

00521
70 1

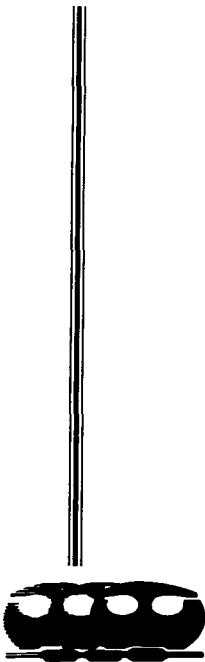


**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**"PREDICCIÓN DEL EQUILIBRIO
LÍQUIDO-VAPOR EN SISTEMAS
CUATERNARIOS"**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A :
MAURICIO HERRERA GUTIERREZ



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

2003

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

2

...unizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcionado.

NOMBRE: HERRERA GUTIERREZ MAURICIO
FECHA: 23 ABRIL 2003
FIRMA: [Firma manuscrita]

Jurado asignado:

Presidente
Vocal
Secretario
1er. Suplente
2º. Suplente

Profa. NATALIA ELVIRA DE LA TORRE ACEVES
Prof. REYNALDO SANDOVAL GONZALEZ
Prof. JOSE FERNANDO BARRAGAN AROCHE
Prof. TERESA ELIZABETH DELGADO HERRERA
Prof. JOSE GONZALO HERNANDEZ CORTEZ

Sitio donde se desarrolló el tema:

Facultad de Química Conjunto E Ciudad Universitaria.


Asesor. Dr. REYNALDO SANDOVAL GONZALEZ.


Sustentante MAURICIO HERRERA GUTIERREZ.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A mis padres:

*Arq. Efrén A. Herrera Vázquez
Cír. Den. Ana María Gutiérrez Jaime*

A mi hermano:

Lic. Alberto Herrera Gutiérrez.

A mi abuelo:

Ing. Luis Gutiérrez González.

A la memoria de mi abuela:

Albina Gutiérrez Jaime.

A mi Familia.

Con gran estimación y respeto agradezco:

Dr. Reynaldo Sandoval González

Por su amistad.

A la UNAM.

Por el honor y privilegio de pertenecer a ella.

Agradecimientos especiales:

A mis amigos.

Por su incondicional apoyo.

NORMAN, FRANCISCO, LUIS MARIO, BENJAMIN, JAVIER MONRROY, BARON ASHLER, LILIANA QUINTERO, ELIA, LUIS, ALAN K., JORGE, MAURICIO, CATY, JOSAFATH, MABEL, CESAR, TOPE, BORIS VIYASCOPOLOUS, EUNICE, ETHNA, ROMEO, Dr. X, GERMAN, PRINCIPE MOTUMBA DE ZAIRE, CARLOS (VAAHH), TODA LA FACULTAD, A MI MANAGER DON FERMIN "MANTECAS" SUAREZ , TRIO CONSTELACION Y LOU FERRIGNO POR USURPAR SU NOMBRE.

EN VERDAD GRACIAS.

Índice:

1. Introducción	4
2. Antecedentes	6
2.1 Primera Ley de la Termodinámica	6
2.1.1 Entalpía	7
2.2 Segunda Ley de la Termodinámica	8
2.2.1 Entropía	8
2.3 Ecuación Virial (fundamentos)	9
2.3.1 El Gas Ideal	12
2.4 Ecuaciones Cúbicas de Estado	13
2.4.1 Teorema de los Estados Correspondientes y Factor Acéntico w	16
2.5 Relaciones entre propiedades termodinámicas	19
2.5.1 Propiedades residuales	19
2.5.2 Relaciones entre propiedades fundamentales para un sistema abierto	20
2.5.3 Las propiedades de μ_i	21
2.5.4 Ecuación de Gibbs-Duhem	21
2.6 Criterios de equilibrio.....	22
2.6.1 Fugacidad y Actividad	23
2.6.2 Regla de las Fases	24
2.6.3 Solución Ideal	25
2.6.4 Funciones de Exceso	25
2.6.5 Propiedades Molares Parciales de Exceso	26

2.6.6	Coefficientes de Actividad	27
2.6.7	Equilibrio líquido-vapor	27
2.6.8	Diagramas termodinámicos de equilibrio	29
3.	Modelos de Fase Gaseosa	36
3.1	Propiedades termodinámicas con P y T como variables independientes	36
3.2	Propiedades termodinámicas con V y T como variables independientes	37
3.3	Regla de Fugacidad de Lewis	38
3.4	Ecuación Virial de Estado	39
3.4.1	Fugacidades a partir de la ecuación virial	42
3.4.2	Funciones potenciales	43
3.4.3	Coefficientes viriales a partir de correlaciones de estados correspondientes	44
3.5	Ecuaciones de Estado	46
3.5.1	Ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong	48
3.5.2	Ecuación de estado de Peng-Robinson	48
3.5.3	Ecuación PRSV Stryjek y Vera	49
4.	Modelos de Fase Líquida	50
4.1	Coefficientes de Actividad para mezclas binarias	50
4.1.1	La ecuación de los dos sufijos de Margules	50
4.1.2	Expansión de Wohl	51
4.1.3	Ecuación de van Laar	52
4.2	Ecuaciones de Margules	52

4.3	Ecuación de Wilson	55
4.4	Ecuación NRTL	56
5.	Resultados y Discusión	61
6.	Conclusiones	77
7.	Bibliografía	79
8.	Apéndices	81

1. *Introducción.*

Dentro de la vida cotidiana, desde en las funciones orgánicas de los seres vivos hasta en el desarrollo industrial, se encuentran las mezclas. Como ejemplo, el aire que llega a los pulmones trae oxígeno que se mezcla con la sangre y esta a su vez, deshecha dióxido de carbono que se unirá al mismo, casos como este ilustran la importancia del estudio del comportamiento de las mezclas.

Cuando dos fases son puestas en contacto, tienden a intercambiar sus constituyentes hasta que la composición en cada fase permanezca en un valor constante; cuando se alcanza este estado, se dice que las fases están en equilibrio. Las composiciones en equilibrio de las dos fases son frecuentemente muy diferentes una de la otra, es precisamente esta diferencia la que facilita la separación de mezclas por operaciones de contacto entre fases.

Evidentemente la termodinámica del equilibrio entre fases es de fundamental importancia en distintas ciencias, tanto físicas como biológicas y es de especial interés en Química e Ingeniería Química debido a que muchas operaciones para la obtención de productos químicos consisten en contacto entre fases, estas son algunas: vaporización flash, condensación parcial, destilación, absorción, secado, evaporación y cristalización. En éstas, las fases se ponen en contacto en etapas. Si se deja suficiente tiempo de contacto en la etapa, las especies químicas se distribuirán entre las fases de acuerdo con las consideraciones termodinámicas del equilibrio. Después de la subsecuente separación de las fases, se alcanza un momento en el que existe ausencia de cambio. Aquí, es donde se ilustra a nivel industrial en gran parte la utilidad de la determinación del equilibrio líquido-vapor, ya que las composiciones de las fases a la salida están en equilibrio y, por tanto, relacionadas mediante las constantes termodinámicas del mismo.

Por ejemplo, en el cálculo de un flash isotérmico por el método de Rachford – Rice, se debe resolver un conjunto de ecuaciones para encontrar la fracción vaporizada después de la operación, en dichas ecuaciones participa la relación de equilibrio, la cuál está definida como

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

De esta forma, una adecuada determinación de datos de equilibrio líquido-vapor, genera información útil en el cálculo de operaciones.

Finalmente, lo anterior contribuye en beneficios tales como en la producción de químicos, sabemos con eficacia cuanta materia prima es requerida y los volúmenes de producción que se obtendrán, utilizando un equipo que no sea insuficiente ni sobrado generando de tal forma un impacto económico. Por esta razón la calidad es cada vez superior y así, para seguir en competencia, las innovaciones en esta materia son muy importantes.

Analizando, ¿qué es un valor suficientemente exacto?, el equilibrio es una condición estática en la cuál no ocurren cambios con respecto al tiempo en las propiedades de un sistema. Esto implica un equilibrio de todos los potenciales que pueden causar algún cambio. En la práctica de la ingeniería, la suposición del equilibrio está justificada cuando lleva a resultados de una exactitud satisfactoria. Para velocidades finitas de vaporización, esto es una aproximación, pero no se introduce ningún error significativo dentro de los cálculos de ingeniería.

La determinación experimental del equilibrio, aparte de ser un trabajo muy depurado y cuidadoso en su técnica, tiene también un alto costo. Por ello, las ecuaciones de estado tienen una enorme utilidad en el diseño de procesos químicos y actualmente se han desarrollado modelos que cumplen provechosamente la tarea para un intervalo apropiado tanto de presión como de temperatura, no obstante, el obstáculo radica en que los modelos para mezclas orgánicas no ideales, no cubren dichos intervalos, así como la ineficacia que presentan cerca de las condiciones críticas.

Es por ello que el uso de una ecuación de estado que sea capaz de reproducir las propiedades termodinámicas tanto de componentes puros y mezclas, es una meta ambiciosa. Desde que van der Waals (1873) propuso su tan conocida ecuación cúbica de estado, el número de publicaciones en este renglón se han incrementado exponencialmente. La aplicación de computadoras sobre las expresiones analíticas para predecir información termodinámica, se ha vuelto fundamental en el diseño de procesos o al modelar operaciones de proceso.

Para una descripción exacta del comportamiento PVT de los fluidos sobre intervalos amplios de temperatura y presión, se requiere una ecuación de estado más completa que la ecuación virial. Tal ecuación debe tener la generalidad suficiente para aplicarla a líquidos, además de gases y vapores. Aun así, no debe ser tan compleja como para presentar grandes dificultades numéricas o analíticas en su aplicación.

Las ecuaciones polinomiales que son cúbicas en el volumen molar ofrecen un acuerdo entre generalidad y simplicidad apropiado para muchos fines. Las ecuaciones cúbicas son, de hecho, las ecuaciones más sencillas capaces de representar el comportamiento de líquidos y vapores.

En esta tesis la ecuación de estado Peng-Robinson-Stryjek-Vera en conjunto con la regla de mezclado Wong-Sandler, se compara con las ecuaciones NRTL y Wilson para predecir el equilibrio líquido-vapor tanto en sistemas cuaternarios como en los sistemas binarios y ternarios que los constituyen con el objetivo de seleccionar la mejor de forma global y para cada caso.

2. Antecedentes.

La termodinámica como se conoce actualmente se originó en el siglo diecinueve, y durante ese tiempo las ecuaciones termodinámicas sólo fueron aplicadas a una limitada clase de fenómenos, éstas, como resultado de adecuadas extensiones, se han vuelto útiles para resolver un gran número de problemas tanto en ciencias físicas como biológicas.

Los primeros investigadores en termodinámica estaban interesados solamente en sistemas de un componente y no fue hasta que el monumental trabajo de *J. Willard Gibbs* demostró que los métodos termodinámicos son útiles también en el estudio de sistemas multicomponentes. En efecto Gibbs fue el primero en ver la generalidad de la termodinámica y el primero en ser capaz de mostrar que un tratamiento termodinámico es posible para una gran variedad de aplicaciones, incluyendo la conducta de los sistemas químicos.

Se entiende por un estado de equilibrio como aquel que no muestra tendencia alguna a cambiar. En un estado de equilibrio, los valores de las propiedades son independientes del tiempo y de la historia previa del sistema; mas aún, son estables, esto es que no están sujetos a cambios "catastróficos" sobre ligeras variaciones en las condiciones externas.

Se puede distinguir un estado de equilibrio de un estado estable señalando que en un estado de equilibrio no hay flujos netos de lo que se encuentre bajo consideración (transferencia de calor, trabajo por desplazamiento de volumen y para sistemas abiertos, transferencia de masa entre un límite de fase) a través de un plano superficial que se encuentre en cualquier parte del sistema.

Usualmente en termodinámica el interés radica en el cambio finito del estado de equilibrio en un sistema sujeto a restricciones específicas. Un proceso reversible es aquel en el cual el sistema se mantiene en un estado virtual de equilibrio durante el tiempo en el que se efectúa; a tal proceso se refiere en ocasiones como aquel que conecta una serie de estados de equilibrio. Esto requiere que la diferencia de potencial (entre sistema y alrededores) causante de que el proceso ocurra, sólo sea infinitesimal; entonces la dirección del mismo puede ser invertida por un incremento o decremento infinitesimal, según sea el caso, en el potencial para el sistema y sus alrededores.

Cualquier proceso natural ocurre irreversiblemente; entonces se puede pensar en un proceso reversible como un límite de aprovechamiento que nunca es alcanzable.

Así, se entiende que dichos procesos son inexistentes, sin embargo, el concepto es muy útil en termodinámica.

2.1 Primera Ley de la Termodinámica:

El reconocimiento como formas de energía del calor y la energía interna sugiere una generalización de la ley de la conservación de la energía mecánica para transformarla a las primeras dos, así como al trabajo, la energía cinética, potencial y en un sentido formal para los distintos tipos de energía restantes.

Las observaciones hechas en los procesos ordinarios cumplen sin excepción alguna el siguiente enunciado:

Aunque la energía tome muchas formas, la cantidad de ésta es constante, y cuando la energía desaparece en una forma, aparece simultáneamente en otras formas.

Para aplicar la primera ley de la termodinámica se requiere definir un sistema y sus alrededores, siendo el primero una sección del universo delimitada por una frontera y el universo restante que interactúa con el sistema, son los alrededores. Con estos conceptos en mente la primera ley en un sistema cerrado puede escribirse como:

$$\text{Cambio de energía del sistema} + \text{Cambio de energía de alrededores} = 0 \dots (1)$$

En un sentido termodinámico, el calor y el trabajo se refieren a energía en tránsito a través de la frontera que divide al sistema de los alrededores. Estas formas de energía no se almacenan dentro de un sistema como tales, pero si lo hacen como energía cinética, potencial o interna. Entonces, el cambio en la energía total de los alrededores es igual a la energía neta transferida hacia o desde el sistema como calor y trabajo. Así, la ecuación (1) será:

$$\text{Cambio de energía del sistema} = \pm Q \pm W \dots (2)$$

Para el sistema, si su masa es constante y sólo participan cambios de energía interna, cinética y potencial, encontramos una expresión que relaciona los distintos cambios para el sistema y alrededores. La convención moderna del signo, tanto para el calor Q como para el trabajo W , hace que los valores numéricos de ambas cantidades sean positivos para el transporte, de los alrededores hacia el sistema, a través de la frontera, finalmente:

$$\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = Q + W \dots (3)$$

Los sistemas cerrados a menudo experimentan procesos que no causan ningún cambio en su energía potencial o cinética externas, sino solamente en su energía interna, además para cambios diferenciales, la ecuación (3) se escribe como:

$$dU = dQ + dW \dots (4)$$

2.1.1 Entalpía:

Existen varias propiedades termodinámicas relacionadas con la energía interna que se definen debido a la utilidad que tienen en la aplicación de la termodinámica a los procesos prácticos. Para cualquier sistema, la entalpía está definida explícitamente por la expresión matemática

$$H = U + PV \dots (5)$$

La forma diferencial de la ecuación puede escribirse como:

$$dH = dU + d(PV) \dots (6)$$

La entalpía es útil como propiedad termodinámica debido a que el término $U + PV$ aparece con mucha frecuencia, particularmente en problemas que involucran procesos de flujo.

2.2 Segunda Ley de la Termodinámica:

En un balance de energía, el calor y el trabajo se incluyen como términos aditivos simples, lo que implica que una unidad de calor equivale a una unidad de trabajo. Aunque lo anterior es válido para un balance de energía, la experiencia muestra que hay diferencias entre el calor y el trabajo en lo que respecta a calidad, todos los esfuerzos para diseñar un proceso de conversión continua y completa del calor en trabajo, o energía mecánica o eléctrica, han fallado. Pese a las mejoras hechas a los aparatos utilizados, la eficiencia en la conversión no excede del 52%. También se sabe que el flujo de calor entre dos cuerpos siempre se da del cuerpo más caliente al más frío y nunca en la dirección opuesta.

Podemos enunciar estas experiencias de la siguiente forma:

- Ningún equipo puede funcionar de modo tal que su único efecto (en el sistema y sus alrededores) sea convertir completamente todo el calor absorbido por el sistema en trabajo hecho por el sistema.
- No existe ningún proceso que consista exclusivamente en la transferencia de calor de un nivel de temperatura a otro mayor.

La segunda ley no prohíbe la producción de trabajo a partir del calor, pero coloca un límite sobre la fracción de calor que dentro de los procesos puede convertirse en trabajo. La conversión parcial es la base de casi toda la producción comercial de energía.

2.2.1 Entropía:

Así como la primera ley condujo a la definición de la energía interna, la segunda ley también permite definir una propiedad de estado del sistema, la entropía. Es una característica de una propiedad de estado que la suma de los cambios de esa propiedad en un ciclo es cero. Por ejemplo, la suma de los cambios en la energía interna de un sistema en un ciclo está dada por

$$\oint dU = 0$$

Ahora la siguiente cuestión es si la segunda ley define alguna nueva propiedad para que la suma de sus cambios en un ciclo sea cero.

Se comienza comparando las dos expresiones para la eficiencia de una máquina térmica simple reversible que opera entre dos recipientes a las temperaturas termodinámicas θ_1 y θ_2 se obtiene:

$$\epsilon = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

y

$$\epsilon = 1 - \frac{\theta_2}{\theta_1}$$

Restando estas dos expresiones, obtenemos el resultado

$$\frac{Q_2}{Q_1} + \frac{\theta_2}{\theta_1} = 0$$

Que puede reordenarse en la forma

$$\frac{Q_1}{\theta_1} + \frac{Q_2}{\theta_2} = 0 \dots (7)$$

El primer miembro de la ecuación (7) es simplemente la suma de la cantidad Q/θ en el ciclo. Puede expresarse como la integral cíclica de la cantidad diferencial dQ/θ :

$$\oint \frac{dQ}{\theta} = 0 \quad (\text{ciclos reversibles}).$$

Como la suma en el ciclo de la cantidad dQ/θ es cero, esta cantidad debe ser la diferencial de alguna propiedad de estado. Esta propiedad se denomina *entropía* del sistema y se denota por S . La ecuación de definición de la entropía es entonces

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \dots (8)$$

Donde el subíndice "rev" se usa para indicar la restricción a ciclos reversibles. El símbolo θ de la temperatura termodinámica se reemplazó por el símbolo más común T . Obsérvese que mientras dQ_{rev} no es la diferencial de una propiedad de estado, dQ_{rev}/T sí, y es una diferencial exacta.

2.3 Ecuación Virial (fundamentos):

La figura 1 indica la complejidad del comportamiento PVT de una sustancia pura y sugiere la dificultad de su descripción mediante una ecuación. Sin embargo, para la región gaseosa a menudo es suficiente el empleo de ecuaciones sencillas. Para una isoterma T_1 , a partir de la figura 1 se nota que P aumenta a medida que V disminuye. Por tanto el producto PV para un gas o vapor, debe ser mucho más constante que cualquiera de sus miembros, por lo que debe ser más fácil representarlo.

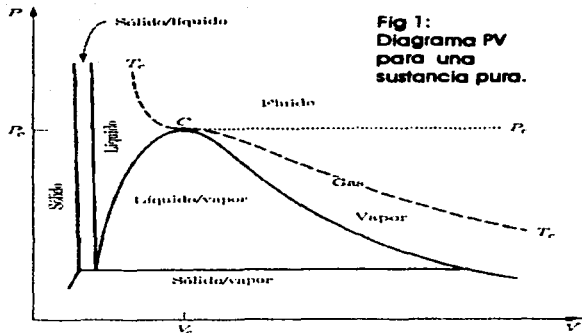


Fig 1:
Diagrama PV
para una
sustancia pura.

Por ejemplo, el producto PV a lo largo de una isoterma puede expresarse por un desarrollo de serie de potencias en P :

$$PV = a + bP + cP^2 + \dots$$

Si se establece $b = aB'$, $c = aC'$, etc., la ecuación anterior se convierte en

$$PV = a(1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots) \dots (9)$$

Donde a , B' , C' , etc, son constantes para una temperatura y especie química dadas.

En un principio, el miembro derecho de la ecuación (9) es una serie infinita. Sin embargo, en la práctica se emplea un número finito de términos. De hecho, los datos PVT muestran que a presiones bajas el truncamiento de la serie después de los dos primeros términos proporciona resultados satisfactorios. En general, entre más grande es el intervalo de presión considerado, el número de términos necesarios aumenta.

Los parámetros B' , C' , etc. Son funciones de la temperatura y de la identidad de las especies químicas; sin embargo, el parámetro a tiene la misma función de temperatura para todas las especies. Lo anterior está señalado por datos tomados de varios gases a una temperatura constante específica (fija por el empleo de un estado reproducible tal como el punto triple del agua o el punto de ebullición normal del agua). Los resultados presentados en la figura 2 como una gráfica PV contra P , tienen todos el mismo valor límite de PV para todos los gases, a medida que $P \rightarrow 0$. En el límite, cuando $P \rightarrow 0$, la ecuación (9) se convierte en

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$\lim_{P \rightarrow 0} (PV) = (PV)^* = a$$

Por tanto, a es la misma para todos los gases y depende solo de la temperatura:

$$(PV)^* = a = f(T)$$

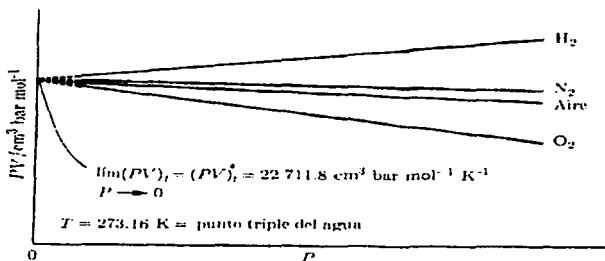


Fig 2: El límite de PV cuando $P \rightarrow 0$ es independiente del gas

Esta propiedad de los gases es la que los hace valiosos en termometría, donde se emplean los valores de los límites de $(PV)^*$ para establecer una escala de temperatura que sea independiente de la identidad del gas utilizado como fluido termométrico. Para ello sólo es necesario fijar la forma de la relación funcional $f(T)$ y definir una escala cuantitativa.

El procedimiento más simple, adoptado internacionalmente, es:

1. Fijar la relación funcional de modo que sea directamente proporcional a T ,

$$(PV)^* = a = RT \dots (10)$$

2. Asignar un valor de 273.16 K a la temperatura del punto triple del agua,

$$(PV)^* = R \times 273.16 \text{ K}$$

Donde el subíndice i denota el valor del punto triple del agua.

Al dividir ambas ecuaciones

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$T/K = 273.16 \frac{(PV)^*}{(PV)^*}$$

Con el establecimiento de una escala de temperaturas de gas ideal, la constante a de la ecuación (9) puede remplazarse por RT , de acuerdo con la ecuación (10). Por tanto la ecuación (9) se convierte en

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (11)$$

Donde el coeficiente PV/RT recibe el nombre de **factor de compresibilidad** y se le da el símbolo de Z . Una expresión alternativa para Z , también de uso común, es

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad (12)$$

Las dos ecuaciones anteriores se conocen como desarrollos viriales, y los parámetros B' , C' , D' , etc., y B , C , D , etc., reciben el nombre de coeficientes viriales. Los parámetros B' y B son los segundos coeficientes viriales; C' y C son los terceros coeficientes viriales, etc. Para un gas dado, los coeficientes viriales son únicamente funciones de la temperatura.

Los dos conjuntos de coeficientes en las ecuaciones (11) y (12) están relacionados de la siguiente manera:

$$B' = \frac{B}{RT}$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}$$

$$D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3}$$

etc.

El primer paso en la deducción de estas relaciones es eliminar a P del miembro derecho de la ecuación (11) mediante el empleo de (12). La ecuación que se obtiene es una serie de potencias de $1/V$, que se compara término a término con la ecuación (12).

Esta comparación proporciona las ecuaciones que relacionan los dos conjuntos de coeficientes viriales. Las ecuaciones coinciden exactamente sólo para los dos desarrollos viriales, considerados como series infinitas.

