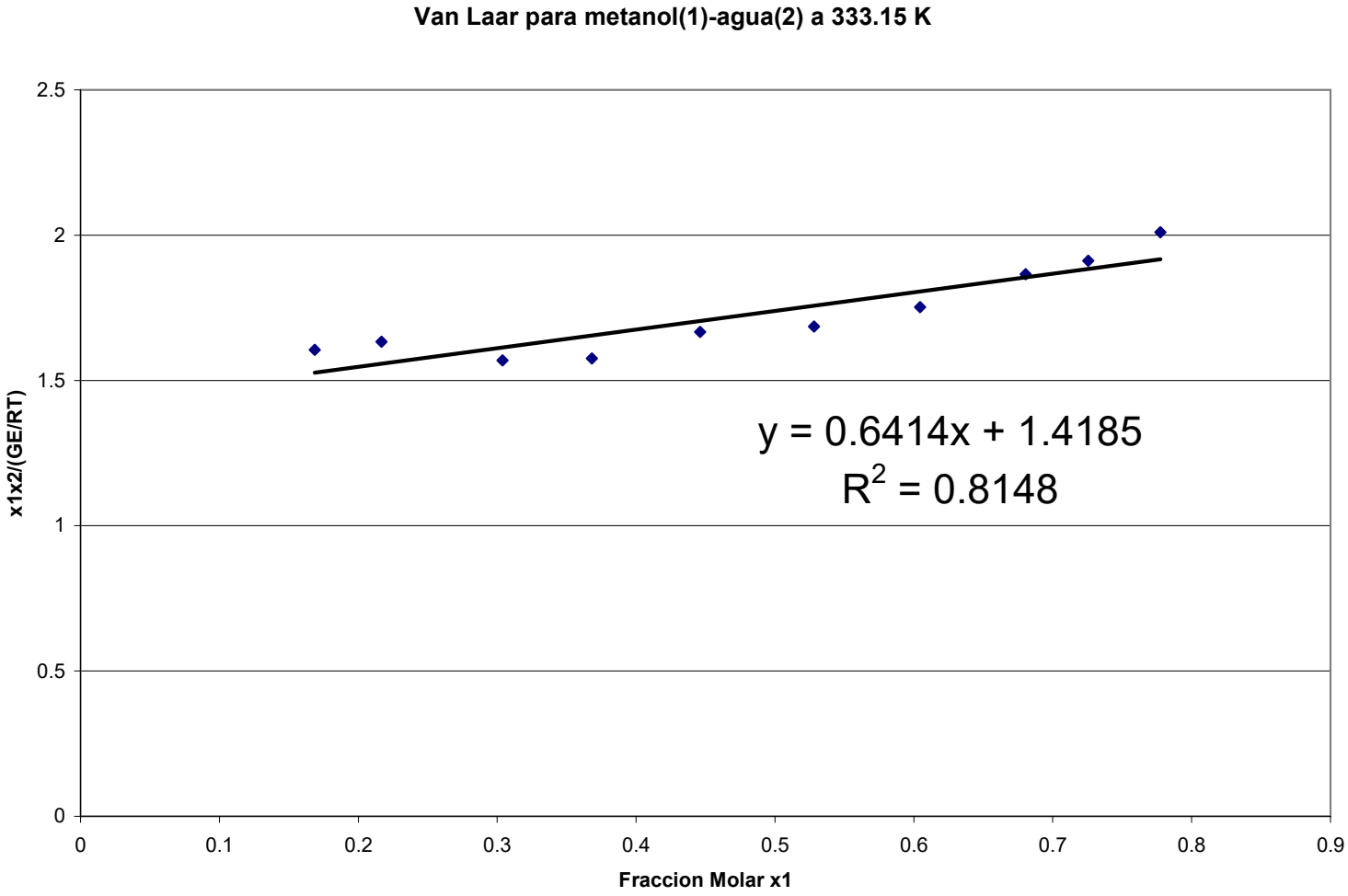
f) Repita d) para la ecuación de Wilson.

x1	GE/RT/(x1x2)
0	
0.1686	0.622935
0.2167	0.612292
0.3039	0.637325
0.3681	0.634641
0.4461	0.599883
0.5282	0.593171
0.6044	0.570682
0.6804	0.536007
0.7255	0.523074
0.7776	0.497468
1	



