

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE
MÉXICO**

Facultad de Química

**EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOR EN
SISTEMAS METANOL-AGUA**

T E S I S

**PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

ADRIAN TEJEDA VALDIVIA

MÉXICO. D.F. 2005



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO

Presidente	Reynaldo Sandoval González
Vocal	Silvia del Socorro Pérez Casas
Secretario	Roberto Galicia García
1er sup.	Yuri Hueda Tanabe
2do sup.	José Fernando Barragán Arroche

Sitio donde se desarrolló el tema:

**Facultad de Química "Conjunto E", UNAM, Ciudad Universitaria.
México D.F.**

Nombre Completo y firma del Asesor del tema



Reynaldo Sandoval González

Nombre completo y firma del sustentante



Adrián Tejeda Valdivia



CON toda mi admiración y eterno cariño al ingeniero
químico

Arturo Madrid peralta

EN ALGUN LUGAR Y TIEMPO NOS VOLVEREMOS A ENCONTRAR,
GRACIAS MAESTRO POR TODAS SUS ENSEÑANZAS.



A MI QUERIDO MAESTRO

DR. REYNALDO SANDOVAL GONZÁLEZ

POR SU APOYO INCONDICIONAL, ENSEÑANZAS, CONSEJOS,
AMISTAD, CARIÑO Y PACIENCIA, QUE SIEMPRE ME HA
BRINDADO

SIENDO UNA LUZ EN MI CAMINO
POR SIEMPRE MI AGRADECIMIENTO

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

A DIOS:

Sin ti no hubiera sido posible.



A MIS PADRES:

ARNULFO TEJEDA Y MICAELA VALDIVIA
GRACIAS POR TODO SU APOYO, CARIÑO Y

COMPENSIÓN, CON TODO MI AMOR.

A MIS HERMANOS:

OSCAR, LAURA, VERÓNICA.
¡los quiero mucho!

A MIS PROFESORES:

Silvia Pérez casas

Roberto Galicia garcía

Gilberto villeda Téllez

Gracias por sus valiosas

Aportaciones para la

Realización de esta tesis.

ALFREDO SPINDOLA PONCE:

GRACIAS POR ser mi amigo, POR ESCUCHARME, POR APOYARME SIEMPRE Y EN TODO MOMENTO, POR TUS SABIOS CONSEJOS, POR SER UN EJEMPLO A SEGUIR, Y SOBRE TODO PORQUE ERES UN GRAN SER HUMANO.

ELISA VEGA RODRIGUEZ:

LIS, GRACIAS POR TODO EL APOYO , AMISTAD, sabios consejos Y CARIÑO QUE ME BRINDAS EN TODO MOMENTO, eres muy especial.
Con toda mi admiración

CLAUDIA GABRIELA TOLEDO ROA:

SIEMPRE EN MI MENTE Y CORAZÓN. ERES LO MAS bello QUE ME HA PASADO EN LA VIDA. ¡ t e a m o ¡

LILIANA TOSTADO URIAS:

GRACIAS POR CREER EN MI , con todo mi amor para ti

IVONNE, YARA Y EDITH ZEFERNO GABRIEL:

Con mi agradecimiento, POR SU estimación y confianza depositada

EDUARDO MACHUCA RODRÍGUEZ:

Lalo GRACIAS POR TU AMISTAD, APOYO y oportunos CONSEJOS

A MIS AMIGOS

MARIO RICARDO BOBADILLA DAVILA

Sandra Márquez

GEISHIDEA RAMÍREZ NAJERA

MAGDALENA CORRAL CASTAÑEDA

MARIO RODRIGUEZ

JORGE MELCHOR REYES

LUIS ARTURO SILVA SÁNCHEZ

Jessica aboytes

ISMAEL CERNA RAMIREZ

BEATRIZ FREYRE González

VANESSA TREJO JUÁREZ

ANGELICA GOMEZ

ANA REYES REYES

RAFAEL VILCHIS CEJA

EUGENIA SALINAS VARGAS

Lucero Ramírez González

ALICIA CASTAÑEDA LEON

PATRICIA VELÁZQUEZ CORIA

Norma gaytan

PACO RODRÍGUEZ ALBA

JORGE GUZMÁN

Isabel Salazar cuadros

Antonio Ramírez v

Antonio cuanalo

MARIA MAGDALENA MALDONADO PÉREZ

MANUEL GARCIA CRUZ

BUSQUEMOS EL SENDERO, SIN EMBARGO
NO HAGAMOS NADA POR ENCONTRARLO

A MI QUERIDA FACULTAD DE QUÍMICA

Dentro de cada uno de nosotros
EXISTEN FRONTERAS ESPERANDO
SER DESCUBIERTAS

ÍNDICE

Introducción

Capítulo I GENERALIDADES

1.1 Concepto de equilibrio	1
1.2 Equilibrio de fases	9
1.3 Equilibrio líquido-vapor	11
1.4 Actividad y Fugacidad	15

Capítulo II MODELOS DE COEFICIENTE DE ACTIVIDAD

2.1 Actividad	19
2.2 Ecuación de Margules	23
2.3 Ecuación de Van Laar	25
2.4 Ecuación de Wilson	27
2.5 Ecuación NRTL	28
2.6 Ecuación UNIQUAC	29

Capítulo III MODELOS DE COEFICIENTE DE FUGACIDAD

3.1 Fugacidad	32
3.2 Ecuación de estado	33
3.3 Ecuación de Redlich-Kwong	34
3.4 Ecuación de Soave	35
3.5 Ecuación de Peng-Robinson	36
3.6 Ecuación de Mathias	37
3.7 Ecuación PRSV	38
3.8 Ecuación Virial	39
3.9 Reglas de Mezclado	44
3.9.1 Van Der Waals	45
3.9.2 Dos parámetros	45
3.9.3 Stryjek-Vera tipo Van Laar	46
3.9.4 Mathias, Klotz y Prausnitz	46
3.9.5 Sandoval, Wilczek-Vera y Vera	46
3.9.6 Huron y Vidal	47

3.9.7 Kurihara, Tochigi y Kojima	48
3.9.8 Wong y Sandler	48
3.9.9 Panagiotopoulos y Reidi	49
3.9.10 Adachi y Sugie	49
3.10 Cálculo de fugacidades	50

Capítulo IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Criterios de comparación	54
4.2 Recopilación de la información	55
4.3 Resultados	55
4.3.1 Modelos que emplean el concepto de energía libre de exceso	55
4.3.2 Modelos que emplean una ecuación de estado para la fase líquida con diferentes reglas de mezclado	56
4.4 Comparación entre modelos	57

Capítulo V

Conclusiones	59
--------------	----

Bibliografía	61
--------------	----

APÉNDICE

Apéndice A	62
Apéndice B	82
Apéndice C	87

NOMENCLATURA

a	parámetro de una ecuación de estado cúbica
b	parámetro de una ecuación de estado cúbica
f	fugacidad
g	energía libre de Gibbs molar
g^E	energía de Gibbs molar de exceso
g_{-E}	energía de Gibbs molar parcial de exceso
h	entalpía molar
h^E	entalpía molar de exceso
h_{-}	entalpía molar parcial
i	componente i
j	componente j
m	número de componentes; masa molecular
n	cantidad de sustancia; número de moles
p	presión
q	volumen efectivo de la molécula
v	volumen molar, volumen específico
v^E	volumen molar de exceso
x	fracción molar de la fase líquida
y	fracción molar de la fase vapor
z	factor de compresibilidad
A	energía de Helmholtz, constante de la ecuación de Margules
B	segundo coeficiente del virial
C	tercer coeficiente del virial
F	número de grados de libertad
G^E	energía Gibbs molar de exceso
H	entalpía
H_{ij}	constante de Henry del soluto i en el disolvente j
M	masa molar
P	presión
Q	calor
R	constante de los gases
S	entropía
T	temperatura
U	energía interna
V	volumen
T	temperatura
W	trabajo
γ	coeficiente de actividad
ϕ	coeficiente de fugacidad
μ	potencial químico
π	número de fases
\mathfrak{R}	constante de proporcionalidad, magnitud residual

INTRODUCCIÓN

La termodinámica tiene su origen a mediados del siglo XIX con el estudio de las máquinas térmicas. Los primeros modelos matemáticos empleados sólo eran aplicados a un limitado número de fenómenos esto debido a que únicamente se trabajaba con sistemas de un solo componente, Los estudios realizados por Gibbs demostraron que los métodos termodinámicos eran aplicables al estudio de sistemas multicomponentes incluyendo el comportamiento de los sistemas químicos.

Una de las características básicas de la termodinámica es la abstracción, es decir, que en términos matemáticos, a veces es posible encontrar una solución sencilla a un problema, en función no de la realidad física inmediata. La aplicación de la termodinámica al equilibrio de fases se sustenta en tres etapas:

1. El problema real se lleva a un plano abstracto, matemático
2. Se encuentra la solución al problema matemático
3. La solución matemática se vuelve a traducir en términos con verdadero significado físico.

El aspecto fundamental de la primera etapa es definir apropiadamente las funciones matemáticas que faciliten la segunda etapa, Gibbs quien en 1875 definió una función, el potencial químico, hizo posible la resolución de esta segunda etapa, la solución matemática al problema del equilibrio de fases. El equilibrio de fases describe cuantitativamente la distribución del equilibrio de cada componente entre todas las fases presentes.

El objetivo del presente trabajo es realizar un estudio comparativo entre modelos matemáticos que nos permitan describir el equilibrio líquido-vapor en sistemas Metanol-Agua partiendo de modelos ya existentes y empleando los modelos más recientes para así encontrar aquel modelo que nos permita, de una manera más exacta, determinar el comportamiento de dicho sistema.

Capítulo I

GENERALIDADES

1.1 Concepto de equilibrio

La descripción completa de la condición o estado de un sistema en un instante dado se realiza a través de sus propiedades termodinámicas. Por consiguiente, el estado de un sistema queda identificado por el conjunto de valores que tienen las propiedades termodinámicas en ese instante. Generalmente la presión y la temperatura, la presión y el volumen específico, o la temperatura y el volumen específico, son propiedades que se utilizan para definir un estado. por ejemplo; si se considera el calentamiento del agua a presión constante, la presión y la temperatura son dos propiedades intensivas independientes que fijan en cada instante el estado del agua. Por otro lado, tan pronto como principia la ebullición del agua, la presión y la temperatura dejan de ser independientes puesto que depende la una de la otra y ya no son suficientes para fijar el estado termodinámico, la presión y el volumen específico son dos propiedades independientes que fijan en este rango el estado termodinámico. La densidad y el volumen específico no son propiedades independientes ya que son recíprocos y nunca son suficientes para fijar el estado termodinámico de una sustancia pura.

En termodinámica un sistema se encuentra en estado de equilibrio, si, al ser aislado no experimenta ningún cambio de estado, esto es, si las propiedades termodinámicas permanecen invariables con el tiempo. Esto implica que la temperatura debe ser la misma en todo el sistema (equilibrio térmico), de otra manera, se establecería un flujo de calor en el mismo al ser aislado. De manera análoga el equilibrio termodinámico presupone que los esfuerzos (equilibrio mecánico), potenciales eléctricos (equilibrio eléctrico) y potenciales químicos (equilibrio químico), sean iguales en todo el sistema. Una condición necesaria pero no suficiente, para que un sistema se encuentre en equilibrio, es que éste sea homogéneo o que esté constituido por varias partes homogéneas que estén en contacto.

Un sistema homogéneo es aquél que tiene propiedades uniformes, por ejemplo: la densidad la cual mantiene su mismo valor punto por punto en un sentido macroscópico, una fase es un sistema homogéneo y un sistema cerrado es aquél que no intercambia materia con los alrededores, aunque pueda intercambiar energía. En un sistema cerrado no ocurre una reacción química, el número de moles de cada especie permanece constante y queda expresado como:

$$dn_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots, m$$

n_i es el número de moles de las i ésimas especies y m es el número de especies presentes.

Para un sistema cerrado homogéneo, con las condiciones dadas previamente, tomando en cuenta las interacciones del sistema con sus alrededores y considerando la transferencia de calor y trabajo con desplazamiento volumétrico, se tiene la siguiente ecuación que es una combinación de la primera y segunda leyes de la termodinámica

$$dU \leq TdS - PdV \quad (1.1)$$

dU , dS y dV , son respectivamente, pequeños cambios en energía, entropía y volumen del sistema, cada una de estas propiedades es una función de estado, cuyos valores indican que el estado es independiente de la historia previa del sistema. Los alrededores se consideran como dos distintos cuerpos, uno a volumen constante con temperatura constante y uniforme T en donde el sistema estará en contacto térmico, y otro cuerpo externo con presión constante uniforme P , con el cual, el sistema se encuentre en contacto "volumétrico" sólo a través de un pistón movable térmicamente aislado, la desigualdad en la ecuación (1.1) se refiere a procesos naturales irreversibles y la igualdad a procesos reversibles.

En sistemas de una sola fase en un estado de equilibrio interno, se tomará aquél que sea homogéneo (con propiedades uniformes iguales), aunque pudiera ocurrir un proceso irreversible con estos alrededores. Si la interacción del sistema con sus alrededores es reversible (en la transferencia de calor y con desplazamiento en la frontera)

$$dU = TdS - PdV \quad (1.2)$$

El primer término de la derecha en la ecuación (1.2) es el calor absorbido por el sistema ($TdS = \delta Q_{rev}$) y el segundo término es el trabajo realizado por el sistema ($PdV = \delta W_{rev}$). La forma en que está dada la ecuación (1.2) implica que el sistema está caracterizado por dos variables independientes o grados de libertad representados por la entropía S y el volumen V .

Si la interacción entre el sistema y sus alrededores ocurre irreversiblemente la desigualdad en la ecuación (1.1) es.

$$dU < TdS - PdV \quad (1.3)$$

En este caso $\delta W = PdV$, pero $\delta Q \neq dS$. Si el sistema de alguna manera se mantiene en un estado interno de equilibrio durante la interacción irreversible, esto es, si tiene propiedades uniformes, será un sistema caracterizado por dos variables independientes y la ecuación (1.2) es válida, por tanto, esta ecuación se aplicará si el proceso es externamente reversible o irreversible. Sin embargo en una situación última, los términos TdS y PdV no podrán ser identificados con la transferencia de calor y trabajo respectivamente.

Al obtener el cambio finito en una propiedad termodinámica en un proceso real la integración de la ecuación (1.2) puede ser realizada sobre una ruta reversible usando las propiedades del sistema.

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{S_1}^{S_2} TdS - \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (1.4)$$

Como U es una función de estado, este resultado es independiente del sentido de la integración y esto es independiente si el sistema es mantenido en un estado de equilibrio interno o no durante el actual proceso, sólo se requieren los estados inicial y final del equilibrio.

La ecuación (1.2) representa una relación termodinámica fundamental. Si U es considerada como una función de S y V , y si esta función U es conocida, entonces, las demás propiedades termodinámicas podrán ser obtenidas mediante operaciones matemáticas. Por ejemplo:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{y} \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

Otro par de variables independientes pueden ser usadas para determinar U , pero ningún otro par tendrá este simple significado físico para la función U , por eso a estas funciones se les conoce como el grupo fundamental de variables U : S y V .

La ecuación (1.1) presenta a U como una función potencial. Si la variación dU se realiza considerando a S y V constantes entonces:

$$dU_{S,V} \leq 0 \quad (1.5)$$

Esta ecuación nos indica que cuando S y V son constantes, U tiende hacia un mínimo en un proceso real o irreversible que se produce en un sistema cerrado y permanecerá constante si el proceso es reversible. Un proceso se llevará a un

estado de equilibrio o aproximación al equilibrio a entropía S y volumen constante V , si es acompañado por un decrecimiento en la energía interna. De aquí que la ecuación (1.5) nos provee de criterios de equilibrio en sistemas aislados.

Otros potenciales termodinámicos extensivos para sistemas cerrados y otras ecuaciones fundamentales pueden ser obtenidas mediante el uso de diferentes variables tomadas del conjunto P , V , T y S como variables independientes en el lado derecho de la ecuación (1.2). Las transformadas de Legendre hacen posible el uso de otros tres pares manteniendo la propiedad importante de la ecuación fundamental. Por ejemplo, al intercambiar los papeles de P y V en la ecuación (1.2) y teniendo a P como variable independiente, se definirá una nueva función, la cual será la función original U menos el producto de dos cantidades que serán intercambiadas con la debida consideración del signo del término en la ecuación original.

$$H \equiv U - (-PV) = U + PV \quad (1.6)$$

H es la entalpía del sistema y es una función de estado, diferenciando la ecuación (1.6) y sustituyendo en la ecuación (1.2)

$$dH = TdS + VdP \quad (1.7)$$

aquí las variables independientes son ahora S y P .

El papel de H como el potencial para un sistema cerrado con S y P constantes

$$dH_{S,P} \leq 0 \quad (1.8)$$

igualmente al intercambiar T y S (pero no P y V) en la ecuación (1.2), definimos la energía de Helmholtz

$$A \equiv U - TS \quad (1.9)$$

Diferenciando la ecuación (1.9) y sustituyendo en la ecuación (1.2)

$$dA = -SdT - PdV \quad (1.10)$$

y

$$dA_{T,V} \leq 0 \quad (1.11)$$

En este caso las variables independientes son T y V . Finalmente al intercambiar ambos (T y S) y (P y V) en la ecuación (1.2) teniendo como variables independientes a T y P , se define la energía de Gibbs

$$G \equiv U - TS - (-PV) = H - TS \quad (1.12)$$

Diferenciando (1.12) y sustituyendo en la ecuación (1.2)

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.13)$$

y

$$dG_{T,P} \leq 0 \quad (1.14)$$

Las cuatro ecuaciones fundamentales y el papel que desempeñan U , H , A y G como potenciales termodinámicos se mencionan a continuación:

Definición de H , A y G

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

Ecuaciones Fundamentales

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV & dA &= -SdT - PdV \\ dH &= TdS + VdP & dG &= -SdT + VdP \end{aligned}$$

Funciones como Potenciales Termodinámicos

$$\begin{aligned} dU_{S,V} &\leq 0 & dA_{T,V} &\leq 0 \\ dH_{S,P} &\leq 0 & dG_{T,P} &\leq 0 \end{aligned}$$

Relaciones de Maxwell

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P & \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{aligned}$$

Relaciones resultantes de las ecuaciones fundamentales

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P & \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T &= V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P & \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S &= V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S &= -P = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T & \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V &= -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \end{aligned}$$

Cuando se trabaja en sistemas cerrados se considera a U como función única de S y V tal que

$$U = U(S, V) \quad (1.15)$$

En sistemas abiertos existen variables independientes que representan el número de moles de las especies presentes, por tanto, ahora se considera a U .

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_m) \quad (1.16)$$

m es el número de especies presentes, y diferenciando la ecuación (1.16).

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, ni} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, ni} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, nj} dni \quad (1.17)$$

n_i representa el número de moles totales y n_j representa el número total de moles mas allá de i . Ahora, se tiene para la función μ_i

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} \quad (1.18)$$

que permite escribir la ecuación (1.17) de la forma siguiente:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.19)$$

y así obtenemos la ecuación fundamental de un sistema abierto partiendo de la ecuación (1.2) para sistemas cerrados. La función μ_i es una cantidad intensiva, que depende de la temperatura, presión y composición del sistema.

μ_i se conoce como potencial químico, en la ecuación (1.19) se observa que es un coeficiente de dn_i , T como potencial térmico y P como un potencial mecánico. Se pueden considerar otras definiciones para μ_i con su ecuación fundamental correspondiente en términos de H , A y G . Al emplear las ecuaciones definidas de H , A y G (ecuaciones 1.6, 1.9 y 1.12) y sustituyendo la expresión de dU en la ecuación (1.19) para cada caso se obtienen tres ecuaciones fundamentales para sistemas abiertos.

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.20)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.21)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.22)$$

cuando definimos μ_i tomamos el ejemplo de la ecuación (1.18)

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (1.23)$$

Así tenemos cuatro expresiones para μ_i , donde cada ecuación es una derivada de una propiedad extensiva con respecto al número de componentes que estén en consideración involucrando un grupo fundamental de variables; $[U, S, V]$, $[H, S, P]$, $[A, T, V]$, y $[G, T, P]$. La cantidad μ_i es la energía molar parcial de Gibbs, pero esta no es la energía molar interna, entalpía o la energía de Helmholtz, esto es,

porque las variables independientes T y P son arbitrariamente seleccionadas en las cantidades molares parciales, además de que T y P son las variables independientes fundamentales para la energía de Gibbs.

Un sistema cerrado heterogéneo se compone de dos o más fases, cada fase, considerada como un sistema abierto dentro de un sistema cerrado global. Para que un sistema heterogéneo se encuentre en un estado de equilibrio interno se deben tomar en cuenta las siguientes condiciones con respecto a tres procesos: transferencia de calor, desplazamiento en la frontera y transferencia de masa.