2.3.1 El Gas Ideal:

Puesto que los términos B/V , C/V^2 , etc. del desarrollo virial aparecen al tomar en cuenta las interacciones moleculares, los coeficientes viriales B , C , etc. serán cero si estas interacciones no existen. Con esto, el desarrollo virial se reduce a

$$Z = 1 \quad \text{o} \quad PV = RT$$

Para un gas real, las interacciones moleculares existen y ejercen influencia sobre el comportamiento observado del gas. A medida que disminuye la presión de un gas real, a temperatura constante, V aumenta y las contribuciones de los términos B/V , C/V^2 , etc. disminuyen. Para una presión que tiende a cero, Z tiende a la unidad, no por algún cambio en los coeficientes viriales sino porque V se vuelve infinito. Por tanto, en el límite, a medida que la presión tiende a cero, la ecuación de estado toma la misma forma simple que para el caso hipotético donde $B = C = 0$; esto es

$$Z = 1 \quad \text{o} \quad PV = RT$$

Se sabe que la energía interna de un gas real es una función de la presión y la temperatura. Esta dependencia con la presión aparece como resultado de las fuerzas entre las moléculas. Si estas fuerzas no existieran, entonces no se necesitaría energía alguna para alterar la distancia intermolecular promedio y, por consiguiente, no se requeriría energía para originar cambios de volumen y presión en un gas a temperatura constante. Por tanto, se concluye que en ausencia de interacciones moleculares, la energía interna del gas depende exclusivamente de la temperatura. Estas consideraciones sobre el comportamiento de un gas hipotético en el que no existen fuerzas moleculares y de un gas real en el límite, a medida que la presión tiende a cero, conducen a la definición de un gas ideal como aquel cuyo comportamiento macroscópico está caracterizado por:

1. La ecuación de estado

$$PV = RT \dots\dots (13)$$

2. Una energía interna que es función sólo de la temperatura y que tiene una capacidad calorífica C_v que también depende exclusivamente de la temperatura.

2.4 Ecuaciones Cúbicas de Estado (generalidades):

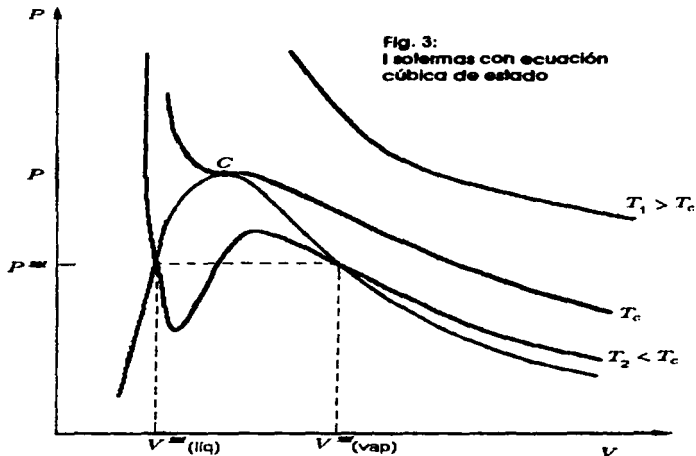
Para una descripción exacta del comportamiento PVT de los fluidos sobre intervalos amplios de temperatura y presión, se requiere una ecuación de estado más completa que la ecuación virial. Tal ecuación debe tener la generalidad suficiente para aplicarla a líquidos, además de gases y vapores. Aun así, no debe ser tan compleja como para presentar grandes dificultades numéricas o analíticas en su aplicación.

Las ecuaciones polinómicas que son cúbicas en el volumen molar ofrecen un acuerdo entre generalidad y simplicidad apropiado para muchos fines. Las ecuaciones cúbicas son, de hecho, las ecuaciones más sencillas capaces de representar el comportamiento de líquidos y vapores. La primera ecuación cúbica de estado práctica fue propuesta por van der Waals en 1873:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \dots\dots (14)$$

Donde a y b son constantes positivas.

Dados los valores de a y b para un fluido en particular, puede calcularse P como una función de V para varios valores de T .



La figura 3 es un diagrama PV donde se muestran tres de estas isotermas. La curva sobrepuesta representa los estados de líquido y vapor saturados. Para la isoterma $T_1 > T_c$, la presión es una función monótonamente decreciente con el volumen molar creciente.

La isoterma crítica contiene el punto de inflexión horizontal en C característico del punto crítico. Para la isoterma $T_2 < T_c$, la presión disminuye con rapidez en la región líquida con un aumento en V ; después de cruzar la línea de líquido saturado, la curva pasa por un mínimo, aumenta hasta un máximo y luego disminuye, cruzando la línea de vapor saturado y continuando hacia la región de vapor. Las isotermas experimentales no exhiben esta transición suave de la región líquida a la de vapor; en su lugar, éstas contienen una línea horizontal dentro de la región de dos fases donde coexisten el líquido y el vapor saturados en distintas proporciones a la presión de vapor o saturación. Este comportamiento, mostrado con líneas punteadas, en la figura, no es analítico, y se acepta como un comportamiento inevitable y poco realista de las ecuaciones de estado en la región de dos fases.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

No obstante, cuando la presión disminuye en un líquido saturado sin que haya sitios de formación de núcleos de vapor en un experimento cuidadosamente controlado, la vaporización no se presenta y la fase líquida persiste sólo a presiones muy por debajo de la presión de vapor. De manera similar, el aumento de la presión en un vapor saturado en un experimento apropiado, no provocará condensación alguna y el vapor persistirá únicamente a presiones muy por encima de la presión de vapor.

Estos estados de no equilibrio o metaestables para el líquido sobrecalentado o para el vapor subenfriado están aproximados por aquellas partes de la isoterma PV que se encuentran en la región de dos fases adyacente a los estados de líquido y vapor saturados.

El desarrollo moderno de las ecuaciones cúbicas de estado comenzó en 1949 con la publicación de la ecuación de *Redlich/Kwong*.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V + b)} \dots \dots (15)$$

donde

$$a = \frac{0.42748 R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \dots \dots (16)$$

$$b = \frac{0.08664 RT_c}{P_c} \dots \dots (17)$$

Esta ecuación, al igual que otras ecuaciones cúbicas de estado, tiene tres raíces para el volumen, de las cuales es posible que dos sean complejas. Los valores de V que tienen un significado físico son siempre reales, positivos y mayores que la constante b . En la figura se observa que cuando $T > T_c$, la solución de V para cualquier valor positivo de P proporciona sólo una raíz positiva real. Cuando $T = T_c$, esto también es cierto, excepto a la presión crítica, donde existen tres raíces, todas iguales a V_c . Para $T < T_c$, se tiene únicamente una raíz real positiva cuando la presión es alta, pero para un intervalo de presiones menores, existen tres raíces reales positivas. En éste caso la raíz intermedia no tiene significado; la raíz más pequeña es un líquido o un volumen similar al de un líquido, y la raíz más grande es un vapor o un volumen parecido a un vapor. Los volúmenes de líquido y vapor saturados están dados por las raíces más pequeña y más grande cuando P es la presión de saturación o de vapor.

En la práctica la resolución de las ecuaciones cúbicas se efectúa mediante procedimientos iterativos. Estos procedimientos sólo tienen utilidad cuando convergen en la raíz deseada. No es posible garantizar de manera completa que esto suceda, pero existen esquemas en general eficaces para la ecuación de *Redlich/Kwong*.

2.4.1 Teorema de los Estados Correspondientes y Factor Acéntrico z :

Puede obtenerse una forma alternativa de la ecuación de Redlich/Kwong si se multiplica la ecuación (15) por V/RT :

$$Z = \frac{1}{1+h} - \frac{a}{bRT^{1.5}} \left[\frac{h}{1+h} \right]$$

donde

$$h = \frac{b}{V} = \frac{b}{ZRT/P} = \frac{bP}{ZRT}$$

La eliminación de a y b de estas expresiones mediante las ecuaciones (16) y (17) da como resultado

$$Z = \frac{1}{1+h} - \frac{4.9340}{T_r^{1.5}} \left[\frac{h}{1+h} \right] \dots (18)$$

$$h = \frac{0.08664P_r}{ZT_r} \dots (19)$$

donde $T_r = T/T_c$ y $P_r = P/P_c$ reciben el nombre de temperatura y presión reducidas. Este par de ecuaciones se acomoda para obtener una solución iterativa conveniente al factor de compresibilidad Z , para cualquier gas bajo cualquier condición de T_r y P_r . Para un valor inicial de $Z = 1$, h se calcula con la ecuación (19).

Con el valor de h , la ecuación (18) proporciona un nuevo valor de Z para sustituirlo en la ecuación (19). Este procedimiento continúa hasta que la nueva iteración produzca un cambio en Z menor que alguna pequeña tolerancia establecida de antemano. El procedimiento no converge para líquidos.

Las ecuaciones de estado que expresan a Z como una función de T_r y P_r se dice que son generalizadas debido a que pueden aplicarse a todos los gases. Cualquier ecuación de estado puede ponerse en esta forma, proporcionando así una correlación generalizada para las propiedades de los fluidos. Esta correlación tiene la ventaja de permitir la estimación de valores de propiedades a partir de información muy limitada. Lo único que se necesita es la temperatura y presión críticas del fluido. Esto forma la base del teorema de estados correspondientes con dos parámetros:

Todos los fluidos, cuando se les compara a la misma temperatura y presión reducidas, tienen aproximadamente el mismo factor de compresibilidad, y todos se desvían del comportamiento del gas ideal de manera semejante.

Aunque el empleo de una ecuación basada en el teorema de estados correspondientes con dos parámetros proporciona en general resultados mucho mejores que la ecuación del gas ideal, siguen existiendo desviaciones importantes con respecto al comportamiento experimental para todos los fluidos, con excepción de los fluidos simples, como el argón, el kriptón y el xenón. Los resultados mejoran de manera apreciable si se introduce un tercer parámetro de estados correspondientes que es característico de la estructura molecular; el más popular de estos parámetros es el factor acéntrico ω , introducido por Pitzer.

El factor acéntrico de una especie química pura está definido con respecto a su presión de vapor. Puesto que el logaritmo de la presión de vapor de un fluido puro es aproximadamente lineal con respecto al recíproco de la temperatura absoluta, entonces puede escribirse

$$\frac{d \log P_r^{sat}}{d(1/T_r)} = m$$

Donde P_r^{sat} es la presión de vapor reducida, T_r es la temperatura reducida y m es la pendiente de una gráfica de $\log P_r^{sat}$ contra $1/T_r$. Nótese que "log" denota un logaritmo base 10. Si el teorema de estados correspondientes de dos parámetros fuese en general válido, la pendiente m sería la misma para todos los fluidos puros, pero no se ha observado que esto sea verdad; cada fluido tiene su propio valor característico de m , el cual puede en principio servir como tercer parámetro de estados correspondientes. Sin embargo, Pitzer notó que todos los datos de presión de vapor para los fluidos simples (Ar, Kr, Xe) se encuentran sobre la misma línea cuando se hace una gráfica de ellos como $\log P_r^{sat}$ contra $1/T_r$ y que la línea pasa por $\log P_r^{sat} = -1.0$ en $T_r = 0.7$. Los datos para otros fluidos definen otras líneas cuyas posiciones pueden fijarse, con respecto a la línea para fluidos simples (FS), por la diferencia:

$$\log P_r^{sat} = (SF) - \log P_r^{sat}$$

El factor acéntrico está definido como la diferencia evaluada en $T_r = 0.7$:

$$\omega = -1.0 - \log(P_r^{sat})_{T_r=0.7}$$

Por tanto, cualquier fluido, ω puede determinarse a partir de T_c , P_c y una sola medición de presión de vapor realizada en $T_r = 0.7$.

La definición de ω hace que su valor sea cero para el argón, el kriptón y el xenón, y los datos experimentales proporcionan factores de compresibilidad para los tres fluidos que están correlacionados por las mismas curvas cuando Z está representado como una función de T_r y P_r . Lo anterior constituye la premisa básica del teorema de estados correspondientes con tres parámetros:

Todos los fluidos que tienen el mismo valor de ω cuando se les compara a la misma T_r y P_r , tienen el mismo valor de Z y todos se alejan del comportamiento del gas ideal de manera parecida.

2.5 Relaciones entre propiedades termodinámicas:

La primera ley para un sistema cerrado de n moles está dada por la ecuación

$$dU = dQ + dW \dots (4)$$

para el caso especial de un proceso reversible,

$$dU = dQ_{rev} + dW_{rev}$$

además

$$dW_{rev} = -P dV$$

$$dQ_{rev} = T dS$$

La combinación de estas ecuaciones lleva a la siguiente expresión para el total:

$$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV) \dots (20)$$

Donde U , S y V son los valores molares de la energía interna, la entropía y el volumen.

La deducción de esta ecuación, que combina las dos primeras leyes de la termodinámica, es para el caso especial de un proceso reversible. Sin embargo, contiene únicamente propiedades del sistema. Las propiedades dependen sólo del estado y no de la clase de proceso que condujo a dicho estado. Por consiguiente, la aplicación de la ecuación (20) no está restringida a procesos reversibles. Sin embargo, no es posible relajar las restricciones impuestas por la naturaleza del sistema. Por tanto la ecuación (20) se aplica a cualquier proceso en un sistema de masa constante que dé como resultado un cambio diferencial de un estado de equilibrio a otro. El sistema puede estar formado por una sola fase (un sistema homogéneo) o por varias (sistema heterogéneo); puede ser químicamente inerte o puede experimentar reacción química. Los únicos requisitos son que el sistema sea cerrado y que el cambio ocurra entre estados de equilibrio.

La ecuación (20) incluye todas las propiedades termodinámicas primarias P , V , T , U y S . Las propiedades termodinámicas adicionales aparecen sólo por definición en relación con estas propiedades primarias. Se ha definido la entalpía como:

$$H = U + PV \dots (5)$$

Otras propiedades adicionales, también definidas por conveniencia, son la energía de Helmholtz,

$$A = U - TS \dots (21)$$

Y la energía de Gibbs,

$$G = H - TS \dots (22)$$

Cada una de estas propiedades definidas conduce directamente a una ecuación similar a la (20).

Después de multiplicar la ecuación (5) por n y derivarla se obtiene

$$d(nH) = d(nU) + Pd(nV) + (nV)dP \dots (23)$$

Cuando $d(nU)$ de la ecuación (20) se sustituye en (23), ésta se reduce a

$$d(nH) = Td(nS) + (nV)dP \dots (24)$$

De manera similar, de la ecuación (21),

$$d(nA) = d(nU) - Td(nS) - (nS)dT$$

Al eliminar $d(nU)$ por medio de la ecuación (20)

$$d(nA) = -Pd(nV) - (nS)dT \dots (25)$$

De manera análoga, de las ecuaciones (22) y (24) se tiene que

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT \dots (26)$$

Las ecuaciones (24) a (26) están sujetas a los mismos requisitos que la ecuación (20). Todas ellas están escritas para la masa total de cualquier sistema cerrado.

La aplicación inmediata de estas ecuaciones para un mol resulta en:

$$dU = TdS - PdV \dots (27)$$

$$dH = TdS + VdP \dots (28)$$

$$dA = -PdV - SdT \dots (29)$$

$$dG = VdP - SdT \dots (30)$$

Estas relaciones entre propiedades fundamentales son ecuaciones de índole general para un fluido homogéneo de composición constante.

2.5.1 Propiedades residuales:

El concepto de energía de Gibbs como una función generadora de otras propiedades termodinámicas, conduce a una propiedad muy relacionada, para la cuál los valores numéricos se obtienen con facilidad. De tal manera, se define la energía de Gibbs residual como:

$$G^g \equiv G - G^g$$

Donde G y G^g son los valores reales y de gas ideal de la energía de Gibbs a las mismas temperatura y presión. Es posible definir otras propiedades residuales de una manera análoga.

2.5.2 Relaciones de propiedades fundamentales para un sistema abierto:

La ecuación que expresa la relación básica que asocia la energía de Gibbs con la temperatura y la presión de cualquier sistema cerrado es:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT \dots (26)$$

Para el caso más general de un sistema abierto de una sola fase que puede intercambiar materia con el ambiente que lo rodea, la energía total de Gibbs nG es aún una función de T y P . Dado que el material puede ser tomado o añadido del sistema, ahora nG es también una función del número de moles de las especies químicas existentes. Así:

$$nG = g(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$$

En donde n es el número de moles de las especies. El diferencial total de nG es:

$$d(nG) = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n} dn_i$$

en donde la suma se da sobre todas las especies existentes, y el subíndice indica que todos los números de moles, excepto el *i*ésimo, se mantienen constantes. Como se muestra arriba, se puede reemplazar las dos primeras derivadas parciales por (nV) y $-(nS)$:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n} dn_i$$

La derivada de nG con respecto al número de moles de las especies i tiene una significación especial, y se le dan su símbolo y nombre propios. Así, se define el potencial químico de la especie i en la mezcla como:

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n}$$

Expresada en términos de μ_i , la ecuación general para $d(nG)$ es:

$$d(nG) = (nV)dP + (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \dots (31)$$

Esta ecuación es la relación de propiedades fundamentales para los sistemas de fluidos de una sola fase, de masa y composición constante o variable; es la ecuación fundamental sobre la cual se construye la estructura de la termodinámica de las soluciones.

2.5.3 Las propiedades de μ_i :

Si agregamos a un sistema una pequeña cantidad de sustancia i , dn_i moles, manteniendo constantes T , P y los números de moles restantes, el aumento en la energía de Gibbs estará expresado por la ecuación,

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i, \dots (32)$$

la cual se reduce a $dG = \mu_i dn_i$. El aumento en la energía de Gibbs *por mol* de la sustancia añadida es, por tanto,

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(\mu G)}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j} \dots (33)$$

Esta ecuación expresa el significado inmediato de μ_i . Para cualquier sustancia i en una mezcla, el valor de μ_i es el aumento en energía de Gibbs que acompaña a la adición de un número infinitesimal de moles de esa sustancia a la mezcla *por mol* de la sustancia añadida (la cantidad debe ser infinitesimal, de modo que no cambie la composición de la mezcla ni el valor de μ_i).

Debido a que es la derivada de una variable extensiva respecto a otra, es una propiedad intensiva del sistema y debe tener el mismo valor en cualquier parte de un sistema en equilibrio.

2.5.4 Ecuación de Gibbs-Duhem:

Consideremos la ecuación,

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

Una relación adicional entre los μ_i puede obtenerse diferenciando la ecuación anterior

$$dG = \sum_i (n_i d\mu_i + \mu_i dn_i)$$

Pero según la ecuación fundamental,

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

y la sustracción de las dos da como resultado

$$\sum_i n_i d\mu_i = -SdT + Vdp \dots (34)$$

que es la ecuación de Gibbs-Duhem. Se presenta un caso especial importante si la temperatura y la presión permanecen constantes y sólo se producen variaciones en la composición; la ecuación (34) se transforma en

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (T, P \text{ constantes}) \dots (35)$$

La ecuación (35) muestra que si la composición varía, los potenciales químicos no cambian independientemente, si no de una manera relacionada.

2.6 Criterios de equilibrio:

El equilibrio es una condición estática en la cual no ocurren cambios con respecto al tiempo en las propiedades de un sistema. Esto implica un equilibrio de todos los potenciales que pueden ocasionar algún cambio.

Hasta ahora se han visto restricciones en términos de potenciales termodinámicos extensivos U , H , A y G . Podemos obtener criterios más útiles en términos de las cantidades intensivas T , P y μ . Se supone que en orden de tener equilibrio térmico y mecánico en el sistema, la temperatura y la presión deben ser uniformes en todo el sistema heterogéneo. Si μ es el potencial intensivo que gobierna la transferencia de masa, se supone también que μ tendrá también un valor uniforme en todo el sistema heterogéneo con respecto a este proceso. La prueba de esto fue dada por Gibbs en 1875. La idea se explica a continuación:

Consideremos un sistema cerrado donde están en contacto dos fases α y β en equilibrio, para describir a cada fase:

$$d(nG)^I = (nV)^I dP + (nS)^I dT + \sum_i \mu_i^I dn_i^I$$

$$d(nG)^V = (nV)^V dP + (nS)^V dT + \sum_i \mu_i^V dn_i^V$$

El cambio en la energía total de Gibbs del sistema de dos fases es la suma de estas ecuaciones, esta suma se da por:

$$d(nG) = (nV)^I dP + (nS)^I dT + \sum_i \mu_i^I dn_i^I + \sum_i \mu_i^V dn_i^V$$

Dado que el sistema se encuentra cerrado y en equilibrio líquido-vapor, entonces:

$$\sum_i \mu_i^I dn_i^I + \sum_i \mu_i^V dn_i^V = 0$$

Los cambios dn_i^I y dn_i^V son el resultado de la transferencia de masa entre las fases, y la conservación de la masa requiere que

$$dn_i^I = -dn_i^V$$

Por consiguiente,

$$\mu_i^l = \mu_i^v$$

$$(i = 1, 2, \dots, N)$$

El resultado general para un sistema cerrado heterogéneo que consiste de p fases y m componentes que está en equilibrio con respecto al proceso descrito anteriormente es

$$T^{(l)} = T^{(v)}$$

$$P^{(l)} = P^{(v)}$$

$$\mu_i^{(l)} = \mu_i^{(v)}$$

2.6.1 Fugacidad y Actividad:

El potencial químico no tiene un equivalente inmediato en el mundo físico y es por ello que se desea expresar el potencial químico en términos de alguna función auxiliar la cuál debe ser más fácilmente identificable con la realidad física. De tal forma se introduce el concepto de fugacidad.

En un intento por simplificar la ecuación del equilibrio químico, G. N. Lewis primero consideró el potencial químico para un gas ideal puro y posteriormente generalizó para todos los sistemas el resultado obtenido para el caso del gas ideal. De la combinación de las ecuaciones (32) y (33) se obtiene:

$$v_i = \left[\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right]_T \dots (36)$$

y substituyendo la ecuación del gas ideal

$$v_i = \frac{RT}{P}$$

Integrando a temperatura constante se obtiene:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{P}{P^0} \dots (37)$$

La ecuación (37) dice que para un gas ideal, el cambio en el potencial químico, que sucede isotérmicamente de la presión P^0 a la presión P , es igual a el producto de RT y el logaritmo de la razón de presión P/P^0 . De aquí que, a temperatura constante, el cambio en la cantidad termodinámica abstracta μ_i es una simple función logarítmica de una cantidad física real, la presión. El valor esencial de la ecuación (37) es que relaciona simplemente una abstracción matemática a una propiedad intensiva común de el mundo real. No obstante, ésta ecuación sólo es válida para gases ideales puros; para generalizar esto, Lewis definió una función f_i llamada la fugacidad, escribiendo para un cambio isotérmico en cualquier componente de cualquier sistema, sea sólido, líquido o gas, ideal o no, mientras tanto μ_i o f_i es arbitrario, no pueden ser ambos elegidos independientemente; cuando se escoge uno, el otro queda fijo.

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ}$$

Para un gas ideal puro, la fugacidad es igual a la presión y para un componente i en una mezcla de gases ideales, es igual a su presión parcial $y_i P$. Para todos los sistemas, puros o mezclas, la conducta de gas ideal se acerca a muy bajas presiones, la definición de fugacidad se completa por el límite

$$\frac{f_i}{y_i P} \rightarrow 1 \quad \text{cuando} \quad P \rightarrow 0$$

donde y_i es la fracción mol de i .

Lewis nombró a la relación f/f° como actividad. Designada por el símbolo a . La actividad de una sustancia es un indicativo de cuán "activa" es en relación a su estado estándar pues provee una medición de la diferencia de potencial químico de la sustancia entre el estado de interés y el estándar.

Debido a la estrecha relación entre fugacidad y presión, es conveniente definir su cociente para una sustancia pura como

$$\phi_i = \frac{f_i}{P}$$

Donde f_i es el coeficiente de fugacidad de la especie pura.

2.6.2 Regla de las Fases:

La regla de las fases para sistemas que no reaccionan, es el resultado de la aplicación de una regla de álgebra. El número de variables en la regla de las fases que se debe especificar arbitrariamente con el objetivo de fijar el estado intensivo de un sistema en equilibrio, llamadas los grados de libertad F , es la diferencia entre el número total de variables de la regla de las fases y el número de ecuaciones independientes que se pueden escribir conectando estas variables.

El estado intensivo de un sistema PVT que contiene N especies químicas y p fases en equilibrio, se caracteriza por la temperatura T , la presión P y las fracciones mol $N-1$ para cada fase. Éstas son las variables de la regla de las fases, y su número es $2 + (N-1)(p)$. Las masas de las fases no son variables de la regla de las fases porque no tienen influencia en el estado intensivo del sistema.