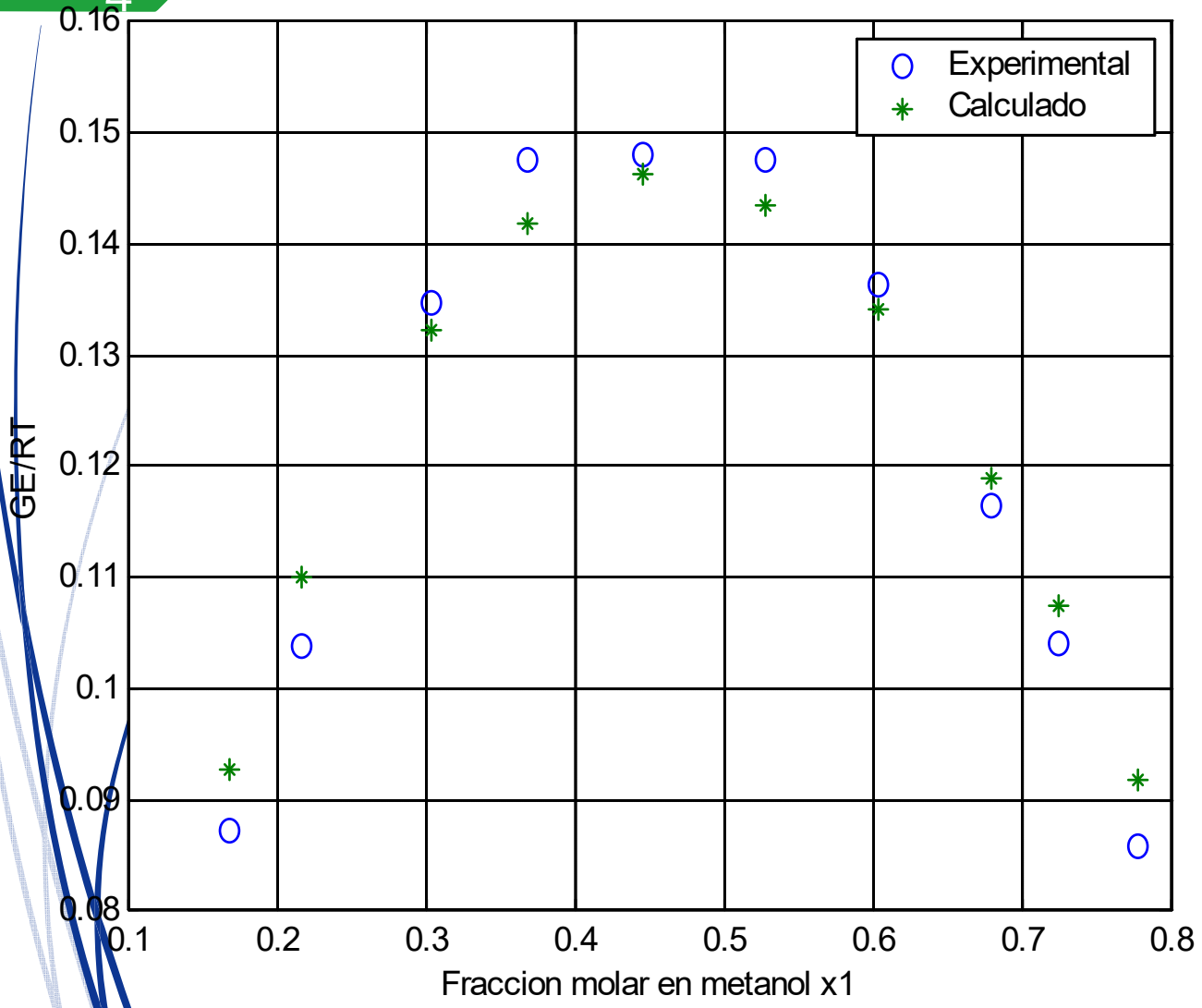
	A12	A21	A12(ref)	A21(ref)
Margules	0.68276	0.475244	0.7923	0.5434

x1	x1x2/(GE/RT)
0	
0.1686	1.605304
0.2167	1.633207
0.3039	1.569057
0.3681	1.575693
0.4461	1.666992
0.5282	1.685856
0.6044	1.752289
0.6804	1.865646
0.7255	1.911776
0.7776	2.01018
1	



	A12	A21	A12(ref)	A21(ref)
Van Laar	0.70497	0.48546	0.8041	0.5619

Ajuste de GE/RT segun modelo de Wilson para el sistema metanol(1)-agua(2) a 333.15 K



$$\Lambda_{12} = 0.4763$$

$$\Lambda_{21} = 1.0262$$

$$r^2 = 0,9669$$

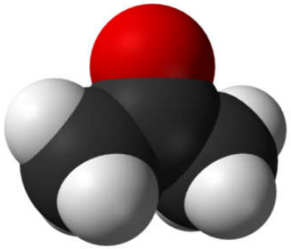
Ejercicio

- Se dispone de los siguientes datos para las soluciones de acetona y cloroformo a 50°C:
- Calcular los coeficientes de actividad de ambos componentes y trazar su gráfica conforme a las expresiones de Van Laar para determinar las constantes empíricas del sistema (A y B).
- ¿Tienen alguna interpretación los coeficientes de Van Laar en función de las interacciones entre componentes de las soluciones?