Existen cuatro criterios para el equilibrio en un sistema cerrado, estos están dados en términos de U , H , A y G , también se tienen criterios más útiles en términos de propiedades intensivas como T , P y μ_i . Puesto que μ_i es un potencial intensivo durante la transferencia de masa se espera también que μ_i tenga un valor uniforme en todo el sistema heterogéneo al equilibrio durante dicho proceso. Una de estas primeras pruebas fue realizada por Gibbs en 1875, él usó la función U más que H , A o G , probablemente por la simetría en la expresión para dU en la ecuación (1.19) cada diferencial del lado derecho es la diferencial de una cantidad extensiva y cada coeficiente es una cantidad intensiva. El término de uniformidad en todos los potenciales intensivos al equilibrio son el resultado del uso de la función U . Ahora, el resultado general para un sistema cerrado consistente en π fases y m especies al equilibrio con respecto al proceso se describe a continuación:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \quad (1.24)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \quad (1.25)$$

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\pi)} \quad (1.26)$$

$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\pi)}$$

$$\mu_m^{(1)} = \mu_m^{(2)} = \dots = \mu_m^{(\pi)}$$

el superíndice describe la fase y el subíndice la especie. Estas ecuaciones nos proveen de criterios básicos para el equilibrio de fases.

1.2 Equilibrio de Fases

Toda sustancia pura puede existir en equilibrio como sólido, líquido o vapor. En algunas circunstancias, también pueden coexistir varias fases en equilibrio. El equilibrio de fases establece las relaciones de varias propiedades (en particular la temperatura, presión y composición) cuando dos o más fases alcanzan un estado de equilibrio. El equilibrio entre los estados de la materia puede comprenderse en términos de la ecuación de Gibbs

$$G = H - TS \quad (1.27)$$

La fase más estable en cualquier condición es aquella con la más baja energía, Para sólidos el valor de H es relativamente grande y negativa, a causa de las potentes fuerzas de enlace de los sólidos, pero S es pequeña debido a que las moléculas tienen poca libertad, de aquí a que a bajas temperaturas la fase sólida sea la más estable. Para los gases H es casi cero ya que no existen interacciones fuertes entre sus moléculas, pero S es grande debido a que las moléculas tienen una gran cantidad de espacio donde moverse, en consecuencia, la fase gaseosa es la más estable a temperaturas elevadas.

El estado de un fluido puro y homogéneo se determina cuando se asignan valores fijos a dos propiedades termodinámicas intensivas, para sistemas más complejos este número no es necesariamente dos. En una mezcla líquido-vapor que está en equilibrio no se puede ejercer un control independiente de las variables ya que son recíprocas. El número de variables independientes que se deben fijar arbitrariamente para establecer el estado intensivo del sistema o grados de libertad F del sistema esta dado por la regla de las fases de Gibbs.

$$F = 2 - \pi + N \quad (1.28)$$

π es el número de fases y N es el número de componentes.

El estado intensivo de un sistema en equilibrio se establece cuando su temperatura, presión y composición de todas las fases quedan fijas, una fase es una región homogénea de la materia. Las variables de la regla de fases son propiedades intensivas, independientes del tamaño del sistema y de las fases individuales. Es por ello que la regla de fases da la misma información para un sistema pequeño que para uno grande y para diferentes cantidades relativas de las fases presentes. El número mínimo de grados de libertad para un sistema es cero y así tenemos para un sistema con cero grados de libertad la ecuación (1.28) se reduce a:

$$\pi = 2 + N \quad (1.29)$$

El valor de π es el número máximo de fases que pueden coexistir en equilibrio para un sistema que contiene N componentes químicos. Esta regla de las fases es para sistemas no reactivos y proviene de la aplicación de una regla de álgebra. El número de variables de la regla de fases que deben especificarse arbitrariamente para fijar el estado del sistema al equilibrio, se denomina grados de libertad F , y es la diferencia entre el número total de variables y el número de ecuaciones independientes.

El estado intensivo de un sistema PVT que contiene N componentes químicos y π fases en equilibrio, se caracteriza por la temperatura T , la presión P y $N-1$ fracciones molares para cada fase. Las masas de las fases no son variables de esta regla ya que no influyen sobre el estado intensivo del sistema. Las ecuaciones del equilibrio de fases que pueden escribirse para relacionar las variables de la regla de fases son:

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} = \dots \mu_i^{(\pi)} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.30)$$

$$f_i^{(\mu)} = f_i^{(\pi)} = \dots f_i^{(\pi)} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.31)$$

los potenciales químicos y las fugacidades son función de la temperatura.

El teorema de Duhem es otra regla, similar a la de las fases aunque menos conocida, que se aplica a sistemas cerrados donde tanto el estado extensivo como el intensivo se mantienen fijos. Se dice que el estado de tal sistema está completamente determinado y se caracteriza no sólo por la ecuación $2 + (N-1)\pi$ variables intensivas de la regla de Gibbs, sino también por π variables extensivas representadas por el número de moles de las fases

$$2 + (N - 1)\pi + \pi = 2 + N\pi \quad (1.32)$$

Si el sistema es cerrado y está formado por cantidades específicas de los compuestos químicos presentes, se puede escribir una ecuación de balance de materia para cada componente químico N , esta ecuación junto con las $(\pi-1)N$ ecuaciones de equilibrio de fases, da el número total de ecuaciones independientes

$$(\pi - 1)N + N = \pi N \quad (1.33)$$

la diferencia entre el número de variables y el número de ecuaciones será:

$$2 + N\pi - \pi N = 2 \quad (1.34)$$

Sobre la base de este resultado, el teorema de Duhem dice que para cualquier sistema cerrado, formado inicialmente por masas conocidas de compuestos químicos determinados, el estado de equilibrio queda completamente determinado cuando se fijan dos variables independientes cualesquiera, estas dos variables podrán ser intensivas o extensivas, pero el número de variables intensivas independientes está dado por la regla de fases. Así cuando $F=1$, al menos una de las dos variables debe ser extensiva, y cuando $F = 0$, las dos deben ser extensivas.

1.3 Equilibrio líquido-vapor

El equilibrio líquido-vapor está referido a sistemas en donde una sola fase líquida se encuentra en equilibrio con su vapor, siendo esto, su estudio se limitaría solamente a sistemas que estuvieran constituidos por dos compuestos químicos, y no se podría extender para aquellos sistemas de mayor complejidad ya que no podrían representarse gráficamente en una forma adecuada.

Para un sistema binario, el número máximo de variables en la regla de fases que debe especificarse para fijar el estado intensivo del sistema son tres P , T y una fracción molar, partiendo de esta aseveración tenemos que todos los estados de equilibrio de un sistema podrán representarse en un espacio tridimensional de composición P - T dentro del cual, los estados de dos fases que coexistan en el equilibrio ($F = 4-2 = 2$) definen superficies. La figura (1.1) presenta un diagrama tridimensional de dichas superficies para el ELV.

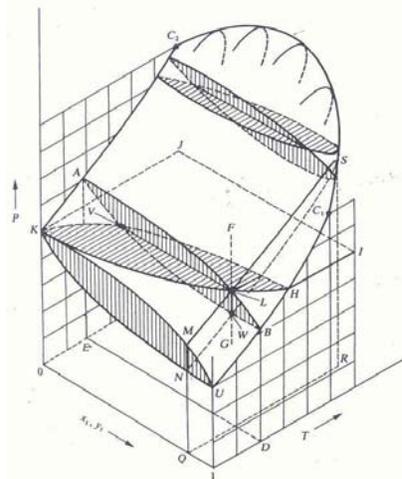


Figura 1.1 Diagrama PT_{xy} para equilibrio líquido-vapor

La figura (1.1) muestra de manera esquemática las superficies de composición P-T que representan estados de equilibrio de vapor saturado y de líquido saturado para sistemas binarios. La superficie inferior, PTy, representa los estados de vapor saturado. La superficie superior, PTx, representa los estados del líquido saturado. Estas superficies se intersecan a lo largo de las líneas UBHC₁ y KAC₂, que representan las curvas de presión de vapor en función de T para los componentes puros 1 y 2. Las superficies superior e inferior forman una superficie continua redondeada en la cima del diagrama entre C₁ y C₂, que son los puntos críticos de los compuestos puros 1 y 2. Los puntos críticos de las diversas mezclas de 1 y 2 se localizan a lo largo de esa línea redondeada entre las superficies C₁ y C₂. Este lugar crítico se define con los puntos donde las fases líquida y vapor en equilibrio se vuelven idénticas. La región situada por arriba de la superficie superior de la figura (1.1) corresponde a la región de líquido subenfriado, la región que está por debajo de la superficie inferior es la región del vapor sobrecalentado. El espacio interior entre estas dos superficies es la región de coexistencia de las fases líquida y vapor. Si se comienza con un líquido en F y se reduce la presión a temperatura y composición constantes a lo largo de la línea vertical FG, la primera burbuja de vapor aparece en el punto L, que se encuentra en la superficie superior, por tanto, L es un punto de burbuja y la superficie superior es la superficie de los puntos de burbuja. El estado de equilibrio de la burbuja de vapor con el líquido en L, debe representarse con un punto en la superficie inferior a la temperatura y presión de L, el cual aparece indicado por la letra V. La línea VL constituye un ejemplo de las líneas de unión que relacionan los puntos y representan así fases en equilibrio. Como la presión se sigue reduciendo a lo largo de la línea FG, cada vez más líquido se vaporiza, hasta que el proceso se completa en W.

W se encuentra en la superficie inferior y representa un estado de vapor saturado con una composición igual a la de la mezcla. Como W es el punto donde desaparece la última gota de líquido (rocío), es un punto de rocío y la superficie inferior es una superficie de puntos de rocío. Reducciones posteriores de la presión sólo conducen al interior de la región de vapor sobrecalentado.

Dada la complejidad de la figura (1.1) y para detallar un ELV se prefiere realizar el análisis por medio de gráficas bidimensionales que despliegan lo que se observa en varios planos que cortan al diagrama tridimensional. Los tres planos principales, cada uno perpendicular a uno de los ejes coordenados se muestran en la figura (1.1), así un plano vertical perpendicular al eje de la temperatura se delimita como ALBDEA. Las líneas de este plano representan diagramas de fases P_{xy} a T constante. Si se proyectan las líneas de varios de estos planos en un solo plano paralelo se obtiene un diagrama semejante al de la figura (1.2), el cual muestra gráficas P_{xy} a tres temperaturas diferentes.

La gráfica a T_a representa la sección ALBDEA de la figura (1.1). Las líneas horizontales son líneas de unión que determinan la composición de las fases en equilibrio. La temperatura T_b se localiza entre las dos temperaturas críticas de los componentes puros, identificados como C₁ y C₂ en la figura (1.1), la temperatura

T_d es superior a ambas temperaturas críticas. Por consiguiente, las curvas de estas dos temperaturas no se extienden por doquier en el diagrama, no obstante, la primera pasa por un punto crítico de la mezcla y la segunda por dos de esos puntos. Esos tres puntos críticos se han representado por C y cada uno es un punto tangente donde una línea horizontal toca la curva, esto debido a que todas las líneas de unión que conectan fases en equilibrio son horizontales y la línea de unión que conecta fases idénticas debe ser la última línea que corta el diagrama.

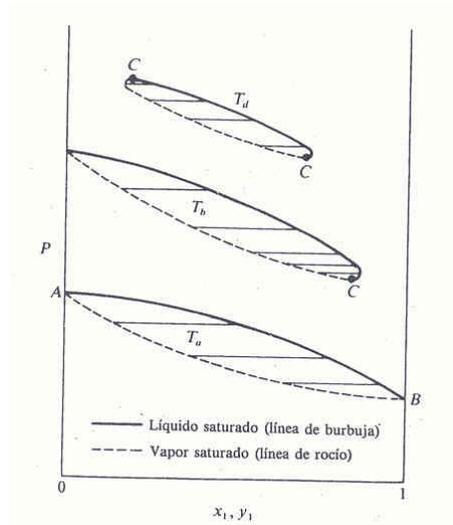


Figura 1.2 Diagrama P_{xy} para tres temperaturas constantes

El plano horizontal perpendicular al eje P en la figura (1.1) se identifica como HIJKLH, cuando se proyectan varias líneas a diferentes presiones sobre un plano paralelo, el diagrama que resulta aparece como el de la figura (1.3), que es análogo de la figura (1.2) excepto que representa valores para tres presiones constantes P_a , P_b y P_d . También es posible graficar la fracción molar del vapor y_1 en función de la fracción molar del líquido x_1 para las condiciones de temperatura constante de la figura (1.2) o para las condiciones de presión constante de la figura (1.3).

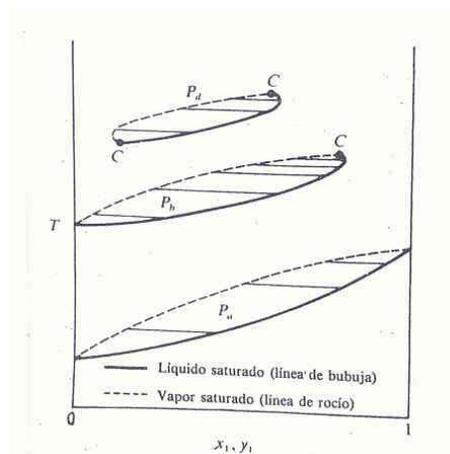


Figura 1.3 Diagrama T_{xy} para tres presiones constantes

Un tercer plano identificado en la figura (1.2) es uno vertical perpendicular al eje de composición, e indicado por MNQRSLM. Cuando se proyectan las líneas de varios de estos planos sobre un plano paralelo, se obtiene un diagrama como el mostrado en la figura (1.4), este es un diagrama PT donde las líneas UC_1 y KC_2 son las curvas de presión vapor de los componentes puros. Cada espira interior representa el comportamiento PT del líquido y del vapor saturados para una mezcla de composición fija, las diferentes espiras representan composiciones distintas, la relación PT para líquido saturado difiere de la del vapor saturado para la misma composición, lo cual contrasta con el comportamiento de los componentes puros, donde las líneas de burbuja y rocío coinciden. En los puntos A y B de la figura (1.4) las líneas del líquido y del vapor saturado se cortan, en esos puntos, el líquido saturado con una composición y el vapor saturado con otra composición tienen iguales T y P, y por consiguiente, las dos fases se encuentran en equilibrio. Las líneas de unión que conectan los puntos de coincidencia A y B son perpendiculares al plano PT, como muestra la línea de unión VL en la figura (1.1).

La figura (1.5) considera una sección de inflexión ampliada para una sola espira PT. Los puntos de presión máxima y temperatura máxima se identifican como M_P y M_T . Las curvas punteadas indican la fracción líquida respecto al sistema global de una mezcla de dos fases líquido-vapor. A la izquierda del punto crítico C, se encuentra una reducción en la presión, a lo largo de la línea BD, se acompaña de vaporización desde el punto de burbuja hasta el punto de rocío, el punto F representa un estado de vapor saturado. La licuefacción se presenta reduciendo la presión llegando a su máximo en G, y después tiene lugar una vaporización hasta alcanzar el punto de rocío en H.

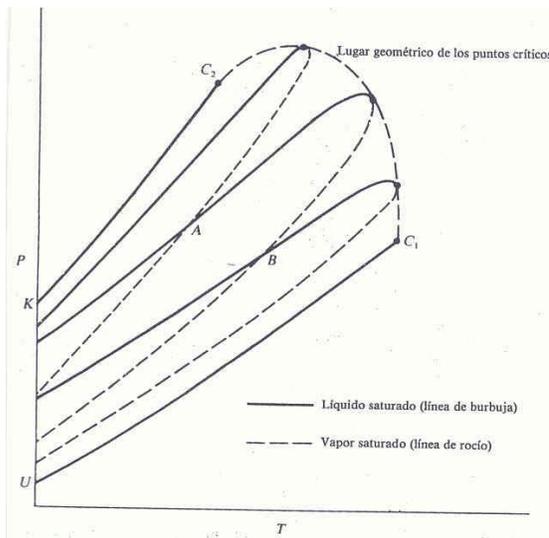


Figura 1.4 Diagrama PT para varias composiciones

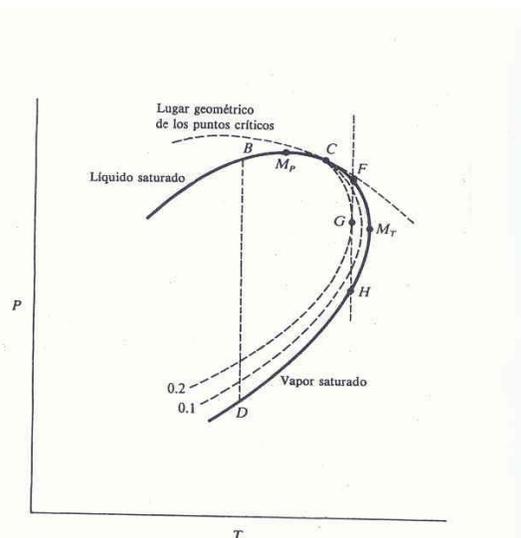


Figura 1.5 Porción del diagrama PT en la región crítica

1.4 Actividad y Fugacidad

El potencial químico μ al definirlo como algo abstracto, no es fácil relacionarlo a cantidades que se puedan medir, para ello se necesita de una cantidad conocida, a esta cantidad se le da el nombre de fugacidad (f), que tiene unidades de presión. A pesar de que la fugacidad también es una cantidad abstracta, se puede relacionar más fácilmente a cantidades medibles tales como la Temperatura y la Presión, Para un gas ideal y partiendo de la ecuación de Gibbs a temperatura constante se tiene:

$$dG = -SdT + VdP = \frac{RT}{P}dP \quad (1.35)$$

ó

$$dG = RTd \ln P \quad (1.36)$$

y cuando se integra desde alguna presión baja de estado P° a una presión finita

$$G = G^\circ + RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right) \quad (1.37)$$

La dificultad al evaluar esta expresión cuando $P^\circ \rightarrow 0$ nos lleva al concepto de fugacidad de G.N Lewis:

$$dG = RTd \ln f(Tcte) \quad (1.38)$$

Esta definición se completa con

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f}{P} \right) = 1 \quad (1.39)$$

Para un componente i en una solución líquida o gas, la fugacidad, definida por el símbolo f_i y la ecuación correspondiente a la ecuación (1.38) se define como:

$$dG_i = RTd \ln \hat{f}_i(Tcte) \quad (1.40)$$

Para una energía libre de Gibbs parcial molar $\bar{G}_i = \left(\frac{\partial nG}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \mu_i$, ahora expresando la ecuación (1.40) en términos de μ_i

$$d\mu_i = RTd \ln \hat{f}_i(Tcte) \quad (1.41)$$

Un nuevo criterio para definir el equilibrio de fases es igualar potenciales químicos $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ que se obtienen en términos de \hat{f}_i integrando la ecuación (1.41) a T constante

$$\mu_i = RT \ln f_i + \theta(T) \quad (1.42)$$

De la relación $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ llegando al equilibrio, desde $\theta(T)$ como una función de temperatura solamente

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (1.43)$$

en el equilibrio de fases es más conveniente definir el comportamiento de una fase líquida en términos de un coeficiente de actividad γ_i

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (1.44)$$

x_i es la fracción mol y f_i^0 es la fugacidad de i en un estado estándar.

La relación entre γ_i y G_i son obtenidas de la ecuación (1.40), empleando el concepto de propiedades de exceso, para la propiedad general M se tiene

$$M^E = M - M^{id}$$

M^E es la propiedad general de exceso y M^{id} es la propiedad general para una solución ideal. Este concepto de solución ideal facilita la descripción del comportamiento de una solución no-ideal y tiene mucha utilidad para soluciones termodinámicas así como el concepto de gas ideal sirve de referencia para el comportamiento de gas real. Para mezclas de gas la ecuación que define un comportamiento ideal en términos de potencial químico

$$\mu_i = G_i^{ig} + RT \ln x_i \quad (1.45)$$

en el caso de mezclas no gaseosas el término G_i^{ig} pierde significado y es conveniente reemplazarlo por G_i proporcionando la definición para un comportamiento en solución ideal

$$\mu_i^{id} = G_i + RT \ln x_i \quad (1.46)$$

en soluciones no ideales, el potencial químico está definido por una extensión a la ecuación (1.46) incluyendo al coeficiente de actividad γ_i

$$\mu_i = G_i + RT \ln \gamma_i x_i \quad (1.47)$$

Para definir al coeficiente de actividad se cuenta con dos ecuaciones:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (1.48)$$

y

$$\mu_i = G_i + RT \ln \gamma_i x_i \quad (1.49)$$

la ecuación $M^E = M - M^{id}$ se aplica a propiedades molares parciales, esto es evidente para soluciones ideales $G_i^E = 0$. La definición de idealidad en términos de fugacidades para la fase líquida

$$\hat{f}_i = x_i f_i^\circ \gamma_i \quad (1.50)$$

Esta ecuación relaciona la fugacidad de un componente en una solución a esa concentración, en fracción mol, y fugacidades para un componente puro f_i° , a esto se le conoce como la regla de fugacidad de Lewis.