Las ecuaciones del equilibrio de fases que se pueden escribir conectando las variables de la regla de las fases, se dan mediante las ecuaciones:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \dots (38)$$

$$\hat{f}_i^{\alpha} = \hat{f}_i^{\beta} = \dots = \hat{f}_i^{\pi} \dots (39)$$

$$(i = 1, 2, \dots, N)$$

Éstas ecuaciones contienen $(p-1)(N)$ ecuaciones independientes del equilibrio de fases. Son ecuaciones que conectan las variables de la regla de las fases, porque los potenciales químicos y las fugacidades son funciones de la temperatura, la presión y la composición. La diferencia entre el número de variables de la regla de las fases y el número de ecuaciones que las conectan conforma los grados de libertad:

$$F = 2 + (N-1)(p) - (p-1)(N)$$

Y esto se reduce a:

$$F = 2 - \pi + N \dots (40)$$

2.6.3 Solución Ideal:

La conducta de la naturaleza está relacionada con un modelo idealizado por varios términos de corrección que pueden ser interpretados físicamente y que en ocasiones son relacionados con esos detalles en la naturaleza que fueron despreciados en el proceso de idealización.

Una solución ideal es aquella en la que, a temperatura y presión constantes, la fugacidad de cualquier componente es proporcional a alguna medición adecuada de su concentración, comúnmente la fracción mol.

$$f_i^t = \mathfrak{R}_i x_i \dots (41)$$

Donde \mathfrak{R}_i es una constante de proporcionalidad dependiente de presión y temperatura pero no de la composición.

2.6.4 Funciones de Exceso:

Las funciones de exceso son propiedades termodinámicas de las soluciones que están en exceso de aquellas que son ideales a las mismas condiciones de presión, temperatura y composición. Naturalmente para una solución ideal todas las funciones de exceso son cero. Por ejemplo, G^E , la energía de exceso de Gibbs, está definida por:

$$G^E = G_{(\text{Solución real a } T, P, y, x)} - G_{(\text{Solución ideal a igual } T, P, y, x)} \dots (42)$$

Definiciones similares aplican para volumen de exceso, entropía de exceso, entalpía de exceso, energía interna de exceso y energía de Helmholtz de exceso. Relaciones entre estas funciones de exceso son exactamente las mismas como aquellas entre las funciones totales:

$$\begin{aligned}
 H^K &= U^K + PV^K \\
 G^K &= H^K - TS^K \\
 A^K &= U^K - TS^K
 \end{aligned}$$

También, las derivadas parciales de las funciones extensivas de exceso son análogas a las totales de exceso. Por ejemplo,

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial G^K}{\partial T} \right)_{P,x} &= -S^K \\
 \left(\frac{\partial G^K/T}{\partial T} \right)_{P,x} &= -\frac{H^K}{T^2} \\
 \left(\frac{\partial G^K}{\partial P} \right)_{T,x} &= V^K
 \end{aligned}$$

Las funciones de exceso pueden ser positivas o negativas; cuando la energía de exceso de Gibbs de una solución es mayor que cero, la solución exhibe desviaciones positivas de la conducta ideal y viceversa en el caso menor a cero.

Si fuera posible el tratamiento conveniente de todos los fluidos por medio de ecuaciones de estado, las relaciones de las propiedades termodinámicas podrían ser suficientes. No obstante, las soluciones líquidas se tratan preferentemente mediante las propiedades que miden sus desviaciones, no desde el comportamiento de una gas ideal, sino el comportamiento de una solución ideal. Así, el formalismo matemático de las propiedades en exceso es análogo al de las propiedades residuales.

2.6.5 Propiedades Molares Parciales de Exceso:

Si M es una propiedad termodinámica extensiva, entonces m_i , la parcial molar M del componente i , está definida por:

$$m_i = \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

donde n_i es el número de moles de i y donde el subíndice n_j indica que a excepción i , el número de moles de los demás componentes permanece constante. Similarmente,

$$m_i^K = \left(\frac{\partial M^K}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

también, a partir del teorema de Euler, se tiene que

$$M = \sum_i n_i m_i$$

y entonces

$$M^N = \sum_i n_i m_i^N \dots (43)$$

2.6.6 Coeficientes de Actividad:

La actividad de un componente i a alguna temperatura, presión y composición, está definida como la razón de la fugacidad de i a esas condiciones y la fugacidad de i en el estado estándar, que es un estado a la misma temperatura que el de la mezcla a alguna condición de presión y composición específica:

$$a_i(T, P, x) = \frac{f_i(T, P, x)}{f_i(T, P^\circ, x^\circ)}$$

Donde P° y x° son, respectivamente, unas arbitrarias pero específicas presión y composición.

El coeficiente de actividad γ_i es la razón de la actividad i entre alguna medida conveniente de la concentración de i , usualmente la fracción mol

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}$$

La relación entre la energía de Gibbs molar parcial de exceso y el coeficiente de actividad se obtiene en principio remarcando la definición de fugacidad. A temperatura y presión constantes, para un componente i en solución,

$$g_{i(\text{real})} - g_{i(\text{idéal})} = RT \left[\ln \frac{f_{i(\text{real})}}{f_{i(\text{idéal})}} \right]$$

Posteriormente, introducimos de la ecuación (42) la función molar parcial de exceso g_i^E a T , P y n_i constantes:

$$g_i^E = g_{i(\text{real})} - g_{i(\text{idéal})}$$

La sustitución da

$$g_i^E = RT \ln \left[\frac{f_{i(\text{real})}}{f_{i(\text{idéal})}} \right]$$

y sustituyendo la ecuación (41) se obtiene:

$$g_i^E = RT \ln \frac{f_i}{\gamma_i x_i} \dots (44)$$

Esto proviene de que la solución ideal es una donde la actividad es igual a la fracción mol; si establecemos que la fugacidad del estado estándar f^* es igual a \mathfrak{R}_i , entonces resulta:

$$a_i = \gamma_i x_i = \frac{f_i}{\mathfrak{R}_i} \dots (45)$$

Pero para una solución ideal f_i es igual a $\mathfrak{R}_i x_i$, y es por ello que para una solución ideal $\gamma_i = 1$ y $a_i = x_i$. Substituyendo la ecuación (45) en (44) obtenemos un importante y útil resultado

$$g_i^E = RT \ln \gamma_i \dots (46)$$

Y substituyendo (48) obtenemos una importante relación

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \dots (47)$$

2.6.7 Equilibrio líquido-vapor:

Varios procesos industriales importantes ponen en contacto a dos fases entre las que, cuando no están en equilibrio, se efectúa una transferencia de masa. La velocidad de transferencia de cada especie depende de la separación del sistema respecto al equilibrio. El tratamiento cuantitativo de la velocidad de transferencia de masa requiere el conocimiento de los estados de equilibrio del sistema.

Para el equilibrio líquido vapor se requiere que la ecuación (39) sea para cada especie.

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

Por consiguiente,

$$\hat{f}_i^v = y_i \phi_i P \quad \text{vapor}$$

y

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i \quad \text{líquido}$$

La curva de vaporización 2-C termina en el punto C, que es un punto crítico. Las coordenadas de este punto son la presión crítica P_c y la temperatura crítica T_c , las cuales representan la mayor temperatura y presión para las que una especie química pura pueda existir en equilibrio vapor/líquido. En general, una fase se considera como líquida si puede vaporizarse por disminución de la presión a temperatura constante. Una fase es considerada gaseosa si el gas puede condensarse mediante una reducción de la temperatura a presión constante. Puesto que la región que corresponde al fluido no cabe en ninguna de estas definiciones, no es líquida ni gaseosa.

La figura 4, no proporciona ninguna información sobre el volumen, sólo muestra las fronteras de fase en un diagrama PT . Estas fronteras aparecen en un diagrama PV como áreas que representan regiones donde dos fases, sólido/líquido, sólido/vapor y líquido/vapor, coexisten en equilibrio a una temperatura y presión dadas. Sin embargo, el volumen molar (o específico) depende de las cantidades relativas de las fases presentes. El punto triple de la figura 4 se convierte en una línea horizontal, donde coexisten las tres fases en una sola temperatura y presión.

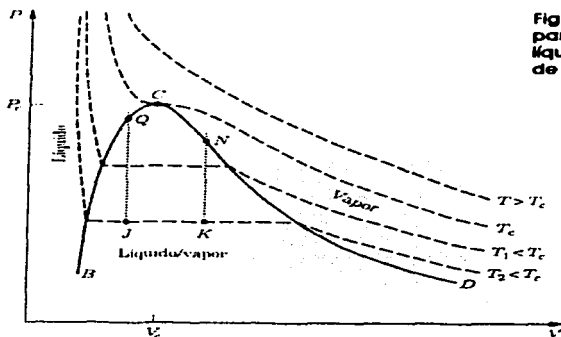


Fig 5: Diagrama PV para las regiones líquido, líquido/vapor y de un fluido puro

Los segmentos horizontales en la figura 5 representan el cambio de fase entre líquido y vapor. La presión constante para la que esto sucede a una temperatura determinada es la presión de saturación o de vapor, y está dada por el punto en la figura 4 donde la isoterma cruza la curva de vaporización.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Un término que se aplica comúnmente a la porción vapor-líquido de la curva de presión de vapor es la palabra saturado, que es otra forma de decir que el vapor y el líquido están en equilibrio uno con el otro. Si un gas está a punto de condensarse en su primera gota de líquido, se dice que es un gas saturado; si un líquido está a punto de vaporizarse, se dice que es un líquido saturado. Estas dos condiciones también reciben los nombres de punto de rocío y punto de burbuja, respectivamente.

La región a la derecha de la curva de presión de vapor en la figura 4 se denomina región sobrecalentada, y la de la izquierda, región subenfriada.

Binarios:

Cuando $N = 2$, la regla de las fases se convierte en $F = 4 - p$. Debido a que debe haber al menos una fase, el número máximo de variables de la regla de las fases que debe ser especificado para fijar el estado intensivo del sistema es tres: digamos P , T y una fracción mol. Por consiguiente, todos los estados de equilibrio del sistema pueden ser representados en un espacio tridimensional de composición P - T . La figura 6 representa un diagrama tridimensional para el EVL.

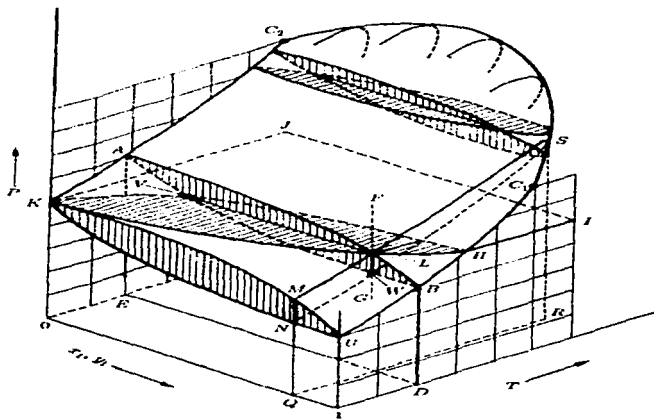


Fig. 6: Diagrama P T x y para un equilibrio líquido vapor.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Esta figura muestra esquemáticamente las superficies de composición, P - T que representan los estados de equilibrio de vapor saturado y líquido saturado para un sistema binario. La superficie inferior se refiere a los estados de vapor saturado, superficie P - T - γ_1 . La superficie superior representa los estados de líquido saturado, superficie P - T - x_1 . Estas superficies presentan una intersección a lo largo de las líneas $UBHC_1$ y KAC_2 , que representan las curvas de presión de vapor contra T para las especies puras 1 y 2. Además, las superficies inferior y superior forman una superficie redondeada continua a través de la parte superior del diagrama entre C_1 y C_2 , los puntos críticos de las especies puras 1 y 2; los puntos críticos de las diversas mezclas de las dos especies quedan a lo largo de la línea sobre el borde redondeado de la superficie que se encuentra entre C_1 y C_2 . Este lugar crítico se define por los puntos a los cuales las fases líquida y de vapor en equilibrio se hacen idénticas.

La región que queda arriba de la superficie superior de la figura 6 es la región del líquido subenfriado, mientras que la que queda debajo de la superficie inferior es la región del vapor sobrecalentado. El espacio interior entre las dos superficies es la región de coexistencia de ambas fases líquida y de vapor. Si se empieza con un líquido en F y se reduce la presión a temperatura y composición constantes a lo largo de la línea vertical FG , aparece la primera burbuja de vapor en el punto L , el cuál queda sobre la superficie superior. Así, L es un punto de burbuja y la superficie superior es la superficie del punto de burbuja. El estado de la burbuja de vapor en equilibrio con el líquido en L se debe representar mediante un punto sobre la superficie inferior a la temperatura y presión de L . Este punto está indicado por la letra V . La línea VL es un ejemplo de una línea de vinculación, la cual conecta los puntos que representan las fases en equilibrio.

A medida que la presión se reduce posteriormente a lo largo de la línea FG , más y más líquido se vaporiza hasta que en W el proceso es completo. Así W queda sobre la superficie inferior y representa un estado de vapor saturado que contiene la composición de la mezcla. Dado que W es el punto al cual las últimas gotas de líquido (rocío) desaparecen, es un punto de rocío, y la superficie inferior es la superficie del punto de rocío. La reducción continuada de la presión sólo lleva a la región de vapor sobrecalentado.

Debido a la complejidad del diagrama, las características detalladas del ELV binario a menudo se ilustran mediante gráficas de dos dimensiones que exhiben lo que se puede observar en varios planos que cortan el diagrama tridimensional. Los tres planos principales, cada uno perpendicular a los ejes de coordenadas, se ilustran en la figura 6. Así, un plano vertical perpendicular al eje de la temperatura está delineado como ALBDEA. Las líneas en este plano representan un diagrama de fase P - x_1 - γ_1 a T constante. Si las líneas de varios de esos planos se proyectan sobre un solo plano paralelo, se obtiene un diagrama semejante al de la figura 7 que muestra gráficas P - x_1 - γ_1 . Para tres diferentes temperaturas. Aquella para T_a representa la sección de la figura 6 indicada por ALBDEA. Las líneas horizontales son líneas de vinculación que conectan las composiciones de las fases en equilibrio. La temperatura T_b queda entre las temperaturas críticas de dos especies puras identificadas por C_1 y C_2 en la figura 6, y la temperatura T_d se encuentra por arriba de ambas temperaturas críticas. Los tres puntos críticos están indicados por la letra C .

Un plano horizontal que pasa a través de la figura 6 perpendicular al eje de las P es identificado por $HJKLH$. Vistas desde arriba, las líneas sobre este plano representan un diagrama $T-x_1-y_1$. Cuando las líneas para varias presiones se proyectan sobre un plano paralelo, el diagrama resultante es la figura 8. Esta figura es análoga a la de la figura 4, excepto que representa valores para tres presiones constantes, P_a , P_b y P_c .

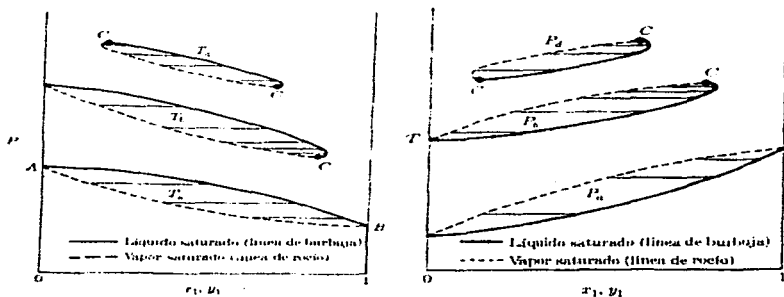


Fig. 7 y 8: Diagramas Pxy y Txy .

El tercer plano identificado en la figura 6 es el vertical perpendicular al eje de la composición e indicado por $MNQRSLM$. Cuando se proyecta sobre un plano paralelo, las líneas de los diversos planos presentan un diagrama como el que se muestra en la figura 9. Éste es el diagrama $P-T$; las líneas UC_1 y KC_2 son curvas de presión de vapor para las especies puras, identificadas por las mismas letras en la figura 6. Cada rizo interior representa el comportamiento $P-T$ del líquido saturado y del vapor saturado para una mezcla de composición fija; los diferentes rizos son para composiciones diferentes. Claramente, la relación $P-T$ para un líquido saturado es diferente de la de un vapor saturado de la misma composición. En los puntos A y B de la figura 9, las líneas de líquido y vapor saturados llegan a una intersección. En esos puntos, un líquido saturado de una composición y un vapor saturado de otra composición tienen las mismas T y P y, por consiguiente, las dos fases están en equilibrio.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

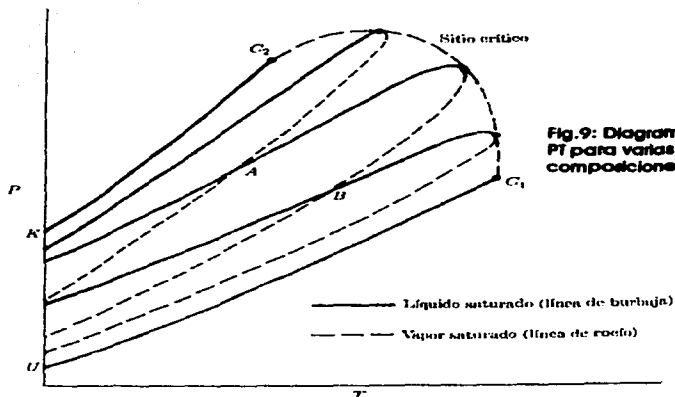


Fig.9: Diagrama P-T para varias composiciones.

El punto crítico de una mezcla binaria ocurre en donde el extremo de un rizo en la figura 9 es tangente a la curva de envoltura. Dicho de otra forma, la curva envolvente es un punto crítico. En la figura 9 se ilustra que la ubicación del punto crítico en el extremo del rizo varía de una composición a otra. Para una especie pura, el punto crítico es la temperatura más elevada y la presión mayor a las cuales pueden coexistir las fases de vapor y de líquido, pero esto generalmente no sucede en una mezcla. Por lo tanto, bajo ciertas condiciones, y como consecuencia de una reducción de la presión, puede ocurrir un proceso de condensación.

Consideremos la sección ampliada del extremo de un solo rizo P - T , mostrado en la figura 10. El punto crítico está en C . Los puntos de presión máxima y temperatura máxima se identifican como M_p y M_T . Las curvas punteadas de la figura 10 indican la fracción, del sistema general, que es líquida en una mezcla de dos fases de líquido y vapor. A la izquierda del punto crítico C , una reducción en la presión a lo largo de una línea, por ejemplo la BD , se acompaña, como era de esperarse, por una vaporización de líquido que va del punto de burbuja al punto de rocío. Sin embargo, si la condición original corresponde al punto F , esto es, un estado de vapor saturado, ocurre la licuefacción debido a que la presión se reduce y se alcanza un máximo en G , después de lo cual tiene lugar la vaporización hasta alcanzar el punto de rocío en H . Este fenómeno se llama condensación retrógrada y es de importancia considerable en pozos profundos de gas natural en donde la presión y la temperatura en la formación subterránea son aproximadamente las condiciones representadas por el punto F .

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

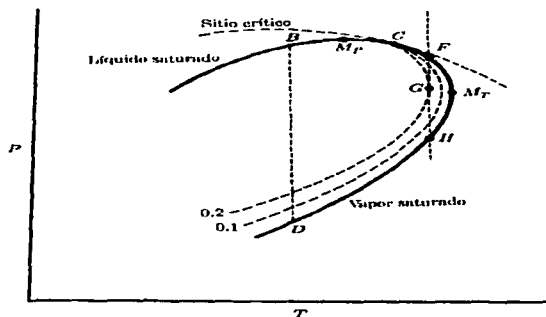


Fig. 10:
Porción de
diagrama P-T

En la figura 11 se presenta un diagrama P - T para el sistema etano(1) / heptano(2). De acuerdo con la convención se hacen las gráficas para y_1 y x_1 que son las fracciones mol de las especies más volátiles en la mezcla.

Las concentraciones máximas y mínimas de las especies más volátiles, que se obtienen por destilación a una presión dada, se indican por los puntos de intersección, de la curva y_1 - x_1 apropiada, con la diagonal, pues, en estos puntos, el vapor y el líquido tienen la misma composición.

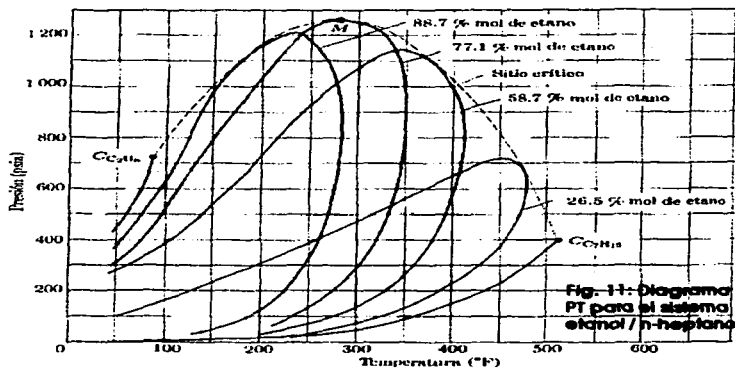


Fig. 11: Diagrama
P-T para el sistema
etano(1) / n-heptano

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3. Modelos de Fase Gaseosa

3.1 Propiedades termodinámicas con P y T como variables independientes:

A temperatura y composición constante, podemos utilizar una de las relaciones de Maxwell para dar el efecto de la presión sobre la entalpía y entropía:

$$dH = \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_i} \right] dP \dots (48)$$

$$dS = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_i} dP \dots (49)$$

Estas dos relaciones forman la base de la derivación para las ecuaciones deseadas. Las otras propiedades son entonces calculadas de la definición de entalpía, energía de Helmholtz y energía de Gibbs. Los resultados son los siguientes:

$$U = \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_i} \right] dP - PV + \sum_i n_i h_i^0 \dots (50)$$

$$H = \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_i} \right] dP + \sum_i n_i h_i^0 \dots (51)$$

$$S = \int_0^P \left[\frac{n_i R}{P} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_i} \right] dP - R \sum_i n_i \ln y_i P + \sum_i n_i s_i^0 \dots (52)$$

$$A = \int_0^P \left[V - \frac{n_i RT}{P} \right] dP + RT \sum_i n_i \ln y_i P - PV + \sum_i n_i (h_i^0 - Ts_i^0) \dots (53)$$

$$G = \int_0^P \left[V - \frac{n_i RT}{P} \right] dP + RT \sum_i n_i \ln y_i P + \sum_i n_i (h_i^0 - Ts_i^0) \dots (54)$$

$$\mu_i = \int_0^P \left[v_i - \frac{RT}{P} \right] dP + RT \ln y_i P + h_i^0 - Ts_i^0 \dots (55)$$

y

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_0^P \left[v_i - \frac{RT}{P} \right] dP \dots (56)$$

Las ecuaciones (50) a (56) nos permiten calcular todas las propiedades termodinámicas para cualquier sustancia relativa al estado de gas ideal a 1 bar y a la misma temperatura y composición, donde el volumen V se calcula con una ecuación de estado de la forma:

$$V = F(T, P, n_1, n_2, \dots) \dots (57)$$

La dificultad para el cálculo de la fugacidad no radica en la ecuación (56) pero si en la ecuación (57), donde se debe encontrar la función F que es necesaria. Existen algunas buenas ecuaciones de estado útiles solo para una limitada clase de sustancias y condiciones, pero, estas ecuaciones son casi siempre dependientes del volumen más que de la presión.