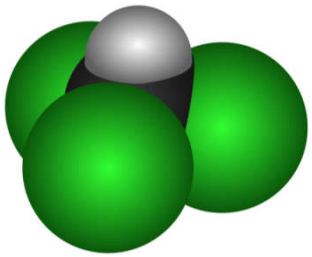
Fracción molar de Acetona		Presión Total
Líquido	Vapor	[mmHg]
0.00	0.00	521
0.1	0.071	495
0.2	0.165	474
0.3	0.279	463
0.38	0.38	458
0.4	0.408	460
0.5	0.55	469
0.6	0.684	489
0.7	0.789	511
0.8	0.89	540
0.9	0.955	576
1	1	612

Solución No Ideal

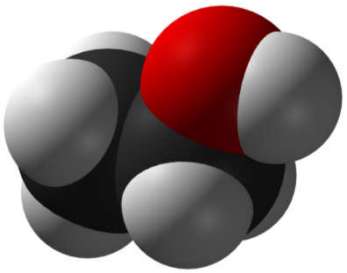
*Las fuerzas intermoleculares entre A y B son diferentes a las de A y B en su estado de pureza, **y/o***
*los tamaños **y/o** formas de A y B son diferentes entre si*



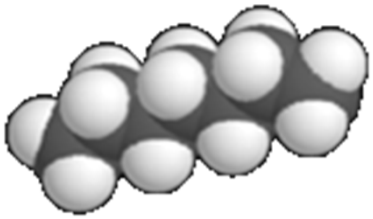
Acetona
PM=58,08



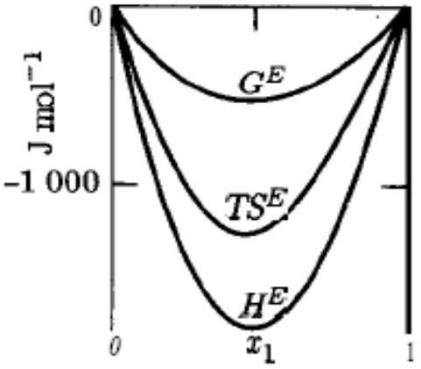
Cloroformo
PM=119,38



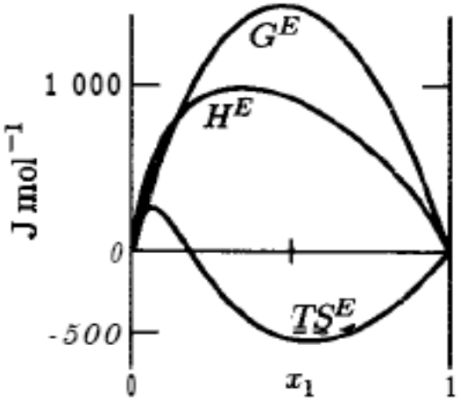
Etanol
PM=46,07



n-heptano
PM=100,21



Desviaciones Negativas de la Ley de Raoult



Desviaciones Positivas de la Ley de Raoult

Momentos Dipolares y volúmenes molares a 25 ºC

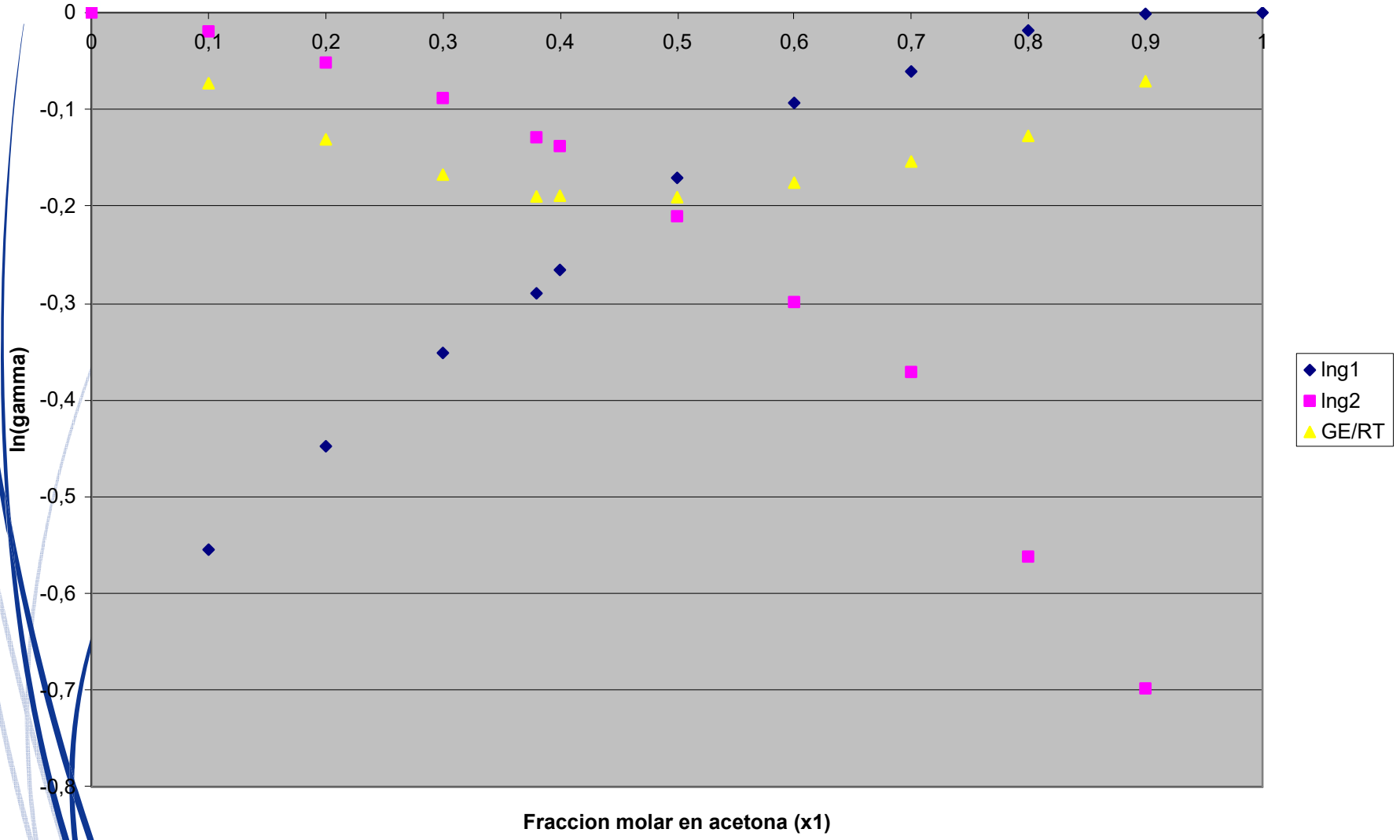
$V_1^o/V_2^o = 0,91$
$\mu_1/\mu_2 = 2,88$