Capítulo II

MODELOS DE COEFICIENTE DE ACTIVIDAD

2.1 Actividad

La actividad de un componente i a cierta temperatura y presión está definida como la relación de la fugacidad de i a esas condiciones con respecto a la fugacidad de i en el estado estándar en condiciones específicas de presión y composición.

$$a_i(T, P, x) \equiv \frac{f_i(T, P, x)}{f_i(T, P^0, x^0)} \quad (2.1)$$

P^0 y x^0 son la presión y la composición arbitrariamente especificadas respectivamente.

El coeficiente de actividad γ_i es la relación de la actividad de i con respecto a alguna expresión conveniente de la concentración de i , la cual puede ser tomada como la fracción mol

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (2.2)$$

La relación entre la energía de Gibbs de exceso molar parcial y los coeficientes de actividad se obtiene recurriendo a la definición de fugacidad. A temperatura y presión constantes, se expresa, para el componente i de la disolución.

$$\bar{g}_{i(real)} - \bar{g}_{i(ideal)} = RT \left[\ln f_{i(real)} - \ln f_{i(ideal)} \right] \quad (2.3)$$

Partiendo de la ecuación que define a la energía de Gibbs de exceso

$$G^E = G_{(disolución real a T, P y x)} - G_{(disolución ideal a la misma T, P, y x)} \quad (2.4)$$

e introduciendo la función de exceso molar parcial \bar{g}_i^E a la ecuación (2.4) y diferenciando a T , P y n_j constantes

$$\bar{g}_i^E = \bar{g}_{i(real)} - \bar{g}_{i(ideal)} \quad (2.5)$$

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \frac{f_{i(real)}}{f_{i(ideal)}} \quad (2.6)$$

sustituyendo en la ecuación $f_i^L = \mathfrak{R}_i x_i$ (para una disolución ideal).

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \frac{f_i}{\mathfrak{R}_i x_i} \quad (2.7)$$

si decimos que la fugacidad f_i^0 en el estado estándar es igual a \mathfrak{R}_i , obtenemos

$$a_i = \gamma_i x_i = \frac{f_i}{\mathfrak{R}_i} \quad (2.8)$$

para una disolución ideal f_i es igual a $\mathfrak{R}_i x_i$ y por tanto; $\gamma_i = 1$ y $a_i = x_i$. Sustituyendo la ecuación (2.8) en la ecuación (2.7)

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (2.9)$$

sustituyendo en la ecuación molar de exceso de Gibbs $M^E = \sum_i n_i \bar{m}_i^E$

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (2.10)$$

g^E es la energía de Gibbs molar de exceso.

Considerando las derivadas del coeficiente de actividad con respecto a la temperatura y la presión. Se tiene el caso en que la energía Gibbs de exceso está definida con respecto a una disolución ideal que es ideal en todo el intervalo de composición, en el sentido de la ley de Raoult.

$$\mathfrak{R}_i = f_i \text{ (líquido puro } i \text{ a } T \text{ y } P \text{ de la disolución)} \quad (2.11)$$

$$\ln \gamma_i = \ln f_i - \ln x_i - \ln f_{i(\text{puro})} \quad (2.12)$$

diferenciando la ecuación (2.12) con respecto a la temperatura a P y x constantes se tiene para una disolución ideal

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,x} = \frac{h_{i\text{puro}} - \bar{h}_i}{RT^2} = -\frac{\bar{h}_i^E}{RT^2} \quad (2.13)$$

\bar{h}_i^E es la entalpía molar parcial de i , menos la entalpía molar del líquido i puro, a la misma temperatura y presión. Diferenciando con respecto a la presión a T y x constantes

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{v}_i - v_{i\text{puro}}}{RT} = \frac{\bar{v}_i^E}{RT} \quad (2.14)$$

\bar{v}_i^E es el volumen molar parcial de i , menos el volumen molar del líquido i puro, a la misma temperatura y presión.

En el caso en que la energía Gibbs de exceso se define con respecto a una disolución diluida ideal. Es conveniente definir las funciones de exceso con respecto a una disolución diluida ideal siempre que la muestra líquida no pueda existir en todo el intervalo de composiciones, como podría suceder en una mezcla líquida que contiene un soluto gaseoso. Si la temperatura crítica del soluto 2 es menor que la temperatura de la mezcla, la fase líquida no puede existir cuando $x_2 \rightarrow 1$, y las relaciones que se basan en la mezcla ideal, en el sentido de la ley de

Raoult, solamente pueden usarse introduciendo un estado estándar hipotético para el soluto 2. Las relaciones basadas en la disolución diluida ideal evitan esta dificultad. La constante de proporcionalidad \mathfrak{R}_2 no se determina a partir de la condición del contorno del componente puro $x_2=1$, sino de la condición de contorno de la disolución infinitamente diluida, esto es cuando $x_2 \rightarrow 0$. para el soluto 2 de una disolución diluida ideal, se cumple:

$$\mathfrak{R}_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{f_2}{x_2} = H_{2,1} \quad (2.15)$$

$H_{2,1}$ es la constante de Henry del soluto 2 en el disolvente 1.

Para el componente 1 presente en exceso se obtiene una misma relación que en la ecuación (2.15)

$$\mathfrak{R}_1 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{f_1}{x_1} = f_{\text{liquidopuro1}} \quad (2.16)$$

En el soluto, el coeficiente de actividad se define como:

$$\gamma_2 = \frac{f_2}{x_2 H_{2,1}} \quad (2.17)$$

sustituyendo en la ecuación(2.9) y diferenciando con respecto a la temperatura.

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right)_{P,x} = - \frac{\overset{-E}{h_2}}{RT^2} \quad (2.18)$$

Así $\overset{-E}{h_2}$ obtiene un nuevo significado

$$\overset{-E}{h_2} = \overset{-}{h_2} - \overset{-\infty}{h_2} \quad (2.19)$$

$\bar{h}_2^{-\infty}$ es la entalpía molar parcial del soluto 2 en una disolución infinitamente diluida.

El efecto de la presión sobre el coeficiente de actividad del soluto

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{v}_2}{RT} \quad (2.20)$$

Donde \bar{v}_2 es el volumen molar parcial del soluto 2. las derivadas del coeficiente de actividad del componente 1 (disolvente) con respecto a la temperatura y presión, son las mismas que las expresadas anteriormente.

2.2 Ecuación de Margules

La energía de Gibbs molar de exceso de una mezcla g^E , a temperatura constante, depende de la composición de la mezcla y, en menor grado, de la presión. A presiones bajas o moderadas, lejos de las condiciones críticas, el efecto de la presión se desprecia.

Si se considera una mezcla binaria cuyas propiedades de exceso son tomadas con referencia a una disolución ideal donde los estados estándar de los componentes son el líquido puro a la temperatura y presión de la mezcla. En este caso, cualquier expresión para la energía Gibbs molar de exceso debe obedecer las siguientes condiciones de frontera

$$g^E = 0 \quad \text{cuando } x_1 = 0$$

$$g^E = 0 \quad \text{cuando } x_2 = 0$$

La expresión mas sencilla que obedece a estas condiciones de contorno

$$g^E = Ax_1x_2 \quad (2.21)$$

A es una constante empírica con unidades de energía, que es característica de los componentes 1 y 2 y que depende de la temperatura pero no de la

composición. La ecuación (2.21) proporciona expresiones para los coeficientes de actividad γ_1 y γ_2 , sustituyéndola en la relación entre el coeficiente de actividad y la energía Gibbs de exceso

$$RT \ln \gamma_i = g_i^{-E} = \left(\frac{\partial n_T g^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (2.22)$$

n_i es la cantidad de sustancia de i y n_T es la cantidad total de sustancia. Tomando en cuenta que $x_1 = n_1 / n_T$ y $x_2 = n_2 / n_T$ se tiene

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{RT} x_2^2 \quad (2.23)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} x_1^2 \quad (2.24)$$

Las ecuaciones (2.23) y (2.24) son llamadas ecuaciones de Margules con dos subíndices, y proporcionan una buena representación de muchas mezclas líquidas simples como podrían ser las mezclas de moléculas con tamaño, forma y naturaleza química similares. Las dos ecuaciones (2.23) y (2.24) son simétricas, cuando se representan $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ frente a x_2 o x_1 . A dilución infinita, los coeficientes de actividad de los dos componentes son iguales.

$$\gamma_1^\infty \equiv \lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1 = \exp\left(\frac{A}{RT}\right) \quad (2.25)$$

$$\gamma_2^\infty \equiv \lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2 = \exp\left(\frac{A}{RT}\right) \quad (2.26)$$

El coeficiente A puede ser positivo o negativo, y aunque en general es función de la temperatura, para sistemas simples, A es prácticamente constante en un pequeño intervalo de temperaturas.

2.3 Ecuación de Van Laar

En 1946 Wohl expresa la energía Gibbs de exceso de una disolución binaria como una serie de potencias

$$\frac{g^E}{RT(x_1q_1 + x_2q_2)} = 2a_{12}z_1z_2 + 3a_{112}z_1^2z_2 + 3a_{122}z_1z_2^2 + \dots \quad (2.27)$$

Despreciando los coeficientes de interacción a_{112}, a_{122}, \dots y superiores, es decir, truncándola después del primer término la ecuación (2.27) se transforma en

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{2a_{12}x_1x_2q_1q_2}{x_1q_1 + x_2q_2} \quad (2.28)$$

que es la ecuación de Van Laar. A partir de la ecuación $g_i^E = RT \ln \gamma_i$ se pueden deducir las expresiones de los coeficientes de actividad

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left(1 + \frac{B' x_1}{A' x_2}\right)^2} \quad (2.29)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left(1 + \frac{B' x_2}{A' x_1}\right)^2} \quad (2.30)$$

$A' = 2 q_1 a_{12}$ y $B' = 2 q_2 a_{12}$ y son valores adimensionales.

Las ecuaciones (2.29) y (2.30) son llamadas ecuaciones de Van Laar, empleadas muy frecuentemente para representar datos de coeficientes de actividad. Estas ecuaciones contienen dos constantes empíricas. A' y B' , la relación entre A' y B' es la misma que la relación entre volúmenes efectivos q_1 y q_2 y es también igual a la relación de $\ln \gamma_1^\infty$ y $\ln \gamma_2^\infty$.

La deducción de la ecuación de Van Laar indica que esta ecuación debería ser utilizada para disoluciones de líquidos relativamente simples, preferiblemente no polares, pero se ha demostrado empíricamente que esta ecuación suele ser capaz de representar los coeficientes de actividad de mezclas más complejas. En estas mezclas el significado físico de las constantes de Van Laar es menos claro, Las constantes deben ser consideradas como poco más que parámetros empíricos en una ecuación termodinámicamente consistente. La ecuación de Van Laar se emplea ampliamente debido a su flexibilidad y simplicidad matemática respecto a otras ecuaciones disponibles esto lo observaron Abbott y Van Ness en 1982 al representar datos experimentales en la forma $x_1 x_2 / g^E$ frente a x_1 donde se obtiene una línea recta. En el caso especial en que las constantes de Van Laar, A' y B' son iguales, las ecuaciones de Van Laar son idénticas a la de Margules con dos subíndices.

Cuando es empleado lo desarrollado por Wohl como base de una expresión de los coeficientes de actividad en función de la composición, la ecuación resultante es válida para una temperatura y presión determinadas. Esto es, las constantes de la ecuación no dependen de la composición pero sí son función de la temperatura y la presión. El efecto de la presión sobre las propiedades de la fase líquida es normalmente pequeño (excepto a altas presiones o en condiciones próximas a la crítica), la dependencia de las constantes con la presión es normalmente despreciable, sin embargo, la dependencia con la temperatura no suele ser despreciable. Aunque en muchas operaciones industriales como la destilación se realizan más frecuentemente a presión constante que a temperatura constante., existiendo sin embargo una fuerte tendencia a suponer que las constantes en ecuaciones como ésta de Van Laar son independientes de la temperatura.

Si los datos experimentales son insuficientes para identificar la dependencia con la temperatura del coeficiente de actividad como sucede a menudo, se realiza la siguiente simplificación. La primera es suponer que, a composición constante, el coeficiente de actividad es invariante con la temperatura, la segunda es suponer que a composición constante, $\ln \gamma$ es proporcional al inverso de la temperatura absoluta. La primera es equivalente a suponer que la disolución es atérmica ($h^E = 0$), y la segunda es equivalente a suponer que la disolución es regular ($s^E=0$). Las disoluciones reales no son ni atérmicas ni regulares, pero bastante frecuentemente, la suposición de regularidad proporciona una mejor aproximación del efecto de la temperatura sobre el coeficiente de actividad que la suposición de comportamiento atérmico.

Un procedimiento empírico general es suponer que a x constante

$$\ln \gamma_i = c + dT^{-1} \quad (2.31)$$

c y d son constantes empíricas que dependen de la composición. Cuando $c = 0$, se reproduce el comportamiento de disolución regular y cuando $d = 0$, se reproduce el comportamiento de disolución atérmica.

En el equilibrio líquido-vapor, el efecto de la temperatura sobre γ no suele ser muy importante, porque el efecto de la temperatura sobre la fugacidad en el estado estándar (fundamentalmente la presión de vapor) es generalmente mucho mayor que el efecto sobre los coeficientes de actividad. Por consiguiente el equilibrio líquido-vapor es, frecuentemente, insensible a los cambios en γ con T. En el equilibrio líquido-líquido, la fugacidad en el estado estándar no juega ningún papel, y para este equilibrio, pequeños efectos de temperatura sobre los coeficientes de actividad pueden tener una gran influencia en el diagrama de fases líquido-líquido.

2.4 Ecuación de Wilson

En 1964 Wilson presentó la siguiente expresión para la energía de Gibbs de exceso de una mezcla binaria, basada en consideraciones moleculares.

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \quad (2.32)$$

Los coeficientes de actividad deducidos a partir de esta ecuación son

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (2.33)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (2.34)$$

En la ecuación (2.32) define la energía de Gibbs de exceso con referencia a una disolución ideal en el sentido de la ley de Raoult. Esta ecuación tiene dos parámetros ajustables Λ_{12} y Λ_{21} , que en la deducción de Wilson se relacionan con los volúmenes molares de los componentes puros y con unas diferencias de las energías características de:

$$\Lambda_{12} \equiv \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) \quad (2.35)$$

$$\Lambda_{21} \equiv \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT}\right) \quad (2.36)$$

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

Un estudio de la ecuación de Wilson realizado por Orye en 1965 demostró que para cerca de 100 mezclas binarias miscibles de naturaleza química diversa, los coeficientes de actividad se representaban bien por la ecuación de Wilson. Similares conclusiones obtuvo Gmehling, que ha publicado los parámetros de Wilson para muchos sistemas binarios. Para disoluciones isotérmicas que no presentan grandes desviaciones de la idealidad o comportamientos muy asimétricos, la ecuación de Wilson no ofrece particulares ventajas con respecto a las de Van Laar o Margules con tres subíndices.

La ecuación de Wilson presenta dos desventajas que no son importantes en gran número de aplicaciones, la primera es que los coeficientes de actividad deducidos a partir de su ecuación no son útiles para sistemas donde los logaritmos de los coeficientes de actividad tengan un máximo o un mínimo, en función de x , la segunda y más importante desventaja de la ecuación de Wilson es su incapacidad para predecir la miscibilidad limitada. Cuando se sustituye la ecuación de Wilson en las ecuaciones de estabilidad termodinámica de un sistema binario, no se pueden encontrar los parámetros A_{12} y A_{21} que indican la existencia de dos fases líquidas estables. Esto indica que la ecuación de Wilson debe utilizarse sólo para sistemas líquidos que sean completamente miscibles, en los que solamente este presente una fase líquida.

2.5 Ecuación NRTL

La ecuación NRTL para la energía de Gibbs de exceso es

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad (2.37)$$

y

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad (2.38)$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (2.39)$$

El significado de g_{ij} es similar al de λ_{ij} en la ecuación de Wilson, g_{ij} es un parámetro energético característico de la interacción $i-j$. El parámetro α_{12} está relacionado con la distribución no al azar de la mezcla, cuando α_{12} es cero, la mezcla es completamente al azar y la ecuación NRTL se reduce a la ecuación de Margules con dos subíndices. La ecuación NRTL contiene tres parámetros, pero el tratamiento de los datos experimentales para un gran número de sistemas binarios indica que α_{12} varía entre 0.20 y 0.47, cuando los datos son escasos, el valor de α_{12} se fija arbitrariamente. A partir de la ecuación NRTL se obtienen las siguientes expresiones para los coeficientes de actividad:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (2.40)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (2.41)$$

Para sistemas moderadamente no ideales, la ecuación NRTL no presenta especiales ventajas sobre la de Margules con tres subíndices. Para sistemas que se apartan mucho de la idealidad, y especialmente para sistemas parcialmente miscibles, la ecuación NRTL proporciona una buena representación de los datos experimentales si se obtienen cuidadosamente los parámetros ajustables

2.6 Ecuación UNIQUAC

Un examen crítico de la deducción de la ecuación NRTL que realizaron Renon y Prausnitz en 1969 muestra que es más aplicable a h^E que a g^E , como otras

obtenidas a partir del desarrollo de Wohl . Además como los datos experimentales de las mezclas binarias no son, habitualmente suficientes o lo bastante precisos para obtener tres parámetros binarios, se han hecho muchos intentos para deducir una ecuación de dos parámetros para g^E que mantenga alguna de las ventajas de la ecuación de Wilson , sin estar restringida a mezclas completamente miscibles. Abrams dedujo una ecuación para mezclas no al azar, a disoluciones que contienen moléculas de diferente tamaño, esta teoría se denomina teoría cuasiquímica de Guggenheim . Esta generalización se conoce por UNIQUAC , término obtenido a partir de su denominación en inglés universal quasi chemical.

La ecuación UNIQUAC para g^E consta de dos partes, una combinatorial y otra residual, la primera intenta describir la contribución entrópica dominante determinándose sólo por la composición, la forma y tamaño de las moléculas, la segunda es debida a las fuerzas intermoleculares, que son responsables de la entalpía de mezcla y depende de las fuerzas intermoleculares, los dos parámetros binarios ajustables aparecen solamente en la parte residual. La ecuación UNIQUAC es:

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{combinatorial}} + \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{residual}} \quad (2.42)$$

en una mezcla binaria

$$\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{combinatorial}} = x_1 \ln \frac{\phi_1^*}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} \left(x_1 q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1^*} + x_2 q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2^*} \right) \quad (2.43)$$

y

$$\phi_{1^{\infty}}^* = x_1 r_1 / (x_1 r_1 + x_2 r_2) \quad \phi_2^* = x_2 r_2 / (x_1 r_1 + x_2 r_2) \quad (2.44)$$

$$\theta_1 = x_1 q_1 / (x_1 q_1 + x_2 q_2) \quad \theta_2 = x_2 q_2 / (x_1 q_1 + x_2 q_2) \quad (2.45)$$

$$\theta_1' = x_1 q_1' / (x_1 q_1' + x_2 q_2') \quad \theta_2' = x_2 q_2' / (x_1 q_1' + x_2 q_2') \quad (2.46)$$

Los parámetros r , q y q' son constantes relativas a la estructura molecular de los componentes puros y dependen del tamaño molecular y del área superficial externa. En la formulación original, $q = q'$. En 1978 Anderson con el objeto de obtener mejores resultados para los sistemas que contienen agua o alcoholes de

bajo peso molecular, ajustó empíricamente los valores de q' para el agua y los alcoholes.

Para cada mezcla binaria existen dos parámetros ajustables τ_{12} y τ_{21} que son expresadas en función de las energías características Δu_{12} y Δu_{21}

$$\tau_{12} = \exp\left(\frac{\Delta u_{12}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{12}}{T}\right) \quad (2.47)$$

$$\tau_{21} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{21}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{21}}{T}\right) \quad (2.48)$$

En estas ecuaciones (2.47) y (2.48) se da un efecto de dependencia de τ_{12} y τ_{21} con la temperatura. Las energías Δu_{21} y Δu_{22} , suelen ser poco dependientes de la temperatura. Los coeficientes de actividad γ_1 y γ_2 están determinados por

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\phi_1^*}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1^*} + \phi_2^* \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q_1' \ln(\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}) + \theta_2' q_1' \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}} \right) \quad (2.49)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\phi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2^*} + \phi_1^* \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q_2' \ln(\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}) + \theta_1' q_2' \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}} \right) \quad (2.50)$$

$$l_1 = \frac{z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad (2.51)$$

$$l_2 = \frac{z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad (2.52)$$

La ecuación UNIQUAC se aplica a una gran variedad de mezclas líquidas de no electrolitos formadas por fluidos polares o no polares, tales como los hidrocarburos, alcoholes, cetonas, ácidos orgánicos, y agua, incluyendo mezclas parcialmente miscibles. Con sólo dos parámetros binarios ajustables, no siempre podrán reproducirse con gran precisión los datos de alta calidad, pero para muchas mezclas de las que aparecen en los problemas prácticos, UNIQUAC proporciona una descripción satisfactoria.