3.2 Propiedades termodinámicas con V y T como variables independientes:

A temperatura y composición constante, podemos utilizar una de las relaciones de Maxwell para dar el efecto del volumen sobre la energía y la entropía:

$$dU = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{T, n_i} - P \right] dV \dots (58)$$

$$dS = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{T, n_i} dV \dots (59)$$

Los resultados son los siguientes:

$$U = \int_V \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{T, n_i} \right] dV + \sum_i n_i u_i^0 \dots (60)$$

$$H = \int_V \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{T, n_i} \right] dV + PV + \sum_i n_i u_i^0 \dots (61)$$

$$S = \int_V \left[\frac{n_i R}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{T, n_i} \right] dV + R \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + \sum_i n_i s_i^0 \dots (62)$$

$$A = \int_V \left[P - \frac{n_i RT}{V} \right] dV - RT \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + \sum_i n_i (u_i^0 - Ts_i^0) \dots (63)$$

$$G = \int_V \left[P - \frac{n_i RT}{V} \right] dV - RT \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + PV + \sum_i n_i (u_i^0 - Ts_i^0) \dots (64)$$

$$\mu_i = \int_V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln \frac{V}{n_i RT} + RT + u_i^0 - Ts_i^0 \dots (65)$$

y

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z \dots (66)$$

con

$$P = F(T, V, n_1, n_2, \dots) \dots (67)$$

Para usar la ecuación (66) para calcular la fugacidad de un componente en una mezcla, deben estar disponibles datos volumétricos, preferiblemente en la forma de una ecuación de estado.

Para poder utilizar las ecuaciones de estado en mezclas, es necesario relacionar su dependencia con la composición, las reglas de mezclado en los parámetros de tales ecuaciones hacen justamente dicha función. La solidez de las reglas de mezclado se sustenta sobre la mecánica estadística, no obstante, estas reglas son parcialmente empíricas en naturaleza porque no existe una solución exacta en mecánica estadística que relacione las propiedades de fluidos densos con sus potenciales intermoleculares, ni existe información detallada de las funciones intermoleculares.

A la relación matemática entre volumen, presión, temperatura y composición se llama ecuación de estado y en muchas de sus formas, la presión es explícita. Por ello, la ecuación (66) es más utilizada que la (56). A densidades bajas o moderadas, es posible frecuentemente describir las propiedades volumétricas de una mezcla gaseosa de forma que el volumen sea explícito, en cuyo caso la ecuación (57) puede ser utilizada; a altas densidades, las propiedades volumétricas son mucho mejor representadas de manera que la presión sea explícita, requiriendo el uso de la ecuación (66).

Las ecuaciones (56) y (66) son exactas y si la información necesaria para evaluar las integrales esta a la mano, entonces el coeficiente de fugacidad puede ser calculado exactamente. El problema de calcular fugacidades en fase gas, por tanto, es equivalente al problema de estimar propiedades volumétricas. Las técnicas para la estimación de tales propiedades no provienen de la termodinámica, sino de la física molecular.

3.3 Regla de Fugacidad de Lewis:

Una popular y simple aproximación para calcular fugacidades de mezclas en fase gas está dada por la regla de Lewis, la cual asume que a presión y temperatura constantes, el volumen molar de la mezcla es una función lineal de la fracción mol.

La fugacidad del componente i en una mezcla gaseosa, puede relacionarse a la fugacidad del componente puro i a la misma presión y temperatura por la relación exacta:

$$RT \ln \frac{f_i}{y_i f_{i, \text{puro } i}} = \int_0^P (v_i - v_i) HP \dots (68)$$

De acuerdo con la ley de Amagat, $\bar{v}_i = v_i$, y asumiendo la validez de esta ecuación sobre el rango entero de presión de $0 \rightarrow P$, la regla de fugacidad de Lewis proviene directamente de la ecuación (68):

$$f_i = y_i f_{\text{puro } i} \quad (\text{a igual } T \text{ y } P)$$

O en forma equivalente,

$$\varphi_i = \varphi_{\text{puro } i} \quad (\text{a igual } T \text{ y } P)$$

En efecto, la regla de Lewis asume que a temperatura y presión constantes, el coeficiente de fugacidad de i es independiente tanto de la composición de la mezcla como de la naturaleza de los otros componentes presentes en la misma.

3.4 Ecuación Virial de Estado:

Como se ha mencionado, el problema para calcular la fugacidad del componente i en una mezcla es equivalente al problema de establecer una ecuación de estado de confianza para tal mezcla. Muchas ecuaciones de estado son parcial o totalmente empíricas y están basadas en consideraciones arbitrarias que generalmente no son válidas y por ello ciertas reglas de mezclado pueden trabajar bien para una o varias mezclas pero son pobres para otras.

La ecuación virial de estado para gases, tiene un sólido fundamento teórico y está libre de consideraciones arbitrarias. La ecuación virial expresa el factor de compresibilidad como una serie de potencias del recíproco del volumen molar:

$$Z = \frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \quad \dots (12)$$

En esta ecuación, B es el segundo coeficiente virial, C es el tercero y así sucesivamente. Todos los coeficientes viriales son independientes de la presión o la densidad y para componentes puros, son sólo función de la temperatura.

El factor de compresibilidad se escribe en ocasiones como una serie de potencias de la presión:

$$Z = \frac{pv}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad \dots (1)$$

Donde los coeficientes B' , C' , D' ,... dependen de la temperatura pero son independientes de presión o densidad. Para mezclas, estos coeficientes dependen de la composición y en forma más compleja que los correspondientes a la ecuación (12).

La ecuación (12) comúnmente es superior a la ecuación (11) en el sentido que cuando la serie se trunca en el tercer término, los datos experimentales son reproducidos por la ecuación (12) sobre un amplio rango de densidades (o presiones) comparado con la ecuación (11). Los coeficientes viriales son tratados como parámetros con significado físico, el segundo coeficiente virial es evaluado por datos P - V - T a bajas presiones y por definición:

$$B = \lim_{\rho \rightarrow 0} \left[\frac{\partial z}{\partial \rho} \right]$$

De forma similar se evalúa el tercer coeficiente virial y está definido por

$$B = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 z}{\partial^2 \rho} \right],$$

A partir de datos P - V - T se pueden encontrar segundo y tercer coeficientes viriales al reescribir la ecuación (12) como sigue:

$$v \left(\frac{Pv}{RT} - 1 \right) = B + \frac{C}{v} + \dots \quad \dots (69)$$

Así, cuando se desarrolla una gráfica con datos isotérmicos de $v(Pv/RT-1)$ contra densidad molar, la intersección en la ordenada, genera B y C se encuentra de la pendiente límite $1/v \rightarrow 0$. Para mezclas, además de mantener constante la temperatura, debe serlo la composición.

Para muchos gases distintos, se ha observado que cuando la ecuación (12) se trunca posterior al tercer término, da una buena representación del factor de compresibilidad alrededor de la mitad de la densidad crítica y una clara representación cerca del punto crítico. Es aplicable así, a densidades moderadas tales como las que pueden encontrarse comúnmente en muchos problemas típicos de equilibrio líquido-vapor.

El sentido de los coeficientes viriales radica en su relación directa con las fuerzas intermoleculares. En un gas ideal, las moléculas no ejercen fuerza una sobre la otra. No existe gas ideal, pero cuando la distancia entre moléculas es extensa, la conducta que se presenta es la de gas ideal. Así, las fuerzas intermoleculares disminuyen con el incremento en la distancia, si la densidad aumenta, las moléculas se acercan e interactúan más frecuentemente. El propósito de los coeficientes viriales es tomar en cuenta estas interacciones. El significado físico del segundo coeficiente virial es que toma en cuenta las desviaciones de la conducta ideal como resultado de las interacciones entre dos moléculas, el tercer coeficiente, entre tres y de forma análoga para el resto de los coeficientes.

Tal vez, la ventaja más importante de la ecuación virial de estado para su aplicación en problemas de equilibrio de fases está en su extensión a mezclas. Esta extensión no requiere de consideraciones arbitrarias. La dependencia de la composición de todos los coeficientes viriales se encuentra dada por una generalización proveniente de la mecánica estadística.

En principio se puede considerar el segundo coeficiente virial, el cuál toma en cuenta interacciones entre dos moléculas. En un gas puro, las moléculas son idénticas químicamente y por ello las interacciones son todas iguales. En cambio en una mezcla existen varios tipos de interacciones dependiendo del número de componentes que se encuentren presentes. En una mezcla binaria que contiene las especies i y j , existen tres tipos de interacciones moleculares, las cuales pueden designarse como $i-i$, $j-j$ e $i-j$. Cada una de estas interacciones tiene su segundo coeficiente virial correspondiente.

Los tres segundos coeficientes viriales son independientes de la densidad (o presión) y lo que es más importante, de la composición, son entonces solamente función de la temperatura. Dado que el segundo coeficiente representa la interacción entre dos moléculas, este puede mostrarse como una función cuadrática entre y_i y y_j ,

$$B_{mez} = y_i^2 B_{ii} + 2y_i y_j B_{ij} + y_j^2 B_{jj} \dots (70)$$

Para una mezcla de m componentes el segundo coeficiente virial se encuentra dado por una generalización de la ecuación (70):

$$B_{mez} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j B_{ij} \dots (71)$$

El tercer coeficiente virial de una mezcla toma en cuenta interacciones de tres moléculas i, j, k . En un gas puro, la identidad química de estas moléculas hace que los efectos sean los mismos, así, las moléculas i, j, k , deben pertenecer a diferentes especies químicas. En una mezcla binaria por ejemplo, existen cuatro coeficientes C_{ijk} . Al tomar en cuenta las interacciones entre tres moléculas, el tercer coeficiente virial puede mostrarse como una función cúbica entre fracciones mol, para una mezcla binaria de componentes i y j ,

$$C_{mez} = y_i^3 C_{iii} + 3y_i^2 y_j C_{iij} + 3y_i y_j^2 C_{ijj} + y_j^3 C_{jjj}$$

que generalizando para una mezcla de m componentes:

$$C_{mez} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m y_i y_j y_k C_{ijk} \dots (72)$$

Las ecuaciones (71) y (72) son rigurosos resultados de la mecánica estadística y no están sujetas a otra consideración más que sobre las que se basa la ecuación virial en sí misma. La prueba de estas ecuaciones es compleja, no obstante, su significado físico no es difícil de entender, cada uno de estos coeficientes viriales describe una interacción particular y los coeficientes viriales de la mezcla es una suma de los individuales, sustentados apropiadamente con respecto a la composición de la mezcla.

Las ecuaciones empíricas de estado son útiles para componentes puros pero no pueden extenderse a mezclas sin el uso de reglas de mezclado arbitrarias que combinen las constantes. La extensión de la ecuación virial de estado a mezclas sigue entonces el simple y riguroso camino de la naturaleza teórica de la ecuación.

3.4.1 Fugacidades a partir de la ecuación virial:

Una vez que se ha definido la relación de la que se obtendrán las propiedades volumétricas de la mezcla como función de la presión, la temperatura y la composición, podemos calcular las fugacidades.

La ecuación virial truncada después del tercer término para una mezcla es:

$$Z_{mez} = \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B_{mez}}{V} + \frac{C_{mez}}{V^2}, \quad \dots (73)$$

donde Z_{mez} es el factor de compresibilidad de la mezcla y V es el volumen molar. B_{mez} y C_{mez} están dados por las ecuaciones (71) y (72).

Al sustituir en la ecuación (66) y resolver, se obtiene:

$$\ln \phi_i = \frac{2}{V} \sum_{j=1}^n y_j B_{ij} + \frac{3}{2} \frac{1}{V^2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n y_j y_k C_{ijk} - \ln Z_{mez} \dots (74)$$

donde las sumas se efectúan sobre todos los componentes, así en una mezcla binaria tenemos para el componente 1,

$$\ln \phi_1 = \frac{2}{V} (y_1 B_{11} + y_2 B_{12}) + \frac{3}{2} \frac{1}{V^2} [y_1^2 C_{111} + 2y_1 y_2 C_{112} + y_2^2 C_{122}] - \ln Z_{mez} \dots (75)$$

y para el componente 2

$$\ln \phi_2 = \frac{2}{V} (y_1 B_{21} + y_2 B_{22}) + \frac{3}{2} \frac{1}{V^2} [y_2^2 C_{222} + 2y_1 y_2 C_{122} + y_1^2 C_{112}] - \ln Z_{mez} \dots (76)$$

La limitación mayor de la ecuación (74) radica en su restricción a densidades moderadas. Puede ser aplicada a cualquier componente en una mezcla gaseosa sin importar si esta existe como vapor puro o no a la presión o temperatura que se encuentre. Además, no está limitada a sistemas binarios, es aplicable sin mayores consideraciones a mezclas que contengan cualquier número de componentes. Finalmente, es válida para muchos tipos de moléculas, polares y no polares.

Debido a que los datos para los segundos coeficientes viriales son mucho más abundantes que aquellos para los terceros, la ecuación (74) frecuentemente es truncada para omitir el término cuadrático en la densidad:

$$\ln \phi_1 = \frac{2}{v} \sum_{j=1}^n y_j B_{1j} - \ln Z_{mez} \dots (77)$$

donde Z_{mez} esta dado por

$$Z_{mez} = 1 + \frac{B_{mez}}{v} \dots (78)$$

Cuando se utiliza la ecuación virial explícita del volumen (ecuación 11) en lugar de la explícita de la presión (ecuación 12) y al mismo tiempo se omiten los términos a partir del tercer coeficiente virial se obtiene:

$$\ln \phi_1 = \left[2 \sum_{j=1}^n y_j B_{1j} - B_{mez} \right] \frac{P}{RT} \dots (79)$$

la ecuación (79) es más conveniente que la ecuación (77) debido a que utiliza la presión en lugar de el volumen como variable independiente. Además que es preferible la consideración $C' = 0$, ya que brinda una mejor aproximación que considerar $C = 0$ en la ecuación (77) debido a que en esta es la base.

3.4.2 Funciones potenciales:

Los coeficientes viriales, son producto de la compleja teoría de la mecánica estadística, a continuación se destacan las ideas principales que sustentan este estudio:

Los gases y otros fluidos reales están formados por moléculas que no sólo tienen su propia energía, sino que también comparten energía entre ellas debido a las fuerzas intermoleculares. Esta energía potencial intermolecular "U", está asociada con agregados de moléculas y es la forma de energía que refleja la existencia de tales fuerzas. Es un hecho bien establecido que dos moléculas se atraen entre sí cuando están muy alejadas y que se repelen cuando se encuentran muy cerca. Las fuerzas intermoleculares, de origen electromagnético, representan interacciones entre las distribuciones de carga de las moléculas vecinas.

La fuerza intermolecular "F" es proporcional a la derivada de U con respecto a " r ", que es la distancia entre las moléculas:

$$F(r) = - \frac{dU(r)}{dr}$$

Por convención, una F positiva representa una repulsión intermolecular y una F negativa una atracción. Los métodos de la mecánica estadística proporcionan una relación entre energía potencial intermolecular y las propiedades termodinámicas.

El diámetro internuclear " d " es una medida de la separación centro-centro para la que U , y por consiguiente F , se vuelve infinita. Este diámetro no se encuentra sujeto a una determinación precisa, pero tiene el papel de parámetro de modelado en algunas expresiones para U . El diámetro de colisión " σ " se define como la separación para la cual $U = 0$. La separación de equilibrio r_0 es la separación para la que U alcanza su valor mínimo de $-e$. En $r = r_0$, la fuerza neta intermolecular es cero. La cantidad e recibe el nombre de profundidad de pozo.

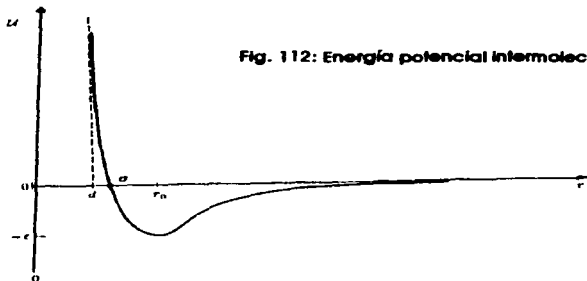


Fig. 112: Energía potencial intermolecular.

3.4.3 Coeficientes viriales a partir de correlaciones de estados correspondientes:

Debido a que hay una relación directa entre los coeficientes viriales y el potencial intermolecular, este sigue la teoría molecular de los estados correspondientes en la cual estos coeficientes pueden ser correlacionados por reducción de datos con parámetros característicos tales como constantes críticas.

Mediante la mecánica estadística se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{B}{v_c} = F_B \left(\frac{r}{\sigma} \right),$$

que puede arreglarse de la siguiente forma:

$$\frac{B}{v_c} = F_B \left(\frac{T}{T_c} \right) \dots \dots (80)$$

donde F_B es una función universal de la temperatura reducida.

Para encontrar B para un componente puro, utilizamos las constantes críticas v_c y T_c para tal componente; para una mezcla de m componentes primero se recordara que el segundo coeficiente virial es una función cuadrática de la fracción mol (ecuación 71).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$B_{m,i} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j B_{ij}$$

Para calcular el coeficiente cruzado B_{ij} se utiliza una ecuación de la forma (80), donde F_{ij} se obtiene por desarrollo de mecánica estadística o por análisis directo de datos experimentales, pero ahora debemos especificar los parámetros v_c y T_c para el componente j . Para ello, pueden utilizarse las combinaciones de reglas semiempíricas comunes para los parámetros característicos de la función potencial U_{ij} , por ejemplo:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j)$$

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2}$$

Con que se puede obtener

$$v_{c_{ij}} = \frac{1}{8}(v_{c_i}^{1/3} + v_{c_j}^{1/3})^3$$

$$T_{c_{ij}} = (T_{c_i} T_{c_j})^{1/2}$$

Existen un buen número de correlaciones que tienen aplicación para un cierto tipo de sustancias dependiendo de su naturaleza química y algunas, requieren la adición de otros parámetros, tal es el caso de Pitzer, que introdujo el factor acéntrico.

Existen algunos datos experimentales de terceros coeficientes viriales para gases puros pero en mezclas es extremadamente raro.

El teorema de los estados correspondientes puede ser extendido a mezclas en forma directa utilizando lo que frecuentemente se llama el método pseudocrítico. De acuerdo a ésta idea, las propiedades que configuran una mezcla pueden ser calculadas a partir de propiedades generalizadas reducidas de fluidos puros expresando sus parámetros característicos reducidos como una función de la composición de la mezcla. En concordancia con la teoría de los estados correspondientes, el factor de compresibilidad es una función universal de presión y temperatura reducidas y factor acéntrico.

3.5 Ecuaciones de Estado:

Los procedimientos de diseño del equipo en operaciones requieren el conocimiento de relaciones de equilibrio entre las fases y de otras magnitudes. La termodinámica clásica proporciona un medio de obtener todas esas magnitudes a partir de relaciones P - V - T , que se conocen como ecuaciones de estado. Todas las ecuaciones de estado se pueden aplicar a mezclas utilizando reglas de mezclado para combinar constantes de especies puras. Cuando un vapor no se comporta como un "gas ideal" resulta difícil formular una ecuación de estado exacta debido a la necesidad de tener en cuenta las interacciones moleculares.

Se ha visto que las fases a las mismas T y P están en equilibrio cuando la fugacidad de cada especie es la misma en todas las fases. Para el equilibrio líquido-vapor, este requerimiento se escribe

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

una forma alternativa de la ecuación anterior es el resultado de la introducción del coeficiente de fugacidad como se define mediante la ecuación

$$y_i P \hat{\phi}_i^v = x_i P \hat{\phi}_i^l$$

o sea

$$y_i \hat{\phi}_i^v = x_i \hat{\phi}_i^l \quad (i = 1, 2, \dots, N) \dots (81)$$

Para el caso de las especies puras i , se convierte en

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

La aplicación de la ecuación (81) para la determinación del equilibrio líquido-vapor de la mezcla es, en principio, la misma que para el cálculo del equilibrio líquido-vapor de especies puras pero mucho más difícil. Dado que $\hat{\phi}_i^v$ es una función de T , P y y_i y $\hat{\phi}_i^l$ es una función de T , P y x_i , la ecuación representa N relaciones complejas en las $2N$ variables T , P ($N-1$) de las y_i y ($N-1$) de las x_i . Así la especificación de N de estas variables permite la resolución de las N variables restantes.

Las ecuaciones cúbicas de estado y de orden superior llevan a expresiones para Z como funciones de T , V . La derivación de una ecuación en la cual la variable independiente es V , en lugar de P , se desarrolla a continuación:

$$d\left(\frac{nG^N}{RT}\right) = \frac{nV^N}{RT} dP - \frac{nH^N}{RT^2} dT + \sum_i \ln \hat{\phi}_i^v dy_i \dots (82)$$

que se puede escribir

$$d\left(\frac{nG^R}{RT}\right) = \frac{n(Z-1)}{RT} dP - \frac{nH^R}{RT^2} dT + \sum_i \ln \phi_i dn_i \dots (83)$$

La división por dn_i y la restricción a T, nV y nj (j i) constantes lleva a

$$\ln \phi_i = \left[\frac{\partial(nG^R/RT)}{\partial n_i} \right]_{T, n_i', n_j} - \frac{n(Z-1)}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, n_i', n_j} \dots (84)$$

Pero $P = (nZ)RT/nV$ por consiguiente

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, n_i', n_j} = \frac{P}{nZ} \left(\frac{\partial nZ}{\partial n_i} \right)_{T, n_i', n_j}$$

La combinación de las dos últimas ecuaciones resulta

$$\ln \phi_i = \left[\frac{\partial(nG^R/RT)}{\partial n_i} \right]_{T, n_i', n_j} - \frac{(Z-1)}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, n_i', n_j} \dots (85)$$

cuando la primera derivada del lado derecho se encuentra a partir de la ecuación

$$\frac{G^R}{RT} = Z - 1 - \ln Z - \int_0^1 (Z-1) \frac{dV'}{V'} \dots (86)$$

se reduce a

$$\ln \phi_i = - \int_0^1 \left[\left[\frac{\partial nZ}{\partial n_i} \right]_{T, n_i', n_j} - 1 \right] \frac{dV'}{V'} - \ln Z \dots (87)$$

En donde la derivada y $\ln Z$ se evalúan mediante una ecuación de estado.

Debido a lo inadecuado de las reglas empíricas de mezclado como las dadas por van der Waals, el método de la ecuación de estado para el equilibrio líquido-vapor estuvo mucho tiempo limitado a sistemas que presentan desviaciones modestas y bien comportadas, sin embargo, la introducción por Wong y Sandler de una nueva clase de reglas de mezclado con bases teóricas para ecuaciones cúbicas de estado ha expandido considerablemente sus aplicaciones útiles.

3.5.1 Ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong:

Las propiedades termodinámicas de mezclas no ideales de hidrocarburos se pueden predecir mediante una ecuación de estado sencilla si es válida tanto para la fase vapor como para la del líquido. Se han realizado numerosos intentos para mejorar la ecuación de estado más sencilla Redlich-Kwong con el fin de predecir las propiedades de la fase líquida con una exactitud comparable a la de la fase vapor. La principal dificultad de la ecuación es su incapacidad para predecir con exactitud la presión de vapor. Soave adicionó un tercer parámetro, el factor acéntrico de Pitzer y obtuvo una concordancia casi exacta con los datos de presión de vapor de hidrocarburos puros, la ecuación Soave- Redlich-Kwong es

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)}$$

donde

$$a = \frac{0.42748R^2 T_c^{2.5}}{P_c}$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{P_c}$$

$$\alpha = \left[1 + k(1 - T_r^{0.5}) \right]^2$$

observamos que α , depende de la temperatura y substituye al término $1/T^{0.5}$, k está dada por

$$k = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \dots (88)$$

3.5.2 Ecuación de estado de Peng-Robinson:

La ecuación propuesta en 1976 por Peng-Robinson es

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b) + b(v-b)}$$

donde

$$a = \frac{0.45724R^2 T_c^{2.5}}{P_c}$$

$$b = \frac{0.077804RT_c}{P_c}$$

y k nuevamente es sólo función del factor acéntrico por

$$k = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \dots (89)$$

$$\alpha = [1 + k(1 - T_r^{0.5})]^2$$

El desarrollo de tal ecuación se encuentra dirigido a mejorar las predicciones de la densidad del líquido y el equilibrio entre fases en la región crítica. Sin embargo, el uso de tal ecuación está limitado a moléculas no polares relativamente pequeñas.

3.5.3 Ecuación PRSV Stryjek y Vera:

Esta modificación mejora a la ecuación de estado de Peng-Robinson para compuestos puros y mezclas. Aquí, la dependencia funcional de k ha sido modificada de la siguiente forma:

$$k = k_0 + k_1(1 + T_r^{0.5})(0.7 - T_r) \dots (90)$$

con

$$k_0 = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3 \dots (91)$$

y k_1 es un parámetro ajustable característico del compuesto puro. Para el agua y alcoholes, la ecuación (90) aplica desde temperaturas reducidas bajas hasta el punto crítico. Para todos los demás compuestos, se obtienen ligeramente mejores resultados con $k = 0$ para temperaturas reducidas por encima de 0.7.