$V_1^o/V_2^o = 0,39$
$\mu_1/\mu_2 = \infty$

http://es.wikipedia.org

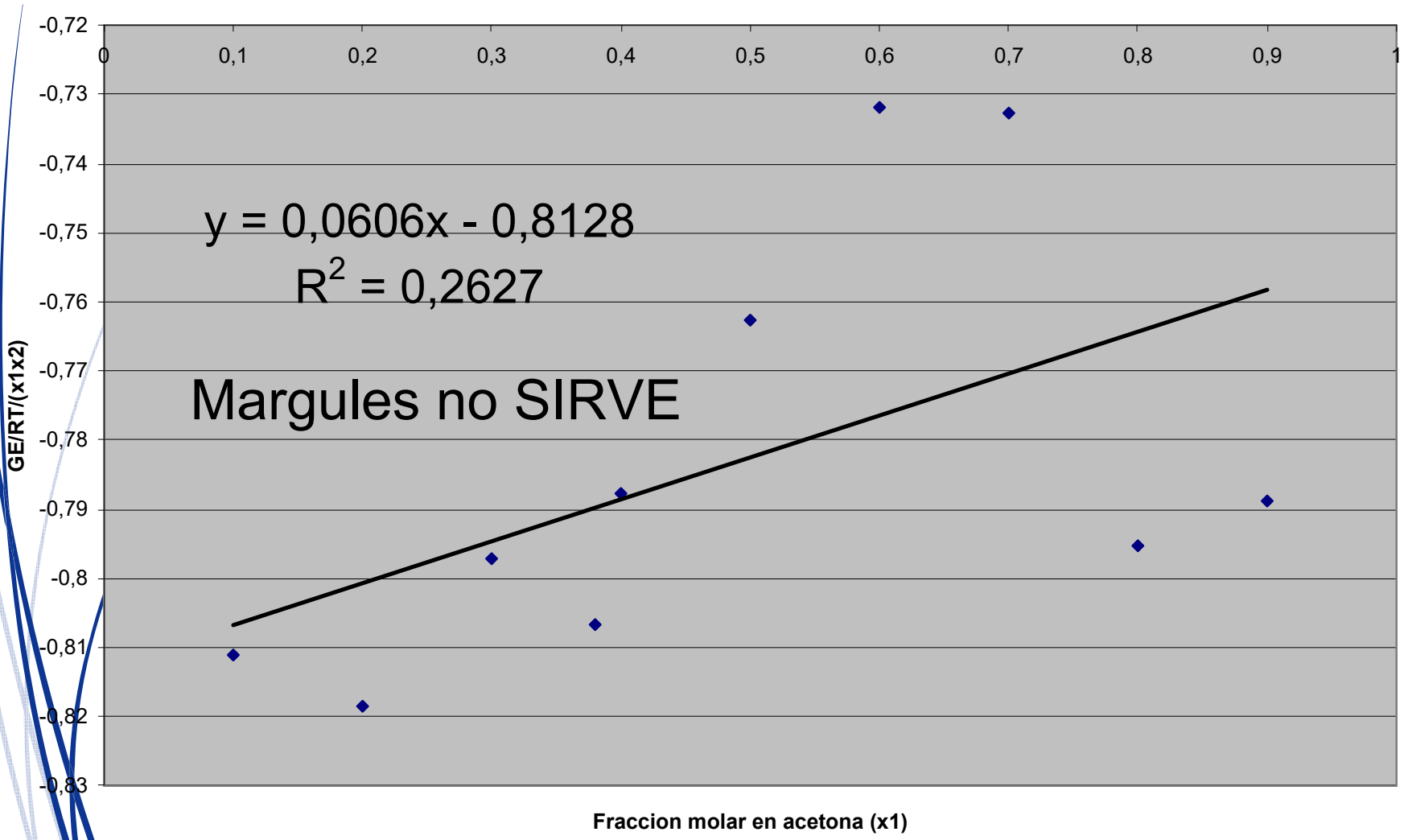
Resultados

x1	y1	P	gamma1	gamma2	ln(gamma1)	ln(gamma2)	GE/RT	GE/RT/(x1x2)	x1x2/(GE/RT)
0	0	521	?	1	?	0			
0,1	0,071	495	0,574265	0,98071	-0,55466	-0,01948	-0,073	-0,81108	-1,23293
0,2	0,165	474	0,638971	0,949592	-0,4479	-0,05172	-0,13096	-0,81848	-1,22177
0,3	0,279	463	0,703578	0,915336	-0,35158	-0,08846	-0,1674	-0,79713	-1,2545
0,38	0,38	458	0,748366	0,879079	-0,28986	-0,12888	-0,19005	-0,80668	-1,23965
0,4	0,408	460	0,766667	0,871145	-0,2657	-0,13795	-0,18905	-0,78771	-1,26951
0,5	0,55	469	0,842974	0,810173	-0,17082	-0,21051	-0,19066	-0,76265	-1,31121
0,6	0,684	489	0,910882	0,741478	-0,09334	-0,29911	-0,17565	-0,73187	-1,36636
0,7	0,789	511	0,941127	0,689834	-0,06068	-0,3713	-0,15387	-0,73269	-1,36483
0,8	0,89	540	0,981618	0,570058	-0,01855	-0,56202	-0,12725	-0,79529	-1,2574
0,9	0,955	576	0,998693	0,497505	-0,00131	-0,69815	-0,07099	-0,7888	-1,26774
1	1	612	1	?	0				