Las ventajas de UNIQUAC son, su relativa simplicidad porque usa sólo dos parámetros ajustables y su amplio margen para poder ser aplicado.

Capítulo III

MODELOS DE COEFICIENTE DE FUGACIDAD

3.1 Fugacidad

La fugacidad del componente i de una mezcla está representada por la ecuación.

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_0^P \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (3.1)$$

para un componente puro $\bar{v}_i = v_i$ y la ecuación (3.1) se simplifica a

$$RT \ln \left(\frac{f}{P} \right)_{ipuro} = \int_0^P \left(v_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (3.2)$$

v_i es el volumen molar de i puro. La ecuación (3.2) se expresa en la forma equivalente

$$\ln \left(\frac{f}{P} \right)_{ipuro} = \int_0^P \frac{z-1}{P} dP \quad (3.3)$$

z es el factor de compresibilidad , definido por

$$z \equiv \frac{PV}{RT} \quad (3.4)$$

La ecuación (3.1) permite calcular todas las propiedades termodinámicas deseadas para cualquier sustancia con respecto al estado de gas ideal a 1 bar y a la misma temperatura y composición, pero cuando se dispone de información sobre el comportamiento volumétrico:

$$V = F(T, P, n_1, n_2, \dots) \quad (3.5)$$

se encuentra dificultad para el cálculo de fugacidades ya que la ecuación (3.5) emplea un símbolo indefinido F que no simplemente tiene que ser una función analítica ya que a veces se dispone de datos volumétricos tabulados, que pueden ser diferenciados o integrados numéricamente para obtener las funciones termodinámicas deseadas, esto no ocurre en el caso de mezclas, ya que se tiene que estimar el comportamiento volumétrico a partir de un limitado número de datos experimentales, no existiendo una ecuación de estado de validez general que se aplique a un gran número de sustancias puras y sus mezclas, en un amplio intervalo de condiciones incluyendo la fase líquida. Existen algunas ecuaciones de estado que son buenas y útiles sólo para un limitado tipo de sustancias y para ciertas condiciones.

3.2 Ecuación de Estado

El estado termodinámico de una sustancia pura depende de las condiciones a las cuales esté asociado, tales como la temperatura, la presión y el volumen

$$f(P; V; T) = 0 \quad (3.6)$$

La ecuación de estado más sencilla es la ecuación del gas ideal

$$PV = nRT \quad (3.7)$$

La ecuación (3.7) debido a su simplicidad sólo se limita a presiones bajas y altas temperaturas en la fase vapor, esto es que solamente se aplica a fluidos con baja densidad y que no presente interacciones moleculares.

Cuando se requiere de una descripción, cualitativa y cuantitativamente más apropiada, del comportamiento de los fluidos reales es necesario tomar en cuenta los efectos debidos a los fenómenos moleculares, para tales efectos, Van der Waals propuso la siguiente ecuación que permite predecir la transición de fase líquido-vapor

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (3.8)$$

La ecuación de Van der Waals es una ecuación de dos parámetros, éstas son las cantidades a y b . La cantidad b es un parámetro asociado a los términos repulsivos, cuya explicación se encuentra al considerar a las moléculas como esferas duras que no permiten la penetración de las otras, este término también es conocido como covolumen. Una explicación a este término se encuentra considerando un recipiente que contiene un cierto número de moléculas, el volumen en el cual las moléculas pueden desplazarse es aquél que resulta de restar al volumen total el volumen que ocupan los cuerpos de las moléculas siendo precisamente este último la cantidad que se representa por b . El efecto de este parámetro trae como consecuencia la modificación de la presión, de tal forma que ésta es mayor si se compara con la del gas ideal. El parámetro a se encuentra asociado a las fuerzas de atracción moleculares, cuando la atracción de las moléculas aumenta, éstas tenderán a estar más juntas, como consecuencia se presenta una disminución en la presión. Esto se obtiene aumentando el valor numérico de la cantidad a . En caso contrario, si la atracción intermolecular disminuye, la presión deberá aumentar, esto se obtiene disminuyendo el valor de a . Para el modelo de Van Der Waals los parámetros a y b se calculan como se indica a continuación:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad (3.9)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (3.10)$$

A partir de la ecuación de Van Der Waals se han propuesto una serie de modificaciones en el sentido de mejorar el desempeño y la capacidad predictiva de la forma cúbica de la ecuación de estado.

3.3 Ecuación de Redlich-Kwong

Una modificación a la ecuación de Van Der Waals fue realizada por Redlich y Kwong en 1949

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)} \quad (3.11)$$

Esta ecuación proporciona un factor de compresibilidad crítico de 1/3, más cercano a los correspondientes de las sustancias reales, que oscilan alrededor de 0.27, además de predecir segundos coeficientes viriales más apropiados, cabe mencionar que la ecuación de Van Der Waals predice un factor de compresibilidad crítico (z) de 3/8.

3.4 Ecuación de Soave

La ecuación de Soave(1972) es una modificación a la ecuación de Redlich y Kwong

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (3.12)$$

donde $a(T)$ es el parámetro modificado.

Ahora, definiendo los parámetros v , A y B se tiene

$$v = z \frac{RT}{P} \quad (3.13)$$

$$A = \frac{ap}{R^2T^2} \quad (3.14)$$

$$B = \frac{bp}{RT} \quad (3.15)$$

En sustancias puras, suponiendo que en el punto crítico, tanto la primera como la segunda derivada de la presión con respecto al volumen es cero

$$a_i(T_{ci}) = a_{ci} = 0.42747 \frac{R^2T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (3.16)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (3.17)$$

a temperaturas distintas de T_c

$$a_i = a_{ci} \alpha_i(T) \quad (3.18)$$

$$\alpha_i(T) = 1 \text{ cuando } T=T_c$$

Aplicando las ecuaciones (3.16) y (3.18), las ecuaciones (3.14) y (3.15) estarán definidas como

$$A = 0.42747 \alpha_i(T) \frac{\left(\frac{P}{P_{ci}}\right)}{\left(\frac{T}{T_{ci}}\right)^2} \quad (3.19)$$

$$B = 0.08664 \frac{\left(\frac{P}{P_{ci}}\right)}{\left(\frac{T}{T_{ci}}\right)} \quad (3.20)$$

3.5 Ecuación Peng-Robinson

La ecuación de Peng Robinson se encuentra definida por

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (3.21)$$

Esta ecuación produce una o tres raíces reales y esto está asociado al número de fases presentes en el sistema. En la región de dos fases, la raíz más grande, se asocia al factor de compresibilidad del vapor y la raíz positiva más pequeña corresponde al líquido.

Para un fluido puro en el punto crítico la constante b es

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.22)$$

mientras que $a(T)$, que depende de la temperatura esta definida por:

$$a(T) = a(T_c)\alpha(T) \quad (3.23)$$

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (3.24)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + \beta(1 - \sqrt{T/T_c})\right]^2 \quad (3.25)$$

β depende del factor acéntrico ω

$$\beta = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (\text{para } 0 \leq \omega \leq 0.5)$$

3.6 Ecuación de Mathias

Una correlación para α_i , es la propuesta por Mathias

$$\alpha_i^{0.5} = 1 + m_i(1 - T_{ri}^{0.5}) - q_i(1 - T_{ri})(0.7 - T_{ri}) \quad (3.26)$$

$T_{ri} = T/T_{ci}$ es la temperatura reducida del componente i , y m es una constante característica en función del factor acéntrico

$$m_i = 0.480 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2 \quad (3.27)$$

El primer término del lado derecho de la ecuación (3.26) fue introducido por Soave para reproducir las presiones de vapor de sustancias no polares. Esta ecuación predice correctamente la presión de vapor de las sustancias puras en la temperatura crítica y a la temperatura reducida.

El segundo término de la derecha en la ecuación (3.26) es propuesto por Mathias. El parámetro polar q que se introdujo en la ecuación (3.26) es empírico y se obtiene ajustando datos contra presión de vapor.

Para aplicar la expresión de α en temperaturas supercríticas donde $T > T_c$ se usa la extrapolación propuesta por Mathias y Boston (1980)

$$\alpha_i^{0.5} = \exp[d_i(i - T_{ri}^{ci})] \quad (3.28)$$

y

$$c_i = 1 + \frac{m_i}{2} + 0.3q_i \quad (3.29)$$

$$d_i = \frac{c_i - i}{c_i} \quad (3.30)$$

3.7 Ecuación PRSV

Stryjek y Vera (1986) modifican la dependencia de la temperatura y del factor acéntrico del término atractivo de la ecuación cúbica de estado de Peng y Robinson.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (3.31)$$

Para los componentes puros a y b

$$a = \left[\frac{0.457235R^2T_c^2}{P_c} \right] \alpha \quad (3.32)$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.33)$$

y

$$\alpha = [1 + \kappa(1 - T_R^{0.5})]^2 \quad (3.34)$$

En esta expresión propuesta por Soave en 1972 , el término κ es considerado como función del factor acéntrico únicamente. En el trabajo de Stryjek y Vera se retoman las ecuaciones (3.31) a (3.34). Se modificó la dependencia de κ conforme a un estudio de las desviaciones en los cálculos de presión de vapor para una colección de hidrocarburos normales, se buscó evaluar un intervalo amplio de valores para el factor acéntrico. En la ecuación PRSV, el término κ adquiere la forma:

$$\kappa_i = \kappa_{0i} + k_{1i}(1 + T_{Ri}^{0.5})(0.7 - T_{Ri}) \quad (3.35)$$

$$\kappa_{0i} = 0.378893 + 1.4897153\omega_i - 0.17131848\omega_i^2 + 0.0196554\omega_i^3 \quad (3.36)$$

κ_i es un parámetro característico del componente puro que permite la representación exacta de datos de presión de vapor para una gran variedad de sustancias. Esta ecuación llamada Peng Robinson-Stryjek-Vera (PRSV), representa muy bien los compuestos polares y no polares, asociados o no asociados.

Debido a que las ecuaciones de estado cúbicas presentan formas semejantes, se escribe una forma generalizada que queda expresada de la siguiente forma

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2} \quad (3.37)$$

De esta manera, cuando $u=0$ y $w = 0$ se obtiene de nueva cuenta la ecuación de Van Der Waals, si $u = 1$ y $w=0$ resulta la ecuación de Redlich-Kwong-Soave, y si $u=2$ y $w= -1$ se obtiene la ecuación de Peng-Robinson.

3.8 Ecuación Virial

Las propiedades termodinámicas como la energía interna y la entalpía con las que se calculan el calor y el trabajo requeridos en los procesos industriales, no se pueden medir directamente, pero se pueden calcular mediante datos volumétricos

Los fluidos homogéneos se dividen en dos clases: líquidos y gases, esta distinción no siempre es definitiva porque las dos fases pueden confundirse en el punto crítico. Las medidas de la presión de vapor de sólidos puros o de líquidos puros, a temperaturas hasta el punto triple, llevan a las curvas 1-2 y 2-C del diagrama de la presión en función de la temperatura en la figura (3.1). La línea 2-3

de esta figura indica la relación del equilibrio sólido / líquido. Estas tres curvas representan las condiciones de P y T necesarias para que las dos fases coexistan, siendo la frontera entre las regiones de una sola fase. La curva de sublimación, línea 1-2, separa la región sólida de la líquida, la curva de vaporización, línea 2-C, separa la región líquida de la gaseosa. Las tres curvas se encuentran en el punto triple, donde las fases coexisten en equilibrio. De acuerdo con la regla de fases, el punto triple será invariante.

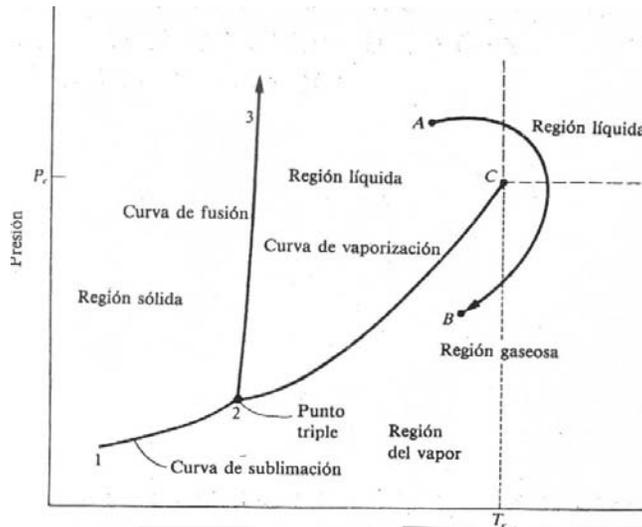


Figura 3.1 Diagrama PT para sustancias puras

La figura (3.1) no proporciona información alguna acerca del volumen, simplemente representa las fronteras de fase en el diagrama PT . Ahora, si consideramos una serie de isothermas, que queden a la derecha de la región sólida, y elaborando una gráfica de la presión en función del volumen específico o molar para cada una se obtendrá el siguiente diagrama (figura 3.2)

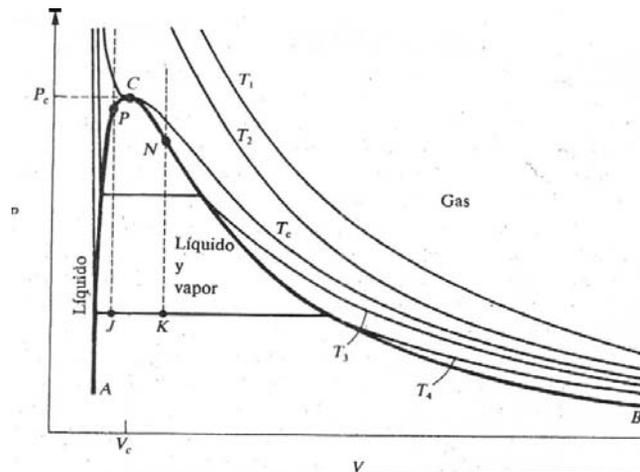


Figura 3.2 Diagrama PV para fluidos puros

Las líneas marcadas T_1 y T_2 son isotermas a temperaturas mayores que la crítica. Las líneas marcadas T_3 y T_4 son para temperaturas inferiores. La sección horizontal representa el cambio de fase entre el líquido y el vapor, la presión constante a la que esto ocurre, para una temperatura dada, es la presión de vapor. Los puntos a lo largo de las líneas horizontales representan todas las mezclas posibles de vapor y líquido en equilibrio, que van desde un 100% de líquido al extremo izquierdo, hasta un 100% de vapor en el derecho. El lugar geométrico de estos puntos es la curva en forma de campana ACB. La curva de A a C representa al líquido saturado y la curva que va de C a B representa al vapor saturado. El área bajo la curva ACB es una región difásica, mientras que las áreas a la izquierda y a la derecha son respectivamente, las regiones líquida y gas. Las isotermas en la región líquida son muy pronunciadas debido a que el volumen de los líquidos cambia poco con grandes variaciones de presión. Los segmentos horizontales de las isotermas en la región de dos fases se acortan progresivamente al aumentar la temperatura, reduciéndose finalmente a un punto en C donde las fases líquida y vapor no pueden distinguirse una de otra, ya que sus propiedades son las mismas. Como se ha mencionado anteriormente una ecuación de estado nos permite encontrar una de las tres cantidades P , V o T como función de las otras dos.

Definiendo al volumen V , como una función de la Temperatura y de la Presión se tiene:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (3.38)$$

Las derivadas parciales de esta ecuación tienen un significado físico determinado.

En el caso de líquidos, se refieren a dos cantidades comúnmente tabuladas :

La expansión volumétrica

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3.39)$$

La compresibilidad isotérmica

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (3.40)$$

Al combinar las ecuaciones (3.38) a (3.40) se obtiene la ecuación general

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \kappa dP \quad (3.41)$$

En líquidos reales, β y κ son funciones débiles de la temperatura y la presión. Para cambios pequeños en Temperatura y Presión se comete un pequeño error si se les considera constantes. Integrando la ecuación (3.41)

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \beta(T_2 - T_1) - \kappa(P_2 - P_1) \quad (3.42)$$

La figura (3.2) muestra la complejidad del comportamiento PVT de una sustancia pura y por tanto dificulta el describirla mediante una ecuación. Sin embargo, en la región gaseosa exclusivamente, con frecuencia sólo bastan ecuaciones relativamente sencillas para explicar su comportamiento. En la figura (C-2) y para una isoterma como T_1 , se observa que si P aumenta, V disminuye, por lo que podría esperar que el producto PV para un gas o vapor sea más constante que cualquiera de sus miembros. Esto se representa mediante una serie de potencia en P

$$PV = a + bP + cP^2 + \dots \quad (3.43)$$

Si $b = aB'$, $c = aC'$, la ecuación (3.43) se transforma en

$$PV = a(1 + B'P + C'P^2 + \dots) \quad (3.44)$$

a , B' , C' , etc, son constantes para una temperatura determinada y un componente químico determinado. En la parte derecha de la ecuación (3.44) se observa una serie infinita, pero en la práctica se emplea un número finito de términos, los datos PVT muestran que a bajas presiones se obtienen buenos resultados truncando la ecuación después de dos términos. A un intervalo mayor de presiones mayor será el número de términos empleados.

Los parámetros B' y C' de la ecuación (3.44) son función de la temperatura y de la identidad del componente químico, el parámetro a es la misma función de la temperatura para todos los compuestos químicos. Los datos recopilados para

varios gases a temperatura constante y especificada tal como el punto triple del agua o el punto de ebullición normal del agua muestran que en la grafica de PV en función de P se tiene el mismo valor límite de PV cuando $P \rightarrow 0$ para todos los gases la ecuación (3.44) se escribe

$$\lim_{P \rightarrow 0}(PV) \equiv (PV)^* \quad (3.45)$$

Como a es la misma para todos los gases y depende solo de la temperatura,

$$(PV)^* = a = f(T) \quad (3.46)$$

El estado de un gas en la condición limite, cuando $P \rightarrow 0$, nos indica que cuando se disminuye la presión de un gas, las moléculas individuales se separan cada vez más y su propio volumen es una fracción cada vez más pequeña del volumen total ocupado por el gas. Las fuerzas de atracción entre las moléculas se hacen cada vez menores debido al aumento de las distancias que las separan. En el límite cuando la presión se aproxima a cero, las moléculas están separadas por distancias infinitas, su volumen se hace despreciable respecto al volumen total ocupado por el gas, y las fuerzas intermoleculares se aproximan a cero. El gas que satisface estas condiciones se conoce como gas ideal y la escala de temperatura que se establece es la Kelvin, la constante de proporcionalidad R está dada por el valor numérico

$$R = \frac{(PV)_t^*}{273.16^\circ K} \quad (3.47)$$

El valor aceptado actualmente para $(PV)_t^*$ es $22711.6 \text{ cm}^3 \text{ bar mol}^{-1}$.

Al establecer la escala de temperatura de gas ideal la constante a de la ecuación (3.44) puede reemplazarse por RT

$$z \equiv \frac{PV}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (3.48)$$

La relación PV/RT recibe el nombre de factor de compresibilidad y se representa con el símbolo z , también de uso común es:

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad (3.49)$$

Las ecuaciones (3.48) y (3.49) son conocidas como expansiones viriales, y a los parámetros B' , C' , D' , etc y B , C , D se les llama coeficientes viriales. Los parámetros B' y B son los segundos coeficientes viriales, C' y C los terceros coeficientes viriales, etc., para un gas determinado, los coeficientes viriales sólo son función de la temperatura.

Existen más ecuaciones de estado para los gases, pero únicamente las ecuaciones viriales tienen una base teórica firme. Los métodos de la mecánica estadística permiten derivar las ecuaciones viriales y proveen de significado físico a los coeficientes viriales. Para la expansión en $1/V$, el término B/V aparece a causa de las interacciones entre pares de moléculas, el término C/V^2 considera las interacciones de tres cuerpos, etc. Siendo que las interacciones de dos cuerpos son mucho más comunes que las de tres, y estas son más numerosas que las de cuatro, etc, la contribución de los términos sucesivos de orden superior para z decae con rapidez.