Debido a que la ecuación de Peng-Robinson da resultados satisfactorios para compuestos de interés industrial en la región supercrítica, la dependencia de k con la temperatura no parece ser requerida en esta región. De hecho, estudios preliminares han mostrado que no es una ventaja utilizar la ecuación PRSV con $k_1 \neq 0$ en esta región. Así, para la región supercrítica, $T_r \geq 1$, es recomendable el uso de $k = k_0$ para todos los compuestos.

Para todos los propósitos prácticos tanto la ecuación Peng-Robinson como PRSV representan fugacidades con igual precisión en el estado supercrítico. Los mayores errores se producen en la región crítica del compuesto. En promedio, las diferencias en fugacidad calculadas con ambas ecuaciones son menores que 0.01%, siendo PRSV ligeramente mejor en muchos casos.

4. Modelos de Fase Líquida

Muchas de las relaciones derivadas para el cálculo de fugacidades a partir de propiedades volumétricas son generales y pueden aplicarse muy bien tanto a fases condensadas como a la fase gaseosa. Sin embargo, esto frecuentemente no es práctico debido a que las integraciones necesarias requieren que los datos volumétricos estén disponibles a temperatura y composición constantes sobre todo el rango de densidades (desde densidad cero hasta la densidad de la fase condensada). Esta es una labor tediosa y sólo han sido reportados unos cuantos datos para mezclas.

Es necesario entonces un método alternativo más útil para el cálculo de fugacidades en soluciones líquidas. Tal método se obtiene definiendo una solución ideal líquida y describiendo las desviaciones que existan de tal conducta ideal en términos de funciones de exceso; estas funciones producen los ya familiares coeficientes de actividad que brindan una medición cuantitativa de las desviaciones de la conducta ideal.

4.1 Coeficientes de Actividad para mezclas binarias:

A una temperatura fija, la energía molar de Gibbs de exceso g^E de una mezcla, depende de la composición y la presión.

Consideremos una mezcla binaria donde las propiedades de exceso son tomadas con referencia a una solución ideal y en la que el estado estándar para cada componente es el líquido puro a la temperatura y presión de la mezcla. En tal caso, cualquier expresión para la energía de Gibbs de exceso debe obedecer las dos condiciones límite:

$$\begin{aligned} g^E &= 0 & \text{cuando} & & x_1 &= 0 \\ g^E &= 0 & \text{cuando} & & x_2 &= 0 \end{aligned}$$

4.1.1 La ecuación de los dos suffijos de Margules:

La ecuación simple que obedece ambas condiciones es

$$g^E = Ax_1x_2 \dots (92)$$

donde A es una constante empírica característica de los componentes 1 y 2 que depende de la temperatura pero no de la composición y que posee unidades de energía.

La ecuación (92) genera inmediatamente expresiones para coeficientes de actividad y por la sustitución de la relación de energía libre de exceso (ecuación 46):

$$RT \ln \gamma_i = g_i^E = \left(\frac{\partial n_T g^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \dots (93)$$

donde n_i es el número de moles de i y n_T es el número total de moles. Recordando que $x_i = n_i/n_T$ y $x_2 = n_2/n_T$, se obtiene:

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

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

Estas ecuaciones son llamadas los dos sufridos de Margules, las cuales proveen una buena representación para muchas mezclas líquidas simples tales como las que están constituidas por moléculas iguales en tamaño, forma y naturaleza química.

A dilución infinita, los coeficientes de actividad de ambos componentes son iguales:

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

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

La ecuación (92) es una relación muy simple, en el caso general, es necesaria una ecuación más compleja para representar adecuadamente la energía de Gibbs para una solución binaria. Debido a que deben cumplirse las condiciones límites mencionadas con anterioridad sin demasiada complejidad, una extensión conveniente de la ecuación (92) es escribir una expansión en serie de potencias:

$$g^E = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3 + \dots] \dots (94)$$

donde B, C, D, \dots son parámetros adicionales dependientes de la temperatura que deben determinarse a partir de datos experimentales.

El número de parámetros (A, B, C, \dots) que debe ser utilizado para representar los datos experimentales depende de la complejidad molecular de la solución, de la calidad de los datos y la cantidad de puntos disponibles de estos. Los datos típicos de equilibrio líquido-vapor reportados en la literatura justifican no más de dos o tres constantes; se necesita un extenso número de datos exactos para justificar el uso de cuatro o más parámetros empíricos.

4.1.2 Expansión de Wohl:

Wohl expresa la energía de exceso de Gibbs para una solución binaria como una serie de potencias en x_1 y x_2 , las fracciones de volumen efectivo de los dos componentes:

$$\frac{g^E}{RT(x_1 q_1 + x_2 q_2)} = 2a_{12} z_1 z_2 + 3a_{112} z_1^2 z_2 + 3a_{112} z_1 z_2^2 + 4a_{1112} z_1^3 z_2 + 4a_{1122} z_1 z_2^3 + \dots \dots (95)$$

donde

$$z_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$$

y

$$z_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$$

La ecuación de Wohl contiene dos tipos de parámetros q y a . Las q son volúmenes efectivos o secciones cruzadas de las moléculas, q_i es una medida del tamaño de la molécula i . Las a son parámetros de interacción cuyo significado físico no es preciso pero tiene cierta similitud al de los coeficientes viriales. La probabilidad que cualquier par cercano consista del componente 1 y el componente 2 es $2x_1x_2$; similarmente, la probabilidad que en cualquier tercia se encuentren en cercanía las moléculas 1, 1 y 2 es $3x_1^2x_2$. Esta es la analogía entre la ecuación de Wohl y la ecuación virial de estado, pero es sólo, "una analogía", debido a que mientras la ecuación virial se sustenta en una base teórica, la ecuación de Wohl tiene consideraciones drásticas de simplificación.

4.1.3 Ecuación de van Laar.

La expresión de Wohl truncada después del primer término es:

$$\frac{p_i^R}{RT} = \frac{2a_{12}x_1x_2q_1q_2}{x_1q_1 + x_2q_2} \dots \dots (96)$$

Llamada la ecuación de van Laar, donde los coeficientes de actividad son

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left(1 + \frac{A' x_1}{B' x_2}\right)^2}$$

y

$$\ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left(1 + \frac{B' x_2}{A' x_1}\right)^2}$$

donde $A' = 2q_1a_{12}$ y $B' = 2q_2a_{12}$.

La derivación de las ecuaciones de van Laar sugiere que deben ser utilizadas para soluciones relativamente simples, de preferencia líquidos no polares, no obstante, empíricamente se ha encontrado que estas ecuaciones son con frecuencia capaces de representar coeficientes de actividad de mezclas más complejas. La ecuación de van Laar es ampliamente utilizada debido a su flexibilidad y simplicidad matemática en relación a muchas otras ecuaciones que se han propuesto.

4.2 Ecuaciones de Margules:

Considérese una solución binaria en la cual el tamaño molecular de los componentes no es muy diferente. En tal caso se asume en la expansión de Wohl que $q_1 = q_2$. Despreciando los términos mayores al cuarto y de nuevo utilizando la ecuación (46) para obtener expresiones de coeficientes de actividad:

$$\ln \gamma_1 = A'x_2^2 + B'x_2^3 + C'x_2^4$$

$$\ln \gamma_1 = \left(A' + \frac{3}{2} B' + 2C' \right) x_1^2 - \left(B' + \frac{8}{3} C' \right) x_1^3 + C' x_1^4$$

donde

$$A' = q(2a_{12} + 6a_{112} - 3a_{122} + 12a_{1112} - 6a_{1122})$$

$$B' = q(6a_{122} - 6a_{112} - 24a_{1112} - 8a_{1222} + 24a_{1122})$$

$$C' = q(12a_{1112} + 12a_{1222} - 18a_{1122})$$

Para simplificar y debido a que los datos experimentales son limitados en la gran mayoría de las ocasiones, es común truncar las expansiones después d'e los términos cúbicos para fijar $C' = 0$; en tal caso la ecuación es llamada ecuación de tres sufixos de Margules que tiene dos parámetros.

Solamente en caso que se tengan datos suficientemente precisos y abundantes se puede tomar hasta el cuarto término como en las ecuaciones anteriores. Aunque la consideración $q_1 = q_2$ sugiere que la ecuación de Margules debería sólo utilizarse para mezclas cuyos componentes tienen volúmenes similares, esta es sin embargo utilizada frecuentemente para todas las clases de mezclas líquidas, sin contemplar los tamaños relativos de las distintas moléculas. El valor principal de las ecuaciones de Margules y van Laar radica en su habilidad para servir como simples ecuaciones empíricas y representar determinados coeficientes de actividad con unas pocas constantes.

En los líquidos que contienen especies polares diferentes, especialmente cuando se forman o se rompen enlaces de hidrógeno, pocas ocasiones la suposición de solución líquida ideal tiene validez. Ewell, Harrison y Berg¹ propusieron una clasificación muy útil de las moléculas basadas en el potencial de asociación o de solvatación debido a la formación de enlaces de hidrógeno. Si una molécula contiene un átomo de hidrógeno unido a un átomo dado (O, N, F y en ciertos casos, C), el átomo activo de hidrógeno puede formar un enlace con otra molécula que tenga un átomo dador. La clasificación de la tabla 1 permite una estimación cualitativa de las desviaciones de la ley de Raoult para parejas binarias cuando se usa conjuntamente con la tabla 2. Desviaciones positivas corresponden a valores de $\gamma_1^L > 1$. La conducta no ideal presenta diversas variaciones de γ_1^L con la composición.

¹ Ewell, R. H., J. M. Harrison, and L. Berg, *Ind. Eng. Chem.*, 36, 871-875 (1944).

Tabla 1: Clasificación de moléculas según su potencial de formación de enlaces de hidrógeno.

Clase	Descripción	Ejemplos
I	Moléculas capaces de formar redes tridimensionales con enlaces de hidrógeno fuertes	Agua, glicoles, glicerina, aminoalcoholes, hidroxilaminas, hidroxilácidos, polifenoles y amidas.
II	Otras moléculas que contienen tanto átomos de hidrógeno activos como otros átomos donadores (O, N y F)	Alcoholes, ácidos, fenoles, aminas primarias y secundarias, oximas, compuestos nitro y nitrilos con átomos de hidrógeno en α , amoniaco, hidrazina, fluoruro de hidrógeno y cianuro de hidrógeno.
III	Moléculas que contienen átomos donadores pero no hidrógenos activos.	Esteres, cetonas, aldehidos, ésteres, aminas terciarias (incluyendo las de tipo piridina), compuestos nitro y nitrilos sin átomos de hidrógeno en α .
IV	Moléculas que contienen átomos de hidrógeno activos pero no átomos donadores con dos o tres átomos de cloro sobre el mismo átomo de carbono y uno o más átomos de cloro sobre átomos de cloro adyacentes.	CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_2CHCl_2 , $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$ y $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$.
V	Todas las demás moléculas que no tienen átomos de hidrógeno activos ni átomos donadores.	Hidrocarburos, sulfuro de carbono, sulfuros, mercaptanos y derivados halogenados no incluidos en la clase IV.

Tabla 2: Interacciones moleculares que causan desviaciones de la ley de Raoult.

Tipo de desviación	Clases	Efecto sobre el enlace de hidrógeno
Siempre negativa	III+IV	Solamente se forman enlaces-H.
Casi-ideal; siempre positiva o ideal.	III+III III+V IV+IV IV+V V+V	No intervienen enlaces-H.
Generalmente positiva, pero algunas veces negativa.	I+I I+II I+III II+II II+III	Se forman y rompen enlaces-H.
Siempre positiva.	I+IV (frecuentemente con solubilidad limitada)	Se forman y rompen enlaces-H, pero la disociación de las clases I ó II es el efecto más importante.
Siempre positiva	I+V II+V	Solamente se rompen enlaces-H.

4.3 Ecuación de Wilson:

Desde su introducción en 1964, la ecuación de Wilson, ha recibido una gran atención debido a su capacidad para ajustar sistemas altamente no ideales pero miscibles. En la ecuación de Wilson se incorporan los efectos de la diferencia de tamaño molecular y de las fuerzas intermoleculares.

$$\frac{f_i^L}{RT} = -\sum_{j=1}^n x_j \ln \left(\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{vj} \right) \dots (97)$$

donde:

$$\Lambda_{vj} = \frac{v_i}{v_j} \exp \left(-\frac{\lambda_{vj} - \lambda_{ii}}{RT} \right)$$

$$\Lambda_{vi} = \frac{v_i}{v_j} \exp \left(-\frac{\lambda_{vi} - \lambda_{jj}}{RT} \right)$$

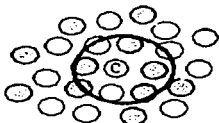
El coeficiente de actividad para cualquier componente k está dado por:

$$\ln \gamma_k = -\ln \left(\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{kj} \right) + 1 - \sum_{j=1}^n \frac{x_j \Lambda_{jk}}{\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{kj}} \dots (98)$$

Donde v_i es el volumen molar líquido del componente puro i , λ es la energía de interacción entre las moléculas.

Las fracciones de volumen de la solución se substituyen por las fracciones en volúmenes locales que están relacionadas con las segregaciones de las moléculas originadas por las diferentes energías de interacción entre las parejas de moléculas. En este sentido, debemos introducir el concepto de composición local que se esquematiza en la siguiente figura:

¹ Wilson. G. M., J. Amer. Chem. Soc., 86, 127-130 (1964).



○ 12 tipo 1

○ 12 tipo 2

En composición global hay un 50 % de moléculas de tipo 1 y 50% de moléculas de tipo 2, lo que hace que las fracciones "globales" sean $x_1 = x_2 = 1/2$.

En cambio localmente, la molécula central tipo 1 (marcada con una c) tiene en su "localidad" (delimitada por el círculo) 8 moléculas, de las cuales 3 son de iguales. Entonces la fracción local de moléculas tipo 1 que la rodean es $x_{11} = 3/8$ y de tipo 2 $x_{12} = 5/8$.

Para un sistema binario tenemos:

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

La ecuación de Wilson es muy eficaz para composiciones diluidas, donde los efectos de entropía dominan sobre los de entalpía, provee una buena representación de la energía de exceso de Gibbs para una variedad de mezclas miscibles y es particularmente útil para soluciones de componentes polares o asociados en solventes no polares. Sus limitaciones consisten en que no se utiliza para sistemas donde los logaritmos de los coeficientes de actividad, cuando se realiza una gráfica de éstos contra x_i , exhiben un máximo o un mínimo y que la ecuación falla en la predicción del límite de miscibilidad.

4.4 Ecuación NRTL:

La idea básica en la derivación de la ecuación de Wilson sigue el concepto de composición local. Este concepto fue también utilizado por Renon (1968) en la derivación de su ecuación NRTL (Nonrandom, two-liquid), no obstante, a diferencia de la ecuación de Wilson, NRTL es aplicable a mezclas parcialmente miscibles tan bien como a sistemas completamente miscibles.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ij} G_{ij} x_j}{\sum_{h=1}^n G_{ih} x_h} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{h=1}^n G_{ih} x_h} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{h=1}^n x_h \tau_{ih} G_{ih}}{\sum_{h=1}^n G_{ih} x_h} \right] \dots (99)$$

donde:

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ji}}{RT}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El coeficiente de actividad para cualquier componente k está dado por:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ij} G_{ij} x_j}{\sum_{i=1}^n G_{ij} x_i} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{i=1}^n G_{ij} x_i} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^n x_r \tau_{ir} G_{ir}}{\sum_{i=1}^n G_{ir} x_i} \right] \dots (100)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$$

El significado de G_{ij} es similar que λ_{ij} en la ecuación de Wilson; es un parámetro de energía característico de la interacción $i-j$. El parámetro α_{ij} está relacionado con la no aleatoriedad en la mezcla; cuando α_{ij} es cero, la mezcla es completamente aleatoria y se reduce a la ecuación de 2 sufijos de Margules. Para sistemas moderadamente no ideales, la ecuación NRTL no ofrece ventajas sobre las ecuaciones simples de van Laar o los dos sufijos de Margules.

El procedimiento consiste en registrar datos de temperatura (constante) y composición de la fase líquida.

(1) ACRYLONITRILE	CHMO	*** Antoine Constants	RANGE
(2) METHYL ACRYLATE	CHMGD	7.24524 1170.395 229.854	-13- 35 C
(3) MECEANE	CHMGD	7.24524 1170.435 229.728	2- 35 C
(4) CHLOROPHENE	CHMGD	6.04737 1342.271 239.728	15- 84 C
(5) CHLOROPHENE	CHCLA	6.95-05 1171.606 226.232	-10- 80 C

TEMPERATURE= 55.00 DEGREE C

LT: VASILEVA I. L., MURPHY J. A., SUSARY P. P.,
WEST, LINDNER, INFO. P. 2, VOL. 22, 1971, 1155-1157.

EXPERIMENTAL DATA	T						
	X1	X2	X3	Y1	Y2	Y3	Y4
675.72	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
676.00	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
676.28	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
676.56	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
676.84	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
677.12	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
677.40	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
677.68	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
677.96	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
678.24	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
678.52	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
678.80	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
679.08	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
679.36	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
679.64	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
679.92	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
680.20	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
680.48	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
680.76	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
681.04	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
681.32	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
681.60	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
681.88	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
682.16	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
682.44	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
682.72	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
683.00	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
683.28	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
683.56	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
683.84	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
684.12	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
684.40	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
684.68	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
684.96	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
685.24	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
685.52	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
685.80	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
686.08	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
686.36	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
686.64	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
686.92	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
687.20	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
687.48	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
687.76	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
688.04	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
688.32	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
688.60	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
688.88	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720
689.16	0.1240	0.1250	0.1240	0.8840	0.8770	0.8720	0.8720

TYPE OF DATA: D.W.111)

Quaternary Systems with
Methanol-CH₃O

CHCl₃-C₂H₅O-C₂H₅O₂
611

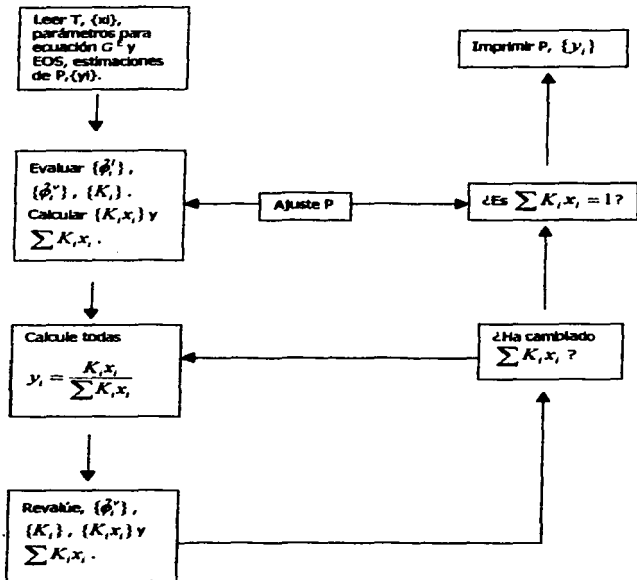
(Datos Ghmeling, Onken Vapour-Liquid Equilibrium Data Collection. Referencia bibliográfica d)

Se calculan para compuestos binarios los parámetros k_{ij} , k_{ij} y $\delta_{ij} = y_i$, cuya finalidad consiste en ajustar los valores P_i y calculados para disminuir el error.

Tales parámetros se utilizan entonces en los sistemas cuaternarios obteniendo las distintas combinaciones k_{12} , k_{21} , $\delta_{12} = 21$, k_{13} , k_{31} , $\delta_{13} = 31$, k_{14} , k_{41} , $\delta_{14} = 41$, k_{23} , k_{32} , $\delta_{23} = 32$, k_{24} , k_{42} , $\delta_{24} = 42$, k_{34} , k_{43} , $\delta_{34} = 43$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El algoritmo es:



Dados los términos medios para calcular los valores de ϕ_i , los esquemas de cálculo se planean con facilidad para la resolución de los problemas de equilibrio líquido-vapor.

Se tiene la igualdad

$$y_i \phi_i^V = x_i \phi_i^L$$

Que se puede interpretar como

$$y_i = K_i x_i, \dots (101)$$

En donde K_i está dada por:

$$K_i = \frac{\phi_i^v}{\phi_i^l}$$

dado que la $\sum_i y_i = 1$ se puede escribir como un resultado de la ecuación que

$$\sum_i K_i x_i = 1$$

Así para el cálculo del equilibrio líquido-vapor, donde se conocen las x_i , el problema es encontrar el conjunto de valores K que satisfaga la ecuación anterior

Alternativamente la ecuación (101) se puede escribir $x_i = y_i / K_i$ como $\sum_i x_i = 1$

se deduce que

$$\sum_i \frac{y_i}{K_i} = 1$$

El algoritmo anterior contempla a la ecuación de estado PRSV y dentro del mismo se requiere seleccionar una expresión que correlacione dos parámetros para representar la dependencia de la composición de fase líquida G^E para cada par binario.

5. Resultados y discusión.

En el análisis de resultados se utiliza la desviación absoluta porcentual para la presión (DEV ABS % P) y la desviación absoluta para la composición presión (DEV ABS Y), esto debido a que los ordenes de magnitud para cada variable son muy distintos y cada una de estas funciones estadísticas brinda la información adecuada (Apéndice B).

Se utilizaron distintas combinaciones de sistemas binarios para calcular diferentes opciones de ternarios y cuaternarios y elegir así el mejor valor que es el que se reporta.

Se estudiaron:

- 8 sistemas cuaternarios en donde dos de éstos corresponden a la mezcla Acetona-Acetato de Metilo-Metanol-Cloroformo a 35 y 55 grados centígrados.
- 21 sistemas ternarios.
- 58 sistemas binarios de los cuales 45 constituyen a los sistemas cuaternarios y los restantes 13 ilustran el comportamiento en mezclas de distinta naturaleza.

Sistemas Binarios:

El 46.6 % de los 58 sistemas binarios fueron comparativamente mejor representados por PRSV+W-S seguidos por Wilson y NRTL con el 29.3 % y 24.1 % respectivamente. La desviación absoluta porcentual en presión más alta se presentó en el sistema hexano – etanol a 55 ° C calculado con Wilson con un valor de 15.59, mientras que la más baja se encuentra en el sistema benceno – ciclohexano a 40 ° C calculado con PRSV+W-S con un valor de 0.029.

El promedio de la desviación absoluta porcentual en presión en los 58 binarios es casi 2 y 3 veces mejor por PRSV+W-S (0.6698 %) en comparación con NRTL (1.2857 %) y Wilson (2.0346 %) respectivamente.

Los sistemas agua-alcohol, alcohol-hidrocarburo, aromático-nitrilo, cetona-ácido carboxílico y nitrilo-alcohol son los que presentan mayores desviaciones absolutas porcentuales promediadas incluyendo los tres modelos.

La ecuación PRSV+W-S represento todos los sistemas binarios de forma satisfactoria pues en ningún caso supero el 3 % de desviación absoluta porcentual en presión.

Sistemas ternarios:

No en todos los sistemas ternarios recopilados en este estudio se reportan datos de presión, así, para analizar comparativamente el total de dichos ternarios, la composición en el vapor fue el parámetro utilizado, aunque también se analiza la diferencia en presión para los sistemas que sí la reportan.

El 52 % del total de ternarios es superior en desviación absoluta en y con NRTL (promedio 0.0262) mientras que el restante 48 % lo es con PRSV+W-S (promedio 0.0217). Debemos señalar que aunque una mayor cantidad de sistemas son mejor representados con NRTL, la ecuación PRSV+W-S supera en promedio, ya que los valores inferiores de NRTL no son compensados por los superiores.

Con respecto a la desviación absoluta porcentual en presión, NRTL es superior que las otras dos ecuaciones tanto en el número de sistemas que mejor representa (77 %) como en promedio (2.77 %). Le sigue PRSV+W-S con el restante 33 % de sistemas promediando una desviación absoluta en presión de 3.641. La ecuación de Wilson no fue superior en sistema alguno y promedió un 6.017 %.