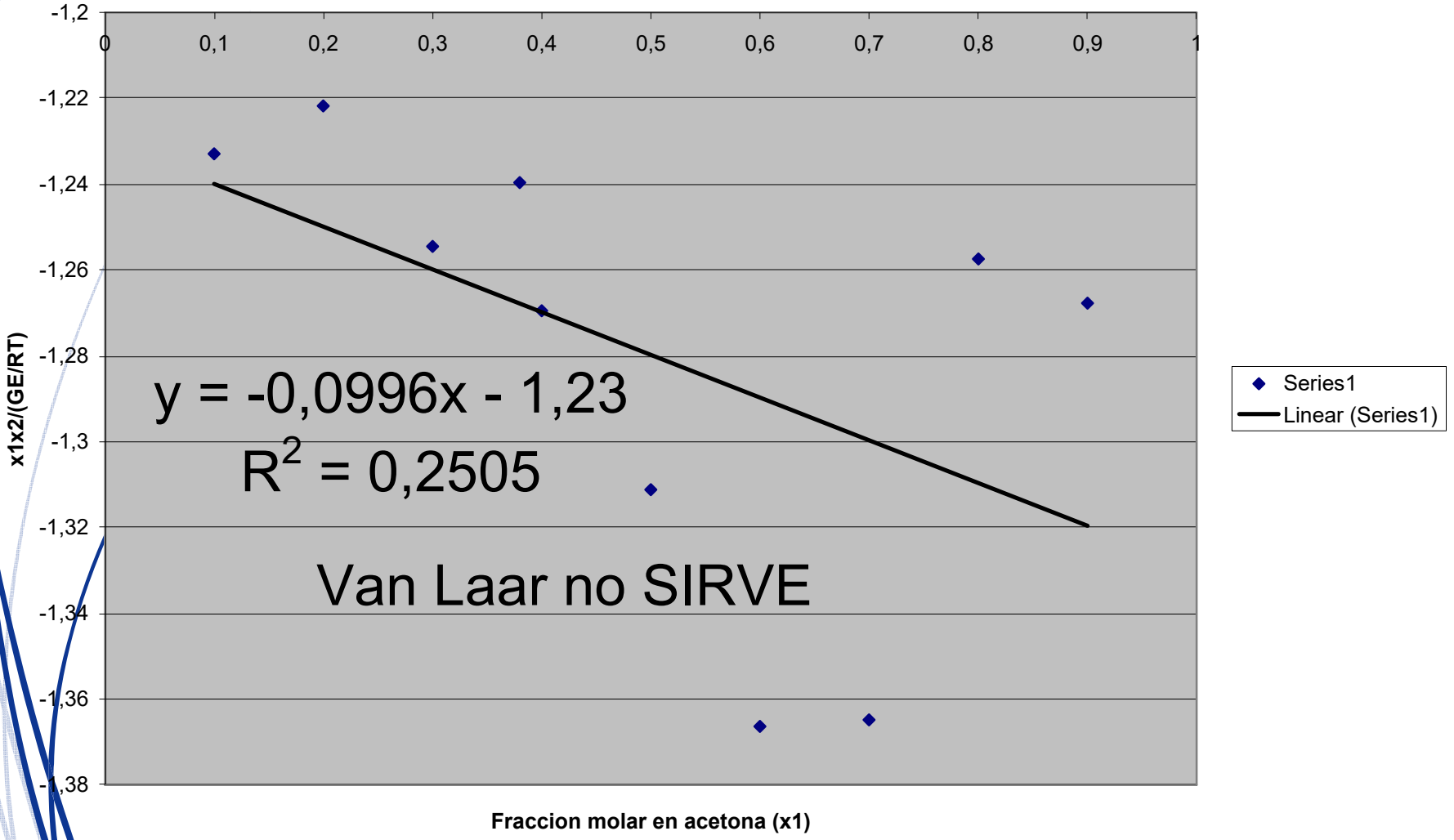


Nótese que las desviaciones de la idealidad son negativas y que la GE/RT guarda una relación no lineal con la composición

Ajuste para GE/RT segun modelo de Margules para el sistema acetona(1)-cloroformo(2) a 50oC



Ajuste para GE/RT segun modelo de Van Laar para el sistema acetona(1)-cloroformo(2) a 50oC



Como observamos en las figuras anteriores, los modelos de Van Laar y Margules no permiten representar adecuadamente la relación entre GE/RT y la composición.
Optamos por un modelo mas complejo, como el de Wilson.
Este modelo predice que la relación es del tipo:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln\left(x_1 + \Lambda_{12} x_2\right) - x_2 \ln\left(x_2 + \Lambda_{21} x_1\right) \qquad \text{A}$$

Donde:

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2^o}{V_1^o} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) \qquad \Lambda_{21} = \frac{V_1^o}{V_2^o} \exp\left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT}\right)$$

Para verificar si los datos de GE/RT vs. x1 pueden ser representados por este modelo, realizamos un ajuste de mínimos cuadrados no lineal usando la función A.
Los parámetros para ajustar son Λ_{12} y Λ_{21}.