Los dos conjuntos de coeficientes en las ecuaciones viriales se relacionan como sigue:

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

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

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

3.9 Reglas de mezclado

Las ecuaciones de estado cúbicas son aplicables en fluidos puros y en mezclas, los parámetros a y b presentan diferentes valores como ya se indicó anteriormente. Estas ecuaciones se originan considerando que la isoterma crítica en un diagrama de presión contra volumen tiene un punto de inflexión en la presión crítica. En este lugar, el punto crítico, se obtienen tres raíces iguales, el modelo matemático que representa esto es:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} \quad (3.50)$$

Los resultados de esta ecuación son prácticos, ya que no es necesario hacer ajuste alguno con los datos P - V - T y por lo general se conocen las condiciones críticas de las sustancias. Para mezclas esto no es válido, ya que el punto crítico es función de la composición, al igual que las demás propiedades de la mezcla. Los métodos más empleados han sido promediar de alguna manera los parámetros a y b de cada componente puro para obtener los de la mezcla, para obtener que el resultado sea representativo del comportamiento real del fluido. El método para realizar este promedio recibe el nombre de regla de mezclado.

Una regla de mezclado nos indica como obtener un parámetro de mezcla Q en función de la composición y de los parámetros de componentes puros de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$Q = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j Q_{ij} = \sum_i \sum_j y_i y_j Q_{ij} \quad (3.51)$$

a continuación se mencionan algunas reglas de mezclado

3.9.1 Van Der Waals

Esta regla simple es invariante y produce un coeficiente virial cuadrático en composición. Sólo tiene un parámetro, y es probablemente la regla mas utilizada, a pesar de que sólo se limita a mezclas de compuestos no polares. Su expresión matemática es:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.52)$$

3.9.2 Dos parámetros

Si a la regla de Van der Waals se le añade un parámetro b , se obtiene otra regla mejorada sin perturbar las propiedades de la primera. Por tanto esta regla será simple e invariante produciendo un segundo coeficiente virial cuadrático en composición.

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.53)$$

$$b = \sum_i \sum_j y_i y_j b_i (1 - \varepsilon_{ij}) \quad (3.54)$$

3.9.3 Stryjek y Vera tipo Van Laar

Esta regla es simple, no produce segundo coeficiente virial cuadrático en composición y es de dos parámetros

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} \left[1 - \frac{k_{ij} k_{ji}}{x_i k_{ij} + x_j k_{ji}} \right] \quad (3.55)$$

3.9.4 Mathias, Klotz, y Prausnitz

Esta regla no produce un segundo coeficiente virial cuadrático en composición y es de dos parámetros.

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) + \sum_i y_i \left[\sum_j y_j (a_i a_j)^{1/6} (k_{ij} - k_{ji})^{1/3} \right]^3 \quad (3.56)$$

$$k_{ij} \neq k_{ji}$$

3.9.5 Sandoval, Wilczek-Vera, y Vera

Esta regla es simple y no produce un segundo coeficiente virial cuadrático en composición. y es de tres parámetros

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} \left[1 - k_{ij} - x_i \Delta k_{ij} - x_j \Delta k_{ji} - l_{ij} (x_i - x_i^2 + x_j - x_j^2) \right] \quad (3.57)$$

$$\bar{k}_{ij} = \frac{k_{ij} + k_{ji}}{2}$$

$$\Delta k_{ij} = k_{ij} - \bar{k}_{ij}$$

$$\Delta k_{ji} = k_{ji} - \bar{k}_{ij}$$

$$k_{ij} \neq k_{ji}$$

$$l_{ij} = l_{ji}$$

3.9.6 Hurón y Vidal

Esta regla considera que los verdaderos parámetros de la ecuación cúbica de estado son a/b (energía) y b (covolumen), en vez de a y b . Hurón y Vidal consideran que existe una relación entre la energía de Gibbs en exceso y las reglas de mezclado, obteniendo una regla a partir de esta relación. De acuerdo con su deducción y tomando en cuenta que:

$$b = \sum_i y_i b_i$$

obtenemos el siguiente parámetro de energía

$$\frac{a}{b} = \sum_i y_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{g_{\infty}^E}{\Lambda} \quad (3.58)$$

Se puede emplear cualquier modelo de energía de Gibbs en exceso. La constante Λ dependerá de la ecuación de estado empleada. Para la ecuación de Van der Waals su valor es la unidad. Para Soave, Redlich y Kwong

$$\Lambda = \ln 2 \quad (3.59)$$

para PRSV

$$\Lambda \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left(\frac{2+\sqrt{2}}{2-\sqrt{2}} \right) \quad (3.60)$$

Las ecuaciones (3.59) y (3.60) no producen un segundo coeficiente virial cuadrático en composición.

3.9.7 Kurihara, Tochigi y Kojima

Esta ecuación no produce un segundo coeficiente virial cuadrático en composición

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} - \frac{b}{\Lambda} g_\infty^E \quad (3.61)$$

los valores de Λ y b son:

$$\Lambda = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left[\frac{2+\sqrt{2}}{2-\sqrt{2}} \right] \quad (3.62)$$

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (3.63)$$

3.9.8 Wong y Sandler

En esta regla se considera la energía de Helmholtz de exceso, pero se pueden usar las mismas ecuaciones empleadas para representar la de Gibbs. El número de parámetros binarios es el requerido por el modelo de energía de Gibbs más uno, produce un segundo coeficiente virial cuadrático en composición.

$$\frac{a}{b} = \sum_i y_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{A_\infty^E}{\Lambda} \quad (3.64)$$

$$b = \frac{\sum_i \sum_j y_i y_j \left[b - \frac{a}{RT} \right]_{ij}}{1 - \frac{1}{RT \sum_i y_i \frac{a_i}{b_j} + \frac{A_\infty^E}{ART}}} \quad (3.65)$$

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right)}{2} (1 - k_{ij}) \quad (3.66)$$

para estos casos la energía de Helmholtz se trabaja en mol

3.9.9 Panagiotopoulos y Reid

Esta regla es simple y no produce un segundo coeficiente virial cuadrático en composición., es una regla de dos parámetros

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} + x_i (k_{ij} - k_{ji})] \quad (3.67)$$

$$k_{ij} \neq k_{ji}$$

3.9.10 Adachi y Sugie

Partiendo de la regla de mezclado propuesta por Redlich-Kister

$$a_m = \sum x_i a_i + \sum \sum x_i x_j [A + B(x_i - x_j) + C(x_i - x_j)^2 + D(x_i - x_j)^3] \quad (3.68)$$

se tiene para el covolumen

$$b_m = \sum x_i b_i \quad (3.69)$$

el número de parámetros ajustables no deberá ser mayor a dos por tanto el modelo propuesto por Redlich-Kister se reduce a

$$a_m = \sum x_i a_i + \sum \sum x_i x_j [A + B(x_i - x_j)] \quad (3.70)$$

las modificaciones a la ecuación (3.70)

$$a_m = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (3.71)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_i a_j)^{1/2} \quad (3.72)$$

$$k_{ij} = l_{ij} + m_{ij}(x_i - x_j) \quad (3.73)$$

los parámetros l_{ij} y m_{ij}

$$l_{ij} = -\frac{[(a_i^{1/2} - a_j^{1/2})^2 + A]}{2(a_i a_j)^{1/2}} \quad (3.74)$$

$$m_{ij} = -\frac{B}{2(a_i a_j)^{1/2}} \quad (3.75)$$

Las regla de Panagiotopoulos y Reid son equivalente a las reglas propuestas por Adachie y Sugie.

3.10 Cálculo de fugacidades

La ecuación de estado que describe la fugacidad del componente i de una mezcla de gases ideales

$$V = \frac{(n_1 + n_2 + \dots)RT}{P} \quad (3.76)$$

y el volumen molar parcial de i es

$$\bar{v} \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \frac{RT}{P} \quad (3.77)$$

sustituyendo en la ecuación (3.1)

$$f_i = y_i P \quad (3.78)$$

esto nos indica que para una mezcla de gases ideales, la fugacidad de i es igual a su presión parcial. Ahora suponiendo que el gas obedece a la ley de Amagat, es decir que a temperatura y presión constantes, los componentes se mezclan isométricamente, esto es, sin variación del volumen total se tiene:

$$\bar{v}_i \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = v_i \quad (3.79)$$

sustituyendo en la ecuación (3.1)

$$RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_0^P \left(v_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (3.80)$$

comparando esta ecuación con la ecuación (3.2)

$$f_i = y_i f_{i,puro} \quad (3.81)$$

la ecuación (3.81) es la regla de Lewis de las fugacidades, que es una ecuación muy simple, y se emplea para evaluar la fugacidad de los componentes de las mezclas gaseosas. Sin embargo debido a que se fundamenta en la ley de Amagat se convierte en una ecuación poco fiable.

Cuando se dispone de la información volumétrica en la forma:

$$P = F(T, V, n_1, n_2, \dots) \quad (3.82)$$

la ecuación que nos da la fugacidad de un componente i en función de las variables independientes P y T es:

$$RT \ln \varphi_i = RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z \quad (3.83)$$

para componentes puros la ecuación (3.83) se transforma en:

$$RT \ln \left(\frac{f}{P} \right)_{ipuro} = \int_V^\infty \left(\frac{P}{n_i} - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln z + RT(z - 1) \quad (3.84)$$

El coeficiente de fugacidad del componente i de una mezcla de m componentes se obtiene mediante la ecuación:

$$\ln \varphi_i = \frac{2}{v} \sum_{j=1}^m y_j B_{ij} + \frac{3}{2v^2} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m y_i y_k C_{ijk} - \ln z_{mez} \quad (3.85)$$

la ecuación (3.85) es una de las ecuaciones más útiles de la termodinámica del equilibrio de fases, ya que relaciona la fugacidad de un componente en la fase de vapor con su presión parcial a través de la ecuación del estado del virial. La limitante práctica más importante de esta ecuación es su restricción para densidades moderadas. Se aplica a cualquier componente de la mezcla exista, o no como vapor puro a la temperatura y presión de la mezcla y no se limita a mezclas binarias ya que es aplicable a mezclas con cualquier número de componentes.

Puesto que hay muchos más datos del segundo coeficiente del virial que del tercero, la ecuación (3.85) se trunca omitiendo el término cuadrático en la densidad

$$\ln \varphi_i = \frac{2}{v} \sum_{j=1}^m y_i B_{ij} - \ln z_{mez} \quad (3.86)$$

y z de mezcla

$$z_{mez} = 1 + \frac{B_{mez}}{v} \quad (3.87)$$

empleando la ecuación del virial explícita en el volumen y omitiendo los términos del tercer coeficiente del virial, C' , y superiores se obtiene:

$$\ln \varphi_i = \left(2 \sum_{j=1}^m y_i B_{ij} - B_{mez} \right) \frac{P}{RT} \quad (3.88)$$

esta ecuación es muy útil porque utiliza como variable independiente la presión en lugar del volumen.

El cálculo de fugacidades para la ecuación de estado PRSV en una mezcla de multicomponentes se da a través de la siguiente ecuación

$$\ln \varphi_i = \frac{b_i}{b} (z-1) - \ln(z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{\bar{a}_i}{a} + 1 - \frac{b_i}{b} \right) \ln \frac{z + (1 + \sqrt{2}B)}{z + (1 - \sqrt{2}B)} \quad (3.89)$$

Capítulo IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS

El equilibrio líquido vapor está referido a sistemas donde una sola fase líquida se encuentra en equilibrio con su vapor, para expresarlo, se han elaborado diversos modelos de ecuaciones de estado que al ser combinadas con reglas de mezclado describen el comportamiento de sistemas binarios y multicomponentes, estos modelos matemáticos son empleados en la industria química y del petróleo para el diseño, desarrollo, y operación de procesos de separación, de aquí que es importante la búsqueda de un solo modelo que pueda ser capaz de predecir las propiedades termodinámicas tanto de componentes puros como de mezclas en su fase líquida o vapor. El objetivo fundamental del presente trabajo es el realizar un estudio comparativo de 6 modelos que se utilizan actualmente para la descripción del equilibrio líquido - vapor; tres de ellos, WILSON, NRTL, UNIQUAC, utilizan el concepto de energía libre de exceso para describir la fase líquida y los restantes utilizan una ecuación de estado para la fase líquida con diferentes reglas de mezclado como son la regla CLÁSICA, la de SANDOVAL 2 PARÁMETROS, y la de SANDOVAL 3 PARÁMETROS.

4.1 Criterios de comparación

Para la comparación entre los modelos empleados fueron tomados como criterios:

- El error absoluto promedio en la presión (P)

$$\sum |P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}| / NP$$

- El error absoluto promedio en la temperatura (T)

$$\sum |T_{\text{exp}} - T_{\text{calc}}| / NP$$

- El error absoluto promedio en la composición del sistema (Y)

$$\sum |Y_{\text{exp}} - Y_{\text{calc}}| / NP$$

- El error máximo en la presión(P), temperatura(T) y composición del sistema(Y)
- El número de parámetros ajustables que emplea cada modelo

Estos criterios fueron aplicados en sistemas que trabajan a temperatura constante (isotérmicos), y en aquellos que trabajan a presión constante (isobáricos).

4.2 Recopilación de la información

La información recopilada y reportada en este capítulo fue obtenida de la serie publicada por Gmehling (Año 1981 y 1988) y de una búsqueda bibliográfica en la literatura especializada, los datos contenidos en esta serie son una colección de datos experimentales del equilibrio líquido vapor para distintos sistemas entre los que se encuentra el sistema metanol-agua en condiciones isotérmicas e isobáricas. La tabla (17) del apéndice **A** nos indica las referencias originales de los sistemas empleados en este estudio.

4.3 Resultados

4.3.1 Modelos que emplean el concepto de energía libre de exceso WILSON, NRTL, UNIQUAC

Sistemas isobáricos

Se estudiaron un total de **44** sistemas y se obtuvo el siguiente análisis:

Tabla1 Error absoluto en la temperatura: **19** sistemas fueron mejor representados por NRTL con un error promedio en la temperatura de **0.432°C**

Tabla2 Error máximo en la temperatura: **24** sistemas fueron mejor representados por NRTL con un error promedio en la temperatura de **1°C** en la temperatura . El modelo que presentó un sistema con el mayor margen de error en el resultado es WILSON (sistema DMETW07) con error de **4.44°C**

Tabla3 Error absoluto en la composición de vapor: **17** sistemas fueron mejor representados por NRTL con un error promedio de **0.0085**

Tabla4 Error máximo en la composición de vapor: **15** sistemas fueron mejor representados por NRTL con un error promedio **0.0256**

Del análisis anterior se observó que aunque el modelo NRTL proporcionó los mejores resultados la diferencia en margen de error no es muy considerable

Sistemas isotérmicos

Se estudiaron un total de **18** sistemas y se obtuvo el siguiente análisis:

Tabla 5 Error absoluto en la presión: **11** sistemas fueron mejor representados por UNIQUAC con un error promedio de **0.523** kpa

Tabla 6 Error máximo en la presión: **13** sistemas fueron mejor representados por UNIQUAC con un error promedio de **1.287** kpa

Tabla 7 Error absoluto en la composición de vapor: **10** sistemas fueron mejor representados por NRTL con un error promedio de **0.0172**

Tabla 8 Error máximo en la composición de vapor: **12** sistemas fueron mejor representados por NRTL con un error promedio de **0.046**

Del análisis anterior tenemos que el modelo NRTL proporcionó los mejores resultados al calcular los valores absoluto promedio y máximo en la presión, no así al calcular composición absoluta y composición máxima

4.3.2 Modelos que emplean una ecuación de estado para la fase líquida con diferentes reglas de mezclado CLÁSICA, SANDOVAL 2P, SANDOVAL 3P:

Sistemas isobáricos

Se estudiaron un total de **44** sistemas

Tabla 9 Error absoluto en la temperatura: **35** sistemas fueron mejor representados por el modelo SANDOVAL 3P con un error promedio en la temperatura de **0.193°C**

Tabla10 Error máximo en la temperatura: **32** sistemas fueron mejor representados por el modelo SANDOVAL 3P con un error promedio en la temperatura de **0.817°C**

Tabla 11 Error absoluto en la composición del vapor: **24** sistemas fueron mejor representados por el modelo SANDOVAL 3P con un error promedio de **0.008**

Tabla 12 Error máximo en la composición del vapor: **23** sistemas fueron mejor representados por el modelo SANDOVAL 3P con un error promedio en composición de **0.0254**

Sistemas isotérmicos

Se estudiaron un total de **18** sistemas

Tabla 13 Error absoluto en la presión: **16** sistemas fueron mejor representados por el modelo SANDOVAL 3P con un error promedio en la presión de **0.466** kpa

Tabla 14 Error máximo en la presión: **13** sistemas fueron mejor representados por el modelo SANDOVAL 3P con un error promedio en la presión de **1.817** kpa

Tabla 15 Error absoluto en la composición del vapor , **9** sistemas fueron mejor representados por el modelo SANDOVAL 3P con un error promedio en composición de **0.0117**

Tabla 16 Error máximo en la composición del vapor: **11** sistemas fueron mejor representados por el modelo SANDOVAL 3P con un error promedio en composición de **0.0359**

4.4 Comparación entre modelos

De los modelos que emplean una ecuación de estado con reglas de mezclado y de los que emplean el concepto de energía libre de exceso se realizó una comparación entre los mejores resultados y se obtuvo lo siguiente:

Sistemas isobáricos

Error absoluto en la Temperatura Tabla 1 y Tabla 9

El modelo Sandoval 3P proporcionó los mejores resultados en **38** sistemas con promedio de error de **0.193°C**

Error Máximo en la Temperatura Tabla 2 y Tabla 10

El modelo Sandoval 3P proporcionó los mejores resultados en **33** sistemas con promedio de error de **0.817°C**

Error Absoluto en la composición de vapor Tabla 3 y Tabla 11

El modelo NRTL proporciona los mejores resultados en **25** sistemas , El modelo Sandoval 3P dio mejores resultados para **12** sistemas , aunque se puede observar que ambos modelos tuvieron en promedio un error de **0.008**

Error Máximo en la composición de vapor Tabla 4 y Tabla 12

El modelo NRTL proporciona mejores resultados en **24** sistemas , en **14** sistemas fue mejor Sandoval 3P, cabe mencionar que en promedio de error ambos modelos son muy parecidos NRTL **0.0256** y SANDOVAL 3P **0.0254**

Sistemas Isotérmicos

Error absoluto en la Presión Tabla 5 y Tabla 13

El modelo Sandoval 3P proporciona los mejores resultados para **12** sistemas , con promedio de error de **0.466** kpa

Error Máximo en la Presión Tabla 6 y Tabla 14

El modelo UNIQUAC proporciona los mejores resultados en **8** sistemas con error promedio de **1.287**kpa

Error absoluto en la composición del vapor Tabla 7 y Tabla 15

El modelo Sandoval 3P proporciona los mejores resultados en **10** sistemas, con promedio de error de **0.0117**, en **7** sistemas fue mejor NRTL

Error Máximo en la composición del vapor Tabla 8 y Tabla 16

Los modelos NRTL y Sandoval 3P proporcionaron cada uno **8** sistemas con los mejores resultados

Capítulo V

CONCLUSIONES

La aplicación de la termodinámica a problemas reales inicia con la identificación del sistema a estudiar, posteriormente y a través de deducciones matemáticas se elaboran modelos que permitan describir el comportamiento de dicho sistema en términos de propiedades macroscópicas medibles. Hoy en día se cuenta con diversos modelos que permiten predecir el equilibrio líquido-vapor con errores cada vez más pequeños, entre estos modelos podemos citar a los que emplean energía libre de exceso y que también son conocidos como modelos de coeficientes de actividad de entre los cuales tenemos los modelos Margules, Van Laar, Wilson, NRTL y UNIQUAC, y de aquellos modelos que emplean Reglas de Mezclado y que también son conocidos como modelos de coeficientes de fugacidad; Clásica, Sandoval 2 P, Sandoval 3P

El objetivo fundamental del presente trabajo fue encontrar aquel modelo que nos reprodujera mejor el comportamiento líquido-vapor en sistemas metanol-agua y aunque no es concluyente en términos de encontrar una ecuación que fuera general para todos los casos podemos destacar lo siguiente:

1. La información que se tiene de sistemas metanol-agua es muy amplia y nos permite tener una visión más completa de su comportamiento en condiciones isotérmicas e isobáricas.
2. Se trabajaron 6 modelos 3 de ellos que determinan coeficientes de actividad WILSON, NRTL, UNIQUAC y los 3 restantes determinan coeficientes de fugacidad. CLÁSICA, SANDOVAL 2P, SANDOVAL 3P, de este estudio se obtuvo:
 - De los modelos de coeficientes de actividad y en condiciones isobáricas, el mejor modelo fue **NRTL**, en condiciones isotérmicas **UNIQUAC** arrojó los mejores resultados al reportar errores mínimos en presión, no así al reportar composiciones ya que estos resultados los presentó con menor error el modelo NRTL.
 - En los modelos de coeficiente de fugacidad tenemos que **SANDOVAL 3P** en condiciones isotérmicas e isobáricas presentó los menores márgenes de error.
3. Al realizar una comparación entre los modelos de coeficientes de actividad y fugacidad

- Los modelos que emplean reglas de mezclado proporcionaron los resultados con los menores márgenes de error , aunque cabe mencionar que al reportar valores de composición ambos modelos, fugacidad y actividad, presentaron valores muy similares.