Los sistemas que tienen acetónitrilo, son los únicos que rodearon una desviación absoluta de 0.1, con PRSV+W-S ninguno del total de los ternarios supera el valor de 0.5.

Sistemas Cuaternarios:

En el promedio total, PRSV+W-S (5.551) supera a NRTL (6.224) y Wilson (6.335) en desviación absoluta porcentual en presión, no obstante, la desviación absoluta en composición en el vapor fue menor para Wilson.

Los sistemas Metanol-2-Propanol-Acetonitrilo-Benceno y Acetona-Cloroformo-Etanol-1-Propanol son los que tienen mayores desviaciones para presión y composición respectivamente.

En los resultados por familia, es decir, el cuaternario con sus sistemas ternarios y binarios constituyentes, el sistema Etanol-Cloroformo-Acetona-Hexano mostró una menor desviación absoluta en la composición en el vapor. Podemos observar que todos los sistemas binarios de esta familia se encuentran a la misma temperatura que el cuaternario (55 °C) y así por ejemplo, no obstante que el sistema Hexano-Etanol tiene una alta desviación absoluta porcentual con Wilson, el cuaternario no la presenta.

Aunque Wilson tiene el mejor valor en composición, no tiene un respaldo consistente con sus valores de presión de tal manera que es el menos eficiente de los tres en este apartado.

En general las tres ecuaciones presentan aproximadamente la misma tendencia de sensibilidad a la temperatura, siendo nuevamente Wilson la que fluctúa de forma más notoria.

Tabla 3: Resultados de sistemas binarios:

#	C 1	C 2	NP	T (°C)	DEV ABS % P		
					PRSV+W-S	NRTL	Wilson
1	ACETATO DE METILO	CLOROFORMO	16	40	0.3545	0.1673	0.1450
2	ACETATO DE METILO	CLOROFORMO	16	50	0.3494	0.2417	0.2688
3	ACETATO DE METILO	METANOL	7	30	0.5258	0.4878	0.5731
4	ACETATO DE METILO	METANOL	7	40	0.5040	0.3003	0.3367
5	ACETATO DE METILO	METANOL	16	49.76	0.6385	0.3500	3.8971
6	ACETATO DE VINILO	ACIDO ACETICO	12	50	0.6136	1.1143	1.1174
7	ACETATO DE VINILO	ACIDO ACETICO	10	70	0.2464	1.4340	1.7505
8	ACETONA	ACETATO DE METILO	15	30	1.1797	0.6857	0.6950
9	ACETONA	ACETATO DE METILO	15	40	1.6924	0.5311	0.3385
10	ACETONA	ACETATO DE VINILO	15	50	0.1848	0.1924	0.1874
11	ACETONA	ACIDO ACETICO	11	55	1.9017	15.3142	3.8074
12	ACETONA	BENCENO	11	45	0.2387	0.1771	0.1599
13	ACETONA	CICLOHEXANO	11	45	0.4427	0.5098	0.8975
14	ACETONA	CLOROFORMO	9	35	0.3332	0.3353	0.3763
15	ACETONA	CLOROFORMO	9	35	0.3190	0.3778	0.4198
16	ACETONA	CLOROFORMO	11	45	0.3211	0.4385	0.4605
17	ACETONA	CLOROFORMO	11	55	0.2400	0.1886	0.1851
18	ACETONA	ETANOL	14	40	0.1259	0.1433	0.1233
19	ACETONA	ETANOL	14	48	0.1492	0.1538	0.1266
20	ACETONA	ETANOL	10	55	0.5828	0.5537	0.5405
21	ACETONA	HEXANO	11	55	0.3278	0.2860	0.4385
22	ACETONA	METANOL	13	35	0.6518	0.6680	0.6772
23	ACETONA	METANOL	28	55	0.2156	0.3386	0.2323
24	ACETONA	1-PROPANOL	21	45	0.3127	0.1091	0.1021
25	ACETONA	2-PROPANOL	11	25	1.3586	1.0523	1.0446
26	ACETONA	2-PROPANOL	14	55	0.5166	0.5799	0.5898
27	ACETONA	TOLUENO	20	45	0.8594	0.8576	0.8539
28	ACETONA	TOLUENO	15	45	0.3572	0.5367	0.5556
29	ACETONITRILLO	2-PROPANOL	15	50	0.2567	7.4470	7.1686
30	AGUA	ACIDO FORMICO	11	30	0.5934	0.9362	0.8736
31	AGUA	ACIDO FORMICO	13	45	1.7845	1.8131	1.9459
32	AGUA	ACIDO FORMICO	13	60	0.5193	0.5738	0.5970
33	BENCENO	ACETONITRILLO	12	45	1.1294	4.9088	4.6907
34	BENCENO	CICLOHEXANO	12	40	0.0294	0.0651	0.0679
35	BENCENO	CICLOHEXANO	5	45	0.3789	0.7741	0.7689
36	BENCENO	2-PROPANOL	12	45	0.1954	0.7901	0.2744
37	BENCENO	2-PROPANOL	16	45	0.5723	1.7407	1.1993
38	BENCENO	2-PROPANOL	12	50	0.4183	0.6804	0.3889
39	BENCENO	TOLUENO	11	40	2.4455	1.8941	1.8112
40	CICLOHEXANO	2-PROPANOL	6	40	0.4912	1.3219	4.8174
41	CICLOHEXANO	2-PROPANOL	12	50	0.5513	1.4308	1.1316
42	CICLOHEXANO	TOLUENO	12	40	1.6121	1.3643	1.3388
43	CICLOHEXANO	TOLUENO	6	50	0.4980	0.7101	0.2021
44	CLOROFORMO	ETANOL	27	45	1.8574	0.8698	1.3078
45	CLOROFORMO	ETANOL	25	55	1.1334	0.7828	1.1418
46	CLOROFORMO	HEXANO	11	55	0.2542	0.1664	0.1754
47	CLOROFORMO	METANOL	19	35	2.7528	0.8132	10.8293
48	CLOROFORMO	METANOL	19	49.3	0.6405	0.6605	9.5670
49	CLOROFORMO	1-PROPANOL	9	55	0.3629	0.2158	0.8535
50	ETANOL	AGUA	13	40	1.7769	6.3218	5.5804
51	ETANOL	AGUA	13	55	0.4102	0.2979	4.5846
52	ETANOL	1-PROPANOL	9	50	0.2607	0.4625	0.4612
53	FORMIATO DE ETILO	ETANOL	12	50	0.2731	0.3015	0.2612
54	HEXANO	ETANOL	17	55	0.7806	2.0333	15.3840
55	METANOL	ACETONITRILLO	13	55	0.2498	4.2274	6.2760
56	METANOL	BENCENO	9	55	0.3623	1.3827	0.2999
57	METANOL	2-PROPANOL	20	55	0.8511	0.8891	0.9113
58	2-PROPANOL	TOLUENO	15	40	1.1165	2.0986	1.4998

Tabla 4: Resultados de sistemas ternarios:

#	C1	C2	C3	NP	T (°C)	PRSV+W-S	NRTL	WILSON	PRSV+W-S	NRTL	WILSON
						DEV ABS % P	DEV ABS % P	DEV ABS % P	DEV ABS Y	DEV ABS Y	DEV ABS Y
1	ACETATO DE METILO	METANOL	CLOROFORMO	21	35	3.6574	2.7574	8.2667	0.0144	0.0189	0.0283
2	ACETATO DE METILO	METANOL	CLOROFORMO	21	55	1.1695	2.8267	5.8166	0.0078	0.0118	0.0304
3	ACETONA	ACETATO DE METILO	CLOROFORMO	21	35	5.7979	2.1878	2.2133	0.0192	0.0059	0.0059
4	ACETONA	ACETATO DE METILO	CLOROFORMO	21	55	4.5655	1.0955	1.2143	0.0119	0.0058	0.0059
5	ACETONA	ACETATO DE METILO	METANOL	21	35	5.8138	4.0745	4.8467	0.0247	0.0121	0.0152
6	ACETONA	ACETATO DE METILO	METANOL	21	55	0.6911	0.5895	2.2166	0.0087	0.0043	0.0182
7	ACETONA	BENCENO	2-PROPANOL	18	45	No se reportan			0.0188	0.0153	0.0154
8	ACETONA	BENCENO	TOLUENO	17	45	No se reportan			0.0174	0.0174	0.0175
9	ACETONA	CLOROFORMO	HEXANO	37	55	0.8700	1.5319	1.1659	0.0077	0.0108	0.0084
10	ACETONA	CLOROFORMO	1-PROPANOL	20	45	Isobárico			0.0462	0.0388	0.0388
11	ACETONA	ETANOL	HEXANO	21	55	1.4746	1.3847	4.1254	0.0070	0.0101	0.0278
12	ACETONA	METANOL	CLOROFORMO	21	35	2.1988	1.8675	6.7639	0.0134	0.0151	0.0275
13	ACETONA	METANOL	CLOROFORMO	21	55	2.3765	2.3743	4.3166	0.0133	0.0149	0.0244
14	ACETONA	TOLUENO	CICLOHEXANO	15	45	No se reportan			0.0323	0.0346	0.0366
15	ACETONA	TOLUENO	2-PROPANOL	22	45	No se reportan			0.0380	0.0348	0.0365
16	ACETONITRILO	METANOL	BENCENO	17	55	3.6579	6.4936	15.3801	0.0329	0.0841	0.1056
17	ACETONITRILO	2-PROPANOL	BENCENO	23	50	7.8405	6.2759	12.2191	0.0215	0.0848	0.1007
18	BENCENO	TOLUENO	2-PROPANOL	23	45	No se reportan			0.0229	0.0251	0.0255
19	CICLOHEXANO	2-PROPANOL	TOLUENO	34	45	No se reportan			0.0387	0.0417	0.0388
20	CLOROFORMO	ETANOL	1-PROPANOL	15	45	No se reportan			0.0388	0.0384	0.0385
21	ETANOL	CLOROFORMO	HEXANO	36	55	5.0518	1.1978	6.7827	0.0222	0.0088	0.0331

Tabla 5: Resultados de sistemas cuaternarios:

	C1	C2	C3	C4	NP	T (°C)	PRSV W-6	NRTL	WILSON	PRSV W-6	NRTL	WILSON
1	CICLOHEXANO	ACETONA	2-PROPANOL	TOLUENO	82	45	No se reportan			0.04217	0.02803	0.03345
2	CICLOHEXANO	2-PROPANOL	BENCENO	TOLUENO	96	45	No se reportan			0.02620	0.02066	0.03130
3	ACETONA	ACETATO DE METILO	METANOL	CLOROFORMO	35	35	6.16801	7.5939	7.1223	0.02967	0.01804	0.01985
4	ACETONA	ACETATO DE METILO	METANOL	CLOROFORMO	35	55	1.01836	10.912	4.2704	0.02553	0.03730	0.02463
5	ACETONA	BENCENO	TOLUENO	2-PROPANOL	58	45	No se reportan			0.02598	0.01806	0.01558
6	ETANOL	CLOROFORMO	ACETONA	HEXANO	84	55	4.68279	1.2116	2.5969	0.01998	0.00743	0.01460
7	ACETONA	CLOROFORMO	ETANOL	1-PROPANOL	40	45	No se reportan			0.04707	0.04679	0.03538
8	METANOL	2-PROPANOL	ACETONITRILO	BENCENO	58	45	10.3348	5.1792	11.352	0.02320	0.03364	0.03490

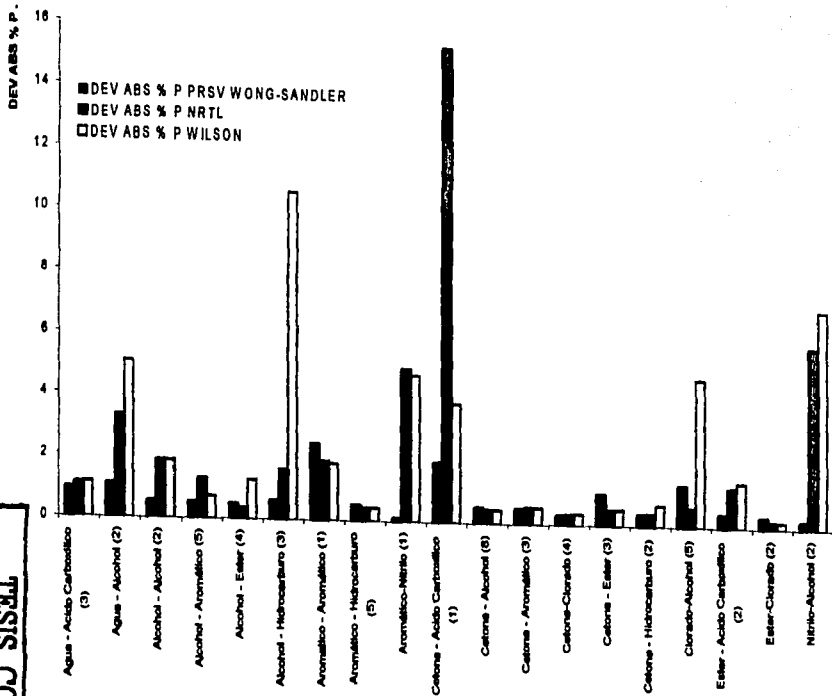
Tabla 6: Comparativo de binarios por naturaleza química:

Número de Sistemas	Sistema	DEV ABS % P PRSV+W-S	DEV ABS % P NRTL	DEV ABS % P WILSON
3	Agua - Acido Carboxílico (3)	0.9658	1.1077	1.1386
2	Agua - Alcohol (2)	1.0935	3.3099	5.0826
2	Alcohol - Alcohol (2)	0.5599	1.8514	1.8579
5	Alcohol - Aromático (5)	0.5330	1.2893	0.7317
4	Alcohol - Ester (4)	0.4853	0.3599	1.2670
3	Alcohol - Hidrocarburo (3)	0.6080	1.5953	10.5615
1	Aromático - Aromático (1)	2.4455	1.8941	1.8112
5	Aromático - Hidrocarburo (5)	0.5145	0.4120	0.4110
1	Aromático-Nitrilo (1)	0.1294	4.9088	4.6907
1	Cetona - Acido Carboxílico (1)	1.9017	15.3142	3.8074
8	Cetona - Alcohol (8)	0.4891	0.4373	0.4296
3	Cetona - Aromático (3)	0.4851	0.5238	0.5231
4	Cetona-Clorado (4)	0.3033	0.3351	0.3604
3	Cetona - Ester (3)	1.0200	0.5041	0.5054
2	Cetona - Hidrocarburo (2)	0.3852	0.3979	0.6681
5	Clorado-Alcohol (5)	1.3386	0.6154	4.7195
2	Ester - Acido Carboxílico (2)	0.4300	1.2742	1.4340
2	Ester-Clorado (2)	0.3519	0.2045	0.2049
2	Nitrilo-Alcohol (2)	0.2533	5.8372	7.0523
58				

DEV ABS % P Promedio Total de binarios †	
PRSV+W-S	0.6698
NRTL	1.2857
WILSON	2.0346

† Es el promedio de las desviaciones absolutas porcentuales en presión individuales.

Gráfica 1: de desviación absoluta porcentual en presión para sistemas binarios.



TESIS CON FALTA DE ORIGEN

Tablas 7 y 8: Comparativos de ternarios (P y y) por naturaleza química:

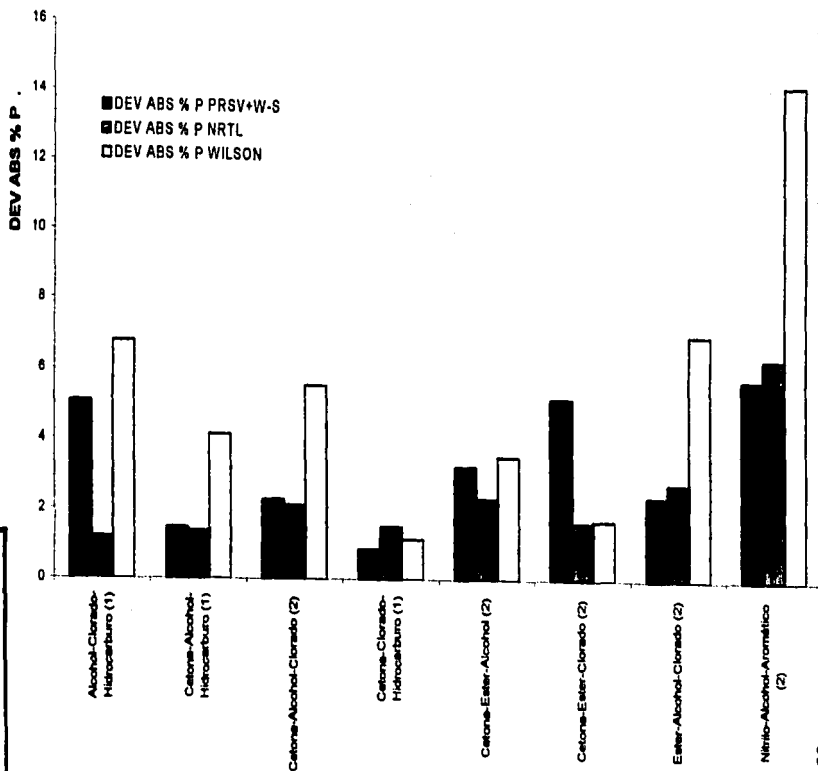
Número de Sistemas	Sistema	DEV ABS % P PRSV+W-S	DEV ABS % P NRTL	DEV ABS % P WILSON
1	Alcohol-Clorado-Hidrocarburo (1)	5.0518	1.1978	6.7827
1	Cetona-Alcohol-Hidrocarburo (1)	1.4746	1.3847	4.1254
2	Cetona-Alcohol-Clorado (2)	2.2876	2.1209	5.5403
1	Cetona-Clorado-Hidrocarburo (1)	0.8700	1.5319	1.1699
2	Cetona-Ester-Alcohol (2)	3.2525	2.3320	3.5317
2	Cetona-Ester-Clorado (2)	5.1817	1.6417	1.7138
2	Ester-Alcohol-Clorado (2)	2.4135	2.7921	7.0417
2	Nitrilo-Alcohol-Aromático (2)	5.7492	6.3848	14.2996

DEV ABS % P Promedio Total de ternarios	
PRSV+W-S	3.6409
NRTL	2.7772
WILSON	6.0169

Número de Sistemas	Sistema	DEV ABS Y PRSV+W-S	DEV ABS Y NRTL	DEV ABS Y WILSON
1	Alcohol-Clorado-Hidrocarburo (1)	0.02223	0.00879	0.03313
1	Aromático-Aromático-Alcohol (1)	0.02285	0.02512	0.02545
3	Cetona-Alcohol-Clorado (3)	0.02397	0.02216	0.02950
1	Cetona-Alcohol-Hidrocarburo (1)	0.0070	0.0101	0.0278
2	Cetona-Aromático-Alcohol (2)	0.02789	0.02509	0.02544
1	Cetona-Aromático-Aromático (1)	0.01741	0.01739	0.01746
1	Cetona-Aromático-Hidrocarburo (1)	0.03228	0.03488	0.03550
1	Cetona-Clorado-Hidrocarburo (1)	0.00768	0.01058	0.00837
2	Cetona-Ester-Alcohol (2)	0.01673	0.00821	0.01573
2	Cetona-Ester-Clorado (2)	0.01553	0.00585	0.00593
1	Clorado-Alcohol-Alcohol (1)	0.03882	0.03840	0.03850
2	Ester-Alcohol-Clorado (2)	0.01106	0.01439	0.02981
1	Hidrocarburo-Alcohol-Aromático (1)	0.03867	0.04168	0.05875
2	Nitrilo-Alcohol-Aromático (2)	0.02718	0.09441	0.10314

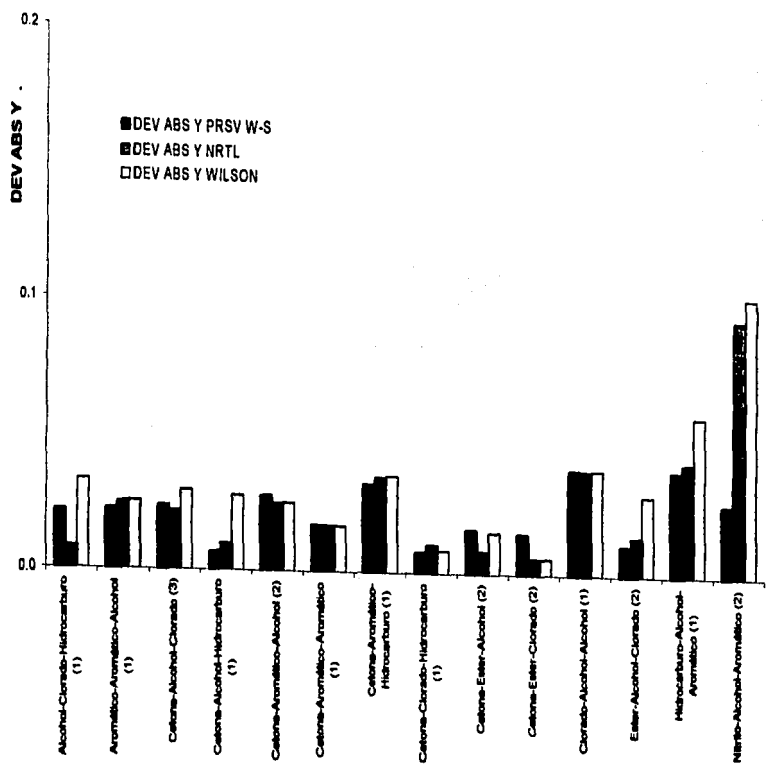
DEV ABS Y Promedio Total de ternarios	
PRSV+W-S	0.0217
NRTL	0.0262
WILSON	0.0330

Gráfica 2: Desviación absoluta porcentual en presión para sistemas ternarios.



**TESIS CON
FALTA DE ORIGEN**

Gráfica 3: Desviación absoluta en composición Y para sistemas ternarios.