Los resultados son:

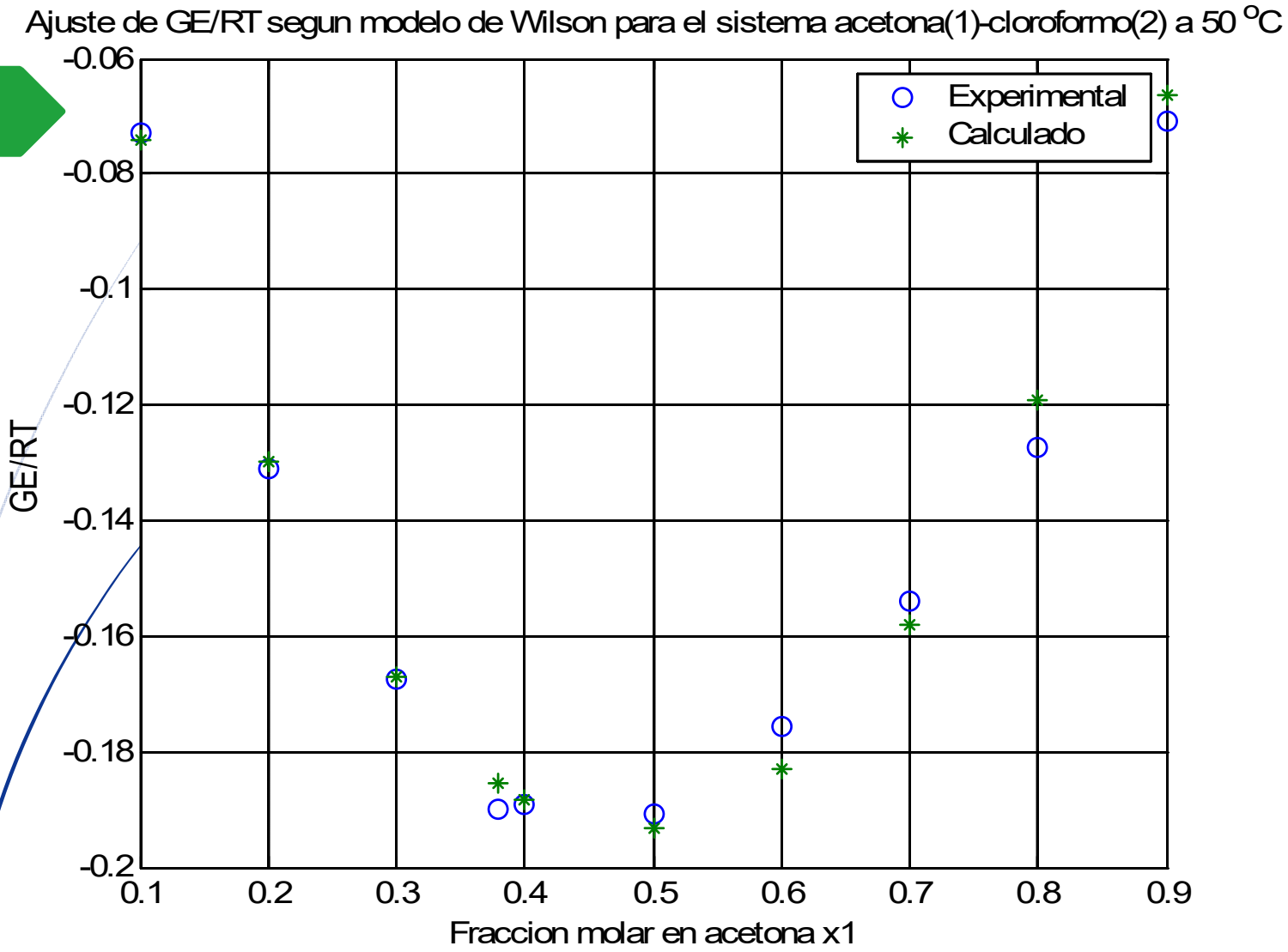
$$\Lambda_{12} = 1,2445$$

$$\Lambda_{21} = 1,6225$$

$$r^2 = 0,986$$

Código para MATLAB

```
clc
clear all;
%Se dispone de los siguientes datos para las soluciones de acetona  y cloroformo a 50ºC:
x1=[0.1,0.2,0.3,0.38,0.4,0.5,0.6,0.7,0.8,0.9];
y=[-0.0729969562146751    -0.130957548993231        -0.16739770617619-0.190054109127587
-0.189049209854622          -0.190663561613318        -0.175648872698456
-0.153865132373246 -0.127246306906732        -0.0709922479215385]; % Este es GE/RT
[Lambda,r,J] = nlinfit(x1,y,@Wilson,[1,2])
ycalc=Wilson(Lambda,x1);
plot(x1,y,'o',x1,ycalc,'*')
grid on
xlabel('Fraccion molar en acetona x1')
ylabel('GE/RT')
title('Ajuste de GE/RT segun modelo de Wilson para el sistema acetona(1)-cloroformo(2) a 50 ^oC')
legend ('Experimental','Calculado')
figure
plot(x1,r,'o')
grid on
xlabel('Fraccion molar en acetona x1')
ylabel('Residuo')
title('Residuos del ajuste de GE/RT segun modelo de Wilson para el sistema acetona(1)-cloroformo(2) a 50 ^oC')

function GERT=Wilson(Lambda,x)
x2=1-x;
GERT=-x.*log(x+Lambda(1).*x2)-x2.*log(Lambda(2).*x+x2);
rcuadrado=1-sum((y-ycalc).^2)/sum((y-mean(y)).^2)
```



Como se observa, los valores calculados por el modelo de Wilson se aproximan adecuadamente a los valores experimentales. El modelo es por tanto adecuado para representar al sistema acetona(1)-cloroformo(2) a T=50 °C

Tarea

- Para la siguiente data sobre el equilibrio líquido-vapor a P=1atm construir los diagramas en función de la composición para:
- G^E/RT
- G^E/RTx_1x_2
- $Ln(\gamma_1)$, $Ln(\gamma_2)$: coeficiente de actividad de la especies

TABLE 13-1 Constant-Pressure Liquid-Vapor Equilibrium Data for Selected Binary Systems

Component		Temperature, °C	Mole fraction A in		Total pressure, kPa	Reference
A	B		Liquid	Vapor		
Acetone	Chloroform	62.50	0.0817	0.0500	101.3	1
		62.82	0.1390	0.1000		
		63.83	0.2338	0.2000		