Reproducir los datos del equilibrio liquido-vapor de un sistema Metanol-H₂O en el laboratorio de fisicoquímica nos lleva a concluir lo siguiente:

- El aparato Cottrell es muy fácil de operar, y permite obtener el equilibrio de la mezcla muy rápidamente a presión atmosférica.
- Los datos que se obtienen con la ayuda del Cottrell son aceptables y permite elaborar el diagrama de fases.
- Emplear un Cottrell para un estudio más detallado del equilibrio de fases de una mezcla a diferentes condiciones de temperatura y presión no será posible debido a que este equipo trabaja a presión constante.

BIBLIOGRAFÍA

BARRAGÁN ARROCHE, Jose F., *Desarrollo de programas de calculo de equilibrio de fases en sistemas multicomponentes*, tesis de maestría, Facultad de Química, UNAM, 1993.

CASTELLAN, Gilbert W., *Fisicoquímica*, 3ª ed., Addison-Wesley Iberoamericana, México 1987, 1057 pp

GMEHLING J., ONKEN U., ARLT W, *Vapor –liquid equilibrium data collection, aqueous-organic systems (supplement1)*, vol 1 part 1a, Chemistry data series, 1981.

GMEHLING J., ONKEN U., RAREY J.R., Nies., *Vapor –liquid equilibrium data collection, aqueous-organic systems (supplement1)*, vol 1 part 1b, Chemistry data series, 1981.

LOPEZ RUIZ, Miguel, *Normas técnicas y de estilo para el trabajo académico*, 4ª ed., México, UNAM, 2004, 166pp.

MATHIAS P.M., KLOTZ H.C., PRAUSNITZ J.M., "Equation of state Mixing Rules for Multicomponents Mixtures: The problem of invariance"., *Fluid Phase Equilibria* num 67. pp 31-44 , 1991

PRAUSNITZ John M., LICHTENTHALER RÜDIGER N., GOMEZ DE ACEVEDO, Edmundo, *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*, 3ª ed, Prentice Hall, México, 2000, 728pp.

SANDOVAL R., WLCZEC-VERA G. ,J.H VERA, "Prediction of ternary vapor-liquid equilibria with the PRSV equation of state" ., *Fluid Phase Equilibria* num 52. pp119-126, 1989.

SMITH J. M., VAN NESS H.C, *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*, cuarta edición, México, McGraw Hill, 1989, 718pp

STRYJEK R., VERA J.H, "PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures", *Can.J.Chem.Eng.*, num 64: 323-333, April 1986.

STRYJEK R., VERA J.H, "PRSV: An improved Peng-Robinson equation state with New Mixing Rules for strongly non-ideal mixtures"., *Can.J.Chem.Eng.*, num 64: 334-340, April 1986.

APÉNDICE A
SISTEMAS METANOL-AGUA

Tabla 1. Error absoluto en la temperatura

PRESIÓN (mmHg)	WILSON	NRTL	UNIQAC
	Error °C	Error °C	Error °C
60	1.230	1.240	1.300
100	1.060	1.070	1.090
200	0.610	0.620	0.650
200	0.360	0.370	0.320
200	0.140	0.120	0.130
350	0.310	0.330	0.360
350	0.440	0.450	0.410
350	0.110	0.080	0.100
500	0.400	0.400	0.330
500	0.100	0.080	0.090
735	1.030	0.560	1.040
760	0.610	0.590	0.570
760	1.360	1.060	1.150
760	0.120	0.150	0.160
760	0.180	0.150	0.140
760	0.330	0.370	0.360
760	0.510	0.520	0.560
760	0.240	0.280	0.300
760	0.300	0.310	0.320
760	0.370	0.370	0.360
760	0.380	0.320	0.360
760	0.110	0.160	0.160
760	0.250	0.240	0.270
760	0.550	0.480	0.500
760	0.250	0.190	0.190
760	0.500	0.450	0.620
760	0.160	0.180	0.200
760	0.470	0.530	0.540
760	0.110	0.070	0.100
760	0.300	0.310	0.320
760	0.250	0.190	0.190
760	0.170	0.100	0.130
760	0.260	0.250	0.280
760	0.650	0.560	0.560
760	0.360	0.330	0.310
760	1.210	1.150	1.130
760	0.140	0.110	0.130
2280	0.910	0.870	0.840
2280	0.180	0.130	0.160
2280	0.360	0.350	0.340
3206	1.320	1.290	1.280
3800	1.080	1.050	1.050
3800	0.140	0.120	0.130
3800	0.420	0.460	0.600
Promedio	0.462	0.432	0.458

Tabla2. Error máximo en la temperatura

PRESION (mmHg)	WILSON	NRTL	UNIQUAC
	Error °C	Error °C	Error °C
60	2.040	1.980	1.990
100	1.790	1.740	1.820
200	0.990	0.960	0.990
200	0.640	0.610	0.520
200	0.320	0.310	0.310
350	0.810	0.770	0.800
350	0.820	0.900	0.830
350	0.290	0.190	0.280
500	0.830	0.920	0.770
500	0.250	0.160	0.230
735	1.580	1.150	1.620
760	1.120	1.140	1.140
760	4.440	2.590	3.440
760	0.280	0.310	0.290
760	0.360	0.370	0.270
760	1.260	1.400	1.360
760	1.830	1.810	1.830
760	0.780	0.840	0.790
760	0.620	0.670	0.690
760	0.660	0.670	0.640
760	0.670	0.550	0.630
760	0.330	0.460	0.420
760	0.520	0.540	0.590
760	1.560	1.350	1.460
760	0.700	0.470	0.510
760	1.350	1.300	1.270
760	0.340	0.320	0.360
760	0.890	0.890	0.890
760	0.290	0.240	0.280
760	0.620	0.670	0.690
760	0.700	0.470	0.510
760	0.420	0.210	0.250
760	0.510	0.570	0.580
760	1.650	1.330	1.430
760	0.690	0.640	0.660
760	2.710	2.490	2.530
760	0.260	0.270	0.250
2280	3.590	3.570	3.580
2280	0.600	0.540	0.580
2280	1.400	1.460	1.380
3206	2.360	2.350	2.090
3800	2.100	2.010	1.990
3800	0.770	0.720	0.760
3800	1.130	1.200	1.230
Promedio	1.09	1.00	1.03

Tabla3. Error absoluto en la composición del vapor

PRESIÓN (mmHg)	WILSON	NRTL	UNIQUAC
	Error	Error	Error
60	0.020	0.019	0.018
100	0.014	0.013	0.013
200	0.009	0.008	0.008
200	0.011	0.011	0.010
200	ND	ND	ND
350	0.006	0.005	0.005
350	0.011	0.010	0.009
350	ND	ND	ND
500	0.007	0.006	0.006
500	ND	ND	ND
735	0.021	0.014	0.020
760	0.014	0.014	0.014
760	0.020	0.013	0.017
760	0.004	0.005	0.005
760	0.009	0.009	0.008
760	0.008	0.009	0.010
760	0.009	0.009	0.009
760	0.006	0.006	0.007
760	0.004	0.004	0.005
760	0.006	0.007	0.007
760	0.004	0.003	0.004
760	0.005	0.005	0.006
760	0.012	0.013	0.015
760	0.012	0.011	0.010
760	0.005	0.003	0.003
760	0.009	0.009	0.007
760	0.005	0.005	0.006
760	0.011	0.012	0.013
760	ND	ND	ND
760	0.004	0.004	0.005
760	0.005	0.003	0.003
760	0.004	0.002	0.003
760	0.012	0.013	0.014
760	0.008	0.007	0.008
760	0.003	0.003	0.004
760	0.005	0.005	0.006
760	ND	ND	ND
2280	0.008	0.008	0.009
2280	ND	ND	ND
2280	0.010	0.010	0.011
3206	0.009	0.009	0.010
3800	0.013	0.014	0.014
3800	ND	ND	ND
3800	0.016	0.017	0.018
Promedio	0.0092	0.0085	0.0091

Tabla 4. Error máximo en la composición del vapor

PRESIÓN (mmHg)	WILSON	NRTL	UNIQUAC
	Error	Error	Error
60	0.054	0.051	0.047
100	0.035	0.032	0.035
200	0.022	0.020	0.019
200	0.045	0.041	0.041
200	ND	ND	ND
350	0.015	0.012	0.012
350	0.025	0.022	0.022
350	ND	ND	ND
500	0.022	0.018	0.019
500	ND	ND	ND
735	0.047	0.035	0.044
760	0.050	0.049	0.050
760	0.076	0.046	0.058
760	0.008	0.009	0.011
760	0.022	0.019	0.019
760	0.029	0.032	0.032
760	0.050	0.049	0.049
760	0.022	0.023	0.022
760	0.010	0.010	0.012
760	0.030	0.032	0.031
760	0.011	0.008	0.007
760	0.015	0.015	0.017
760	0.035	0.033	0.034
760	0.037	0.033	0.032
760	0.017	0.010	0.011
760	0.034	0.033	0.032
760	0.007	0.009	0.009
760	0.039	0.042	0.042
760	ND	ND	ND
760	0.010	0.010	0.012
760	0.017	0.010	0.011
760	0.011	0.006	0.006
760	0.034	0.033	0.033
760	0.019	0.020	0.017
760	0.008	0.008	0.008
760	0.018	0.014	0.014
760	ND	ND	ND
2280	0.035	0.035	0.036
2280	ND	ND	ND
2280	0.018	0.021	0.021
3206	0.025	0.026	0.031
3800	0.045	0.045	0.047
3800	ND	ND	ND
3800	0.038	0.040	0.044
Promedio	0.0279	0.0256	0.0266

Tabla 5. Error absoluto en la presión

T (°C)	WILSON	NRTL	UNIQUAC
	Error (kpa)	Error (kpa)	Error (kpa)
24.99	0.092	0.087	0.072
25.00	0.113	0.112	0.131
25.00	0.367	0.361	0.308
25.00	0.124	0.117	0.125
35.00	0.224	0.213	0.225
39.76	0.412	0.412	0.351
39.90	0.18	0.176	0.177
39.90	0.389	0.396	0.324
45.00	0.344	0.348	0.356
49.76	1.272	1.208	0.731
50.00	0.747	0.744	0.615
50.00	0.329	0.32	0.304
60.00	0.559	0.54	0.489
60.00	0.987	0.052	0.089
62.50	1.107	1.092	0.948
65.00	0.524	0.489	0.512
100.00	1.945	2.066	1.856
100.00	1.799	1.960	1.796
Promedio	0.590	0.594	0.523

Tabla 6. Error máximo en la presión

T (° C)	WILSON	NRTL	UNIQUAC
	Error (kpa)	Error (kpa)	Error (Kpa)
24.99	0.184	0.176	0.135
25.00	0.323	0.324	0.391
25.00	0.549	0.539	0.415
25.00	0.196	0.183	0.196
35.00	1.264	1.265	1.268
39.76	1.317	1.319	0.823
39.90	0.36	0.356	0.356
39.90	0.924	0.937	0.823
45.00	0.739	0.735	0.685
49.76	2.814	2.68	1.629
50.00	1.28	1.267	1.032
50.00	0.612	0.596	0.559
60.00	1.677	1.601	1.471
60.00	0.121	0.077	0.135
62.50	1.881	1.841	1.58
65.00	1.129	1.053	1.104
100.00	5.902	7.063	5.25
100.00	5.916	7.01	5.324
Promedio	1.51	1.612	1.287

Tabla 7. Error absoluto en la composición del vapor

T (°C)	WILSON	NRTL	UNIQUAC
	Error	Error	Error
24.99	0.004	0.004	0.004
25.00	0.006	0.006	0.007
25.00	0.029	0.029	0.028
25.00	0.004	0.004	0.004
35.00	0.014	0.014	0.014
39.76	0.036	0.036	0.039
39.90	0.001	0.001	0.001
39.90	0.032	0.032	0.033
45.00	ND	ND	ND
49.76	0.010	0.010	0.012
50.00	0.026	0.026	0.025
50.00	0.007	0.007	0.007
50.00	0.105	0.069	0.075
60.00	0.005	0.005	0.005
60.00	ND	ND	ND
62.50	0.023	0.023	0.022
65.00	0.007	0.008	0.008
100.00	0.009	0.009	0.009
100.00	0.010	0.010	0.010
Promedio	0.0193	0.0172	0.0178

Tabla 8. Error máximo en la composición del vapor

T (°C)	WILSON	NRTL	UNIQUAC
	Error	Error	Error
24.49	0.012	0.012	0.016
25.00	0.014	0.014	0.017
25.00	0.048	0.048	0.044
25.00	0.015	0.015	0.015
35.00	0.090	0.090	0.090
39.76	0.111	0.111	0.108
39.90	0.003	0.002	0.003
39.90	0.080	0.080	0.075
45.00	ND	ND	ND
49.76	0.030	0.030	0.042
50.00	0.038	0.038	0.043
50.00	0.011	0.011	0.012
50.00	0.152	0.121	0.124
60.00	0.011	0.011	0.012
60.00	ND	ND	ND
62.50	0.032	0.032	0.035
65.00	0.014	0.014	0.014
100.00	0.030	0.032	0.029
100.00	0.029	0.029	0.028
Promedio	0.0423	0.0405	0.0415

Tabla 9. Error promedio en la temperatura

PRESIÓN (mmHg)	CLÁSICA	SANDOVAL 2P	SANDOVAL 3P
	Error (°C)	Error (°C)	Error (°C)
60	0.484	0.417	0.397
100	0.316	0.310	0.273
200	0.549	0.203	0.156
200	1.172	0.311	0.280
200	0.272	0.149	0.063
350	0.428	0.133	0.107
350	1.202	0.330	0.310
350	0.711	0.269	0.273
500	0.852	0.293	0.269
500	0.595	0.192	0.193
735	0.886	0.400	0.378
760	0.738	0.365	0.176
760	0.542	0.223	0.180
760	0.363	0.072	0.068
760	0.324	0.095	0.039
760	0.468	0.326	0.323
760	0.454	0.448	0.370
760	0.338	0.162	0.151
760	0.368	0.214	0.108
760	0.558	0.164	0.146
760	0.384	0.247	0.082
760	0.636	0.170	0.147
760	0.425	0.117	0.103
760	0.681	0.167	0.169
760	0.292	0.183	0.060
760	0.362	0.205	0.197
760	0.615	0.090	0.091
760	0.326	0.156	0.150
760	0.528	0.160	0.153
760	0.453	0.315	0.227
760	0.292	0.183	0.060
760	0.247	0.157	0.034
760	0.343	0.234	0.158
760	0.491	0.216	0.162
760	0.317	0.127	0.123
760	0.862	0.495	0.473
760	0.274	0.170	0.134
2280	0.882	0.490	0.492
2280	0.369	0.253	0.118
2280	0.589	0.210	0.212
3206	0.685	0.375	0.266
3800	0.604	0.217	0.223
3800	0.548	0.269	0.190
3800	0.535	0.193	0.199
Promedio	0.531	0.238	0.193

Tabla 10. Error máximo en la temperatura

PRESIÓN (mmHg)	CLÁSICA	SANDOVAL 2P	SANDOVAL 3P
	Error (°C)	Error (°C)	Error (°C)
60	1.541	1.541	1.541
100	1.225	1.225	1.225
200	1.136	0.653	0.653
200	1.772	0.859	0.759
200	0.764	0.359	0.395
350	0.902	0.649	0.649
350	1.763	1.055	0.874
350	1.117	1.039	1.039
500	1.466	0.541	0.682
500	0.973	0.785	0.785
735	1.965	0.919	0.960
760	1.506	0.667	0.651
760	1.136	0.532	0.563
760	0.727	0.204	0.213
760	0.723	0.186	0.143
760	0.940	0.914	0.859
760	1.207	1.247	1.444
760	0.693	0.800	0.846
760	1.022	0.577	0.334
760	1.166	0.514	0.475
760	1.235	0.509	0.309
760	0.817	0.419	0.356
760	0.852	0.292	0.212
760	1.519	0.963	0.956
760	0.782	0.301	0.133
760	0.961	0.617	0.662
760	0.969	0.330	0.328
760	0.608	0.418	0.434
760	0.926	0.499	0.499
760	2.711	2.310	2.331
760	0.782	0.301	0.133
760	0.937	0.342	0.061
760	0.606	0.452	0.292
760	0.941	0.619	0.563
760	0.722	0.353	0.289
760	4.044	4.941	4.705
760	0.573	0.286	0.263
2280	4.587	3.751	3.494
2280	1.112	0.698	0.476
2280	1.322	0.738	0.702
3206	1.417	0.848	0.658
3800	1.062	1.700	1.675
3800	1.644	0.900	0.577
3800	1.047	0.763	0.739
Promedio	1.271	0.878	0.817

Tabla 11. Error absoluto en la composición del vapor

PRESIÓN (mmHg)	CLÁSICA	SANDOVAL 2P	SANDOVAL3P
	Error	Error	Error
60	0.026	0.025	0.025
100	0.018	0.017	0.017
200	0.013	0.010	0.010
200	0.022	0.014	0.012
200	ND	ND	ND
350	0.012	0.007	0.007
350	0.022	0.010	0.011
350	ND	ND	ND
500	0.016	0.007	0.008
500	ND	ND	ND
735	0.025	0.016	0.016
760	0.029	0.023	0.021
760	0.012	0.016	0.016
760	0.008	0.003	0.003
760	0.015	0.010	0.010
760	0.008	0.006	0.006
760	0.013	0.013	0.011
760	0.008	0.007	0.006
760	0.010	0.005	0.003
760	0.015	0.005	0.004
760	0.010	0.004	0.003
760	0.010	0.005	0.006
760	0.012	0.009	0.010
760	0.015	0.007	0.007
760	0.007	0.004	0.004
760	0.022	0.016	0.015
760	0.011	0.003	0.003
760	0.013	0.011	0.011
760	ND	ND	ND
760	0.010	0.005	0.003
760	0.007	0.004	0.004
760	0.008	0.004	0.003
760	0.011	0.009	0.009
760	0.014	0.011	0.011
760	0.010	0.005	0.005
760	0.014	0.011	0.012
760	ND	ND	ND
2280	0.013	0.010	0.010
2280	ND	ND	ND
2280	0.014	0.010	0.009
3206	0.028	0.018	0.017
3800	0.017	0.016	0.016
3800	ND	ND	ND
3800	0.013	0.011	0.011
Promedio	0.012	0.008	0.008

Tabla 12. Error máximo en la composición del vapor

PRESIÓN (mmHg)	CLÁSICA	SANDOVAL 2P	SANDOVAL3P
	Error	Error	Error
60	0.068	0.074	0.073
100	0.045	0.046	0.045
200	0.035	0.034	0.033
200	0.036	0.036	0.040
200	0.000	0.000	0.000
350	0.028	0.018	0.017
350	0.039	0.023	0.026
350	ND	ND	ND
500	0.036	0.015	0.017
500	ND	ND	ND
735	0.043	0.031	0.030
760	0.061	0.066	0.061
760	0.037	0.036	0.032
760	0.020	0.009	0.008
760	0.040	0.029	0.026
760	0.020	0.020	0.018
760	0.039	0.040	0.043
760	0.029	0.023	0.025
760	0.030	0.017	0.011
760	0.034	0.031	0.033
760	0.029	0.012	0.009
760	0.021	0.014	0.017
760	0.055	0.040	0.039
760	0.039	0.024	0.024
760	0.017	0.013	0.009
760	0.052	0.038	0.036
760	0.024	0.007	0.007
760	0.032	0.033	0.031
760	ND	ND	ND
760	0.026	0.011	0.010
760	0.017	0.013	0.009
760	0.020	0.012	0.006
760	0.050	0.041	0.038
760	0.076	0.079	0.079
760	0.028	0.018	0.017
760	0.055	0.038	0.039
760	ND	ND	ND
2280	0.040	0.032	0.027
2280	ND	ND	ND
2280	0.044	0.028	0.028
3206	0.087	0.066	0.062
3800	0.089	0.075	0.073
3800	ND	ND	ND
3800	0.034	0.019	0.019
Promedio	0.0388	0.0305	0.0294

Tabla 13. Error absoluto en la presión

T (° C)	CLÁSICA	SANDOVAL 2P	SANDOVAL 3P
	Error (kPa)	Error (kpa)	Err (kpa)
24.99	0.167	0.088	0.024
25.00	0.632	0.277	0.272
25.00	0.652	0.319	0.296
25.00	0.139	0.111	0.020
35.00	0.229	0.208	0.214
39.76	0.490	0.376	0.150
39.90	0.955	0.509	0.442
39.90	0.289	0.245	0.129
45.00	1.000	0.932	0.690
49.76	1.000	0.932	0.690
50.00	1.095	0.354	0.366
50.00	0.520	0.291	0.242
60.00	1.340	0.223	0.195
60.00	0.308	0.193	0.088
62.50	1.261	0.375	0.318
65.00	1.480	0.433	0.389
100.00	2.261	1.835	1.576
100.00	3.270	2.660	2.283
Promedio	0.949	0.576	0.466