Tablas 9 y 10: Comparativos de cuaternarios (P y y) por naturaleza química:

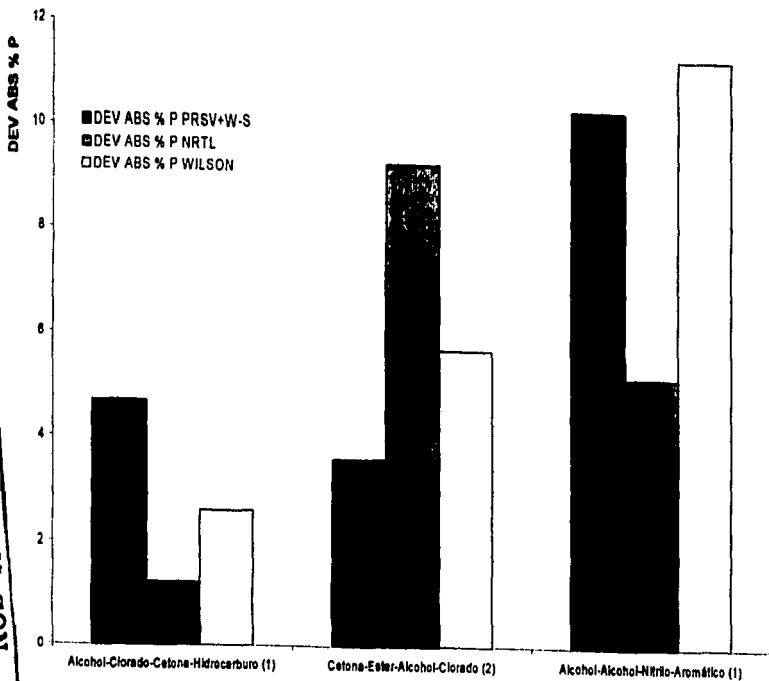
Número de Sistemas	Sistema	DEV ABS % P PRSV W-S	DEV ABS % P NRTL	DEV ABS % P WILSON
1	Alcohol-Clorado-Cetona-Hidrocarburo (1)	4.68279	1.2116	2.5969
2	Cetona-Ester-Alcohol-Clorado (2)	3.593185	9.2531	5.69635
1	Alcohol-Alcohol-Nitrilo-Aromático (1)	10.33481	5.1792	11.3516

DEV ABS % P Promedio	
Total de cuaternarios	
PRSV+W-S	██████████
NRTL	6.2243
WILSON	6.3353

Número de Sistemas	Sistema	DEV ABS Y PRSV+W-S	DEV ABS Y NRTL	DEV ABS Y WILSON
1	Alcohol-Alcohol-Nitrilo-Aromático (1)	0.02320	0.03364	0.03490
1	Alcohol-Clorado-Cetona-Hidrocarburo (1)	0.01998	0.00743	0.01460
1	Cetona-Alcohol-Aromático-Alcohol (1)	0.02598	0.01806	0.01558
1	Cetona-Clorado-Alcohol-Alcohol (1)	0.04707	0.04679	0.03538
2	Cetona-Ester-Alcohol-Clorado (2)	0.02760	0.02807	0.02224
1	Hidrocarburo-Alcohol-Aromático-Aromático (1)	0.02620	0.02066	0.03130
1	Hidrocarburo-Cetona-Alcohol-Aromático (1)	0.04217	0.02803	0.03345

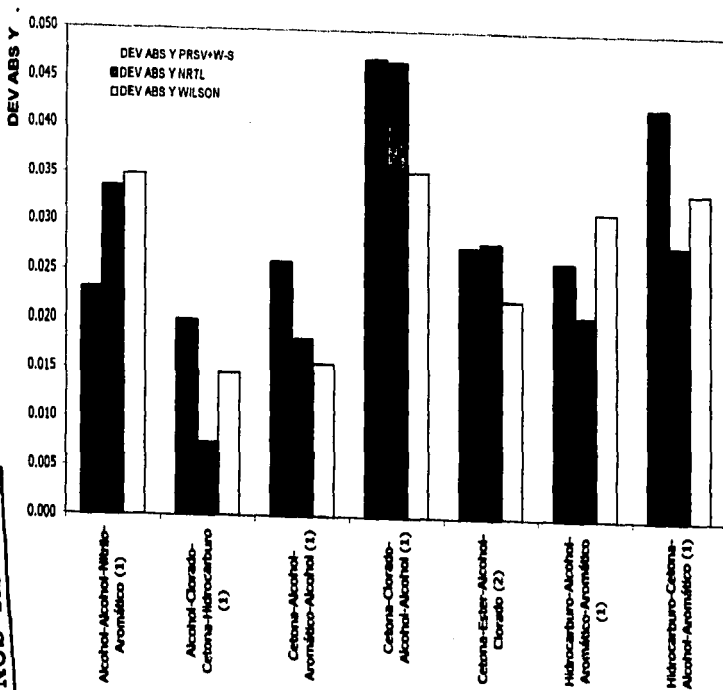
DEV ABS Y Promedio	
Total de cuaternarios	
PRSV+W-S	0.0300
NRTL	0.0263
WILSON	██████████

Gráfica 4: desviación porcentual absoluta para P ensistemas cuaternarios



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Gráfica 5: Desviación absoluta en composición Y para sistemas cuaternarios.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 11: Sistemas cuaternarios por familia.

C1	C2	C3	C4	NP	T (°C)	DEV ABS % P			DEV ABS Y		
						PRSV+W-S	NRTL	WILSON	PRSV+W-S	NRTL	WILSON
CICLOHEXANO	ACETONA	2-PROPANOL	TOLUENO	82	45				0.04217	0.02803	0.03346
ACETONA	TOLUENO	CICLOHEXANO		15	45				0.03228	0.03468	0.03550
ACETONA	TOLUENO	2-PROPANOL		22	45				0.03897	0.03485	0.03547
CICLOHEXANO	2-PROPANOL	TOLUENO		34	45				0.03867	0.04168	0.05275
ACETONA	CICLOHEXANO			11	45	0.4427	0.5098	0.8976	0.0053	0.0060	0.0063
ACETONA	TOLUENO			20	45	0.8594	0.8576	0.8539	X	X	X
ACETONA	TOLUENO			15	45	0.3572	0.5367	0.5556	0.0028	0.0032	0.0033
ACETONA	2-PROPANOL			14	55	0.5166	0.5799	0.5898	0.0109	0.0148	0.0147
CICLOHEXANO	2-PROPANOL			6	40	0.4912	1.3219	4.8174	0.0057	0.0159	0.0337
CICLOHEXANO	2-PROPANOL			9	50	0.5523	1.4308	11.2731	0.0084	0.0190	0.0648
CICLOHEXANO	TOLUENO			12	40	1.4121	1.3443	1.3396	X	X	X
CICLOHEXANO	TOLUENO			6	50	0.4980	0.2101	0.2021	0.0054	0.0044	0.0044
2-PROPANOL	TOLUENO			15	40	1.1165	2.0586	1.4998	X	X	X
CICLOHEXANO	2-PROPANOL	BENCENO	TOLUENO	96	45				0.02620	0.02066	0.03130
CICLOHEXANO	2-PROPANOL	TOLUENO		34	45				0.03867	0.04168	0.05875
BENCENO	TOLUENO	2-PROPANOL		23	45				0.02285	0.02512	0.02545
BENCENO	CICLOHEXANO			5	45	0.3789	0.2741	0.2699	0.0043	0.0031	0.0030
BENCENO	2-PROPANOL			12	45	0.1954	0.7901	0.2744	0.0028	0.0113	0.0086
BENCENO	2-PROPANOL			16	45	0.5723	1.7407	1.1993	0.0099	0.0141	0.0119
BENCENO	TOLUENO			11	40	2.4465	1.8941	1.8112	X	X	X
CICLOHEXANO	2-PROPANOL			6	40	0.4912	1.3219	4.8174	0.0057	0.0159	0.0337
CICLOHEXANO	2-PROPANOL			9	50	0.5523	1.4308	11.2731	0.0084	0.0190	0.0648
CICLOHEXANO	TOLUENO			12	40	1.4121	1.3443	1.3396	X	X	X
CICLOHEXANO	TOLUENO			6	50	0.4980	0.2101	0.2021	0.0054	0.0044	0.0044
2-PROPANOL	TOLUENO			15	40	1.1165	2.0586	1.4998	X	X	X
ACETONA	ACETATO DE METILO	METANOL	CLOROFORMO	35	35	6.16801	7.9939	7.1223	0.02867	0.01884	0.01985
ACETATO DE METILO	METANOL	CLOROFORMO		21	35	3.6574	2.7574	8.2667	0.01438	0.01694	0.02927
ACETONA	ACETATO DE METILO	CLOROFORMO		21	35	5.7979	2.1878	2.2133	0.01915	0.00591	0.00593
ACETONA	ACETATO DE METILO	METANOL		21	35	5.8138	4.0745	4.8467	0.02471	0.01207	0.01524
ACETONA	METANOL	CLOROFORMO		21	35	2.1988	1.8675	6.7639	0.01344	0.01508	0.02750
ACETATO DE METILO	CLOROFORMO			16	40	0.3545	0.1673	0.1450	0.0051	0.0033	0.0035
ACETATO DE METILO	METANOL			7	30	0.5258	0.4878	0.5731	0.0131	0.0088	0.0090
ACETATO DE METILO	METANOL			7	40	0.5040	0.3003	0.3367	0.0104	0.0078	0.0082
ACETONA	ACET D MET			15	30	1.1797	0.6857	0.6950	0.0112	0.0088	0.0069
ACETONA	ACET D MET			15	40	1.6954	0.6341	0.6336	0.0504	0.0446	0.0446
ACETONA	CLOROFORMO			9	35	0.3190	0.3778	0.4196	0.0028	0.0032	0.0036
ACETONA	METANOL			13	35	0.6518	0.6680	0.6772	0.0034	0.0040	0.0040
CLOROFORMO	METANOL			19	35	2.7528	0.6132	10.8293	0.0398	0.00559	0.0937

(Continuación)

C1	C2	C3	C4	NP	T (°C)	DEV ABS % P			DEV ABS Y		
						PRSV+W-S	NRTL	WILSON	PRSV+W-S	NRTL	WILSON
ACETONA	ACETATO DE METILO	METANOL	CLOROFORMO	35	55	1.01836	10.912	4.2704	0.02553	0.03730	0.02463
ACETATO DE METILO	METANOL	CLOROFORMO		21	55	1.1695	2.8267	5.8166	0.00775	0.01183	0.03035
ACETONA	ACETATO DE METILO	CLOROFORMO		21	55	4.5655	1.0955	1.2143	0.01190	0.00579	0.00593
ACETONA	ACETATO DE METILO	METANOL		21	55	0.6911	0.5895	2.2166	0.00874	0.00434	0.01621
ACETONA	METANOL	CLOROFORMO		21	55	2.3765	2.3743	4.3166	0.01327	0.01486	0.02436
ACETATO DE METILO	CLOROFORMO			16	50	0.3994	0.2417	0.2648	0.0032	0.0029	0.0031
ACETATO DE METILO	METANOL			16	49.76	0.6385	0.3500	3.8971	0.0103	0.0098	0.0336
ACETONA	ACETATO DE METILO			15	40	1.6954	0.6341	0.6336	0.0504	0.0446	0.0445
ACETONA	CLOROFORMO			11	55	0.2400	0.1886	0.1851	0.0059	0.0041	0.0044
ACETONA	METANOL			28	55	0.2156	0.2386	0.2323	0.0039	0.0035	0.0036
CLOROFORMO	METANOL			19	49.3	0.6065	0.5956	9.6650	0.0120	0.0070	0.0938
ACETONA	BENCENO	TOLUENO	2-PROPANOL	58	45				0.02598	0.01806	0.01558
ACETONA	BENCENO	TOLUENO		17	45				0.01741	0.01739	0.01786
ACETONA	TOLUENO	2-PROPANOL		22	45				0.03897	0.03485	0.03547
BENCENO	TOLUENO	2-PROPANOL		23	45				0.02285	0.02512	0.02545
ACETONA	BENCENO			11	45					0.0025	0.0031
ACETONA	2-PROPANOL			14	55	0.2367	0.1771	0.1599	0.0025	0.0031	0.0030
ACETONA	2-PROPANOL			14	55	0.5166	0.5799	0.5898	0.0109	0.0148	0.0147
ACETONA	TOLUENO			20	45	0.8594	0.8576	0.8539	X	X	X
ACETONA	TOLUENO			15	45	0.3572	0.5367	0.5556	0.0028	0.0032	0.0033
BENCENO	2-PROPANOL			12	45	0.1954	0.7901	0.2744	0.0028	0.0113	0.0086
BENCENO	2-PROPANOL			16	45	0.5723	1.7407	1.1993	0.0099	0.0141	0.0119
BENCENO	TOLUENO			11	40	2.4455	1.8941	1.8112	X	X	X
2-PROPANOL	TOLUENO			15	40	1.1165	2.0986	1.4998	X	X	X
ETANOL	CLOROFORMO	ACETONA	HEXANO	84	55	4.68279	1.2116	2.5969	0.01998	0.00743	0.01460
ACETONA	CLOROFORMO	HEXANO		37	55	0.8700	1.5319	1.1659	0.00768	0.01058	0.00837
ACETONA	ETANOL	HEXANO		21	55	1.4746	1.3847	4.1254	0.0070	0.0101	0.0278
ETANOL	CLOROFORMO	HEXANO		36	55	5.0518	1.1978	6.7827	0.02223	0.00879	0.03113
ACETONA	CLOROFORMO			11	55	0.2400	0.1886	0.1851	0.0059	0.0041	0.0044
ACETONA	ETANOL			10	55	0.5828	0.5537	0.5405	0.0094	0.0118	0.0117
ACETONA	HEXANO			11	55	0.3278	0.2860	0.4385	0.0052	0.0073	0.0082
CLOROFORMO	ETANOL			25	55	1.1134	0.7828	1.1418	0.0074	0.0062	0.0088
CLOROFORMO	HEXANO			11	55	0.2542	0.1664	0.1754	0.0039	0.0038	0.0038
HEXANO	ETANOL			17	55	0.7806	2.0333	15.5940	0.0254	0.0350	0.0741

(Continuación)

C1	C2	C3	C4	NP	T (°C)	DEV ABS % P			DEV ABS Y		
						PRSV+W-S	NRTL	WILSON	PRSV+W-S	NRTL	WILSON
ACETONA	CLOROFORMO	ETANOL	1-PROPANOL	40	45				0.04707	0.04679	0.03538
ACETONA	CLOROFORMO	1-PROPANOL		20	45				0.04520	0.03655	0.03664
CLOROFORMO	ETANOL	1-PROPANOL		15	45				0.03982	0.03640	0.03850
ACETONA	CLOROFORMO			11	45	0.3211	0.4385	0.4606	0.0039	0.0052	0.0054
ACETONA	ETANOL			14	40	0.1259	0.1433	0.1233	0.0059	0.0074	0.0073
ACETONA	ETANOL			14	40	0.1492	0.1538	0.1266	0.0043	0.0068	0.0066
ACETONA	1-PROPANOL			21	45	0.3127	0.1091	0.1021	X	X	X
CLOROFORMO	ETANOL			27	45	1.8574	0.8698	1.3078	0.0106	0.0070	0.0092
CLOROFORMO	1-PROPANOL			9	55	0.3629	0.2158	0.6535	0.0075	0.0073	0.0070
ETANOL	1-PROPANOL			9	50	0.2607	0.4625	0.4612	0.0046	0.0131	0.0130
METANOL	2-PROPANOL			ACETONITRILLO	BENCENO	58	45	10.33481	5.1792	11.3516	0.02320
ACETONITRILLO	METANOL	BENCENO		17	55	3.6579	6.4936	16.3801	0.03287	0.09407	0.10562
ACETONITRILLO	2-PROPANOL	BENCENO		23	50	7.8405	6.2759	12.2191	0.02148	0.09475	0.10065
ACETONITRILLO	2-PROPANOL			15	50	0.2567	7.4470	7.1686	0.0085	0.2621	0.2848
BENCENO	ACETONITRILLO			12	45	0.1294	4.9088	4.6907	0.0026	0.2384	0.2375
BENCENO	2-PROPANOL			12	50	0.4183	0.6804	0.3889	0.0045	0.0135	0.0091
METANOL	ACETONITRILLO			13	55	0.2498	4.2274	6.9360	0.0038	0.2058	0.1824
METANOL	BENCENO			9	55	0.3623	1.1367	0.2959	0.0049	0.0127	0.0065
METANOL	2-PROPANOL			20	55	0.8511	0.8691	0.9113	0.0045	0.0095	0.0091

6. Conclusiones.

Sólo en 4 de los 8 sistemas cuaternarios estudiados se reportan datos experimentales de presión y dos de estos 4 casos son el sistema Acetona-Acetato de Metilo-Metanol-Cloroformo a 35 y 55 °C. PRSV+W-S es la mejor ecuación en este renglón con un 5.55% en desviación absoluta porcentual en presión promedio mientras que con NRTL se obtiene un 6.22% y con Wilson un 6.34%. En lo referente a desviación absoluta en composición del vapor Wilson brinda el mejor resultado con un valor de 0.0262, mientras que NRTL y PRSV+W-S generan valores de 0.0263 y 0.0300 respectivamente. Las diferencias entre las tres ecuaciones no son amplias como puede observarse.

En sistemas ternarios la ecuación NRTL resultó ser la mejor en 13 de los 21 casos estudiados. También presenta el mejor promedio en desviación absoluta porcentual en presión con un 2.77% en comparación con el 3.64% y 6.02% para PRSV+W-S y Wilson respectivamente. Observamos que la diferencia entre NRTL y PRSV+W-S es inferior al 1% y también que esta última ecuación obtuvo para estos sistemas la menor desviación absoluta en la composición de vapor con un 0.0217 mientras que NRTL y Wilson presentan un 0.0274 y 0.0334 respectivamente, lo que hace que PRSV+W-S sea también competitiva con NRTL en ternarios.

Para sistemas binarios la ecuación PRSV+W-S tiene un alto grado de confianza, es la mejor tanto en el número de casos (47% por 24% de NRTL y 29% de Wilson) como en la desviación absoluta porcentual en presión promedio para los 58 sistemas (0.67% por 1.29% de NRTL y 2.03% de Wilson), debemos señalar que esto último se debe en parte a que no presenta fluctuaciones tan severas en sus valores de desviación para ciertos casos específicos al comparar con las dos ecuaciones restantes.

En un análisis por naturaleza química de las mezclas, tanto el sistema cuaternario Cetona-Clorado-Alcohol-Alcohol como Alcohol-Alcohol-Nitrilo-Aromático, muestran las desviaciones más altas con las tres ecuaciones.

En sistemas ternarios los sistemas Alcohol-Clorado-Hidrocarburo y Nitrilo-Alcohol-Aromático, son los que ocupan los sitios más altos en desviación. PRSV+W-S no supera el 6% en desviación absoluta porcentual en presión, no así NRTL y Wilson.

Los sistemas binarios Aromático-Nitrilo, Nitrilo-Alcohol, Agua-Alcohol y Cetona-Ácido Carboxílico presentaron tanto con NRTL como con Wilson, desviaciones relativamente altas, PRSV en cambio no superó en caso alguno el 3 % de desviación absoluta porcentual en presión.

Los resultados por familia para los sistemas cuaternarios, es decir el cuaternario y sus ternarios y binarios constituyentes, favorecen a la ecuación PRSV+W-S al observar la conducta para los distintos sistemas las desviaciones ya sea absoluta porcentual en presión o absoluta en composición del vapor.

Se presentan distintos casos en que un sistema ya sea binario, ternario o cuaternario se encuentra a distinta temperatura. La sensibilidad a ésta no tiene una tendencia definida entre los tres sistemas, mientras que uno puede crecer con el aumento de la temperatura, el otro puede disminuir con el mismo efecto, también, las magnitudes de cambio son distintas.

Finalmente se concluye lo siguiente:

1. Tanto para sistemas los sistemas binarios y cuaternarios aquí estudiados, la ecuación PRSV+W-S es la mejor. En los resultados por familia también obtiene los mejores resultados, siendo muy confiable para los tres tipos de sistemas multicomponentes.
2. La ecuación NRTL genera los mejores resultados para sistemas ternarios no obstante la ecuación PRSV+W-S es casi igual de efectiva.
3. Con excepción de los sistemas cuaternarios cuyos valores para el equilibrio líquido-vapor describe con similar eficacia, la ecuación de Wilson es menos eficiente que PRSV+W-S y NRTL.
4. La desviación absoluta porcentual en presión promedio, para ninguno de los 8 sistemas cuaternarios calculados con cualquiera de estas tres ecuaciones supera el 6.5%, para los 21 ternarios el 6% y para los binarios el 2%.

7. **Bibliografía**

- a. **Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química.**
Smith, Van Ness, Abbott.
McGrawHill Quinta edición.
PP 807. México 1997.
- b. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**
John M. Prausnitz, Edmundo Gomez de Azevedo, Rudiger N. Lichtenthaler.
3rd ed., 860 pp.
Prentice Hall, Incorporated
October 1998
- c. **The Properties of Gases and Liquids**
Bruce E. Poling, John M. Prausnitz, John O' Connell
3 ed. McGraw Hill Book
New York 1977.
- d. **Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection**
J. Gmehling And U. Onken
Dechema Frankfurt.
- e. **Fisicoquímica.**
Gilbert W. Castellan.
Addison-Wesley Iberoamericana.
PP 1057. EUA 1987.
- f. **Operaciones de separación por etapas de equilibrio en Ingeniería Química.**
E. J. Henley, J. D. Seader.
Reverté 2^a Edición
PP 814. 1^a Reimpresión 1998.
- g. **Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química.**
Prentice Hall Sexta Edición.
PP 728. México 1997.
- h. **Prediction of ternary vapor-liquid equilibria with the PRSV equation of state.**
R. Sandoval, G. Wilczek-Vera and J. H. Vera.
Fluid Phase Equilibria (Netherlands) vol. 52 (1989).
Pags. 119-126.
- i. **PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures.**
R. Stryjek and J. H. Vera.
The Canadian Journal of Chemical Engineering vol. 64 Abril 1986.
Pags. 323-332.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

- j. PRSV: An Improved Peng-Robinson equation of state with new mixing rules for strongly nonideal mixtures.
R. Stryjek and J. H. Vera.
The Canadian Journal of Chemical Engineering vol. 64 April 1986.
Pags. 334-340.
- k. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state.
David Shan Hill Wong, Stanley I. Sandler.
AIChE Journal vol. 38 No. 5, Mayo 1992.
Pags. 671-680.
- l. Vapour-liquid equilibrium in the quaternary system methanol-2-propanol-acetonitrile-benzene at 55 °C.
I. Nagata, Y. Fukushima and K. Miyazaki.
Fluid Phase Equilibria vol. 71 1992.
Pags. 17-27.
- m. Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary Systems Acetonitrile-2-Butanone-Benzene and Acetonitrile-Methanol-Benzene at 328.15 K.
T. Ohta and I. Nagata.
Journal of Chemical Engineering Data vol. 28 1983.
Pags. 398-402.
- n. Ternary liquid-liquid equilibria for acetonitrile-ethanol-cyclohexane and acetonitrile-2-propanol-cyclohexane.
I. Nagata and K. Katoh.
Termochimica Acta vol. 39 1980.
Pags. 45-62.

APÉNDICE A. Constantes físicas y parámetros.

	M	PC	TC	VL	α	k	A	B	C
ACETATO DE METILO	74.000	46.30	506.85	79.84	0.324	-0.05791	7.06524	1157.63	219.726
ACETATO DE VINILO	86.088	43.00	525.00	93.10	0.34292	0.02354	7.2101	1296.13	226.655
ACETONA	58.080	46.35	508.10	74.04	0.30667	-0.00800	7.11714	1210.6	229.664
ACETONITRILO	41.053	47.67	545.50	52.86	0.3371	-0.13991	6.95007	1342.31	219.187
ACIDO ACETICO	60.052	57.10	592.71	57.54	0.4594	-0.19724	7.5596	1644.05	233.524
ACIDO FORMICO	46.030	72.93	580.00	37.91	0.45603	-0.44693	6.94459	1295.26	210
AGUA	18.015	218.01	647.29	18.07	0.3438	318.15	8.07131	1730.63	233.426
BENCENO	78.114	48.34	562.16	89.41	0.20929	0.07019	6.07987	1196.76	219.161
CICLOHEXANO	84.162	40.22	553.64	108.75	0.20877	0.07023	6.05146	1206.47	223.136
CLOROFORMO	119.378	54.00	536.40	80.67	0.216	0.02899	6.95465	1170.97	226.232
ETANOL	46.069	60.68	513.92	58.09	0.44439	-0.03374	8.1122	1592.06	226.184
FORMIATO DE ETILO	74.078	46.80	508.40	80.80	0.27579	0.11187	7.00902	1123.94	218.247
HEXANO	86.178	29.73	507.30	131.61	0.30075	0.05104	6.91058	1189.64	226.28
METANOL	32.042	79.90	512.58	40.73	0.56533	-0.16016	8.00097	1582.27	239.726
1-PROPANOL	60.096	51.02	536.71	75.15	0.62013	0.21419	7.74416	1437.60	196.463
2-PROPANOL	60.096	47.02	508.40	75.15	0.66372	0.02326	8.07829	2010.33	252.636
TOLUENO	92.141	40.52	591.80	106.8	0.26323	0.03049	6.95007	1342.31	219.187

Ecuación de Antoine:

$$\log P_i = A - \frac{B}{T+C}$$

Apéndice B. Regla de mezclado Wong-Sandler:

Este trabajo consiste en la introducción de una regla de mezclado que permite, para ecuaciones cúbicas, calcular la energía libre de Helmholtz a presión infinita a partir de una ecuación de estado mediante un modelo de coeficiente de actividad. Utilizar la energía libre de Helmholtz asegura que el segundo coeficiente virial calculado de la ecuación de estado tenga, como lo precisa la mecánica estadística, una dependencia cuadrática de la composición. En consecuencia, esta regla genera los límites correctos de alta y baja densidad sin volverse dependiente de la misma.