		64.30	0.3162	0.3000		
		64.37	0.3535	0.3500		
		64.35	0.3888	0.4000		
		64.02	0.4582	0.5000		
		63.33	0.5299	0.6000		
		62.23	0.6106	0.7000		
		60.72	0.7078	0.8000		
		58.71	0.8302	0.9000		
		57.48	0.9075	0.9500		

Tarea

- Para la siguiente data sobre el equilibrio líquido-vapor a P=1atm construir los diagramas en función de la composición para:
- G^E/RT
- G^E/RTx_1x_2
- $Ln(\gamma_1)$, $Ln(\gamma_2)$ coeficiente de actividad de la especie

TABLE 13-1 Constant-Pressure Liquid-Vapor Equilibrium Data for Selected Binary Systems (*Continued*)

Component		Temperature, °C	Mole fraction A in		Total pressure, kPa	Reference
A	B		Liquid	Vapor		
		70.4	0.820	0.615		
		72.7	0.905	0.725		
		76.9	0.984	0.937		
Ethanol	Water	95.5	0.0190	0.1700	101.3	7
		89.0	0.0721	0.3891		
		86.7	0.0966	0.4375		
		85.3	0.1238	0.4704		
		84.1	0.1661	0.5089		
		82.7	0.2337	0.5445		
		82.3	0.2608	0.5580		
		81.5	0.3273	0.5826		
		80.7	0.3965	0.6122		
		79.8	0.5079	0.6564		
		79.7	0.5198	0.6599		
		79.3	0.5732	0.6841		
		78.74	0.6763	0.7385		
		78.41	0.7472	0.7815		
		78.15	0.8943	0.8943		

Referencias

- Wei S., Y y R.J. Sadus (2000) Equations of state for the calculation of fluid phase equilibria. AICHE journal, Vol.46, no.1, 169-196
- Walas, S. M. (1985). *Phase equilibria in chemical engineering*. Boston: Butterworth
- Kyle, B. G. (1984). *Chemical and process thermodynamics*. Englewood Cliffs, N.J: Prentice-Hall.
- Sandler, S. I. (1999). *Chemical and engineering thermodynamics*. 3rd ed. New York: J. Wiley.

Referencias

- Belandria, José Iraides (1996) Termodinámica: Historia, Leyes y Reflexiones. Consejo de Publicaciones de la Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., & Azevedo, E. G. (2001). Termodinamica molecular de los equilibrios de fases. Madrid: Prentice-Hall.
- Smith, J. M., Ness, H. C., Abbott, M. M., & Urbina, M. E. G. (1997). *Introduccion a la termodinamica en ingenieria quimica*. Mexico: McGraw-Hill.