Tabla 14. Error máximo en la presión

T (°C)	CLASICA	SANDOVAL 2P	SANDOVAL 3P
	Error (kpa)	Error (kpa)	Error (kpa)
24.99	0.339	0.181	0.051
25.00	1.499	1.499	1.499
25.00	1.153	1.152	1.152
25.00	0.283	0.170	0.039
35.00	0.859	0.946	0.941
39.76	0.982	1.147	0.606
39.90	2.150	2.012	1.889
39.90	0.610	0.669	0.610
45.00	3.532	3.026	3.662
49.76	3.532	3.026	3.662
50.00	1.793	0.764	0.891
50.00	1.458	0.769	0.855
60.00	2.609	0.616	0.596
60.00	0.602	0.461	0.461
62.50	2.259	0.975	0.571
65.00	2.651	2.031	2.031
100.00	5.940	5.614	5.163
100.00	9.062	8.650	8.025
Promedio	2.295	1.873	1.817

Tabla 15. Error absoluto en la composición del vapor

T(°C)	CLASICA	SV2P	SANDOVAL3P
	Error	Error	Error
24.99	0.008	0.004	0.001
25.00	0.016	0.009	0.008
25.00	0.012	0.014	0.014
25.00	0.008	0.005	0.003
35.00	0.013	0.012	0.012
39.76	0.045	0.038	0.034
39.90	0.015	0.005	0.008
39.90	0.039	0.036	0.031
45.00	0.016	0.011	0.011
49.76	0.018	0.013	0.013
50.00	0.012	0.015	0.015
50.00	0.008	0.004	0.004
60.00	0.021	0.007	0.007
60.00	ND	ND	ND
62.50	0.012	0.014	0.014
65.00	0.009	0.005	0.005
100.00	0.010	0.011	0.010
100.00	0.011	0.001	0.011
Promedio	0.0160	0.0120	0.0117

Tabla 16. Error máximo en la composición de vapor

T(°C)	CLASICA	SANDOVAL 2P	SANDOVAL3P
	Error	Error	Error
24.99	0.044	0.015	0.002
25.00	0.035	0.022	0.022
25.00	0.041	0.043	0.046
25.00	0.019	0.009	0.007
35.00	0.063	0.068	0.068
39.76	0.106	0.110	0.104
39.90	0.026	0.010	0.017
39.90	0.073	0.076	0.074
45.00	0.059	0.045	0.039
49.76	0.059	0.045	0.039
50.00	0.059	0.034	0.033
50.00	0.032	0.015	0.012
60.00	0.054	0.032	0.032
60.00	ND	ND	ND
62.50	0.052	0.032	0.029
65.00	0.028	0.016	0.015
100.00	0.032	0.038	0.036
100.00	0.030	0.037	0.034
Promedio	0.0477	0.0380	0.0359

Tabla 17 . Sistemas

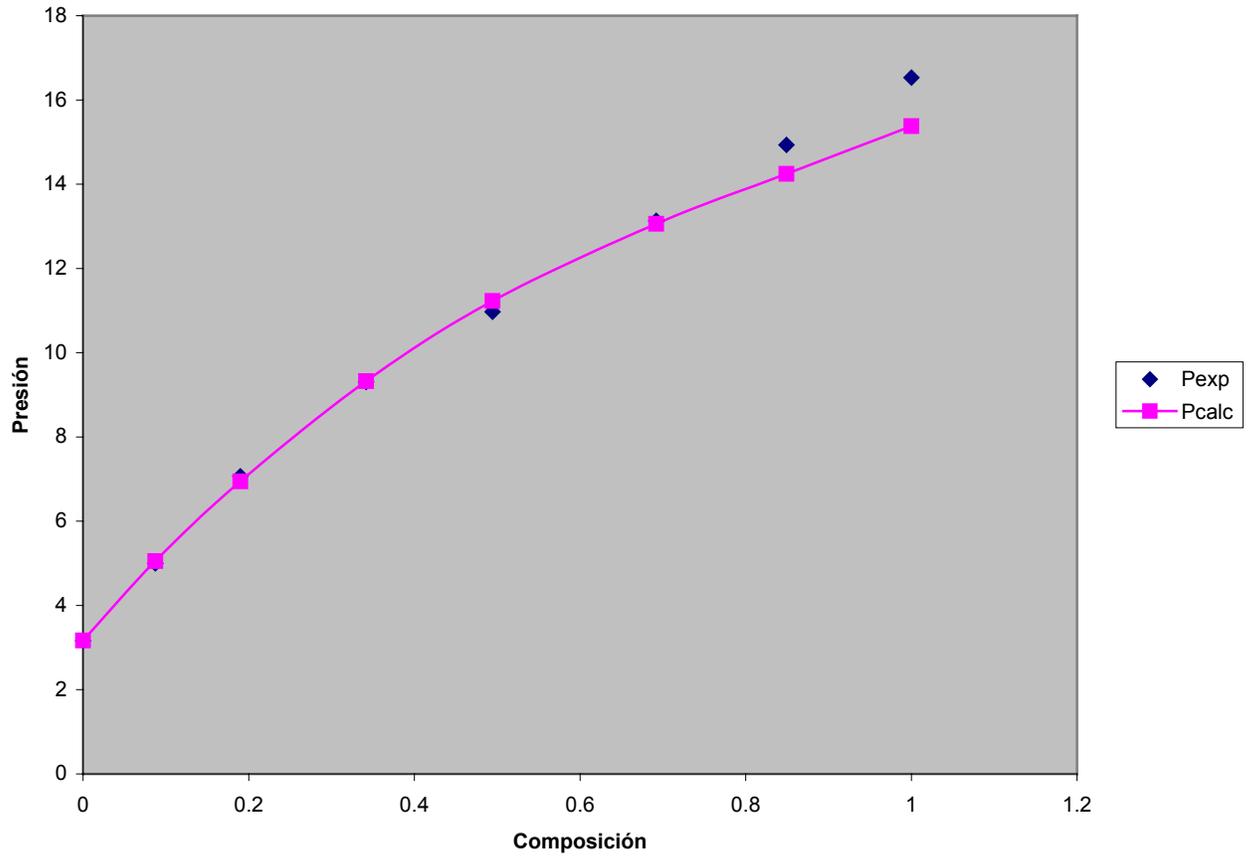
Autor	Revista	Año	Vol. Pág.	T,o P	Disp
Plewes A et al	Can J Technol	1954	32, 133		No
Green S J and Vener R E	Ind Eng Chem	1955	47, 103	P	Si
Melnikov, Tsirlin	Zh Prikl Khim (Leningrad)	1956	29, 1159		No
Olevskii, Golubev	Tr GIAP	1956	(6),45	P	Si
Swami, Rao, Rao	Trans. Indian Inst. Chem. Eng	1956	9,32	P	Si
Oiwa I T	Sci Rep Tohoku Univ Ser 1	1957	41, 129		No
Schulek, Pungor, Trompler	Mikrochim Acta	1957	85		No
Ocon, Rebolleda	An R Soc Esp Fis Quim Ser B	1958	54, 525		No
Schroeder W	Chem-Ing-Tech	1958	30, 523		No
Macarron A.	Rev R Acad Cienc Exac Madrid	1959	53, 537		No
Macarron A.	Rev R Acad Cienc Exac Madrid	1959	53, 607		No
Ellis S. R. Et al.	Trans. Inst. Chem. Eng	1960	52, 385		No
Trompler, Schulek, Pungor	Ann Univ Sci Budap	1960	2, 53 CA56:5449		No
Gelbin D	Chem. Tech. (Leipzig)	1961	13, 710		No
Ramalho, Tiller, et al.	Ind Eng Chem	1961	53, 895	P	Si
Akita k and Yoshida F	J Chem Eng Data	1963	8, 484		No
Ellis and Rose	Birm. Univ. Chem Eng.	1963	14, 45		No
Gorbunov A N Susarev M.	Zh Prikl Khim (Leningrad)	1963	36, 2021		No
Dobroserdov L.	Khim Prom-st (Moscow)	1965	(1),45		No
Hiranuma , Hashiba.	Kagaku Kogaku	1966	30, 613		No
Hirata M, Suda S	Kagaku Kogaku	1967	31, 759		No
Schuberth H	Dtsch Akad Wiss Berlin	1967	9(1)41CA68:81776		No
Kojima, Kato, et al.	Kagaku Kogaku	1968	32, 337		No
Kojima, Toshigi, et al.	Kagaku Kogaku	1968	32, 149		No
Broul et al	Collect Czech Chem Commun	1969	34, 3428	T	Si
Dalager P	J Chem Eng Data	1969	14, 298	P	Si
Idoux J P	J Chem Educ	1969	46, 532		No
Kojima, Kato	Kagaku Kogaku	1969	33, 769 CA71:114514	P	Si
Lender,Chernysh, et al.	Khim Prom-st (Moscow)	1969	(2), 155		No
Ratcliff, Chao	Can J Chem Eng	1969	47, 148	T	Si
Kato, Konishi, Hirata.	J Chem Eng Data	1970	15, 435		No
Kato, Konishi, Hirata.	J Chem Eng Data	1970	15, 501		No
Kohoutova, Suska, Novak.	Collect Czech Chem Commun	1970	35, 3210	P	Si
Lesteva, Ogorodnikov.	Zh Prikl Khim (Leningrad)	1970	43, 1574		No
Sebastiani et al	Ann. Chim (Rome)	1970	60, 45		No
Fleisher J	Chem.-Ing.-Tech.	1971	43, 1218		No
Karaseva, Frolov	Nauch Konf Yarosl Technol Inst	1971	178,CA 77:118866		No
Ochi, Kojima	Kagaku Kogaku	1971	35, 583		No
Tasev, Petrov	God Vissh Khim-TeknoI Inst	1971	8, 231CA79:108579		No
Maripuri, Ratcliff	J Chem Eng Data	1972	17, 366	P	Si
Pryanikova, Efremova	Fiz Khim Rastvorov	1972	228 CA78:8461		No
Zharov , Pervukhin	Zh Fiz Khim	1972	46, 1970	T	Si
Fleisher J	Chem.-Ing.-Tech.	1973	45, 74		No
Verhoeve, De Schepper	J Appl Chem Biotechnol	1973	23, 607	P	Si
Schuberth H	Phys Chem (Leipzig)	1974	255, 165	T	SI

Autor	Revista	Año	Vol. Pág.	T 6 P	Disp.
Van Zandijcke, Verhoeve	J Appl Chem Biotechnol	1974	24, 709	P	Si
Hakuta et al	Nippon Kaisui Gakkaishi	1976	29, 247		No
McGlashan, Williamson	J Chem Eng Data	1976	21, 196	T	Si
Cori L and Delogu P	Adv Sep Sci	1978	287 CA91:45113		No
Hall, Mash, Pemberton	Natl Phys Lab Div Chem Stand	1979	(95),1 CA90:193177		No
Kooner, Phutela, Fenby	Aust J Chem	1980	33, 9 CA93:45463	T	Si
Christian et al	J Solution Chem	1981	10, 101		No
Pinder K	Can J Chem Eng	1981	59, 96		No
Ikari, Hatate, Futai, et al.	J Chem Eng Data	1985	30, 163		No
Snyavskaya Yarym, K.	Gazov Prom-st	1985	(2)26		No
Vanrobaeys D.	Bull Soc Chim Belg	1985	94, 15	P	Si
Alekperov et al	Gazov Prom- st	1986	(10), 27		No
Ochi, Kojima	J Chem Eng Jpn	1987	20, 6		No
Zong Z, Yang, Zheng	Ranliao Huaxue Xuebao	1987	15(1),32		No
Fu J Wang K	Huagong Xuebao	1988	39, 64		No
Kotsarenko, Yarym, K.	Zh Prikl Khim (Leningrad)	1989	62, 1990		No
Morrison, Baker, M.	J Chem Eng Data	1990	35, 395		No
Zielkiewicz and Oracz	Fluid Phase Equilibria	1990	59, 279	P	Si
Bennett G.W	J.Chem.Educ	1929	6, 1544	P	Si
Bredig G , Bayer R	Z.Phys.Chem	1972	130, 1	T	Si
Bredig G , Bayer R	Z.Phys.Chem	1972	130,1	T	Si
Bredig G , Bayer R	Z.Phys.Chem	1972	130,1	P	Si
Broul M. et al	Collect. Czech. Chem. commun	1969	34, 3428	T	Si
Butler A.V Thomson et al	J.Chem.Soc	1933	, 674	T	Si
Dalager P	J.Chem.Eng.Data	1969	14, 298	P	Si
Dulitskaya K.A	ZH.Obshch.Khim	1945	15, 9	T	Si
Dulitskaya K.A	ZH.Obshch.Khim	1945	15, 9	T	Si
Dulitskaya K.A	ZH.Obshch.Khim	1945	15, 9	T	Si
Dunlop J.G	M.S.Thesis B. Polytechn.Inst	1948		P	Si
Griswold J , Wong S.Y	Chem.Eng.Prog.Symp.Ser	1952	3, (48,18)	T	Si
Hirata M . Et al	Computer A. Data Book VLE	1975		P	Si
Hirata M . Et al	Computer A. Data Book VLE	1975		P	Si
Huges H.E , Maloney	Chem. Eng .Prog	1952	48, 192	T	Si
McGlashan, Williamson	J.Chem.Eng.Data	1976	21, 196	T	Si
McGlashan, Williamson	J.Chem.Eng.Data	1976	21, 196	T	Si
McGlashan, Williamson	J.Chem.Eng.Data	1976	21, 196	T	Si
Ocon J , Taboada C	An .Real.Soc.Espan.F y Q	1959	558(3) , 255	P	Si
Olevsky V.M Golubev	TR.Giap VYP	1956	6, 45	P	Si
Olevsky V.M Golubev	TR.Giap VYP	1956	6, 45	P	Si
Olevsky V.M Golubev	TR.Giap VYP	1956	6, 45	P	Si
Olevsky V.M Golubev	TR.Giap VYP	1956	6, 45	P	Si
Olevsky V.M Golubev	TR.Giap VYP	1956	6, 45	P	Si
Othmer D.F Benenati R.F	Ind Eng Chem	1945	37, 299	P	Si
Othmer D.F Benenati R.F	Ind Eng Chem	1945	37, 299	P	Si
Othmer D.F Benenati R.F	Ind Eng Chem	1945	37, 299	P	Si
Othmer D.F Benenati R.F	Ind Eng Chem	1945	37, 299	P	Si
Pascal P,Dupuy, et al	Bull.Soc.Chim.France	1921	29, 9	P	Si
Ratcliff, Chao	Can.J.Chem.Eng	1969	47, 148	T	Si
Reamer H.H,Sage B.H.	Ind Eng Chem	1952	44, 609	T	Si
Reamer H.H,Sage B.H.	Ind Eng Chem	1952	44, 609	T	Si

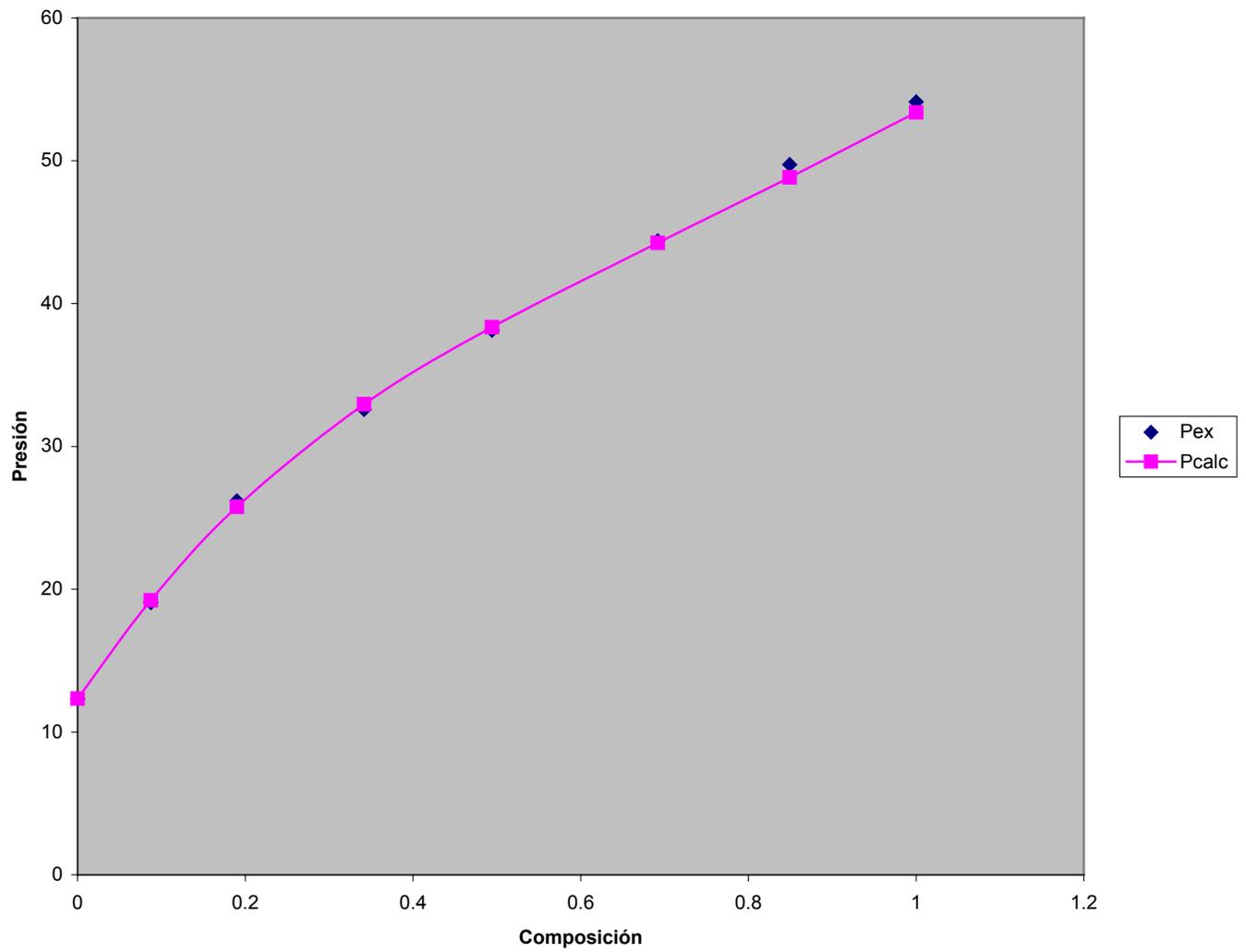
Autor	Revista	Año	Vol. Pág	T ó P	Disp.
Kharin S.E, Pereligin , et al	Khim.Khim.Technol	1969	12 , 1965	P	Si
Kojima K,Kato M	Kagaku Kogaku	1969	33 , 769	P	Si
Kojima K,Kato M	Kagaku Kogaku	1969	33 , 769	P	Si
Kojima K,Kato M	Kagaku Kogaku	1969	33 , 769	P	Si
Kojima K,Kato M	Kagaku Kogaku	1969	33 , 769	P	Si
Kojima K,Kato M	Kagaku Kogaku	1969	33 , 769	P	Si
Kojima K,Kato M	Kagaku Kogaku	1969	33 , 769	P	Si
Kooner,Phutela R.C	Aust J Chem	1980	33 , 9	T	Si
Wrewsky M	Z.Phys.Chem	1913	81 , 1	T	Si
Kiyofumi Kurihara,M.	J.Chem.Eng.Data	1933	38 , 446	P	Si
J.Zielkiewicz	Fluid Phase Equilibria	1990	, 59	T	Si
J.Zielkiewicz	Fluid Phase Equilibria	1990	, 59	P	Si
Bennett G.W	J.Chem.Educ	1929	6 , 1544	P	Si
Hall, Mash, Pemberton	NPL Report Chem	1979		T	Si
Schuberth H	Z.Phys.Chem	1974	255,165	T	Si
Ocon J , Rebolleda F.	An.Real.soc.esp.de fis. Y quim	1958	54B(7-8),525	P	Si
Olevsky V.M Golubev	TR.Giap VYP	1956	6,45	P	Si
Uchida S.Ogawa.et al	Kagaku kikai Chem.Eng	1953	17,191	P	Si
Van Zandijke,Verhoeve	J.Appl.Chem.Biotechnol	1974	24,709	P	Si
Kharin.S.E Perelygin	Khim.Khim .Technol	1969	121,695	P	Si
Ocon J Rebolleda	An R Soc Esp Fis Quim Ser B	1958	54B(7-8),525(1958)	P	Si
Uchida S.Ogawa.et al	Kagaku kikai Chem.Eng	1953	17,191	P	Si
Hirata M.Suda	Kagaku Kogaku	1967	31,759	P	Si
Kojima.Tochigi	Kagaku Kogaku	1968	32,149	P	Si
Novella	An.Real.soc.esp.de fis. Y quim	1952	48,397	P	Si
Swami, Rao, Rao	Trans.Indian.Inst.Chem	1956	9,32	P	Si
Uchida S.Ogawa.et al	J.Soc:Chem.Ind.Jap	1934	37,525	P	Si

APÉNDICE B
GRÁFICAS PRESIÓN vs COMPOSICIÓN
EMPLEANDO UNA NUEVA REGLA DE MEZCLADO

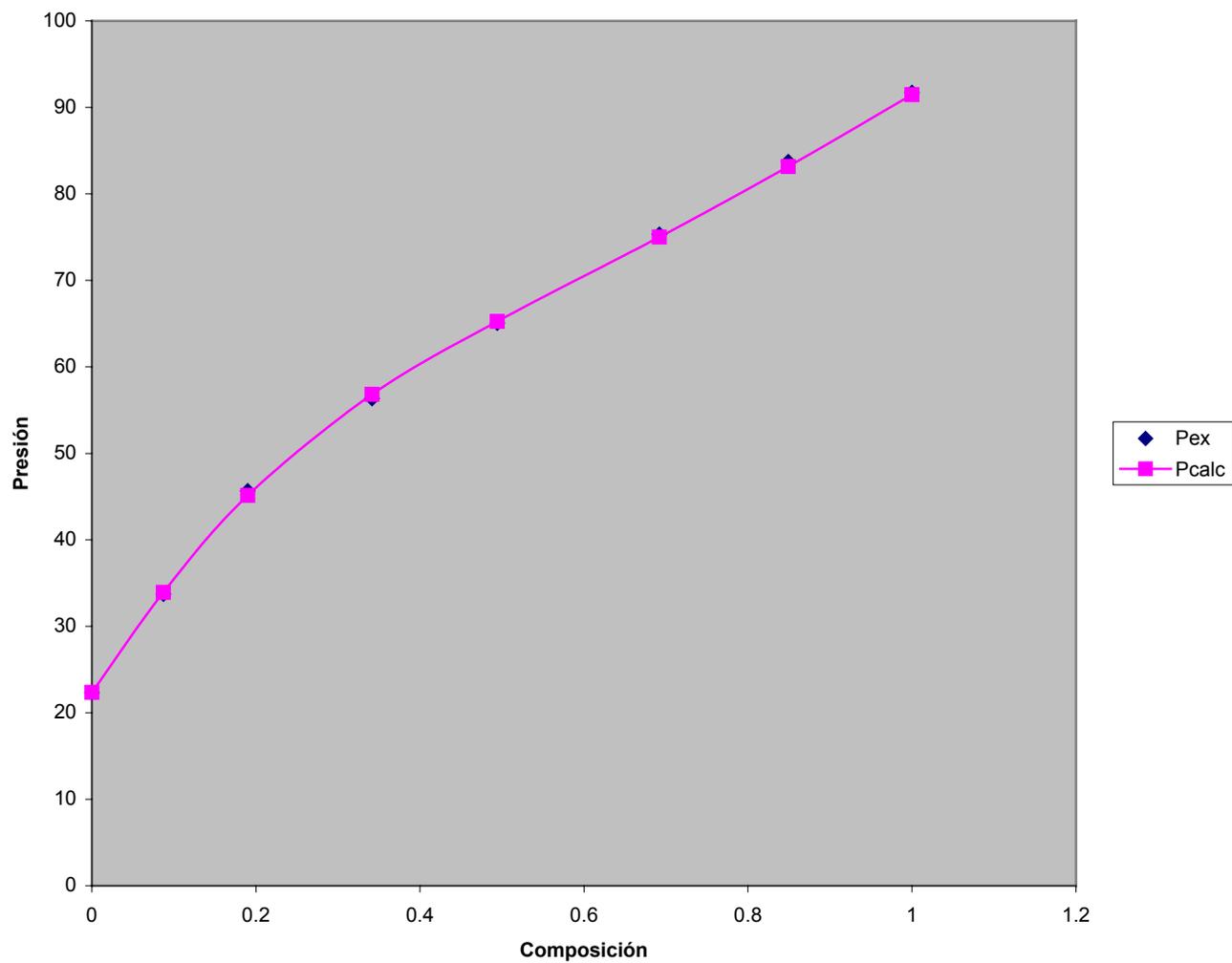
VARIACIÓN DE LA PRESIÓN CON LA COMPOSICIÓN SISTEMA METANOL-AGUA 298.15°K



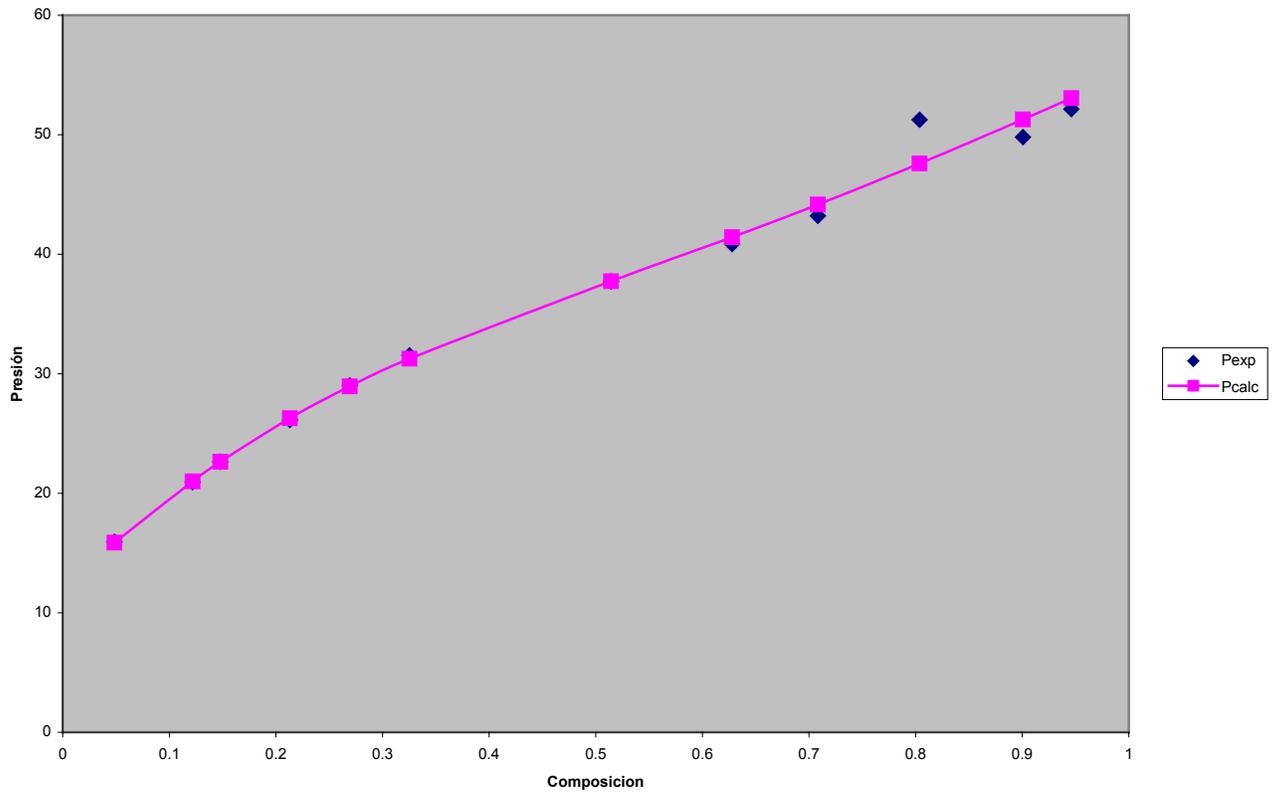
VARIACIÓN DE LA PRESIÓN CON LA COMPOSICIÓN SISTEMAS METANOL-AGUA 335.65°K



VARIACIÓN DE LA PRESIÓN CON LA COMPOSICIÓN SISTEMA METANOL-AGUA 335.65°K



VARIACIÓN DE LA PRESIÓN CON LA COMPOSICIÓN SISTEMA METANOL-AGUA 322.91°K



APÉNDICE C
ELABORACIÓN DE UN DIAGRAMA DE FASES
METANOL-H₂O
EN EL LABORATORIO DE FISICOQUIMICA

MEZCLAS AZEOTRÓPICAS

Las mezclas ideales o que se apartan muy poco del comportamiento ideal, pueden separarse en sus constituyentes por destilación fraccionada. Si las desviaciones respecto a la ley de Raoult son tan notorias que producen un máximo o un mínimo en la curva de presión de vapor, entonces aparece un máximo o un mínimo correspondiente en la curva de la temperatura de ebullición. Estas mezclas no pueden separarse completamente en sus constituyentes por destilación fraccionada. Si la curva de presión de vapor tiene un máximo o un mínimo, entonces, en ese punto, las curvas de vapor y líquido deben ser tangentes y el líquido y el vapor tendrán la misma composición. La mezcla que tiene una presión de vapor máxima o mínima se denomina azeotrópica.

Se considera el sistema ilustrado en la figura (A) que muestra una temperatura máxima de ebullición. Si se calienta una mezcla de composición azeotrópica, descrita por el punto a , el vapor se formara primero a la temperatura t ; este vapor tiene la misma composición que el líquido; por tanto, el destilado obtenido tendrá exactamente la misma composición que el líquido original, no hay separación. Si se calienta una mezcla descrita por b , la primera señal de vapor se forma a t' , con la composición v' . Este vapor es más rico en el componente de mayor temperatura de ebullición. La destilación fraccionada separaría a la mezcla en componente puro 1 contenido en el destilado, y dejaría la mezcla azeotrópica en el recipiente. Una mezcla descrita por c herviría primero a t'' y el vapor tendría la composición v'' . La destilación de esta mezcla produciría el componente puro 2, contenido en el destilado, y la mezcla azeotrópica permanecería en el recipiente de destilación.

El comportamiento de las mezclas azeotrópicas de temperatura de ebullición mínima, ilustrado en la figura B, es análogo. El azeotrópo destila sin cambio. Una mezcla descrita por b hierve primero a la temperatura t , teniendo el vapor una composición v . El fraccionamiento de esta mezcla produce azeotropos en el destilado y el componente puro 1 permanece en el recipiente de destilación. Análogamente, el fraccionamiento de una mezcla descrito por c producirá el azeotrópo en el destilado y dejará componente puro 2 en el recipiente.

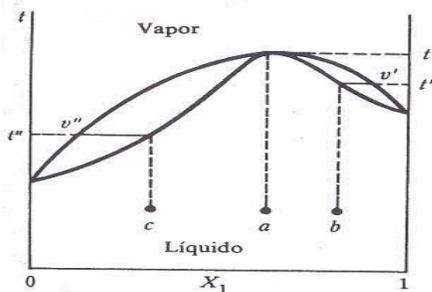


Fig. A Diagrama t - X con temperatura de ebullición máxima.

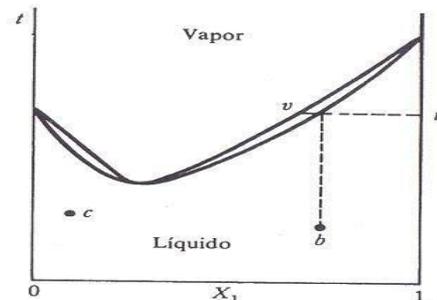


Fig. B Diagrama t - X con temperatura de ebullición mínima.

DETERMINACIÓN DEL ELV EN EL LABORATORIO DE FISCOQUIMICA

Los datos del equilibrio liquido-vapor se determinan con un alto grado de precisión empleando aparatos especializados, sin embargo, no se encuentran disponibles para usarlos en los laboratorios de fisicoquímica, tales experimentos son usualmente desarrollados con aparatos muy simples y esto lleva a que los resultados presenten márgenes de error grandes.

Existe hoy en día un equipo para determinar el equilibrio liquido-vapor en el laboratorio. es fácil de operar, llega al equilibrio muy rápidamente y proporciona excelentes datos. Este equipo consiste de un aparato de Cottrell al cual se le ha adicionado un termómetro con grado de precisión graduado en 0.1°C , una llave de paso tipo T; Un brazo de la llave sirve como reflujo, un segundo brazo abre el botón del matraz y un tercero sirve como tubo de muestreo.

Se desarrollo en el laboratorio de Fisicoquímica un experimento para determinar el equilibrio liquido-vapor en un sistema etanol-agua empleando el equipo de Cottrell y se llego a lo siguiente:

PROCEDIMIENTO

Elaboración de grafica patrón

- En 9 tubos de ensaye se realizan las mezclas de etanol-agua y en dos tubos más se tienen agua y etanol puros.
- Se limpia el refractómetro y se calibra.
- Se toma una muestra de cada una de las mezclas así como de los componentes puros y se mide su índice de refracción.
- Conociendo las cantidades de los componentes y los índices de refracción se traza la grafica patrón.

Elaboración de grafica H₂O-Metanol

- En un aparato Cottrell se deposita 50 ml de agua y se va agregando cierta cantidad de etanol determinando la temperatura de ebullición en el equilibrio. A cada una de las muestras se mide su índice de refracción, para conocer la composición de la muestra será necesario apoyarse en la grafica patrón.

Elaboración de grafica Metanol-H₂O

- En un aparato Cottrell se deposita 50 ml de etanol y se va agregando cierta cantidad de agua determinando la temperatura de ebullición en el equilibrio. A cada una de las muestras se mide su índice de refracción, para conocer la composición de la muestra será necesario apoyarse en la grafica patrón.

GRÁFICA PATRON

MEZCLA	VOLUMEN METANOL (ml)	VOLUMEN H ₂ O (ml)	I.R	MASA DE METANOL	MASA DE AGUA	MASA TOTAL
1	5	0.0	1.3270	3.957	0.000	3.957
2	4.5	0.5	1.3315	3.561	0.499	4.060
3	4.0	1.0	1.3480	3.165	0.998	4.163
4	3.5	1.5	1.3400	2.769	1.497	4.266
5	3.0	2.0	1.3410	2.374	1.996	4.370
6	2.5	2.5	1.3420	1.978	2.495	4.473
7	2.0	3.0	1.3405	1.582	2.994	4.576
8	1.5	3.5	1.3390	1.187	3.493	4.680
9	1.0	4.0	1.3365	0.791	3.992	4.783
10	0.5	4.5	1.3340	0.395	4.491	4.886
11	0.0	5.0	1.3320	0.000	4.990	4.990

%W H ₂ O	%W METANOL	MOLES DE METANOL	MOLES DE H ₂ O	MOLES TOTALES	x H ₂ O	x Metanol
0.000	100.00	0.124	0.000	0.124	0.000	1.00
12.290	87.710	0.111	0.028	0.139	0.199	0.80
23.970	76.030	0.099	0.055	0.154	0.359	0.64
35.084	64.916	0.087	0.083	0.170	0.490	0.51
45.673	54.327	0.074	0.111	0.185	0.599	0.40
55.773	44.227	0.062	0.139	0.200	0.692	0.31
65.417	34.583	0.049	0.166	0.216	0.771	0.23
74.635	25.365	0.037	0.194	0.231	0.840	0.16
83.455	16.545	0.025	0.222	0.247	0.900	0.10
91.903	8.097	0.012	0.250	0.262	0.953	0.05
100.000	0.000	0.000	0.277	0.277	1.000	0.00

DIAGRAMA DE FASES

T °C	I.R DESTILADO	%W METANOL DESTILADO	%W H₂O DESTILADO	I.R RESIDUO	%W METANOL RESIDUO	%W H₂O RESIDUO
58.4	1.3270	100.00	0.00	1.3270	100.00	0.00
59.1	1.3275	99.80	0.20	1.3319	98.17	1.83
60.8	1.3315	92.50	7.50	1.3329	96.04	3.96
63.5	1.3358	89.24	10.76	1.3370	86.05	13.95
65.4	1.3363	87.95	12.05	1.3406	74.08	25.92
67.5	1.3369	86.33	13.67	1.3412	71.45	28.55
69.4	1.3372	85.50	14.50	1.3415	70.10	29.90
73.7	1.3396	77.93	22.07	1.3420	67.32	32.68
70.4	1.3340	87.00	13.00	1.3400	29.00	71.00
73.3	1.3385	70.00	30.00	1.3405	61.00	39.00
76.7	1.3395	68.00	32.00	1.3380	19.50	80.50
79.0	1.3410	62.00	38.00	1.3365	15.50	84.50
83.7	1.3400	29.00	71.00	1.3360	13.50	86.50
88.3	1.3395	23.00	77.00	1.3340	8.09	91.91
91.9	1.3345	7.50	92.50	1.3320	4.50	95.50
93.1	1.3323	0.00	100.00	1.3323	0.00	100.00

GRAFICA PATRON

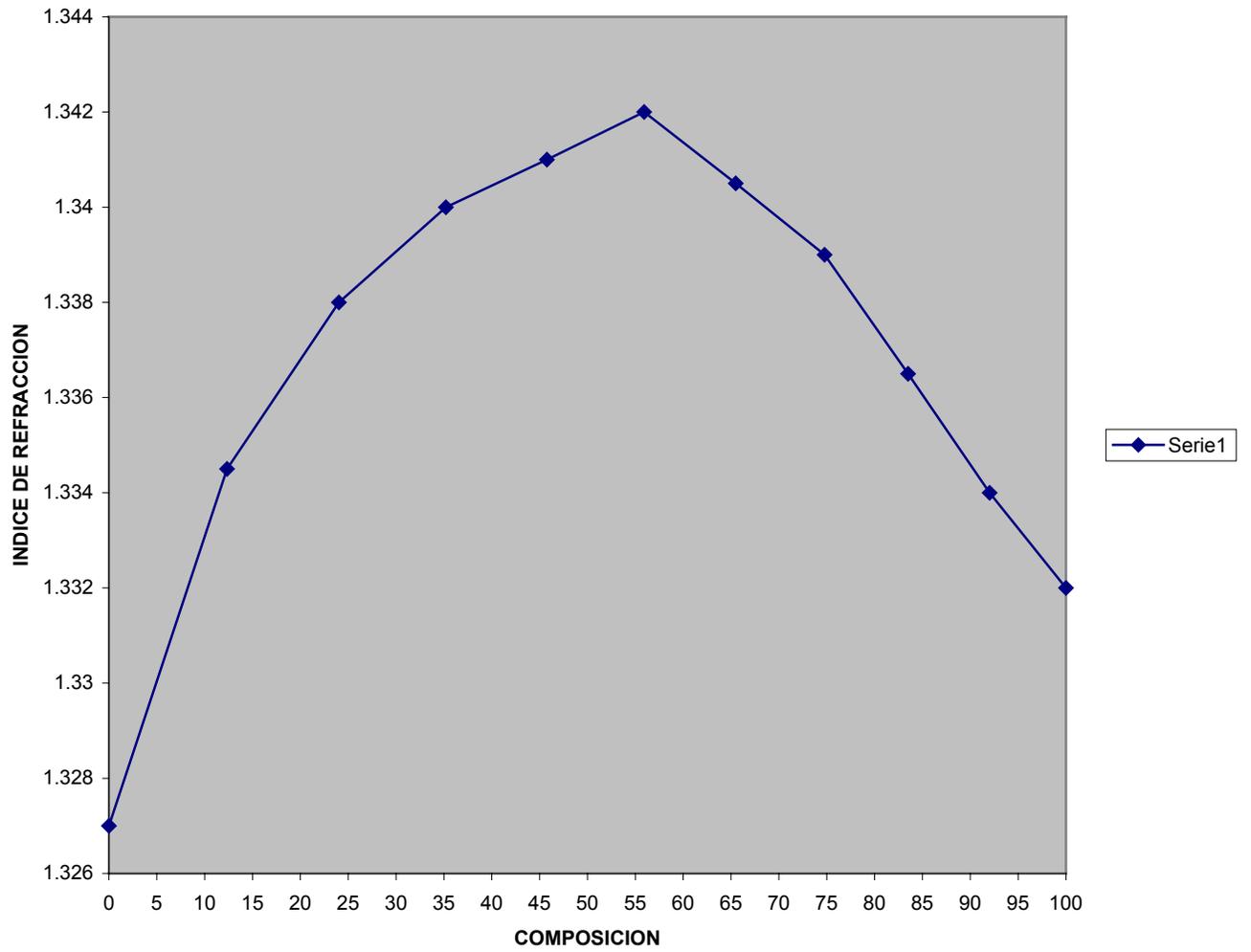


DIAGRAMA DE FASES EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOR SISTEMA METANOL-AGUA
760 mmHg