Para ejemplificar la aplicación de este concepto, se presenta en la ecuación de estado de van der Waals que al ser utilizada en mezclas, los parámetros a_m y b_m deben estar en función de la composición utilizando las reglas de mezclado. Tales reglas son:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \dots (A)$$

donde:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad b_{ij} = \frac{(b_i + b_j)}{2} \dots (B)$$

donde k_{ij} es un parámetro de interacción característico de cada par. La modificación propuesta por Panagiotopoulos y Reid¹ tiene como propósito hacer a k_{ij} dependiente de la composición:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij} + x_j I_{ij}) \dots (C)$$

En tanto que las reglas de mezclado deben dirigirse a la dependencia cuadrática en la composición por el segundo coeficiente virial, existe otra restricción teórica en la dependencia de temperatura y densidad de la composición. No obstante, hay una ventaja cuando las reglas de mezclado se vuelven independientes de la densidad preservando la naturaleza cúbica de la ecuación de estado. Al expandir como una serie virial, la relación entre el segundo coeficiente $B(T)$ y los parámetros de la ecuación estado es

$$B(T) = b - \frac{a}{RT}$$

con la dependencia cuadrática de la composición:

$$B_m(T) = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}(T)$$

entonces:

$$b_m - \frac{a_m}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij} \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \dots (D)$$

¹ Panagiotopoulos, A. Z., and R.C. Reid, "New Mixing Rule for Cubic Equations of State for Highly Polar, Asymmetric Systems," ACS Symp. Ser., 300, 371 (1986a).

con $[b - a/(RT)]_v$ independiente de la composición. Tradicionalmente estas soluciones han sido utilizadas para todas densidades. No obstante, las ecuaciones (A) no son la única solución de la ecuación (D).

Así:

$$b_m = \frac{\sum \sum x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_v}{1 - \frac{F(x)}{RT}} \dots (E)$$

Y

$$a_m = b_m F(x) \dots (F)$$

donde $F(x)$ es una función arbitraria del vector composición x y es también una solución de la ecuación (D).

Muchas otras soluciones algebraicas son posibles, por ejemplo

$$b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} + F(x) \quad a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} + RTF(x)$$

El segundo coeficiente virial cruzado de la ecuación (D) puede relacionarse con los componentes puros por

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_v = \frac{\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right)}{2} (1 - k_{ij})$$

aquí k_{ij} es un parámetro de interacción binario del segundo coeficiente virial.

La función de partida de la energía libre de Helmholtz, la cual es la diferencia entre la energía libre molar de Helmholtz de la especie pura i y la del gas ideal a la misma temperatura y presión es:

$$A_i(T, P) - A_i^{IG}(T, P) = - \int_{V_i^{\infty}}^{V_i} P dV - \left(- \int_{V_i^{\infty}}^{V_i} \frac{RT}{V} \frac{RT}{V} dV \right)$$

Para la ecuación de van der Waals se vuelve

$$A_i(T, P, x) - A_i^{IGM}(T, P, x) = -RT \ln \left[\frac{P(V_i - b_m)}{RT} \right] - \frac{a_m}{V_m}$$

De forma similar, la función de partida de la energía libre de Helmholtz para mezclas, la cual es la diferencia entre la energía libre molar de Helmholtz de una mezcla A_m y la de la misma mezcla como un gas ideal A_m^{IGM} a igual temperatura, presión y composición es:

$$A_i(T, P) - A_i^{IG}(T, P) = -RT \ln \left[\frac{P(V_i - b_i)}{RT} \right] - \frac{a_i}{V_i}$$

Finalmente la energía libre de Helmholtz para mezclas a presión y temperatura constantes, $A^E(T, P, x)$, es:

$$A^E(T, P, x) = A_m(T, P, x) - A_m^{IM}(T, P, x) = A_m(T, P, x) - \sum_i x_i A_i(T, P) - RT \sum_i x_i \ln x_i$$

$$A_m^{IM}(T, P, x) - RT \ln \left[\frac{P(V_m - b_m)}{RT} \right] - \frac{a_m}{V_m} - \sum_i x_i A_i^{IG}(T, P) + RT \sum_i x_i \ln \left[\frac{P(V_i - b_i)}{RT} \right] +$$

$$\sum_i \frac{x_i a_i}{V_i} - RT \sum_i x_i \ln x_i = -\frac{a_m}{V_m} + \sum_i x_i \frac{a_i}{V_i} - RT \ln \left[\frac{P(V_m - b_m)}{RT} \right] + RT \sum_i x_i \ln \left[\frac{P(V_i - b_i)}{RT} \right]$$

ya que

$$A_i^{IG}(T, P, x) - \sum_i x_i A_i^{IG}(T, P) = -RT \ln \sum_i x_i \ln x_i$$

Expresiones para la energía libre de Helmholtz de exceso de mezclas líquidas usualmente han sido derivadas utilizando modelos de celdas con la consideración de que no hay sitios libres en la celda. Esto es equivalente aproximadamente a la consideración que en una solución líquida, las moléculas están tan cercanas entre ellas que no hay volumen libre.

Este límite en una ecuación de estado es:

$$\lim_{P \rightarrow \infty} V_i = b_i$$

$$\lim_{P \rightarrow \infty} V_m = b_m$$

Por ello, si calculamos la energía libre de Helmholtz a presión infinita a partir de una ecuación de estado para un modelo de solución líquida se tiene:

$$A_m^E(x) = -\frac{a_m}{b_m} + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} \dots (G)$$

La ecuación (G) es análoga a la relación encontrada por *Huron y Vidal (1979)*, pero debido a que usaron la energía libre de exceso de Gibbs a presión infinita tuvieron que hacer la consideración adicional sobre el parámetro b de la ecuación (B).

Las ecuaciones (D) y (G) definen completamente a a_m y b_m en términos de $A_m^E(x)$ (el término de alta densidad) y k_θ (el término de baja densidad). Estas ecuaciones pueden ser resueltas para obtener:

† Huron, M. J., and J. Vidal, "New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapor-Liquid Equilibrium of Strongly non-ideal Mixtures." *Fluid Phase Equilibria*, 3, 225 (1997).

$$b_m = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 + \left(\frac{A_m^E(x)}{RT} \right) - \sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_i RT} \right)} \dots (f)$$

Y

$$\frac{a_m}{b_m} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - A_m^E(x) \dots (f)$$

Cabe que las ecuaciones (H) y (I) son de la forma (E) y (F) con

$$F(x) = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - A_m^E(x)$$

Por ello, estas reglas de mezclado producen un segundo coeficiente virial el cual tiene dependencia cuadrática de la composición y a bajas densidades estas reglas de mezclado predicen fugacidades similares a la ecuación virial truncada en el segundo coeficiente virial. Para alta densidad sin embargo, la energía libre de Helmholtz de la solución es aquella que describe el modelo de coeficiente de actividad del líquido escogido $A_m^E(x)$, y pudiera ser tanto de la forma de composición local como aleatoria. Consecuentemente, se ha obtenido un modelo de ecuación de estado de mezclado que es correcto para los límites tanto de baja como de alta densidad sin postular una regla de mezclado dependiente de la densidad.

Esto hace notar que la regla de mezclado sugerida por Huron y Vidal en (1979) es, en efecto, el truncamiento de orden cero de una expansión de series de las ecuaciones (H) y (I) con respecto a $(1/T)$ y con $k_B = 0$. No obstante, debido a que tanto el parámetro b y el segundo coeficiente virial son de orden (a/RT) , la propia dependencia de la composición para el segundo coeficiente virial no puede ser preservada hasta que la expansión sea llevada después del término de primer orden. De hecho, no es necesario expandir las ecuaciones (H) y (I) con respecto a la temperatura.

Si en lugar de la regla de mezclado presentada aquí, se utiliza el modelo de mezclado de van der Waals, entonces la forma de la energía libre de exceso de Helmholtz de el líquido es:

$$A_m^E(x) = - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}}{\sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}} \dots (j)$$

Alternativamente, si se utiliza en la regla de mezclado esta expresión de energía libre de Helmholtz de exceso, se recupera la regla de mezclado de la ecuación de van der Waals para todas densidades.

APÉNDICE C. Aplicación de la regla Wong-Sandler en la ecuación Peng-Robinson.

La ecuación de estado de Peng Robinson es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(T)}{V^2 + 2bV - b^2}$$

Si el factor de compresibilidad $Z = PV/(RT)$ es expandido en una serie virial, la expresión para el segundo coeficiente virial es la ecuación a continuación:

$$B(T) = b - \frac{a}{RT}$$

La ecuación de partida de la energía libre de Helmholtz para la ecuación de Peng Robinson a una temperatura, presión y composición dadas es:

$$\frac{(A - A^{IGM})}{RT} = -\ln\left[\frac{P - (V-b)}{RT}\right] + \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \ln\left[\frac{V + (1-\sqrt{2})b}{V + (1+\sqrt{2})b}\right]$$

En el límite cuando la presión tiende al infinito se vuelve:

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \frac{(A - A^{IG})}{RT} = \frac{a}{bRT} C$$

Siendo la constante C:

$$C = \frac{1}{\sqrt{2}} \ln(\sqrt{2} - 1)$$

Por esto la energía libre de Helmholtz a presión infinita $A_{\infty}/(RT)$ es:

$$\frac{A_{\infty}^k}{CRT} = \frac{a_m}{b_m RT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT}$$

Utilizando el mismo desarrollo anterior se obtienen las siguientes expresiones para los parámetros a_m y b_m de la ecuación de estado:

$$b_m = \frac{Q}{(1-D)} \quad y \quad \frac{a_m}{RT} = Q \frac{D}{(1-D)}$$

Definiendo Q y D :

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}$$

y

$$D = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{A_m^E}{CRT}$$

Las propiedades termodinámicas de una mezcla ya pueden ser calculadas. El coeficiente de fugacidad se obtiene de:

$$\ln \varphi_i = \int_0^P \left[\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} - \frac{1}{P} \right] dP - \ln \left(\frac{PV}{RT} \right)$$

Para la ecuación de estado de Peng-Robinson y un conjunto arbitrario de reglas de mezclado para a_m y b_m , se tiene:

$$\ln \varphi_i = -\ln \left[\frac{P(V - b_m)}{RT} \right] + \frac{1}{b_m} \left(\frac{\partial b_m}{\partial n_i} \right) \left(\frac{PV}{RT} - 1 \right) + \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{a_m}{b_m RT} \right) \left[\frac{1}{a_m} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a_m}{\partial n_i} \right) - \frac{1}{b_m} \left(\frac{\partial b_m}{\partial n_i} \right) \right]$$

$$\ln \left[\frac{V + b_m(1 - \sqrt{2})}{V + b_m(1 + \sqrt{2})} \right]$$

Las derivadas parciales de a_m y b_m son:

$$\frac{\partial b_m}{\partial n_i} = \frac{1}{(1-D)} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 Q}{\partial n_i} \right) - \frac{Q}{(1-D)^2} \left(1 - \frac{\partial n D}{\partial n_i} \right)$$

y

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a_m}{\partial n_i} \right) = D \frac{\partial b_m}{\partial n_i} + b_m \frac{\partial n D}{\partial n_i}$$

con las derivadas parciales de Q y D dadas por:

$$\left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 Q}{\partial n_i} \right) = 2 \sum_j x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}$$

y

$$\frac{\partial n D}{\partial n_i} = \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{\ln \gamma_{m,i}}{C}$$

con

$$\ln \gamma_{oi} = \frac{1}{RT} \frac{\partial \ln A_o^E}{\partial v_i}$$

con cualquier modelo de energía libre, por ejemplo NRTL para $A_o^E/(RT)$:

$$\frac{A_o^E}{RT} = \sum_i x_i \left(\frac{\sum_j x_j \tau_{ji} g_{ji}}{\sum_k x_k g_{ki}} \right)$$

con

$$g_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$$

$$(\alpha_{ij} = \alpha_{ji})$$

En este caso, las derivadas parciales de $A_o^E/(RT)$ con respecto al número total de moles de cada especie, que es el logaritmo del coeficiente de actividad de las especies, y está dado por:

$$\ln \gamma_{oi} = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} g_{ji}}{\sum_k x_k g_{ki}} + \sum_j \frac{x_j g_{ji}}{\sum_k x_k g_{ki}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_l x_l \tau_{il} g_{il}}{\sum_l x_l g_{li}} \right)$$

APÉNDICE D. Desviación absoluta Porcentual.

$$DAP = \frac{\sum_i^n \left| \frac{X_{\text{exp}} - X_{\text{calc}}}{X_{\text{exp}}} \right|}{n} \quad (100)$$

Se toman los valores absolutos con la finalidad de obtener información más representativa respecto a la desviación que presentan los valores experimentales de los calculados.

APÉNDICE D. Referencias de los sistemas.

	C 1	C 2	NP	T (°C)	Vol. Gmehling	Páginas
1	ACETATO DE METILO	CLOROFORMO	16	40	5a	345
2	ACETATO DE METILO	CLOROFORMO	16	50	5a	343
3	ACETATO DE METILO	METANOL	7	30	2a	95
4	ACETATO DE METILO	METANOL	7	40	2a	95
5	ACETATO DE METILO	METANOL	16	49,76	2a	98
6	ACETATO DE VINILO	ACIDO ACETICO	12	50	5	94
7	ACETATO DE VINILO	ACIDO ACETICO	10	70	5	95
8	ACETONA	ACETATO DE METILO	15	30	3 + 4	161
9	ACETONA	ACETATO DE METILO	15	40	3 + 4	162
10	ACETONA	ACETATO DE VINILO	15	50	3+4	169
11	ACETONA	ACIDO ACETICO	11	55	3+4	151
12	ACETONA	BENCENO	11	45	3 + 4	194
13	ACETONA	CICLOHEXANO	11	45	3 + 4	211
14	ACETONA	CLOROFORMO	9	35	3 + 4	100
15	ACETONA	CLOROFORMO	9	35	3 + 4	111
16	ACETONA	CLOROFORMO	11	45	3 + 4	95
17	ACETONA	CLOROFORMO	11	55	3 + 4	96
18	ACETONA	ETANOL	14	40	2a	324
19	ACETONA	ETANOL	14	48	2a	325
20	ACETONA	ETANOL	10	55	2a	327
21	ACETONA	HEXANO	11	55	3 + 4	224
22	ACETONA	METANOL	13	35	2a	75
23	ACETONA	METANOL	28	55	2a	75
24	ACETONA	1-PROPANOL	21	Isob.	2e	435
25	ACETONA	2-PROPANOL	11	25	2b	47
26	ACETONA	2-PROPANOL	14	55	2b	45
27	ACETONA	TOLUENO	20	45	3 + 4	235
28	ACETONA	TOLUENO	15	45	3 + 4	233
29	ACETONITRILLO	2-PROPANOL	15	50	Referencia n	
30	AGUA	ACIDO FORMICO	11	30	Vol.1 TI P2	31
31	AGUA	ACIDO FORMICO	13	45	Vol.1 TI P2	32
32	AGUA	ACIDO FORMICO	13	60	Vol.1 TI P2	33
33	BENCENO	ACETONITRILLO	12	45	7	122
34	BENCENO	CICLOHEXANO	12	40	6a	235
35	BENCENO	CICLOHEXANO	5	45	6a	218
36	BENCENO	2-PROPANOL	12	45	2b	65
37	BENCENO	2-PROPANOL	16	45	2b	79
38	BENCENO	2-PROPANOL	12	50	2b	68
39	BENCENO	TOLUENO	11	40	7	294
40	CICLOHEXANO	2-PROPANOL	6	40	2b	85
41	CICLOHEXANO	2-PROPANOL	9	50	2b	85
42	CICLOHEXANO	TOLUENO	12	40	6a	282
43	CICLOHEXANO	TOLUENO	6	50	6a	291
44	CLOROFORMO	ETANOL	27	45	2a	291
45	CLOROFORMO	ETANOL	25	55	2a	292
46	CLOROFORMO	HEXANO	11	55	6a	429
47	CLOROFORMO	METANOL	19	35	2a	17
48	CLOROFORMO	METANOL	19	49,3	2a	18
49	CLOROFORMO	1-PROPANOL	9	55	2e	414
50	ETANOL	AGUA	13	40	Vol.1 TI P2	172
51	ETANOL	AGUA	13	55	Vol.1 TI P3	172
52	ETANOL	1-PROPANOL	9	50	2a	337
53	FORMIATO DE ETILO	ETANOL	12	50	2a	245
54	HEXANO	ETANOL	17	55	2a	457
55	METANOL	ACETONITRILLO	13	55	Referencia m	
56	METANOL	BENCENO	9	55	2a	217
57	METANOL	2-PROPANOL	20	55	2a	125
58	2-PROPANOL	TOLUENO	15	40	2d	86

	C 1	C 2	C 3	NP	T (°C)	Vol. Gmehling	Páginas
1	ACETATO DE METILO	METANOL	CLOROFORMO	21	35	2e	522
2	ACETATO DE METILO	METANOL	CLOROFORMO	21	55	2e	523
3	ACETONA	ACETATO DE METILO	CLOROFORMO	21	35	3b	598
4	ACETONA	ACETATO DE METILO	CLOROFORMO	21	55	3b	599
5	ACETONA	ACETATO DE METILO	METANOL	21	35	2e	538
6	ACETONA	ACETATO DE METILO	METANOL	21	55	2e	539
7	ACETONA	BENCENO	2-PROPANOL	18	45	2d	697
8	ACETONA	BENCENO	TOLUENO	17	45	3b	621
9	ACETONA	CLOROFORMO	HEXANO	37	55	3 + 4	376 - 377
10	ACETONA	CLOROFORMO	1-PROPANOL	20	45	2c	646
11	ACETONA	ETANOL	HEXANO	21	55	2a	663
12	ACETONA	METANOL	CLOROFORMO	21	35	2e	518
13	ACETONA	METANOL	CLOROFORMO	21	55	2e	519
14	ACETONA	TOLUENO	CICLOHEXANO	15	45	3b	622
15	ACETONA	TOLUENO	2-PROPANOL	22	45	2f	578
16	ACETONITRILLO	METANOL	BENCENO	17	55	Referencia m	400
17	ACETONITRILLO	2-PROPANOL	BENCENO	23	50	2f	577
18	BENCENO	TOLUENO	2-PROPANOL	23	45	2d	701
19	CICLOHEXANO	2-PROPANOL	TOLUENO	34	45	2d	702-703
20	CLOROFORMO	ETANOL	1-PROPANOL	15	45	2a	570
21	ETANOL	CLOROFORMO	HEXANO	36	55	2a	651 - 652

	C 1	C 2	C 3	C 4	NP	T (°C)	Vol. Gmehling	Páginas
1	CICLOHEXANO	ACETONA	2-PROPANOL	TOLUENO	82	45	2d	743 - 744
2	CICLOHEXANO	2-PROPANOL	BENCENO	TOLUENO	96	45	2d	745 - 747
3	ACETONA	ACETATO DE METILO	METANOL	CLOROFORMO	35	35	2e	610
4	ACETONA	ACETATO DE METILO	METANOL	CLOROFORMO	35	55	2a	611
5	ACETONA	BENCENO	TOLUENO	2-PROPANOL	58	45	2d	745 - 747
6	ETANOL	CLOROFORMO	ACETONA	HEXANO	84	55	2a	700 - 701
7	ACETONA	CLOROFORMO	ETANOL	1-PROPANOL	40	45	2c	665
8	METANOL	2-PROPANOL	ACETONITRILLO	BENCENO	58	45	Referencia i	19

APÉNDICE E. Parámetros PRSV.

	C 1	C 2	NP	T (°C)	δ_{12}	δ_{21}	$K_{12} = K_{21}$	
1	ACET D MET	CLOROFORMO	16	40	30.225	-5.539	-0.871	
2	ACET D MET	CLOROFORMO	16	50	41.083	-18.154	-0.657	
3	ACET D MET	METANOL	7	30	-0.002	-4.397	0.514	
4	ACET D MET	METANOL	7	40	16.862	-12.075	0.433	
5	ACET D MET	METANOL	16	49.76	24.084	28.354	-0.089	
6	ACET D VIN	ACIDO ACETICO	12	50	51.263	44.567	-1.001	
7	ACET D VIN	ACIDO ACETICO	10	70	31.197	54.391	-0.783	
8	ACETONA	ACET D MET	15	30	7875.464	1.053	-0.042	
9	ACETONA	ACET D MET	15	40	610.178	16.880	-0.265	
10	ACETONA	ACET VIN	15	50	-14.104	27.861	0.029	
11	ACETONA	ACIDO ACETICO	11	55	17.184	-40.315	-1.327	
12	ACETONA	BENCENO	11	45	-3.543	21.184	0.006	
13	ACETONA	CICLOHEXANO	11	45	2.789	40.948	0.332	
14	ACETONA	CLOROFORMO	9	35	61.231	-35.111	-0.475	
15	ACETONA	CLOROFORMO	9	35	-28.009	0.239	0.017	
16	ACETONA	CLOROFORMO	11	45	69.138	-40.900	-0.322	
17	ACETONA	CLOROFORMO	11	55	44.884	-25.281	-0.507	
18	ACETONA	ETANOL	14	40	20.073	14.829	-0.118	
19	ACETONA	ETANOL	14	48	18.874	14.356	-0.102	
20	ACETONA	ETANOL	10	55	12.400	14.019	-0.053	
21	ACETONA	HEXANO	11	55	23.843	27.920	0.222	
22	ACETONA	METANOL	13	35	15.810	-5.539	0.199	
23	ACETONA	METANOL	28	55	21.214	-3.352	0.136	
24	ACETONA	1-PROPANOL	21	45	5.034	-6.932	0.027	
25	ACETONA	2-PROPANOL	11	25	17.473	15.940	-0.063	
26	ACETONA	2-PROPANOL	14	55	49.365	42.306	-0.685	
27	ACETONA	TOLUENO	20	45	8.919	13.752	0.079	
28	ACETONA	TOLUENO	15	45	35.907	13.062	-0.798	
29	ACETONITRILLO	2-PROPANOL	15	50	50.831	54.445	-0.493	
30	AGUA	ACIDO FORMICO	11	30	-44.483	5.771	0.884	
31	AGUA	ACIDO FORMICO	13	45	159.118	-20.571	-1.288	
32	AGUA	ACIDO FORMICO	13	60	-44.944	17.348	0.079	
33	BENCENO	ACETONITRILLO	12	45	65.050	61.996	-0.800	
34	BENCENO	CICLOHEXANO	12	40	11.169	-5.637	0.165	
35	BENCENO	CICLOHEXANO	5	45	13.740	7.175	-0.031	
36	BENCENO	2-PROPANOL	12	45	70.757	37.388	-0.302	
37	BENCENO	2-PROPANOL	16	45	83.628	53.076	-0.447	
38	BENCENO	2-PROPANOL	12	50	69.784	43.365	-0.342	
39	BENCENO	TOLUENO	11	40	-18.009	15.485	0.273	
40	CICLOHEXANO	2-PROPANOL	6	40	103.606	53.134	-0.354	
41	CICLOHEXANO	2-PROPANOL	9	50	86.580	46.666	-0.242	
42	CICLOHEXANO	TOLUENO	4	12	40	14.784	2.566	-0.021
43	CICLOHEXANO	TOLUENO	6	50	-14.271	12.904	0.021	
44	CLOROFORMO	ETANOL	27	45	68.309	18.964	-0.437	
45	CLOROFORMO	ETANOL	25	55	92.352	-38.342	0.408	
46	CLOROFORMO	HEXANO	11	55	-15.786	23.252	0.220	
47	CLOROFORMO	METANOL	19	35	318.255	31.165	0.042	
48	CLOROFORMO	METANOL	19	49.3	76.755	30.214	-0.317	
49	CLOROFORMO	1-PROPANOL	9	55	76.678	-38.256	0.302	
50	ETANOL	AGUA	13	40	44.790	-22.913	5.420	
51	ETANOL	AGUA	13	55	0.519	46.333	0.228	
52	ETANOL	1-PROPANOL	9	50	-3.278	4.136	0.127	
53	FORM D ETILO	ETANOL	12	50	36.390	23.556	-0.123	
54	HEXANO	ETANOL	17	55	90.396	60.701	-0.048	
55	METANOL	ACETONITRILLO	13	55	647.524	31.153	0.122	
56	METANOL	BENCENO	9	55	57.114	74.559	-0.113	
57	METANOL	2-PROPANOL	20	55	37.804	-1.795	-0.317	
58	2-PROPANOL	TOLUENO	15	40	79.968	86.074	-0.603	

APÉNDICE F. Procedimiento de cálculo de ELV mediante coeficientes de fugacidad y actividad (dual).

El objetivo es calcular P y y_i , dadas T y x_i .

Para el equilibrio líquido-vapor tenemos:

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

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i f_i$$

En donde utilizamos $f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat}$

Finalmente:

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad \text{con} \quad \Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}}$$

La secuencia es:

