



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
'ZARAGOZA'

MATERIAL DIDÁCTICO DE LA
SEGUNDA UNIDAD DE LA
ASIGNATURA DE TERMODINÁMICA
QUÍMICA

TESIS

Que para obtener el título de

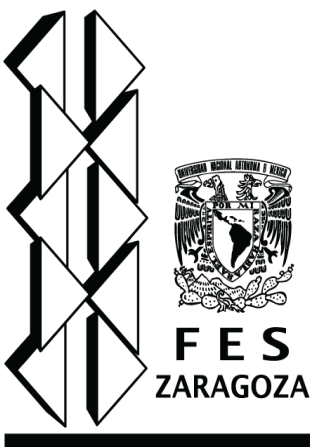
Ingeniero Químico

P R E S E N T A

Adrián Cruz García

DIRECTOR DE TESIS

I.Q. Blas Maldonado Sánchez



Ciudad de México, 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES "ZARAGOZA"

DIRECCIÓN

**JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN
ESCOLAR
P R E S E N T E.**

Comunico a usted que al alumno(a) **Cruz García Adrián**, con número de cuenta **9557761-8** de la carrera **Ingeniería Química**, se le ha fijado el día **27** del mes de **Septiembre** de **2019** a las **15:00 horas** para presentar su examen profesional, que tendrá lugar en la sala de exámenes profesionales del Campus II de esta Facultad, con el siguiente jurado:

PRESIDENTE	DR. RAFAEL SÁNCHEZ DIRZO
VOCAL	I.Q. BLAS MALDONADO SÁNCHEZ
SECRETARIO	M. EN I. ALEJANDRO JUVENAL GUZMÁN GÓMEZ
SUPLENTE	I.Q. ALDO FERNANDO VARELA MARTÍNEZ
SUPLENTE	M. EN I. OLGA BERENICE BENÍTEZ LÓPEZ

El título de la tesis que se presenta es: **Material didáctico de la segunda unidad de la asignatura de Termodinámica Química.**

Opción de Titulación: Convencional

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
CDMX; a 02 de Septiembre de 2019.

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES "ZARAGOZA"
DIRECCIÓN
DR. VICENTE JESUS HERNÁNDEZ ABAD
DIRECTOR

Vo Bo.
M. EN C. CESAR SAÚL VELASCO HERNÁNDEZ
JEFE DE LA CARRERA DE I. Q.

RECIBI:
OFICINA DE EXÁMENES PROFESIONALES
Y DE GRADO

AGRADECIMIENTOS:

Agradezco a dios por darme la vida, por tener salud, por darme un hijo maravilloso y por permitirme terminar una etapa de mis estudios.

A mi madre (D.E.P), por todo tu apoyo, cariño y sacrificios para poder brindarme mis estudios, gracias madre por hacerme una persona con valores, físicamente no estás conmigo pero siempre estas dentro de mi corazón. Te amo.

A mi padre por tu comprensión, apoyo y sacrificios.

A mi hijo Fernando Adrián que es un niño maravilloso e inteligente del que cada día aprendo cosas nuevas, eres mi mayor felicidad y orgullo, gracias hijo por todo tu apoyo y por todos los momentos felices que pasamos juntos. Te amo.

A mis hermanos María Elena, Tere, Noé, Marisol y Juan Carlos gracias por su apoyo que siempre me han brindado y por todos sus consejos, no soy una persona muy expresiva pero saben que los quiero mucho.

A mi asesor de tesis I.Q. Blas Maldonado Sánchez por todo tu apoyo, tiempo y dedicación para hacer posible este trabajo, gracias por brindarme tu amistad ya que tengo la fortuna de conocerte y ser compañero de la universidad y ahora en esta nueva etapa en la cual eres profesor y mantienes esa humildad que te caracteriza, gracias.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme una formación de excelencia y por ser mi segunda casa.

A todos, gracias.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Objetivos.....	1
Resumen.....	2
Introducción.....	3
CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
1.1 Propiedades Termodinámicas de un Sistema.....	7
1.2. Ecuación de Gibbs-Duhem.....	7
1.3. Potencial químico y equilibrio de fase.....	10
1.4. Propiedades molares parciales.....	12
1.5. Soluciones.....	14
1.5.1. Solución ideal.....	15
1.5.2. Regla de Lewis/Randall.....	17
1.5.3. Ley de Raoult.....	17
1.5.4. Soluciones no ideales.....	20
1.6. Fugacidad y Coeficiente de Fugacidad.....	20
1.6.1. Fugacidad y coeficiente de fugacidad: especies puras.....	24
1.6.2. Fugacidad de un líquido puro.....	27
1.6.3. Fugacidad y coeficiente de fugacidad: especies en solución.....	28
1.7. Funciones de exceso.....	30
1.8. La energía de Gibbs de exceso y el coeficiente de actividad.....	32
1.9. Cambios en la propiedad de mezclado.....	34
1.9.1. Funciones de mezcla en términos de coeficientes de actividad.....	35
CAPÍTULO 2. MODELOS DE COEFICIENTE DE ACTIVIDAD.....	37
2.1. Modelo de Margules de una constante.....	38
2.2. Modelo de Margules de dos constantes.....	40
2.3. Modelo de Van Laar.....	41
2.4. Modelo de Wilson.....	43
2.5. Modelo de NRTL (Renon).....	47
2.6. Modelo de UNIQUAC.....	50
2.7. Modelo de UNIFAC.....	54

CAPÍTULO 3. EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR.....	61
3.1. Equilibrio homogéneo y heterogéneo.....	62
3.2. Regla de las fases.....	62
3.3. Equilibrio líquido-vapor.....	65
3.3.1. Equilibrio líquido-vapor en soluciones ideales.....	67
3.3.2. Equilibrio líquido-vapor con fase líquida no ideal.....	74
3.3.3. Equilibrio líquido-vapor a altas presiones.....	80
3.4. Puntos de Burbuja y Rocío.....	87
3.5. Algoritmo para el cálculo de la presión de burbuja en sistemas multicomponentes para disoluciones no ideales.....	89
3.6. Algoritmo para el cálculo de la presión de rocío en sistemas multicomponentes para disoluciones no ideales.....	90
3.7. Algoritmo para el cálculo de la temperatura de burbuja en sistemas multicomponentes para disoluciones no ideales.....	91
3.8. Algoritmo para el cálculo de la temperatura de rocío en sistemas multicomponentes para disoluciones no ideales.....	92
3.9. Cálculo de la presión de burbuja y rocío para una mezcla binaria Acetona (1) – Hexano (2).....	93
3.10. Cálculo de la temperatura de burbuja y rocío para una mezcla binaria Ciclohexano (1) – Tolueno (2).....	101
CAPÍTULO 4. ALGORITMO PARA LOS MODELOS DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD.....	113
4.1. Algoritmo para la construcción del diagrama $P - x - y$ en sistemas binarios para disoluciones no ideales.....	114
4.2. Algoritmo para la construcción del diagrama $T - x - y$ en sistemas binarios para disoluciones no ideales.....	115
4.3. Algoritmo para el modelo de Margules de dos constantes.....	116
4.3.1. Diagrama $P - x - y$ de Margules.....	116
4.3.2. Diagrama $T - x - y$ de Margules.....	120
4.4. Algoritmo para el modelo de Van Laar.....	125
4.4.1. Diagrama $P - x - y$ de Van Laar.....	125

4.4.2. Diagrama $T - x - y$ de Van Laar.....	129
4.5. Algoritmo para el modelo de Wilson.....	134
4.5.1. Diagrama $P - x - y$ de Wilson.....	134
4.5.2. Diagrama $T - x - y$ de Wilson.....	139
4.6. Algoritmo para el modelo de NRTL.....	145
4.6.1. Diagrama $P - x - y$ de NRTL.....	145
4.6.2. Diagrama $T - x - y$ de NRTL.....	150
4.7. Algoritmo para el modelo de UNIQUAC.....	156
4.7.1. Diagrama $P - x - y$ de UNIQUAC.....	156
4.7.2. Diagrama $T - x - y$ de UNIQUAC.....	161
4.8. Algoritmo para el modelo de UNIFAC.....	167
4.8.1. Diagrama $P - x - y$ de UNIFAC.....	167
4.8.2. Diagrama $T - x - y$ de UNIFAC.....	180
Conclusiones.....	192
Apéndice.....	196
Nomenclatura.....	223
Bibliografía.....	227

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Sistema, alrededores y frontera.....	6
Figura 1.2 Relación entre el flujo de calor y el de materia en sistemas abiertos, aislados y cerrados.....	6
Figura 1.3. Presión de vapor de dos líquidos que siguen la ley de Raoult.....	18
Figura 1.4. Dependencia con respecto a la composición de las fugacidades de fase líquida para la especie i en una solución binaria.....	24
Figura 2.1. Coeficientes de actividad para la ecuación de una constante de Margules con $(A/RT) = 1.0$	39
Figura 2.2. Tipos de celdas según la teoría de Scott: A) centrada en la molécula 1, B) centrada en la molécula 2 (Renon y Prausnitz, 1968).....	44
Figura 3.1. Diagrama de equilibrio entre fases.....	65
Figura 3.2. Presiones de vapor de los componentes de una solución binaria..	67

Figura 3.3. Equilibrio de las fases líquido y vapor de una solución binaria.....	68
Figura 3.4. Diagrama de fases líquido-vapor de una solución binaria ideal en el plano P vs composición, a T fija.....	70
Figura 3.5. Vaporización isotérmica en equilibrio de una mezcla binaria.....	71
Figura 3.6. Diagrama de fases líquido-vapor de una solución binaria ideal en el plano T vs composición, a P fija.....	72
Figura 3.7. Diagrama y_1 vs x_1 para una solución binaria ideal.....	73
Figura 3.8. Presiones parciales en soluciones binarias con desviaciones moderadas de la ley de Raoult.....	75
Figura 3.9. Diagramas de fase de soluciones binarias con desviaciones positivas.....	76
Figura 3.10. Diagramas de fase de soluciones binarias con desviaciones negativas.....	77
Figura 3.11. Diagramas $P - xy$, a temperatura constante: (a) etanol (1) - tolueno (2) a 65°C; (b) cloroformo (1) – tetrahidrofurano (2) a 30°C.....	78
Figura 3.12. Diagramas $T - xy$ y y vs x a 1 atmosfera. (a) etanol (1) – tolueno (2); (b) cloroformo (1) – tetrahidrofurano (2).....	79
Figura 3.13. Diagrama P, T, x, y para el equilibrio líquido-vapor de un sistema binario.....	81
Figura 3.14. a) Diagrama $P - xy$ para tres temperaturas, b) Diagrama $T - xy$ para tres presiones.....	83
Figura 3.15. Diagrama $P - T$ para diferentes composiciones.....	84
Figura 3.16. Parte de un diagrama PT en la región crítica.....	85
Figura 3.17. Etano / n-heptano: Diagrama $P - T$	86
Figura 3.18. Etano / n-heptano: Diagrama $x - y$	87
Figura 3.19. Diagrama de flujo para el cálculo de la presión de burbuja.....	89
Figura 3.20. Diagrama de flujo para el cálculo de la presión de rocío.....	90
Figura 3.21. Diagrama de flujo para el cálculo de la temperatura de burbuja...	91
Figura 3.22. Diagrama de flujo para el cálculo de la temperatura de rocío.....	92
Figura 4.1. Diagrama de flujo para la construcción de diagramas $P - x - y$...	114
Figura 4.2. Diagrama de flujo para la construcción de diagramas $T - x - y$...	115

Figura 4.3. Diagrama $P - x - y$ Margules.....	119
Figura 4.4. Diagrama $T - x - y$ Margules.....	124
Figura 4.5. Diagrama $P - x - y$ Van Laar.....	128
Figura 4.6. Diagrama $T - x - y$ Van Laar.....	133
Figura 4.7. Diagrama $P - x - y$ Wilson.....	138
Figura 4.8. Diagrama $T - x - y$ Wilson.....	144
Figura 4.9. Diagrama $P - x - y$ NRTL.....	149
Figura 4.10. Diagrama $T - x - y$ NRTL.....	155
Figura 4.11. Diagrama $P - x - y$ UNIQUAC.....	160
Figura 4.12. Diagrama $T - x - y$ UNIQUAC.....	166
Figura 4.13 Diagrama $P - x - y$ UNIFAC.....	179
Figura 4.14. Diagrama $T - x - y$ UNIFAC.....	190

LISTA DE TABLAS

Tabla 4.1. Datos de Equilibrio Líquido-Vapor $P - x - y$ Margules.....	118
Tabla 4.2. Datos de Equilibrio Líquido-Vapor $T - x - y$ Margules.....	123
Tabla 4.3. Datos de Equilibrio Líquido-Vapor $P - x - y$ Van Laar.....	127
Tabla 4.4. Datos de Equilibrio Líquido-Vapor $T - x - y$ Van Laar.....	132
Tabla 4.5. Datos de Equilibrio Líquido-Vapor $P - x - y$ Wilson.....	137
Tabla 4.6. Datos de Equilibrio Líquido-Vapor $T - x - y$ Wilson.....	143
Tabla 4.7. Datos de Equilibrio Líquido-Vapor $P - x - y$ NRTL.....	148
Tabla 4.8. Datos de Equilibrio Líquido-Vapor $T - x - y$ NRTL.....	154
Tabla 4.9. Datos de Equilibrio Líquido-Vapor $P - x - y$ UNIQUAC.....	159
Tabla 4.10. Datos de Equilibrio Líquido-Vapor $T - x - y$ UNIQUAC.....	165
Tabla 4.11. Datos de Equilibrio Líquido-Vapor $P - x - y$ UNIFAC.....	178
Tabla 4.12. Datos de Equilibrio Líquido-Vapor $T - x - y$ UNIFAC.....	189

OBJETIVO GENERAL

Elaborar un material didáctico referente a la segunda unidad de la asignatura de Termodinámica Química que se imparte en el séptimo semestre de la carrera de Ingeniería Química

Objetivos particulares:

- I. Establecer los conceptos teóricos que nos permiten la descripción termodinámica de los diferentes tipos de disoluciones no ideales que las sustancias puras forman
- II. Analizar el comportamiento termodinámico de las mezclas de sustancias utilizando los modelos matemáticos (Margules, Van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC) que permiten el cálculo de los parámetros de los coeficientes de actividad de disoluciones líquidas no ideales
- III. Constituir los criterios termodinámicos que rigen el equilibrio líquido-vapor en los diferentes tipos de disoluciones líquidas

RESUMEN

En el presente documento se lleva a cabo el desarrollo de los apuntes didácticos de la segunda unidad de la asignatura de Termodinámica Química con el objetivo de que los alumnos tengan una base de apoyo para el mejor entendimiento de esta unidad

Se da por hecho que el alumno tiene los conocimientos previos de las materias de Fisicoquímica, Química, Calculo diferencial e integral por lo cual no se llevan a cabo las deducciones de las ecuaciones termodinámicas que se presentan en este trabajo

Este material consta de 4 capítulos los cuales están dentro del contenido temático el cual se refiere al cálculo de las propiedades termodinámicas de las disoluciones líquidas no ideales-equilibrio líquido vapor que se imparte en la FES-Zaragoza de los cuales se dará una descripción breve:

- ✚ En el capítulo 1 se mencionan los fundamentos teóricos los cuales son la base para comprender el estudio termodinámico de los modelos de coeficientes de actividad para soluciones no ideales.
- ✚ En el capítulo 2 se describen los modelos de coeficientes de actividad del líquido (Margules, Van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC Y UNIFAC), los cuales se basan en la energía libre de Gibbs.
- ✚ En el capítulo 3 se trata el equilibrio líquido-vapor para la solución ideal y no ideal a presiones moderadas, también se menciona el equilibrio líquido-vapor a altas presiones. La importancia del equilibrio líquido-vapor radica en el diseño de columnas de destilación y en el desarrollo y operación de los procesos químicos.
- ✚ En el capítulo 4 se lleva a cabo la resolución de una serie de ejercicios de los coeficientes de actividad de los modelos mencionados en el capítulo 2, así mismo, se construyen los diagramas $P - x - y$ y $T - x - y$ para cada modelo comparándolos con los valores experimentales de la literatura.

INTRODUCCIÓN

En el trabajo del Ingeniero Químico la mayoría de las veces es necesario conocer las condiciones en las cuales se presentará un cambio de fases en un fluido, o es necesario saber la composición del vapor que coexiste con la fase líquida; otras veces se necesita determinar las condiciones en que se presenta la coexistencia de dos fases líquidas en una mezcla. En estos casos, el Ingeniero Químico debe recurrir al uso de datos experimentales reportados en la literatura o utilizar datos proporcionados por diferentes algoritmos de simulación.

Dado que los datos experimentales disponibles en la literatura son en la mayoría de los casos para mezclas binarias estos son de utilidad práctica, sin embargo, en la industria se trabaja con soluciones de más de dos componentes y en la literatura son limitados los valores para sistemas ternarios o cuaternarios y esto dificulta el diseño de un proceso.

Ante esta situación, el Ingeniero debe recurrir al uso de correlaciones empíricas o a correlaciones teórico-empíricas con el fin de poder calcular los coeficientes de actividad de los componentes de una solución no ideal y con ello predecir el equilibrio de fases.

Los datos de equilibrio de fases termodinámicamente consistentes son esenciales para el diseño exacto o para el análisis de columnas de destilación o de equipos de extracción por solventes. En el diseño de equipos de separación es necesario disponer de una base de datos de equilibrio líquido-vapor, diagramas de equilibrio y diagramas de fase.

Un paso importante durante la construcción de modelos para estas operaciones radica en la determinación cuantitativa de la distribución de cada componente, entre las fases presentes al momento de alcanzar el equilibrio. Esto último es el campo de la termodinámica del equilibrio de fases

La mayor aportación en cuanto a la investigación en este campo se ha desarrollado durante el último siglo, donde se han establecido modelos como Margules, Van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC y UNIFAC, los cuales son utilizados para describir el comportamiento de la fase líquida.

Estos modelos que se utilizan para calcular las propiedades de los sistemas que por lo general en la industria resultan ser sistemas multicomponentes, tienen como propósito el de predecir el comportamiento de estos sistemas, partiendo de las propiedades de los componentes puros y de los sistemas binarios que lo constituyen

El presente trabajo tiene como objetivo principal elaborar un material didáctico de la segunda unidad de la asignatura de Termodinámica Química que se utilizó como un

apoyo extra para los alumnos el cual les ayudé a un mejor entendimiento de la unidad temática.

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

CAPITULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

La termodinámica (de las palabras griegas calor y potencia) es la parte de la física que estudia las transferencias de calor, la conversión de la energía y la capacidad de los sistemas para producir trabajo, en un sentido más amplio, la termodinámica estudia las relaciones entre las propiedades macroscópicas de un sistema.

Un sistema termodinámico, o simplemente, un sistema, es una cantidad de materia o una región en el espacio elegida para su estudio. A las partes del universo que pueden interactuar con el sistema se les denomina alrededores. La superficie real o imaginaria que separa al sistema de sus alrededores se le llama frontera y esta puede ser fija o móvil. La frontera es la superficie de contacto compartida tanto por el sistema como por los alrededores.

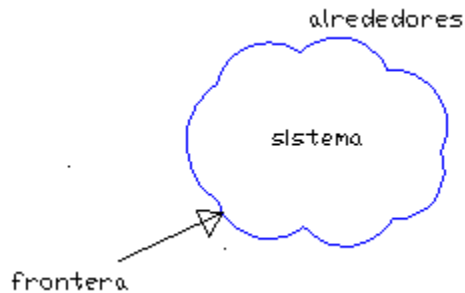


Figura 1.1. Sistema, alrededores y frontera

Fuente: Cengel, A. (2015) *Termodinámica*. (8ª ed). México. McGraw-Hill Interamericana. (pp.8).

En un sistema abierto puede existir transferencia de calor y de materia. Cuando no pasa materia entre el sistema y los alrededores, pero si hay transferencia de calor, se dice que el sistema es cerrado. Por último, se dice que un sistema está aislado si no hay intercambio de materia ni de calor a través de sus límites. Esto se logra rodeando al sistema con un recipiente aislante.

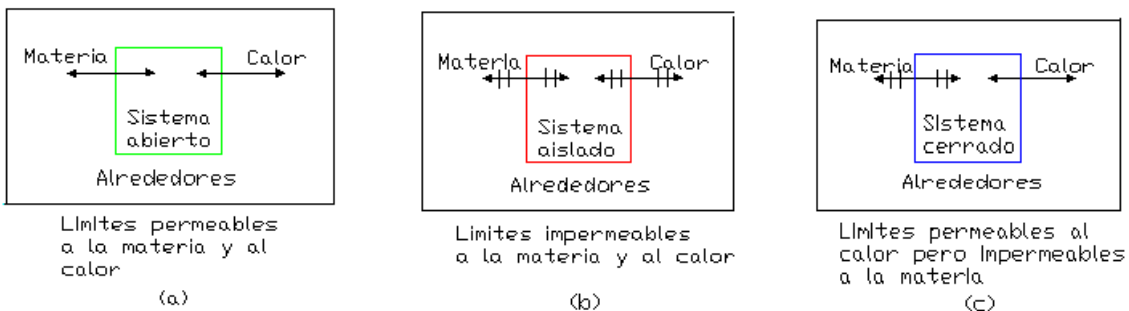


Figura 1.2 Relación entre el flujo de calor y el de materia en sistemas abiertos, aislados y cerrados.

Fuente: Laidler, J. & Meiser, J. (1997). *Fisicoquímica*. México. Continental, S.A de C.V. (pp.7)

1.1 Propiedades Termodinámicas de un Sistema

Para caracterizar el estado de un sistema se hace necesario especificar una serie de magnitudes o variables físicas, químicas y fisicoquímicas. Estas variables se agrupan en dos grandes conjuntos:

- a) **Propiedades intensivas:** son aquellas propiedades que no dependen de la cantidad o tamaño del material en el sistema, la propiedad de las partes es igual a la propiedad del sistema. Por ejemplo, la densidad es la división de dos propiedades extensivas: masa y volumen; otra propiedad intensiva es la temperatura ya que si se mide está en un litro de agua o en un vaso de agua a las mismas condiciones, la medida será igual. Otros ejemplos son la presión, viscosidad, tensión superficial, etc.
- b) **Propiedades extensivas:** son aquellas que dependen del tamaño del sistema, la propiedad de las partes se suma a la propiedad del sistema, por ejemplo el volumen porque al añadir más material a un recipiente el volumen cambia, aunque sea el mismo material. La masa es otra propiedad extensiva porque al quitar un pedazo del material que se está midiendo, la medida final de masa cambia. Todas las clases de energía son propiedades extensivas o aditivas. La relación entre dos propiedades extensivas es una propiedad intensiva. Otros ejemplos son la capacidad calorífica, entalpia, etc.

1.2. Ecuación de Gibbs-Duhem

En el análisis de la consistencia termodinámica de datos experimentales de soluciones es importante la ecuación de Gibbs-Duhem, básicamente es una relación entre los cambios de las variables intensivas.

Un sistema abierto puede intercambiar materia y energía con sus alrededores, así mismo, las leyes termodinámicas de un sistema cerrado pueden ser aplicables a un sistema abierto.

Para un sistema cerrado homogéneo, la energía interna (U) se considera una función de la entropía (S) y el volumen (V), es decir:

$$U = U(S, V) \quad (1.1)$$

En un sistema abierto, sin embargo, hay variables independientes adicionales. Al considerar a (U) como una función obtenemos:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_m) \quad (1.2)$$

La energía interna es función de la entropía, el volumen y el número de moles n de cada componente, donde m es el número de componentes.

Sacando derivadas totales a la ecuación (1.2) obtenemos lo siguiente.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} dV + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_i \neq n_m} dn_i \quad (1.3)$$

El subíndice n_i se refiere a todas las cantidades de sustancia, las dos primeras derivadas de la ecuación (1.3) se refieren a un sistema cerrado, así, la tercera derivada se le conoce como potencial químico (μ_i) y se define como:

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_i} \quad (1.4)$$

Así la ecuación (1.3) se escribe de la siguiente forma:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (1.5)$$

La ecuación (1.5) es la ecuación fundamental de un sistema abierto, que corresponde con la ecuación (1.6) para un sistema cerrado.

$$dU = TdS - PdV \quad (1.6)$$

A la ecuación (1.6) se le conoce como la primera ecuación fundamental de la termodinámica. La función μ_i es una magnitud intensiva que depende de la temperatura, presión y composición del sistema.

La ecuación de la entalpia en forma diferencial se escribe como:

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (1.7)$$

Por lo tanto despejando dU de la ecuación (1.7) y sustituyendo en la ecuación (1.5) se obtiene:

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (1.8)$$

De igual forma introduciendo la energía de Helmholtz, A , mediante su definición $A = U - TS$ se obtiene:

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (1.9)$$

De la misma forma introduciendo la energía de Gibbs, G , mediante su definición $G = U + PV - TS = H - TS$ se obtiene la siguiente ecuación:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (1.10)$$

Integrando la ecuación (1.5) desde un estado de masa cero ($U = S = V = n_i = \dots = n_m = 0$) hasta un estado de masa finita (U, S, V, n_i, \dots, n_m), a T, P y composición constantes, todos los coeficientes incluyendo μ_i son constantes, por lo tanto obtenemos:

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^m \mu_i n_i \quad (\text{ecuación de Euler}) \quad (1.11)$$

Esta ecuación se considera como una expresión de (U) en función de T, P , composición y tamaño del sistema. Este camino de integración representa el proceso de ir añadiendo cantidades infinitesimales de la fase, todas a la misma T, P y composición hasta obtener una cantidad finita de la fase. Diferenciando la ecuación (1.11) obtenemos una expresión general para dU :

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^m n_i d\mu_i \quad (1.12)$$

Al sustituir la ecuación (1.5) en la ecuación (1.12) se obtiene:

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^m n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{ecuación de Gibbs - Duhem}) \quad (1.13)$$

$$-SdT + VdP = \sum_{i=1}^m x_i d\mu_i = \sum_{i=1}^m x_i d\bar{G}_i \quad (1.14)$$

$$o \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,x} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,x} dP - \sum_{i=1}^m x_i d\bar{G}_i = 0 \quad (1.15)$$

Ecuaciones similares se pueden escribir para cualquier función de energía, por lo cual la ecuación genérica es:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dP = \sum_{i=1}^m x_i d\left(\frac{\partial nM}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \quad (1.16)$$

La ecuación (1.13) es una ecuación fundamental de la termodinámica de soluciones, esta ecuación implica que las variables intensivas T, P, μ_i , conjugadas a las variables extensivas S, V, n , no son totalmente independientes entre si. Esto se puede entender si tenemos en cuenta que a partir de tres variables de estado extensivas por ejemplo S, V, n , solo se pueden generar dos variables intensivas de estado,

ejemplo S/n y V/n . Todas las demás combinaciones se pueden expresar con estas dos.

En la ecuación de Gibbs-Duhem, ecuación (1.13), las variables de estado extensivas S, V, n_i , son ahora funciones de las variables de estado intensivas T, P, μ_i y dicha ecuación posibilita eliminar una de estas variables.

1.3. Potencial químico y equilibrio de fase

El objetivo de la termodinámica del equilibrio de fases es describir cuantitativamente la distribución en el equilibrio de cada componente entre todas las fases presentes. Para una sustancia pura i , el potencial químico se relaciona con la temperatura y la presión por medio de la siguiente ecuación:

$$d\mu_i = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dP \quad (1.17)$$

Donde S_i es la entropía molar y V_i el volumen molar, integrando y despejando μ_i , a una cierta temperatura T y presión P , obtenemos:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i(T^r, P^r) - \int_{T^r}^T \bar{S}_i dT + \int_{P^r}^P \bar{V}_i dP \quad (1.18)$$

Donde el superíndice r se refiere a algún estado de referencia arbitrario.

Las dos integrales de la ecuación (1.18), se calculan a partir de datos térmicos y volumétricos en el rango de temperaturas entre T^r y T y de presiones entre P^r y P . Sin embargo no se conoce el potencial químico $\mu_i(T^r, P)$. Por consiguiente, el potencial químico a T y P solo se expresa con relación a su valor en el estado de referencia arbitrario designado por T^r y P^r .

Para un sistema cerrado que consta de dos fases de equilibrio, cada fase individual es un sistema abierto con respecto a la otra, y es posible producir transferencia entre las mismas. A partir de la ecuación (1.19) de relación de una propiedad fundamental:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (1.19)$$

Para cada fase mediante la ecuación (1.19) obtenemos:

$$d(nG)^\alpha = (nV)^\alpha dP - (nS)^\alpha dT + \sum_{i=1}^m \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

$$d(nG)^\beta = (nV)^\beta dP - (nS)^\beta dT + \sum_{i=1}^m \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

Los superíndices α y β indican las fases, el equilibrio implica uniformidad en T y P , en todas las partes del sistema. El cambio en la energía de Gibbs total para el sistema de dos fases es la suma de dichas ecuaciones, así cada propiedad del sistema se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$nM = (nM)^\alpha + (nM)^\beta$$

La suma es:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_{i=1}^m \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_{i=1}^m \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

Ya que el sistema de dos fases es cerrado, el equilibrio es:

$$\sum_{i=1}^m \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_{i=1}^m \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0$$

Los cambios dn_i^α y dn_i^β resultan de la transferencia de masa entre las fases, por lo tanto, la conservación de masa requiere que:

$$dn_i^\alpha = -dn_i^\beta \quad y \quad \sum (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0$$

Las cantidades dn_i^α son independientes y arbitrarias, debido a lo cual la única manera en que el lado izquierdo de la segunda ecuación pueda ser cero es que cada término entre paréntesis sea cero. Por lo tanto:

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

Donde N es el número de especies presentes en el sistema. La aplicación sucesiva a pares de fases permite su generalización a fases múltiples mediante la siguiente expresión:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.20)$$

En estos términos, fases múltiples con valores iguales de T y P se encuentran en equilibrio cuando el potencial químico de cada especie es el mismo en todas las fases.

La aplicación de la ecuación (1.20) requiere del uso de modelos del comportamiento de soluciones, que proporcionen expresiones para G y μ_i como funciones de la

temperatura, presión y composición. Los más simples son la mezcla de gases ideales y la solución ideal.

1.4. Propiedades molares parciales

Además del potencial químico, se pueden incluir en el formalismo termodinámico otras variables de estado que explican la variación de propiedades extensivas de un sistema al modificar su composición. Puesto que la presión y la temperatura son los parámetros que mejor se pueden medir y controlar en el laboratorio, resulta lo más cómodo considerar la variación de las propiedades del sistema al cambiar su composición en condiciones de presión y temperatura constantes. La contribución de un componente determinado a una propiedad termodinámica de una mezcla se cuantifica a través de las propiedades parciales.

Dada una variable de estado de carácter extensivo M de un sistema multicomponente, se define la propiedad molar parcial correspondiente a la especie i de la solución como:

$$\bar{M}_i \equiv \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (1.21)$$

Donde \bar{M}_i , puede representar la energía interna molar parcial \bar{U}_i , la entalpía molar parcial \bar{H}_i , la entropía molar parcial \bar{S}_i , la energía de Gibbs molar parcial \bar{G}_i , etc.

La definición del potencial químico en la ecuación (1.22) como la derivada de nG con respecto al número de moles, propone que otras derivadas de esta clase resultan de utilidad en la termodinámica de soluciones.

$$\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (1.22)$$

Comparando las ecuaciones (1.21) y (1.22) escrita para la energía de Gibbs, muestra que el potencial químico es idéntico a la energía de Gibbs molar parcial, es decir:

$$\mu_i \equiv \bar{G}_i \quad (1.23)$$

La definición de una propiedad molar parcial, ecuación (1.21), permite calcular las propiedades parciales a partir de los datos de las propiedades de la solución, la cual incorpora de manera implícita otra ecuación que permite calcular las propiedades de la solución a partir de las propiedades parciales.

La deducción de esta ecuación parte de que las propiedades termodinámicas totales de una fase homogénea son funciones de T, P y n de cada especie individual incluida en la fase. De esta manera, para la propiedad M :

$$nM = \mathcal{M}(T, P, n_1, n_2 \dots n_i \dots)$$

Derivando nM tenemos:

$$d(nM) = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial(nM)}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \sum_{i=1}^m \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i \quad (1.24)$$

Simplificando:

$$d(nM) = n \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP + n \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \sum_{i=1}^m \bar{M}_i dn_i \quad (1.25)$$

Donde el subíndice x indica la derivada bajo composición constante.

$$n_i = x_i n \quad dn_i = x_i dn + n dx_i \quad d(nM) \equiv ndM + Mdn$$

Al sustituir dn_i y $d(nM)$ en la ecuación (1.25) tenemos:

$$ndM + Mdn = n \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP + n \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \sum_{i=1}^m \bar{M}_i (x_i dn + n dx_i) \quad (1.26)$$

Los términos que multiplican a n y a dn se factorizan en forma separada y tenemos:

$$\left[dM - \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP - \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT - \sum_{i=1}^m \bar{M}_i dx_i \right] n + \left[M - \sum_{i=1}^m x_i \bar{M}_i \right] dn = 0 \quad (1.27)$$

En la práctica, es posible elegir un sistema de cualquier tamaño, representado por n , así como cualquier variación dn del mismo. De esta manera, n y dn son independientes y arbitrarios. Por lo tanto:

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \sum_{i=1}^m \bar{M}_i dx_i \quad (1.28)$$

$$M = \sum_{i=1}^m x_i \bar{M}_i \quad (1.29)$$

Al multiplicar la ecuación (1.29) por n se obtiene:

$$nM = \sum_{i=1}^m n_i \bar{M}_i \quad (1.30)$$

Las ecuaciones (1.29) y (1.30) se conocen como *relaciones de sumabilidad (suma de atribuciones, una suma a una serie divergente que usa un proceso para promediar los términos en la serie)* y permiten el cálculo de las propiedades de

mezclado a partir de las propiedades parciales, por lo que desempeñan un papel opuesto a la ecuación (1.21), la cual proporciona el cálculo de las propiedades parciales a partir de las propiedades de la mezcla.

La ecuación (1.29) es una expresión general para M , al derivar obtenemos una expresión general para dM :

$$dM = \sum_{i=1}^m x_i d\bar{M}_i + \sum_{i=1}^m \bar{M}_i dx_i \quad (1.31)$$

Al sustituir las ecuaciones (1.31) en la (1.28), otra ecuación general para dM , obtenemos la ecuación de Gibbs/Duhem:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT - \sum_{i=1}^m x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (1.32a)$$

$$\sum_{i=1}^m x_i d\bar{M}_i = \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT \quad (1.32b)$$

Esta ecuación satisface para todos los cambios en P, T y en la \bar{M}_i causada por los cambios de estado en una fase homogénea. Para el caso particular importante de los cambios a T y P constantes, se simplifica a:

$$\sum_{i=1}^m x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (T, P \text{ constantes}) \quad (1.33)$$

Los componentes de una solución están íntimamente entremezclados, y debido a las interacciones moleculares no es posible tener propiedades particulares propias. Sin embargo, las propiedades parciales, ecuación (1.21), tienen todas las características de las propiedades de cada una de las especies tal y como existen en la solución. De esta manera es posible asignarlas como valores de la propiedad a cada una de las especies individuales.

1.5. Soluciones

Una solución es una mezcla homogénea de especies químicas dispersas a escala molecular (una solución es una fase simple). Una solución puede ser gaseosa, líquida o sólida, el constituyente presente en mayor cantidad se conoce comúnmente como disolvente, mientras que aquellos constituyentes, uno o más, presentes en cantidades relativamente pequeñas se llaman solutos.

1.5.1. Solución ideal

Una disolución líquida ideal es aquella en que la fugacidad de cualquier componente, a temperatura y presión constantes, es proporcional a alguna forma medible de su concentración, normalmente la fracción molar. Esto es, para cualquier componente i de una disolución ideal:

$$f_i^l = \mathfrak{R}_i x_i \quad (1.34)$$

Donde \mathfrak{R}_i , es una constante de proporcionalidad que depende de la temperatura y la presión, pero es independiente de x_i .

De la ecuación (1.34), igualando $f_i^0 = \mathfrak{R}_i$, entonces $\gamma_i = 1$. La disolución es ideal en el sentido de la ley de Raoult si la ecuación (1.34) se cumple en todo el intervalo de composición desde $x_i = 0$, hasta $x_i = 1$. A partir de las condiciones de contorno $x_i = 1$, la constante de proporcionalidad \mathfrak{R}_i es igual a la fugacidad del líquido puro i a la temperatura de la disolución. Así, las fugacidades se hacen iguales a las presiones parciales y se obtiene la relación conocida como ley de Raoult.

En muchos casos, la simple proporcionalidad entre f_i^l y x_i se mantiene solamente en un pequeño intervalo de composición. Si x_i está próximo a cero, todavía es posible tener una disolución diluida ideal, la cual conduce a la relación conocida como ley de Henry. Para una disolución así, tenemos que para cualquier T, P y x :

$$f(T, P, x) = f_{i \text{ puro}}(T, P)x_i \quad (1.35)$$

La forma más conveniente de expresar la fugacidad del componente i en una disolución líquida en función de la fracción molar x_i es:

$$f_i^l = x_i \gamma_i f_i^0 \quad (1.36)$$

Donde γ_i es el coeficiente de actividad y f_i^0 es la fugacidad de i en condiciones arbitrarias, conocidas como estado estándar.

El potencial químico para el modelo de una mezcla de gas ideal es:

$$\mu_i^{ig} \equiv \bar{G}_i^{ig} = G_i^{ig}(T, P) + RT \ln y_i \quad (1.37)$$

Una ampliación de la ecuación (1.37) se consigue sustituyendo $G_i^{ig}(T, P)$ por $G_i(T, P)$, la cual es la energía de Gibbs de la especie pura i en su estado físico real como gas, líquido o incluso sólido. Así para una solución ideal obtenemos:

$$\mu_i^{id} \equiv \bar{G}_i^{id} = G_i(T, P) + RT \ln x_i \quad (1.38)$$

Donde el superíndice id simboliza una propiedad de solución ideal. Una consecuencia de la ecuación (1.38) es que una mezcla de gas ideal es un caso especial, sobre todo, una solución ideal compuesta por gases ideales, para la cual x_i de la ecuación (1.38) se sustituye por y_i .

Todas las demás propiedades termodinámicas para una solución ideal son deducidas a partir de la ecuación (1.38).

Para el volumen parcial obtenemos:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} \right)_{T,x} \quad (1.39)$$

$$\bar{V}_i^{id} = \left(\frac{\partial \bar{G}_i^{id}}{\partial P} \right)_{T,x} = \left(\frac{\partial G_i}{\partial P} \right)_T$$

$$\bar{V}_i^{id} = V_i = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,x} \quad (1.40)$$

De modo similar:

$$\bar{S}_i^{id} = - \left(\frac{\partial \bar{G}_i^{id}}{\partial T} \right)_{P,x} = - \left(\frac{\partial G_i}{\partial T} \right)_P - R \ln x_i$$

$$\bar{S}_i^{id} = S_i - R \ln x_i \quad (1.41)$$

Ya que $\bar{H}_i^{id} = \bar{G}_i^{id} + T\bar{S}_i^{id}$, al sustituir las ecuaciones (1.38) y (1.41) obtenemos:

$$\bar{H}_i^{id} = G_i + RT \ln x_i + TS_i - RT \ln x_i$$

$$\bar{H}_i^{id} = H_i \quad (1.42)$$

La relación de sumabilidad aplicada al caso particular de una solución ideal es:

$$M^{id} = \sum_{i=1}^m x_i \bar{M}_i^{id} \quad (1.43)$$

Al utilizar las ecuaciones (1.38), (1.40) a la (1.42) obtenemos:

$$G^{id} = \sum_{i=1}^m x_i G_i + RT \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i \quad (1.44)$$

$$S^{id} = \sum_{i=1}^m x_i S_i - R \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i \quad (1.45)$$

$$V^{id} = \sum_{i=1}^m x_i V_i \quad (1.46)$$

$$H^{id} = \sum_{i=1}^m x_i H_i \quad (1.47)$$

1.5.2. Regla de Lewis/Randall

La fugacidad de una especie en una solución ideal depende de la composición. De acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\mu_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (1.48)$$

$$G_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln f_i \quad (1.49)$$

Al restar ambas expresiones:

$$\mu_i = G_i + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i} \right)$$

Para una solución ideal:

$$\mu_i^{id} \equiv \bar{G}_i^{id} = G_i + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i^{id}}{f_i} \right)$$

Comparando con la ecuación (1.38) obtenemos:

$$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i \quad (\text{regla de Lewis/Randall}) \quad (1.50)$$

La ecuación de la regla de Lewis/Randall, se aplica a cada especie en una solución ideal para cualquier condición de temperatura, presión y composición.

1.5.3. Ley de Raoult

Francois Marie Raoult (1830-1916) efectuó una generalización para una solución ideal, conocida como la Ley de Raoult. Las dos principales suposiciones que se requieren para reducir los cálculos de ELV para la ley de Raoult son:

- La fase vapor es un gas ideal.
- La fase líquida es una solución ideal.

La primera suposición significa que la ley de Raoult se aplica solo a presiones de bajas a moderadas. La segunda implica que se tiene validez aproximada siempre y cuando las especies que constituyen el sistema sean químicamente semejantes.

La solución líquida ideal representa un modelo con el que es posible comparar el comportamiento de una solución real.

El comportamiento de la solución ideal se aproxima por fases líquidas donde las especies moleculares no son muy distintas en tamaño, pero sí de la misma naturaleza química, por lo tanto la expresión cuantitativa de la ley de Raoult es:

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.51)$$

Donde x_i es la fracción mol de la fase líquida, y_i es la fracción mol de la fase vapor, y P_i^{sat} es la presión de vapor de las especies puras i a la temperatura del sistema. El producto $y_i P$ se conoce como presión parcial de la especie i .

Las soluciones reales se ajustan más a la Ley de Raoult cuanto más diluida es la solución. La solución ideal se define como aquella que obedece la Ley de Raoult en todo intervalo de concentraciones, de otra forma tenemos:

$$P_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} P_1^{sat} = P_1^{sat} n_1$$

Donde $n_1 =$ Fracción molar del disolvente $= \frac{n_1}{n_1 + n_2} = x_1$

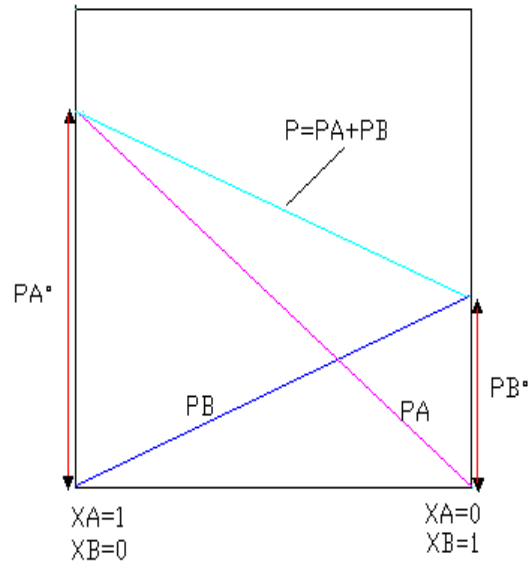


Figura 1.3. Presión de vapor de dos líquidos que siguen la ley de Raoult. La presión total a la temperatura constante se obtiene de $P = x_1 P_1^0 + (1 - x_1) P_2^0$.

Fuente: Laidler, J, & Meiser, J. (1997). *Fisicoquímica*. México. Continental, S.A de C.V. (pp.193)

Ya que $\sum_{i=1}^m y_i = 1$, la ecuación (1.51) es la suma sobre todas las especies para obtener:

$$P = \sum_{i=1}^m x_i P_i^{sat} \quad (1.52)$$

Esta ecuación encuentra utilidad en los cálculos del punto de burbuja, donde se desconoce la composición de la fase vapor. Para un sistema binario con $x_2 = 1 - x_1$

$$P = P_2^{sat} + (P_1^{sat} - P_2^{sat})x_1 \quad (1.53)$$

Y una gráfica de P en función de x_1 a temperatura constante es una línea recta que conecta P_2^{sat} a $x_1 = 0$ con P_1^{sat} a $x_1 = 1$.

La ecuación (1.51) también se resuelve para x_i y sumando todas las especies. Con $\sum_{i=1}^m x_i = 1$, se obtiene:

$$P = \frac{1}{\sum_{i=1}^m y_i / P_i^{sat}} \quad (1.54)$$

Una ecuación aplicada en cálculos del punto de rocío, donde no se conocen las composiciones de la fase líquida.

La presión total puede también expresarse en función de y_1 , la fracción mol del componente 1 en el vapor. Según la definición de la presión parcial,

$$y_1 = \frac{P_1}{P}$$

Empleando los valores de P_1 y P de las ecuaciones (1.51) y (1.53), obtenemos:

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P_2^{sat} + (P_1^{sat} - P_2^{sat})x_1}$$

Resolviendo para x_1 tenemos:

$$x_1 = \frac{y_1 P_2^{sat}}{P_1^{sat} + y_1 (P_2^{sat} - P_1^{sat})}$$

Empleando este valor de x_1 en la ecuación (1.53) y agrupando términos obtenemos:

$$P = \frac{P_1^{sat} P_2^{sat}}{P_1^{sat} + (P_2^{sat} - P_1^{sat})y_1} \quad (1.55)$$

La ecuación (1.55) expresa P como una función de y_1 , la fracción mol del componente 1 en el vapor. La relación en la ecuación (1.55) puede reordenarse en la forma simétrica más conveniente.

$$\frac{1}{P} = \frac{y_1}{P_1^{sat}} + \frac{y_2}{P_2^{sat}} \quad (1.56)$$

Una limitación de la ley de Raoult es que se aplica solo a especies cuya presión de vapor se conoce, para ello se requiere que las especies sean 'subcríticas', es decir, que la temperatura de aplicación sea menor que la temperatura crítica de las especies.

Una característica importante y útil de la ley de Raoult es que resulta válida para cualquier especie presente con una fracción mol que se aproxime a la unidad, siempre que la fase vapor sea un gas ideal.

1.5.4. Soluciones no ideales

La solución ideal no considera las interacciones entre partículas, mientras que en la solución real se presenta una desviación del comportamiento ideal como consecuencia de la interacción de las moléculas, para ello, introducimos un "factor de corrección" para la fracción molar que nos indica el grado de la "idealidad" de la disolución llamado coeficiente de actividad (γ), aplicable a soluciones líquidas y sólidas.

Las desviaciones de un sistema de su comportamiento ideal ocurren con más frecuencia en la fase líquida que en el vapor debido a que al ser más cortas las distancias intermoleculares hacen más intensas sus interacciones. En contraste, la fase vapor puede asumirse de su comportamiento ideal a presiones moderadas, a elevadas presiones cuando el comportamiento del vapor se aparta del ideal se hace uso de las ecuaciones de estado.

La desviación de la idealidad de la fase líquida puede describirse a través de los coeficientes de actividad, los cuales pueden determinarse experimentalmente utilizando datos de equilibrio a determinadas condiciones (bajas presiones).

1.6. Fugacidad y Coeficiente de Fugacidad

Muchas soluciones líquidas y mezclas gaseosas reales de interés práctico no cumplen la regla de Lewis y Randall. Para corregir su comportamiento de acuerdo a lo que predice esta regla se emplea un factor de corrección llamado coeficiente de actividad.

G. N. Lewis definió la función f , llamada fugacidad, para el cambio isotérmico de cualquier componente de cualquier sistema, sólido, líquido o gas, puro o mezclado, ideal o no, como:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (1.57)$$

Para un gas ideal puro, la fugacidad es igual a la presión, y para el componente i de una mezcla de gases ideales es igual a su presión parcial $y_i P$. Puesto que todos los sistemas a muy bajas presiones, ya sean de un solo componente o mezclas, se acercan al comportamiento de gas ideal, la definición de fugacidad se completa con el límite:

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

La actividad de un componente i en una mezcla real se define como la relación entre la fugacidad de un componente i en solución, \hat{f}_i la correspondiente a un estado de referencia de la especie, f_i^0 .

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (1.58)$$

La actividad de una sustancia indica qué tan "activa" es una sustancia en relación con su estado estándar, por que proporciona una medida de la diferencia entre el potencial químico de la sustancia en el estado de interés y el de su estado estándar a la misma temperatura. La fugacidad es una 'presión corregida', para un componente de una mezcla de gases ideales es igual a la presión parcial de ese componente. El concepto de fugacidad ayuda a llevar a cabo la transición desde la termodinámica pura a la teoría de las fuerzas intermoleculares, si la fugacidad es una "presión corregida" estas correcciones son debidas a la no idealidad que puede ser interpretada con consideraciones moleculares.

La fugacidad proporciona una transformación conveniente de la ecuación fundamental de equilibrio de fases:

$$\mu_m^{(1)} = \mu_m^{(2)} = \dots = \mu_m^{(\pi)} \quad (1.59)$$

Para dos fases α y β , respectivamente, la ecuación (1.57) es:

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^{0\alpha} = RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{0\alpha}} \quad (1.60)$$

$$\mu_i^\beta - \mu_i^{0\beta} = RT \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{0\beta}} \quad (1.61)$$

Sustituyendo las ecuaciones (1.60) y (1.61) en la condición de equilibrio, ecuación (1.59), obtenemos:

$$\mu_i^{0\alpha} + RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{0\alpha}} = \mu_i^{0\beta} + RT \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{0\beta}} \quad (1.62)$$

Supongamos que los estados estándar de las dos fases son el mismo; es decir, suponemos que:

$$\mu_i^{0\alpha} = \mu_i^{0\beta} \quad (1.63)$$

Se cumple que:

$$f_i^{0\alpha} = f_i^{0\beta} \quad (1.64)$$

Las ecuaciones (1.62), (1.63) y (1.64) proporcionan una nueva forma de la ecuación fundamental del equilibrio de fases:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (1.65)$$

La ecuación (1.65) significa que la condición de equilibrio en función de los potenciales químicos puede ser sustituida, sin pérdida de generalidad, por una ecuación que dice que, para cualquier especie i , las fugacidades deben ser iguales en todas las fases.

Para el componente 1, la ecuación de equilibrio es:

$$f_1^V = f_1^L \quad (1.66)$$

La fugacidad f_1^V, f_1^L , a T y P constantes, son proporcionales a las fracciones molares y_1, x_1 respectivamente, por lo tanto:

$$f_1^V = y_1 f_{1\text{ puro}}^V \quad (1.67)$$

$$f_1^L = x_1 f_{1\text{ puro}}^L \quad (1.68)$$

Las ecuaciones (1.67) y (1.68) de las disoluciones en la fase vapor y fase líquida son disoluciones ideales, las ecuaciones (1.66) y (1.67) son expresiones de la regla de la fugacidad de Lewis.

Sustituyendo las ecuaciones (1.67) y (1.68) en la (1.66), la condición de equilibrio se transforma en:

$$y_1 f_{1\text{puro}}^V = x_1 f_{1\text{puro}}^L \quad (1.69)$$

La ecuación (1.69) puede simplificarse introduciendo dos hipótesis:

Hipótesis 1. El componente 1 puro, en estado de vapor, a la temperatura T y presión P , es un gas ideal. Esto equivale a:

$$f_{1\text{puro}}^V = P \quad (1.70)$$

Hipótesis 2. El efecto de la presión sobre la fugacidad de una fase condensada, a presiones moderadas, es despreciable, por lo tanto:

$$f_{1\text{puro}}^L = P_1^{\text{sat}} \quad (1.71)$$

Donde P_1^{sat} es la presión de vapor de saturación del líquido 1 a la temperatura T .

Sustituyendo las ecuaciones (1.70) y (1.71) en (1.69), tenemos:

$$y_1 P = x_1 P_1^{\text{sat}} \quad (1.72)$$

La ecuación (1.72) es conocida como Ley de Raoult.

Para presiones de bajas a moderadas, una ecuación mucho más efectiva para el ELV se obtiene cuando se abandona la segunda suposición de la Ley de Raoult y se toman en cuenta las desviaciones de la idealidad de las soluciones en la fase líquida. La Ley de Raoult modificada se obtiene al agregar un coeficiente de actividad γ_1 :

$$y_1 P = x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.73)$$

Ya que $\sum_{i=1}^m y_i = 1$, la ecuación (1.73) es la suma sobre todas las especies para obtener:

$$P = \sum_{i=1}^m x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} \quad (1.74)$$

De manera alternativa, al resolver la ecuación (1.73) para x_i obtenemos:

$$P = \frac{1}{\sum_{i=1}^m y_i / \gamma_i P_i^{\text{sat}}} \quad (1.75)$$

En una mezcla ideal, $a_i = x_i$ por lo tanto, la desviación de la idealidad también puede expresarse a través del coeficiente de actividad, γ_i , como:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{f^0} = \frac{a_i}{x_i} = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{\text{id}}} = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (1.76)$$

El coeficiente de actividad de una especie en la solución es la relación entre su fugacidad real y el valor conocido por la regla de Lewis/Randall a las mismas T, P y composición. Para el cálculo de los valores experimentales γ_i toma la forma:

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i f_i} = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.77)$$

La ecuación (1.77) permite el cálculo fácil de los coeficientes de actividad a partir de la información experimental del ELV a presiones bajas.

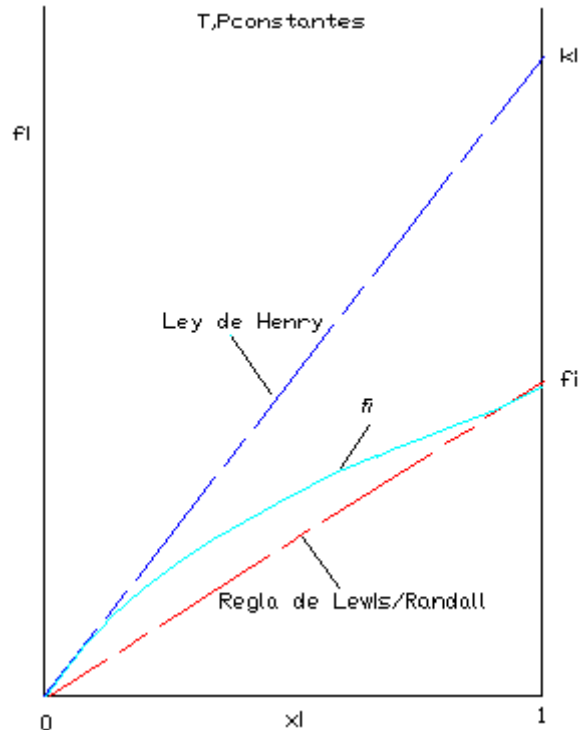


Figura 1.4. Dependencia con respecto a la composición de las fugacidades de fase líquida para la especie i en una solución binaria.

Fuente: Smith, J. M, Van Ness, H. C, & Abbott, M. M. (2007). *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. (7ª ed). México. Mc Graw-Hill Interamericana. (pp.432).

1.6.1. Fugacidad y coeficiente de fugacidad: Especies Puras

El potencial químico μ_i proporciona el criterio fundamental para el equilibrio de fases como lo muestra la siguiente ecuación:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.78)$$

Lo cual también es cierto para el equilibrio en reacción química. La energía de Gibbs y μ_i se definen con relación a la energía interna y la entropía. Por otra parte, la

ecuación (1.79) indica que μ_i^{ig} se aproxima hacia el infinito negativo cuando cualquiera P o y_i se aproxima a cero.

$$\mu_i^{ig} \equiv \bar{G}_i^{ig} = \Gamma_i(T) + RT \ln(y_i P) \quad (1.79)$$

En realidad esto no aplica para cualquier gas, sino solo para gases ideales. Aunque estas características no impiden el uso de los potenciales químicos, la aplicación del criterio de equilibrio se facilita mediante la introducción de la fugacidad, propiedad que toma el papel de μ_i .

El origen del concepto de fugacidad reside en la siguiente ecuación:

$$G_i^{ig} = \Gamma_i(T) + RT \ln P \quad (1.80)$$

La cual es válida solo para la especie pura i en el estado del gas ideal. Para un fluido real se escribe la ecuación análoga que define a f_i como la fugacidad de la especie pura i :

$$G_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln f_i \quad (1.81)$$

Es claro que si la ecuación (1.80) es un caso especial de la ecuación (1.81), entonces:

$$f_i^{ig} = P$$

Y la fugacidad de la especie pura i como un gas ideal es necesariamente igual a su presión. Al restar las ecuaciones (1.80) de la (1.81), ambas a la misma T y P , se obtiene:

$$G_i - G_i^{ig} = RT \ln \frac{f_i}{P} \quad (1.82)$$

Donde $G_i - G_i^{ig}$ es la energía de Gibbs residual G_i^R , por lo tanto:

$$G_i^R = RT \ln \phi_i \quad (1.83)$$

Donde la relación adimensional f_i/P se define como coeficiente de actividad, representado por el símbolo ϕ_i :

$$\phi_i = \frac{f_i}{P} \quad (1.84)$$

Estas ecuaciones son aplicables a especies puras i en cualquier fase y en cualquier condición. Agrupando y diferenciando la ecuación (1.83) tenemos:

$$\frac{G_i^R}{RT} = \ln \phi_i \quad \therefore d\left(\frac{G_i^R}{RT}\right) = d \ln \phi_i$$

$$d\left(\frac{G_i^R}{RT}\right) = \frac{V^R dP}{RT} - \frac{H^R dT}{RT^2} = d \ln \phi_i \quad (1.85)$$

$$d\left(\frac{G_i^R}{RT}\right) = \frac{V^R dP}{RT} = d \ln \phi_i \quad (T \text{ constante})$$

$$V^R = \frac{V - V^{ig}}{RT} dp = d \ln \phi_i$$

Dado que $V = \frac{ZRT}{P}$ y $V^{ig} = \frac{RT}{P}$

Se tiene:

$$(Z - 1) \frac{dP}{P} = d \ln \phi_i$$

Integrando desde una presión cero a una presión arbitraria P obtenemos:

$$\ln \phi_i = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (T \text{ constante}) \quad (1.86)$$

Los coeficientes de fugacidad (y por lo tanto, las fugacidades) para gases puros se evalúan por esta ecuación a partir de la información PVT o de una ecuación de estado explícita en el volumen.

La ecuación (1.81), que define la fugacidad de la especie pura i , se puede escribir para la especie i como un vapor saturado y como un líquido saturado a la misma temperatura:

$$G_i^v = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^v \quad G_i^l = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^l \quad (1.87)$$

Restando:
$$G_i^v - G_i^l = RT \ln \frac{f_i^v}{f_i^l}$$

Esta ecuación es aplicable al cambio de estado de líquido saturado a vapor saturado, ambos a temperatura T y a la presión de vapor P_i^{sat} . De acuerdo a la ecuación $G^\alpha = G^\beta$, tenemos que $G_i^v - G_i^l = 0$; por lo tanto:

$$f_i^v = f_i^l = f_i^{sat} \quad (1.88)$$

Al coexistir las fases de líquido saturado y de vapor saturado están en equilibrio: debido a esto la ecuación (1.88) expresa un principio fundamental:

Para una especie pura, que coexiste en las fases de líquido y de vapor están en equilibrio cuando tienen la misma temperatura, presión y fugacidad.

Por lo tanto:
$$\phi_i^{sat} = \frac{f_i^{sat}}{P_i^{sat}} \quad (1.89)$$

Donde:
$$\phi_i^v = \phi_i^l = \phi_i^{sat} \quad (1.90)$$

Esta ecuación expresa la igualdad de coeficientes de fugacidad, es un criterio igualmente válido para el equilibrio líquido-vapor de especies puras.

1.6.2. Fugacidad de un líquido puro

La fugacidad de una especie pura i como un líquido comprimido se calcula como:

$$f_i^l(P) = \underbrace{\frac{f_i^v(P_i^{sat})}{P_i^{sat}}}_A \underbrace{\frac{f_i^l(P_i^{sat})}{f_i^v(P_i^{sat})}}_B \underbrace{\frac{f_i^l(P)}{f_i^l(P_i^{sat})}}_C P_i^{sat} \quad (1.91)$$

Todos los términos son a la temperatura de interés. La relación (A) es el coeficiente de fugacidad de la fase de vapor del vapor puro i a su presión de saturación vapor/líquido, denominado ϕ_i^{sat} . Esta se conoce por la ecuación (1.86);

$$\ln \phi_i^{sat} = \int_0^{P_i^{sat}} (Z_i^v - 1) \frac{dP}{P} \quad (T \text{ constante}) \quad (1.92)$$

De acuerdo con la ecuación (1.88), la relación (B) es la unidad. La relación (C) refleja el efecto de la presión sobre la fugacidad del líquido puro i , el cálculo se basa en la ecuación $dG = VdP - SdT$, integrando a T constante, obtenemos:

$$G_i - G_i^{sat} = \int_{P_i^{sat}}^P V_i^l dP$$

Otra expresión para esta diferencia se da al escribir la ecuación (1.81) para G_i y para G_i^{sat} . Restando obtenemos:

$$G_i - G_i^{sat} = RT \ln \frac{f_i}{f_i^{sat}}$$

Igualando las dos expresiones para $G_i - G_i^{sat}$:

$$\ln \frac{f_i}{f_i^{sat}} = \frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P V_i^l dP$$

La relación (C) es:

$$\frac{f_i^l(P)}{f_i^l(P_i^{sat})} = \exp \frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P V_i^l dP$$

Sustituyendo las tres relaciones en la ecuación (1.91), obtenemos:

$$f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P V_i^l dP \quad (1.93)$$

Como V_i^l es el volumen molar de la fase líquida, es una función muy débil de P a temperaturas muy por debajo de T_c , se obtiene una excelente aproximación al suponer V_i^l constante en el valor del líquido saturado, así:

$$f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \quad (1.94)$$

La exponencial se conoce como factor de Poynting.

1.6.3. Fugacidad y coeficiente de fugacidad: Especies en solución

La fugacidad de una especie en solución es paralela a la fugacidad de una especie pura. Para la especie i en una mezcla de gases reales o en una solución de líquidos, la ecuación análoga a la (1.79), la expresión del gas ideal es:

$$\mu_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (1.95)$$

Donde \hat{f}_i es la fugacidad de la especie i en la solución sustituyendo la presión parcial $y_i P$. La ecuación (1.78) es el criterio fundamental para el equilibrio de fase. Ya que todas las fases en equilibrio se encuentran a la misma temperatura, un criterio igualmente general de la ecuación (1.95) es:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.96)$$

De esta manera, fases múltiples a las mismas T y P están en equilibrio cuando la fugacidad de cada especie componente es igual en todas las fases.

En el caso específico del equilibrio líquido-vapor multicomponente, la ecuación (1.96) se expresa como:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.97)$$

En el equilibrio líquido-vapor de la especie pura i obtenemos:

$$f_i^v = f_i^l = f_i^{sat}$$

La propiedad residual se da mediante la ecuación:

$$M^R = M - M^{ig} \quad (1.98)$$

Donde M es el valor molar de una propiedad termodinámica, y M^{ig} es el valor que la propiedad tendría para un gas ideal de igual composición a las mismas T y P . Al multiplicarla por n moles de la mezcla obtenemos:

$$nM^R = nM - nM^{ig}$$

Derivando con respecto a n_i a T, P y n_j constantes obtenemos:

$$\left[\frac{\partial(nM^R)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} - \left[\frac{\partial(nM^{ig})}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j}$$

De acuerdo a la definición de propiedad molar parcial:

$$\bar{M}_i \equiv \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j}$$

Sustituyendo obtenemos:

$$\bar{M}_i^R = \bar{M}_i - \bar{M}_i^{ig} \quad (1.99)$$

Las propiedades residuales miden la diferencia con los valores del gas ideal, su uso más lógico es como propiedades de la fase gas, pero también se les utiliza como propiedades de la fase líquida.

La ecuación (1.99) escrita para la *energía de Gibbs residual parcial* es:

$$\bar{G}_i^R = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{ig} \quad (1.100)$$

Al restar las ecuaciones (1.79) a (1.95), ambas a las mismas P y T , obtenemos:

$$\mu_i - \mu_i^{ig} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P}$$

Este resultado se combina con la ecuación (1.100) y con la identidad $\mu_i \equiv \bar{G}_i$ con lo cual obtenemos:

$$\bar{G}_i^R = RT \ln \hat{\phi}_i \quad (1.101)$$

$$\hat{\phi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (1.102)$$

La relación adimensional $\hat{\phi}_i$ es el coeficiente de fugacidad de la especie i en la solución. Si bien, se aplica solamente a los gases, el coeficiente de fugacidad también se utiliza para líquidos; en donde la fracción mol y_i se sustituye por x_i .

La ecuación (1.79) para un gas ideal es un caso particular de la ecuación (1.95), tenemos:

$$\hat{f}_i^{ig} = y_i P \quad (1.103)$$

De esta manera, la fugacidad de la especie i en una mezcla de gas ideal es igual a su presión parcial. Por otra parte, $\hat{\phi}_i^{ig} = 1$ y para un gas ideal, $\bar{G}_i^R = 0$.

Como \bar{G}_i^R/RT es una propiedad parcial respecto a G^R/RT las ecuaciones (1.101) y (1.103) muestran que $\ln \hat{\phi}_i$ es una propiedad parcial respecto a $\ln \phi$. Como resultado de las ecuaciones (1.21) y (1.29) tenemos las siguientes relaciones:

$$\ln \hat{\phi}_i = \left[\frac{\partial(n \ln \phi)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (1.104)$$

$$\ln \phi = \sum_{i=1}^m x_i \ln \hat{\phi}_i \quad (1.105)$$

1.7. Funciones de exceso

Una manera de indicar el grado en que se desvía una disolución del comportamiento ideal es mediante las funciones de exceso, las cuales son la diferencia entre el valor de una propiedad termodinámica para una disolución y el valor de esa misma propiedad para una disolución ideal (o diluida ideal), en las mismas condiciones de temperatura, presión y composición.

$$M^E \equiv M - M^{Id} \quad (1.106)$$

Por definición, una propiedad en exceso puede ser mayor o menor que cero, en uno u otro caso se dice que la solución presenta desviaciones positivas o negativas con relación a la solución ideal. En una disolución ideal, todas las funciones de exceso son cero.

De acuerdo con esto, la función de Gibbs de exceso referida a 1 mol de mezcla viene dado por:

$$G^E = G_{(disolución\ real\ a\ T,P\ y\ x)} - G_{(disolución\ ideal\ a\ T,P\ y\ x)} \quad (1.107)$$

$$G^E = \Delta G - (\Delta G)_{ideal} = RT \sum_{i=1}^m x_i \ln(\gamma_i x_i) - RT \sum_{i=1}^m x_i \ln(x_i) \quad (1.108)$$

De tal modo que

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^m x_i \ln \gamma_i \quad (1.109)$$

Las definiciones del volumen de exceso V^E , entropía de exceso S^E , entalpía de exceso H^E , energía interna de exceso U^E y energía de Helmholtz de exceso A^E , son similares. Las relaciones entre las funciones de exceso son idénticas a las existentes entre funciones totales:

$$H^E = U^E + PV^E \quad (1.110)$$

$$G^E = H^E - TS^E \quad (1.111)$$

$$A^E = U^E - TS^E \quad (1.112)$$

Las restantes funciones de exceso están relacionadas con los coeficientes de actividad a través de las igualdades:

$$V^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_T = RT \sum_{i=1}^m x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_T \quad (1.113)$$

$$S^E = - \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P,x} = -R \sum_{i=1}^m x_i \ln \gamma_i - RT \sum_{i=1}^m x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P \quad (1.114)$$

$$- \frac{H^E}{T^2} = \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P,x} \therefore H^E = -RT^2 \sum_{i=1}^m x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P \quad (1.115)$$

Para una disolución binaria, la ecuación (1.109) adopta la forma:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad (1.116)$$

La definición de M^E es análoga a la de una propiedad residual:

$$M^R \equiv M - M^{ig} \quad (1.117)$$

Las propiedades de exceso tienen una relación simple con las propiedades residuales, la cual se obtiene restando la ecuación (1.117) de la (1.106):

$$M^E - M^R = -(M^{id} - M^{ig})$$

Una mezcla de gas ideal es una solución ideal de gases ideales, por lo tanto las ecuaciones (1.44) a la (1.47) se convierten en expresiones para M^{ig} cuando M_i es sustituida por M_i^{ig} . Los dos conjuntos de ecuaciones para M^{id} y M^{ig} , proporcionan una relación general para la diferencia:

$$M^{id} - M^{ig} = \sum_{i=1}^m x_i M_i - \sum_{i=1}^m x_i M_i^{ig} = \sum_{i=1}^m x_i M_i^R$$

Esta expresión conduce inmediatamente a:

$$M^E = M^R - \sum_{i=1}^m x_i M_i^R \quad (1.118)$$

Las propiedades de exceso carecen de significado para una especie pura, mientras que las propiedades residuales existen tanto para las especies puras como para las mezclas.

Para una propiedad molar residual tenemos:

$$\bar{M}_i^R = \bar{M}_i - \bar{M}_i^{ig} \quad (1.119)$$

La relación de propiedad parcial análoga a la ecuación (1.119) es:

$$\bar{M}_i^E = \bar{M}_i - \bar{M}_i^{id} \quad (1.120)$$

Donde \bar{M}_i^E es una propiedad de exceso parcial. La relación de una propiedad de exceso fundamental se deduce exactamente de igual manera que la relación de una propiedad residual fundamental por lo cual obtenemos:

$$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \frac{nV^E}{RT} dP - \frac{nH^E}{RT^2} dT + \sum_{i=1}^m \frac{\bar{G}_i^E}{RT} dn_i \quad (1.121)$$

La ecuación (1.121) es llamada relación de una propiedad de exceso fundamental, al introducir el coeficiente de actividad a esta ecuación obtenemos:

$$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \frac{nV^E}{RT} dP - \frac{nH^E}{RT^2} dT + \sum_{i=1}^m \ln \gamma_i dn_i \quad (1.122)$$

1.8. La energía de Gibbs de exceso y el coeficiente de actividad

La relación entre la energía de Gibbs de exceso molar parcial y los coeficientes de actividad se obtiene a partir de la definición de fugacidad. A temperatura y presión

constante la ecuación (1.95) puede describirse para el componente i de la solución como:

$$\bar{G}_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i$$

De acuerdo con la ecuación (1.50) para una solución ideal tenemos:

$$\bar{G}_i^{id} = \Gamma_i(T) + RT \ln x_i f_i$$

Restando las ecuaciones anteriores:

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}$$

El lado izquierdo de esta ecuación es la energía de Gibbs de exceso parcial \bar{G}_i^E ; la relación adimensional $\hat{f}_i/x_i f_i$ es el coeficiente de actividad de la especie i de la solución (γ_i). Así por definición:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (1.123)$$

Donde:

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (1.124)$$

Si comparamos con la ecuación (1.101) observamos que la ecuación (1.124) relaciona γ_i con \bar{G}_i^E , exactamente como la ecuación (1.101) relaciona $\hat{\phi}_i$ con \bar{G}_i^R , para una solución ideal, $\bar{G}_i^E = 0$ y, en consecuencia $\gamma_i = 1$.

Una relación de interés resulta de combinar la ecuación (1.124) con la (1.120) para la energía de Gibbs de exceso:

$$RT \ln \gamma_i = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{id}$$

Sustituyendo el último término por la ecuación (1.38) y acomodando obtenemos:

$$\bar{G}_i \equiv \mu_i = G_i + RT \ln \gamma_i x_i \quad (1.125)$$

Esta ecuación se puede utilizar como una definición alterna del coeficiente de actividad. El desarrollo conceptual de la ecuación (1.125) es evidente para el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\mu_i^{ig} = G_i^{ig} + RT \ln y_i \quad (1.126)$$

$$\mu_i^{id} = G_i + RT \ln x_i \quad (1.127)$$

$$\mu_i = G_i + RT \ln \gamma_i x_i \quad (1.128)$$

La ecuación (1.126) indica el significado del modelo de mezcla de gas ideal, la ecuación (1.127) corresponde al modelo de solución ideal, mantiene el término dependiente de la composición, pero incluye un término de especie pura físicamente real, la ecuación (1.128) a través de un coeficiente de actividad que depende de la composición representa el comportamiento real de las soluciones.

1.9. Cambios en la propiedad de mezclado

Las ecuaciones (1.44) a la (1.47) son expresiones para las propiedades de soluciones ideales. Cada una se puede combinar con la ecuación que define a una propiedad de exceso, ecuación (1.106), y así obtenemos:

$$G^E = G - \sum_{i=1}^m x_i G_i - RT \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i \quad (1.129)$$

$$S^E = S - \sum_{i=1}^m x_i S_i + R \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i \quad (1.130)$$

$$V^E = V - \sum_{i=1}^m x_i V_i \quad (1.131)$$

$$H^E = H - \sum_{i=1}^m x_i H_i \quad (1.132)$$

Los dos primeros términos en el lado derecho de las ecuaciones (1.129) a (1.132) expresan una diferencia de la forma $M - \sum_i x_i M_i$. Estas cantidades son los cambios en la propiedad de mezclado están definidos por el símbolo ΔM :

$$\Delta M = M - \sum_{i=1}^m x_i M_i \quad (1.133)$$

Donde M es la propiedad molar (o por unidad de masa) de una solución y M_i se refiere a la especie pura, todas bajo las mismas condiciones de T y P . Ahora, las ecuaciones (1.129) a la (1.132) se escriben como:

$$G^E = \Delta G - RT \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i \quad (1.134)$$

$$S^E = \Delta S + R \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i \quad (1.135)$$

$$V^E = \Delta V \quad (1.136)$$

$$H^E = \Delta H \quad (1.137)$$

Donde $\Delta G, \Delta S, \Delta V$ y ΔH son el cambio de la energía de Gibbs de mezclado, el cambio de entropía de mezclado, el cambio de volumen de mezclado y el cambio de entalpía de mezclado. Para una solución ideal cada propiedad de exceso es cero excepto para S, A, G , por lo tanto las ecuaciones anteriores se convierten en:

$$\Delta G^{id} = RT \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i \quad (1.138)$$

$$\Delta S^{id} = -R \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i \quad (1.139)$$

$$\Delta V^{id} = 0 \quad (1.140)$$

$$\Delta H^{id} = 0 \quad (1.141)$$

Estas ecuaciones son formas alternativas de las ecuaciones (1.44) a la (1.47), son aplicables a mezclas de gases ideales y a soluciones ideales.

Se puede escribir la ecuación (1.133) para una solución ideal como:

$$\Delta M^{id} = M^{id} - \sum_{i=1}^m x_i M_i$$

Restando esta ecuación de la (1.133) obtenemos:

$$\Delta M - \Delta M^{id} = M - M^{id}$$

En combinación con la ecuación (1.106), se convierte en:

$$M^E = \Delta M - \Delta M^{id} \quad (1.142)$$

Las ecuaciones (1.134) a (1.137) muestran que las propiedades de exceso y los cambios en la propiedad de mezclado se calculan una a partir de la otra.

1.9.1. Funciones de mezcla en términos de coeficientes de actividad

La función de Gibbs de la mezcla asociada con el proceso de formación de 1 mol de disolución se expresa como:

$$\Delta G = RT \sum_{i=1}^m x_i \ln(\gamma_i x_i) \quad (1.143)$$

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T = RT \sum_{i=1}^m x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_T \quad (1.144)$$

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -R \sum_{i=1}^m x_i \ln(x_i \gamma_i) - RT \sum_{i=1}^m x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P \quad (1.145)$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -RT \sum_{i=1}^m x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P \quad (1.146)$$

CAPÍTULO 2. MODELOS DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

CAPÍTULO 2. MODELOS DE COEFICIENTE DE ACTIVIDAD

El uso de modelos de coeficientes de actividad en la fase líquida permite representar el comportamiento no ideal de mezclas (especies fuertemente polares, polímeros, electrolitos, componentes que forman enlaces de hidrogeno) a presiones bajas. Estos modelos solamente se aplican a la fase líquida, por ello, es necesario utilizar una ecuación de estado para representar la fase vapor (Redlich-Kwong, Benedict-Webb-Rubin, etc).

Las ecuaciones de estado pueden representar fases líquidas y vapor a presiones moderadas, mientras que los coeficientes de actividad representan solamente la fase líquida del sistema, por esta razón, los coeficientes de actividad se utilizan junto con una ecuación de estado para representar el vapor.

Los parámetros binarios de los modelos de coeficientes de actividad son válidos únicamente en el intervalo de temperatura y presión de los datos experimentales que se usaron para estimarlos, si no se dispone de parámetros binarios para la mezcla se puede utilizar el modelo predictivo UNIFAC. Estos modelos se deben usar solo a bajas presiones (< 10 atm). A presiones muy altas (> 10 atm y < 20 atm) se puede utilizar una ecuación de estado válida a presiones altas para representar la fase vapor.

Para modelar sistemas polares a presiones altas, lo recomendable es usar ecuaciones de estado y cambiar las reglas de mezclado clásicas por reglas de mezclado basadas en coeficientes de actividad (energía libre en exceso). Estas reglas de mezclado permiten predecir el equilibrio líquido-vapor de mezclas polares a presiones altas

2.1. MODELO DE MARGULES DE UNA CONSTANTE

La expresión más simple para la función en exceso de Gibbs G^E , es la ecuación de Margules de una constante. Esta ecuación surge del análisis de la forma de la gráfica de G^E en función de la composición para mezclas binarias de líquidos simples (mezcla que está conformada por líquidos puros cuyo estado de agregación a la T y P de la mezcla es líquido).

La expresión seleccionada de G^E para ajustar esta gráfica debe satisfacer la ecuación de Gibbs-Duhem. La representación polinomial más simple de G^E que satisface el criterio anterior tiende a cero conforme $x_1 \rightarrow 0$ y $x_1 \rightarrow 1$, es:

$$G^E = Ax_1x_2 \quad (2.1)$$

Esta ecuación recibe el nombre de ecuación de Margules de una constante. Las características de esta función es que es simétrica con la composición y presenta un máximo cuando $x_1 = 0.5$ en un sistema binario. Al aplicar la definición de propiedad molar parcial a la ecuación (2.1) se obtiene:

$$\bar{G}_1^E = \left(\frac{\partial (NG^E)}{\partial N_1} \right)_{T,P,N_2} = \frac{\partial}{\partial N_1} \left(\frac{AN_1N_2}{N_1 + N_2} \right) = A \left\{ \frac{N_2}{N_1 + N_2} - \frac{N_1N_2}{(N_1 + N_2)^2} \right\} = Ax_2^2 \quad (2.2)$$

De modo que:

$$\gamma_1 = \exp \left\{ \frac{\bar{G}_1^E}{RT} \right\} = \exp \left\{ \frac{Ax_2^2}{RT} \right\} \quad (2.3)$$

$$\gamma_2 = \exp \left\{ \frac{Ax_1^2}{RT} \right\} \quad (2.4)$$

En consecuencia, para este modelo de solución, se tiene:

$$\bar{f}_1^L(T, P, x_1) = x_1 \gamma_1 \bar{f}_1^L(T, P) \quad (2.5)$$

Donde:

$$RT \ln \gamma_1 = Ax_2^2 \quad y \quad RT \ln \gamma_2 = Ax_1^2 \quad (2.6)$$

El parámetro A es una función complicada de propiedades macroscópicas y moleculares y, por tanto, es difícil de estimar a priori; su valor puede ser positivo o negativo y, en general, es función de la temperatura. Sobre gamas pequeñas de temperatura, se puede suponer que A es constante en pequeños intervalos de temperatura.

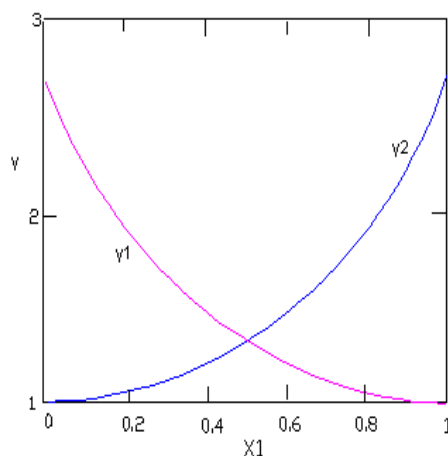


Figura 2.1. Coeficientes de actividad para la ecuación de una constante de Margules con $(A/RT) = 1.0$. Fuente: Sandler, I. (1981). *Termodinámica para químicos e ingenieros químicos*. México. Interamericana. (pp.332).

La ecuación de una constante de Margules proporciona una representación satisfactoria para la conducta del coeficiente de actividad, solo de mezclas líquidas que contengan constituyentes de naturaleza química, forma y tamaño similares. En sistemas más complicados, en especial las mezclas de moléculas diferentes, no se

podrá esperar que sean válidas las relaciones simples, como las ecuaciones (2.1) o (2.6). Sobre todo, la energía libre de Gibbs en exceso, de una mezcla general, no tiene probabilidad de ser función simétrica de la fracción molar.

2.2. MODELO DE MARGULES DE DOS CONSTANTES

Esta ecuación fue la primera representación de la discrepancia de entalpía desarrollada, es útil para la estimación e interpolación de datos. Existe una familia de estas ecuaciones llamadas "de sufijo doble", "de sufijo triple", "de sufijo cuádruple", expresiones asociadas a si la ecuación que describe la discrepancia de energía libre es cuadrática, cúbica o cuártica en la variable fracción molar en cada caso. La más usada es la de sufijo triple (dos constantes), sistema binario.

La energía de Gibbs de exceso se define como la suma de las multiplicaciones de las fracciones molares con el logaritmo natural de los coeficientes de actividad.

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad (2.7)$$

Al dividir entre $x_1 x_2$ obtenemos:

$$\frac{G^E}{RT x_1 x_2} = \frac{x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2}{x_1 x_2} \quad (2.8)$$

Ahora bien, el modelo de Margules se puede aproximar por medio de la ecuación:

$$\frac{G^E}{RT x_1 x_2} = A_{21} x_1 + A_{12} x_2 \quad (2.9)$$

Donde A_{21} y A_{12} son constantes en cualquier aplicación particular. Alternativamente:

$$\frac{G^E}{RT} = (A_{21} x_1 + A_{12} x_2) x_1 x_2 \quad (2.10)$$

La ecuación (2.10) se multiplica por n y todas las fracciones molares se convierten a número de moles, de esta manera en el lado derecho se sustituye a x_1 por $n_1/(n_1 + n_2)$ y a x_2 por $n_2/(n_1 + n_2)$. Ya que $n = n_1 + n_2$. tenemos:

$$\frac{nG^E}{RT} = (A_{21} n_1 + A_{12} n_2) \frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (2.11)$$

Donde:

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (nG^E / RT)}{\partial n_j} \right]_{P,T,n_j} \quad (2.12)$$

Al derivar con respecto a n_1 de acuerdo a la ecuación (2.12), se obtiene:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \left[\frac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_1} \right]_{P,T,n_2} \\ &= n_2 \left[(A_{21}n_1 + A_{12}n_2) \left(\frac{1}{(n_1 + n_2)^2} - \frac{2n_1}{(n_1 + n_2)^3} \right) + \frac{n_1 A_{21}}{(n_1 + n_2)^2} \right] \end{aligned} \quad (2.13)$$

Regresando de n_i a x_i ($n_i = nx_i$), tenemos:

$$\ln \gamma_1 = x_2 [(A_{21}x_1 + A_{12}x_2)(1 - 2x_1) + A_{21}x_1] \quad (2.14)$$

Al observar que $x_2 = 1 - x_1$, conduce a:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \quad (2.15)$$

Del mismo modo, multiplicando la ecuación (2.10) por n y derivandola con respecto a n_2 se tiene:

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \quad (2.16)$$

Las ecuaciones (2.15) y (2.16) son las ecuaciones de Margules y representan un modelo empírico del comportamiento de la solución empleado usualmente. Para las condiciones limite de dilución infinita, se convierten en:

$$\ln \gamma_1^\infty = A_{12} \quad (x_1 = 0), \quad \text{y} \quad \ln \gamma_2^\infty = A_{21} \quad (x_2 = 0)$$

De acuerdo al coeficiente de actividad:

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i f_i} = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \quad (2.17)$$

$$P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{sat} \quad (2.18)$$

Donde:

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{sat}} \quad (2.19)$$

2.3. MODELO DE VAN LAAR

Debido a su flexibilidad, sencillez y capacidad para ajustar bien muchos sistemas, la ecuación de Van Laar es ampliamente utilizada en la práctica. Se deduce a partir del desarrollo general de la energía de Wohl, que considera fracciones efectivas de volumen e interacciones moleculares.

Originalmente la ecuación de Van Laar se basó en el desarrollo de la ecuación de Van der Waals, pero dado que el ajuste de los datos de coeficientes de actividad con los parámetros de Van der Waals es pobre, la ecuación de Van Laar se considera como empírica.

La ecuación de Van Laar proporciona una representación adecuada a sistemas líquidos no polares, así mismo, en aquellos en los cuales se asume que los volúmenes molares pueden ser diferentes, aunque se ha encontrado que han sido usadas en correlaciones de coeficientes de actividad de mezclas más complejas.

A partir de la ecuación de expansión de Redlich-Kister

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2} = B + C(x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)^2 + \dots \quad (2.20)$$

Al escribir la ecuación (2.20) en forma recíproca y como función lineal de x_1 se tiene:

$$\frac{x_1x_2}{G^E} \frac{RT}{RT} = B + C(x_1 - x_2) = B + C(2x_1 - 1) \quad (2.21)$$

Esta ecuación se puede escribir como:

$$\frac{x_1x_2}{G^E} \frac{RT}{RT} = B(x_1 + x_2) + C(x_1 - x_2) = (B + C)x_1 + (B - C)x_2 \quad (2.22)$$

Estos parámetros se pueden definir como:

$$B + C = \frac{1}{A_{21}} \quad y \quad B - C = \frac{1}{A_{12}}$$

Por lo tanto:

$$\frac{x_1x_2}{G^E} \frac{RT}{RT} = \frac{x_1}{A_{21}} + \frac{x_2}{A_{12}} = \frac{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}{A_{12}A_{21}} \quad (2.23)$$

De otra forma:

$$\frac{G^E/RT}{x_1x_2} = \frac{A_{12}A_{21}}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \quad (2.24)$$

Por lo tanto los coeficientes de actividad están dados por:

$$\ln \gamma_1 = \frac{x_2^2 A_{12}}{\left[1 + \left(\frac{A_{12}}{A_{21}} - 1\right)x_1\right]^2} = \frac{A_{12}}{\left(1 + \frac{A_{12}x_1}{A_{21}x_2}\right)^2} \quad (2.25)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{x_1^2 A_{21}}{\left[1 + \left(\frac{A_{21}}{A_{12}} - 1\right) x_2\right]^2} = \frac{A_{21}}{\left(1 + \frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1}\right)^2} \quad (2.26)$$

Estas expresiones se conocen como ecuaciones de Van Laar. Cuando:

$$x_1 = 0 \quad \ln \gamma_1^\infty = A_{12}$$

$$x_2 = 0 \quad \ln \gamma_2^\infty = A_{21}$$

Los parámetros A_{12} y A_{21} no dependen de la composición, son funciones de la temperatura y de la presión. Dado que el efecto de la presión en las propiedades de la fase líquida es muy pequeño (excepto a altas presiones y a condiciones próximas a las críticas) puede ser despreciado, con lo cual A_{12} y A_{21} solo dependen de la temperatura.

APLICACIONES DE LA ECUACIÓN DE VAN LAAR

Esta ecuación se ajusta bastante bien para numerosos sistemas en particular para ELL, así mismo, se puede ajustar a curvas composición-coeficiente de actividad tanto para desviaciones negativas o positivas de la ley de Raoult, pero no curvas que presentan máximos o mínimos por eso es poco útil para sistemas con hidrocarburos halogenados y alcoholes.

Para una mezcla multicomponente es frecuente despreciar las interacciones ternarias y superiores y suponer un sistema pseudobinario. La expresión que resulta para el coeficiente de actividad depende solamente de la composición y de las constantes binarias. Debido a su naturaleza empírica debe aplicarse con precaución a sistemas multicomponentes, y, tiende a predecir la existencia de dos fases líquidas cuando en realidad no las hay.

Para las aplicaciones prácticas la ecuación de Van Laar predice correctamente la formación de azeótropos. La entalpía de exceso debida a la no idealidad de la fase líquida se puede determinar mediante la siguiente ecuación:

$$H^E = \sum_{i=1}^m x_i \bar{H}_i^E = RT \sum_{i=1}^m (x_i \ln \gamma_i) \quad (2.27)$$

2.4. MODELO DE WILSON

Desde su introducción en 1964, la ecuación de Wilson en su forma binaria ha recibido una gran atención debido a su capacidad para ajustar sistemas fuertemente no ideales pero miscibles

Las soluciones regulares asumen una distribución pareja de las moléculas de diferentes especies. Wilson (1964) concibió que las interacciones entre las moléculas dependen principalmente de las "concentraciones locales", que expresó como fracciones de volumen o fracciones volumétricas locales. Estas concentraciones están definidas en términos probabilísticos de la energía de distribución de Boltzmann. La figura 2.2 representa una mezcla binaria que consiste de una mezcla de moléculas de los tipos 1 y 2.

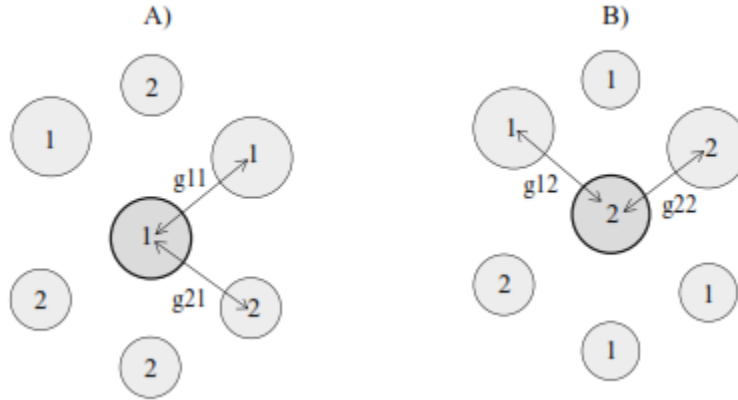


Figura 2.2. Tipos de celdas según la teoría de Scott¹: A) centrada en la molécula 1, B) centrada en la molécula 2 (Renon y Prausnitz, 1968). Fuente: Walas, M. (1985). *Phase equilibria in chemical engineering*. Butherworth. London. (pp.193).

En las proximidades de una molécula de tipo 1, la probabilidad de encontrar otras moléculas del mismo tipo es p_{11} y la probabilidad de encontrar la otra de tipo es p_{12} . En consecuencia, las relaciones de las dos probabilidades son:

$$\frac{p_{11}}{p_{21}} = \frac{x_1 \exp(-a_{11}/RT)}{x_2 \exp(-a_{21}/RT)} \quad (2.28)$$

$$\frac{p_{12}}{p_{22}} = \frac{x_1 \exp(-a_{12}/RT)}{x_2 \exp(-a_{22}/RT)} \quad (2.29)$$

Las fracciones de volumen, a su vez, como funciones de probabilidad son:

$$z_1 = \frac{p_{11}V_1}{p_{11}V_1 + p_{21}V_2} = \frac{1}{1 + \frac{x_2V_2}{x_1V_1} \exp\left[\frac{-(a_{21} - a_{11})}{RT}\right]} = \frac{x_1}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} \quad (2.30)$$

¹ La teoría de líquidos de Scott supone que existen dos tipos de celdas en una mezcla binaria: la que contiene a la molécula 1 en su centro y la que contiene a la molécula 2 en dicho lugar. Herrera Calderón M, Beltrán Herrera J.C. (2012). Uso de coeficientes de actividad experimentales a dilución infinita para validar simulaciones de proceso. *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)* 27(2). (pp. 69-79).

$$z_2 = \frac{1}{1 + \frac{x_1 V_1}{x_2 V_2} \exp\left[\frac{-(a_{12} - a_{22})}{RT}\right]} = \frac{x_2}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} \quad (2.31)$$

Por lo tanto:

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2^L}{V_1^L} \exp\left[\frac{-(a_{21} - a_{11})}{RT}\right] = \frac{V_2^L}{V_1^L} \exp\left(\frac{-\lambda_{12}}{RT}\right)^2 \quad (2.32)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1^L}{V_2^L} \exp\left[\frac{-(a_{12} - a_{22})}{RT}\right] = \frac{V_1^L}{V_2^L} \exp\left(\frac{-\lambda_{21}}{RT}\right) \quad (2.33)$$

$$\lambda_{12} = a_{21} - a_{11} \quad (2.34)$$

$$\lambda_{21} = a_{12} - a_{22} \quad (2.35)$$

$$a_{12} = a_{21} \quad (2.36)$$

Donde:

V_i^L = Volumen molar del componente líquido puro i, (cm³/mol)

λ_{ij} = Interacción de energía entre los componentes i, j. $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$. (cal/mol)

Valores de $\Lambda_{ij} < 1$ corresponden a desviaciones positivas de la ley de Raoult mientras que valores de $\Lambda_{ji} > 1$ corresponden a desviaciones negativas. Cuando $\Lambda_{ij} = 1$ las soluciones son ideales.

Ahora, la energía de Gibbs depende del $\ln z_i$ de la misma forma que el valor ideal, G^{id} , depende del $\ln x_i$. Así la energía de exceso de Gibbs queda representada como:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{(G - G^{id})}{RT} = \sum_{i=1}^m x_i \ln(z_i/x_i) \quad (2.37)$$

Sustituyendo para z_i ,

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) \quad (2.38)$$

² Los parámetros de Wilson, NRTL y UNIQUAC están dados en cal/mol, la constante del gas R = 1.98721 cal/mol^oK y la Temperatura T^oK.

Aplicando la ecuación:

$$RT \ln \gamma_i = G^E - \sum_{k=1}^m \left(\frac{\partial G^E}{\partial x_k} \right)_{T,P,x_{j \neq ik}} \quad (2.39)$$

Substituyendo la ecuación (2.39) en (2.38), se tiene:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + \beta x_2 \quad (2.40)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - \beta x_1 \quad (2.41)$$

$$\beta = \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \quad (2.42)$$

Para mezclas multicomponentes:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_{k=1}^m \left[\frac{x_k \Lambda_{ki}}{\left(\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{kj} \right)} \right] \quad (2.43)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp \left[-\frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT} \right] \quad (2.44)$$

$$\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = 1.0$$

En el límite, cuando las mezclas se hacen solo débilmente no ideales, todas las ecuaciones (Margules, Van Laar, NRTL, UNIQUAC) presentan correlaciones de datos satisfactorios y, por tanto, también en exactitud y precisión. Cuando las mezclas son altamente no ideales, pero todavía miscibles, la ecuación de Wilson es notoriamente superior a las de Margules, Van Laar y Scatchard-Hamer³. Para soluciones multicomponentes la ecuación de Wilson es indudablemente superior.

🚦 APLICACIONES DE LA ECUACIÓN DE WILSON

Este modelo es capaz de representar el comportamiento de mezclas multicomponentes utilizando únicamente parámetros de interacción binarios, que pueden tratarse como independientes de la temperatura. La ecuación de Wilson proporciona una buena representación de energía libre de Gibbs de exceso para muchas mezclas miscibles. Es particularmente útil para disoluciones de componentes polares o asociados (por ejemplo, alcoholes) disueltos en disolventes

³ De la misma forma que Margules y Van Laar es empírica y se deduce a partir del desarrollo de Wohl solo que es más complicada que las anteriores.

Walas, M. (1985). *Phase equilibria in chemical engineering*. Butterworth, London. (Pag. 184).

no polares donde las ecuaciones de Margules con tres subíndices o de Van Laar no suelen ser adecuadas.

La ecuación de Wilson debe utilizarse solo para sistemas que sean completamente miscibles, o para los intervalos de composición de sistemas parcialmente miscibles en los que solo esté presente una fase líquida. Las desventajas que tiene esta ecuación son:

- Si se tienen valores de γ_i por debajo de la unidad, se presentan múltiples raíces que deben discriminarse para obtener un resultado confiable, lo que requiere del manejo de los datos mediante un programa de simulación.
- No es posible manejar valores negativos para los parámetros, si los datos se representan en un rango completo de composiciones.
- Cuando existe inmiscibilidad líquido-líquido, las ecuaciones no pueden representar el sistema.
- El modelo de Wilson no puede representar máximos y mínimos en los coeficientes de actividad frente a la composición, mientras que el modelo UNIQUAC puede describir tal comportamiento (aunque no siempre correcto cuantitativamente).
- Suele predecir una fase única en sistemas que se sabe tienen dos fases líquidas.

2.5. MODELO DE NRTL (Non Random Two Liquid)

El modelo NRTL (dos líquidos, no al azar) fue desarrollado por H. Renon y Prausnitz en 1968, al igual que la ecuación de Wilson, está basada en el concepto de composición local y expresa la composición en función de fracciones molares en vez de fracciones en volumen. La ecuación de Renon, al contrario de la de Wilson, es aplicable para la correlación de sistemas multicomponentes en ELL, ELV y ELLV, así mismo, tanto a sistemas completamente miscibles como a los parcialmente miscibles.

El fundamento de la derivación de la ecuación de NRTL es una teoría de dos fluidos, en la cual se asume que un líquido tiene una estructura hecha de dos celdas de moléculas de dos tipos, en una mezcla binaria se considera que está rodeada por moléculas de ambos tipos en determinadas proporciones.

La energía de Gibbs para las interacciones entre las moléculas son definidas por g_{ij} , donde el subíndice j hace referencia a la molécula central. Las fracciones molares en las regiones cercanas, x_{ij} , se identifican del mismo modo. La energía de Gibbs de los dos tipos de celdas es:

$$g^{(1)} = x_{11}g_{11} + x_{21}g_{21} \quad (2.45)$$

$$g^{(2)} = x_{12}g_{12} + x_{22}g_{22} \quad (2.46)$$

Donde g_{11} y g_{22} son la energía de Gibbs de las sustancias puras y se asume que $g_{12} = g_{21}$. La energía de Gibbs de exceso del conjunto de celdas es:

$$g^E = x_1x_{21}(g_{21} - g_{11}) + x_2x_{12}(g_{12} - g_{22}) \quad (2.47)$$

Las fracciones molares locales, x_{ij} , se calculan de manera similar que las probabilidades p_{ij} de la ecuación de Wilson:

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp(-\alpha_{12}g_{21}/RT)}{x_1 \exp(-\alpha_{12}g_{11}/RT)} \quad (2.48)$$

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1 \exp(-\alpha_{12}g_{12}/RT)}{x_2 \exp(-\alpha_{12}g_{22}/RT)} \quad (2.49)$$

Donde α_{12} es una constante característica de la no aleatoriedad de la mezcla, por lo que:

$$x_{21} + x_{11} = 1 \quad y \quad x_{12} + x_{22} = 1$$

Las fracciones molares locales pueden ser resueltas para:

$$x_{21} = \frac{x_2 \exp(-\alpha_{12}(g_{21} - g_{11})/RT)}{x_1 + x_2 \exp(-\alpha_{12}(g_{21} - g_{11})/RT)} \quad (2.50)$$

$$x_{12} = \frac{x_1 \exp(-\alpha_{12}(g_{12} - g_{22})/RT)}{x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12}(g_{12} - g_{22})/RT)} \quad (2.51)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.50) y (2.51) en la ecuación (2.47), obtenemos la ecuación final de la energía de Gibbs de exceso:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1x_2 \left[\frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}} \right] \quad (2.52)$$

$$\tau_{12} = \frac{(g_{12} - g_{22})}{RT} \quad (2.53)$$

$$\tau_{21} = \frac{(g_{21} - g_{11})}{RT} \quad (2.54)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}) \quad (2.55)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{21}) \quad (2.56)$$

$$g_{12} - g_{22} = A_{12} \quad g_{21} - g_{11} = A_{21} \quad (2.57)$$

Los coeficientes de actividad se obtienen por diferenciación como:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right) \right] \quad (2.58)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right) \right] \quad (2.59)$$

Donde:

g_{ij} = Parámetro para la interacción entre los componentes i, j ; $g_{ij} = g_{ji}$

α_{ij} = parámetro de no aleatoriedad; $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$

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 (2.52) se reduce a la ecuación de Margules con dos subíndices. La ecuación NRTL contiene tres parámetros ($\alpha_{12}, \tau_{12}, \tau_{21}$), 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 $\alpha_{12} < 0.426$ predice inmiscibilidad de las fases, si los datos son escasos, el valor de α_{12} se fija arbitrariamente, una elección frecuente es $\alpha_{12} = 0.3$. Lo más frecuente es tomar α_{12} de acuerdo a las siguientes reglas:

1. $\alpha_{ij} = 0.20$ para mezclas de hidrocarburos saturados y especies polares no asociadas (n-heptano-acetona).
2. $\alpha_{ij} = 0.30$ para mezclas de compuestos no polares (benceno-n-heptano), excepto fluorocarbonos y parafinas; mezclas de especies no polares y polares no asociadas (benceno-acetona); mezclas de especies polares que presentan desviaciones negativas con respecto a la ley de Raoult (acetona-cloroformo) y desviaciones positivas moderadas (etanol-agua); mezclas de agua y especies polares no asociadas (agua-acetona).
3. $\alpha_{ij} = 0.40$ para mezclas de hidrocarburos saturados y perfluorocarbonos homólogos (n-hexano-perfluoro-n-hexano).
4. $\alpha_{ij} = 0.47$ para mezclas de un alcohol u otra especie fuertemente autoasociada con especies no polares (etanol-benceno); mezclas de tetracloruro de carbono con acetonitrilo o nitrometano; mezclas de agua con butil-glicol o piridina.

Para mezclas multicomponentes:

$$\ln \gamma_i = \sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j / \sum_{l=1}^m G_{li} x_l + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{n=1}^m x_n \tau_{nj} G_{nj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \right) \quad (2.60)$$

$$\tau_{ji} = \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT} \quad \tau_{ii} = \tau_{jj} = 0 \quad (2.61)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad G_{ii} = G_{jj} = 1.0 \quad (2.62)$$

🚦 APLICACIONES DE LA ECUACION DE NRTL

- La ecuación NRTL se puede extender a soluciones de tres o más componentes como la de Wilson, pero tiene sobre esta la ventaja de ser aplicable a líquidos parcialmente miscibles. Algunas mezclas fuertemente no ideales son representadas adecuadamente con la ecuación NRTL.
- La ecuación NRTL presenta ventajas sobre las ecuaciones de Margules y Van Laar en que es aplicable a mezclas multicomponentes con solo datos binarios. Presenta ventajas sobre la ecuación de Wilson en el hecho de que maneja ELL.
- Al contrario a la ecuación de Van Laar, NRTL puede emplearse en sistemas diluidos y en mezclas de hidrocarburos-alcoholes aunque en este caso su comportamiento no sea tan bueno como el de Wilson.
- La ecuación de NRTL a diferencia de la ecuación de Wilson puede estimar los sistemas que se separan en dos fases líquidas.
- Su principal desventaja con respecto a los modelos de Wilson y UNIQUAC es que se trata de una ecuación con tres parámetros y no dos como los citados anteriormente.

2.6. MODELO DE UNIQUAC

El modelo UNIQUAC, cuyo término proviene de su denominación en inglés (Universal Quasi-Chemical Activity Coefficient), es una generalización de la teoría Cuasiquímica de Guggenheim para mezclas no al azar para soluciones que contienen moléculas de diferente tamaño, este modelo fue introducido en 1975 por Abrams y Praustniz.

El principal atractivo de la ecuación de Wilson es su relativa simplicidad. En la ecuación NRTL existen tres parámetros ajustables mientras la ecuación de Wilson tiene solo dos. La ecuación UNIQUAC es un intento por encontrar un modelo que combine las ventajas de la ecuación NRTL con la simplicidad de la de Wilson, y al mismo tiempo proveer una base teórica más sólida a los cálculos para sistemas multicomponentes.

Esté modelo apunta a representar moléculas que difieren apreciablemente en tamaño y forma, a la vez que toma en cuenta los efectos de las diferencias de polaridad. Se retiene el concepto de concentraciones locales empleados en los modelos de Wilson y NRTL, pero en vez de usar una fracción local de volumen o una fracción molar local, la ecuación UNIQUAC usa la fracción local de área θ_{ij} como variable primaria de concentración, que se determina representando una molécula mediante un conjunto de segmentos unidos.

El modelo UNIQUAC permite calcular los coeficientes de actividad de una especie en una mezcla de multicomponentes. Esté modelo establece que la energía de Gibbs de exceso se puede dividir en dos contribuciones: una parte combinatorial que intenta describir la contribución entrópica dominante, y una parte residual debida principalmente a las fuerzas intermoleculares, que son responsables de la entalpía de mezcla. La parte combinatorial se determina solo por la composición y por la forma y tamaño de las moléculas, y precisa solamente información de los componentes puros. La parte residual, sin embargo, depende también de las fuerzas intermoleculares; los dos parámetros binarios ajustables aparecen solamente en la parte residual. La ecuación UNIQUAC es:

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{combinatorial} + \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{residual} \quad (2.63)$$

Para una mezcla binaria:

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)_{combinatorial} = x_1 \ln \frac{\varphi_1^*}{x_1} + x_2 \ln \frac{\varphi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} \left(x_1 q_1 \ln \frac{\theta_1}{\varphi_1^*} + x_2 q_2 \ln \frac{\theta_2}{\varphi_2^*} \right) \quad (2.64)$$

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)_{residual} = -x_1 q'_1 \ln(\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}) - x_2 q'_2 \ln(\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}) \quad (2.65)$$

Por lo tanto se obtiene:

$$\varphi_1^* = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad \varphi_2^* = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (2.66)$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad \theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (2.67)$$

$$\theta'_1 = \frac{x_1 q'_1}{x_1 q'_1 + x_2 q'_2} \quad \theta'_2 = \frac{x_2 q'_2}{x_1 q'_1 + x_2 q'_2} \quad (2.68)$$

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 $q = q'$ con objeto de obtener mejores resultados para los sistemas que contienen agua o alcoholes de bajo peso molecular.

Para cada mezcla binaria hay dos parámetros ajustables, τ_{12} y τ_{21} . Estos, a su vez, se expresan en función de las energías características Δu_{12} y Δu_{21} , como

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{12}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{A_{12}}{RT}\right) \quad (2.69)$$

$$\tau_{21} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{21}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{A_{21}}{RT}\right) \quad (2.70)$$

En muchos casos, las ecuaciones (2.69) y (2.70) dan un primer efecto de la dependencia de τ_{12} y τ_{21} con la temperatura. Las energías características ΔU_{12} y ΔU_{21} suelen ser poco dependientes de la temperatura.

Los coeficientes de actividad γ_1 y γ_2 vienen dados por:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = & \ln \frac{\varphi_1^*}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\varphi_1^*} + \varphi_2^* \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q'_1 \ln(\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}) \\ & + \theta'_2 q'_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}} \right) \end{aligned} \quad (2.71)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 = & \ln \frac{\varphi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\varphi_2^*} + \varphi_1^* \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q'_2 \ln(\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}) \\ & + \theta'_1 q'_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}} \right) \end{aligned} \quad (2.72)$$

Donde:

$$l_1 = \frac{z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad l_2 = \frac{z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad (2.73)$$

Para un sistema multicomponente, la ecuación UNIQUAC para la energía de Gibbs de exceso viene dada por la suma de:

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)_{comb} = \sum_{i=1}^m x_i \ln \frac{\varphi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^m q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i^*} \quad (2.74)$$

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)_{residual} = - \sum_{i=1}^m q'_i x_i \ln \left(\sum_{j=1}^m \theta'_j \tau_{ji} \right) \quad (2.75)$$

Donde la fracción de segmentos, φ^* , y las fracciones de área, θ y θ' , vienen dados por:

$$\varphi_i^* = \frac{r_i x_i}{\sum_{i=1}^m r_i x_i} \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{i=1}^m q_i x_i} \quad \theta'_i = \frac{q'_i x_i}{\sum_{i=1}^m q'_i x_i} \quad (2.76)$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{U_{ji} - U_{ii}}{RT}\right) \quad \tau_{ii} = \tau_{jj} = 1 \quad (2.77)$$

$$\tau_{ij} = \exp\left(\frac{a_{ij}}{T}\right) \quad y \quad \tau_{ji} = \exp\left(-\frac{a_{ji}}{T}\right) \quad (2.78)$$

El número de coordinación z se hace igual a 10. Para cualquier componente i , el coeficiente de actividad viene dado por:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = & \ln \frac{\varphi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i^*} + l_i - \frac{\varphi_i^*}{x_i} \sum_{i=1}^m x_i l_i - q'_i \ln \left(\sum_{i=1}^m \theta'_i \tau_{ji} \right) + q'_i \\ & - q'_i \sum_{i=1}^m \frac{\theta'_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta'_k \tau_{kj}} \end{aligned} \quad (2.79)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (2.80)$$

La ecuación (2.78) requiere únicamente parámetros binarios y de los componentes puros.

Donde:

r_i = Parámetro de volumen del componente i

q_i = Parámetro de área de superficie para componente i

θ_i = Fracción área del componente $i = x_i q_i / \sum_{j=1}^m x_j q_j$

φ_i^* = Fracción de volumen del componente $i = x_i r_i / \sum_{j=1}^m x_j r_j$

U_{ij} = Parámetro de interacción binario ente los componentes i y j ($U_{ij} = U_{ji}$)

z = Número o índice de coordinación igual a 10

Abrams y Prausnitz encontraron que para sistemas líquido-vapor la ecuación UNIQUAC es tan exacta como la de Wilson. Sin embargo, una importante ventaja de la ecuación UNIQUAC reside en su aplicabilidad a sistemas líquido-líquido.

Las principales ventajas de UNIQUAC son: primero, su relativa simplicidad, por que usa sólo dos parámetros ajustables τ_{ij} y τ_{ji} , y parámetros estructurales r_i , q_i y q'_i los

cuales son obtenidos de la base de datos de componentes puros y segundo, su amplio margen de aplicabilidad. La ecuación UNIQUAC es aplicable a soluciones de sustancias polares y no polares, e incluso a soluciones con miscibilidad parcial. Además, puede extenderse a sistemas de tres y más componentes, y para ello no necesita parámetros ternarios o de mayor orden, sin embargo cuando se aplican a estos sistemas no es siempre posible predecir el ELL en sistemas multicomponentes usando solo datos binarios.

- ✚ Entre otras ventajas de la ecuación UNIQUAC se tienen:
- Mejora la predicción de mezclas con moléculas de diferente tamaño.
 - Incorpora una dependencia de la temperatura en un rango moderado.
 - Es la base del método UNIFAC, que predice los coeficientes de actividad mediante la contribución por grupos.

2.7. MODELO UNIFAC

El método UNIFAC (Universal Quasi-Chemical Functional Group Activity Coefficient) fue propuesto por Aage Fredenslund, Russel Jones y John Prausnitz en 1975. Este método se basa en el concepto de contribución de grupos y es el resultado de combinar el concepto de solución de grupos con el modelo UNIQUAC el cual representa un intento de generalizar las diferencias en moléculas por medio de su tamaño y forma mediante la teoría Quasi-química de Guggenheim's para mezclas líquidas fuertemente no ideales.

El modelo UNIFAC utilizado para el cálculo de coeficientes de actividad ha sido empleado satisfactoriamente para calcular las propiedades de los componentes puros tal como densidades de líquidos, capacidades caloríficas y constantes críticas. La idea básica es la de que mientras existen miles de compuestos químicos de interés, el número de grupos funcionales que los constituyen es muchísimo menor. Por lo tanto, al asumir las propiedades físicas del fluido como la suma de las contribuciones de las moléculas de los grupos funcionales, obtenemos una posible técnica para correlacionar las propiedades de un número muy amplio de fluidos en términos de un número mucho más pequeño de parámetros los cuales caracterizan las contribuciones de cada grupo individual. Además, obtenemos una técnica para predecir el equilibrio de fases en sistemas para los que no existen datos.

El método UNIFAC para la estimación de los coeficientes de actividad depende del concepto de que una mezcla líquida pueda ser considerada como una solución de las unidades estructurales de las que se forman las moléculas, más que una solución de las moléculas mismas. Estas unidades estructurales se llaman subgrupos, un número designado k , identifica cada subgrupo. El volumen relativo R_k y el área superficial relativa Q_k son propiedades de los subgrupos. Cuando es

posible construir una molécula a partir de más de un conjunto de subgrupos, el conjunto que contiene el menor número de subgrupos diferentes es el correcto.

El supuesto fundamental de un método de contribución grupal es la aditividad, se supone que la contribución realizada por un grupo es independiente de la realizada por otro grupo. Esta suposición es válida solo cuando la influencia de cualquier grupo en una molécula no se ve afectada por la naturaleza de otros grupos dentro de esa molécula. Si esto ocurre, tendrá que hacerse una distinción del grupo específico junto con aquel que influye en su contribución y considerarlos uno solo pero, en el límite, mientras más distinciones se hagan, llegaremos al último grupo que podrá definirse, es decir, la molécula misma.

El concepto de contribución de grupos encuentra su principal aplicación cuando se trata de predecir el equilibrio de fases en sistemas para los cuales no se dispone de datos experimentales, por el método de contribución de grupos podemos resolver el problema, si contamos con información experimental de sistemas que incluyan los grupos funcionales con los que podamos construir el sistema de interés.

El método de contribución de grupos UNIFAC, puede emplearse para calcular el equilibrio de fases en mezclas no electrolíticas en un intervalo de temperaturas de $300 - 425^{\circ}K$ y presiones moderadas. Todos los componentes deben ser condensables. El método UNIFAC correlaciona más del 70% de los datos publicados de equilibrio líquido-vapor a presiones moderadas, además las ecuaciones de este método pueden emplearse para calcular el equilibrio líquido-líquido y las entalpías de exceso.

La determinación del coeficiente de actividad por el método de contribución de grupos está basada en las siguientes suposiciones:

1. El logaritmo del coeficiente de actividad es la suma de dos contribuciones: una parte combinatorial debida a las diferencias en el tamaño y la forma de las moléculas en la mezcla, y una parte residual, debida a las interacciones moleculares.

Para la molécula i en cualquier solución:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i \text{ combinatorial}} + \ln \gamma_{i \text{ residual}} \quad (2.81)$$

Es necesario hacer la distinción entre dos tipos de contribuciones al coeficiente de actividad, ya que la no idealidad de la fase líquida causada por los efectos de tamaño y forma no puede asociarse con las interacciones energéticas entre los grupos.

2. La contribución debida a las interacciones entre grupos, parte residual, es la suma de las contribuciones individuales de cada uno de los diferentes grupos

presentes en la solución menos la suma de las contribuciones individuales de cada uno de los grupos que constituyen a cada una de las moléculas en los componentes puros. Esto es:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^n v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (2.82)$$

$K = 1, 2, \dots, N$, donde N es el número de grupos diferentes en la mezcla, Γ_k es el coeficiente residual de actividad del grupo k en una solución, $\Gamma_k^{(i)}$ es el coeficiente residual de actividad del grupo k en una solución de referencia que solo contiene moléculas de tipo i y $v_k^{(i)}$ es el número (entero) de grupos funcionales de tipo k que hay en una molécula del componente i .

3. Las contribuciones de grupos individuales que incluyan grupos de tipo $1, 2, \dots, N$ son función de las concentraciones de los grupos y la temperatura.

$$\Gamma_k \text{ y } \Gamma_k^{(i)} = F(x_1, x_2, \dots, x_N; T)$$

Se emplea, por lo tanto, la misma función para evaluar Γ_k y $\Gamma_k^{(i)}$. La fracción del grupo X está definida por:

$$X_k = \frac{\sum_{i=1}^m v_k^{(i)} x_i}{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (v_j^{(i)} x_i)} \quad (2.83)$$

$i = 1, 2, \dots, M$ (número de componentes)

$j = 1, 2, \dots, N$ (número de grupos)

De acuerdo a esta última suposición, por ejemplo el coeficiente de actividad residual para todas las mezclas cetonas-alcanos se calculan por la misma función F . Esto es, los mismos parámetros son utilizados para representar el equilibrio líquido-vapor en mezclas de acetona-hexano y mezclas de 5 decano-nonano.

Para formular un método de contribución de grupos específico para la predicción de coeficientes de actividad, es necesario definir:

- a. la ecuación para calcular $\ln \gamma_1^C$
- b. la ecuación para calcular Γ_k y $\Gamma_k^{(i)}$
- c. los grupos funcionales para formar las moléculas (asignación de grupos)

La combinación del modelo UNIQUAC con el método de contribución de grupos da origen al método UNIFAC. En el cual:

1. Los coeficientes de actividad combinatorial son calculados utilizando el potencial de Staverman's de la misma forma como lo utilizó Abrams y Prausnitz en el desarrollo del modelo UNIQUAC y se calcula con base en los parámetros de área (q_i) y de volumen (r_i) del componente puro i . La parte combinatorial toma en cuenta las contribuciones para las diferencias en tamaño y forma molecular. Estas contribuciones se obtienen de las constantes de los grupos de volumen y área R_k y Q_k . El subíndice k identifica un grupo funcional.
2. Los coeficientes de actividad del grupo residual son representados por la parte residual de la ecuación UNIQUAC, donde la variable independiente, que es la concentración, es la fracción del grupo denominada X_k .
3. Las constantes que representan el tamaño y área superficial de los grupos R_k y Q_k se obtienen de datos de estructura molecular y atómica, siendo estas constantes los grupos de volumen y área superficial de Van der Waals y V_k y A_k están dados por Bondi (1968).

$$R_k = V_k/15.17 \quad Q_k = A_k/2.5 * 10^9$$

Los factores de normalización 15.17 y $2.5 * 10^9$ estan dados por Abrams y Prausnitz (1975).

El método UNIFAC está constituido por las siguientes ecuaciones:

Coeficiente de actividad combinatorial para el componente i :

$$\ln \gamma_i^{(c)} = \ln \frac{\varphi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} (q_i) \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i^*} + l_i - \frac{\varphi_i^*}{x_i} \sum_{j=1}^m x_j l_j \quad (2.84)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1); \quad z = 10$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^m x_j q_j} \quad \varphi_i^* = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^m x_j r_j}$$

$$r_i = \sum_{k=1}^n v_k^{(i)} R_k \quad q_i = \sum_{k=1}^n v_k^{(i)} Q_k \quad (2.85)$$

Los parámetros r_i y q_i son calculados como la suma de los parámetros de área y volumen del grupo.

Donde:

θ_i = Fracción área del componente i

φ_i^* = Fracción volumen del componente i

$J = 1, 2, \dots, M$ (número de componentes)

r_i = Parámetro de volumen del componente puro

q_i = Parámetro de área del componente puro

$k = 1, 2, \dots, N$ (número de grupos en la molécula i)

La contribución combinatoria es a menudo pequeña, está lejos de ser despreciable cuando las moléculas difieren mucho en tamaño y forma y no dependen de la temperatura.

Coeficiente de actividad residual para el grupo k :

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^n v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (2.86)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^n \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_{m=1}^n \left(\theta_m \Psi_{km} / \sum_{n=1}^n \theta_n \Psi_{nm} \right) \right] \quad (2.87)$$

m y $n = 1, 2, \dots, N$ (todos los grupos)

La ecuación (2.87) se utiliza también para calcular $\ln \Gamma_k^{(i)}$, esta ecuación es similar a la utilizada en el modelo UNIQUAC para calcular γ_1^R .

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{n=1}^n Q_n X_n} \quad X_m = \frac{\sum_{j=1}^m v_m^{(j)} x_j}{\sum_{j=1}^m \sum_{n=1}^n v_n^{(j)} x_j} \quad (2.88)$$

Donde:

θ_m = Fracción de área superficial del grupo m

X_m = Fracción mol del grupo m en la mezcla

$j = 1, 2, \dots, M; \quad n = 1, 2, \dots, N$

En la ecuación (2.86), el parámetro de interacción del grupo Ψ_{mn} esta dado por:

$$\Psi_{mn} = \exp - \left[\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT} \right] = \exp - (a_{mn}/T) \quad (2.89)$$

Donde U_{mn} es una medida de la diferencia en la interacción de energía entre los grupos m y n entre dos grupos m . El parámetro de interacción del grupo a_{mn} está expresado en grados kelvin y es independiente de la temperatura, además $a_{mn} \neq a_{nm}$.

Existen 2 parámetros de interacción de grupo para cada par de grupos, estos parámetros pueden ser evaluados de datos de equilibrio de fases y no se requieren parámetros ternarios (o superiores).

Los valores de a_{mn} solo aparecen para parejas de grupos funcionales. Esto es, no se hace allí distinción de subgrupos y se considera que el valor del parámetro es igual para todos los subgrupos de un mismo grupo funcional. Por esta razón, el valor del parámetro de interacción entre dos subgrupos de un mismo grupo es igual a cero.

El coeficiente de actividad en la contribución combinatorial, ecuación (2.84), depende únicamente del tamaño y forma de las moléculas presentes. Para moléculas de cadena larga, la relación q_i/r_i tiende a un valor constante, en ese límite, la ecuación (2.84) se reduce a una ecuación similar a la de Flory-Huggins utilizada en el método ASOG⁴.

El coeficiente de actividad en la contribución residual, ecuación (2.86), depende del área y las interacciones de los grupos. Cuando todas las áreas del grupo son iguales, la ecuación (2.86), es similar a la utilizada en el método ASOG.

🚩 VENTAJAS DEL MODELO UNIFAC

1. Flexibilidad. El método UNIFAC presenta una base bien establecida para determinar el tamaño y forma de los grupos.
2. Simplicidad. Los parámetros de UNIFAC son esencialmente independientes de la temperatura, las predicciones se establecen en un intervalo de temperaturas de 275 a 425 °K y para presiones de hasta unas pocas atmósferas.
3. Amplio ámbito de aplicación, se dispone de los parámetros de tamaño y de interacción binaria para una gran variedad de tipos de grupos funcionales.

Como ya se ha mencionado, el método UNIFAC es aplicable a sistemas binarios y mezclas multicomponentes no electrolíticas en condiciones en las que se aplica el modelo UNIFAC, y en condiciones no cercanas a la región crítica. Además, todos

⁴ ASOG (Analytical Solutions of Groups), Derr and Deal (1969). Es el método más simple de todos los métodos de contribución de grupos para predecir los coeficientes de actividad y del cual se obtienen correlaciones aceptables. El modelo de Wilson es la base para el método ASOG. UNIFAC y ASOG son similares en principio pero difieren en detalles principalmente en el número de parámetros de grupos. Kojima, Kazuo. (1927). Prediction of vapor-liquid equilibria by de ASOG method.

los componentes deben ser condensables. El intervalo de temperaturas considerado es generalmente 30-125 °C. El método UNIFAC no es aplicable a mezclas que contengan polímeros y es poco probable aplicar a mezclas con componentes con más de diez grupos funcionales.

Los grupos funcionales del método UNIFAC tienen similitud con los grupos funcionales de la química orgánica. Se definen en base a los mismos criterios: alcanos, alquenos, aromáticos, etc y se han agregado otros grupos específicos como los halogenuros, sulfuros, etc.

La teoría de contribución de grupos considera que cada grupo funcional contribuye en la misma medida a las propiedades físicas del compuesto del cual forma parte, independientemente de cual sea el compuesto. La propiedad del compuesto es la suma de las contribuciones que a esa propiedad hacen los diferentes grupos que constituyen el compuesto. La contribución hecha por un grupo es independiente de la que hace otro grupo.

Se puede admitir la interdependencia de los grupos dentro de una molécula por la definición de que los átomos constituyen un grupo. Sin embargo, al aumentar la distinción de los grupos, también aumenta el número de interacciones de los grupos que deben caracterizarse. En última instancia, si llevamos la distinción de grupo al límite, recuperamos las moléculas individuales. Por ejemplo, en una solución de tolueno y acetona, las contribuciones pueden deberse a 5 grupos CH aromáticos, 1 grupo C aromático y 1 grupo CH₃ del tolueno; y 2 grupos CH₃ más 1 grupo CO carbonilo de la acetona. Alternativamente, pueden emplearse grupos más grandes para formar 5 grupos CH aromáticos y 1 grupo CCH₃ del tolueno; y 1 grupo CH₃ y 1 grupo CH₃CO de la acetona. Cuanto mayores son los grupos funcionales tomados más aumenta la exactitud de la representación molecular, pero en cambio disminuye la ventaja del método de contribución de grupos debido a que se requiere un mayor número de grupos. En la práctica se pueden utilizar 50 grupos funcionales para representar miles de mezclas líquidas multicomponentes.

Los valores de R_k y Q_k son diferentes para cada grupo funcional, los valores de a_{mk} son iguales para todos los subgrupos de un grupo principal, por tanto, los parámetros que caracterizan las interacciones de grupos se identifican con pares de grupos principales. Por ejemplo, el grupo principal CH₂ consta de subgrupos CH₃, CH₂, CH y C. Consecuentemente, $a_{CH_3CHO} = a_{CH_2CHO} = a_{CH,CHO} = a_{C,CHO}$, (Tabla A apéndice). Por tanto, la cantidad de datos experimentales que se requieren para obtener valores de a_{mk} y a_{km} y el tamaño del correspondiente banco de datos para estos parámetros no es tan grande.

CAPÍTULO 3. EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

CAPÍTULO 3. EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

3.1. Equilibrio homogéneo y heterogéneo

Si una mezcla formada por dos o más componentes posee todas sus propiedades físicas y químicas uniformes, es un sistema homogéneo o de una sola fase. Sin embargo, si un sistema consta de dos o más partes que tienen propiedades diferentes y que están separadas entre sí por superficies límite, de forma que las fases son mecánicamente separables, el sistema es heterogéneo. Cuando entre las distintas partes del sistema existe equilibrio, esta condición se denomina equilibrio heterogéneo.

3.2. Regla de las fases

La regla de las fases de J. Willard Gibbs relaciona la varianza (grados de libertad) F , para un sistema químicamente no reactivo que se encuentra en equilibrio heterogéneo, con el número π de fases que coexisten y el número de componentes (especies químicas) N presentes.

El número de fases es el número de regiones homogéneas distintas que hay en el sistema, el número de grados de libertad es el número de variables intensivas cuyo valor puede alterarse sin que aparezcan o desaparezcan fases. Un sistema sin reacción química es aquel en el que el número de componentes es sencillamente el número de especies químicas.

Sistemas sin reacción:

Si todo componente aparece en cada una de las π fases, habrá que conocer el valor de $\pi(N - 1)$ variables intensivas para describir la composición del sistema, puesto que $(N - 1)$ fracciones molares son suficientes para conocer la composición de una cualquiera de las fases. Se necesitan además 2π variables para describir la presión y temperatura de todas y cada una de las fases. Por lo tanto, se necesitan

$$\pi(N - 1) + 2\pi = \pi(N + 1) \quad (3.1)$$

Variables para describir el estado del sistema.

Si el sistema está en equilibrio térmico, todas las fases estarán a la misma temperatura, lo que nos proporciona $(\pi - 1)$ relaciones matemáticas entre las variables mencionadas:

$$T_\alpha = T_\beta = T_\gamma = \dots = T_p$$

Si el sistema está en equilibrio mecánico, todas las fases se encontrarán a la misma presión y tendremos $(\pi - 1)$ igualdades entre las presiones. Si el sistema se encuentra en equilibrio con respecto a la transferencia de sustancia de una fase a

otra, cada componente tendrá el mismo potencial químico en todas las fases y tendremos $(\pi - 1)$ relaciones de igualdad entre los potenciales químicos de cada componente, o bien $N(\pi - 1)$ relaciones entre los potenciales químicos de los N componentes. Igualmente, podrán escribirse $N(\pi - 1)$ ecuaciones entre las fracciones molares, puesto que los potenciales químicos pueden expresarse en función de las fracciones molares a presión y temperatura constantes. Así tenemos:

$$2(\pi - 1) + N(\pi - 1) = (N + 2)(\pi - 1) \quad (3.2)$$

Relaciones independientes entre las variables.

El número de grados de libertad es la diferencia entre el número de variables independientes necesarias para describir el sistema y el número de ecuaciones independientes que pueden establecerse entre ellas:

$$F = \pi(N + 1) - (\pi - 1)(N + 2)$$
$$F = N - \pi + 2 \quad (3.3)$$

Donde:

F = Número de grados de libertad

π = Número de fases presentes

N = Número de componentes

2 = Número de variables de estado del sistema (T, P)

La varianza representa el número de propiedades intensivas (T, P, x) que es preciso especificar para fijar completamente el estado del sistema.

La regla de las fases se aplica solo a estados de equilibrios de un sistema y requiere:

1. Equilibrio homogéneo en cada fase
2. Equilibrio heterogéneo entre las fases coexistentes.

El número de componentes más dos ($N + 2$), representa el número máximo de fases que pueden coexistir en equilibrio, donde los grados de libertad F no pueden ser inferiores a cero (a condiciones invariantes).

La expresión de la ecuación (3.3) es aplicable a un sistema en el que uno o más componentes están ausentes de una fase. Esto se puede verificar al establecer que por cada componente ausente de una fase el número de variables disminuye en uno (la fracción molar de dicho componente en la fase) y también el número de variables disminuye en una (la igualdad en que participará su potencial químico), así, el número de grados de libertad sigue siendo el mismo.

El teorema de Duhem es otra regla, parecida a la regla de fases, dicha regla se aplica a sistemas cerrados en equilibrio, para los cuales se fijan los estados extensivo e intensivo del sistema. Se dice que el estado de tal sistema está completamente determinado, y se caracteriza no solo por las $2 + (N - 1)\pi$ variables intensivas de la regla de fases, sino además por las π variables extensivas representadas por las masas (o número de moles) de las fases. De esta manera, el número total de variables es:

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

Si el sistema es cerrado y se forma por cantidades determinadas de las especies químicas presentes, resulta viable escribir una ecuación de balance de material para cada una de las N especies químicas, las cuales además de las $(\pi - 1)N$ ecuaciones de equilibrio de fase, proporcionan un número total de ecuaciones independientes igual a:

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

Por lo tanto, la diferencia entre el número de variables y el de ecuaciones es:

$$2 + N\pi - \pi N = 2$$

De acuerdo a este resultado, el teorema de Duhem se establece como sigue:

Para cualquier sistema cerrado que se forma originalmente por las masas conocidas de especies químicas prescritas, el estado de equilibrio se determina por completo cuando se fijan dos variables independientes cualesquiera.

Las dos variables independientes que están sometidas a especificación en general son intensivas o extensivas. Sin embargo, el número de variables intensivas independientes se conocen por la regla de fase. Así, cuando $F = 1$ al menos una de las dos variables debe ser extensiva, y cuando $F = 0$, ambas deben serlo.

Al aplicar la ecuación (3.3) a una sustancia pura ($N = 1$) presente en dos fases ($\pi = 2$) se obtiene $F = 1$. Se dice, entonces, que es un sistema univariante y, para la determinación de su estado, se podrá escoger libremente la presión o la temperatura pero no ambas. Si el sistema tiene dos componentes en dos fases, $F = 2$ y las dos variables por fijar deben escogerse entre la presión, la temperatura y las composiciones de las dos fases.

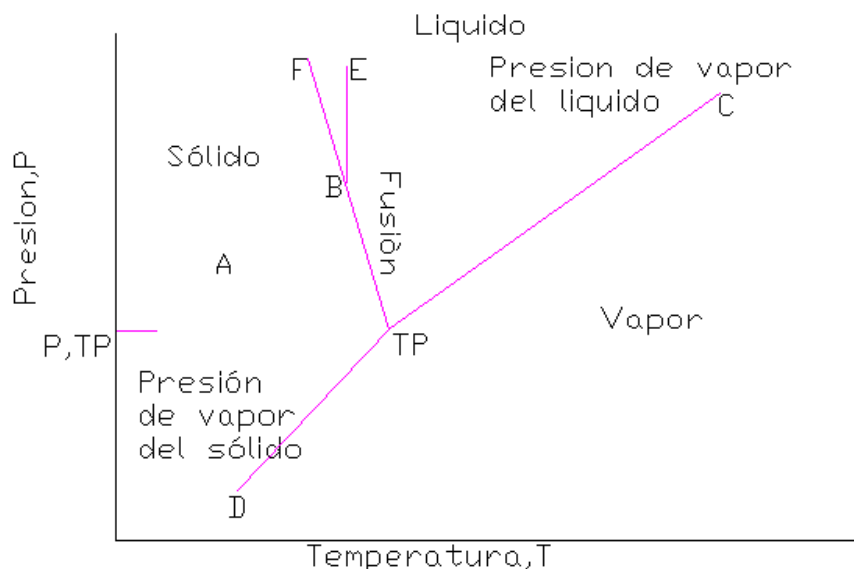


Figura 3.1. Diagrama de equilibrio entre fases

Fuente: Henley, E, & Seader, J. D. (1998). *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química*. (2ª ed). México. Reverte. (pp.97).

La figura 3.1 corresponde al diagrama de equilibrio para un sistema de un componente y tres fases. El punto TP es el punto triple, donde pueden coexistir las fases de sólido, líquido y vapor. Solamente hay dos variables independientes: T y P . Al aplicar la regla de las fases se observa que, en el punto A, $\pi = 1$, de forma que $F = 2$. Hay dos variables independientes, T y P , que se pueden modificar dentro de ciertos límites sin crear una nueva fase. En B, que está sobre la línea de equilibrio sólido-líquido, $\pi = 2$, por tanto, $F = 1$. Si se aumenta la presión hasta E, la temperatura, que es ahora una variable dependiente, tiene que disminuir para que siga habiendo dos fases en equilibrio. En TP, $\pi = 3$ y $F = 0$. No hay variables independientes y cualquier variación de temperatura o presión dará lugar a la inmediata desaparición de una de las fases.

3.3. Equilibrio líquido-vapor

Se reconoce al equilibrio como una condición estática donde, con el tiempo, no ocurre cambio alguno en las propiedades macroscópicas de un sistema, lo cual implica un balance de todos los potenciales que pueden ocasionar un cambio.

Se considera al equilibrio líquido-vapor (ELV) como el estado de coexistencia de las fases vapor y líquido. Cuando $N = 2$, la regla de la fase será $F = 4 - \pi$. Ya que debe haber al menos una fase ($\pi = 1$), el número máximo de variables de acuerdo a la regla de fases que deben especificarse para fijar el estado intensivo del sistema es tres: en particular, P , T y una fracción molar (o de masa). Debido a esto, es posible que todos los estados de equilibrio del sistema se representen en el espacio

tridimensional P - T -composición. En este espacio, los estados de pares de fases que coexisten en equilibrio ($F = 4 - 2 = 2$) definen superficies.

Considérese el equilibrio de las fases líquido y vapor de un sistema de varios componentes. El equilibrio exige que la temperatura y la presión sean iguales en ambas fases y que la fugacidad de un componente cualquiera i en la fase vapor sea igual a la fugacidad del mismo en la fase líquida. Esto es, a P y T fijas:

$$f_i^V = f_i^L \quad (3.4)$$

La fugacidad f_i^V puede ser expresada en función de la fracción molar y_i y del coeficiente de fugacidad ϕ_i del componente i en el vapor, de esta forma:

$$f_i^V = y_i \phi_i P \quad (3.5)$$

Donde P es la presión absoluta. Por otra parte, la fugacidad f_i^L se expresa en función del coeficiente de actividad γ_i y de la fracción molar x_i del componente i en la fase líquida, esto es:

$$f_i^L = x_i \gamma_i f_i \quad (3.6)$$

En donde f_i es la fugacidad del componente i en estado líquido puro a la temperatura y presión de la solución. Esta fugacidad se expresa como:

$$f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P V_i^L dp\right) \quad (3.7)$$

El exponencial de la ecuación (3.7) es la corrección de Poynting para la fugacidad de un estado de líquido comprimido. Reemplazando la ecuación (3.7) en la ecuación (3.6) e introduciendo esta y la ecuación (3.5) en la ecuación (3.4) obtenemos:

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P V_i^L dp\right) \quad (3.8)$$

Esta ecuación es la base de los cálculos de equilibrio líquido-vapor. Por cada componente correlaciona las composiciones y_i, x_i de las dos fases y la presión P del sistema. Estas variables y la temperatura también están implícitamente correlacionadas, puesto que los coeficientes de fugacidad ϕ_i y de actividad γ_i dependen de ellas, adicionalmente ϕ_i^{sat} y P_i^{sat} dependen de la temperatura.

El factor de Poynting puede tomarse como la unidad a menos que la presión P sea muy alta. Con ello la ecuación (3.8) se reduce a:

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} \quad (3.9)$$

La ecuación (3.9) es ampliamente utilizada en la mayoría de los cálculos de equilibrio líquido-vapor en ingeniería química. Con base en la ecuación (3.9) se analiza el comportamiento de sistemas con énfasis en soluciones simples de dos componentes, es decir, de dos sustancias que a T y P de la solución son líquidos.

3.3.1. Equilibrio líquido-vapor en soluciones ideales

La situación más sencilla de equilibrio se presenta cuando el comportamiento de las dos fases es ideal. Esto es, cuando las sustancias en solución son de estructura molecular muy similar y se encuentran a bajas presiones. Si consideramos dos sustancias 1 y 2 que forman soluciones ideales y que las curvas de presión de vapor son como lo muestra la figura 3.2. Esto es, la presión P_1^{sat} de vapor del componente 1 es mayor que la presión P_2^{sat} de vapor del componentes 2 a una determinada temperatura. Estas curvas pueden considerarse como la presentación gráfica de una ecuación como la de Antoine u otra cualquiera basada en la ecuación de Clapeyron.

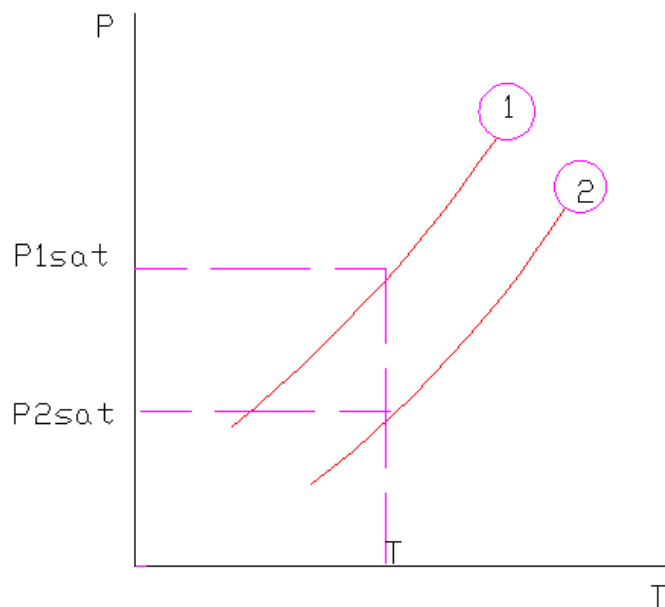


Figura 3.2. Presiones de vapor de los componentes de una solución binaria

Fuente: García, I. (1995). *Introducción al equilibrio termodinámico y de fases*. [Facultad de Ingeniería]. Universidad Nacional de Colombia. Santafé de Bogotá, D.C. (pp.163). Recuperado de: https://www.academia.edu/9156491/Introducción_al_Equilibrio_Termodinámico_y_de_Fases_Ivan_García_Quiroga

La figura 3.3 representa el equilibrio líquido-vapor del sistema de los dos componentes mencionados. Como el comportamiento de ambas fases se ha

supuesto ideal, la aplicación de la ecuación (3.9) a cada uno de los componentes se hace bajo las siguientes simplificaciones:

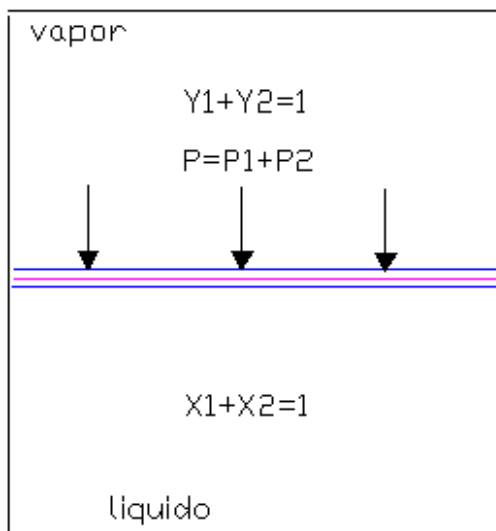


Figura 3.3. Equilibrio de las fases líquido y vapor de una solución binaria

Fuente: Fuente: García, I. (1995). *Introducción al equilibrio termodinámico y de fases*. [Facultad de Ingeniería]. Universidad Nacional de Colombia. Santafé de Bogotá, D.C. (pp.163). Recuperado de: [https://www.academia.edu/9156491/Introducción al Equilibrio Termodinámico y de Fases Ivan García Quiroga](https://www.academia.edu/9156491/Introducción_al_Equilibrio_Termodinámico_y_de_Fases_Ivan_García_Quiroga)

Los coeficientes ϕ_1 de la fase vapor y γ_1 de la fase líquida son iguales a la unidad. Si P_i^{sat} no es muy alta su correspondiente coeficiente de fugacidad de saturación ϕ_i^{sat} se puede tomar también como igual a uno. La ecuación (3.9) queda, entonces, reducida a la siguiente expresión:

$$P_i = y_i p = x_i P_i^{sat} \quad (3.10)$$

En donde P_i es la presión parcial del componente i en el vapor, por lo que la ecuación (3.10) es la misma que la ley de Raoult para el comportamiento del solvente en una solución ideal diluida.

Al aplicar la regla de las fases (ecuación 3.3) a una solución binaria en dos fases se obtiene un número de grados de libertad igual a dos. Esto significa que para determinar el estado del sistema se deben fijar dos variables en el conjunto T, P, x_1, y_1 . Por ejemplo, al fijar la temperatura T y la fracción molar x_1 del componente 1 en el líquido, las variables P y y_1 quedarán conocidas así:

Aplicando la ley de Dalton a la fase vapor resulta:

$$P = P_1 + P_2 \quad (3.11)$$

Utilizando la ecuación (3.10) con cada componente e introduciendo $x_2 = 1 - x_1$ la ecuación (3.11) se convierte en:

$$P = x_1 P_1^{sat} + x_2 P_2^{sat} = P_2^{sat} + (P_1^{sat} - P_2^{sat})x_1 \quad (3.12)$$

Como P_1^{sat} y P_2^{sat} solo dependen de T , de acuerdo a la figura 3.2, la ecuación (3.12) permite conocer P con base en x_1 y T . Por otra parte, planteando la ecuación (3.10) para el componente 1 y combinándola con la ecuación (3.12) obtenemos:

$$y_1 = \frac{P_1^{sat} x_1}{(P_1^{sat} - P_2^{sat})x_1 + P_2^{sat}} \quad (3.13)$$

En donde y_1 puede ser conocido si se conocen T y x_1 . Las fracciones x_2 y y_2 quedan conocidas, puesto que $x_2 = 1 - x_1$ y $y_2 = 1 - y_1$. La presión P y la composición y_1 , se correlacionan eliminando x_1 entre las ecuaciones (3.12) y (3.13), así obtenemos:

$$P = \frac{P_1^{sat} P_2^{sat}}{(P_2^{sat} - P_1^{sat})y_1 + P_1^{sat}} \quad (3.14)$$

Otra forma de esta correlación se puede obtener aplicando la ecuación (3.10) a ambos componentes. Se hacen explícitos x_1 y x_2 , se suman y obtenemos la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{P} = \frac{y_1}{P_1^{sat}} + \frac{y_2}{P_2^{sat}} \quad (3.15)$$

Con las anteriores relaciones se puede comprender la figura 3.4, la cual representa un diagrama de fases líquido-vapor de la solución binaria ideal a una temperatura fija T .

Como una particular composición puede corresponder a la fase vapor o a la fase líquida de la solución, el eje horizontal del diagrama representa ambas fracciones molares del mismo componente x_1 y y_1 . El intervalo de valores en el eje vapor toma valores de cero a uno. El eje vertical representa la presión P .

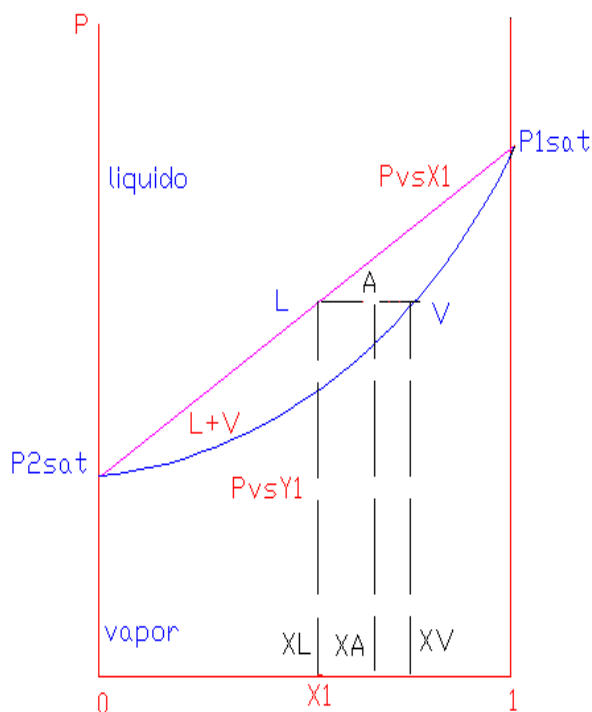


Figura 3.4. Diagrama de fases líquido-vapor de una solución binaria ideal en el plano P vs composición, a T fija.

Fuente: Fuente: García, I. (1995). *Introducción al equilibrio termodinámico y de fases*. [Facultad de Ingeniería]. Universidad Nacional de Colombia. Santafé de Bogotá, D.C. (pp.165). Recuperado de: [https://www.academia.edu/9156491/Introducción al Equilibrio Termodinámico y de Fases Ivan García Quiroga](https://www.academia.edu/9156491/Introducción_al_Equilibrio_Termodinámico_y_de_Fases_Ivan_García_Quiroga)

La línea recta y la línea curva son representaciones de las ecuaciones (3.12) y (3.14), expresan la variación de P con la composición de la fase líquida x_1 y la composición de la fase vapor y_1 , respectivamente. La línea P vs x_1 contiene los estados de líquido saturado y la línea P vs y_1 contiene los estados de vapor saturado. Ambas líneas se cortan en los extremos del eje de composición y dividen el diagrama en tres regiones: una superior de la fase líquida, una inferior de la fase vapor y una intermedia de coexistencia de estas dos fases.

Una solución cuyo estado esté representado por el punto A con una composición global x_A consiste en una fase líquida y una fase vapor en equilibrio, cuyas representaciones son los puntos L y V a la misma presión A y cuyas composiciones son x_L y y_V , respectivamente. Un balance de moles totales y uno de moles del componente 1 en ambas fases permite obtener la siguiente relación:

$$\frac{n_L}{n_V} = \frac{Y_V - X_A}{X_A - X_L} = \frac{\overline{AV}}{\overline{LA}} \quad (3.16)$$

En donde n_L y n_V son los números de los moles totales de las fases líquido y vapor. Esta expresión es conocida como la regla de la palanca y establece que la ubicación del punto A entre los puntos L y V es tal que el producto del número de moles de una fase por el segmento entre el punto que representa dicha fase y el punto que representa la solución global es igual para ambas fases.

La vaporización en equilibrio de una mezcla binaria líquida ocurre como se muestra en la figura 3.5.

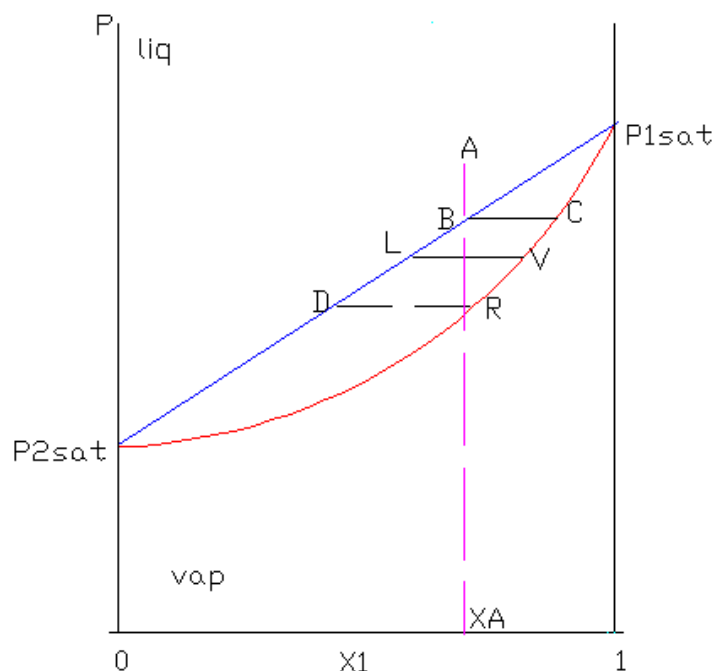


Figura 3.5. Vaporización isotérmica en equilibrio de una mezcla binaria.

Fuente: Fuente: García, I. (1995). *Introducción al equilibrio termodinámico y de fases*. [Facultad de Ingeniería]. Universidad Nacional de Colombia. Santafé de Bogotá, D.C. (pp.166). Recuperado de: [https://www.academia.edu/9156491/Introducción al Equilibrio Termodinámico y de Fases Ivan Garcia Quiroga](https://www.academia.edu/9156491/Introducción_al_Equilibrio_Termodinámico_y_de_Fases_Ivan_Garcia_Quiroga)

Si a una temperatura T y composición x_A constantes se reduce la presión sobre una mezcla líquida se alcanza el punto de burbuja B; en este punto aparece la primera traza de vapor cuyo estado es C.

Al continuar la reducción de la presión la cantidad de líquido disminuye y la de vapor aumenta. Durante este proceso los estados de la fase líquida y la fase vapor cambian continuamente en los trayectos BD y CR, respectivamente. Los estados de líquido y vapor en equilibrio están sobre las respectivas curvas en los extremos de un segmento horizontal (L y V, por ejemplo). A tal segmento se le llama línea de reparto. El punto de Rocío, R, denota el fin de la vaporización y el punto D, el estado de la última traza de líquido.

El comportamiento anterior también se puede describir en términos de la temperatura y la composición a presión constante. La figura 3.6 muestra el diagrama de fases líquido-vapor de la solución binaria ideal en coordenadas temperatura-composición. En este caso el eje horizontal también representa composiciones de las dos fases. Las curvas T vs x_1 de puntos de burbuja y T vs y_1 de puntos de rocío están colocadas a la inversa de como aparecen en la figura (3.4) y se cortan sobre los ejes verticales en los puntos correspondientes a las temperaturas de saturación a la presión P de los componentes puros.

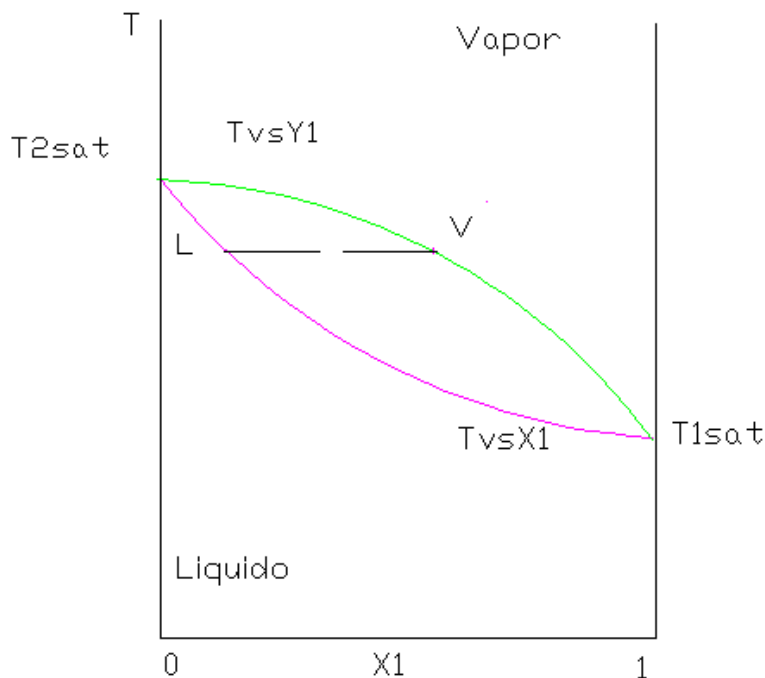


Figura 3.6. Diagrama de fases líquido-vapor de una solución binaria ideal en el plano T vs composición, a P fija.

Fuente: Fuente: García, I. (1995). *Introducción al equilibrio termodinámico y de fases*. [Facultad de Ingeniería]. Universidad Nacional de Colombia. Santafé de Bogotá, D.C. (pp.166). Recuperado de: [https://www.academia.edu/9156491/Introducción al Equilibrio Termodinámico y de Fases Ivan García Quiroga](https://www.academia.edu/9156491/Introducción_al_Equilibrio_Termodinámico_y_de_Fases_Ivan_García_Quiroga)

Para el sistema que se ha tomado de ejemplo la figura 3.2 indica que a una presión P , $T_1^{sat} < T_2^{sat}$. A diferencia de las ecuaciones de las curvas P vs X_1 y P vs Y_1 (ecuaciones 3.12 y 3.14), las ecuaciones de las curvas T vs X_1 y T vs Y_1 no son fáciles de obtener debido al carácter exponencial de la dependencia entre p^{sat} y T^{sat} , como se aprecia en la ecuación de Antoine.

En el plano T, x, y la región de equilibrio líquido-vapor está igualmente entre las regiones de los líquidos (inferior) y de los vapores (superior). Los estados de líquido y vapor en equilibrio deben encontrarse a la misma temperatura y, por lo tanto, serán

los extremos de una línea de reparto. La línea de reparto es un segmento horizontal entre las líneas T vs x_1 y T vs y_1 .

Otra forma gráfica de correlacionar el equilibrio líquido-vapor de una solución binaria consiste en representar la fracción molar y de un componente de la solución binaria en la fase vapor en función de la fracción molar x del mismo en la fase líquida. Esta representación puede hacerse a P fija o a T fija. El diagrama y_1 vs x_1 para la solución ideal del ejemplo se muestra en la figura 3.7. En él aparece la curva de correlación de las dos composiciones. Si el diagrama se elabora a T fija, la curva es la representación de la ecuación (3.13). Como la fase vapor es más rica en el componente 1 que la fase líquida en equilibrio, la curva de y_1 vs x_1 está por encima de la línea a trazos ($y_1 = x_1$), se dice en este caso que el componente 1 es más volátil que el componente 2.

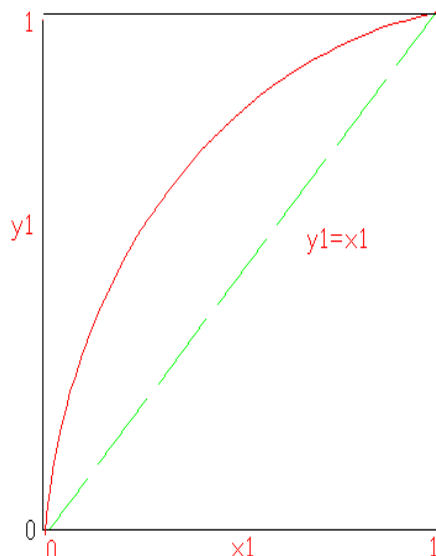


Figura 3.7. Diagrama y_1 vs x_1 para una solución binaria ideal.

Fuente: Fuente: García, I. (1995). *Introducción al equilibrio termodinámico y de fases*. [Facultad de Ingeniería]. Universidad Nacional de Colombia. Santafé de Bogotá, D.C. (pp.167). Recuperado de: [https://www.academia.edu/9156491/Introducción al Equilibrio Termodinámico y de Fases Ivan Garcia Quiroga](https://www.academia.edu/9156491/Introducción_al_Equilibrio_Termodinámico_y_de_Fases_Ivan_Garcia_Quiroga)

Mientras mayor sea la separación entre la curva y la línea $y_1 = x_1$, mayor es la diferencia entre las composiciones del componente 1 en el vapor y el líquido y más fácil es la separación de la mezcla en sus componentes por medio de una operación unitaria como la destilación. Una medida de la separación entre las dos líneas es la volatilidad relativa α_{12} definida como:

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/y_2}{x_1/x_2} \quad (3.17)$$

Para una solución ideal, de acuerdo a la ley de Raoult, (ecuación 3.10):

$$\alpha_{12} = \frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \quad (3.18)$$

Introduciendo la ecuación (3.18) en las ecuaciones (3.12) y (3.15) se obtienen las expresiones equivalentes:

$$P = P_2^{sat}(x_1\alpha_{12} + x_2) \quad (3.19)$$

$$P = \frac{P_1^{sat}}{(y_2\alpha_{12} + y_1)} \quad (3.20)$$

La P_1^{sat} y P_2^{sat} son funciones rápidamente crecientes de T , α_{12} tan solo depende débilmente de T .

3.3.2. Equilibrio líquido-vapor con fase líquida no ideal

Cuando dos o más sustancias tienen estructuras químicas con marcadas diferencias (tamaño, forma, moléculas polares y no polares) su solución líquida no es ideal. Si una solución de estas características está en equilibrio con su vapor a bajas presiones, la aplicación de la ecuación (3.9) puede hacerse nuevamente bajo la suposición de que ϕ_1 y ϕ_1^{sat} son aproximadamente iguales a uno; si no fueran iguales a uno su relación, ϕ_1/ϕ_1^{sat} , si puede serlo bajo la consideración de que ambos coeficientes de fugacidad se ven afectados en la misma medida por la presión. La ecuación (3.9) queda reducida a:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (3.21)$$

Esta ecuación (3.21) se aplica a sistemas que a bajas presiones presentan desviaciones de la ley de Raoult (ecuación 3.10). El sentido de las desviaciones depende de los valores que el coeficiente de actividad tome con relación a la unidad.

Cuando los coeficientes de actividad de uno o más de los componentes son mayores que uno, la solución presenta desviaciones positivas con respecto a la ley de Raoult, así:

$$G^E > 0 \quad y \quad P > \sum x_i P_i^{sat}$$

Las desviaciones son negativas cuando uno o más de los coeficientes de actividad son menores que uno, por lo tanto:

$$G^E < 0 \quad y \quad P < \sum x_i P_i^{sat}$$

A escala molecular la explicación de las desviaciones establece que, cuando las fuerzas intermoleculares son más fuertes entre dos moléculas de un mismo componente que entre dos moléculas de diferentes componentes las desviaciones son positivas. Cuando se extrema esta diferencia se llega a presentar inmiscibilidad en la fase líquida. Las desviaciones son negativas cuando, por el contrario, las fuerzas intermoleculares entre parejas de moléculas diferentes son mayores que entre parejas de moléculas iguales.

A continuación se describe el equilibrio líquido-vapor de soluciones de componentes con desviaciones de la ley de Raoult.

La figura 3.8a muestra como varían las presiones parciales de dos componentes (1 y 2) de una solución con desviaciones positivas y la figura 3.8b con desviaciones negativas. En a y b las curvas de P_1 y P_2 son la representación de la ecuación (3.21) con valores de γ_1 mayores y menores que uno, respectivamente. Con el fin de hacer la comparación, en cada caso se incluyen a trazos las líneas del comportamiento ideal de la ley de Raoult.

En una solución binaria las desviaciones manifestadas por los dos componentes son del mismo sentido.

Para un sistema en el que las curvas de burbujeo y presión parcial se ubican arriba de las líneas de la ley de Raoult como en la figura 3.8a, la cual presenta desviaciones positivas a la ley de Raoult, análogamente, si estas curvas se ubican debajo de las líneas de la ley de Raoult, como en la figura 3.8b, el sistema presenta desviaciones negativas de la ley de Raoult.

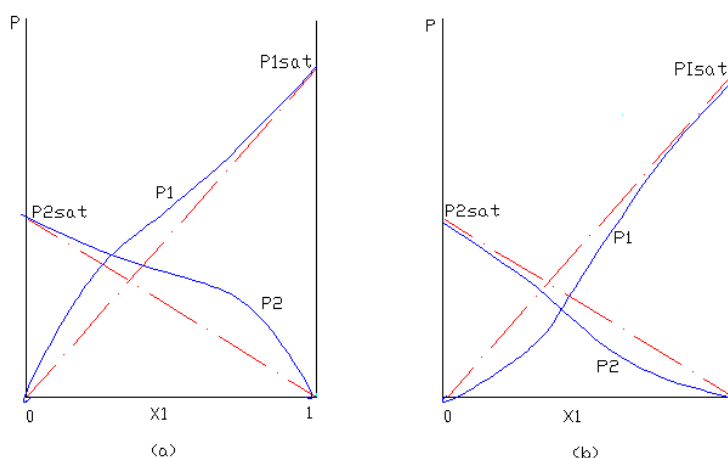


Figura 3.8. Presiones parciales en soluciones binarias con desviaciones moderadas de la ley de Raoult. a) Desviaciones positivas. b) Desviaciones negativas. Fuente: Fuente: García, I. (1995). *Introducción al equilibrio termodinámico y de fases*. [Facultad de Ingeniería]. Universidad Nacional de Colombia. Santafé de Bogotá, D.C. (pp.172). Recuperado de: [https://www.academia.edu/9156491/Introducción al Equilibrio Termodinámico y de Fases Ivan García Quiroga](https://www.academia.edu/9156491/Introducción_al_Equilibrio_Termodinámico_y_de_Fases_Ivan_García_Quiroga)

Teniendo en cuenta la ecuación (3.21), las ecuaciones que relacionan la presión total P con las composiciones de líquido y vapor en soluciones con desviaciones de la ley de Raoult son:

$$P = x_1\gamma_1P_1^{sat} + x_2\gamma_2P_2^{sat} \quad (3.22)$$

$$\frac{1}{P} = \frac{y_1}{\gamma_1P_1^{sat}} + \frac{y_2}{\gamma_2P_2^{sat}} \quad (3.23)$$

En las figuras 3.9 y 3.10 se muestran diagramas de fase P vs x , y T vs x , y x vs y , de soluciones binarias con desviaciones moderadas positivas (yoduro de etilo-tetracloruro de carbono y metil etil cetona-tolueno) y negativas (cloroformo-1,4 dioxano y tetrahidrofurano-tetracloruro de carbono).

Cuando a una temperatura T las desviaciones en uno u otro sentido son más que moderadas, se observa un sector de composición intermedio en el que la presión total toma valores por fuera del intervalo entre P_1^{sat} y P_2^{sat} . Lo anterior significa que en dicho sector la presión total tendrá un máximo o un mínimo, puesto que:

$$P = P_2^{sat} \text{ en } x_1 = 0$$

$$P = P_1^{sat} \text{ en } x_1 = 1.0$$

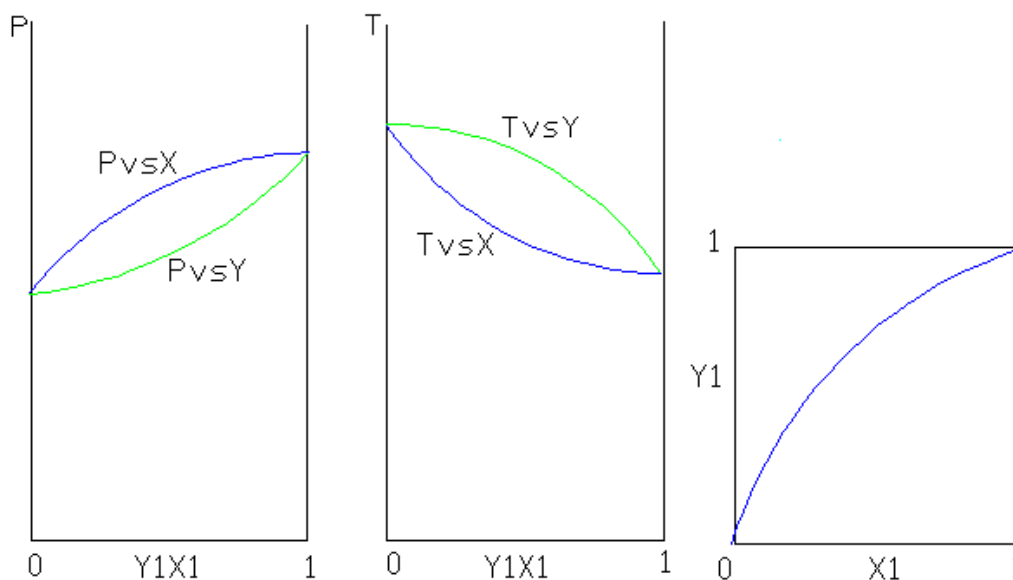


Figura 3.9. Diagramas de fase de soluciones binarias con desviaciones positivas.

Fuente: Fuente: García, I. (1995). *Introducción al equilibrio termodinámico y de fases*. [Facultad de Ingeniería]. Universidad Nacional de Colombia. Santafé de Bogotá, D.C. (pp.173). Recuperado de: [https://www.academia.edu/9156491/Introducción al Equilibrio Termodinámico y de Fases Ivan García Quiroga](https://www.academia.edu/9156491/Introducción_al_Equilibrio_Termodinámico_y_de_Fases_Ivan_García_Quiroga)

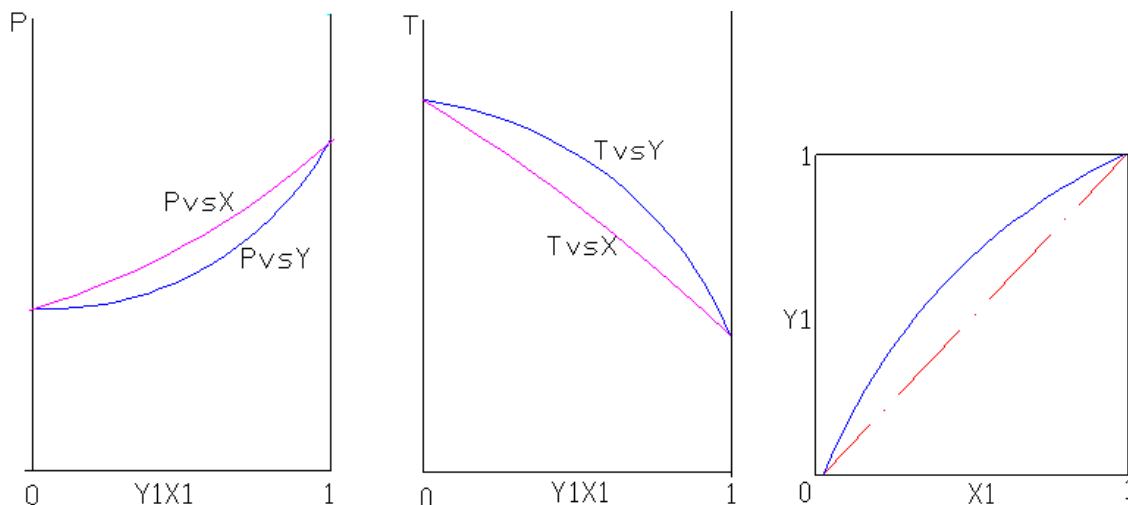


Figura 3.10. Diagramas de fase de soluciones binarias con desviaciones negativas.

Fuente: Fuente: García, I. (1995). *Introducción al equilibrio termodinámico y de fases*. [Facultad de Ingeniería]. Universidad Nacional de Colombia. Santafé de Bogotá, D.C. (pp.174). Recuperado de: [https://www.academia.edu/9156491/Introducción al Equilibrio Termodinámico y de Fases Ivan García Quiroga](https://www.academia.edu/9156491/Introducción_al_Equilibrio_Termodinámico_y_de_Fases_Ivan_García_Quiroga)

Las desviaciones de la ley de Raoult se manifiestan con frecuencia en la formación de azeótropos, especialmente para mezclas de especies con diferente estructura química que tienen temperaturas de ebullición próximas. Los azeótropos son mezclas líquidas que exhiben temperaturas de ebullición máximas o mínimas y que corresponden, respectivamente, a desviaciones negativas o positivas de la ley de Raoult.

El estado en el que las composiciones de la fase líquida y vapor son iguales se conoce con el nombre de azeótropo o mezcla azeotrópica y tiene especial significación en la operación de destilación. Al introducir la ecuación $y_1 = x_1, y_2 = x_2$ en la ecuación (3.17) se concluye que en el azeótropo la volatilidad relativa $\alpha_{12} = 1$.

Azeótropos positivos aparecen cuando los componentes de las mezclas difieren apreciablemente en el tamaño de las moléculas o en su forma o polaridad, (etanol + agua), a la presión atmosférica la composición del azeótropo es del 95.57% en alcohol y su temperatura de ebullición es de 78.15 °C, inferior a la temperatura de ebullición de los dos componentes, agua: 100 °C, etanol 78.27 °C.

Los azeótropos negativos son menos frecuentes y aparecen en mezclas en las que un componente tiene carácter ácido y el otro básico, por ejemplo, anilina + ácido fórmico, o mezclas en las que uno de los componentes orgánico es un derivado clorado y el otro oxigenado, por ejemplo, un éster, una acetona o un éter, o en el caso de mezclas de agua con ácidos inorgánicos volátiles, por ejemplo, agua + HCl.

La figura 3.11 muestra los azeótropos de dos soluciones binarias en el plano P vs xy , en el sistema (a) se muestra un azeótropo de máxima presión a $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ y en la parte (b) tenemos un azeótropo de mínima presión del sistema a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

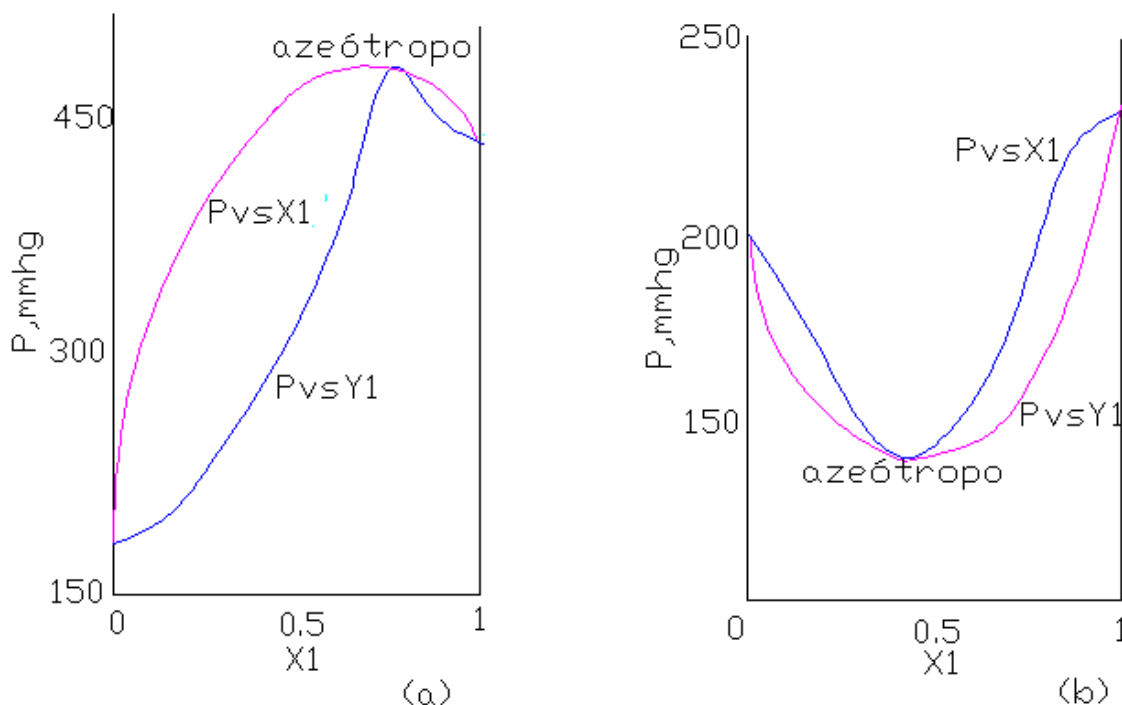


Figura 3.11. Diagramas $P - xy$, a temperatura constante: (a) etanol (1) - tolueno (2) a $65\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) cloroformo (1) – tetrahidrofurano (2) a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Fuente: Fuente: García, I. (1995). *Introducción al equilibrio termodinámico y de fases*. [Facultad de Ingeniería]. Universidad Nacional de Colombia. Santafé de Bogotá, D.C. (pp.175). Recuperado de: [https://www.academia.edu/9156491/Introducción al Equilibrio Termodinámico y de Fases Ivan García Quiroga](https://www.academia.edu/9156491/Introducción_al_Equilibrio_Termodinámico_y_de_Fases_Ivan_García_Quiroga)

Si la presión del punto azeotrópico se fija y elaboramos a dicha presión un diagrama T vs xy , encontramos que el azeótropo ocurre a la misma composición que en el diagrama P vs xy ; sin embargo, la temperatura será mínima cuando el azeótropo es de presión máxima y máxima cuando el azeótropo es de presión mínima como lo muestra la figura 3.12 en la cual se representan los diagramas T vs xy de los sistemas binarios de la figura 3.11.

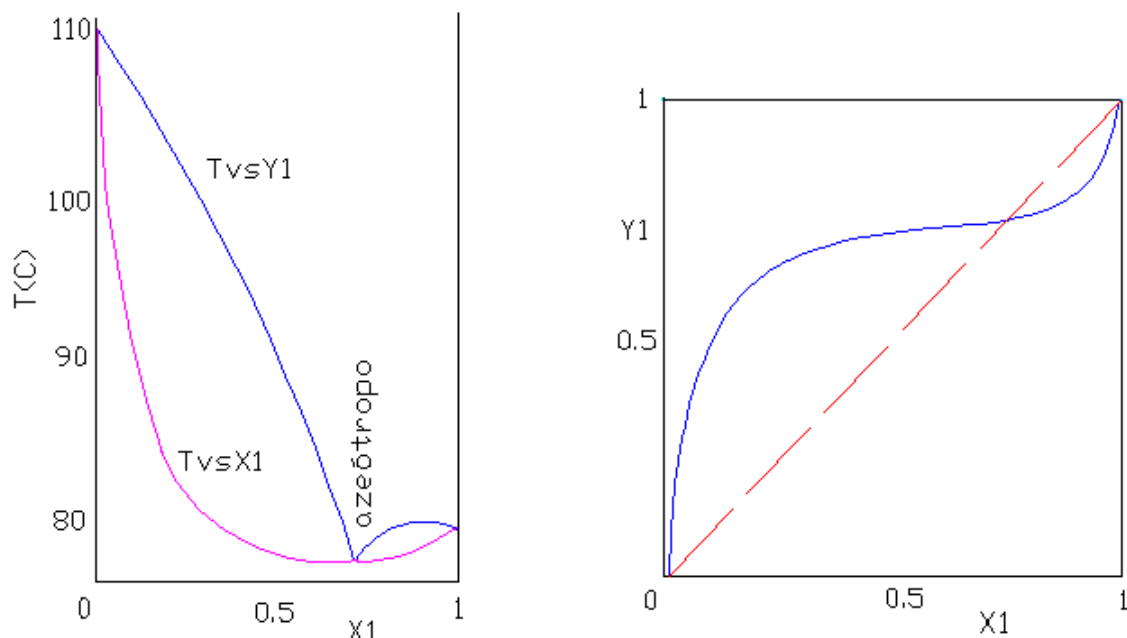


Figura 3.12a

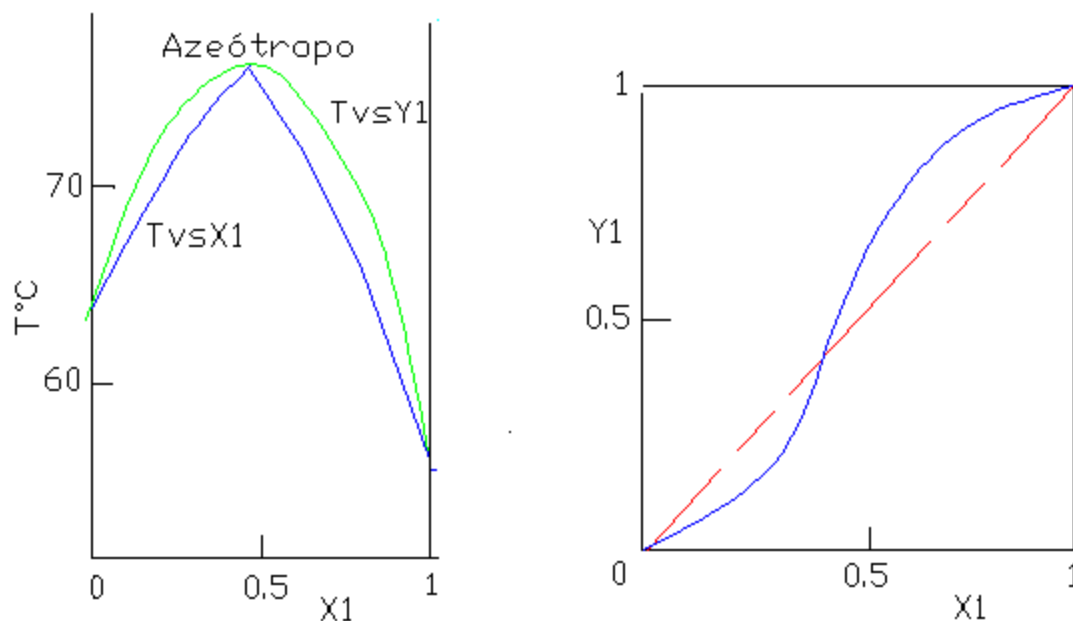


Figura 3.12b

Figura 3.12. Diagramas $T - xy$ y $y vs x$ a 1 atmosfera. (a) etanol (1) – tolueno (2); (b) cloroformo (1) – tetrahidrofurano (2).

Fuente: Fuente: García, I. (1995). *Introducción al equilibrio termodinámico y de fases*. [Facultad de Ingeniería]. Universidad Nacional de Colombia. Santafé de Bogotá, D.C. (pp.176). Recuperado de: [https://www.academia.edu/9156491/Introducción al Equilibrio Termodinámico y de Fases Ivan García Quiroga](https://www.academia.edu/9156491/Introducción_al_Equilibrio_Termodinámico_y_de_Fases_Ivan_García_Quiroga)

La condición de igualdad de composiciones de las fases líquido y vapor en el azeótropo permite modificar la ecuación (3.21) de modo que para los dos componentes obtenemos:

$$\gamma_{1,Azeot} = \frac{P}{p_1^{sat}} \qquad \gamma_{2,Azeot} = \frac{P}{p_2^{sat}} \qquad (3.24)$$

Debido a la simplicidad de estas expresiones, la información experimental de azeótropos se usa a menudo para la evaluación de datos sobre el coeficiente de actividad de cada uno de los componentes. Si conocemos la presión, la temperatura y la composición del azeótropo, con la ecuación (3.24) se pueden calcular los coeficientes de actividad en dicho punto; estos coeficientes se utilizan para obtener valores de los parámetros del modelo seleccionado para representarlos.

3.3.3. Equilibrio líquido-vapor a altas presiones

Cuando la presión y la temperatura del equilibrio líquido-vapor de un sistema están en la cercanía de los puntos críticos de los componentes del mismo, el comportamiento en el sistema se hace más complejo de lo hasta ahora visto. La figura 3.13 muestra un diagrama tridimensional $P - T$ -composición de una solución la cual representa los estados de equilibrio de vapor y líquido saturados para las especies 1 y 2 de un sistema binario. En este caso, la especie 1 es el 'componente más ligero' o el más volátil.

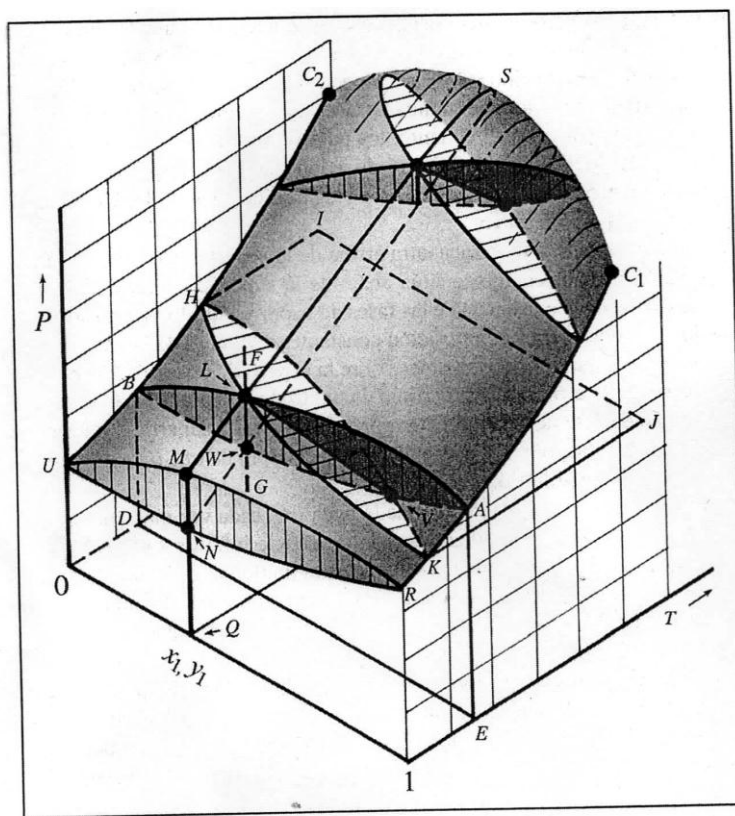


Figura 3.13. Diagrama P, T, x, y para el equilibrio líquido-vapor de un sistema binario.

Fuente: Smith, J. M, Van Ness, H. C, & Abbott, M. M. (2007). *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. (7ª ed). México. Mc Graw-Hill Interamericana. (pp.341).

Las líneas $RKAC_1$ y $UBHC_2$ son las curvas de presión de vapor en función de la T de los componentes 1 y 2 puros y C_1 y C_2 sus puntos críticos. En estas curvas se intersectan dos superficies, una superior y otra inferior. La superior es la superficie $P - T - x_1$ que contiene los estados de líquido saturado de la solución y la inferior, la superficie $P - T - y_1$, contiene los estados de vapor saturado de la misma. En la parte superior del diagrama las dos superficies se unen formando no una arista sino una superficie continua redondeada entre C_1 y C_2 . Los puntos críticos de mezclas de diferentes composiciones están contenidas en una línea sobre dicha superficie redondeada.

La región por encima de la superficie $P - T - x_1$ es la de los estados de líquido subenfriado y la región inferior a la superficie $P - T - y_1$ es la de los estados de vapor sobrecalentado. El espacio interno entre las superficies $P - T - x_1$ y $P - T - y_1$ es la región de coexistencia de las fases líquido y vapor.

Si comenzamos 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 ubica sobre la superficie de arriba o superior. De esta forma, L es un punto de burbuja, y la superficie de arriba es la superficie de punto de burbuja. El estado de burbuja de vapor en equilibrio con el líquido en L se debe representar por un punto en la superficie inferior a la temperatura y presión de L, dicho punto se indica por V. La línea LV es una línea de pliegue, la cual une los puntos que representan fases en equilibrio.

Conforme más se reduce la presión a lo largo de la línea FG, cada vez más líquido se vaporiza hasta W, donde el proceso termina. Así, W se localiza sobre la superficie inferior y representa un estado de vapor saturado que tiene la composición de la mezcla. Ya que W es el punto en el que desaparecen las últimas gotas de líquido (rocío), es un punto de rocío, y el área inferior es la superficie de punto de rocío. La reducción continua de la presión simplemente conduce a la región de vapor sobrecalentado.

Debido a la complejidad de la figura 3.13, las características detalladas del ELV binario por lo general se representan mediante gráficas en dos dimensiones que despliegan los diferentes planos que cortan al diagrama tridimensional. Los tres planos principales, cada uno perpendicular a uno de los ejes coordenados, se ilustran en la figura 3.13:

- De ese modo, un plano vertical que es perpendicular al eje de temperatura como AEDBLA. Las líneas sobre este plano forman un diagrama de fase $P - x_1 - y_1$ a T constante. Si varias de estas líneas se proyectan únicamente sobre un plano paralelo obtenemos un diagrama como el de la figura 3.14a, en el cual se muestran gráficas $P - x_1 - y_1$ para tres diferentes temperaturas. Una para T_a representa la sección de la figura 3.13 indicada por AEDBLA. Las líneas horizontales son líneas de pliegue que unen las composiciones de las fases en equilibrio. Las temperaturas T_b y T_d se sitúan entre las dos temperaturas críticas de las especies puras identificadas por C_1 y C_2 en la figura 3.13. Por tanto, las curvas para ambas temperaturas no se extienden más allá del diagrama, esto es, no cubren todo el intervalo de composición. Los puntos críticos de la mezcla se representan por la letra C. Cada uno es un punto tangente en el cual una línea horizontal toca la curva; esto es así porque todas las líneas de pliegue que unen las fases en equilibrio son horizontales, y la línea de pliegue que une fases idénticas (la definición de un punto crítico), por lo tanto, debe ser la última que corte el diagrama.
- Un plano horizontal que atraviesa la figura 3.13, y es perpendicular al eje P se identifica por KJIHLK. Vistas de arriba, las líneas sobre este plano expresan un diagrama $T - x_1 - y_1$. Cuando las líneas para varias presiones se proyectan sobre un plano paralelo, el diagrama resultante aparece como en la figura 3.14b. Tal figura es análoga a la 3.14a, excepto que representa

el comportamiento de fases para tres presiones constantes, P_a , P_b y P_d . Alguno para P_a representa la sección de la figura 3.13 indicada por KJIHLK. Mientras que la presión P_b se encuentra entre las presiones críticas de las dos especies puras en los puntos C_1 y C_2 . La presión P_d esta arriba de las presiones criticas de ambas especies puras.

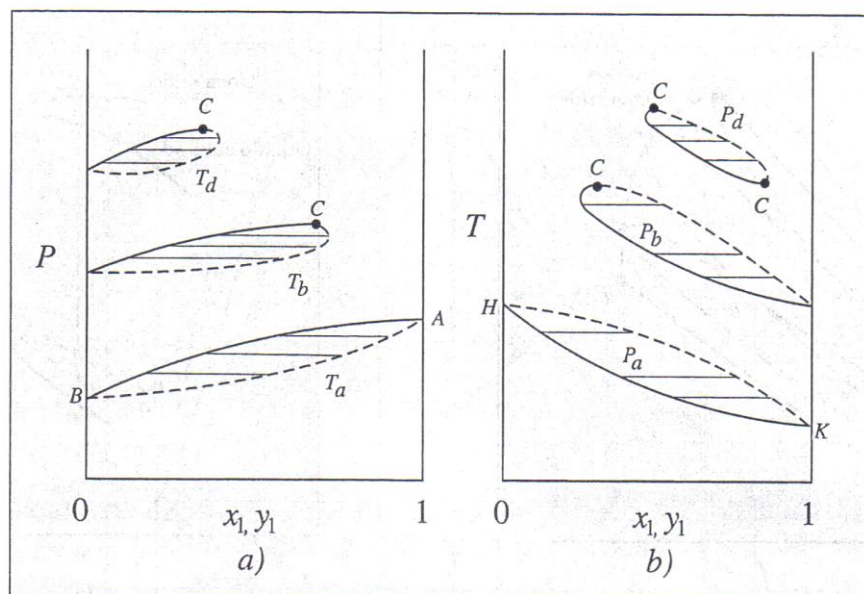


Figura 3.14. a) Diagrama $P - xy$ para tres temperaturas, b) Diagrama $T - xy$ para tres presiones.

— Líquido saturado (línea de burbuja); - - - Vapor saturado (línea de rocío).

Fuente: Smith, J. M, Van Ness, H. C, & Abbott, M. M. (2007). *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. (7ª ed). México. Mc Graw-Hill Interamericana. (pp.343).

- El tercer plano que se identifica en la figura 3.13, el cual es vertical y perpendicular al eje de composición, pasa por los puntos SLMN y Q. cuando se proyectan sobre un plano paralelo, las líneas desde los diversos planos presentan un diagrama $P - T$ como lo muestra la figura 3.15; en tanto, las líneas UC_2 y RC_1 son las curvas de presión de vapor para las especies puras, identificadas por las mismas letras que en la figura 3.13. cada línea interna representa el comportamiento $P - T$ del líquido y de vapor saturados para una mezcla de composición fija; las diferentes líneas son para distintas composiciones. Es evidente que la relación $P - T$ para el líquido saturado es distinta a la de vapor saturado de la misma composición. Esto contrasta con el comportamiento de una especie pura, en donde coinciden las líneas de rocío y de burbuja.

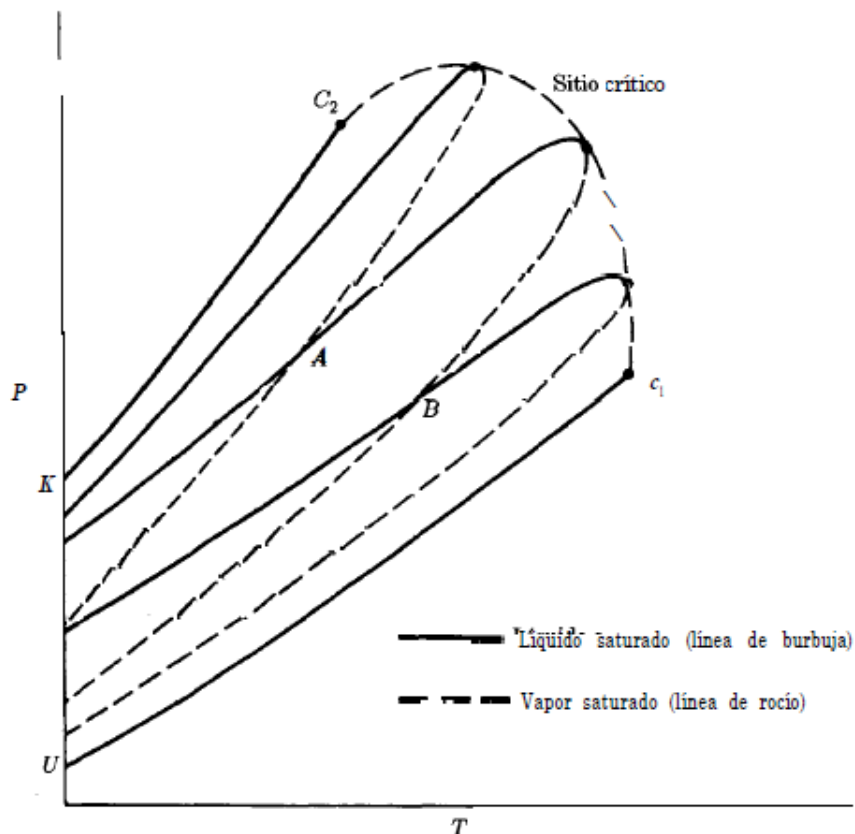


Figura 3.15. Diagrama $P - T$ para diferentes composiciones

Fuente: Smith, J. M, Van Ness, H. C, & Abbott, M. M. (2007). *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. (7ª ed). México. Mc Graw-Hill Interamericana. (pp.344).

En los puntos A y B de la figura 3.15 se cruzan las líneas de líquido y de vapor saturados. En estos puntos, un líquido saturado de una composición y un vapor saturado de otra composición tienen las mismas T y P , debido a esto, las dos fases están en equilibrio. Las líneas de pliegue que relacionan los puntos de coincidencia en A y B son perpendiculares al plano $P - T$, como lo muestra la línea de pliegue VL de la figura 3.13.

Los puntos críticos de una mezcla a diferentes composiciones están contenidas en una línea sobre dicha superficie redondeada entre C_1 y C_2 como lo muestra la figura 3.15. Dicho de otra manera, la línea redondeada es el lugar geométrico crítico. La figura 3.15 exhibe que la ubicación del punto crítico varía con la composición. Para una especie pura el punto crítico se encuentra a la temperatura y presión más altas, donde las fases de vapor y líquido coexisten, pero por lo general esto no lo es para una mezcla.

Al considerar la sección de la punta alargada de una simple espira $P - T$ como la figura 3.16. El punto crítico es C. Los puntos de presión y temperatura máximas se identifican como M_P y M_T . Las curvas discontinuas internas indican la fracción global del sistema, el cual es líquido en una mezcla de dos fases de líquido y vapor. A la izquierda del punto crítico C, una reducción en la presión a lo largo de una línea tal como BD, se acompaña por la vaporización de líquido del punto de burbuja al punto de rocío. Si la condición original corresponde al punto F, un estado de vapor saturado, la licuefacción se suscita hasta por reducción de la presión y logra un máximo en el punto G, después del cual la vaporización tiene lugar hasta que se logra el punto de rocío en el punto H.

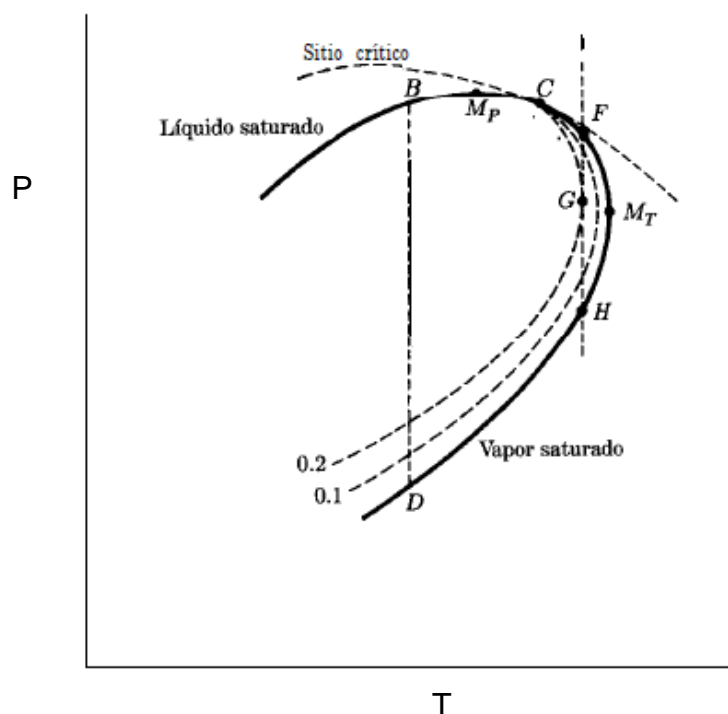


Figura 3.16. Parte de un diagrama PT en la región crítica.

Fuente: Smith, J. M, Van Ness, H. C, & Abbott, M. M. (2007). *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. (7ª ed). México. Mc Graw-Hill Interamericana. (pp.344).

En la figura 3.17 se muestra un diagrama $P - T$ para el sistema etano (1) – n-heptano (2), y en la figura 3.18 tenemos un diagrama $y_1 - x_1$ para varias presiones del mismo sistema. De acuerdo con la convención, las fracciones mol de las especies más volátiles de la mezcla se grafican como y_1 y x_1 . Las concentraciones máximas y mínimas de las especies más volátiles que se obtienen por destilación a una presión conocida se señalan por los puntos de intersección de la curva $y_1 - x_1$ apropiada con la diagonal, a causa de tales puntos el vapor y el líquido tienen la misma composición. De hecho, éstos son puntos críticos de la mezcla, a menos que $y_1 = x_1 = 0$ o $y_1 = x_1 = 1$.

El punto A en la figura 3.18 representa la composición de las fases vapor y líquido a la presión máxima en la cual éstas coexisten en el sistema etano (1) – n heptano (2). El diagrama $P - T$ de la figura 3.17 es típico para mezclas de sustancias no polares, como los hidrocarburos.

Aunque el ELV en la región crítica resulta de considerable importancia en las industrias de gas natural y del petróleo, la mayoría de los procesos químicos se realizan a presiones muy reducidas.

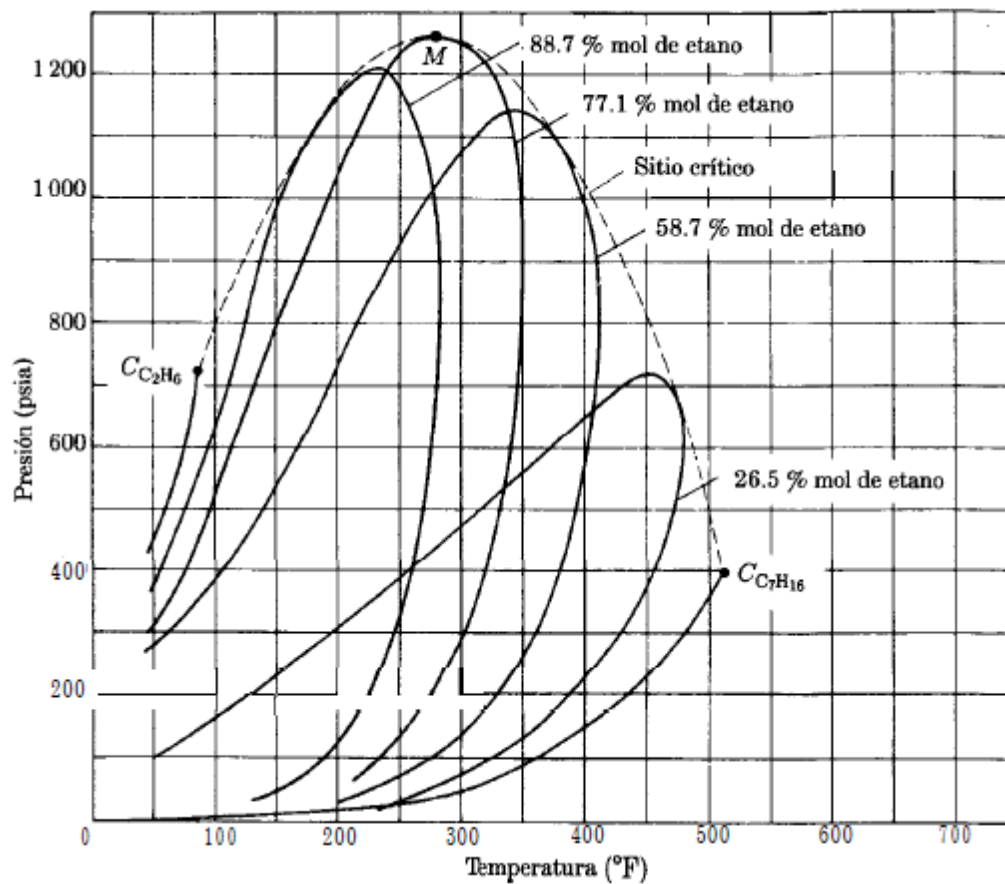


Figura 3.17. Etano / n-heptano: Diagrama $P - T$

Fuente: Smith, J. M, Van Ness, H. C, & Abbott, M. M. (2007). *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. (7ª ed). México. Mc Graw-Hill Interamericana. (pp.345).

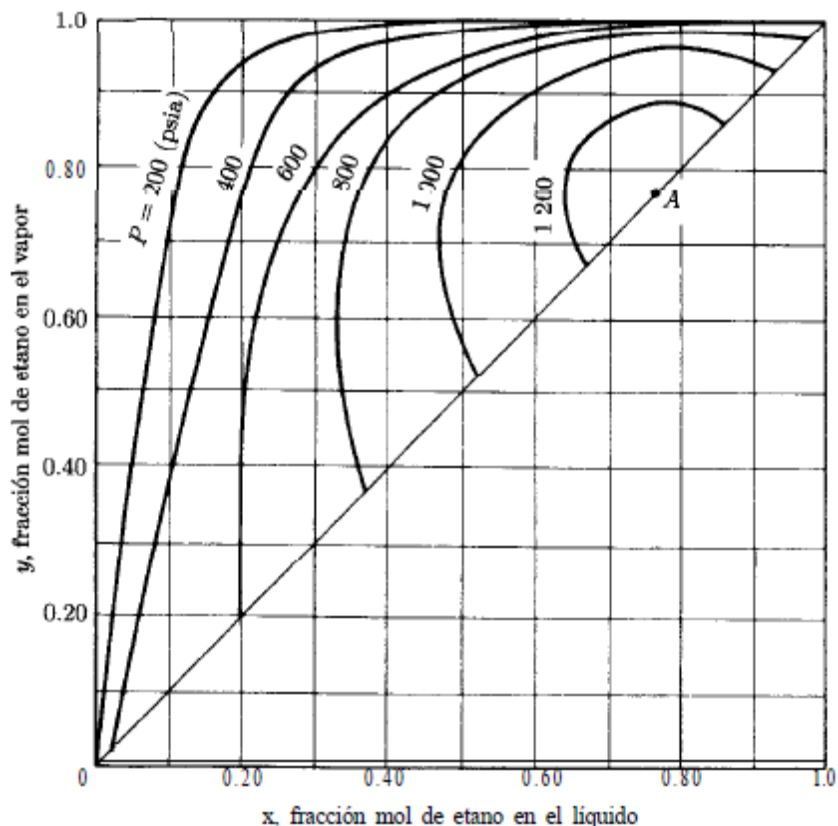


Figura 3.18. . Etano / n-heptano: Diagrama $x - y$

Fuente: Smith, J. M, Van Ness, H. C, & Abbott, M. M. (2007). *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. (7ª ed). México. Mc Graw-Hill Interamericana. (pp.346).

3.4. Puntos de Burbuja y Rocío

La temperatura y presión a la que se forma la primera burbuja de vapor en equilibrio con la fase líquida de la que se genera se le llama punto de burbuja, mientras que, la temperatura y presión a la que condensa la primera gota de líquido en equilibrio con la correspondiente fase de vapor de la que se genera, se le llama punto de rocío.

Aun cuando son posibles los problemas de ELV con otras combinaciones de variables, la rama de la ingeniería Química se centra en los cálculos de los puntos de rocío y burbuja, se presentan cuatro clases:

Presión de Burbuja	Calcular (y_i) y P , Conocidas (x_i) y T
Presión de Rocío	Calcular (x_i) y P , Conocidas (y_i) y T
Temperatura de Burbuja	Calcular (y_i) y T , Conocidas (x_i) y P
Temperatura de Rocío	Calcular (x_i) y T , Conocidas (y_i) y P

En cada situación, el nombre sugiere las cantidades que serán calculadas, de esta manera, se debe especificar la composición de la fase líquida o de la fase vapor y, ya sea T o P , en tal caso fijando $1 + (N - 1)$ o las N variables de la regla de las fases, exactamente el número de grados de libertad F requerido por la regla de las fases para el equilibrio líquido-vapor. Las ecuaciones para respuestas rigurosas de problemas de ELV presentan una funcionalidad compleja y se usan para calcular puntos de burbuja y de rocío que requieren complicados cálculos iterativos.

En primer lugar nos concentramos en la aplicación de la ley de Raoult:

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3.25)$$

Ya que $\sum_{i=1}^n y_i = 1$, la ecuación (3.25) se suma sobre todas las especies con lo que obtenemos:

$$P = \sum_{i=1}^n x_i P_i^{sat} \quad (3.26)$$

La ecuación (3.26) se utiliza en los cálculos del punto de burbuja, donde se desconoce la composición de la fase vapor. Para un sistema binario $x_2 = 1 - x_1$.

$$P = P_2^{sat} + (P_1^{sat} - P_2^{sat})x_1$$

La gráfica de P en función de x_1 a temperatura constante es una línea recta que conecta P_2^{sat} a $x_1 = 0$ con P_1^{sat} a $x_1 = 1$.

La ecuación (3.25) también se resuelve para x_i y sumando todas las especies. Con $\sum_{i=1}^n x_i = 1$, obtenemos:

$$P = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{P_i^{sat}}} \quad (3.27)$$

La ecuación (3.27) se emplea en los cálculos del punto de rocío, donde no se conocen las composiciones de la fase líquida.

3.5. Algoritmo para el cálculo de la presión de burbuja en sistemas multicomponentes para disoluciones no ideales

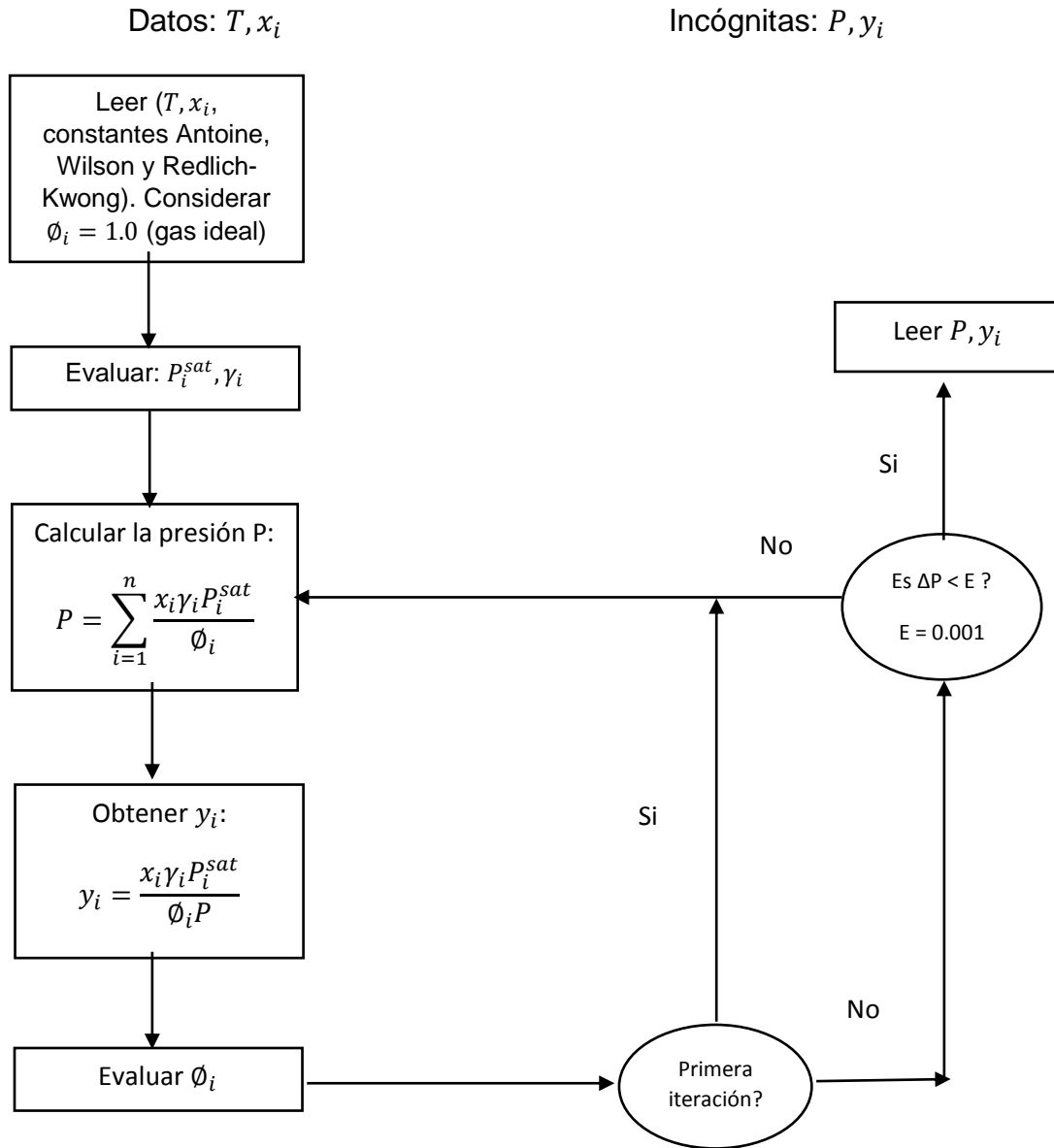


Figura 3.19. Diagrama de flujo para el cálculo de la presión de burbuja

Fuente: Adaptado; Van Ness, H. C (Hendrick C). (1982). *Classical Thermodynamics of Non Electrolyte Solutions with Applications to Phase Equilibria*. New York. McGraw-Hill. (pp.352).

3.7. Algoritmo para el cálculo de la temperatura de burbuja en sistemas multicomponentes para disoluciones no ideales

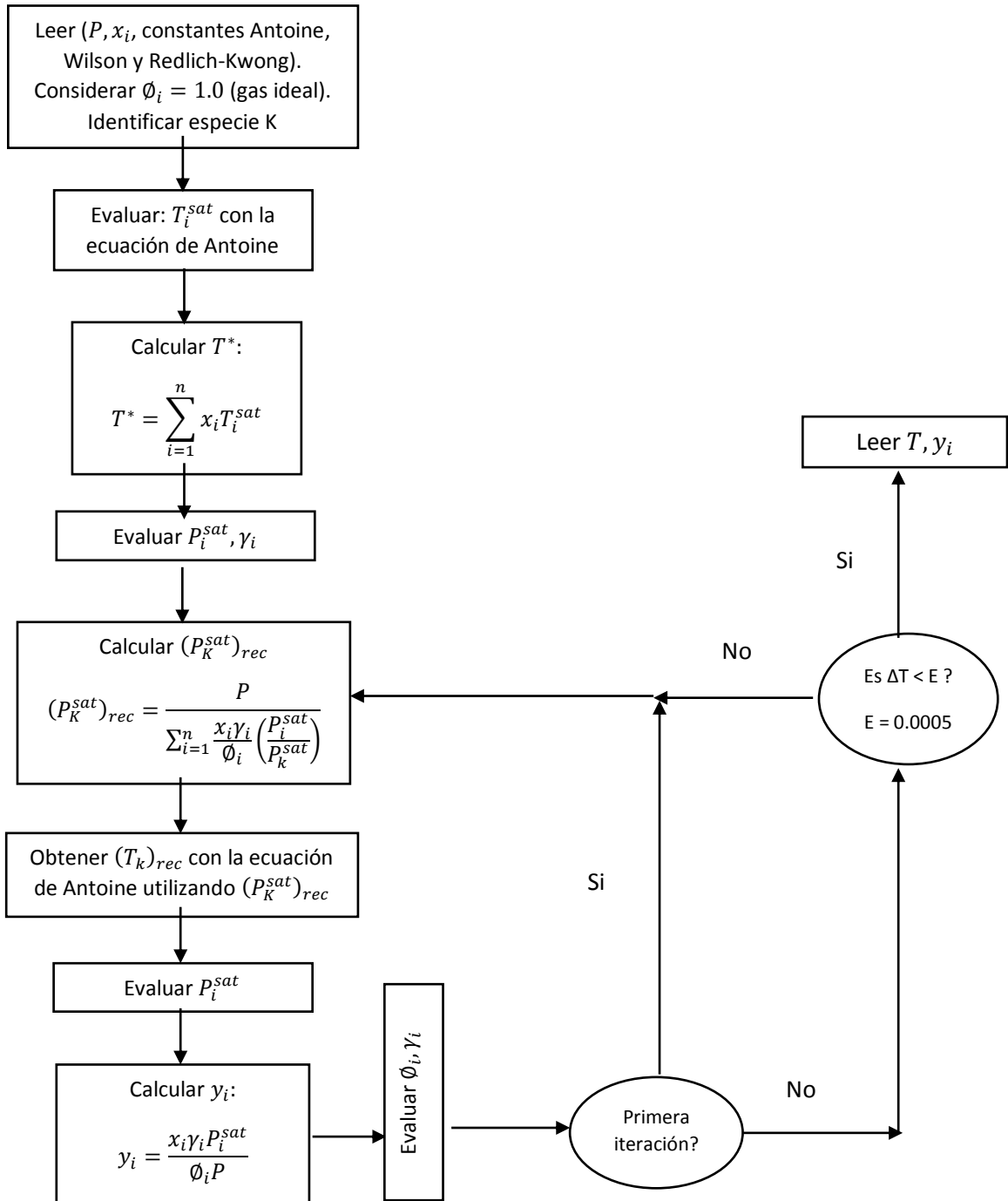


Figura 3.21. Diagrama de flujo para el cálculo de la temperatura de burbuja

Fuente: Adaptado; Van Ness, H. C (Hendrick C). (1982). *Classical Thermodynamics of Non Electrolyte Solutions with Applications to Phase Equilibria*. New York. McGraw-Hill. (pp.354).

3.8. Algoritmo para el cálculo de la temperatura de rocío en sistemas multicomponentes para disoluciones no ideales

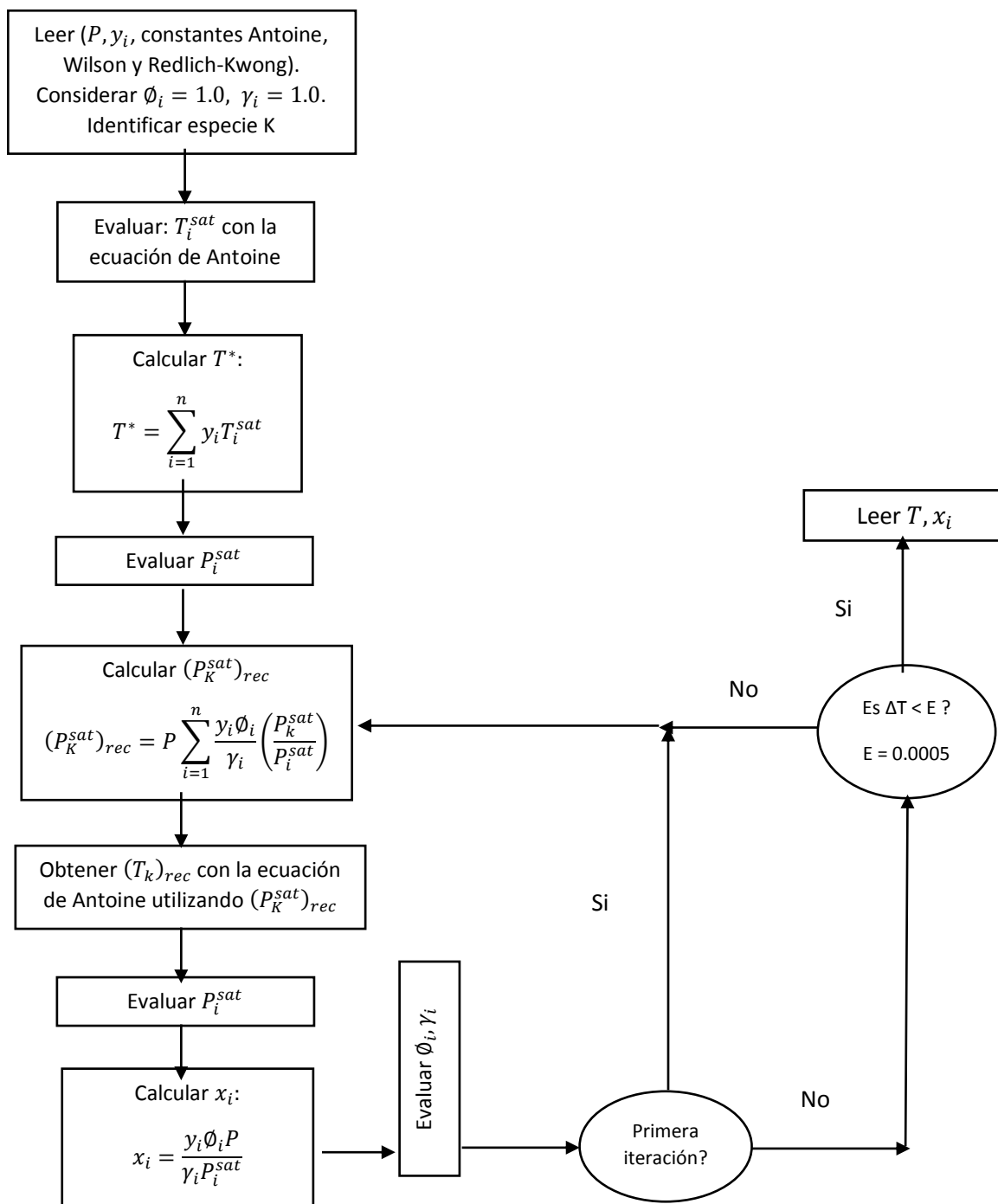


Figura 3.22. Diagrama de flujo para el cálculo de la temperatura de rocío

Fuente: Adaptado; Van Ness, H. C (Hendrick C). (1982). *Classical Thermodynamics of Non Electrolyte Solutions with Applications to Phase Equilibria*. New York. McGraw-Hill. (pp.355).

3.9. Cálculo de la presión de burbuja y rocío para una mezcla binaria Acetona (1) – Hexano (2) con composición $x_1 = 0.7309$, $x_2 = 0.2691$ y $T = 20^\circ\text{C}$:

Solución:

Presión de Burbuja:

Datos: T, x_i

Incógnitas: P, y_i

$T = 20^\circ\text{C}$	$\lambda_{12} = 1077.8013 \text{ Cal/mol}$	$\lambda_{21} = 375.5248 \text{ Cal/mol}$	
$V_1 = 74.04 \text{ ml/mol}$	$V_2 = 131.61 \text{ ml/mol}$		
Constante Antoine	A	B	C
(1)	7.11714	1210.595	229.664
(2)	6.91058	1189.64	226.280

Fuente: Gmehling, J, Unken, U, & Arit, W. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1 parts 3+4. Frankfurt, Germany: DECHEMA. (pp.228).

- Calcular las presiones de vapor del sistema a la temperatura de operación:

$$\log_{10} P_1^{sat} = A_1 - \frac{B_1}{T + C_1} \quad \log_{10} P_2^{sat} = A_2 - \frac{B_2}{T + C_2}$$

Donde $P^{sat} = \text{mmHg}$, $T = ^\circ\text{C}$

$$\log_{10} P_1^{sat} = 7.11714 - \frac{1210.595}{20 + 229.664} = 2.26824$$

$$P_1^{sat} = 185.45694 \text{ mmHg} = 0.24402 \text{ atm}$$

$$\log_{10} P_2^{sat} = 6.91058 - \frac{1189.64}{20 + 226.28} = 2.08014$$

$$P_2^{sat} = 120.26606 \text{ mmHg} = 0.15824 \text{ atm}$$

- Para un valor de $x_1 = 0.7309$ y $x_2 = 0.2691$, calcular γ_i :

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + \beta x_2$$

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

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2^L}{V_1^L} \exp \left[\frac{-(a_{21} - a_{11})}{RT} \right] = \frac{V_2^L}{V_1^L} \exp \left(\frac{-\lambda_{12}}{RT} \right)$$

$$\Lambda_{12} = \frac{131.61}{74.04} \exp\left(\frac{-1077.8013}{1.98721(293.15)}\right) \quad \therefore \quad \Lambda_{12} = 0.27946$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1^L}{V_2^L} \exp\left[\frac{-(a_{12} - a_{22})}{RT}\right] = \frac{V_1^L}{V_2^L} \exp\left(\frac{-\lambda_{21}}{RT}\right)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{74.04}{131.61} \exp\left(\frac{-375.5248}{1.98721(293.15)}\right) \quad \therefore \quad \Lambda_{21} = 0.29527$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(0.7309 + 0.27946(0.2691)) \\ + 0.2691 \left(\frac{0.27946}{0.7309 + 0.27946(0.2691)} - \frac{0.29527}{0.2691 + 0.29527(0.7309)} \right)$$

$$\ln \gamma_1 = 0.14498 \quad \therefore \quad \gamma_1 = 1.15602$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - \beta x_1$$

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

$$\ln \gamma_2 = -\ln(0.2691 + 0.29527(0.7309)) \\ - 0.7309 \left(\frac{0.27946}{0.7309 + 0.27946(0.2691)} - \frac{0.29527}{0.2691 + 0.29527(0.7309)} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = 0.91545 \quad \therefore \quad \gamma_2 = 2.497899$$

➤ Calcular la presión del sistema:

$$P = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{\phi_1} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{\phi_2}$$

Considerar en este primer cálculo a $\phi_i = 1.0$

$$P = \frac{0.7309(1.15602)(185.45694)}{1} + \frac{0.2691(2.497899)(120.26606)}{1}$$

$$P = 237.54006 \text{ mmHg} = 0.31255 \text{ atm}$$

- Calcular la fracción de vapor y_1 :

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{\phi_1 P}$$

$$y_1 = \frac{0.7309(1.15602)(185.45694)}{(1)237.54006} = 0.65967 \quad y_2 = 0.34033$$

- Calcular el coeficiente de fugacidad ϕ_i con la ecuación de estado de Redlich-Kwong:

Datos:

	Componente 1	Componente 2
$T_C(^{\circ}K)$	508.1	507.4
$P_C(atm)$	46.4	29.3

Fuente: Reid, R, Prausnitz, J, & Sherwood, T. (1977). *The properties of gases and liquids: their estimation and correlation*. (3th edition). New York. McGraw-Hill. (pp.639, 648).

$$R = 0.08206 \text{ lt atm/gmol } ^{\circ}K, \quad T_C = ^{\circ}K, \quad P_C = atm$$

$$a_i = 0.42748(R)^2(T_C)^{2.5}/(P_C) = \text{lt}^2 \text{ atm}^{\circ}K^{0.5} / \text{mol}^2$$

$$a_1 = 0.42748 \frac{(0.08206)^2(508.1)^{2.5}}{(46.4)} = 361.02214$$

$$a_2 = 0.42748 \frac{(0.08206)^2(507.4)^{2.5}}{(29.3)} = 569.75397$$

$$b_i = \frac{0.08664(R)(T_C)}{(P_C)} = \frac{\text{lt}}{\text{mol}}$$

$$b_1 = \frac{0.08664(0.08206)(508.1)}{(46.4)} = 0.07785$$

$$b_2 = \frac{0.08664(0.08206)(507.4)}{(29.3)} = 0.12312$$

Mezclas (a, b):

$$a = \sum \sum y_i y_j a_{ij} = y_1^2 a_1 + (2y_1 y_2 a_{12}) + (y_2^2 a_2)$$

$$a_{12} = (1 - k_{12}) \sqrt{a_1(a_2)}, \quad k_{12} = 0$$

$$a_{12} = \sqrt{a_1(a_2)} = \sqrt{361.02214(569.75397)} = 453.53478$$

$$a = (0.65967)^2(361.02214) + (2(0.65967)(0.34033)(453.53478)) \\ + ((0.34033)^2(569.75397))$$

$$a = 426.73759$$

$$b = y_1(b_1) + y_2(b_2)$$

$$b = 0.65967(0.07785) + 0.34033(0.12312) = 0.09326$$

➤ Calcular el volumen de la ecuación cubica:

$$V^3 - \frac{RT}{P} V^2 + \frac{1}{P} \left(\frac{a}{\sqrt{T}} - bRT - Pb^2 \right) V - \frac{ab}{P\sqrt{T}} = 0$$

$$V^3 - \frac{0.08206(293.15)}{0.31255} V^2 \\ + \frac{1}{0.31255} \left(\frac{426.73759}{\sqrt{293.15}} - 0.09326(0.08206)(293.15) \right. \\ \left. - 0.31255(0.09326)^2 \right) V - \frac{426.73759(0.09326)}{0.31255(\sqrt{293.15})} = 0$$

$$V = 76.01389 \text{ lt/gmol}$$

➤ Calcular el factor de compresibilidad Z:

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

$$Z = \frac{0.31255(76.01389)}{0.08206(293.15)} = 0.98762$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} (z - 1) - \ln \left[z \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] + \frac{1}{bRT^{1.5}} \left[\frac{ab_i}{b} - 2(\sqrt{aa_i}) \right] \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right)$$

$$\sqrt{a(a_i)} = \sum_{j=1}^n y_j a_{ij}$$

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{b_1}{b} (Z - 1) - \ln \left[Z \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] + \frac{1}{bRT^{1.5}} \left[\frac{ab_1}{b} - 2 \left(y_1 a_1 + y_2 (\sqrt{a_1 a_2}) \right) \right] \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right)$$

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_1 &= \frac{0.07785}{0.09326} (0.98762 - 1) \\ &\quad - \ln \left[0.98762 \left(1 - \frac{0.09326}{76.01389} \right) \right] \\ &\quad + \frac{1}{0.09326(0.08206)(293.15)^{1.5}} \left[\frac{426.73759(0.07785)}{0.09326} \right. \\ &\quad \left. - 2 \left(0.65967(361.02214) \right) \right. \\ &\quad \left. + 0.34033 \left(\sqrt{361.02214(569.75397)} \right) \right] \ln \left(1 + \frac{0.09326}{76.01389} \right) \end{aligned}$$

$$\ln \hat{\phi}_1 = -0.010333 \quad \hat{\phi}_1 = 0.98972$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{b_2}{b} (Z - 1) - \ln \left[Z \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] + \frac{1}{bRT^{1.5}} \left[\frac{ab_2}{b} - 2(y_1(\sqrt{a_1 a_2}) + y_2 a_2) \right] \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right)$$

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_2 &= \frac{0.12312}{0.09326} (0.98762 - 1) \\ &\quad - \ln \left[0.98762 \left(1 - \frac{0.09326}{76.01389} \right) \right] \\ &\quad + \frac{1}{0.09326(0.08206)(293.15)^{1.5}} \left[\frac{426.73759(0.12312)}{0.09326} \right. \\ &\quad \left. - 2 \left(0.65967 \left(\sqrt{361.02214(569.75397)} \right) \right) \right. \\ &\quad \left. + 0.34033(569.75397) \right] \ln \left(1 + \frac{0.09326}{76.01389} \right) \end{aligned}$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = -0.016155, \quad \hat{\phi}_2 = 0.98397$$

➤ Calcular la Presión del sistema P (primera iteración):

$$P = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{\phi_1} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{\phi_2}$$

$$P = \frac{0.7309(1.15602)(185.45694)}{0.98972} + \frac{0.2691(2.497899)(120.26606)}{0.98397}$$

$$P = 240.48465 \text{ mmHg} = 0.31643 \text{ atm}$$

➤ Calcular la fracción de vapor y_i :

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{\phi_1 P}$$

$$y_1 = \frac{0.7309(1.15602)(185.45694)}{0.98972(240.48465)}$$

$$y_1 = 0.65836, \quad y_2 = 0.34164$$

Nota: Con estos valores nuevos de y_i , se evalúa $\phi_i, P, y_i, \Delta P$

	1ª iteración	2ª iteración	3ª iteración
P	240.48465	240.52183	240.52231
y_1	0.65836	0.65835	0.65835
y_2	0.34164	0.34165	0.34165
a	426.99914	427.00317	427.00317
b	0.09332	0.09332	0.09332
V	75.06881	75.05679	75.05679
Z	0.98745	0.98745	0.98745
ϕ_1	0.98959	0.98959	0.98959
ϕ_2	0.98377	0.98377	0.98377
Error		240.52183 – 240.48465 = 0.00004	240.52231 – 240.52183 = 0.00000061

Los valores de $T, x_i, P_i^{sat}, \gamma_i, a_i, b_i$ se mantienen constantes para las iteraciones

Solución:

$$y_1 = 0.65835, \quad y_2 = 0.34165, \quad P = 0.31647 \text{ atm} = 240.52231 \text{ mmHg}$$

Nota: Para el cálculo de las composiciones restantes de los puntos de burbuja se sigue el mismo procedimiento solo cambia la composición de la fase líquida.

Presión de Rocío:

Datos: T, y_i

Incógnitas: P, x_i

$$y_1 = 0.7309 \quad y_2 = 0.2691 \quad T = 20^\circ\text{C}$$

Tomando los datos de los valores del punto de burbuja del sistema Acetona-Hexano tenemos:

$$P_1^{sat} = 185.45694 \text{ mmHg} = 0.24402 \text{ atm}$$

$$P_2^{sat} = 120.26606 \text{ mmHg} = 0.15824 \text{ atm}$$

$$a_1 = 361.02214 \quad a_2 = 569.75397$$

$$b_1 = 0.07785 \quad b_2 = 0.12312$$

Nota: Considerar en este primer cálculo a $\gamma_i = 1.0$, $\phi_i = 1.0$

$$P = \frac{1}{\frac{y_1 \phi_1}{\gamma_1 P_1^{sat}} + \frac{y_2 \phi_2}{\gamma_2 P_2^{sat}}} = \frac{1}{\frac{0.7309(1)}{1.0(185.45694)} + \frac{0.2691(1.0)}{1.0(120.26606)}} = 161.84856 \text{ mmHg}$$

$$P = 0.21296 \text{ atm}$$

$$x_1 = \frac{y_1 \phi_1 P}{\gamma_1 P_1^{sat}} = \frac{0.7309(1.0)(161.84856)}{1.0(185.45694)} = 0.63786 = x_1, \quad x_2 = 0.36214$$

➤ Calcular los valores de a, b, γ_i, ϕ_i :

$$a = 412.52915 \quad b = 0.09004$$

$$\gamma_1 = 1.277697 \quad \gamma_2 = 2.00955$$

$$\phi_1 = 0.99297 \quad \phi_2 = 0.98913$$

Los resultados de las iteraciones para el punto de rocío se muestran en la siguiente tabla:

	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a	Iteraciones
y_1	0.7309	0.7309	0.7309	0.7309	0.7309	0.7309	0.7309
y_2	0.2691	0.2691	0.2691	0.2691	0.2691	0.2691	0.2691
P	240.14352	234.78538	232.31268	231.51029	231.28058	231.21861	231.20417
x_1	0.73552	0.79555	0.82908	0.84677	0.85581	0.86034	0.86259
x_2	0.26448	0.20445	0.17092	0.15323	0.14419	0.13966	0.13741
V	75.21005	76.94771	77.77664	78.04943	78.12787	78.14907	78.15556
Z	0.98790	0.98817	0.98830	0.98834	0.98835	0.98835	0.98835
ϕ_1	0.98957	0.98980	0.98991	0.98995	0.98996	0.98996	0.98996
ϕ_2	0.98387	0.98423	0.98440	0.98445	0.98447	0.98447	0.98447
γ_1	1.15097	1.09305	1.06663	1.05436	1.04853	1.04573	1.04436
γ_2	2.52813	2.9933	3.32797	3.53317	3.64702	3.70658	3.73681

Los valores de $T, y_i, P_i^{sat}, a_i, b_i, a, b$, se mantienen constantes para las iteraciones

$$\Delta P = 231.21861 - 231.20417 = 0.01444 \text{ mmHg} = 0.00192 \text{ KPa}$$

Solución:

$$x_1 = 0.86259, \quad x_2 = 0.13741, \quad P = 0.30422 \text{ atm} = 231.20417 \text{ mmHg}$$

Nota: Para el cálculo de las composiciones restantes de los puntos de rocío se sigue el mismo procedimiento solo cambia la composición de la fase vapor.

3.10. Cálculo de la temperatura de burbuja y rocío para una mezcla binaria Ciclohexano (1) – Tolueno (2) con composición $x_1 = 0.516$, $x_2 = 0.484$ y $P = 760 \text{ mmHg}$:

Solución:

Temperatura de Burbuja:

Datos: P, x_i

Incógnitas: T, y_i

El componente 1 es la especie k

Datos:

$P = 760 \text{ mmHg}$	$\lambda_{12} = -194.8276$	$\lambda_{21} = 414.7092$	
$V_1 = 108.75 \text{ ml/mol}$		$V_2 = 106.85 \text{ ml/mol}$	
Constante Antoine	A	B	C
(1)	6.85161	1206.47	223.136
(2)	6.95105	1342.31	219.187

Fuente: Gmehling, J, Unken, U, & Arlt, W. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1 part 6c. Frankfurt, Germany: DECHEMA. (pp. 260-261).

- Calcular las temperaturas de saturación del sistema T_i^{sat} :

$$T_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - \log_{10} P} - C_i$$

$$T_1^{sat} = \frac{1206.47}{6.85161 - \log_{10} 760} - 223.136 = 80.69977^\circ\text{C}$$

$$T_2^{sat} = \frac{1342.31}{6.95105 - \log_{10} 760} - 219.187 = 110.59974^\circ\text{C}$$

- Para un valor de $x_1 = 0.516$, $x_2 = 0.484$, calcular T^* :

$$T^* = T_1^{sat} x_1 + T_2^{sat} x_2$$

$$T^* = 80.69977(0.516) + 110.59974(0.484) = 95.17135^\circ\text{C} = 368.32135^\circ\text{K}$$

➤ Calcular las presiones de vapor a la temperatura T^* :

$$\log_{10} P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T^* + C_i}$$

$$\log_{10} P_1^{sat} = 6.85161 - \frac{1206.47}{95.17135 + 223.136} = 1151.70834 \text{ mmHg}$$

$$\log_{10} P_2^{sat} = 6.95105 - \frac{1342.31}{95.17135 + 219.187} = 479.78923 \text{ mmHg}$$

➤ Calcular γ_1 y γ_2 a la temperatura T^*

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + \beta x_2$$

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

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2^L}{V_1^L} \exp \left[\frac{-(a_{21} - a_{11})}{RT} \right] = \frac{V_2^L}{V_1^L} \exp \left(\frac{-\lambda_{12}}{RT} \right)$$

$$\Lambda_{12} = \frac{106.85}{108.75} \exp \left(\frac{-(-194.8276)}{1.98721(368.32135)} \right) \therefore \Lambda_{12} = 1.28217$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1^L}{V_2^L} \exp \left[\frac{-(a_{12} - a_{22})}{RT} \right] = \frac{V_1^L}{V_2^L} \exp \left(\frac{-\lambda_{21}}{RT} \right)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{108.75}{106.85} \exp \left(\frac{-414.7092}{1.98721(368.32135)} \right) \therefore \Lambda_{21} = 0.57754$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= -\ln(0.516 + 1.28217(0.484)) \\ &\quad + 0.484 \left(\frac{1.28217}{0.516 + 1.28217(0.484)} - \frac{0.57754}{0.484 + 0.57754(0.516)} \right) \end{aligned}$$

$$\ln \gamma_1 = 0.06055 \therefore \gamma_1 = 1.0624$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - \beta x_1$$

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

$$\ln \gamma_2 = -\ln(0.484 + 0.57754(0.516)) - 0.516 \left(\frac{1.28217}{0.516 + 1.28217(0.484)} - \frac{0.57754}{0.484 + 0.57754(0.516)} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = 0.04487 \quad \therefore \quad \gamma_2 = 1.04589$$

➤ Recalcular la P_1^{sat} :

Considerar en este primer cálculo a $\phi_i = 1.0$

$$(P_1^{sat})_{rec} = \frac{P}{\frac{x_1 \gamma_1}{\phi_1} + \frac{x_2 \gamma_2}{\phi_2} \left(\frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} \right)} = \frac{760}{\frac{0.516(1.0624)}{1.0} + \frac{0.484(1.04589)}{1.0} \left(\frac{479.78923}{1151.70834} \right)}$$

$$(P_1^{sat})_{rec} = 1001.21156 \text{ mmHg}$$

➤ Recalcular la T^* :

$$(T_1)_{rec} = \frac{B_1}{A_1 - \log_{10}(P_1^{sat})_{rec}} - C_1$$

$$(T_1)_{rec} = \frac{1206.47}{6.85161 - \log_{10} 1001.21156} - 223.136 = 90.14461^\circ\text{C}$$

➤ Calcular P_i^{sat} a la $(T_1)_{rec}$:

$$\log_{10} P_1^{sat} = 6.85161 - \frac{1206.47}{90.14461 + 223.136} = 1001.21156 \text{ mmHg}$$

$$\log_{10} P_2^{sat} = 6.95105 - \frac{1342.31}{90.14461 + 219.187} = 408.94189 \text{ mmHg}$$

➤ Evaluar y_1 :

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{\phi_1 P} = \frac{0.516(1.0624)(1001.21156)}{1.0(760)}$$

$$y_1 = 0.72219, \quad y_2 = 0.27238$$

- Calcular el coeficiente de fugacidad ϕ_i con la ecuación de estado de Redlich-Kwong:

Datos:

	Componente 1	Componente 2
$T_C (^{\circ}K)$	553.4	591.7
$P_C (atm)$	40.2	40.6

Fuente: Reid, R, Prausnitz, J, & Sherwood, T. (1977). *The properties of gases and liquids: their estimation and correlation*. (3th edition). New York. McGraw-Hill. (pp.648, 651).

$$R = 0.08206 \text{ lt atm/gmol } ^{\circ}K, \quad T_C = ^{\circ}K, \quad P_C = atm$$

$$a_i = 0.42748(R)^2(T_C)^{2.5}/(P_C) = \text{lt}^2\text{atm}^{\circ}K^{0.5}/\text{mol}^2$$

$$a_1 = 0.42748 \frac{(0.08206)^2(553.4)^{2.5}}{(40.2)} = 515.88234$$

$$a_2 = 0.42748 \frac{(0.08206)^2(591.7)^{2.5}}{(40.6)} = 603.81892$$

$$b_i = \frac{0.08664(R)(T_C)}{(P_C)} = \frac{\text{lt}}{\text{mol}}$$

$$b_1 = \frac{0.08664(0.08206)(553.4)}{(40.2)} = 0.09787$$

$$b_2 = \frac{0.08664(0.08206)(591.7)}{(40.6)} = 0.10361$$

Mezclas (a, b):

$$a = \sum \sum y_i y_j a_{ij} = y_1^2 a_1 + (2y_1 y_2 a_{12}) + (y_2^2 a_2)$$

$$a_{12} = (1 - k_{12})\sqrt{a_1(a_2)}, \quad k_{12} = 0$$

$$a_{12} = \sqrt{a_1(a_2)} = \sqrt{515.88234(603.81892)} = 558.12142$$

$$a = (0.72219)^2(515.88234) + (2(0.72219)(0.27238)(558.12142)) + ((0.27238)^2(603.81892))$$

$$a = 533.43687$$

$$b = y_1(b_1) + y_2(b_2)$$

$$b = 0.72219(0.09787) + 0.27238(0.10361) = 0.09890$$

➤ Calcular el volumen de la ecuación cubica:

$$V^3 - \frac{RT}{P}V^2 + \frac{1}{P}\left(\frac{a}{\sqrt{T}} - bRT - Pb^2\right)V - \frac{ab}{P\sqrt{T}} = 0$$

$$V^3 - \frac{0.08206(90.14461 + 273.15)}{1}V^2 + \frac{1}{1}\left(\frac{533.43687}{\sqrt{90.14461 + 273.15}} - 0.09890(0.08206)(90.14461 + 273.15) - 1(0.09890)^2\right)V - \frac{533.43687(0.09890)}{1(\sqrt{90.14461 + 273.15})} = 0$$

$$V = 28.95074 \text{ lt/gmol}$$

➤ Calcular el factor de compresibilidad Z:

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

$$Z = \frac{1(28.95074)}{0.08206(90.14461 + 273.15)} = 0.97111$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b}(Z - 1) - \ln \left[Z \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] + \frac{1}{bRT^{1.5}} \left[\frac{ab_i}{b} - 2(\sqrt{aa_i}) \right] \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right)$$

$$\sqrt{a(a_i)} = \sum_{j=1}^n y_j a_{ij} \quad a_{12} = a_{21} = \sqrt{a_1(a_2)}$$

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{b_1}{b}(Z - 1) - \ln \left[Z \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] + \frac{1}{bRT^{1.5}} \left[\frac{ab_1}{b} - 2(y_1 a_1 + y_2(\sqrt{a_1 a_2})) \right] \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right)$$

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{0.09787}{0.09890} (0.97111 - 1) - \ln \left[0.97111 \left(1 - \frac{0.09890}{28.95074} \right) \right]$$

$$+ \frac{1}{(0.09890)(0.08206)(363.29461)^{1.5}} \left[\frac{533.43687 (0.09787)}{0.09890} - 2(0.72219(515.88234) + 0.27238(558.12142)) \right] \ln \left(1 + \frac{0.09890}{28.95074} \right)$$

$$\hat{\phi}_1 = 0.97289$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{b_2}{b} (Z - 1) - \ln \left[Z \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] + \frac{1}{bRT^{1.5}} \left[\frac{ab_2}{b} - 2(y_1(\sqrt{a_1 a_2}) + y_2 a_2) \right] \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right)$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{0.10361}{0.09890} (0.97111 - 1) - \ln \left[0.97111 \left(1 - \frac{0.09890}{28.95074} \right) \right]$$

$$+ \frac{1}{(0.09890)(0.08206)(363.29461)^{1.5}} \left[\frac{533.43687 (0.10361)}{0.09890} - 2(0.72219(558.12142) + 0.27238(603.81892)) \right] \ln \left(1 + \frac{0.09890}{28.95074} \right)$$

$$\hat{\phi}_2 = 0.96803$$

➤ Evaluar γ_i a $(T_1)_{rec}$:

$$\gamma_i(x_1 = 0.516, x_2 = 0.484, T = 363.29461^\circ K)$$

$$\gamma_1 = 1.06308 \quad \gamma_2 = 1.04605$$

➤ Recalcular la P_1^{sat} :

$$(P_1^{sat})_{rec} = \frac{P}{\frac{x_1 \gamma_1}{\hat{\phi}_1} + \frac{x_2 \gamma_2}{\hat{\phi}_2} \left(\frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} \right)} = \frac{760}{\frac{0.516(1.06308)}{0.97289} + \frac{0.484(1.04605)}{0.968} \left(\frac{408.94189}{1001.21149} \right)}$$

$$(P_1^{sat})_{rec} = 977.53865 \text{ mmHg}$$

➤ Recalcular la T :

$$(T_1)_{rec} = \frac{1206.47}{6.85161 - \log_{10} 977.53865} - 223.136 = 89.30152^\circ C$$

➤ Calcular P_i^{sat} :

$$\log_{10} P_1^{sat} = 6.85161 - \frac{1206.47}{89.30152 + 223.136} \quad \therefore \quad P_1^{sat} = 977.53865 \text{ mmHg}$$

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{\phi_1 P} = \frac{0.516(1.06308)(977.53865)}{0.97289(760)}$$

$$y_1 = 0.72522 \quad y_2 = 0.27384$$

Los resultados de las iteraciones para la temperatura de burbuja se muestran en la siguiente tabla:

	1ª iteración	2ª iteración	3ª iteración	4ª iteración
$(P_1^{sat})_{rec}$	977.53865	978.19053	978.17042	978.17104
$(T_1)_{rec}$	89.30152	89.32495	89.32422	89.32425
P_1^{sat}	977.53865	978.19053	978.17042	978.17104
P_2^{sat}	397.92859	398.22872	398.21938	398.21967
y_1	0.72522	0.72591	0.72589	0.72589
y_2	0.27384	0.27412	0.27411	0.27411
a	538.29836	539.32630	539.29787	539.29876
b	0.09935	0.09945	0.09945	0.09945
V	28.86946	28.86965	28.86963	28.86964
Z	0.97064	0.97058	0.97058	0.97058
ϕ_1	0.97272	0.97273	0.97273	0.97273
ϕ_2	0.96781	0.96781	0.96781	0.96781
γ_1	1.06319	1.06319	1.06319	1.06319
γ_2	1.04608	1.04608	1.04608	1.04608
ϵ		0.02343	0.00073	0.00003°K

Solución:

$$y_1 = 0.72589 \quad y_2 = 0.27411 \quad T = 362.47425^\circ\text{K} \quad \epsilon = 0.00003^\circ\text{K}$$

Nota: Para el cálculo de las composiciones restantes para la temperatura de burbuja se sigue el mismo procedimiento solo cambia la composición de la fase líquida.

Temperatura de Rocío:

Datos: P, y_i

Incógnitas: T, x_i

El componente 1 es la especie k

Tomando los datos de los valores de la temperatura de burbuja del sistema Ciclohexano-Tolueno se tiene:

$$T_1^{sat} = 80.69977^\circ\text{C}, \quad T_2^{sat} = 110.59974^\circ\text{C}$$

$$a_1 = 515.88234 \quad a_2 = 603.81892$$

$$b_1 = 0.09787 \quad b_2 = 0.10361$$

$$a = (0.516)^2(515.88234) + 2(0.516)(0.484) \left(\sqrt{515.88234(603.81892)} \right) + (0.484)^2(603.81892)$$

$$a = 557.57992$$

$$b = 0.516(0.09787) + 0.484(0.10361) = 0.10065$$

➤ Para un valor de $y_1 = 0.516$, $y_2 = 0.484$, calcular T^* :

$$T^* = T_1^{sat}y_1 + T_2^{sat}y_2$$

$$T^* = 80.69977(0.516) + 110.59974(0.484) = 95.17135^\circ\text{C} = 368.32135^\circ\text{K}$$

➤ Calcular las presiones de vapor a la temperatura T^* :

$$\log_{10} P_1^{sat} = 1151.70834 \text{ mmHg}$$

$$\log_{10} P_2^{sat} = 479.78923 \text{ mmHg}$$

➤ Recalcular la P_1^{sat} :

$$(P_1^{sat})_{rec} = P \left[\frac{y_1 \phi_1}{\gamma_1} + \frac{y_2 \phi_2}{\gamma_2} \left(\frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \right) \right]$$

Considerar en este primer cálculo a $\phi_i = 1.0$, $\gamma_i = 1.0$

$$(P_1^{sat})_{rec} = 760 \left[\frac{0.516(1.0)}{1.0} + \frac{0.484(1.0)}{1.0} \left(\frac{1151.70834}{479.78923} \right) \right]$$

$$(P_1^{sat})_{rec} = 1275.1402 \text{ mmHg}$$

➤ Recalcular T^* :

$$(T_1)_{rec} = \frac{B_1}{A_1 - \log_{10}(P_1^{sat})_{rec}} - C_1$$

$$(T_1)_{rec} = \frac{1206.47}{6.85161 - \log_{10} 1275.1402} - 223.136 = 98.9284^\circ\text{C}$$

➤ Calcular P_1^{sat} a la $(T_1)_{rec}$:

$$\log_{10} P_1^{sat} = 6.85161 - \frac{1206.47}{98.9284 + 223.136} = 1275.1402 \text{ mmHg}$$

$$\log_{10} P_2^{sat} = 6.95105 - \frac{1342.31}{98.9284 + 219.187} = 538.8658 \text{ mmHg}$$

➤ Evaluar x_1 :

$$x_1 = \frac{y_1 \phi_1 P}{\gamma_1 P_1^{sat}}$$

$$x_1 = \frac{0.516(1.0)(760)}{1.0(1275.1402)} = 0.30754$$

$$x_2 = \frac{0.484(1.0)(760)}{1.0(538.8658)} = 0.68262$$

➤ Calcular (γ_i, ϕ_i) a $98.9284^\circ\text{C} = 372.0784^\circ\text{K}$

$$\gamma_1 = 1.11987 \quad \gamma_2 = 1.02391$$

$$V = 29.66559 \quad Z = 0.97160$$

$$\phi_1 = 0.97461 \quad \phi_2 = 0.96992$$

➤ Recalcular la P_1^{sat} para la primera iteración:

$$(P_1^{sat})_{rec} = P \left[\frac{y_1 \phi_1}{\gamma_1} + \frac{y_2 \phi_2}{\gamma_2} \left(\frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \right) \right]$$

$$(P_1^{sat})_{rec} = 760 \left[\frac{0.516(0.97461)}{1.11987} + \frac{0.484(0.96992)}{1.02391} \left(\frac{1275.1402}{538.8658} \right) \right]$$

$$(P_1^{sat})_{rec} = 1165.82982 \text{ mmHg}$$

➤ calcular $(T_1)_{rec}$:

$$(T_1)_{rec} = \frac{1206.47}{6.85161 - \log_{10}(1165.82982)} - 223.136 = 95.61645^\circ\text{C}$$

$$\Delta T = 98.9284 - 95.61645 = 3.31195^\circ\text{C} \quad \therefore \Delta T > \epsilon = /0.0001/$$

Como ΔT es mayor al error se procede a continuar con el ciclo iterativo.

	1ª Iteración	2ª Iteración	3ª Iteración	4ª Iteración	5ª Iteración	6ª Iteración	7ª Iteración	8ª Iteración	9ª Iteración	10ª Iteración
$(P_1^{sat})_{rec}$	1165.8298	1197.6676	1180.9589	1187.3020	1184.4440	1185.6110	1185.0984	1185.31660	1185.23952	1185.25802
$(T_1)_{rec}$	95.61645	96.60492	96.08872	96.28534	96.19685	96.23301	96.21713	96.22389	96.22150	96.22207
P_1^{sat}	1165.8343	1197.6675	1180.9589	1187.3020	1184.4440	1185.6110	1185.0984	1185.31660	1185.23952	1185.25802
P_2^{sat}	486.50772	501.68898	493.71365	496.73949	495.37585	495.93262	495.68805	495.79213	495.75535	495.76418
x_1	0.29275	0.28873	0.28949	0.28905	0.28921	0.28914	0.28917	0.28916	0.28916	0.28916
x_2	0.71622	0.70858	0.71191	0.71042	0.71103	0.71076	0.71087	0.71083	0.71084	0.71084
V	29.38011	29.46534	29.42083	29.43778	29.43015	29.43327	29.43191	29.43248	29.43229	29.43233
Z	0.97089	0.97110	0.97099	0.97104	0.97102	0.97102	0.97102	0.97102	0.97102	0.97102
ϕ_1	0.97399	0.97418	0.97408	0.97412	0.97410	0.97411	0.97411	0.97411	0.97411	0.97411
ϕ_2	0.96920	0.96942	0.96930	0.96935	0.96933	0.96934	0.96933	0.96933	0.96933	0.96933
γ_1	1.10456	1.11745	1.11309	1.11517	1.11434	1.11471	1.11456	1.11461	1.1146	1.1146
γ_2	1.00288	1.01454	1.01036	1.01232	1.01154	1.01189	1.01174	1.01179	1.01178	1.01178

$$\epsilon = 96.22207 - 96.22150 = 0.00057^\circ\text{C}$$

Solución:

$$x_1 = 0.28916 \quad T = 96.22207^\circ\text{C} \quad \epsilon = 0.000573^\circ\text{K}$$

Nota: Para el cálculo de las composiciones restantes para la temperatura de burbuja se sigue el mismo procedimiento solo cambia la composición de la fase vapor.

CAPÍTULO 4. ALGORITMO DE LOS MODELOS DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

CAPÍTULO 4. ALGORITMO PARA MODELOS DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

4.1. Algoritmo para la construcción de diagramas $P - x - y$ en sistemas multicomponentes para disoluciones no ideales

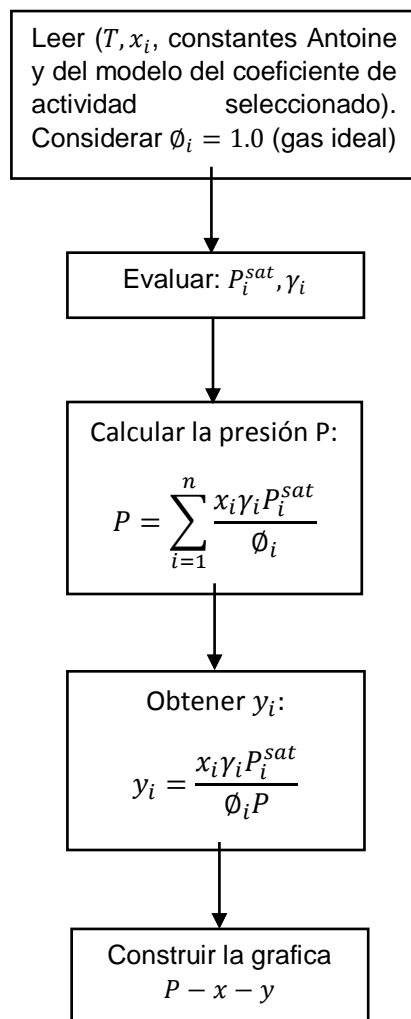


Figura 4.1. Diagrama de flujo para la construcción de diagramas $P - x - y$

Fuente: Adaptado, Maldonado, B. (2019). *Apuntes de clase de termodinámica química*. [Facultad de Estudios Superiores Zaragoza]. Universidad Nacional Autónoma de México. CDMX. México.

4.2. Algoritmo para la construcción del diagrama $T - x - y$ en sistemas multicomponentes para disoluciones no ideales

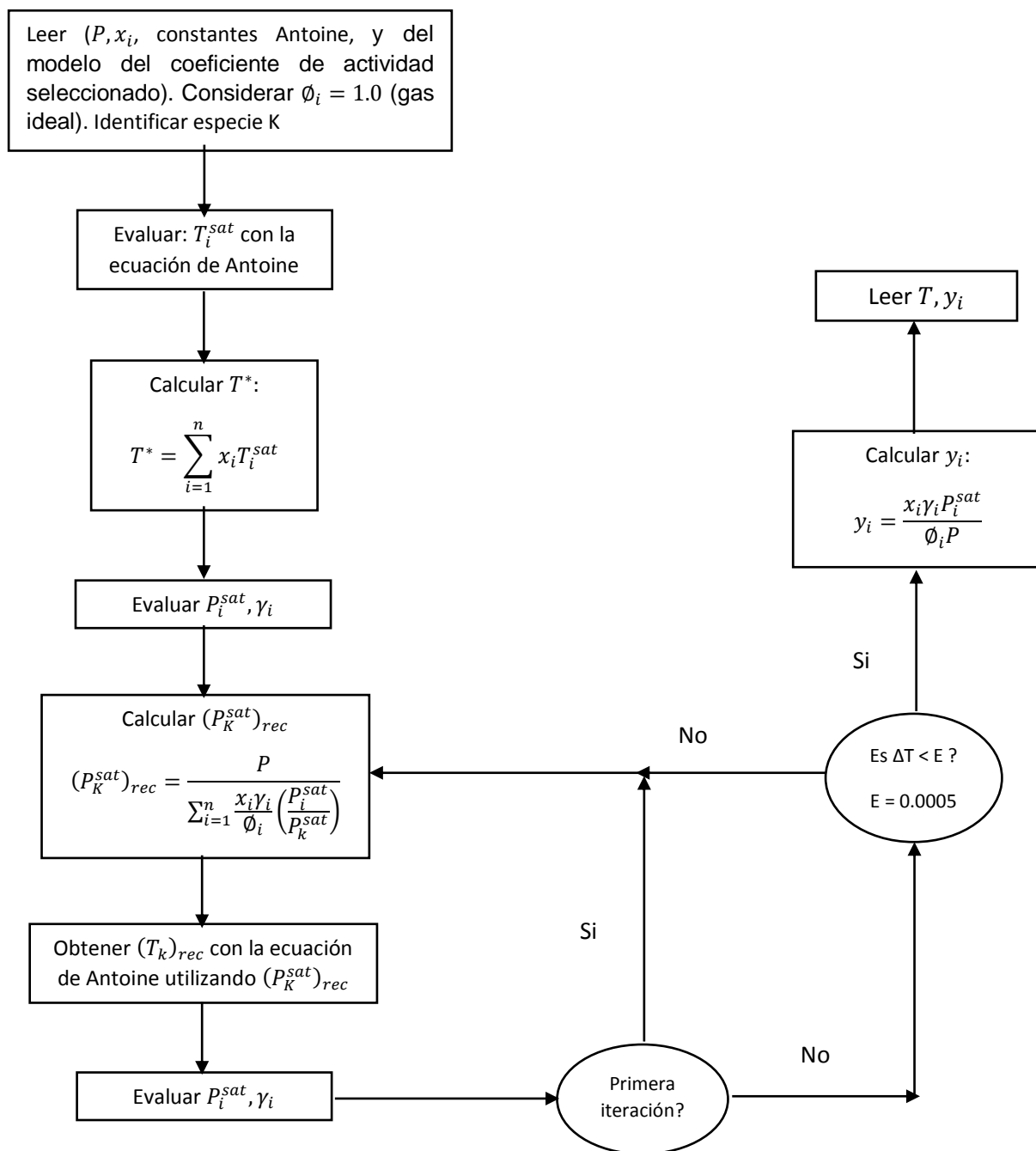


Figura 4.2. Diagrama de flujo para la construcción de diagramas $T - x - y$.

Fuente: Adaptado, Maldonado, B. (2019). *Apuntes de clase de termodinámica química*. [Facultad de Estudios Superiores Zaragoza]. Universidad Nacional Autónoma de México. CDMX. México.

4.3. Algoritmo para el Modelo Margules de 2 constantes.

4.3.1. Diagrama $P - x - y$ Margules

Componente 1. METILCICLOHEXANO C_7H_{14}

Componente 2. P-XILENO C_8H_{10}

Datos:

$T = 75^\circ\text{C}$	$A_{12} = 0.2167$		$A_{21} = 0.2385$
Constante Antoine	A	B	C
(1)	6.83780	1278.57	222.168
(2)	6.99119	1453.43	215.31

Fuente: Gmehling, J, Unken, U, & Arlt, W. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1 part 6c. Frankfurt, Germany: DECHEMA. (pp. 435).

➤ Calcular las presiones de vapor del sistema a la temperatura de operación:

$$\log_{10} P_1^{sat} = A_1 - \frac{B_1}{T + C_1} \qquad \log_{10} P_2^{sat} = A_2 - \frac{B_2}{T + C_2}$$

Donde $P^{sat} = \text{mmHg}$, $T = ^\circ\text{C}$

$$\log_{10} P_1^{sat} = 6.83780 - \frac{1278.57}{75 + 222.168} = 2.53528 \therefore P_1^{sat} = 342.99220$$

$$\log_{10} P_2^{sat} = 6.99119 - \frac{1453.43}{75 + 215.31} = 1.98471 \therefore P_2^{sat} = 96.54153$$

➤ Para un valor de $x_1 = 0.4020$ y $x_2 = 0.598$

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

$$\ln \gamma_1 = 0.598^2 [0.2167 + 2(0.4020)(0.2385 - 0.2167)]$$

$$\ln \gamma_1 = 0.08376 \therefore \gamma_1 = 1.08737$$

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

$$\ln \gamma_2 = 0.4020^2 [0.2385 + 2(0.598)(0.2167 - 0.2385)]$$

$$\ln \gamma_2 = 0.034329 \therefore \gamma_2 = 1.03492$$

- Calcular la presión del sistema con la siguiente ecuación:

$$P = x_1\gamma_1P_1^{sat} + x_2\gamma_2P_2^{sat}$$

$$P = 0.4020(1.08737)(342.99220) + 0.598(1.03492)(96.54153)$$

$$P = 209.67752 \text{ mmHg}$$

- Calcular la fracción de vapor del sistema y_1 de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$y_1 = \frac{x_1\gamma_1P_1^{sat}}{P}$$

$$y_1 = \frac{0.4020(1.08737)(342.99220)}{209.67752} = 0.71505$$

De esta forma dar valores a x_1 y x_2 desde 0 a 1 y calcular los puntos restantes.

- Construir la gráfica $P - x - y$

El cálculo de las composiciones restantes se muestran en la tabla 4.1 y la construcción del diagrama $P - x - y$ en la figura 4.3.

DATOS EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR MARGULES							
1)	METILCICLOHEXANO			C7H14			
2)	P-XILENO			C8H10			
CONSTANTES DE ANTOINE							
	A	B	C				
1)	6.8378	1278.57	222.168				
2)	6.99119	1453.43	215.31				
Constantes					P. SAT		
	T (°C)	A12	A21	342.9922			
	75	0.2167	0.2385	96.54153			
LOG P. SAT (MMHG) = A - ((B)/(T°C + C))							
X1	X2	γ_1	γ_2	P(calc)	P(exper)	Y1(calc)	Y1(exper)
0	1	1.24197	1	96.54153	96.54	0	0
0.0705	0.9295	1.20910	1.00098	119.060931	118.99	0.24557	0.2439
0.1305	0.8695	1.18309	1.00342	137.185985	136.71	0.38602	0.3815
0.2072	0.7928	1.15244	1.00879	159.112726	158.4	0.51474	0.5079
0.3051	0.6949	1.11747	1.01957	185.339107	184.63	0.63095	0.6245
0.402	0.598	1.08737	1.03493	209.677614	210.7	0.71505	0.7155
0.5051	0.4949	1.06021	1.05690	234.174006	233.32	0.78436	0.7797
0.6114	0.3886	1.03743	1.08635	258.310739	258.1	0.84222	0.8396
0.7123	0.2877	1.02072	1.12147	280.524162	281.03	0.88896	0.8877
0.8653	0.1347	1.00463	1.19027	313.64282	314.08	0.95065	0.9489
0.9014	0.0986	1.00249	1.20960	321.457827	321.94	0.96418	0.9629
1	0	1.00000	1.26934	342.9922	342.99	1	1

Tabla 4.1. Datos de Equilibrio Líquido-Vapor $P - x - y$ Margules

Fuente: Gmehling, J. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 6c. Frankfurt, Germany: DECHEMA.

Diagrama $P - x - y$ Margules Sistema Metilciclohexano (1) / P-Xileno (2)

$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1],$	$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]$
--	---

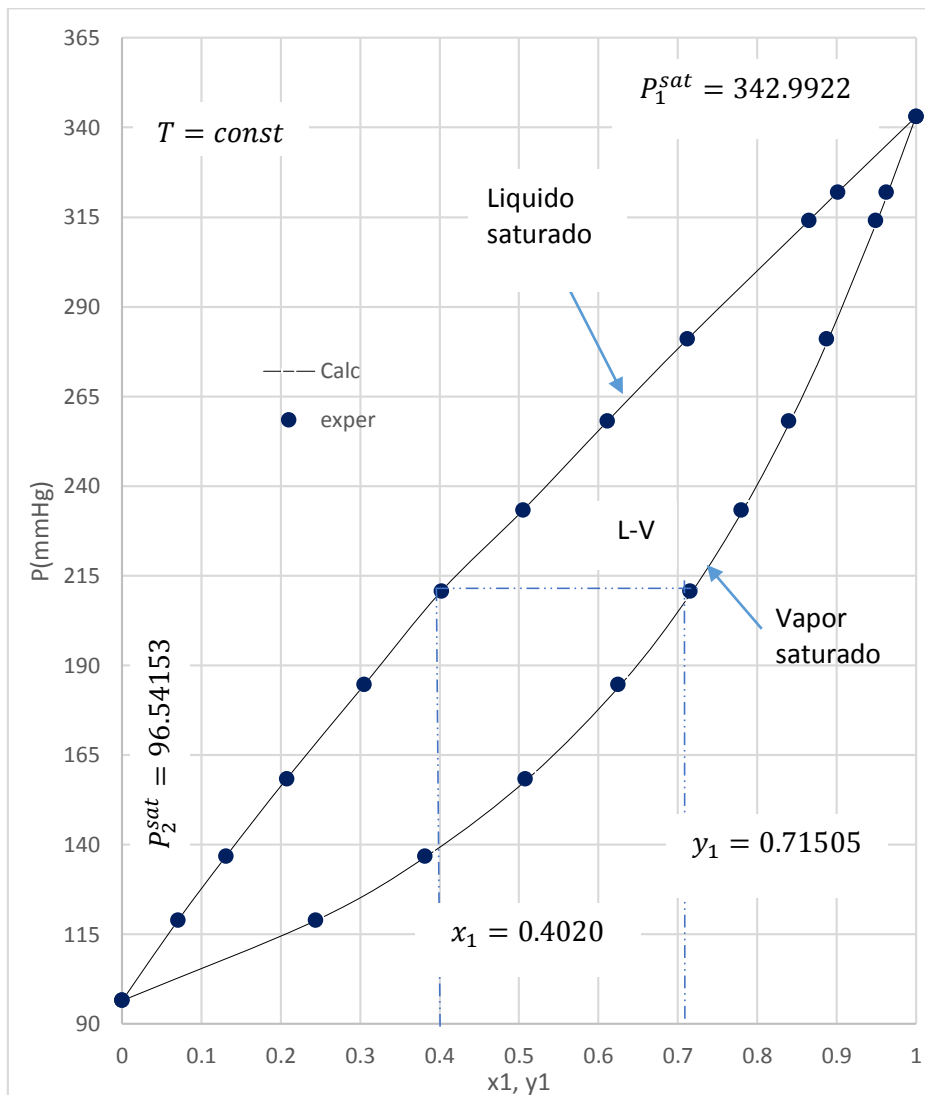


Figura 4.3. Diagrama $P - x - y$ Margules

Fuente: Gmehling, J. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 6c. Frankfurt, Germany: DECHEMA.

En este diagrama a Temperatura constante el componente 1 es más volátil que el componente 2, al representar un punto en la curva de líquido saturado y desplazarse horizontalmente a la curva de vapor saturado se tiene la fracción de vapor de ese punto de la fracción del líquido. Al graficar los valores experimentales con los calculados se observa que son similares por lo cual este sistema se ajusta al modelo de Margules.

4.3.2. Diagrama $T - x - y$ Margules.

Componente 1. HEXAFLUOROBENZENO C_6F_6

Componente 2. METILCICLOHEXANO C_7H_{14}

Datos:

$P = 760 \text{ mmHg}$	$A_{12} = 0.8194$	$A_{21} = 0.7136$	
Constante Antoine	A	B	C
(1)	7.03295	1227.984	215.491
(2)	6.839	1278.57	222.168

Fuente: Gmehling, J, Unken, U, & Arlt, W. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 6b. Frankfurt, Germany: DECHEMA. (pp. 8).

➤ Calcular las temperaturas de saturación del sistema T_i^{sat} .

$$T_1^{sat} = \frac{B_1}{A_1 - \log_{10} P} - C_1$$

$$T_1^{sat} = \frac{1227.984}{7.03295 - \log_{10} 760} - 215.491 = 80.2565^\circ\text{C}$$

$$T_2^{sat} = \frac{B_2}{A_2 - \log_{10} P} - C_2$$

$$T_2^{sat} = \frac{1278.57}{6.839 - \log_{10} 760} - 222.168 = 100.85115^\circ\text{C}$$

➤ Para un valor de $x_1 = 0.6234$ y $x_2 = 0.3766$, calcular T^* de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$T^* = x_1 T_1^{sat} + x_2 T_2^{sat}$$

$$T^* = 80.2565(0.6234) + 100.85115(0.3766) = 88.01244^\circ\text{C}$$

➤ Calcular γ_1 y γ_2

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

$$\ln \gamma_1 = 0.3766^2 [0.8194 + 2(0.6234)(0.7136 - 0.8194)]$$

$$\ln \gamma_1 = 0.097505 \therefore \gamma_1 = 1.10242$$

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

$$\ln \gamma_2 = 0.6234^2 [0.7136 + 2(0.3766)(0.8194 - 0.7136)]$$

$$\ln \gamma_2 = 0.30829 \therefore \gamma_2 = 1.36110$$

➤ Calcular las presiones de vapor a la temperatura T^* de la siguiente manera:

$$\log_{10} P_1^{sat} = A_1 - \frac{B_1}{T^* + C_1}$$

$$\log_{10} P_1^{sat} = 7.03295 - \frac{1227.984}{88.01244 + 215.491} = 2.98692 \therefore P_1^{sat} = 970.33138 \text{ mmHg}$$

$$\log_{10} P_2^{sat} = A_2 - \frac{B_2}{T^* + C_2}$$

$$\log_{10} P_2^{sat} = 6.839 - \frac{1278.57}{88.01244 + 222.168} = 2.71698 \therefore P_2^{sat} = 521.17062 \text{ mmHg}$$

➤ Recalcular la $(P_1^{sat})_{rec}$ con la siguiente ecuación:

$$(P_1^{sat})_{rec} = \frac{P}{x_1\gamma_1 + x_2\gamma_2\alpha_{21}} \quad \alpha_{21} = \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}}$$

$$(P_1^{sat})_{rec} = \frac{760}{0.6234(1.10242) + 0.3766(1.36110) \left(\frac{521.17062}{970.33138} \right)} = 789.55802 \text{ mmHg}$$

➤ Recalcular la T y compararla con T^* utilizando la ecuación de Antoine

$$(T_1)_{rec} = \frac{B_1}{A_1 - \log_{10}(P_1^{sat})_{rec}} - C_1$$

$$(T_1)_{rec} = \frac{1227.984}{7.03295 - \log_{10} 789.55802} - 215.491 = 81.44152^\circ\text{C}$$

- Si $(T_1)_{rec} \neq T^*$, tomar a $(T_1)_{rec}$ como T^* y calcular nuevamente $\gamma_i, P_i^{sat}, (P_1^{sat})_{rec}$ y $(T_1)_{rec}$, el cálculo termina cuando $|(T_1)_{rec} - T^*| \leq 0.01$

	1ª Iteración
T^*	81.44152
γ_1	1.10242
γ_2	1.36110
P_1^{sat}	789.55804
P_2^{sat}	424.39314
$(P_1^{sat})_{rec}$	789.38928
$(T_1)_{rec}$	81.43485

$$|(T_1)_{rec} - T^*| = 81.43485 - 81.44152 = 0.00667^\circ\text{C}$$

- Calcular la composición de vapor y_1 con la siguiente ecuación:

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P}$$

$$y_1 = \frac{0.6234(1.10242)(789.55804)}{760} = 0.71398$$

De esta forma dar valores a x_1 y x_2 desde 0 a 1 y calcular los puntos restantes.

- Construir la gráfica $T - x - y$

El cálculo de las composiciones restantes se muestran en la tabla 4.2 y la construcción del diagrama $T - x - y$ en la figura 4.4.

DATOS EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR MARGULES							
1)	HEXAFLUOROBENZENO			C6F6			
2)	METILCICLOHEXANO			C7H14			
CONSTANTES DE ANTOINE							
	A	B	C	Tsat			
1)	7.03295	1227.984	215.491	80.2565			
2)	6.839	1278.57	222.168	100.85115			
	P (MMHG)	A12	A21				
	760	0.8194	0.7136				
LOG P.SAT (MMHG) = A-((B)/(T°C + C))							
X1	X2	γ1	γ2	T°C(calc)	T°C(exper)	Y1(calc)	Y1(exper)
0	1	2.26914	1.00000	100.85115	100	0	0
0.0411	0.9589	2.10735	1.00155	96.8299	97.1	0.14387	0.1357
0.0976	0.9024	1.91639	1.00865	92.90055	92.5	0.27687	0.2842
0.1839	0.8161	1.68172	1.03043	88.95804	88.63	0.40645	0.4217
0.2777	0.7223	1.48712	1.06910	86.2201	85.49	0.49888	0.5204
0.372	0.628	1.33926	1.12428	84.35222	83.7	0.56771	0.5832
0.4782	0.5218	1.21598	1.20735	82.8569	82.21	0.63221	0.6461
0.5797	0.4203	1.13097	1.30956	81.80384	81.22	0.68924	0.7067
0.6234	0.3766	1.10242	1.36110	81.43485	80.87	0.71398	0.7325
0.743	0.257	1.04471	1.52801	80.65179	80.32	0.78629	0.7968
0.8314	0.1686	1.01846	1.67853	80.291	79.95	0.84775	0.8656
0.9471	0.0529	1.00173	1.91581	80.15702	79.85	0.9457	0.9483
1	0	1	2.04133	80.25651	80.25	1	1

Tabla 4.2. Datos de Equilibrio Líquido-Vapor $T - x - y$ Margules

Fuente: Gmehling, J. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 6b. Frankfurt, Germany: DECHEMA

Diagrama $T - x - y$ Margules Sistema Hexafluorobenzeno (1) / Metilciclohexano (2)

$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]$,	$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]$
---	---

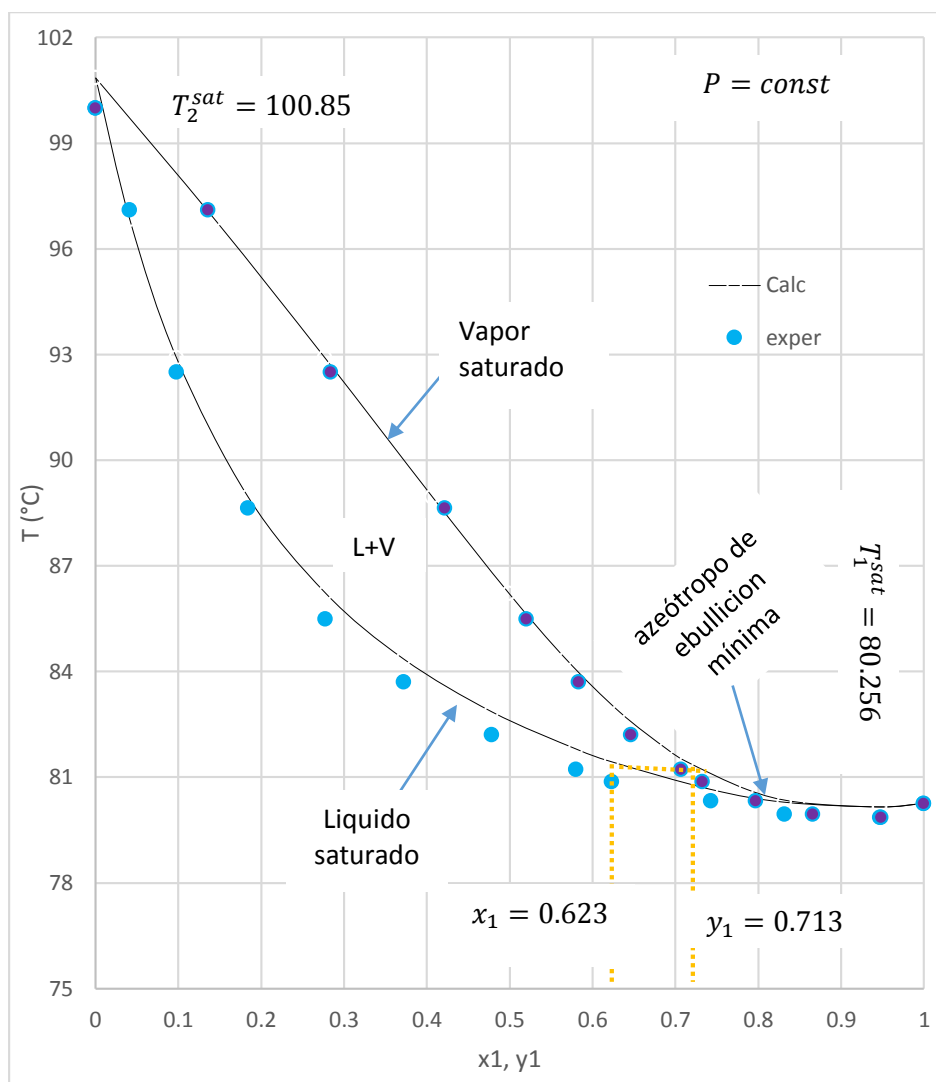


Figura 4.4. Diagrama $T - x - y$ Margules

Fuente: Gmehling, J. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 6b. Frankfurt, Germany: DECHEMA.

En este sistema a presión constante y con una composición aproximada de 0.83 se forma un azeótropo de temperatura de ebullición mínima con una desviación de la idealidad positiva, el componente 1 es más volátil que el componente 2. Al comparar los valores experimentales con los calculados se observa que el modelo Margules a diferencia de Van Laar, Wilson, etc, se ajusta mejor a los datos experimentales.

4.4. Algoritmo para el Modelo Van Laar.

4.4.1. Diagrama $P - x - y$ Van Laar

Componente 1. METANOL CH_4O

Componente 2. 2-BUTANOL $C_4H_{10}O$

Datos:

$T = 25^\circ\text{C}$	$A_{12} = -0.3752$		$A_{21} = -0.0631$
Constante Antoine	A	B	C
(1)	7.76879	1408.36	223.6
(2)	7.47429	1314.188	186.5

Fuente: Gmehling, J, Unken, U, & Arlt, W. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 2c. Frankfurt, Germany: DECHEMA. (pp. 128).

➤ Calcular las presiones de vapor del sistema a la temperatura de operación:

$$\log_{10} P_1^{sat} = A_1 - \frac{B_1}{T + C_1} \qquad \log_{10} P_2^{sat} = A_2 - \frac{B_2}{T + C_2}$$

Donde $P^{sat} = \text{mmHg}$, $T = ^\circ\text{C}$

$$\log_{10} P_1^{sat} = 7.76879 - \frac{1408.36}{25 + 223.6} = 2.10362 \therefore P_1^{sat} = 126.94777$$

$$\log_{10} P_2^{sat} = 7.47429 - \frac{1314.188}{25 + 186.5} = 1.26063 \therefore P_2^{sat} = 18.22364$$

➤ Para un valor de $x_1 = 0.3157$ y $x_2 = 0.6843$.

$$\ln \gamma_1 = \frac{x_2^2 A_{12}}{\left[1 + \left(\frac{A_{12}}{A_{212}} - 1\right) x_1\right]^2} = \frac{A_{12}}{\left(1 + \frac{A_{12} x_1}{A_{21} x_2}\right)^2}$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{-0.3752}{\left(1 + \frac{-0.3752(0.3157)}{-0.0631(0.6843)}\right)^2} = -0.026777 \therefore \gamma_1 = 0.97358$$

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

$$\ln \gamma_2 = \frac{-0.0631}{\left(1 + \frac{-0.0631(0.6843)}{-0.3752(0.3157)}\right)^2} = -0.033889 \therefore \gamma_2 = 0.96668$$

➤ Calcular la presión del sistema con la siguiente ecuación:

$$P = x_1\gamma_1P_1^{sat} + x_2\gamma_2P_2^{sat}$$

$$P = 0.3157(0.97358)(126.94777) + 0.6843(0.96668)(18.22364)$$

$$P = 51.07349 \text{ mmHg}$$

➤ Calcular la fracción de vapor del sistema y_1 de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$y_1 = \frac{x_1\gamma_1P_1^{sat}}{P}$$

$$y_1 = \frac{0.3157(0.97358)(126.94777)}{51.07349} = 0.763969$$

De esta forma dar valores a x_1 y x_2 desde 0 a 1 y calcular los puntos restantes.

➤ Construir la gráfica $P - x - y$

El cálculo de las composiciones restantes se muestran en la tabla 4.3 y la construcción del diagrama $P - x - y$ en la figura 4.5.

DATOS EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR VAN LAAR							
1)	METANOL			CH4O			
2)	2-BUTANOL			C4H10O			
CONSTANTES DE ANTOINE							
	A	B	C	P. SAT			
1)	7.76879	1408.36	223.6	126.94777			
2)	7.47429	1314.188	186.5	18.22364			
Constantes							
	T (°C)	A12	A21				
	25	-0.3752	-0.0631				
LOG P. SAT (MMHG) = A - ((B)/(T°C + C))							
X1	X2	γ1	γ2	P(calc)	P(exper)	Y1(calc)	Y1(exper)
0	1	0.68715	1.00000	18.22364	18.22364	0.0	0
0.0837	0.9163	0.85423	0.99221	25.64489	25.55	0.35393	0.3697
0.1337	0.8663	0.90301	0.98565	30.88732	30.54	0.49621	0.5032
0.2093	0.7907	0.94494	0.97668	39.18069	38.32	0.64081	0.6399
0.3157	0.6843	0.97358	0.96668	51.07338	50.02	0.76397	0.7629
0.4224	0.5776	0.98697	0.95915	63.01996	62.07	0.83980	0.8403
0.5256	0.4744	0.99350	0.95355	74.53406	74.07	0.88940	0.8912
0.614	0.386	0.99658	0.94970	84.35950	84.33	0.92081	0.9223
0.7858	0.2142	0.99928	0.94394	103.36835	103.65	0.96435	0.9647
0.8654	0.1346	0.99976	0.94184	112.14405	112.47	0.97940	0.9789
0.932	0.068	0.99994	0.94028	119.47400	119.64	0.99025	0.9897
1	0	1.00000	0.93885	126.94777	126.94777	1.0	1

Tabla 4.3. Datos de Equilibrio Líquido-Vapor $P - x - y$ Van Laar

Fuente: Gmehling, J. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 2c. Frankfurt, Germany: DECHEMA

Diagrama $P - x - y$ Van Laar sistema Metanol (1) / 2-Butanol (2)

$\ln \gamma_1 = \frac{x_2^2 A_{12}}{\left[1 + \left(\frac{A_{12}}{A_{212}} - 1\right) x_1\right]^2} = \frac{A_{12}}{\left(1 + \frac{A_{12} x_1}{A_{21} x_2}\right)^2}$	$\ln \gamma_2 = \frac{x_1^2 A_{21}}{\left[1 + \left(\frac{A_{21}}{A_{12}} - 1\right) x_2\right]^2} = \frac{A_{21}}{\left(1 + \frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1}\right)^2}$
--	---

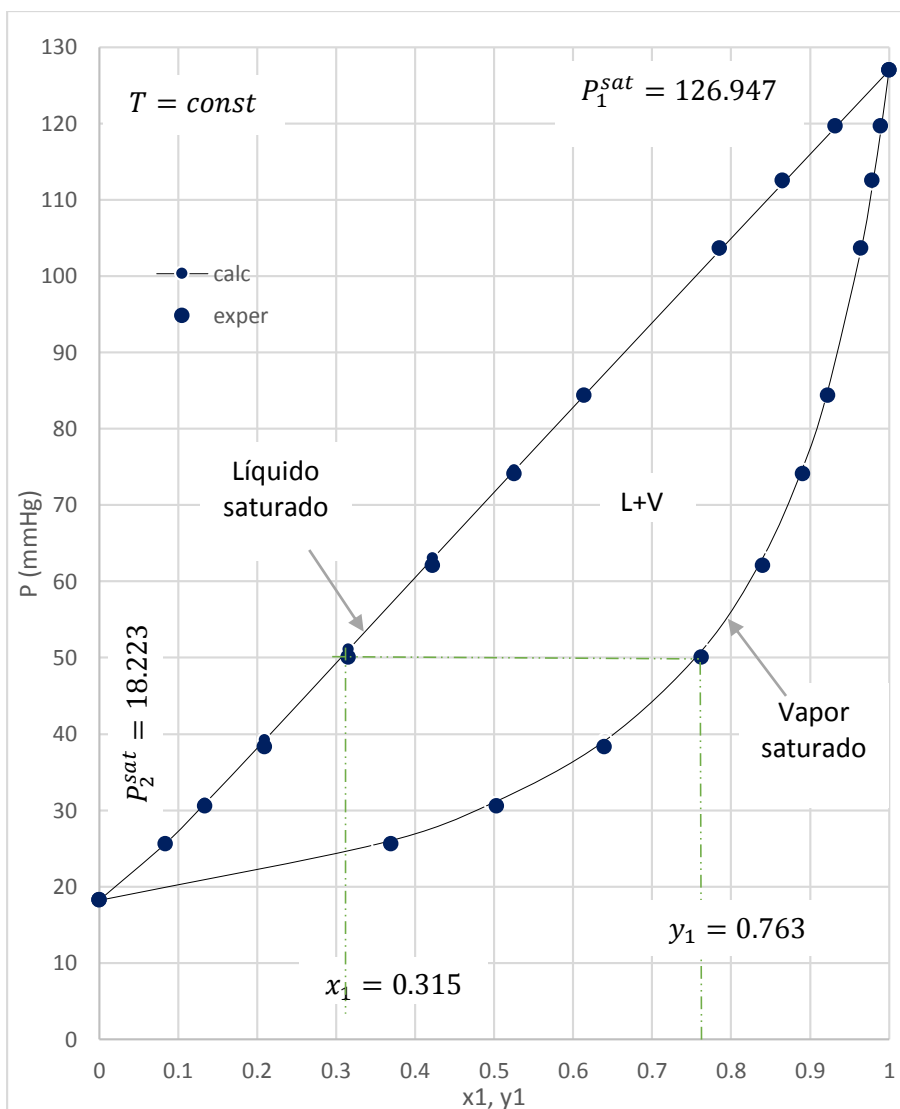


Figura 4.5. Diagrama $P - x - y$ Van Laar

Fuente: Gmehling, J. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 2c. Frankfurt, Germany: DECHEMA

A temperatura constante los valores calculados se ajustan a los valores experimentales por lo cual el modelo de Van Laar presenta una buena correlación para este sistema, entre las dos curvas se presentan las dos fases líquido y vapor en equilibrio.

4.4.2. Diagrama $T - x - y$ Van Laar

Componente 1. METANOL CH_4O

Componente 2. 1-PROPANOL C_3H_8O

Datos:

$P = 760 \text{ mmHg}$	$A_{12} = 0.0441$	$A_{21} = 0.0756$	
Constante Antoine	A	B	C
(1)	7.97757	1521.23	233.97
(2)	7.74472	1437.686	198.463

Fuente: Gmehling, J, Unken, U, & Arlt, W. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 2c. Frankfurt, Germany: DECHEMA. (pp. 94).

➤ Calcular las temperaturas de saturación del sistema T_i^{sat} :

$$T_1^{sat} = \frac{B_1}{A_1 - \log_{10} P} - C_1$$

$$T_1^{sat} = \frac{1521.23}{7.97757 - \log_{10} 760} - 233.97 = 64.50022^\circ\text{C}$$

$$T_2^{sat} = \frac{B_2}{A_2 - \log_{10} P} - C_2$$

$$T_2^{sat} = \frac{1437.686}{7.74472 - \log_{10} 760} - 198.463 = 97.11958^\circ\text{C}$$

➤ Para un valor de $x_1 = 0.2$ y $x_2 = 0.8$, calcular T^* de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$T^* = T_1^{sat} x_1 + T_2^{sat} x_2$$

$$T^* = 64.50022(0.2) + 97.11958(0.8) = 90.59571^\circ\text{C}$$

➤ Calcular γ_1 y γ_2

$$\ln \gamma_1 = \frac{x_2^2 A'_{12}}{\left[1 + \left(\frac{A'_{12}}{A'_{21}} - 1\right) x_1\right]^2} = \frac{A'_{12}}{\left(1 + \frac{A'_{12} x_1}{A'_{21} x_2}\right)^2}$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{0.0441}{\left(1 + \frac{0.0441(0.2)}{0.0756(0.8)}\right)^2} = 0.033589 \therefore \gamma_1 = 1.03416$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{x_1^2 A'_{21}}{\left[1 + \left(\frac{A'_{21}}{A'_{12}} - 1\right) x_2\right]^2} = \frac{A'_{21}}{\left(1 + \frac{A'_{21} x_2}{A'_{12} x_1}\right)^2}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{0.0756}{\left(1 + \frac{0.0756(0.8)}{0.0441(0.2)}\right)^2} = 0.0012246 \therefore \gamma_2 = 1.00122$$

➤ Calcular las presiones de vapor a la temperatura T^* de la siguiente manera:

$$\log_{10} P_1^{sat} = A_1 - \frac{B_1}{T^* + C_1}$$

$$\log_{10} P_1^{sat} = 7.97757 - \frac{1521.23}{90.59571 + 233.97} = 3.290599 \therefore P_1^{sat} = 1952.53675 \text{ mmHg}$$

$$\log_{10} P_2^{sat} = A_2 - \frac{B_2}{T^* + C_2}$$

$$\log_{10} P_2^{sat} = 7.74472 - \frac{1437.686}{90.59571 + 198.463} = 2.77104 \therefore P_2^{sat} = 590.25544 \text{ mmHg}$$

➤ Recalcular la $(P_1^{sat})_{rec}$ con la siguiente ecuación:

$$(P_1^{sat})_{rec} = \frac{P}{x_1 \gamma_1 + x_2 \gamma_2 \alpha_{21}} \quad \alpha_{21} = \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}}$$

$$(P_1^{sat})_{rec} = \frac{760}{0.2(1.03416) + 0.8(1.00122) \left(\frac{590.25544}{1952.53675}\right)} = 1692.76904 \text{ mmHg}$$

➤ Recalcular la T y compararla con T^* utilizando la ecuación de Antoine

$$(T_1)_{rec} = \frac{B_1}{A_1 - \log_{10}(P_1^{sat})_{rec}} - C_1$$

$$(T_1)_{rec} = \frac{1521.23}{7.97757 - \log_{10} 1692.76904} - 233.97 = 86.35825^\circ\text{C}$$

- Si $(T_1)_{rec} \neq T^*$, tomar a $(T_1)_{rec}$ como T^* y calcular nuevamente $\gamma_i, P_i^{sat}, (P_1^{sat})_{rec}$ y $(T_1)_{rec}$, el cálculo termina cuando $|(T_1)_{rec} - T^*| \leq 0.01$

	1ª. Iteración	2ª. Iteración	3ª. Iteración
T^*	86.35825	86.792476	86.747259
P_1^{sat}	1692.76884	1718.01316	1715.37015
P_2^{sat}	497.785052	506.670484	505.739144
$(P_1^{sat})_{rec}$	1718.01314	1715.37015	1715.64475
$(T_1)_{rec}$	86.7924756	86.7472589	86.7519596
y_1	0.460682	0.467552	0.466833

$$|86.7519596 - 86.747259| = 0.0047$$

- Calcular la composición de vapor y_1 con la siguiente ecuación:

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P}$$

$$y_1 = \frac{0.2(1.03416)(1715.37015)}{760} = 0.466833$$

De esta forma dar valores a x_1 y x_2 desde 0 a 1 y calcular los puntos restantes.

- Construir la gráfica $T - x - y$.

El cálculo de las composiciones restantes se muestran en la tabla 4.4 y la construcción del diagrama $T - x - y$ en la figura 4.6.

DATOS EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR VAN LAAR							
1)		METANOL		CH40			
2)		1-PROPANOL		C3H80			
CONSTANTES DE ANTOINE							
		A	B	C	Tsat		
1)		7.97757	1521.23	233.97	64.50022		
2)		7.74472	1437.686	198.463	97.11958		
		P (MMHG)	A12	A21			
		760	0.0441	0.0756			
LOG P.SAT (MMHG) = A-((B)/(T°C + C))							
X1	X2	γ_1	γ_2	T°C(calc)	T°C(exper)	Y1(calc)	Y1(exper)
0	1	1.04509	1	97.11958	97.12	0	0
0.1	0.9	1.03966	1.00028	91.50522	91.46	0.27528	0.2785
0.2	0.8	1.03416	1.00122	86.75189	86.78	0.46691	0.4664
0.3	0.7	1.02862	1.00303	82.67113	82.72	0.60515	0.6043
0.4	0.6	1.02312	1.00594	79.12318	79.19	0.70800	0.7069
0.5	0.5	1.01775	1.01031	76.00279	76.01	0.78658	0.7871
0.6	0.4	1.01262	1.0166	73.2307	73.24	0.84810	0.8483
0.7	0.3	1.00794	1.02544	70.74276	70.73	0.89732	0.8975
0.8	0.2	1.00398	1.03774	68.48733	68.55	0.93756	0.9366
0.9	0.1	1.00113	1.05479	66.42011	66.42	0.97120	0.9715
1	0	1	1.07853	64.50022	64.5	1	1

Tabla 4.4. Datos de Equilibrio Líquido-Vapor $T - x - y$ Van Laar

Fuente: Gmehling, J. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 2c. Frankfurt, Germany: DECHEMA.

Diagrama $T - x - y$ Van Laar sistema Metanol (1) / 1-Propanol (2)

$\ln \gamma_1 = \frac{x_2^2 A_{12}}{\left[1 + \left(\frac{A_{12}}{A_{212}} - 1\right) x_1\right]^2} = \frac{A_{12}}{\left(1 + \frac{A_{12} x_1}{A_{21} x_2}\right)^2}$	$\ln \gamma_2 = \frac{x_1^2 A_{21}}{\left[1 + \left(\frac{A_{21}}{A_{12}} - 1\right) x_2\right]^2} = \frac{A_{21}}{\left(1 + \frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1}\right)^2}$
--	---

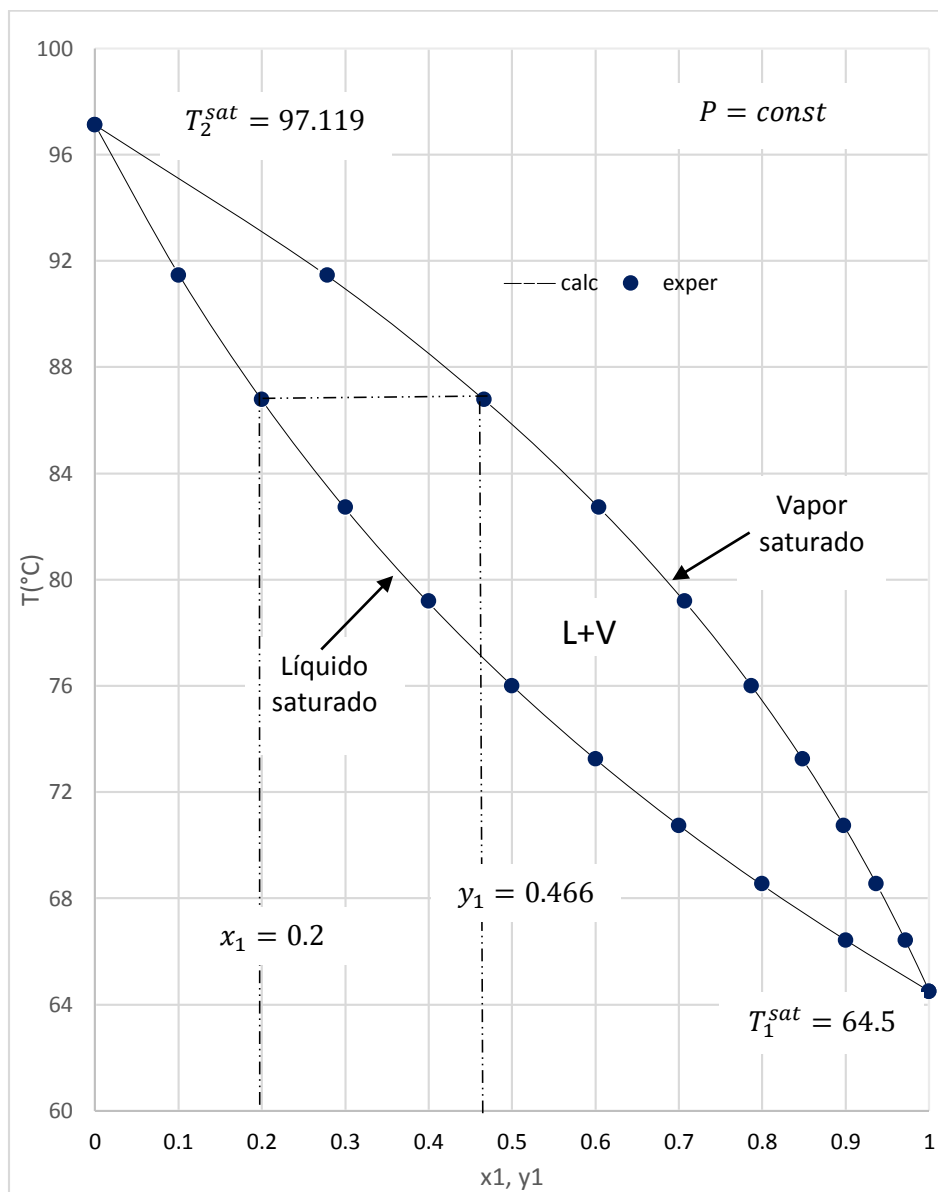


Figura 4.6. Diagrama $T - x - y$ Van Laar

Fuente: Gmehling, J. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 2c. Frankfurt, Germany: DECHEMA

A presión constante este diagrama presenta desviaciones positivas de la ley de Raoult y los valores calculados se ajustan perfectamente al modelo de Van Laar.

4.5. Algoritmo para el Modelo Wilson.

4.5.1. Diagrama $P - x - y$ Wilson.

Componente 1. ACETONA C_3H_6O

Componente 2. HEXANO C_6H_{14}

Datos:

$T = 20^\circ\text{C}$	$\lambda_{12} = 1077.8013$	$\lambda_{21} = 375.5248$	
$V_1 = 74.04 \text{ ml/mol}$		$V_2 = 131.61 \text{ ml/mol}$	
Constante Antoine	A	B	C
(1)	7.11714	1210.595	229.664
(2)	6.91058	1189.64	226.280

Fuente: Gmehling, J, Unken, U, & Arlt, W. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Parts. 3+4. Frankfurt, Germany: DECHEMA. (pp. 228).

➤ Calcular las presiones de vapor del sistema a la temperatura de operación:

$$\log_{10} P_1^{sat} = A_1 - \frac{B_1}{T + C_1} \qquad \log_{10} P_2^{sat} = A_2 - \frac{B_2}{T + C_2}$$

Donde $P^{sat} = \text{mmHg}$, $T = ^\circ\text{C}$

$$\log_{10} P_1^{sat} = A_1 - \frac{B_1}{T + C_1}$$

$$\log_{10} P_1^{sat} = 7.11714 - \frac{1210.595}{20 + 229.664} = 2.26824 \therefore P_1^{sat} = 185.45694 \text{ mmHg}$$

$$\log_{10} P_2^{sat} = A_2 - \frac{B_2}{T + C_2}$$

$$\log_{10} P_2^{sat} = 6.91058 - \frac{1189.64}{20 + 226.28} = 2.08014 \therefore P_2^{sat} = 120.26606 \text{ mmHg}$$

➤ Para un valor de $x_1 = 0.7309$ y $x_2 = 0.2691$.

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + \beta x_2$$

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

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2^L}{V_1^L} \exp \left[\frac{-(a_{21} - a_{11})}{RT} \right] = \frac{V_2^L}{V_1^L} \exp \left(\frac{-\lambda_{12}}{RT} \right)$$

$$\Lambda_{12} = \frac{131.61}{74.04} \exp \left(\frac{-1077.8013}{1.98721(293.15)} \right) \therefore \Lambda_{12} = 0.27946$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1^L}{V_2^L} \exp \left[\frac{-(a_{12} - a_{22})}{RT} \right] = \frac{V_1^L}{V_2^L} \exp \left(\frac{-\lambda_{21}}{RT} \right)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{74.04}{131.61} \exp \left(\frac{-375.5248}{1.98721(293.15)} \right) \therefore \Lambda_{21} = 0.29527$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(0.7309 + 0.27946(0.2691)) \\ + 0.2691 \left(\frac{0.27946}{0.7309 + 0.27946(0.2691)} - \frac{0.29527}{0.2691 + 0.29527(0.7309)} \right)$$

$$\ln \gamma_1 = 0.14498 \therefore \gamma_1 = 1.15602$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - \beta x_1$$

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

$$\ln \gamma_2 = -\ln(0.2691 + 0.29527(0.7309)) \\ - 0.7309 \left(\frac{0.27946}{0.7309 + 0.27946(0.2691)} - \frac{0.29527}{0.2691 + 0.29527(0.7309)} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = 0.91545 \therefore \gamma_2 = 2.497899$$

➤ Calcular la presión del sistema con la siguiente ecuación:

$$P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{sat}$$

$$P = 0.7309(1.15602)(185.45694) + 0.2691(2.497899)(120.26606)$$

$$P = 237.54006 \text{ mmHg}$$

➤ Calcular la fracción de vapor del sistema y_1 de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P}$$

$$y_1 = \frac{0.7309(1.15602)(185.45694)}{237.54006} = 0.65967$$

De esta forma dar valores a x_1 y x_2 desde 0 a 1 y calcular los puntos restantes.

- Construir la gráfica $P - x - y$

El cálculo de las composiciones restantes se muestran en la tabla 4.5 y la construcción del diagrama $P - x - y$ en la figura 4.7

DATOS EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR WILSON							
1)	ACETONA			C3H6O			
2)	HEXANO			C6H14			
CONSTANTES DE ANTOINE							
	A	B	C	P. SAT			
1)	7.11714	1210.595	229.664	185.45694			
2)	6.91058	1189.64	226.28	120.26606			
constantes							
	T (°C)	λ_{12}	λ_{21}	V1	V2	Λ_{12}	Λ_{21}
	20	1077.8013	375.5248	74.04	131.61	0.27946	0.29527
LOG P.SAT (MMHG) = A-((B)/(T°C + C))							
X1	X2	γ_1	γ_2	P(calc)	P(exper)	Y1(calc)	Y1(exper)
0	1	7.24002	1	120.26606	119.6	0	0
0.0913	0.9087	4.53709	1.02164	188.47425	187.2	0.40760	0.3966
0.2563	0.7437	2.57892	1.14711	225.18272	226.7	0.54437	0.5421
0.3543	0.6457	2.03257	1.27320	232.42630	232.4	0.57461	0.5737
0.5325	0.4675	1.47228	1.64495	237.88218	238.8	0.61121	0.6092
0.6609	0.3391	1.24377	2.11226	238.58956	237.7	0.63895	0.6362
0.7309	0.2691	1.15601	2.49790	237.53912	239.3	0.65967	0.6564
0.7862	0.2138	1.10116	2.91074	235.39936	234.3	0.68206	0.6825
0.8528	0.1472	1.05044	3.60838	230.01463	230.3	0.72228	0.7202
0.9619	0.0381	1.00387	5.68679	205.13864	202.9	0.87298	0.8739
1	0	1.00000	6.96152	185.45694	181.5	1	1

Tabla 4.5. Datos de Equilibrio Líquido-Vapor $P - x - y$ Wilson

Fuente: Gmehling, J. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Parts. 3+4. Frankfurt, Germany: DECHEMA

Diagrama $P - x - y$ Wilson sistema Acetona (1) / Hexano (2)

$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + \beta x_2$	$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - \beta x_1$	$\beta = \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right)$
--	--	--

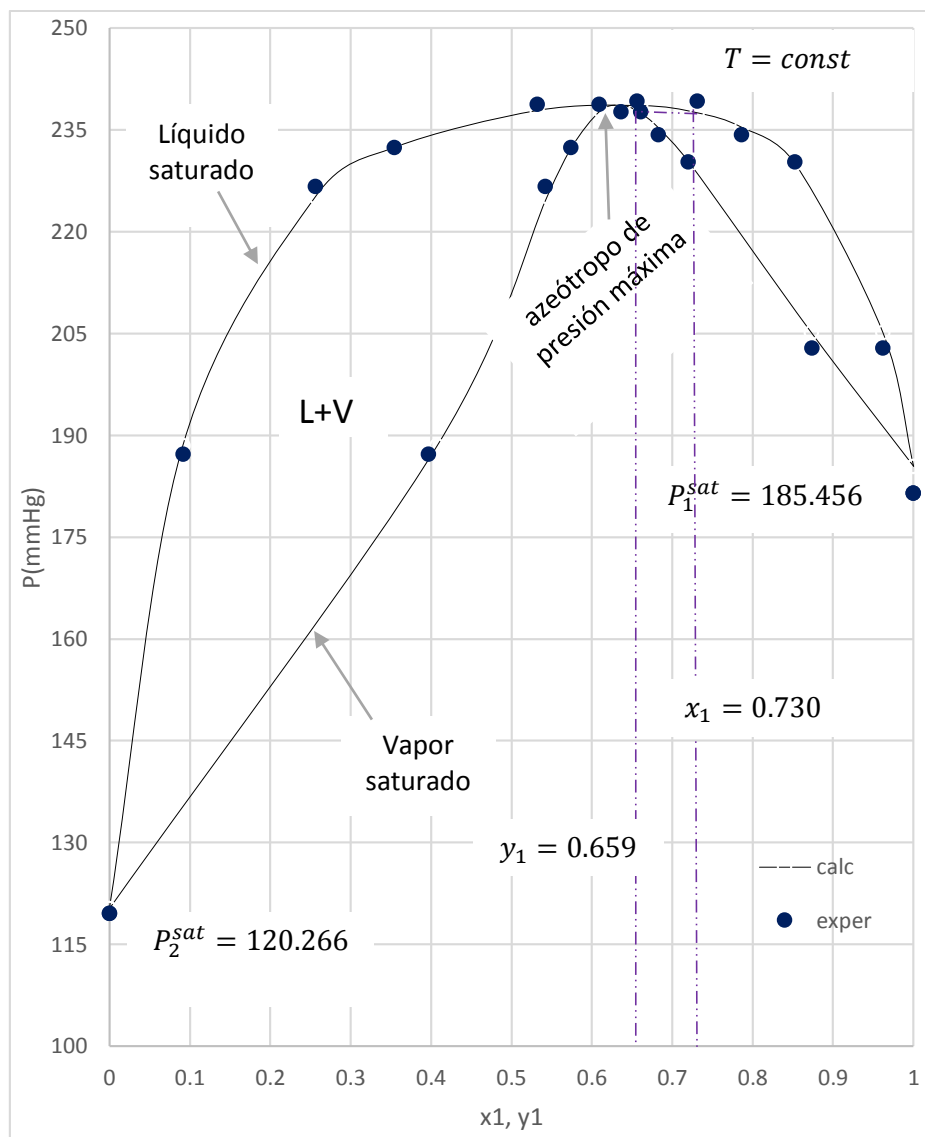


Figura 4.7. Diagrama $P - x - y$ Wilson

Fuente: Gmehling, J. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Parts. 3+4. Frankfurt, Germany: DECHEMA

En este sistema a temperatura constante con una composición de 0.63 se forma un azeótropo de presión máxima y presenta desviaciones positivas de la ley de Raoult también se observa que los datos cálculos presentan una correlación aceptable comparándolo con los datos experimentales por lo que el modelo de Wilson es el mejor para este sistema.

4.5.2. Diagrama $T - x - y$ Wilson

Componente 1. CICLOHEXANO C_6H_{12}

Componente 2. TOLUENO C_7H_8

Datos:

$P = 760 \text{ mmHg}$	$\lambda_{12} = -194.8276$	$\lambda_{21} = 414.7092$	
$V_1 = 108.75 \text{ ml/mol}$		$V_2 = 106.85 \text{ ml/mol}$	
Constante Antoine	A	B	C
(1)	6.85161	1206.47	223.136
(2)	6.95105	1342.31	219.187

Fuente: Gmehling, J, Unken, U, & Arlt, W. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 6c. Frankfurt, Germany: DECHEMA. (pp.260-261).

- Calcular las temperaturas de saturación del sistema T_i^{sat} :

$$T_1^{sat} = \frac{B_1}{A_1 - \log_{10} P} - C_1$$

$$T_1^{sat} = \frac{1206.47}{6.85161 - \log_{10} 760} - 223.136 = 80.69977^\circ\text{C}$$

$$T_2^{sat} = \frac{B_2}{A_2 - \log_{10} P} - C_2$$

$$T_2^{sat} = \frac{1342.31}{6.95105 - \log_{10} 760} - 219.187 = 110.59974^\circ\text{C}$$

- Para un valor de $x_1 = 0.2140$ y $x_2 = 0.786$, calcular T^* de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$T^* = T_1^{sat} x_1 + T_2^{sat} x_2$$

$$T^* = 80.69977(0.2140) + 110.59974(0.786) = 104.20115^\circ\text{C} = 377.35115^\circ\text{K}$$

- Calcular γ_1 y γ_2

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + \beta x_2$$

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

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2^L}{V_1^L} \exp \left[\frac{-(a_{21} - a_{11})}{RT} \right] = \frac{V_2^L}{V_1^L} \exp \left(\frac{-\lambda_{12}}{RT} \right)$$

$$\Lambda_{12} = \frac{106.85}{108.75} \exp \left(\frac{-(-194.8276)}{1.98721(377.35115)} \right) \therefore \Lambda_{12} = 1.27403$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1^L}{V_2^L} \exp \left[\frac{-(a_{12} - a_{22})}{RT} \right] = \frac{V_1^L}{V_2^L} \exp \left(\frac{-\lambda_{21}}{RT} \right)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{108.75}{106.85} \exp \left(\frac{-414.7092}{1.98721(377.35115)} \right) \therefore \Lambda_{21} = 0.58543$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(0.2140 + 1.27403(0.786)) \\ + 0.786 \left(\frac{1.27403}{0.2140 + 1.27403(0.786)} - \frac{0.58543}{0.786 + 0.58543(0.2140)} \right)$$

$$\ln \gamma_1 = 0.12391 \therefore \gamma_1 = 1.13192$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - \beta x_1$$

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

$$\ln \gamma_2 = -\ln(0.786 + 0.58543(0.2140)) \\ - 0.2140 \left(\frac{1.27403}{0.2140 + 1.27403(0.786)} - \frac{0.58543}{0.786 + 0.58543(0.2140)} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = 0.0060562 \therefore \gamma_2 = 1.00607$$

➤ Calcular las presiones de vapor a la temperatura T* de la siguiente manera:

$$\log_{10} P_1^{sat} = A_1 - \frac{B_1}{T^* + C_1}$$

$$\log_{10} P_1^{sat} = 6.85161 - \frac{1206.47}{104.20115 + 223.136} = 3.165899 \therefore P_1^{sat} = 1465.20844 \text{ mmHg}$$

$$\log_{10} P_2^{sat} = A_2 - \frac{B_2}{T^* + C_2}$$

$$\log_{10} P_2^{sat} = 6.95105 - \frac{1342.31}{104.20115 + 219.187} = 2.80028 \therefore P_2^{sat} = 631.36351 \text{ mmHg}$$

- Recalcular la $(P_1^{sat})_{rec}$ con la siguiente ecuación:

$$(P_1^{sat})_{rec} = \frac{P}{x_1\gamma_1 + x_2\gamma_2\alpha_{21}} \quad \alpha_{21} = \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}}$$

$$(P_1^{sat})_{rec} = \frac{760}{0.2140(1.13192) + 0.786(1.00607) \left(\frac{631.36351}{1465.20844} \right)}$$

$$(P_1^{sat})_{rec} = 1303.65368 \text{ mmHg}$$

- Recalcular la T y compararla con T^* utilizando la ecuación de Antoine

$$(T_1)_{rec} = \frac{B_1}{A_1 - \log_{10}(P_1^{sat})_{rec}} - C_1$$

$$(T_1)_{rec} = \frac{1206.47}{6.85161 - \log_{10} 1303.65368} - 223.136 = 99.75614^\circ\text{C}$$

- Si $(T_1)_{rec} \neq T^*$, tomar a $(T_1)_{rec}$ como T^* y calcular nuevamente Λ_{ij} , γ_i , P_i^{sat} , $(P_1^{sat})_{rec}$ y $(T_1)_{rec}$, el cálculo termina cuando $|(T_1)_{rec} - T^*| \leq 0.01$

	1ª. Iteración	2ª. Iteración	3ª. Iteración
T^*	99.75614°C	100.10238°C	100.0751°C
Λ_{12}	1.27798	1.27767	1.27770
Λ_{21}	0.58158	0.58188	0.58186
γ_1	1.13278	1.13271	1.13272
γ_2	1.00608	1.00608	1.00608
P_1^{sat}	1303.6502	1315.7197	1314.7656
P_2^{sat}	552.62629	558.46423	558.00249
$(P_1^{sat})_{rec}$	1315.7198	1314.7655	1314.8406
$(T_1)_{rec}$	100.10238°C	100.0751°C	100.07724°C
ΔT	0.34624	-0.02728	0.00214

$$|(T_1)_{rec} - T^*| = 100.07724 - 100.0751 = 0.00214^\circ\text{C}$$

- Calcular la composición de vapor y_1 con la siguiente ecuación:

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P} = \frac{0.2140(1.13272)(1314.7656)}{760} = 0.41934$$

De esta forma dar valores a x_1 y x_2 desde 0 a 1 y empezar desde el punto 1 para calcular los puntos restantes y construir la gráfica.

- Construir la gráfica $T - x - y$.

El cálculo de las composiciones restantes se muestran en la tabla 4.6 y la construcción del diagrama $T - x - y$ en la figura 4.8

DATOS EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR WILSON							
1)	CICLOHEXANO			C6H12			
2)	TOLUENO			C7H8			
CONSTANTES DE ANTOINE							
	A	B	C	Tsat			
1)	6.85161	1206.47	223.136	80.69977			
2)	6.95105	1342.31	219.187	110.59974			
CONSTANTES							
P (MMHG)	A12	A21	V1	V2			
760	-194.8276	414.7092	108.75	106.85			
V1, V2 (CM3/MOL)							
LOG P.SAT (MMHG) = A-((B)/(T°C + C))							
X1	X2	γ_1	γ_2	T°C(calc)	T°C(exper)	Y1(calc)	Y1(exper)
0	1	1.18684	1	110.59974	110.6	0	0
0.1	0.9	1.16125	1.00122	105.17687	105.4	0.229596	0.217
0.188	0.812	1.13915	1.004596	101.15394	101.1	0.38123	0.364
0.214	0.786	1.13272	1.00608	100.07724	100.1	0.41937	0.404
0.308	0.692	1.10991	1.01358	96.54549	96.4	0.53785	0.524
0.43	0.57	1.08169	1.02946	92.66563	92.6	0.657696	0.638
0.516	0.484	1.06305	1.04605	90.31305	90.2	0.72608	0.711
0.668	0.332	1.03379	1.09061	86.75272	86.6	0.825599	0.809
0.783	0.217	1.01608	1.14283	84.44816	84.4	0.88937	0.878
0.8878	0.1122	1.00479	1.21126	82.56081	82.7	0.94311	0.933
0.943	0.057	1.00131	1.25841	81.62838	81.6	0.97091	0.97
1	0	1	1.31776	80.69977	80.7	1	1

Tabla 4.6. Datos de Equilibrio Líquido-Vapor $T - x - y$ Wilson

Fuente: Gmehling, J. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 6c. Frankfurt, Germany: DECHEMA

Diagrama $T - x - y$ Wilson sistema Ciclohexano (1) / Tolueno (2)

$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + \beta x_2$	$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - \beta x_1$	$\beta = \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right)$
--	--	--

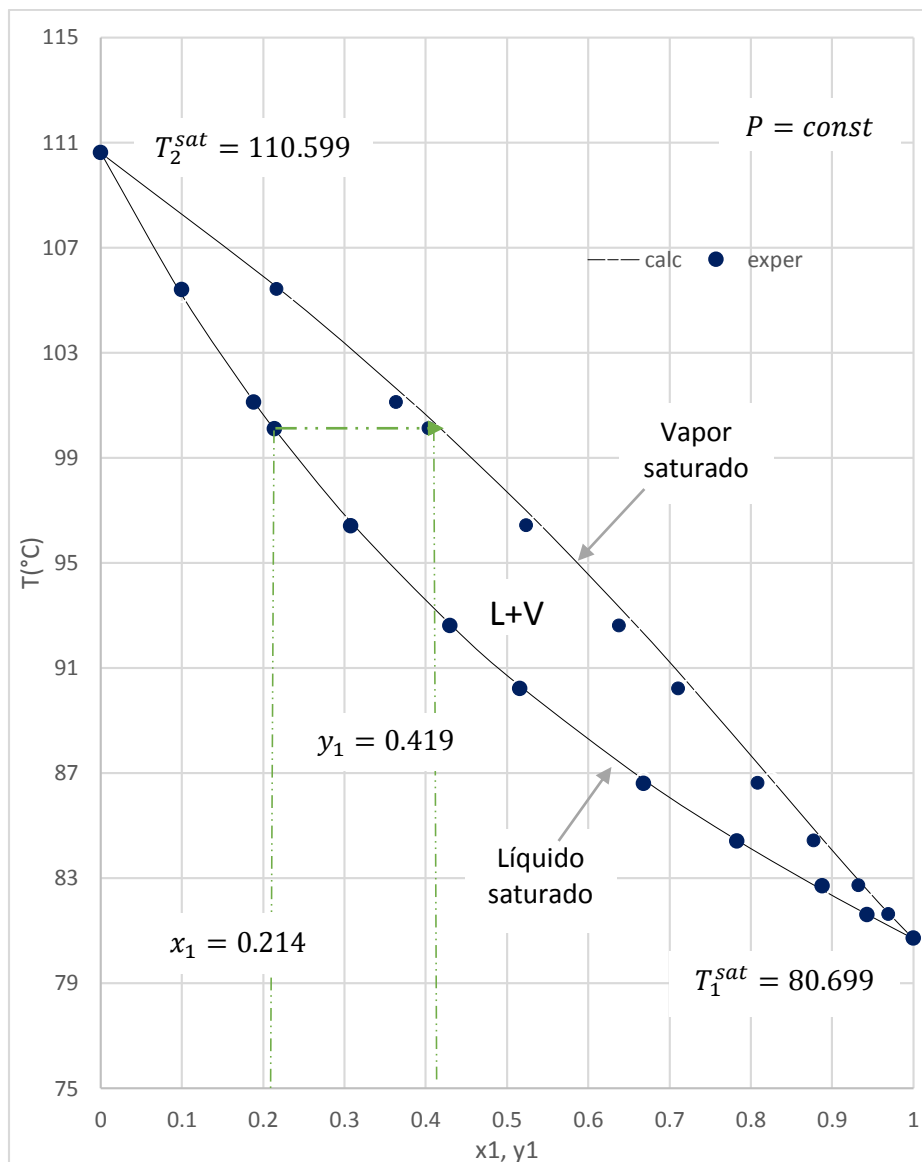


Figura 4.8. Diagrama $T - x - y$ Wilson

Fuente: Gmehling, J. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 6c. Frankfurt, Germany: DECHEMA

En este diagrama a presión constante el modelo de Wilson es el que mejor ajuste presenta con los datos calculados, al igual que los diagramas anteriores el componente 1 es más volátil que el componente 2.

4.6. Algoritmo para el Modelo NRTL.

4.6.1. Diagrama $P - x - y$ NRTL

Componente 1. 1-2-DICLOROETANO $C_2H_4CL_2$

Componente 2. HEPTANO C_7H_{16}

Datos:

$T = 30^\circ\text{C}$	$A_{12} = 789.5975$	$A_{21} = 259.9011$	$\alpha_{12} = 0.4910$
Constante de Antoine			
	A	B	C
(1)	7.02453	1271.254	222.927
(2)	6.89295	1264.370	216.640

Fuente: Gmehling, J, Unken, U, & Arlt, W. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 6c. Frankfurt, Germany: DECHEMA. (pp. 443).

➤ Calcular las presiones de vapor del sistema a la temperatura de operación:

$$\log_{10} P_1^{sat} = A_1 - \frac{B_1}{T + C_1} \qquad \log_{10} P_2^{sat} = A_2 - \frac{B_2}{T + C_2}$$

Donde $P^{sat} = \text{mmHg}$, $T = ^\circ\text{C}$

$$\log_{10} P_1^{sat} = 7.02453 - \frac{1271.254}{30 + 222.927} = 1.99836 \therefore P_1^{sat} = 99.62309 \text{ mmHg}$$

$$\log_{10} P_2^{sat} = 6.89295 - \frac{1264.370}{30 + 216.640} = 1.76657 \therefore P_2^{sat} = 58.42114 \text{ mmHg}$$

➤ Para un valor de $x_1 = 0.5229$ y $x_2 = 0.4771$.

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

$$\tau_{12} = \frac{(g_{12} - g_{22})}{RT} \qquad g_{12} - g_{22} = A_{12} \qquad G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})$$

$$\tau_{12} = \frac{789.5975}{1.98721(303.15)} = 1.31070$$

$$G_{12} = \exp(-0.4910(1.31070)) = 0.52542$$

$$\tau_{21} = \frac{(g_{21} - g_{11})}{RT} \quad g_{21} - g_{11} = A_{21} \quad G_{21} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{21})$$

$$\tau_{21} = \frac{259.9011}{1.98721(303.15)} = 0.43143$$

$$G_{21} = \exp(-0.4910(0.43143)) = 0.8091$$

$$\ln \gamma_1 = 0.4771^2 \left[0.43143 \left(\frac{0.8091}{0.5229 + 0.4771(0.8091)} \right)^2 + \left(\frac{1.31070(0.52542)}{(0.4771 + 0.5229(0.52542))^2} \right) \right]$$

$$\ln \gamma_1 = 0.35513 \quad \therefore \gamma_1 = 1.42637$$

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

$$\ln \gamma_2 = 0.5229^2 \left[1.31070 \left(\frac{0.52542}{0.4771 + 0.5229(0.52542)} \right)^2 + \left(\frac{0.43143(0.8091)}{(0.5229 + 0.4771(0.8091))^2} \right) \right]$$

$$\ln \gamma_2 = 0.29055 \quad \therefore \gamma_2 = 1.33717$$

➤ Calcular la presión del sistema con la siguiente ecuación:

$$P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{sat}$$

$$P = 0.5229(1.42637)(99.62309) + 0.4771(1.33717)(58.42114)$$

$$P = 111.57434 \text{ mmHg}$$

➤ Calcular la fracción de vapor del sistema y_1 de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P}$$

$$y_1 = \frac{0.5229(1.42637)(99.62309)}{111.57434} = 0.66596$$

De esta forma dar valores a x_1 y x_2 desde 0 a 1 y calcular los puntos restantes.

- Construir la gráfica $P - x - y$.

El cálculo de las composiciones restantes se muestran en la tabla 4.7 y la construcción del diagrama $P - x - y$ en la figura 4.9

DATOS EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR NRTL							
1)	1,2-DICLOROETANO			C2H4CL2			
2)	HEPTANO			C7H16			
CONSTANTES DE ANTOINE							
	A	B	C	P. SAT			
1)	7.02453	1271.254	222.927	99.62309			
2)	6.89295	1264.37	216.64	58.42114			
constantes							
T (°C)	A12	A21	α_{12}	G12	G21	τ_{12}	τ_{21}
30	789.5975	259.9011	0.491	0.52542	0.8091	1.3107	0.43143
LOG P.SAT (MMHG) = A - (B)/(T°C + C)							
X1	X2	γ_1	γ_2	P(calc)	P(exper)	Y1(calc)	Y1(exper)
0	1	3.06515	1.00000	58.42114	58.42	0	0
0.0931	0.9069	2.61099	1.00789	77.61683	77.6	0.31200	0.3116
0.1933	0.8067	2.22568	1.03522	91.64845	91.56	0.46766	0.466
0.3192	0.6808	1.85200	1.10317	102.76981	103.48	0.57306	0.5748
0.4061	0.5939	1.64782	1.17916	107.57832	107.94	0.61970	0.6203
0.5229	0.4771	1.42637	1.33717	111.57448	111.88	0.66596	0.6661
0.6678	0.3322	1.21947	1.68759	113.88099	114.16	0.71240	0.7137
0.7513	0.2487	1.12991	2.03495	114.13633	114.46	0.74096	0.7424
0.7943	0.2057	1.09200	2.28578	113.87955	114.02	0.75879	0.7602
0.8181	0.1819	1.07349	2.45435	113.57335	113.76	0.77035	0.771
0.8844	0.1156	1.03177	3.08326	111.72870	112.2	0.81363	0.8145
0.9516	0.0484	1.00606	4.10239	106.97537	107.42	0.89157	0.8908
1	0	1.00000	5.25810	99.62309	99.62	1	1

Tabla 4.7. Datos de Equilibrio Líquido-Vapor $P - x - y$ NRTL

Fuente: Gmehling, J. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 6c. Frankfurt, Germany: DECHEMA

Diagrama $P - x - y$ NRTL sistema 1-2-Dicloroetano (1) / Heptano (2)

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right) \right] \quad \ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right) \right]$$

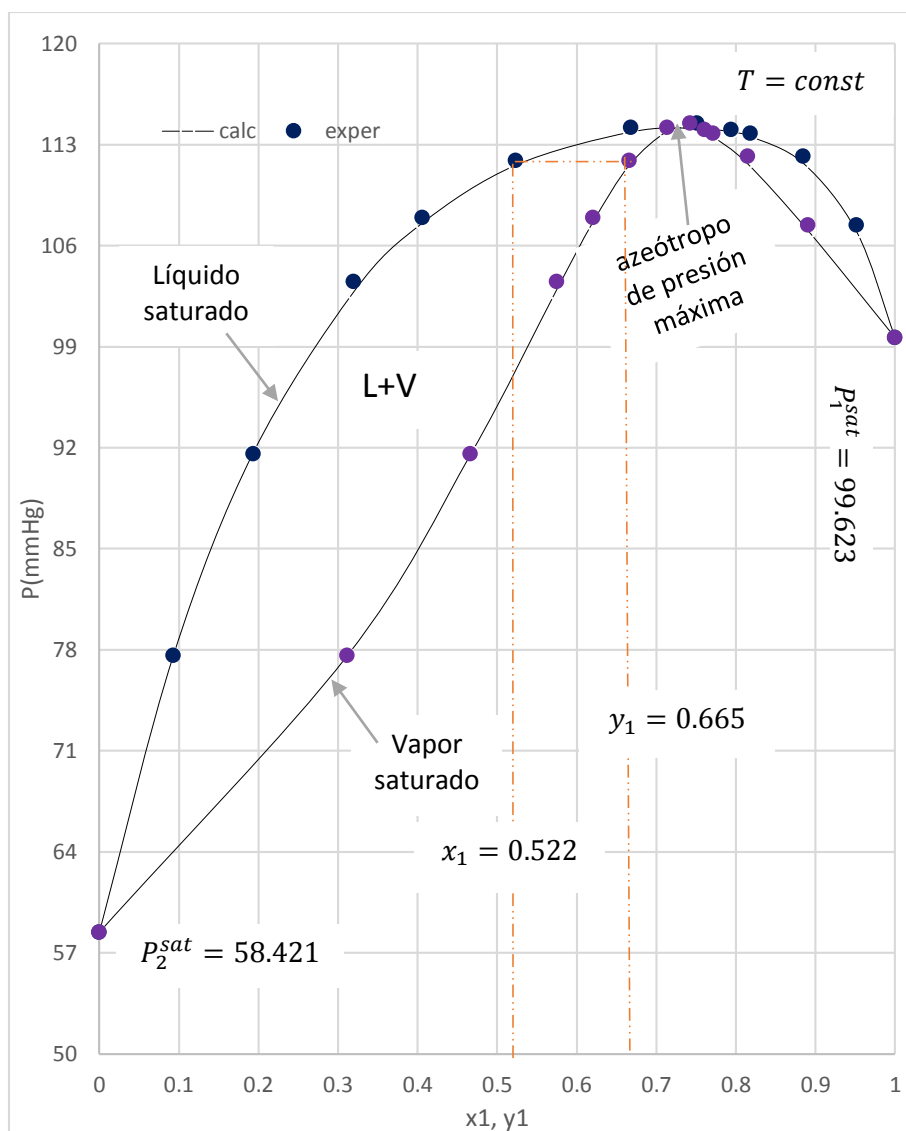


Figura 4.9. Diagrama $P - x - y$ NRTL

Fuente: Gmehling, J. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 6c. Frankfurt, Germany: DECHEMA.

Con una composición de 0.71 se forma un azeótropo de presión máxima y temperatura de ebullición mínima el cual presenta una desviación positiva de la ley de Raoult, de la misma forma al comparar los datos calculados con los experimentales y graficarlos se observa que se ajustan al modelo de NRTL.

4.6.2. Diagrama $T - x - y$ NRTL

Componente 1. BENZENO C_6H_6

Componente 2. TOLUENO C_7H_8

Datos:

$$P = 760 \text{ mmHg}$$

$A_{12} = -31.0523$	$A_{21} = 26.5198$		$\alpha_{12} = 0.3035$
Constante de Antoine			
	A	B	C
(1)	6.87987	1196.760	219.161
(2)	6.95087	1342.310	219.187

Fuente: Gmehling, J, Unken, U, & Arlt, W. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 7. Frankfurt, Germany: DECHEMA. (pp. 286).

➤ Calcular las temperaturas de saturación del sistema T_i^{sat} :

$$T_1^{sat} = \frac{B_1}{A_1 - \log_{10} P} - C_1$$

$$T_1^{sat} = \frac{1196.76}{6.87987 - \log_{10} 760} - 219.161 = 80.0996^\circ\text{C}$$

$$T_2^{sat} = \frac{B_2}{A_2 - \log_{10} P} - C_2$$

$$T_2^{sat} = \frac{1342.310}{6.95087 - \log_{10} 760} - 219.187 = 110.61432^\circ\text{C}$$

➤ Para un valor de $x_1 = 0.1190$ y $x_2 = 0.881$ calcular T^* de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$T^* = T_1^{sat} x_1 + T_2^{sat} x_2$$

$$T^* = 80.0996(0.1190) + 110.61432(0.881) = 106.98307^\circ\text{C} = 380.13307^\circ\text{K}$$

➤ Calcular γ_1 y γ_2

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

$$\tau_{12} = \frac{(g_{12} - g_{22})}{RT} \quad g_{12} - g_{22} = A_{12} \quad G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12})$$

$$\tau_{12} = \frac{-31.0523}{1.98721(380.13307)} = -0.041107$$

$$G_{12} = \exp(-0.3035(-0.041107)) = 1.01255$$

$$\tau_{21} = \frac{(g_{21} - g_{11})}{RT} \quad g_{21} - g_{11} = A_{21} \quad G_{21} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{21})$$

$$\tau_{21} = \frac{26.5198}{1.98721(380.13307)} = 0.035107$$

$$G_{21} = \exp(-0.3035(0.035107)) = 0.98940$$

$$\ln \gamma_1 = 0.881^2 \left[0.035107 \left(\frac{0.98940}{0.1190 + 0.881(0.98940)} \right)^2 + \left(\frac{-0.041107(1.01255)}{(0.881 + 0.1190(1.01255))^2} \right) \right]$$

$$\ln \gamma_1 = -0.0050304 \quad \therefore \gamma_1 = 0.99498$$

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

$$\ln \gamma_2 = 0.1190^2 \left[-0.041107 \left(\frac{1.01255}{0.881 + 0.1190(1.01255)} \right)^2 + \left(\frac{0.035107(0.98940)}{(0.1190 + 0.881(0.98940))^2} \right) \right]$$

$$\ln \gamma_2 = -0.000093843 \quad \therefore \gamma_2 = 0.99991$$

➤ Calcular las presiones de vapor a la temperatura T* de la siguiente manera:

$$\log_{10} P_1^{sat} = A_1 - \frac{B_1}{T^* + C_1}$$

$$\log_{10} P_1^{sat} = 6.87987 - \frac{1196.76}{106.98307 + 219.161} = 3.21045 \quad \therefore P_1^{sat} = 1623.49143 \text{ mmHg}$$

$$\log_{10} P_2^{sat} = A_2 - \frac{B_2}{T^* + C_2}$$

$$\log_{10} P_2^{sat} = 6.95087 - \frac{1342.310}{106.98307 + 219.187} = 2.83550 \quad \therefore P_2^{sat} = 684.69948 \text{ mmHg}$$

- Recalcular la $(P_1^{sat})_{rec}$ con la siguiente ecuación:

$$(P_1^{sat})_{rec} = \frac{P}{x_1\gamma_1 + x_2\gamma_2\alpha_{21}} \quad \alpha_{21} = \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}}$$

$$(P_1^{sat})_{rec} = \frac{760}{0.1190(0.99498) + 0.881(0.99991) \left(\frac{684.69948}{1623.49143} \right)}$$

$$(P_1^{sat})_{rec} = 1551.25287 \text{ mmHg}$$

- Recalcular la T y compararla con T^* utilizando la ecuación de Antoine

$$(T_1)_{rec} = \frac{B_1}{A_1 - \log_{10}(P_1^0)_{rec}} - C_1$$

$$(T_1)_{rec} = \frac{1196.76}{6.87987 - \log_{10} 1551.25287} - 219.161 = 105.23564^\circ\text{C}$$

- Si $(T_1)_{rec} \neq T^*$, tomar a $(T_1)_{rec}$ como T^* y calcular nuevamente τ_{ij} , G_{ij} , γ_i , P_i^{sat} , $(P_1^{sat})_{rec}$ y $(T_1)_{rec}$, el cálculo termina cuando $|(T_1)_{rec} - T^*| \leq 0.01$

	1ª. Iteración	2ª. Iteración	3ª. Iteración
T^*	105.23564°C	105.39583°C	105.38106°C
τ_{12}	-0.041297	-0.041279	-0.04128
G_{12}	1.01261	1.01261	1.01261
τ_{21}	0.03527	0.03525	0.03525
G_{21}	0.98935	0.98936	0.98936
γ_1	0.99496	0.99496	0.99496
γ_2	0.99991	0.99990	0.99991
P_1^{sat}	1551.2488	1557.7704	1557.1686
P_2^{sat}	650.62959	653.69786	653.41466
$(P_1^{sat})_{rec}$	1557.7703	1557.1684	1557.2238
$(T_1)_{rec}$	105.39583°C	105.38106°C	105.38242°C

$$|(T_1)_{rec} - T^*| = 105.38242 - 105.38106 = 0.00136^\circ\text{C}$$

- Calcular la composición de vapor y_1 con la siguiente ecuación:

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P} = \frac{0.1190(0.99496)(1557.1686)}{760} = 0.24259$$

De esta forma dar valores a x_1 y x_2 desde 0 a 1 y calcular los puntos restantes.

- Construir la gráfica $T - x - y$.

El cálculo de las composiciones restantes se muestran en la tabla 4.8 y la construcción del diagrama $T - x - y$ en la figura 4.10

DATOS EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR NRTL							
1)	BENZENO			C6H6			
2)	TOLUENO			C7H8			
CONSTANTES DE ANTOINE							
	A	B	C	T _{sat}			
1)	6.87987	1196.76	219.161	80.0996			
2)	6.95087	1342.31	219.187	110.61432			
CONSTANTES							
	P (MMHG)	A ₁₂	A ₂₁	α ₁₂			
	760	-31.0523	26.5198	0.3035			
LOG P.SAT (MMHG) = A-((B)/(T°C + C))							
X ₁	X ₂	γ ₁	γ ₂	T°C(calc)	T°C(exper)	Y ₁ (calc)	Y ₁ (exper)
0	1	0.99357	1	110.61432	110.61432	0	0
0.052	0.948	0.99419	0.99998	108.24686	108.7	0.11410	0.11
0.119	0.881	0.99496	0.9999	105.38242	105.9	0.24260	0.238
0.194	0.806	0.99576	0.99975	102.39676	102.8	0.36581	0.36
0.299	0.701	0.99677	0.99940	98.56512	99	0.50896	0.501
0.366	0.634	0.99735	0.99909	96.30793	96.6	0.58586	0.581
0.502	0.498	0.99835	0.99829	92.11725	92.7	0.71512	0.706
0.621	0.379	0.99904	0.99737	88.82104	89.1	0.80523	0.801
0.705	0.295	0.99942	0.9966	86.67398	87.1	0.85882	0.853
0.82	0.18	0.99978	0.99539	83.94599	84.2	0.92144	0.919
0.879	0.121	0.9999	0.9947	82.63206	83.1	0.94952	0.946
0.961	0.039	0.99999	0.99366	80.89322	81.3	0.98468	0.983
1	0	1	0.99314	80.09959	80.0996	1	1

Tabla 4.8. Datos de Equilibrio Líquido-Vapor $T - x - y$ NRTL

Fuente: Gmehling, J. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 7. Frankfurt, Germany: DECHEMA

Diagrama $T - x - y$ NRTL sistema Benzeno (1) / Tolueno (2)

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right) \right] \quad \ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right) \right]$$

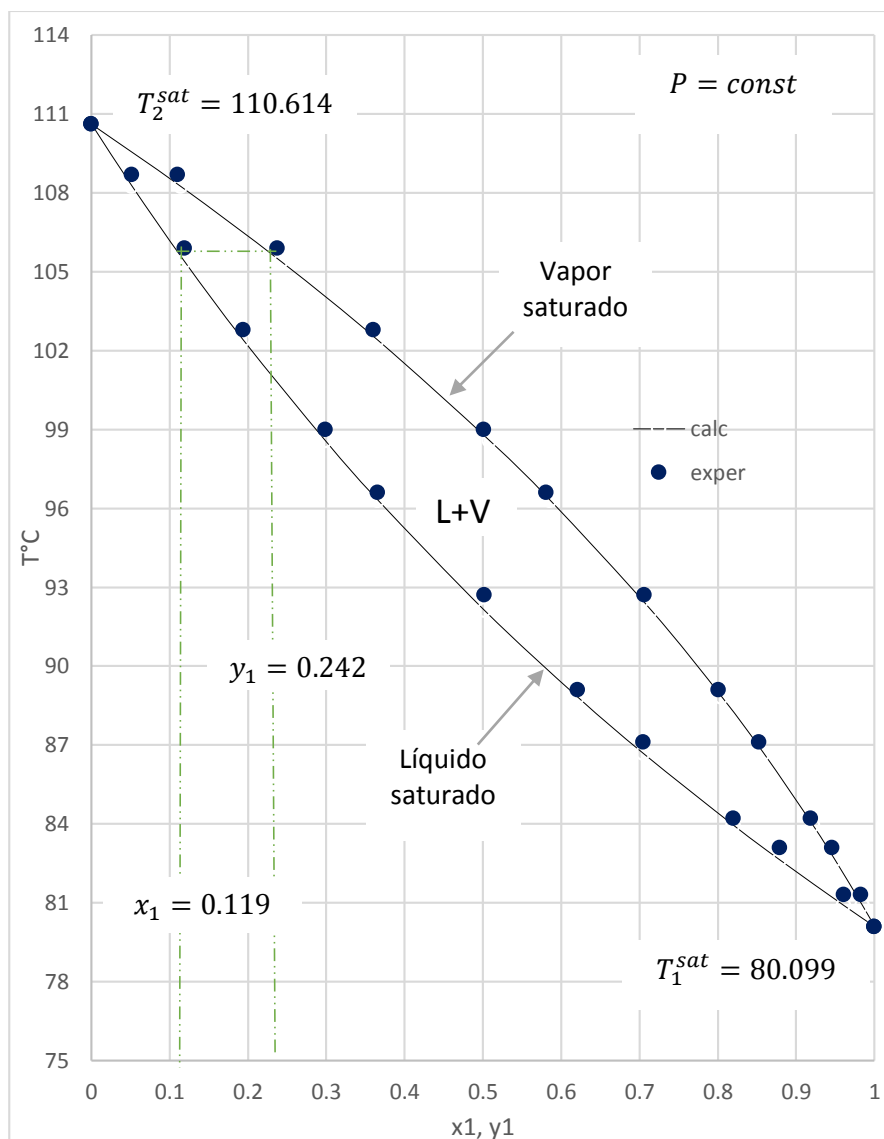


Figura 4.10. Diagrama $T - x - y$ NRTL

Fuente: Gmehling, J. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 7. Frankfurt, Germany: DECHEMA

Al comparar los valores obtenidos con los experimentales se concluye que estos no tienen mucha variación por lo que es aceptable el modelo NRTL para esta mezcla binaria de compuestos no polares, el componente 1 es más volátil que el componente 2.

4.7. Algoritmo para el Modelo UNIQUAC.

4.7.1. Diagrama $P - x - y$ UNIQUAC

Componente 1. METILCICLOHEXANO C_7H_{14}

Componente 2. O-XILENO C_8H_{10}

Datos:

$T = 75^\circ\text{C}$	$A_{12} = 121.8582$	$A_{21} = -66.7085$	
Constante de Antoine			
	A	B	C
(1)	6.83780	1278.57	222.168
(2)	7.00298	1476.393	213.872
$r_1 = 4.72$	$r_2 = 4.6578$	$q_1 = 3.7760$	$q_2 = 3.5360$

Fuente: Gmehling, J, Unken, U, & Arlt, W. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 6c. Frankfurt, Germany: DECHEMA. (pp. 432-433).

➤ Calcular las presiones de vapor del sistema a la temperatura de operación:

$$\log_{10} P_1^{sat} = A_1 - \frac{B_1}{T + C_1} \quad \log_{10} P_2^{sat} = A_2 - \frac{B_2}{T + C_2}$$

Donde $P^{sat} = \text{mmHg}$, $T = ^\circ\text{C}$

$$\log_{10} P_1^{sat} = 6.83780 - \frac{1278.57}{75 + 222.168} = 2.53528 \therefore P_1^{sat} = 342.98885 \text{ mmHg}$$

$$\log_{10} P_2^{sat} = A_2 - \frac{B_2}{T + C_2}$$

$$\log_{10} P_2^{sat} = 7.00298 - \frac{1476.393}{75 + 213.872} = 1.89209 \therefore P_2^{sat} = 77.99917 \text{ mmHg}$$

➤ Para un valor de $x_1 = 0.2944$ y $x_2 = 0.7056$.

$$\varphi_1^* = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} = \frac{0.2944(4.72)}{0.2944(4.72) + 0.7056(4.6578)} = 0.29716$$

$$\varphi_2^* = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} = \frac{0.7056(4.6578)}{0.7056(4.6578) + 0.2944(4.72)} = 0.70284$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} = \frac{0.2944(3.7760)}{0.2944(3.7760) + 0.7056(3.5360)} = 0.30822$$

$$\theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} = \frac{0.7056(3.5360)}{0.2944(3.7760) + 0.7056(3.5360)} = 0.69178$$

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{12}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{A_{12}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{121.8582}{1.98721(348.15)}\right) = 0.8385$$

$$\tau_{21} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{21}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{A_{21}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-66.7085}{1.98721(348.15)}\right) = 1.10122$$

$$l_1 = \frac{z}{2}(r_1 - q_1) - (r_1 - 1) = \frac{10}{2}(4.72 - 3.7760) - (4.72 - 1) = 1.0$$

$$l_2 = \frac{z}{2}(r_2 - q_2) - (r_2 - 1) = \frac{10}{2}(4.6578 - 3.5360) - (4.6578 - 1) = 1.9512$$

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\varphi_1^*}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\varphi_1^*} + \varphi_2^* \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21})$$

$$+ \theta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right)$$

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{0.29716}{0.2944} + \frac{10}{2} (3.7760) \ln \left(\frac{0.30822}{0.29716} \right) + 0.70284 \left(1.0 - \frac{4.72}{4.6578} (1.9512) \right)$$

$$- 3.7760 \ln(0.30822 + 0.69178(1.10122))$$

$$+ 0.69178(3.7760) \left(\frac{1.10122}{0.30822 + 0.69178(1.10122)} - \frac{0.8385}{0.69178 + 0.30822(0.8385)} \right)$$

$$\ln \gamma_1 = 0.14014 \quad \therefore \quad \gamma_1 = 1.15043$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\varphi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\varphi_2^*} + \varphi_1^* \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12})$$

$$+ \theta_1 q_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{0.70284}{0.7056} + \frac{10}{2} (3.5360) \ln \frac{0.69178}{0.70284} + 0.29716 \left(1.9512 - \frac{4.6578}{4.72} (1.0) \right)$$

$$- 3.5360 \ln(0.69178 + 0.30822(0.8385))$$

$$+ 3.5360(0.30822) \left(\frac{0.8385}{0.69178 + 0.30822(0.8385)} - \frac{1.10122}{0.30822 + 0.69178(1.10122)} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = 0.022855 \quad \therefore \quad \gamma_2 = 1.02312$$

- Calcular la presión del sistema con la siguiente ecuación:

$$P = x_1\gamma_1P_1^{sat} + x_2\gamma_2P_2^{sat}$$

$$P = 0.2944(1.15043)(342.98885) + 0.7056(1.02312)(77.99917)$$

$$P = 172.47438 \text{ mmHg}$$

- Calcular la fracción de vapor del sistema y_1 de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$y_1 = \frac{x_1\gamma_1P_1^{sat}}{P}$$

$$y_1 = \frac{0.2944(1.15043)(342.98885)}{172.47438} = 0.67352$$

De esta forma dar valores a x_1 y x_2 desde 0 a 1 y calcular los puntos restantes.

- Construir la gráfica $P - x - y$.

El cálculo de las composiciones restantes se muestran en la tabla 4.9 y la construcción del diagrama $P - x - y$ en la figura 4.11

DATOS EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR UNIQAC							
1)	METILCICLOHEXANO					C7H14	
2)	O-XILENO					C8H10	
CONSTANTES DE ANTOINE							
	A	B	C	P. SAT			
1)	6.8378	1278.57	222.168	342.98885			
2)	7.00298	1476.393	213.872	77.99917			
Constantes							
T (°C)	A12	A21	Z	r1	r2	q1	q2
75	121.8582	-66.7085	10	4.72	4.6578	3.776	3.536
LOG P.SAT (MMHG) = A-((B)/(T°C + C))							
X1	X2	γ1	γ2	P(calc)	P(exper)	Y1(calc)	Y1(exper)
0	1	∞	1	77.99917	78	0	0
0.0318	0.9682	1.29066	1.00026	89.615524	89.48	0.15708	0.1536
0.089	0.911	1.25549	1.00204	109.527097	109.08	0.34991	0.344
0.1876	0.8124	1.20108	1.00920	141.232313	140.31	0.54720	0.5407
0.2944	0.7056	1.15041	1.02312	172.472549	171.45	0.67352	0.6675
0.3884	0.6116	1.11245	1.04108	197.861506	196.84	0.74900	0.7439
0.4795	0.5205	1.08124	1.06405	221.023993	220.07	0.80455	0.7998
0.5676	0.4324	1.05606	1.09199	242.422875	241.77	0.84808	0.8447
0.6515	0.3485	1.03648	1.12438	262.172307	261.78	0.88342	0.8806
0.7569	0.2431	1.01784	1.17406	286.502144	286.7	0.92230	0.9204
0.8498	0.1502	1.00686	1.22731	307.850069	308.04	0.95329	0.9521
0.8923	0.1077	1.00354	1.25499	317.675597	317.96	0.96681	0.9659
1	0	1	∞	342.98885	342.99	1	1

Tabla 4.9. Datos de Equilibrio Líquido-Vapor $P - x - y$ UNIQAC

Fuente: Gmehling, J. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 6c. Frankfurt, Germany: DECHEMA

Diagrama $P - x - y$ UNIQUAC sistema Metilciclohexano (1) / O-Xileno (2)

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\varphi_1^*}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\varphi_1^*} + \varphi_2^* \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + \theta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\varphi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\varphi_2^*} + \varphi_1^* \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) + \theta_1 q_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right)$$

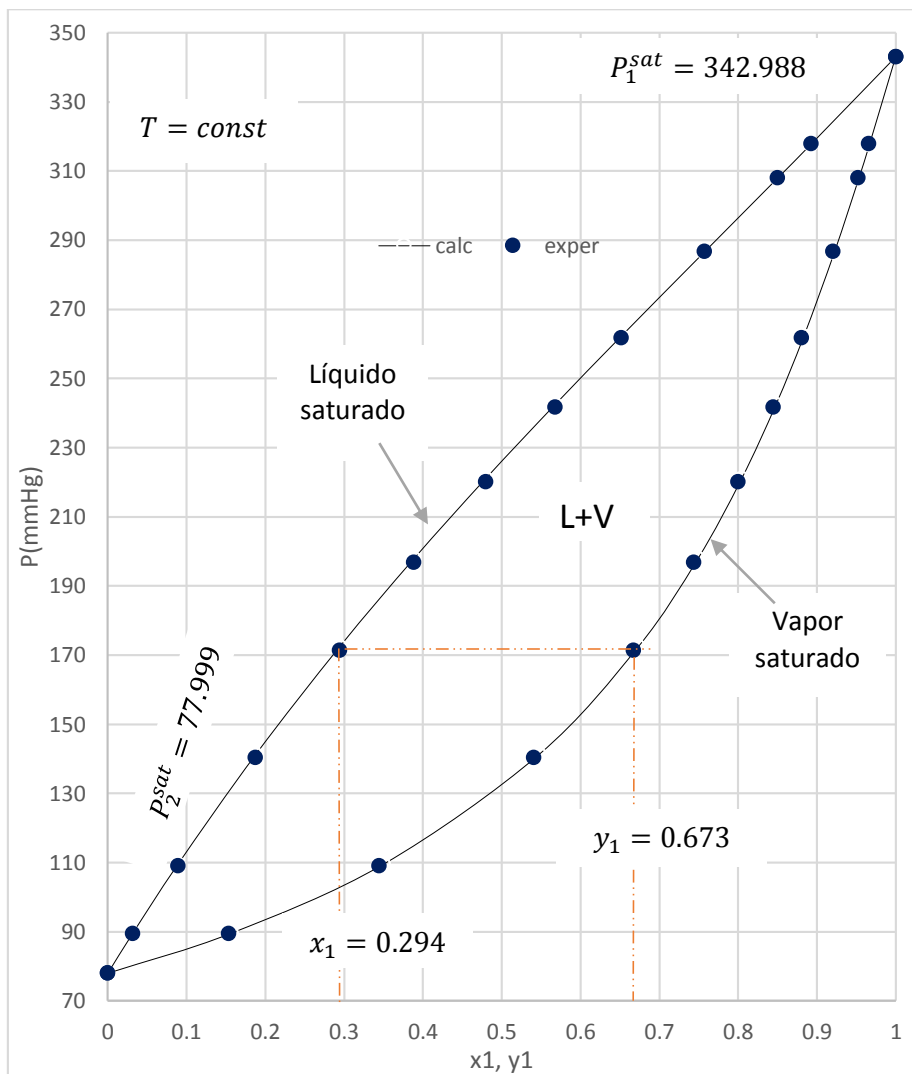


Figura 4.11. Diagrama $P - x - y$ UNIQUAC

Fuente: Gmehling, J. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 6c. Frankfurt, Germany: DECHEMA

En este diagrama a temperatura constante el componente 1 es más volátil que el componente 2, al comparar los valores obtenidos con los experimentales se observa que estos se ajustan perfectamente al modelo UNIQUAC.

4.7.2. Diagrama $T - x - y$ UNIQUAC

Componente 1. HEXANO C_6H_{14}

Componente 2. TOLUENO C_7H_8

Datos:

$P = 760 \text{ mmHg}$	$A_{12} = 283.9253$	$A_{21} = -196.9613$	
Constante de Antoine			
	A	B	C
(1)	6.87845	1171.53	224.366
(2)	6.95154	1342.31	219.187
$r_1 = 4.4998$	$r_2 = 3.9228$	$q_1 = 3.8560$	$q_2 = 2.9680$

Fuente: Gmehling, J, Unken, U, & Arlt, W. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 6c. Frankfurt, Germany: DECHEMA. (pp. 361).

➤ Calcular las temperaturas de saturación del sistema T_i^{sat} :

$$T_1^{sat} = \frac{B_1}{A_1 - \log_{10} P} - C_1$$

$$T_1^{sat} = \frac{1171.53}{6.87845 - \log_{10} 760} - 224.366 = 68.68967^\circ\text{C}$$

$$T_2^{sat} = \frac{B_2}{A_2 - \log_{10} P} - C_2$$

$$T_2^{sat} = \frac{1342.31}{6.95154 - \log_{10} 760} - 219.187 = 110.56004^\circ\text{C}$$

➤ Para un valor de $x_1 = 0.6698$ y $x_2 = 0.3302$ calcular T^* de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$T^* = T_1^{sat} x_1 + T_2^{sat} x_2$$

$$T^* = 68.68967(0.6698) + 110.56004(0.3302) = 82.51527^\circ\text{C} = 355.66527^\circ\text{K}$$

➤ Calcular γ_1 y γ_2

$$\phi_1^* = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} = \frac{0.6698(4.4998)}{0.6698(4.4998) + 0.3302(3.9228)} = 0.69941$$

$$\varphi_2^* = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} = \frac{0.3302(3.9228)}{0.6698(4.4998) + 0.3302(3.9228)} = 0.30059$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} = \frac{0.6698(3.8560)}{0.6698(3.8560) + 0.3302(2.9680)} = 0.72492$$

$$\theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} = \frac{0.3302(2.9680)}{0.6698(3.8560) + 0.3302(2.9680)} = 0.27507$$

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{12}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{A_{12}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{283.9253}{1.98721(355.66527)}\right) = 0.66917$$

$$\tau_{21} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{21}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{A_{21}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-196.9613}{1.98721(355.66527)}\right) = 1.32137$$

$$l_1 = \frac{z}{2}(r_1 - q_1) - (r_1 - 1) = \frac{10}{2}(4.4998 - 3.8560) - (4.4998 - 1) = -0.2808$$

$$l_2 = \frac{z}{2}(r_2 - q_2) - (r_2 - 1) = \frac{10}{2}(3.9228 - 2.9680) - (3.9228 - 1) = 1.8512$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = & \ln \frac{\varphi_1^*}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\varphi_1^*} + \varphi_2^* \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) \\ & + \theta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = & \ln\left(\frac{0.69941}{0.6698}\right) + \frac{10}{2}(3.8560) \ln\left(\frac{0.72492}{0.69941}\right) \\ & + 0.30059 \left(-0.2808 - \frac{4.4998}{3.9228}(1.8512) \right) \\ & - 3.8560 \ln(0.72492 + 0.27507(1.32137)) \\ & + 0.27507(3.8560) \left(\frac{1.32137}{0.72492 + 0.27507(1.32137)} \right. \\ & \left. - \frac{0.66917}{0.27507 + 0.72492(0.66917)} \right) \end{aligned}$$

$$\ln \gamma_1 = 0.03866 \quad \therefore \quad \gamma_1 = 1.03942$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 = & \ln \frac{\varphi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\varphi_2^*} + \varphi_1^* \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \\ & + \theta_1 q_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 &= \ln \left(\frac{0.30059}{0.3302} \right) + \frac{10}{2} (2.9680) \ln \left(\frac{0.27507}{0.30059} \right) \\ &+ 0.69941 \left(1.8512 - \frac{3.9228}{4.4998} (-0.2808) \right) \\ &- 2.9680 \ln(0.27507 + 0.72492(0.66917)) \\ &+ 0.72492(2.9680) \left(\frac{0.66917}{0.27507 + 0.72492(0.66917)} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1.32137}{0.72492 + 0.27507(1.32137)} \right) \end{aligned}$$

$$\ln \gamma_2 = 0.15115 \quad \therefore \quad \gamma_2 = 1.16317$$

➤ Calcular las presiones de vapor a la temperatura T^* de la siguiente manera:

$$\log_{10} P_1^{sat} = A_1 - \frac{B_1}{T^* + C_1}$$

$$\log_{10} P_1^{sat} = 6.87845 - \frac{1171.53}{82.51527 + 224.366} = 3.06091 \quad \therefore \quad P_1^{sat} = 1150.56193 \text{ mmHg}$$

$$\log_{10} P_2^{sat} = A_2 - \frac{B_2}{T^* + C_2}$$

$$\log_{10} P_2^{sat} = 6.95154 - \frac{1342.31}{82.51527 + 219.187} = 2.50242 \quad \therefore \quad P_2^{sat} = 317.99479 \text{ mmHg}$$

➤ Recalcular la $(P_1^{sat})_{rec}$ con la siguiente ecuación:

$$(P_1^{sat})_{rec} = \frac{P}{x_1 \gamma_1 + x_2 \gamma_2 \alpha_{21}} \quad \alpha_{21} = \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}}$$

$$(P_1^{sat})_{rec} = \frac{760}{0.6698(1.03942) + 0.3302(1.16317) \left(\frac{317.99479}{1150.56193} \right)}$$

$$(P_1^{sat})_{rec} = 947.21043 \text{ mmHg}$$

➤ Recalcular la T y compararla con T^* utilizando la ecuación de Antoine

$$(T_1)_{rec} = \frac{B_1}{A_1 - \log_{10}(P_1^{sat})_{rec}} - C_1$$

$$(T_1)_{rec} = \frac{1171.53}{6.87845 - \log_{10}(947.21043)} - 224.366 = 75.87207^\circ\text{C}$$

- Si $(T_1)_{rec} \neq T^*$, tomar a $(T_1)_{rec}$ como T^* y calcular nuevamente $\gamma_i, P_i^{sat}, (P_1^{sat})_{rec}$ y $(T_1)_{rec}$, el cálculo termina cuando $|(T_1)_{rec} - T^*| \leq 0.01$

	1ª. Iteración	2ª. Iteración
T^*	75.87207°C	76.01949°C
γ_1	1.03972	1.03971
γ_2	1.16365	1.16365
P_1^{sat}	947.16673	951.39648
P_2^{sat}	252.47812	253.81626
$(P_1^{sat})_{rec}$	951.39648	951.30055
$(T_1)_{rec}$	76.01949°C	76.01612°C

$$|(T_1)_{rec} - T^*| = |76.01612 - 76.01949| = -0.00337$$

- Calcular la composición de vapor y_1 con la siguiente ecuación:

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P} = \frac{0.6698(1.03942)(951.39648)}{760} = 0.87153$$

De esta forma dar valores a x_1 y x_2 desde 0 a 1 y calcular los puntos restantes.

- Construir la gráfica $T - x - y$.

El cálculo de las composiciones restantes se muestran en la tabla 4.10 y la construcción del diagrama $T - x - y$ en la figura 4.12

DATOS EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR UNIQUAC							
1)	HEXANO			C6H14			
2)	TOLUENO			C7H8			
CONSTANTES DE ANTOINE							
	A	B	C	Tsat			
1)	6.87845	1171.53	224.366	68.68967			
2)	6.95154	1342.31	219.187	110.56004			
CONSTANTES							
	P (MMHG)	A12	A21	Z			
	760	283.9253	-196.9613	10			
	r1	r2	q1	q2			
	4.4998	3.9228	3.856	2.968			
LOG P.SAT (MMHG) = A-((B)/(T°C + C))							
X1	X2	γ1	γ2	T°C(calc)	T°C(exper)	Y1(calc)	Y1(exper)
0	1	∞	1	110.56004	110.56	0	0
0.0214	0.9786	1.38004	1.00015	108.09745	107.99	0.087934	0.0918
0.0756	0.9244	1.33331	1.0019	102.72761	102.81	0.262697	0.2622
0.1713	0.8287	1.26122	1.00976	95.43581	95.16	0.46654	0.4882
0.3501	0.6499	1.15573	1.04138	86.188798	86.26	0.67968	0.6923
0.4686	0.5314	1.10301	1.07573	81.79865	81.81	0.76656	0.7754
0.5387	0.4613	1.0774	1.10176	79.59809	79.6	0.80758	0.8113
0.6698	0.3302	1.03971	1.16365	76.01612	76.04	0.87169	0.8732
0.7595	0.2405	1.02119	1.21753	73.84956	73.77	0.9095	0.9122
0.8603	0.1397	1.00723	1.29158	71.59969	71.56	0.9486	0.9495
0.938	0.062	1.00144	1.36026	69.95872	69.9	0.97738	0.9776
0.9822	0.0178	1.00012	1.40457	69.05104	68.99	0.99352	0.9937
1	0	1	∞	68.68967	68.69	1	1

Tabla 4.10. Datos de Equilibrio Líquido-Vapor $T - x - y$ UNIQUAC

Fuente: Gmehling, J. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 6c. Frankfurt, Germany: DECHEMA

Diagrama $T - x - y$ UNIQUAC sistema Hexano (1) / Tolueno (2)

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\varphi_1^*}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\varphi_1^*} + \varphi_2^* \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + \theta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\varphi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\varphi_2^*} + \varphi_1^* \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) + \theta_1 q_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right)$$

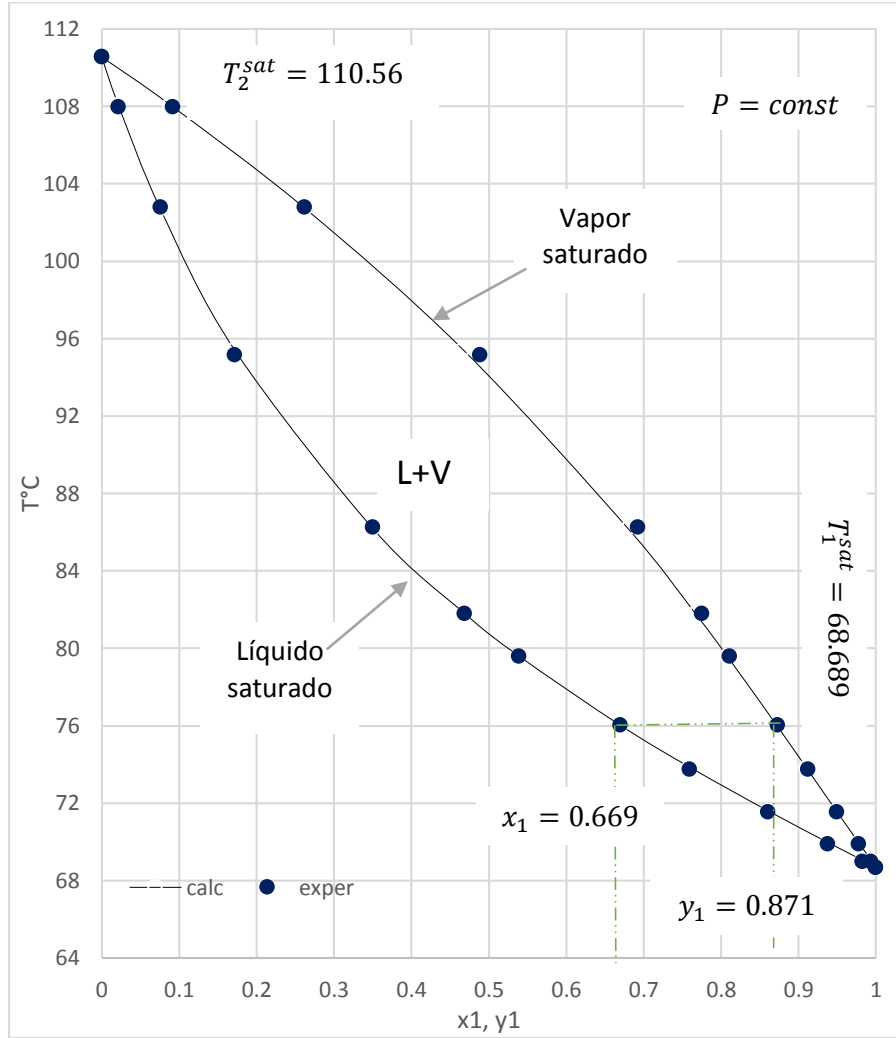


Figura 4.12. Diagrama $T - x - y$ UNIQUAC

Fuente: Gmehling, J. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 6c. Frankfurt, Germany: DECHEMA

En este sistema binario a presión constante en el cual se tiene componentes no polares el modelo UNIQUAC es el que mejor correlación presenta en estas mezclas y al igual que los diagramas anteriores el componente 1 es más volátil que el componente 2.

4.8. Algoritmo para el Modelo UNIFAC.

4.8.1. Diagrama $P - x - y$ UNIFAC

Componente 1. n-HEXANO C_6H_{14}

Componente 2. 2-BUTANOL $C_4H_{10}O$

Datos:

$$T = 60^\circ\text{C}$$

Constante de Antoine			
	A	B	C
(1)	6.87776	1171.530	224.366
(2)	7.47429	1314.188	186.5

Fuente: Gmehling, J, Unken, U, & Arlt, W. (1988). *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.1. Part. 6c. Frankfurt, Germany: DECHEMA. (pp. 361).

➤ Calcular las presiones de vapor del sistema a la temperatura de operación:

$$\log_{10} P_1^{sat} = A_1 - \frac{B_1}{T + C_1} \qquad \log_{10} P_2^{sat} = A_2 - \frac{B_2}{T + C_2}$$

Donde $P^{sat} = mmHg$, $T = ^\circ\text{C}$

$$\log_{10} P_1^{sat} = A_1 - \frac{B_1}{T + C_1}$$

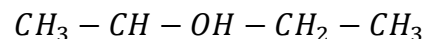
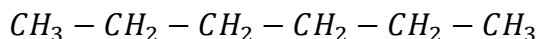
$$\log_{10} P_1^{sat} = 6.87776 - \frac{1171.530}{60.0 + 224.366} = 2.75796 \therefore P_1^{sat} = 572.74328 \text{ mmHg}$$

$$\log_{10} P_2^{sat} = A_2 - \frac{B_2}{T + C_2}$$

$$\log_{10} P_2^{sat} = 7.47429 - \frac{1314.188}{60.0 + 186.5} = 2.142898 \therefore P_2^{sat} = 138.96262 \text{ mmHg}$$

➤ Para un valor de $x_1 = 0.7$ y $x_2 = 0.3$.

Fórmulas moleculares semidesarrolladas de los componentes del sistema en base a los grupos funcionales UNIFAC.



Parámetros de las sustancias puras:

No. Grupos=4

Grupo Funcional	Numero	frecuencia de grupos secundarios		R_x	Q_x
		n-Hexano	2-Butanol		
CH_3	1	2	2	0.9011	0.848
CH_2	2	4	1	0.6744	0.540
CH	3	0	1	0.4469	0.228
OH	15	0	1	1.0	1.2

Tabla A (Apéndice). Parámetros de volumen y área de superficie del grupo UNIFAC para la predicción de Equilibrio Líquido-Vapor (Gmehling, Rasmussen & Fredenslund, 1982).

➤ Cálculo del volumen del componente puro, r_i :

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k$$

$$r_1 = 2(0.9011) + 4(0.6744) = 4.4998$$

$$r_2 = 2(0.9011) + 1(0.6744) + 1(0.4469) + 1(1.0) = 3.9235$$

➤ Cálculo del área superficial del componente puro, q_i :

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k$$

$$q_1 = 2(0.848) + 4(0.540) = 3.856$$

$$q_2 = 2(0.848) + 1(0.540) + 1(0.228) + 1(1.2) = 3.664$$

➤ Cálculo de las fracciones de área superficial del componente i:

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j}$$

$$\theta_1 = \frac{0.7(3.856)}{0.7(3.856) + 0.3(3.664)} = 0.71061$$

$$\theta_2 = \frac{0.3(3.664)}{0.3(3.664) + 0.7(3.856)} = 0.28938$$

➤ Cálculo de las fracciones de volumen del componente i:

$$\varphi_i^* = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j}$$

$$\varphi_1^* = \frac{0.7(4.4998)}{0.7(4.4998) + 0.3(3.9235)} = 0.72797$$

$$\varphi_2^* = \frac{0.3(3.9235)}{0.3(3.9235) + 0.7(4.4998)} = 0.27203$$

➤ Cálculo de l_i :

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1); \quad z = 10$$

$$l_1 = 5(4.4998 - 3.856) - (4.4998 - 1) = -0.2808$$

$$l_2 = 5(3.9235 - 3.664) - (3.9235 - 1) = -1.626$$

➤ Cálculo de $\ln \gamma_i^{(c)}$:

$$\ln \gamma_i^{(c)} = \ln \frac{\varphi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2}(q_i) \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i^*} + l_i - \frac{\varphi_i^*}{x_i} \sum_j x_j l_j$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1^{(c)} &= \ln \left(\frac{0.72797}{0.7} \right) + 5(3.856) \ln \left(\frac{0.71061}{0.72797} \right) - 0.2808 \\ &\quad - \frac{0.72797}{0.7} (0.7(-0.2808) + 0.3(-1.626)) \end{aligned}$$

$$\ln \gamma_1^{(c)} = 0.00474$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2^{(c)} &= \ln \left(\frac{0.27203}{0.3} \right) + 5(3.664) \ln \left(\frac{0.28938}{0.27203} \right) - 1.626 \\ &\quad - \frac{0.27203}{0.3} (0.7(-0.2808) + 0.3(-1.626)) \end{aligned}$$

$$\ln \gamma_2^{(c)} = 0.02938$$

Matriz de parámetros de energía

a_{r-c}	CH_3	CH_2	CH	OH
CH_3	0	0	0	986.5
CH_2	0	0	0	986.5
CH	0	0	0	986.5
OH	156.4	156.4	156.4	0

Tabla B (Apéndice). Parámetros de interacción del grupo UNIFAC para la predicción de equilibrio líquido-vapor (Gmehling, Rasmussen, & Fredenslund 1982). American Chemical Society

➤ Cálculo de los parámetros de interacción de los grupos m y n:

$$\Psi_{mn} = \exp - \left[\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT} \right] = \exp - (a_{mn}/T^\circ K)$$

a_{r-c}	CH_3	CH_2	CH	OH
CH_3	1	1	1	0.05176
CH_2	1	1	1	0.05176
CH	1	1	1	0.05176
OH	0.62534	0.62534	0.62534	1

➤ Cálculo de la fracción del grupo m en la mezcla X_m :

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n (v_n^{(j)} x_j)}$$

$$X_{CH_3} = \frac{2(0.7) + 2(0.3)}{2(0.7) + 2(0.3) + 4(0.7) + 1(0.3) + 1(0.3) + 1(0.3)} = 0.35088$$

$$X_{CH_2} = \frac{4(0.7) + 1(0.3)}{2(0.7) + 2(0.3) + 4(0.7) + 1(0.3) + 1(0.3) + 1(0.3)} = 0.54386$$

$$X_{CH} = \frac{1(0.3)}{2(0.7) + 2(0.3) + 4(0.7) + 1(0.3) + 1(0.3) + 1(0.3)} = 0.052631$$

$$X_{OH} = \frac{1(0.3)}{2(0.7) + 2(0.3) + 4(0.7) + 1(0.3) + 1(0.3) + 1(0.3)} = 0.052631$$

➤ Cálculo de la fracción de área superficial del grupo m, θ_m :

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n}$$

$$\theta_{CH_3} = \frac{0.848(0.35088)}{0.848(0.35088) + 0.540(0.54386) + 0.228(0.052631) + 1.2(0.052631)}$$

$$\theta_{CH_3} = 0.44651$$

$$\theta_{CH_2} = \frac{0.540(0.54386)}{0.848(0.35088) + 0.540(0.54386) + 0.228(0.052631) + 1.2(0.052631)}$$

$$\theta_{CH_2} = 0.44071$$

$$\theta_{CH} = \frac{0.228(0.052631)}{0.848(0.35088) + 0.540(0.54386) + 0.228(0.052631) + 1.2(0.052631)}$$

$$\theta_{CH} = 0.01801$$

$$\theta_{OH} = \frac{1.2(0.052631)}{0.848(0.35088) + 0.540(0.54386) + 0.228(0.052631) + 1.2(0.052631)}$$

$$\theta_{OH} = 0.09477$$

➤ Cálculo de $\sum_m \theta_m \Psi_{mk}$:

$$\sum_m \theta_m \Psi_{mk} = \theta_{CH_3} \Psi_{1k} + \theta_{CH_2} \Psi_{2k} + \theta_{CH} \Psi_{3k} + \theta_{OH} \Psi_{4k}$$

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{CH_3} = 0.44651(1) + 0.44071(1) + 0.01801(1) + 0.09477(0.62534)$$

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{CH_3} = 0.96449$$

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{CH_2} = 0.44651(1) + 0.44071(1) + 0.01801(1) + 0.09477(0.62534)$$

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{CH_2} = 0.96449$$

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{CH} = 0.44651(1) + 0.44071(1) + 0.01801(1) + 0.09477(0.62534)$$

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{CH} = 0.96449$$

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{OH} = 0.44651(0.05176) + 0.44071(0.05176) + 0.01801(0.05176) + 0.09477(1.0)$$

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{OH} = 0.14162$$

➤ Cálculo de $\sum_m(\theta_m \Psi_{km} / \sum_n \theta_n \Psi_{nm})$:

$$\left(\frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{CH_3} = \frac{\theta_{CH_3}(\Psi_{K1})}{(\theta_m \Psi_{mk})_{CH_3}} + \frac{\theta_{CH_2}(\Psi_{K2})}{(\theta_m \Psi_{mk})_{CH_2}} + \frac{\theta_{CH}(\Psi_{K3})}{(\theta_m \Psi_{mk})_{CH}} + \frac{\theta_{OH}(\Psi_{K4})}{(\theta_m \Psi_{mk})_{OH}}$$

$$\left(\frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{CH_3} = \frac{0.44651(1)}{0.96449} + \frac{0.44071(1)}{0.96449} + \frac{0.01801(1)}{0.96449} + \frac{0.09477(0.05176)}{0.14162}$$

$$\left(\frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{CH_3} = 0.97319$$

$$\left(\frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{CH_2} = \frac{0.44651(1)}{0.96449} + \frac{0.44071(1)}{0.96449} + \frac{0.01801(1)}{0.96449} + \frac{0.09477(0.05176)}{0.14162}$$

$$\left(\frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{CH_2} = 0.97319$$

$$\left(\frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{CH} = \frac{0.44651(1)}{0.96449} + \frac{0.44071(1)}{0.96449} + \frac{0.01801(1)}{0.96449} + \frac{0.09477(0.05176)}{0.14162}$$

$$\left(\frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{CH} = 0.97319$$

$$\left(\frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{OH} = \frac{0.44651(0.62534)}{0.96449} + \frac{0.44071(0.62534)}{0.96449} + \frac{0.01801(0.62534)}{0.96449} + \frac{0.09477(1)}{0.14162}$$

$$\left(\frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{OH} = 1.2561$$

➤ Cálculo del coeficiente residual de actividad del grupo k,

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \left(\theta_m \Psi_{km} / \sum_n \theta_n \Psi_{nm} \right) \right]$$

$$\ln \Gamma_{CH_3} = 0.848[1 - \ln(0.96449) - 0.97319] = 0.05339$$

$$\ln \Gamma_{CH_2} = 0.540[1 - \ln(0.96449) - 0.97319] = 0.034001$$

$$\ln \Gamma_{CH} = 0.228[1 - \ln(0.96449) - 0.97319] = 0.014356$$

$$\ln \Gamma_{OH} = 1.2[1 - \ln(0.14162) - 1.2561] = 2.03833$$

Para los componentes puros:

	n-Hexano		2-Butanol	
	v_k	X_i	v_k	X_i
CH_3	2	0.33333	2	0.4
CH_2	4	0.66667	1	0.2
CH			1	0.2
OH			1	0.2

$$\theta_k^{(i)} = \frac{Q_k X_i}{\sum_n Q_n X_i}$$

$$\theta_{CH_3}^{(1)} = \frac{0.848(0.33333)}{0.848(0.33333) + 0.540(0.66667)} = 0.43983$$

$$\theta_{CH_2}^{(1)} = \frac{0.540(0.66667)}{0.540(0.66667) + 0.848(0.33333)} = 0.56017$$

$$\theta_{CH_3}^{(2)} = \frac{0.848(0.4)}{0.848(0.4) + 0.540(0.2) + 0.228(0.2) + 1.2(0.2)} = 0.46288$$

$$\theta_{CH_2}^{(2)} = \frac{0.540(0.2)}{0.848(0.4) + 0.540(0.2) + 0.228(0.2) + 1.2(0.2)} = 0.14738$$

$$\theta_{CH}^{(2)} = \frac{0.228(0.2)}{0.848(0.4) + 0.540(0.2) + 0.228(0.2) + 1.2(0.2)} = 0.06223$$

$$\theta_{OH}^{(2)} = \frac{1.2(0.2)}{0.848(0.4) + 0.540(0.2) + 0.228(0.2) + 1.2(0.2)} = 0.32751$$

➤ Cálculo de $\sum_m \theta_m^{(i)} \Psi_{mk}$:

$$\sum_m \theta_m^{(i)} \Psi_{mk} = \theta_{CH_3}^{(i)} \Psi_{1k} + \theta_{CH_2}^{(i)} \Psi_{2k} + \theta_{CH}^{(i)} \Psi_{3k} + \theta_{OH}^{(i)} \Psi_{4k}$$

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{CH_3}^{(1)} = 0.43983(1) + 0.56017(1) = 1.0$$

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{CH_2}^{(1)} = 0.43983(1) + 0.56017(1) = 1.0$$

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{CH_3}^{(2)} = 0.46288(1) + 0.14738(1) + 0.06223(1) + 0.32751(0.62534)$$

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{CH_3}^{(2)} = 0.87729$$

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{CH_2}^{(2)} = 0.46288(1) + 0.14738(1) + 0.06223(1) + 0.32751(0.62534)$$

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{CH_2}^{(2)} = 0.87729$$

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{CH}^{(2)} = 0.46288(1) + 0.14738(1) + 0.06223(1) + 0.32751(0.62534)$$

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{CH}^{(2)} = 0.87729$$

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{OH}^{(2)} = 0.46288(0.05176) + 0.14738(0.05176) + 0.06223(0.05176) + 0.32751(1)$$

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{OH}^{(2)} = 0.36232$$

➤ Cálculo de: $\sum_m (\theta_m \Psi_{km} / \sum_n \theta_n \Psi_{nm})^{(i)}$:

$$\left(\frac{\theta_m^{(i)} \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_m^{(i)} = \frac{\theta_{CH_3}^{(i)} (\Psi_{K1})}{(\theta_m \Psi_{mk})_{CH_3}^{(i)}} + \frac{\theta_{CH_2}^{(i)} (\Psi_{K2})}{(\theta_m \Psi_{mk})_{CH_2}^{(i)}} + \frac{\theta_{CH}^{(i)} (\Psi_{K3})}{(\theta_m \Psi_{mk})_{CH}^{(i)}} + \frac{\theta_{OH}^{(i)} (\Psi_{K3})}{(\theta_m \Psi_{mk})_{OH}^{(i)}}$$

$$\left(\frac{\theta_m^{(1)} \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{CH_3}^{(1)} = \frac{0.43983(1)}{1.0} + \frac{0.56017(1)}{1.0} = 1.0$$

$$\left(\frac{\theta_m^{(1)} \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{CH_2}^{(1)} = \frac{0.43983(1)}{1.0} + \frac{0.56017(1)}{1.0} = 1.0$$

$$\left(\frac{\theta_m^{(2)} \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{CH_3}^{(2)} = \frac{0.46288(1)}{0.87729} + \frac{0.14738(1)}{0.87729} + \frac{0.06223(1)}{0.87729} + \frac{0.32751(0.05176)}{0.36232}$$

$$\left(\frac{\theta_m^{(2)} \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{CH_3}^{(2)} = 0.81334$$

$$\left(\frac{\theta_m^{(2)} \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{CH_2}^{(2)} = \frac{0.46288(1)}{0.87729} + \frac{0.14738(1)}{0.87729} + \frac{0.06223(1)}{0.87729} + \frac{0.32751(0.05176)}{0.36232}$$

$$\left(\frac{\theta_m^{(2)} \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{CH_2}^{(2)} = 0.81334$$

$$\left(\frac{\theta_m^{(2)} \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{CH}^{(2)} = \frac{0.46288(1)}{0.87729} + \frac{0.14738(1)}{0.87729} + \frac{0.06223(1)}{0.87729} + \frac{0.32751(0.05176)}{0.36232}$$

$$\left(\frac{\theta_m^{(2)} \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{CH}^{(2)} = 0.81334$$

$$\left(\frac{\theta_m^{(2)} \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{OH}^{(2)} = \frac{0.46288(0.62534)}{0.87729} + \frac{0.14738(0.62534)}{0.87729} + \frac{0.06223(0.62534)}{0.87729} + \frac{0.32751(1)}{0.36232}$$

$$\left(\frac{\theta_m^{(2)} \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{OH}^{(2)} = 1.38328$$

- Cálculo del coeficiente residual de actividad del grupo k en una solución de referencia que solo contiene moléculas de tipo i, $\Gamma_k^{(i)}$:

$$\ln \Gamma_k^{(i)} = Q_k^{(i)} \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right)_m^{(i)} - \sum_m \left(\theta_m^{(i)} \Psi_{km} / \sum_n \theta_n \Psi_{nm} \right)_m^{(i)} \right]$$

$$\ln \Gamma_{CH_3}^{(1)} = 0.848[1 - \ln(1.0) - 1.0] = 0$$

$$\ln \Gamma_{CH_2}^{(1)} = 0.540[1 - \ln(1.0) - 1.0] = 0$$

$$\ln \Gamma_{CH_3}^{(2)} = 0.848[1 - \ln(0.87729) - 0.81334] = 0.26930$$

$$\ln \Gamma_{CH_2}^{(2)} = 0.540[1 - \ln(0.87729) - 0.81334] = 0.17149$$

$$\ln \Gamma_{CH}^{(2)} = 0.228[1 - \ln(0.87729) - 0.81334] = 0.07241$$

$$\ln \Gamma_{OH}^{(2)} = 1.2[1 - \ln(0.36232) - 1.38328] = 0.75834$$

➤ Cálculo del coeficiente residual de actividad $\ln \gamma_i^R$:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}]$$

$$\ln \gamma_1^R = 2(0.05339 - 0) + 4(0.034001 - 0)$$

$$\ln \gamma_1^R = 0.24278$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2^R &= 2(0.05339 - 0.26930) + 1(0.034001 - 0.17149) \\ &\quad + 1(0.014356 - 0.07241) + 1(2.03833 - 0.75834) \end{aligned}$$

$$\ln \gamma_2^R = 0.652627$$

➤ Cálculo del coeficiente de actividad de la solución γ_i :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

$$\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^C + \ln \gamma_1^R = 0.00474 + 0.24278 = 0.24752$$

$$\gamma_1 = 1.28084$$

$$\ln \gamma_2 = 0.02938 + 0.652627 = 0.682427$$

$$\gamma_2 = 1.97867$$

➤ Cálculo de la presión del sistema P :

$$P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{sat}$$

$$P = 0.7(1.28084)(572.74328) + 0.3(1.97867)(138.96262)$$

$$P = 596.0031 \text{ mmHg}$$

➤ Cálculo de la fracción de vapor del sistema y_1 :

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P}$$

$$y_1 = \frac{0.7(1.28084)(572.74328)}{596.0031} = 0.861597$$

De esta forma dar valores a x_1 y x_2 desde 0 a 1 y calcular los puntos restantes.

- Construir la gráfica $P - x - y$.

El cálculo de las composiciones restantes se muestran en la tabla 4.11 y la construcción del diagrama $P - x - y$ en la figura 4.13

DATOS EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR UNIFAC							
1)	n-HEXANO			C6H14			
2)	2-BUTANOL			C4H10O			
CONSTANTES DE ANTOINE							
	A	B	C	T (°C)	P. SAT		
1)	6.87776	1171.53	224.366	60	572.74328		
2)	7.47429	1314.188	186.5		138.96262		
LOG P. SAT (MMHG) = A-((B)/(T°C + C))							
X1	X2	γ_1	γ_2	P(calc)	P(exper)	Y1(calc)	Y1(exper)
0	1	∞	1	138.96262	138.96262	0	0
0.094	0.906	3.0832	1.0081	292.91284	302.4	0.56670	0.579
0.097	0.903	3.06764	1.00864	296.99353	306.2	0.57384	0.585
0.186	0.814	2.64861	1.03345	399.056374	398.8	0.70706	0.7
0.31	0.69	2.18041	1.10233	492.828743	477.5	0.78553	0.779
0.43	0.57	1.82653	1.22387	546.77824	521.9	0.82270	0.811
0.607	0.393	1.43654	1.59147	586.334412	563.9	0.85177	0.847
0.7	0.3	1.28105	1.97806	596.061865	577.9	0.86165	0.862
0.795	0.205	1.15234	2.71545	602.051958	591.5	0.87151	0.877
0.888	0.112	1.0565	4.34633	604.977178	596.2	0.88819	0.899
0.897	0.103	1.04906	4.60900	604.924612	597	0.89095	0.902
0.931	0.069	1.02461	5.9313	603.218436	596.3	0.90572	0.918
1	0	1	∞	572.74328	572.74328	1	1

Tabla 4.11. Datos de Equilibrio Líquido-Vapor $P - x - y$ UNIFAC

Fuente: Hanson, O, & Winkle Van, M. (July, 1967). *Alteration of the relative volatility of n-Hexane-1-Hexene by Oxigenated and chlorinated solvents.* Journal of chemical and Engineering data. Vol.12 (3). (pp. 319-325).

Diagrama $P - x - y$ UNIFAC Sistema n-Hexano (1) / 2-Butanol (2)

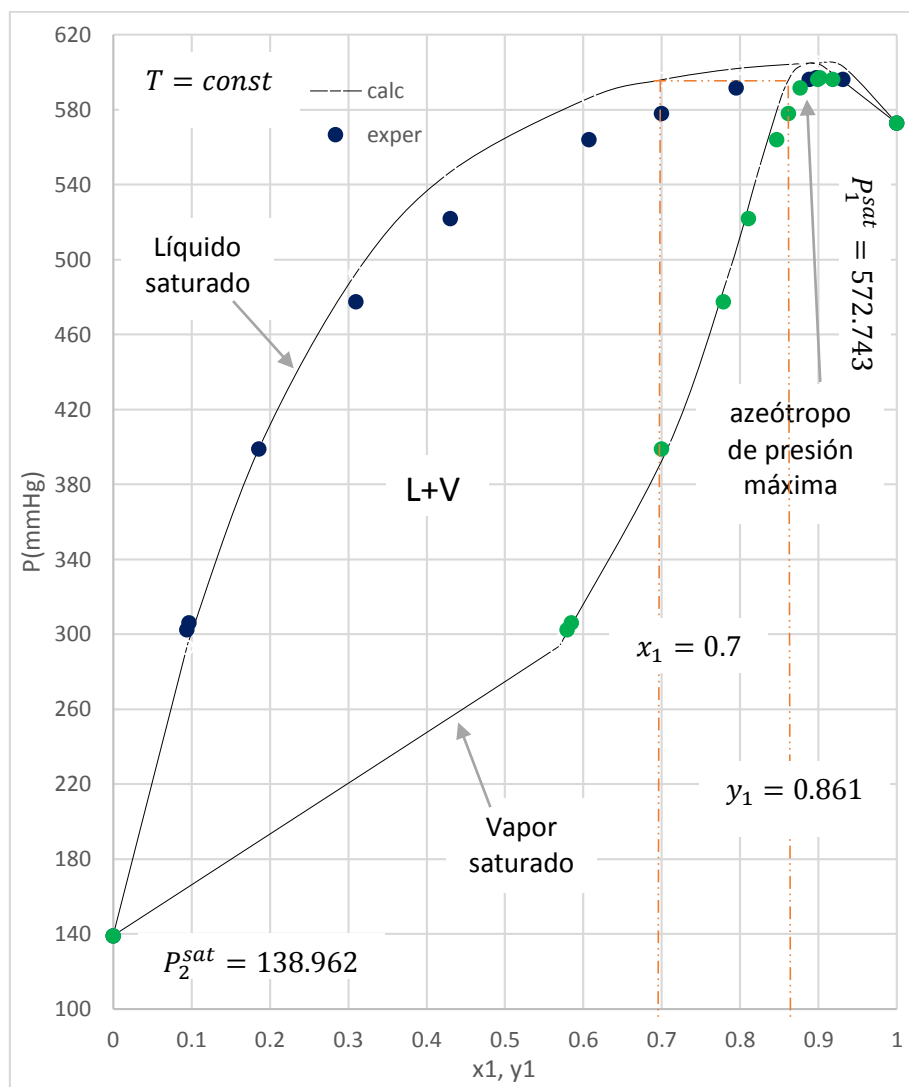


Figura 4.13 Diagrama $P - x - y$ UNIFAC

Fuente: Journal of Chemical and Engineering Data. Vol.12 (3). July 1967.

En este diagrama los valores reportados en la literatura para el equilibrio liquido-vapor de este sistema fueron utilizando la ecuación de Redlich-Kister, la información que nos proporciona este sistema es la formación de un azeótropo de presión máxima, la formación de dos fases una líquida y otra vapor, siendo el componente 1 más volátil que el componente 2. Al comparar los valores experimentales con los teóricos en algunas composiciones hay una diferencia notable pero en general se pueden utilizar los valores experimentales como un punto de entrada pero si podemos confirmar que el modelo UNIFAC es más preciso y confiable.

4.8.2. Diagrama $T - x - y$ UNIFAC

Componente 1. CLOROFORMO $CHCl_3$

Componente 2. METANOL CH_3OH

Datos:

$$P = 760 \text{ mmHg}$$

Constante de Antoine			
	A	B	C
(1)	6.90328	1163.03	227.4
(2)	8.08097	1582.271	239.726

Fuente: Yaws, C. (2015). *The Yaws Handbook of vapor Pressure: Antoine Coefficients*. (2th Edition). Kidlington, Oxford. Gulf Professional Publishing. (pp.5).

- Calcular las temperaturas de saturación del sistema T_i^{sat} .

$$T_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - \log_{10} P} - C_i$$

$$T_1^{sat} = \frac{1163.03}{6.90328 - \log_{10} 760} - 227.4 = 61.73355^\circ\text{C}$$

$$T_2^{sat} = \frac{1582.271}{8.08097 - \log_{10} 760} - 239.726 = 64.54773^\circ\text{C}$$

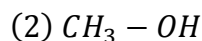
- Para un valor de $x_1 = 0.797$ y $x_2 = 0.203$, calcular T^* de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$T^* = T b_1^0 x_1 + T b_2^0 x_2$$

$$T^* = 61.73355(0.797) + 64.54773(0.203) = 62.30483^\circ\text{C} = 335.45483^\circ\text{K}$$

- Calcular γ_1 y γ_2

Fórmulas moleculares semidesarrolladas de los componentes del sistema en base a los grupos funcionales UNIFAC.



Parámetros de las sustancias puras:

No. Grupos=3

Grupo Funcional	Numero	frecuencia de grupos secundarios		R_x	Q_x
		Cloroformo (1)	Metanol (2)		
$CHCL_3$	51	1	0	2.87	2.410
CH_3	1	0	1	0.9011	0.848
OH	15	0	1	1.0	1.2

Tabla A (Apéndice). Parámetros de volumen y área de superficie del grupo UNIFAC para la predicción de Equilibrio Líquido-Vapor (Gmehling, Rasmussen & Fredenslund. 1982).

➤ Cálculo del volumen del componente puro, r_i :

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k$$

$$r_1 = 1(2.87) = 2.87$$

$$r_2 = 1(0.9011) + 1(1.0) = 1.9011$$

➤ Cálculo del área superficial del componente puro, q_i :

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k$$

$$q_1 = 1(2.410) = 2.410$$

$$q_2 = 1(0.848) + 1(1.2) = 2.048$$

➤ Cálculo de las fracciones de área superficial del componente i:

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j}$$

$$\theta_1 = \frac{0.797(2.410)}{0.797(2.410) + 0.203(2.048)} = 0.82207$$

$$\theta_2 = \frac{0.203(2.048)}{0.797(2.410) + 0.203(2.048)} = 0.17793$$

➤ Cálculo de las fracciones de volumen del componente i:

$$\varphi_i^* = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j}$$

$$\varphi_1^* = \frac{0.797(2.87)}{0.797(2.87) + 0.203(1.9011)} = 0.85564$$

$$\varphi_2^* = \frac{0.203(1.9011)}{0.797(2.87) + 0.203(1.9011)} = 0.14436$$

➤ Cálculo de l_i :

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1); \quad z = 10$$

$$l_1 = 5(2.87 - 2.410) - (2.87 - 1) = 0.43$$

$$l_2 = 5(1.9011 - 2.048) - (1.9011 - 1) = -1.6356$$

➤ Cálculo de $\ln \gamma_i^{(c)}$:

$$\ln \gamma_i^{(c)} = \ln \frac{\varphi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2}(q_i) \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i^*} + l_i - \frac{\varphi_i^*}{x_i} \sum_j x_j l_j$$

$$\ln \gamma_1^{(c)} = \ln \left(\frac{0.85564}{0.797} \right) + 5(2.410) \ln \left(\frac{0.82207}{0.85564} \right) + 0.43$$

$$- \frac{0.85564}{0.797} (0.797(0.43) + 0.203(-1.6356))$$

$$\ln \gamma_1^{(c)} = 0.007234$$

$$\ln \gamma_2^{(c)} = \ln \left(\frac{0.14436}{0.203} \right) + 5(2.048) \ln \left(\frac{0.17793}{0.14436} \right) - 1.6356$$

$$- \frac{0.14436}{0.203} (0.797(0.43) + 0.203(-1.6356))$$

$$\ln \gamma_2^{(c)} = 0.15689$$

Matriz de parámetros de energía

a_{r-c}	CCl_3	CH_3	OH
CCl_3	0	36.70	742.1
CH_3	24.90	0	986.5
OH	-98.12	156.4	0

Tabla B (Apéndice). Parámetros de interacción del grupo UNIFAC para la predicción de equilibrio líquido-vapor (Gmehling, Rasmussen, & Fredenslund 1982). American Chemical Society

- Cálculo de los parámetros de interacción de los grupos m y n:

$$\Psi_{mn} = \exp - \left[\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT} \right] = \exp - (a_{mn}/T^{\circ}K)$$

a_{r-c}	CCl_3	CH_3	OH
CCl_3	1	0.89637	0.10946
CH_3	0.92846	1	0.05282
OH	1.33977	0.62736	1

- Cálculo de la fracción del grupo m en la mezcla X_m :

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n (v_n^{(j)} x_j)}$$

$$X_{CHCl_3} = \frac{1(0.797)}{1(0.797) + 1(0.203) + 1(0.203)} = 0.66251$$

$$X_{CH_3} = \frac{1(0.203)}{1(0.797) + 1(0.203) + 1(0.203)} = 0.16874$$

$$X_{OH} = \frac{1(0.203)}{1(0.797) + 1(0.203) + 1(0.203)} = 0.16874$$

- Cálculo de la fracción de área superficial del grupo m, θ_m :

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n}$$

$$\theta_{CHCl_3} = \frac{2.410(0.66251)}{2.410(0.66251) + 0.848(0.16874) + 1.2(0.16874)} = 0.82207$$

$$\theta_{CH_3} = \frac{0.848(0.16874)}{2.410(0.66251) + 0.848(0.16874) + 1.2(0.16874)} = 0.073674$$

$$\theta_{OH} = \frac{1.2(0.16874)}{2.410(0.66251) + 0.848(0.16874) + 1.2(0.16874)} = 0.10425$$

➤ Cálculo de $\sum_m \theta_m \Psi_{mk}$:

$$\sum_m \theta_m \Psi_{mk} = \theta_{CHCl_3} \Psi_{1k} + \theta_{CH_3} \Psi_{2k} + \theta_{OH} \Psi_{3k}$$

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{CHCl_3} = 0.82207(1) + 0.073674(0.92846) + 0.10425(1.33977)$$

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{CHCl_3} = 1.03014$$

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{CH_3} = 0.82207(0.89637) + 0.073674(1.0) + 0.10425(0.62736)$$

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{CH_3} = 0.87595$$

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{OH} = 0.82207(0.10946) + 0.073674(0.05282) + 0.10425(1.0)$$

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{OH} = 0.19812$$

➤ Cálculo de $\sum_m (\theta_m \Psi_{km} / \sum_n \theta_n \Psi_{nm})$:

$$\left(\frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{CHCl_3} = \frac{\theta_{CHCl_3}(\Psi_{K1})}{(\theta_m \Psi_{mk})_{CHCl_3}} + \frac{\theta_{CH_3}(\Psi_{K2})}{(\theta_m \Psi_{mk})_{CH_3}} + \frac{\theta_{OH}(\Psi_{K3})}{(\theta_m \Psi_{mk})_{OH}}$$

$$\left(\frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{CHCl_3} = \frac{0.82207(1)}{1.03014} + \frac{0.073674(0.89637)}{0.87595} + \frac{0.10425(0.10946)}{0.19812}$$

$$\left(\frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{CHCl_3} = 0.93101$$

$$\left(\frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{CH_3} = \frac{0.82207(0.92846)}{1.03014} + \frac{0.073674(1.0)}{0.87595} + \frac{0.10425(0.05282)}{0.19812}$$

$$\left(\frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{CH_3} = 0.85283$$

$$\left(\frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{OH} = \frac{0.82207(1.33977)}{1.03014} + \frac{0.073674(0.62736)}{0.87595} + \frac{0.10425(1.0)}{0.19812}$$

$$\left(\frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{OH} = 1.64812$$

➤ Cálculo del coeficiente residual de actividad del grupo k,

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \left(\theta_m \Psi_{km} / \sum_n \theta_n \Psi_{nm} \right) \right]$$

$$\ln \Gamma_{CHCl_3} = 2.410[1 - \ln(1.03014) - 0.93101] = 0.094702$$

$$\ln \Gamma_{CH_3} = 0.848[1 - \ln(0.87595) - 0.85283] = 0.23711$$

$$\ln \Gamma_{OH} = 1.2[1 - \ln(0.19812) - 1.64812] = 1.16491$$

Para los componentes puros:

	Cloroformo		Metanol	
	v_k	X_i	v_k	X_i
$CHCl_3$	1	1.0		
CH_3			1	0.5
OH			1	0.5

$$\theta_k^{(i)} = \frac{Q_k X_i}{\sum_n Q_n X_i}$$

$$\theta_{CHCl_3}^{(1)} = \frac{2.410(1.0)}{2.410(1.0)} = 1.0$$

$$\theta_{CH_3}^{(2)} = \frac{0.848(0.5)}{0.848(0.5) + 1.2(0.5)} = 0.41406$$

$$\theta_{OH}^{(2)} = \frac{1.2(0.5)}{0.848(0.5) + 1.2(0.5)} = 0.58594$$

➤ Cálculo de $\sum_m \theta_m^{(i)} \Psi_{mk}$:

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{CHCl_3}^{(1)} = \theta_{CHCl_3}^{(1)} \Psi_{1k} = \theta_{CHCl_3}^{(1)} \Psi_{11} = 1.0(1.0) = 1.0$$

$$\sum_m \theta_m^{(2)} \Psi_{mk} = \theta_{CH_3}^{(2)} \Psi_{2k} + \theta_{OH}^{(2)} \Psi_{3k}$$

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{CH_3}^{(2)} = 0.41406(1) + 0.58594(0.62736) = 0.78165$$

$$(\theta_m \Psi_{mk})_{OH}^{(2)} = 0.41406(0.05282) + 0.58594(1.0) = 0.60781$$

➤ Cálculo de: $\sum_m (\theta_m \Psi_{km} / \sum_n \theta_n \Psi_{nm})^{(i)}$:

$$\left(\frac{\theta_m^{(1)} \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{CHCl_3}^{(1)} = \frac{\theta_{CHCl_3}^{(1)} (\Psi_{K1})}{(\theta_m \Psi_{mk})_{CHCl_3}^{(1)}} = \frac{\theta_{CHCl_3}^{(1)} (\Psi_{11})}{(\theta_m \Psi_{mk})_{CHCl_3}^{(1)}} = \frac{1.0(1.0)}{1.0} = 1.0$$

$$\left(\frac{\theta_m^{(i)} \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_m^{(i)} = \frac{\theta_{CH_3}^{(i)} (\Psi_{K2})}{(\theta_m \Psi_{mk})_{CH_3}^{(i)}} + \frac{\theta_{OH}^{(i)} (\Psi_{K3})}{(\theta_m \Psi_{mk})_{OH}^{(i)}}$$

$$\left(\frac{\theta_m^{(2)} \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{CH_3}^{(2)} = \frac{0.41406(1)}{0.78165} + \frac{0.58594(0.05282)}{0.60781} = 0.58064$$

$$\left(\frac{\theta_m^{(2)} \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right)_{OH}^{(2)} = \frac{0.41406(0.62736)}{0.78165} + \frac{0.58594(1.0)}{0.60781} = 1.29635$$

➤ Cálculo del coeficiente residual de actividad del grupo k en una solución de referencia que solo contiene moléculas de tipo i, $\Gamma_k^{(i)}$:

$$\ln \Gamma_k^{(i)} = Q_k^{(i)} \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right)_m^{(i)} - \sum_m \left(\theta_m^{(i)} \Psi_{km} / \sum_n \theta_n \Psi_{nm} \right)_m^{(i)} \right]$$

$$\ln \Gamma_{CHCl_3}^{(1)} = 2.410[1 - \ln(1.0) - 1.0] = 0$$

$$\ln \Gamma_{CH_3}^{(2)} = 0.848[1 - \ln(0.78165) - 0.58064] = 0.56452$$

$$\ln \Gamma_{OH}^{(2)} = 1.2[1 - \ln(0.60781) - 1.29635] = 0.24185$$

➤ Cálculo del coeficiente residual de actividad $\ln \gamma_i^R$:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}]$$

$$\ln \gamma_1^R = 1(0.094702 - 0) = 0.094702$$

$$\ln \gamma_2^R = 1(0.23711 - 0.56452) + 1(1.16491 - 0.24185)$$

$$\ln \gamma_2^R = 0.59565$$

➤ Cálculo del coeficiente de actividad de la solución γ_i :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

$$\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^C + \ln \gamma_1^R = 0.007234 + 0.094702 = 0.101936$$

$$\gamma_1 = 1.10731$$

$$\ln \gamma_2 = 0.15689 + 0.59565 = 0.75254$$

$$\gamma_2 = 2.12238$$

➤ Cálculo de las presiones de vapor a la temperatura T^* :

$$\log_{10} P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T^* + C_i}$$

$$\log_{10} P_1^{sat} = 6.90328 - \frac{1163.03}{62.30483 + 227.4} = 2.88874 \quad \therefore P_1^{sat} = 773.99829 \text{ mmHg}$$

$$\log_{10} P_2^{sat} = 8.08097 - \frac{1582.271}{62.30483 + 239.726} = 2.842196 \quad \therefore P_2^{sat} = 695.33806 \text{ mmHg}$$

➤ Recalcular la $(P_1^{sat})_{rec}$ con la siguiente ecuación:

$$(P_1^{sat})_{rec} = \frac{P}{x_1 \gamma_1 + x_2 \gamma_2 \alpha_{21}} \quad \alpha_{21} = \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}}$$

$$(P_1^{sat})_{rec} = \frac{760}{0.797(1.10731) + 0.203(2.12238) \left(\frac{695.33806}{773.99829} \right)}$$

$$(P_1^{sat})_{rec} = 598.62161 \text{ mmHg}$$

➤ Recalcular la T y compararla con T^* utilizando la ecuación de Antoine

$$(T_1)_{rec} = \frac{B_1}{A_1 - \log_{10}(P_1^0)_{rec}} - C_1$$

$$(T_1)_{rec} = \frac{1163.03}{6.90328 - \log_{10}(598.62161)} - 227.4 = 54.46961^\circ\text{C}$$

- Si $(T_1)_{rec} \neq T^*$, tomar a $(T_1)_{rec}$ como T^* y calcular nuevamente $\gamma_i, P_i^{sat}, (P_1^{sat})_{rec}$ y $(T_1)_{rec}$, el cálculo termina cuando $|(T_1)_{rec} - T^*| \leq 0.01$

	1ª. Iteración	2ª. Iteración	3ª. Iteración
T^*	54.46961°C	54.93213°C	54.90471°C
γ_1	1.11098	1.11076	1.11077
γ_2	2.13162	2.13111	2.13114
P_1^{sat}	598.62091	608.01150	607.45160
P_2^{sat}	504.28227	514.18153	513.59019
$(P_1^{sat})_{rec}$	608.01151	607.45150	607.48588
$(T_1)_{rec}$	54.93213°C	54.90471°C	54.90639°C

$$|(T_1)_{rec} - T^*| = |54.90639 - 54.90471| = 0.00168$$

- Cálculo de la composición de vapor y_1 :

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P} = \frac{0.797(1.11077)(607.45160)}{760} = 0.70759$$

De esta forma dar valores a x_1 y x_2 desde 0 a 1 y calcular los puntos restantes.

- Construir la gráfica $T - x - y$

El cálculo de las composiciones restantes se muestran en la tabla 4.12 y la construcción del diagrama $T - x - y$ en la figura 4.14

DATOS EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR UNIFAC							
	1)	CLOROFORMO		CHCL3			
	2)	METANOL		CH3OH			
CONSTANTES DE ANTOINE							
		A	B	C	T _{isat}	P (MMHG)	
	1)	6.90328	1163.03	227.4	61.73355	760	
	2)	8.08097	1582.271	239.726	64.54773		
		LOG P.SAT (MMHG) = A-((B)/(T°C + C))					
x1	x2	γ1	γ2	T(calc)	T(exper)	Y1(calc)	Y1(exper)
0	1	∞	1	64.54773	64.54773	0	0
0.065	0.935	2.36623	1.00277	61.93918	62	0.15468	0.154
0.146	0.854	2.14774	1.01436	59.51525	59.3	0.29163	0.304
0.23	0.77	1.95156	1.03726	57.69998	57	0.39377	0.42
0.332	0.668	1.745596	1.08387	56.1941	55.3	0.48366	0.507
0.425	0.575	1.58244	1.15113	55.31355	54.3	0.54499	0.564
0.52	0.48	1.43599	1.25655	54.78607	53.8	0.59432	0.607
0.628	0.372	1.29145	1.45147	54.54941	53.5	0.64045	0.643
0.667	0.333	1.24472	1.55325	54.54828	53.5	0.65559	0.655
0.797	0.203	1.11077	2.13114	54.90639	53.9	0.70759	0.701
0.904	0.096	1.03114	3.27906	56.12581	55.2	0.77634	0.768
0.97	0.03	1.00364	4.89852	58.73892	57.9	0.88361	0.875
1	0	1	∞	61.73355	61.73355	1	1

Tabla 4.12. Datos de Equilibrio Líquido-Vapor $T - x - y$ UNIFAC

Fuente: Nagata Isamu. (July 1962). *Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary system Chloroform-Methanol-Ethyl Acetate*. Journal of Chemical and Engineering Data. Vol. 7 (3). (pp. 367-373).

Diagrama $T - x - y$ UNIFAC Sistema Cloroformo (1) / Metanol (2)

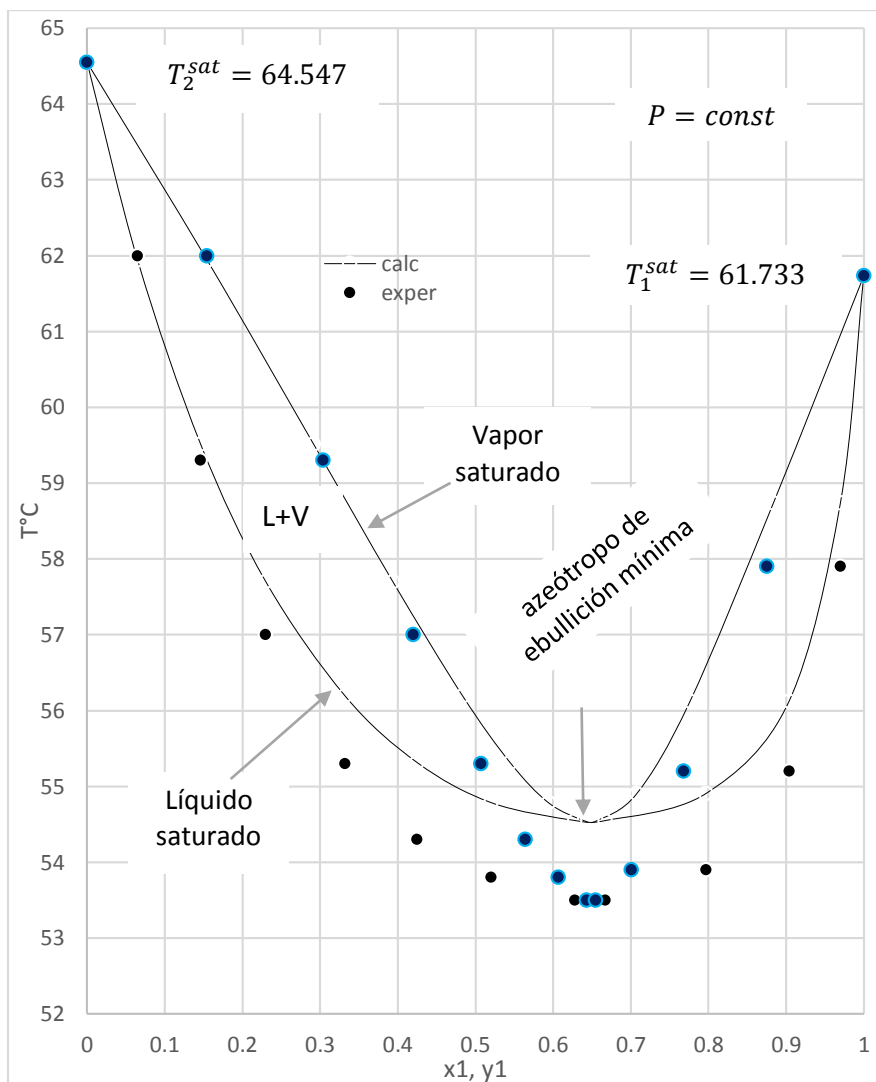


Figura 4.14. Diagrama $T - x - y$ UNIFAC

Fuente: Journal of Chemical and Engineering Data. Vol.7 (3). July 1962.

Para este sistema los datos de equilibrio líquido-vapor fueron reportados para la relación $x-y$ por Bushmakin y Kish (1967) mediante el desarrollo de la ecuación de Wohl, en este diagrama se observa que con una composición aproximada de 0.67 se forma un azeótropo de temperatura de ebullición mínima. Al comparar las predicciones de UNIFAC con los valores experimentales de este sistema se observa que los primeros valores de las composiciones son casi semejantes, sin embargo, al ir aumentando la composición los valores experimentales no son tan cercanos a los valores calculados, esto se debe a que los modelos obtenidos a partir del

desarrollo de la ecuación de Wohl son modelos empíricos mientras que el modelo de contribución de grupos UNIFAC es de los más precisos en la actualidad.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

Este trabajo se realizó con el fin de que los alumnos cuenten con un material extra con el cual puedan apoyarse ya sea durante el curso o durante su trayectoria escolar, el cual contiene una serie de ejercicios de equilibrio líquido-vapor y se desarrolló de una forma clara y precisa para la mejor comprensión del alumno.

En la actualidad se cuenta con diversos modelos que permiten predecir el equilibrio líquido-vapor, estos modelos tienen su fundamento en la energía libre de exceso llamados modelos de coeficientes de actividad, entre los cuales tenemos a los modelos empíricos más utilizados como son Margules y Van Laar los cuales son relativamente sencillos, los modelos de composición local Wilson, NRTL, y UNIQUAC y de los cuales algunos se utilizan para predecir el equilibrio líquido-líquido y por último el modelo de contribución de grupos llamado UNIFAC, estos últimos modelos son más complejos pero a la vez más confiables y pueden utilizarse para el cálculo de coeficientes de actividad para mezclas multicomponentes.

Para estos modelos de coeficientes de actividad existen simuladores de proceso por ejemplo el Aspen plus por mencionar el cual nos ayuda a la toma de decisiones para el diseño, operación y optimización de los procesos químicos, para utilizar los simuladores es necesario conocer el comportamiento de los componentes que conforman el sistema y para ello se da una serie de recomendaciones que hay que tener en cuenta para utilizar el modelo adecuado, también podemos utilizar calculadoras programables ya que hacer los cálculos a mano se requiere de mucho tiempo.

Enseguida se da una serie de recomendaciones para utilizar el modelo adecuado para el cálculo de coeficientes de actividad de acuerdo al sistema en el cual se esté trabajando:

Recomendaciones de los Modelos de Coeficientes de Actividad:

Componentes No polar + No polar: Todos los modelos (Margules, Van Laar, Wilson, UNIQUAC, y NRTL). Para estas mezclas se obtienen buenas correlaciones de datos

Componentes débilmente polares + No polar: Todos los modelos (Margules, Van Laar, Wilson, UNIQUAC, y NRTL) se pueden utilizar, sin embargo el modelo UNIQUAC es mejor para mezclas que presentan mayor desviación de la idealidad

Componentes fuertemente polares + No polar: Aunque todos los modelos (Margules, Van Laar, Wilson, UNIQUAC, y NRTL) se pueden utilizar para mezclas que presentan desviaciones de la idealidad, el modelo UNIQUAC presenta la mejor correlación para sistemas que se desvían ligeramente de la idealidad, mientras que el modelo de Wilson es mejor para mezclas que presentan mayor desviación de la idealidad

Componentes débilmente polares + débilmente polar: Todos los modelos (Margules, Van Laar, Wilson, UNIQUAC, y NRTL) se pueden utilizar, aunque el modelo UNIQUAC es mejor para mezclas que presentan mayor desviación de la idealidad

Componentes fuertemente polares + débilmente polar: Todos los modelos (Margules, Van Laar, Wilson, UNIQUAC, y NRTL) se pueden utilizar, aunque el modelo UNIQUAC es mejor para mezclas que presentan mayor desviación de la idealidad

Componentes fuertemente polares + fuertemente polar: El modelo UNIQUAC correlaciona mejor los datos, aunque con todos los modelos se obtienen resultados satisfactorios

Componentes no polares + agua: Estas mezclas generalmente tienen una solubilidad mutua limitada

Componentes débilmente polares + agua: Estas mezclas generalmente tienen una solubilidad mutua limitada

Componentes fuertemente polares + agua: El modelo UNIQUAC correlaciona mejor los datos para mezclas acuosas

Soluciones que contienen ácidos carboxílicos: El modelo de Wilson correlaciona mejor los datos para mezclas que contienen ácidos carboxílicos si los componentes son solubles mutuamente, (el modelo de Wilson no predice la división de fase líquido-líquido). Por otra parte, los modelos UNIQUAC, Van Laar, o NRTL se pueden emplear

Mezclas multicomponentes: Seleccionar el modelo que, basado en las sugerencias anteriores describa mejor los componentes dominantes en la mezcla

Fuente: Sandler, I. (2017). *Chemical, biochemical and engineering thermodynamics*. (5th edition). Hoboken, New Jersey. J.Wiley. (pp.475).

❖ Clasificación de los compuestos polares y no polares:

➤ Compuestos no polares.

Especies químicas sin momentos dipolares significativos, como la mayoría de los hidrocarburos, y algunos compuestos muy simétricos, como Tetraclorometano y Hexafluorobenceno.

➤ Compuestos débilmente polares.

Aldehídos, Éteres y Cetonas.

➤ Compuestos muy polares

Alcoholes, Aminas

Agua

Ácidos carboxílicos

Polímeros

Sistemas de electrolitos

APÉNDICE

Tabla A. Parámetros de volumen y área de superficie del grupo UNIFAC para la predicción de Equilibrio Líquido-Vapor (Gmehling, Rasmussen & Fredenslund, 1982).

Main Group	Subgroup	No.	R_k	Q_k		Sample Group Assignment
1 "CH ₂ "	CH ₃	1	0.9011	0.848	hexane:	2 CH ₃ , 4 CH ₂
	CH ₂	2	0.6744	0.540	2-methylpropane:	3 CH ₃ , 1 CH
	CH	3	0.4469	0.228	2,2-dimethylpropane:	4 CH ₃ , 1 C
	C	4	0.2195	0.000		
2 "C=C"	CH ₂ =CH	5	1.3454	1.176	1-hexene:	1 CH ₃ , 3 CH ₂ , 1 CH ₂ =CH
	CH=CH	6	1.1167	0.867	2-hexene:	2 CH ₃ , 2 CH ₂ , 1 CH=CH
	CH ₂ =C	7	1.1173	0.988	2-methyl-1-butene:	2 CH ₃ , 1 CH ₂ , 1 CH ₂ =C
	CH=C	8	0.8886	0.676	2-methyl-2-butene:	3 CH ₃ , 1 CH=C
	C=C	9	0.6605	0.485	2,3-dimethylbutene-2:	4 CH ₃ , 1 C=C
3 "ACH"	ACH	10	0.5313	0.400	benzene:	6 ACH
	AC	11	0.3652	0.120	styrene:	1 CH ₂ =CH, 5 ACH, 1 AC
4 "ACCH ₂ "	ACCH ₃	12	1.2663	0.968	toluene:	5 ACH, 1 ACCH ₃
	ACCH ₂	13	1.0396	0.660	ethylbenzene:	1 CH ₃ , 5 ACH, 1 ACCH ₂
5	ACCH	14	0.8121	0.348	cumene:	2 CH ₃ , 5 ACH, 1 ACCH
	OH	15	1.000	1.200	2-propanol:	2 CH ₃ , 1 CH, 1 OH
6 "OH"	CH ₃ OH	16	1.4311	1.432	methanol:	1 CH ₃ OH
7 "CH ₃ OH"	H ₂ O	17	0.92	1.40	water:	1 H ₂ O
8 "H ₂ O"	ACOH	18	0.8952	0.680	phenol:	5 ACH, 1 ACOH
9 "ACOH"	CH ₃ CO	19	1.6724	1.488	ketone group is 2nd carbon; 2-butanone:	1 CH ₃ , 1 CH ₂ , 1 CH ₃ CO
10 "CH ₂ CO"	CH ₂ CO	20	1.4457	1.180	ketone group is any other carbon; 3-pentanone:	2 CH ₃ , 1 CH ₂ , 1 CH ₂ CO
11 "CHO"	CHO	21	0.9980	0.948	acetaldehyde:	1 CH ₃ , 1 CHO
12 "CCOO"	CH ₃ COO	22	1.9031	1.728	butyl acetate:	1 CH ₃ , 3 CH ₂ , 1 CH ₃ COO
13 "CCOO"	CH ₂ COO	23	1.6764	1.420	butyl propanoate:	2 CH ₃ , 3 CH ₂ , 1 CH ₂ COO
14 "HCOO"	HCOO	24	1.2420	1.188	ethyl formate:	1 CH ₃ , 1 CH ₂ , 1 HCOO
15 "CH ₂ O"	CH ₃ O	25	1.1450	1.088	dimethyl ether:	1 CH ₃ , 1 CH ₃ O
	CH ₂ O	26	0.9183	0.780	diethyl ether	2 CH ₃ , 1 CH ₂ , 1 CH ₂ O
	CH—O	27	0.6908	0.468	diisopropyl ether:	4 CH ₃ , 1 CH, 1 CH—O
	FCH ₂ O	28	0.9183	1.1	tetrahydrofuran:	3 CH ₂ , 1 FCH ₂ O
16 "CNH ₂ "	CH ₃ NH ₂	29	1.5959	1.544	methylamine:	1 CH ₃ NH ₂
	CH ₂ NH ₂	30	1.3692	1.236	propylamine:	1 CH ₃ , 1 CH ₂ , 1 CH ₂ NH ₂
	CHNH ₂	31	1.1417	0.924	isopropylamine:	2 CH ₃ , 1 CHNH ₂
17 "CNH"	CH ₃ NH	32	1.4337	1.244	dimethylamine:	1 CH ₃ , 1 CH ₃ NH
	CH ₂ NH	33	1.2070	0.936	diethylamine:	2 CH ₃ , 1 CH ₂ , 1 CH ₂ NH
18 "(C) ₃ N"	CHNH	34	0.9795	0.624	diisopropylamine:	4 CH ₃ , 1 CH, 1 CHNH
	CH ₃ N	35	1.1865	0.940	trimethylamine:	2 CH ₃ , 1 CH ₃ N
	CH ₂ N	36	0.9597	0.632	triethylamine:	3 CH ₃ , 2 CH ₂ , 1 CH ₂ N
19 "ACNH ₂ "	ACNH ₂	37	1.0600	0.816	aniline:	5 ACH, 1 ACNH ₂
20 "pyridine"	C ₅ H ₅ N	38	2.9993	2.113	pyridine:	1 C ₅ H ₅ N
	C ₅ H ₄ N	39	2.8332	1.833	3-methylpyridine:	1 CH ₃ , 1 C ₅ H ₄ N
	C ₅ H ₃ N	40	2.667	1.553	2,3-dimethylpyridine:	2 CH ₃ , 1 C ₅ H ₃ N
21 "CCN"	CH ₃ CN	41	1.8701	1.724	acetonitrile:	1 CH ₃ CN
	CH ₂ CN	42	1.6434	1.416	propionitrile:	1 CH ₃ , 1 CH ₂ CN
22 "COOH"	COOH	43	1.3013	1.224	acetic acid:	1 CH ₃ , 1 COOH
	HCOOH	44	1.5280	1.532	formic acid:	1 HCOOH
23 "CCl"	CH ₂ Cl	45	1.4654	1.264	1-chlorobutane:	1 CH ₃ , 2 CH ₂ , 1 CH ₂ Cl
	CHCl	46	1.2380	0.952	2-chloropropane:	2 CH ₃ , 1 CHCl
	CCl	47	1.0060	0.724	2-chloro-2-methylpropane:	3 CH ₃ , 1 CCl

Tabla A. (Continuación).

Main Group	Subgroup	No.	R_k	Q_k		Sample Group Assignment
22	CH ₂ Cl ₂	48	2.2564	1.988	dichloromethane:	1 CH ₂ Cl ₂
"CCl ₂ "	CHCl ₂	49	2.0606	1.684	1,1-dichloroethane:	1 CH ₃ , 1 CHCl ₂
	CCl ₂	50	1.8016	1.448	2,2-dichloropropane:	2 CH ₃ , 1 CCl ₂
23	CHCl ₃	51	2.8700	2.410	chloroform:	1 CHCl ₃
"CCl ₃ "	CCl ₃	52	2.6401	2.184	1,1,1-trichloroethane:	1 CH ₃ , 1 CCl ₃
24	CCl ₄	53	3.3900	2.910	tetrachloromethane:	1 CCl ₄
"CCl ₄ "						
25	ACCl	54	1.1562	0.844	chlorobenzene:	5 ACH, 1 ACCl
"ACCl"						
26	CH ₃ NO ₂	55	2.0086	1.868	nitromethane:	1 CH ₃ NO ₂
"CNO ₂ "	CH ₂ NO ₂	56	1.7818	1.560	1-nitropropane:	1 CH ₃ , 1 CH ₂ , 1 CH ₂ NO ₂
	CHNO ₂	57	1.5544	1.248	2-nitropropane:	2 CH ₃ , 1 CHNO ₂
27	ACNO ₂	58	1.4199	1.104	nitrobenzene:	5 ACH, 1 ACNO ₂
"ACNO ₂ "						
28	CS ₂	59	2.057	1.65	carbon disulfide:	1 CS ₂
"CS ₂ "						
29	CH ₃ SH	60	1.8770	1.676	methanethiol:	1 CH ₃ SH
"CH ₃ SH"	CH ₂ SH	61	1.6510	1.368	ethanethiol:	1 CH ₃ , 1 CH ₂ SH
30						
"furfural"	furfural	62	3.1680	2.481	furfural:	1 furfural
31						
"DOH"	(CH ₂ OH) ₂	63	2.4088	2.248	1,2-ethanediol:	1(CH ₂ OH) ₂
32						
"I"	I	64	1.2640	0.992	1-iodoethane:	1 CH ₃ , 1 CH ₂ , 1 I
33						
"Br"	Br	65	0.9492	0.832	1-bromoethane:	1 CH ₃ , 1 CH ₂ , 1 Br
34	CH≡C	66	1.2920	1.088	1-hexyne:	1 CH ₃ , 3 CH ₂ , 1 CH≡C
"C≡C"	C≡C	67	1.0613	0.784	2-hexyne:	2 CH ₃ , 2 CH ₂ , 1 C≡C
35	Me ₂ SO	68	2.8266	2.472	dimethyl sulfoxide:	1 Me ₂ SO
"Me ₂ SO"						
36	ACRY	69	2.3144	2.052	acrylonitrile:	1 ACRY
"ACRY"						
37	Cl(C=C)	70	0.7910	0.724	trichloroethylene:	1 CH=C, 3 Cl(C=C)
"ClCC"						
38	ACF	71	0.6948	0.524	hexafluorobenzene:	6 ACF
"ACF"						
39						
"DMF"	DMF-1	72	3.0856	2.736	dimethylformamide:	1 DMF-1
	DMF-2	73	2.6322	2.120	diethylformamide:	2 CH ₃ , 1 DMF-2
40						
"CF ₂ "	CF ₃	74	1.4060	1.380	perfluorohexane:	2 CF ₃ , 4 CF ₂
	CF ₂	75	1.0105	0.920		
	CF	76	0.6150	0.460	perfluoromethylcyclohexane:	1 CH ₃ , 5 CH ₂ , 1 CF

Fuente: Walas. M. (1985). *Phase equilibria in chemical engineering*. Butterworth London. (pp. 613-615)

Tabla B. Parámetros de interacción del grupo UNIFAC para la predicción de equilibrio líquido-vapor (Gmehling, Rasmussen, & Fredenslund 1982). American Chemical Society.

	1	2	3	4	5	6	7	8
1 CH ₂	0.0	-200.0	61.13	76.50	986.5	697.2	1318.0	1333.0
2 C=C	2520.0	0.0	340.7	4102.0	693.9	1509.0	634.2	547.4
3 ACH	-11.12	-94.78	0.0	167.0	636.1	637.3	903.8	1329.0
4 ACCH ₂	-69.70	-269.7	-146.8	0.0	803.2	603.2	5695.0	884.9
5 OH	156.4	8694.0	89.60	25.82	0.0	-137.1	353.5	-259.7
6 CH ₃ OH	16.51	-52.39	-50.00	-44.50	249.1	0.0	-181.0	-101.7
7 H ₂ O	300.0	692.7	362.3	377.6	-229.1	289.6	0.0	324.5
8 ACOH	275.8	1665.0	25.34	244.2	-451.6	-265.2	-601.8	0.0
9 CH ₂ CO	26.76	-82.92	140.1	365.8	164.5	108.7	472.5	-133.1
10 CHO	505.7	n.a.	n.a.	n.a.	-404.8	-340.2	232.7	n.a.
11 CCOO	114.8	269.3	85.84	-170.0	245.4	249.6	10000.0	-36.72
12 HCOO	90.49	91.65	n.a.	n.a.	191.2	155.7	n.a.	n.a.
13 CH ₂ O	83.36	76.44	52.13	65.69	237.7	339.7	-314.7	n.a.
14 CNH ₂	-30.48	79.40	-44.85	n.a.	-164.0	-481.7	-330.4	n.a.
15 CNH	65.33	-41.32	-22.31	223.0	-150.0	-500.4	-448.2	n.a.
16 (C) ₃ N	-83.98	-188.0	-223.9	109.9	28.60	-406.8	-598.8	n.a.
17 ACNH ₂	5339.0	n.a.	650.4	979.8	529.0	5.182	-339.5	n.a.
18 pyridine	-101.6	n.a.	31.87	49.80	-132.3	-378.2	-332.9	-341.6
19 CCN	24.82	34.78	-22.97	-138.4	185.4	157.8	242.8	n.a.
20 COOH	315.3	349.2	62.32	268.2	-151.0	1020.0	-66.17	n.a.
21 CCl	91.46	-24.36	4.680	122.9	562.2	529.0	698.2	n.a.
22 CCl ₂	34.01	-52.71	121.3	n.a.	747.7	669.9	708.7	n.a.
23 CCl ₃	36.70	-185.1	288.5	33.61	742.1	649.1	826.7	n.a.
24 CCl ₄	-78.45	-293.7	-4.700	134.7	856.3	860.1	1201.0	10000.
25 ACCl	-141.3	-203.2	-237.7	375.5	246.9	661.6	920.4	n.a.
26 CNO ₂	-32.69	-49.92	10.38	-97.05	341.7	252.6	417.9	n.a.
27 ACNO ₂	5541.0	n.a.	1824.0	-127.8	561.6	n.a.	360.7	n.a.
28 CS ₂	-52.65	16.62	21.50	40.68	823.5	914.2	1081.0	n.a.
29 CH ₃ SH	-7.481	n.a.	28.41	n.a.	461.6	382.8	n.a.	n.a.
30 furfural	-25.31	n.a.	157.3	404.3	521.6	n.a.	23.48	n.a.
31 DOH	140.0	n.a.	221.4	150.6	267.6	n.a.	0.0	838.4
32 I	128.0	n.a.	58.68	n.a.	501.3	n.a.	n.a.	n.a.
33 Br	-31.52	n.a.	155.6	291.1	721.9	n.a.	n.a.	n.a.
34 C≡C	-72.88	-184.4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
35 Me ₂ SO	50.49	n.a.	-2.504	-143.2	-25.87	695.0	-240.0	n.a.
36 ACRY	-165.9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	386.6	n.a.
37 ClCC	41.90	-3.167	-75.67	n.a.	640.9	726.7	n.a.	n.a.
38 ACF	-5.132	n.a.	-237.2	-157.3	649.7	645.9	n.a.	n.a.
39 DMF	-31.95	37.70	-133.9	-240.2	64.16	172.2	-287.1	n.a.
40 CF ₂	147.3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

	9	10	11	12	13	14	15	16
1 CH ₂	476.4	677.0	232.1	741.4	251.5	391.5	255.7	206.6
2 C=C	524.5	n.a.	71.23	468.7	289.3	396.0	273.6	658.8
3 ACH	25.77	n.a.	5.994	n.a.	32.14	161.7	122.8	90.49
4 ACCH ₂	-52.10	n.a.	5688.0	n.a.	213.1	n.a.	-49.29	23.50
5 OH	84.00	441.8	101.1	193.1	28.06	83.02	42.70	-323.0
6 CH ₃ OH	23.39	306.4	-10.72	193.4	-180.6	359.3	266.0	53.90
7 H ₂ O	-195.4	-257.3	14.42	n.a.	540.5	48.89	168.0	304.0
8 ACOH	-356.1	n.a.	-449.4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
9 CH ₂ CO	0.0	-37.36	-213.7	n.a.	5.202	n.a.	n.a.	n.a.
10 CHO	128.0	0.0	n.a.	n.a.	304.1	n.a.	n.a.	n.a.
11 CCOO	372.2	n.a.	0.0	372.9	-235.7	n.a.	-73.50	n.a.
12 HCOO	n.a.	n.a.	-261.1	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Tabla B. (Continuación).

	9	10	11	12	13	14	15	16
13 CH ₂ O	52.38	-7.838	461.3	n.a.	0.0	n.a.	141.7	n.a.
14 CNH ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0	63.72	-41.11
15 CNH	n.a.	n.a.	136.0	n.a.	-49.30	108.8	0.0	-189.2
16 (C) ₃ N	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	38.89	865.9	0.0
17 ACNH ₂	-399.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
18 pyridine	-51.54	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
19 CCN	-287.5	n.a.	-266.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
20 COOH	-297.8	n.a.	-256.3	312.5	-338.5	n.a.	n.a.	n.a.
21 CCl	286.3	-47.51	n.a.	n.a.	225.4	n.a.	n.a.	n.a.
22 CCl ₂	423.2	n.a.	-132.9	n.a.	-197.7	n.a.	n.a.	-141.4
23 CCl ₃	552.1	n.a.	176.5	488.9	-20.93	n.a.	n.a.	-293.7
24 CCl ₄	372.0	n.a.	129.5	n.a.	113.9	261.1	91.13	-126.0
25 ACCl	128.1	n.a.	-246.3	n.a.	n.a.	203.5	-108.4	1088.0
26 CNO ₂	-142.6	n.a.	n.a.	n.a.	-94.49	n.a.	n.a.	n.a.
27 ACNO ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
28 CS ₂	303.7	n.a.	243.8	n.a.	112.4	n.a.	n.a.	n.a.
29 CH ₃ SH	160.6	n.a.	n.a.	239.8	63.71	106.7	n.a.	n.a.
30 furfural	317.5	n.a.	-146.3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
31 DOH	n.a.	n.a.	152.0	n.a.	9.207	n.a.	n.a.	n.a.
32 I	138.0	n.a.	21.92	n.a.	476.6	n.a.	n.a.	n.a.
33 Br	-142.6	n.a.	n.a.	n.a.	736.4	n.a.	n.a.	n.a.
34 C≡C	443.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
35 Me ₂ SO	110.4	n.a.	41.57	n.a.	-122.1	n.a.	n.a.	n.a.
36 ACRY	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
37 CICC	-8.671	n.a.	-18.87	n.a.	-209.3	n.a.	n.a.	n.a.
38 ACF	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
39 DMF	97.04	n.a.	n.a.	n.a.	-158.2	n.a.	n.a.	n.a.
40.CF ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

	17	18	19	20	21	22	23	24
1 CH ₂	1245.0	287.7	597.0	663.5	35.93	53.76	24.90	104.3
2 C=C	n.a.	n.a.	405.9	730.4	99.61	337.1	4584.0	5831.0
3 ACH	668.2	-4.449	212.5	537.4	-18.81	-144.4	-231.9	3.000
4 ACCH ₂	764.7	52.80	6096.0	603.8	-114.1	n.a.	-12.14	-141.3
5 OH	-348.2	170.0	6.712	199.0	75.62	-112.1	-98.12	143.1
6 CH ₃ OH	335.5	580.5	36.23	-289.5	-38.32	-102.5	-139.4	-67.80
7 H ₂ O	213.0	459.0	112.6	-14.09	325.4	370.4	353.7	497.5
8 ACOH	n.a.	-305.5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1827.0
9 CH ₂ CO	937.9	165.1	481.7	669.4	-191.7	-284.0	-354.6	-39.20
10 CHO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	751.9	n.a.	n.a.	n.a.
11 CCOO	n.a.	n.a.	494.6	660.2	n.a.	108.9	-209.7	54.47
12 HCOO	n.a.	n.a.	n.a.	-356.3	n.a.	n.a.	-287.2	n.a.
13 CH ₂ O	n.a.	n.a.	n.a.	664.6	301.1	137.8	-154.3	47.67
14 CNH ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-99.81
15 CNH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	71.23
16 (C) ₃ N	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-73.85	-352.9	-8.283
17 ACNH ₂	0.0	n.a.	-216.8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	8455.0
18 pyridine	n.a.	0.0	-169.7	-153.7	n.a.	-351.6	-114.7	-165.1
19 CCN	617.1	134.3	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	-15.62	-54.86
20 COOH	n.a.	-313.5	n.a.	0.0	44.42	-183.4	76.75	212.7
21 CCl	n.a.	n.a.	n.a.	326.4	0.0	108.3	249.2	62.42
22 CCl ₂	n.a.	587.3	n.a.	1821.0	-84.53	0.0	0.0	56.33
23 CCl ₃	n.a.	18.98	74.04	1346.0	-157.1	0.0	0.0	-30.10
24 CCl ₄	1301.0	309.2	492.0	689.0	11.80	17.97	51.90	0.0
25 ACCl	323.3	n.a.	356.9	n.a.	-314.9	n.a.	n.a.	-255.4

Tabla B. (Continuación).

	17	18	19	20	21	22	23	24
26 CNO ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-34.68
27 ACNO ₂	5250.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	514.6
28 CS ₂	n.a.	n.a.	335.7	n.a.	-73.09	n.a.	-26.06	-60.71
29 CH ₃ SH	n.a.	n.a.	125.7	n.a.	-27.94	n.a.	n.a.	n.a.
30 furfural	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	48.48	-133.1
31 DOH	164.4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
32 I	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-40.82	21.76	48.49
33 Br	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1169.0	n.a.	n.a.	225.8
34 C≡C	n.a.	n.a.	329.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
35 Me ₂ SO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-215.0	-343.6	-58.43
36 ACRY	n.a.	n.a.	-42.31	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
37 CICC	n.a.	n.a.	298.4	2344.0	201.7	n.a.	85.32	143.2
38 ACF	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-124.6
39 DMF	335.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-186.7
40 CF ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	25	26	27	28	29	30	31	32
1 CH ₂	321.5	661.5	543.0	153.6	184.4	354.5	3025.0	335.8
2 C=C	959.7	542.1	n.a.	76.30	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
3 ACH	538.2	168.0	194.9	52.07	-10.43	-64.69	210.4	113.3
4 ACCH ₂	-126.9	3629.0	4448.0	-9.451	n.a.	-20.36	4975.0	n.a.
5 OH	287.8	61.11	157.1	477.0	147.5	-120.5	-318.9	313.5
6 CH ₃ OH	17.12	75.14	n.a.	-31.09	37.84	n.a.	n.a.	n.a.
7 H ₂ O	678.2	220.6	399.5	887.1	n.a.	188.0	0.0	n.a.
8 ACOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-687.1	n.a.
9 CH ₂ CO	174.5	137.5	n.a.	216.1	-46.28	-163.7	n.a.	53.59
10 CHO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
11 CCOO	629.0	n.a.	n.a.	183.0	n.a.	202.3	-101.7	148.3
12 HCOO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	4.339	n.a.	n.a.	n.a.
13 CH ₂ O	n.a.	95.18	n.a.	140.9	-8.538	n.a.	-20.11	-149.5
14 CNH ₂	68.81	n.a.	n.a.	n.a.	-70.14	n.a.	n.a.	n.a.
15 CNH	4350.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
16 (C) ₃ N	-86.36	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
17 ACNH ₂	699.1	n.a.	-62.73	n.a.	n.a.	n.a.	125.3	n.a.
18 pyridine	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
19 CCN	52.31	n.a.	n.a.	230.9	21.37	n.a.	n.a.	n.a.
20 COOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
21 CCl	464.4	n.a.	n.a.	450.1	59.02	n.a.	n.a.	n.a.
22 CCl ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	177.6
23 CCl ₃	n.a.	n.a.	n.a.	116.6	n.a.	-64.38	n.a.	86.40
24 CCl ₄	475.8	490.9	534.7	132.2	n.a.	546.7	n.a.	247.8
25 ACCl	0.0	-154.5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
26 CNO ₂	794.4	0.0	533.2	n.a.	n.a.	n.a.	139.8	304.3
27 ACNO ₂	n.a.	-85.12	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
28 CS ₂	n.a.	n.a.	n.a.	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
29 CH ₃ SH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0	n.a.	n.a.	n.a.
30 furfural	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0	n.a.	n.a.
31 DOH	n.a.	481.3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0	n.a.
32 I	n.a.	64.28	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0
33 Br	224.0	125.3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
34 C≡C	n.a.	174.4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
35 Me ₂ SO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	85.70	n.a.	535.8	n.a.
36 ACRY	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
37 CICC	n.a.	313.8	n.a.	167.9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Tabla B. (Continuación).

	25	26	27	28	29	30	31	32
38 ACF	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
39 DMF	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-71.00	n.a.	-191.7	n.a.
40 CF ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	33	34	35	36	37	38	39	40
1 CH ₂	479.5	298.9	526.5	689.0	-0.505	125.8	485.3	-2.859
2 C=C	n.a.	523.6	n.a.	n.a.	237.3	n.a.	320.4	n.a.
3 ACH	-13.59	n.a.	169.9	n.a.	69.11	389.3	245.6	n.a.
4 ACCH ₂	-171.3	n.a.	4284.0	n.a.	n.a.	101.4	5629.0	n.a.
5 OH	133.4	n.a.	-202.1	n.a.	253.9	44.78	-143.9	n.a.
6 CH ₃ OH	n.a.	n.a.	-399.3	n.a.	-21.22	-48.25	-172.4	n.a.
7 H ₂ O	n.a.	n.a.	-139.0	160.8	n.a.	n.a.	319.0	n.a.
8 ACOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
9 CH ₂ CO	245.2	-246.6	-44.58	n.a.	-44.42	n.a.	-61.70	n.a.
10 CHO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
11 CCOO	n.a.	n.a.	52.08	n.a.	-23.30	n.a.	n.a.	n.a.
12 HCOO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
13 CH ₂ O	-202.3	n.a.	172.1	n.a.	145.6	n.a.	254.8	n.a.
14 CNH ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
15 CNH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
16 (C) ₃ N	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
17 ACNH ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-293.1	n.a.
18 pyridine	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
19 CCN	n.a.	-203.0	n.a.	81.57	-19.14	n.a.	n.a.	n.a.
20 COOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-90.87	n.a.	n.a.	n.a.
21 CCl	-125.9	n.a.	n.a.	n.a.	-58.77	n.a.	n.a.	n.a.
22 CCl ₂	n.a.	n.a.	215.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
23 CCl ₃	n.a.	n.a.	363.7	n.a.	-79.54	n.a.	n.a.	n.a.
24 CCl ₄	41.94	n.a.	337.7	n.a.	-86.85	215.2	498.6	n.a.
25 ACCl	-60.70	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
26 CNO ₂	10.17	-27.70	n.a.	n.a.	48.40	n.a.	n.a.	n.a.
27 ACNO ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
28 CS ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-47.37	n.a.	n.a.	n.a.
29 CH ₃ SH	n.a.	n.a.	31.66	n.a.	n.a.	n.a.	78.92	n.a.
30 furfural	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
31 DOH	n.a.	n.a.	-417.2	n.a.	n.a.	n.a.	302.2	n.a.
32 I	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
33 Br	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
34 C≡C	n.a.	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-119.8	n.a.
35 Me ₂ SO	n.a.	n.a.	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	-97.71	n.a.
36 ACRY	n.a.	n.a.	n.a.	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
37 ClCC	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0	n.a.	n.a.	n.a.
38 ACF	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0	n.a.	n.a.
39 DMF	n.a.	6.699	136.6	n.a.	n.a.	n.a.	0.0	n.a.
40 CF ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0

Fuente: Walas. M. (1985). *Phase equilibria in chemical engineering*. Butterworth London. (pp. 615-619)

Tabla C1. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection DECHEMA.
(Aliphatic hydrocarbons supplement 1. Vol. 1, Part. 6c)

(1) METHYLCYCLOHEXANE C7H14

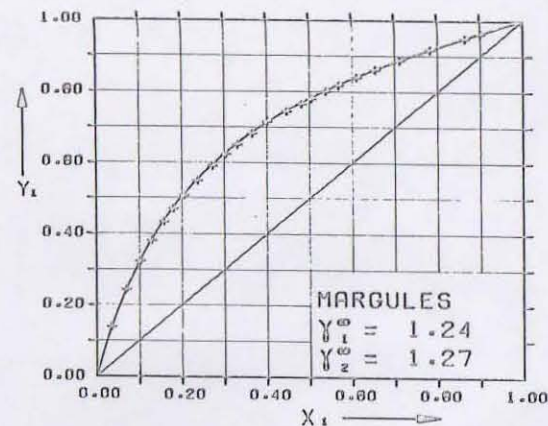
 (2) P-XYLENE C8H10

 +++++ ANTOINE CONSTANTS REGION +++++
 (1) 6.83900 1278.570 222.168 -36- 102 C METHOD 1 +
 (2) 6.99053 1453.430 215.310 27- 166 C METHOD 2 -
 CONSISTENCY

TEMPERATURE= 75.00 DEGREE C

LIT: PENA M.D., COMPOSTIZO A., COLIN A.C.,
 J.CHEM.THERMODYN. 11,447 (1979).

CONSTANTS: A12 A21 ALPHA12
 MARGULES 0.2167 0.2385
 VAN LAAR 0.2166 0.2400
 WILSON -16.6378 183.4446
 NRTL 196.0255 -29.7148 0.3053
 UNIQUAC 142.7454 -93.8915



EXPERIMENTAL DATA		MARGULES		VAN LAAR		WILSON		NRTL		UNIQUAC		
P MM HG	X1	Y1	DIFF P	DIFF Y1	DIFF P	DIFF Y1	DIFF P	DIFF Y1	DIFF P	DIFF Y1	DIFF P	DIFF Y1
96.54	0.0	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0
108.06	0.0357	0.1387	-0.06	-0.0000	-0.05	-0.0000	-0.05	-0.0000	-0.06	-0.0001	-0.06	-0.0001
118.99	0.0705	0.2439	-0.07	-0.0017	-0.06	-0.0016	-0.06	-0.0016	-0.07	-0.0017	-0.07	-0.0017
128.66	0.1030	0.3237	-0.33	-0.0035	-0.32	-0.0035	-0.32	-0.0035	-0.33	-0.0035	-0.33	-0.0035
136.71	0.1305	0.3815	-0.48	-0.0045	-0.47	-0.0045	-0.47	-0.0045	-0.48	-0.0045	-0.48	-0.0045
144.98	0.1592	0.4331	-0.57	-0.0063	-0.55	-0.0063	-0.56	-0.0063	-0.57	-0.0063	-0.57	-0.0063
151.36	0.1816	0.4703	-0.58	-0.0062	-0.56	-0.0062	-0.57	-0.0062	-0.58	-0.0062	-0.58	-0.0062
158.40	0.2072	0.5079	-0.71	-0.0068	-0.70	-0.0068	-0.71	-0.0068	-0.72	-0.0069	-0.72	-0.0068
166.95	0.2380	0.5502	-0.61	-0.0056	-0.60	-0.0056	-0.61	-0.0056	-0.62	-0.0057	-0.62	-0.0057
176.27	0.2734	0.5907	-0.77	-0.0069	-0.76	-0.0069	-0.77	-0.0069	-0.78	-0.0069	-0.78	-0.0069
184.63	0.3051	0.6245	-0.71	-0.0065	-0.71	-0.0065	-0.72	-0.0065	-0.72	-0.0065	-0.72	-0.0065
191.49	0.3321	0.6506	-0.78	-0.0062	-0.78	-0.0062	-0.79	-0.0063	-0.79	-0.0062	-0.79	-0.0062
200.32	0.3671	0.6815	-0.76	-0.0059	-0.76	-0.0059	-0.78	-0.0059	-0.77	-0.0059	-0.77	-0.0059
210.70	0.4020	0.7155	1.02	0.0005	1.01	0.0004	0.99	0.0004	1.00	0.0004	1.00	0.0004
219.96	0.4477	0.7431	-0.73	-0.0047	-0.75	-0.0047	-0.77	-0.0048	-0.75	-0.0047	-0.76	-0.0047
227.75	0.4817	0.7648	-0.97	-0.0052	-0.99	-0.0053	-1.02	-0.0053	-1.00	-0.0052	-1.00	-0.0052
233.32	0.5051	0.7797	-0.85	-0.0047	-0.88	-0.0047	-0.91	-0.0048	-0.88	-0.0047	-0.89	-0.0047
241.30	0.5388	0.8000	-0.63	-0.0039	-0.66	-0.0040	-0.69	-0.0040	-0.66	-0.0040	-0.67	-0.0040
248.47	0.5695	0.8173	-0.43	-0.0034	-0.47	-0.0035	-0.50	-0.0035	-0.47	-0.0034	-0.48	-0.0034
258.10	0.6114	0.8396	-0.21	-0.0026	-0.25	-0.0027	-0.29	-0.0027	-0.25	-0.0027	-0.26	-0.0027
267.98	0.6552	0.8612	-0.03	-0.0021	-0.08	-0.0021	-0.11	-0.0022	-0.07	-0.0021	-0.08	-0.0021
281.03	0.7123	0.8877	0.51	-0.0013	0.47	-0.0013	0.43	-0.0013	0.47	-0.0013	0.46	-0.0013
296.59	0.7838	0.9175	0.56	-0.0013	0.52	-0.0013	0.49	-0.0013	0.52	-0.0013	0.52	-0.0013
314.08	0.8653	0.9489	0.44	-0.0017	0.42	-0.0017	0.40	-0.0017	0.42	-0.0017	0.41	-0.0017
321.94	0.9014	0.9629	0.49	-0.0013	0.47	-0.0013	0.45	-0.0012	0.47	-0.0013	0.47	-0.0013
342.99	1.0000	1.0000	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0
MEAN DEVIATION:			0.55	0.0039	0.55	0.0039	0.56	0.0039	0.56	0.0039	0.56	0.0039
MAX. DEVIATION:			1.02	0.0069	1.01	0.0069	1.02	0.0069	1.00	0.0069	1.00	0.0069

THE FOLLOWING ANTOINE CONSTANT(S) A WERE USED FOR FITTING THE DATA:

COMPONENT 1 A= 6.83780
 COMPONENT 2 A= 6.99119

Tabla C2. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection DECHEMA.
(Aliphatic hydrocarbons. Vol. 1. Part. 6b)

```

(1) HEXAFLUOROBENZENE                                C6F6
-----
(2) METHYLCYCLOHEXANE                                C7H14
-----

+++++ ANTOINE CONSTANTS          REGION +++++
(1)  7.03295 1227.984  215.491  5- 114 C  METHOD 1  +
(2)  6.83900 1278.570  222.168 -36- 102 C  METHOD 2  +

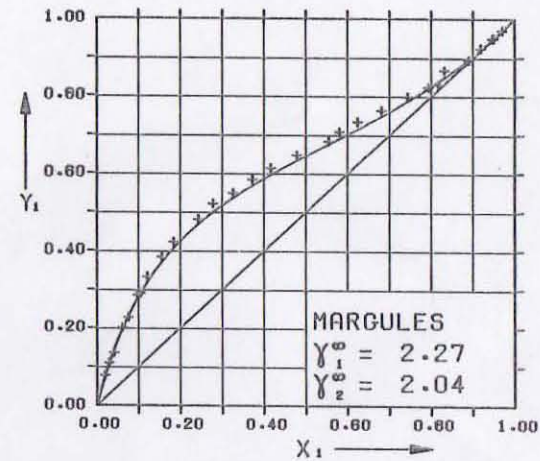
CONSISTENCY

PRESSURE=  760.00 MM HG  (  1.013 BAR  )

LIT: CHINIKAMALA A., HOUTH G.N., TAYLOR Z.L.
     J.CHEM.ENG.DATA 18,322(1973).

CONSTANTS:      A12          A21          ALPHA12

MARGULES        0.8194        0.7136
VAN LAAR        0.8204        0.7169
WILSON          529.6536        95.9746
NRTL           77.4955        528.1888        0.2994
UNIQUAC        -150.2853       353.7450
    
```



EXPERIMENTAL DATA			MARGULES		VAN LAAR		WILSON		NRTL		UNIQUAC	
T DEG C	X1	Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1
100.00	0.0	0.0	-0.85	0.0	-0.85	0.0	-0.85	0.0	-0.85	0.0	-0.85	0.0
98.77	0.0193	0.0770	-0.04	0.0027	-0.03	0.0026	-0.04	0.0028	-0.05	0.0030	-0.05	0.0030
97.80	0.0296	0.1097	-0.03	0.0009	-0.03	0.0008	-0.04	0.0011	-0.05	0.0013	-0.05	0.0012
97.10	0.0411	0.1357	0.27	-0.0082	0.27	-0.0082	0.26	-0.0079	0.25	-0.0077	0.26	-0.0078
95.30	0.0613	0.1999	0.05	0.0020	0.04	0.0020	0.04	0.0024	0.03	0.0024	0.04	0.0023
94.24	0.0755	0.2270	-0.03	-0.0042	-0.03	-0.0041	-0.03	-0.0037	-0.04	-0.0038	-0.03	-0.0039
92.50	0.0976	0.2842	-0.40	0.0074	-0.41	0.0076	-0.41	0.0082	-0.40	0.0078	-0.40	0.0076
92.37	0.1047	0.2903	-0.13	0.0002	-0.13	0.0004	-0.14	0.0011	-0.13	0.0007	-0.12	0.0004
91.06	0.1210	0.3317	-0.58	0.0133	-0.59	0.0135	-0.59	0.0144	-0.58	0.0138	-0.57	0.0135
89.66	0.1558	0.3832	-0.39	0.0125	-0.40	0.0128	-0.41	0.0141	-0.38	0.0132	-0.37	0.0129
88.63	0.1839	0.4217	-0.33	0.0152	-0.34	0.0156	-0.36	0.0171	-0.32	0.0162	-0.31	0.0159
86.70	0.2424	0.4802	-0.42	0.0123	-0.44	0.0126	-0.46	0.0147	-0.41	0.0137	-0.41	0.0134
85.49	0.2777	0.5204	-0.73	0.0215	-0.75	0.0219	-0.77	0.0241	-0.73	0.0232	-0.72	0.0229
84.62	0.3256	0.5480	-0.57	0.0121	-0.59	0.0124	-0.61	0.0148	-0.57	0.0141	-0.56	0.0138
83.70	0.3720	0.5832	-0.65	0.0155	-0.67	0.0156	-0.69	0.0181	-0.65	0.0177	-0.65	0.0173
82.92	0.4162	0.6124	-0.75	0.0168	-0.76	0.0169	-0.78	0.0192	-0.75	0.0191	-0.75	0.0188
82.21	0.4782	0.6461	-0.65	0.0141	-0.66	0.0140	-0.67	0.0160	-0.65	0.0163	-0.65	0.0160
81.68	0.5543	0.6819	-0.36	0.0071	-0.36	0.0068	-0.37	0.0083	-0.36	0.0091	-0.36	0.0088
81.22	0.5797	0.7067	-0.58	0.0176	-0.59	0.0173	-0.59	0.0187	-0.58	0.0195	-0.59	0.0193
80.87	0.6234	0.7325	-0.57	0.0187	-0.57	0.0183	-0.57	0.0194	-0.57	0.0203	-0.57	0.0201
80.61	0.6805	0.7618	-0.41	0.0146	-0.41	0.0142	-0.41	0.0150	-0.41	0.0158	-0.41	0.0157
80.32	0.7430	0.7968	-0.33	0.0106	-0.33	0.0103	-0.33	0.0108	-0.33	0.0115	-0.34	0.0114
80.06	0.7928	0.8220	-0.36	0.0023	-0.36	0.0021	-0.36	0.0023	-0.37	0.0029	-0.37	0.0027
79.87	0.8177	0.8297	-0.46	-0.0078	-0.46	-0.0080	-0.46	-0.0078	-0.47	-0.0074	-0.47	-0.0076
79.95	0.8314	0.8656	-0.34	0.0179	-0.34	0.0178	-0.33	0.0179	-0.34	0.0183	-0.35	0.0182
79.81	0.8896	0.8935	-0.36	-0.0004	-0.35	-0.0004	-0.35	-0.0004	-0.36	-0.0004	-0.37	-0.0004
80.01	0.9187	0.9229	-0.14	0.0036	-0.13	0.0037	-0.13	0.0037	-0.14	0.0036	-0.14	0.0035
79.85	0.9471	0.9483	-0.31	0.0026	-0.30	0.0027	-0.30	0.0027	-0.31	0.0026	-0.31	0.0025
79.87	0.9494	0.9494	-0.29	0.0015	-0.29	0.0016	-0.28	0.0016	-0.29	0.0014	-0.29	0.0014
79.97	0.9706	0.9693	-0.22	0.0004	-0.22	0.0005	-0.21	0.0004	-0.22	0.0003	-0.22	0.0003

Tabla C2. (Continuación)

STATION	ELEVATION	DEPTH	TEMPERATURE	WIND	WIND DIRECTION	WIND VELOCITY	WIND VELOCITY	WIND VELOCITY	WIND VELOCITY	WIND VELOCITY	WIND VELOCITY	WIND VELOCITY
80.25	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
MEAN DEVIATION:			0.37	0.0091	0.37	0.0091	0.38	0.0100	0.37	0.0099	0.37	0.0097
MAX. DEVIATION:			0.75	0.0215	0.76	0.0219	0.78	0.0241	0.75	0.0232	0.75	0.0229

STATION	ELEVATION	DEPTH	TEMPERATURE	WIND	WIND DIRECTION	WIND VELOCITY	WIND VELOCITY	WIND VELOCITY	WIND VELOCITY	WIND VELOCITY	WIND VELOCITY	WIND VELOCITY
81.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
82.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
83.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
84.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
85.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
86.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
87.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
88.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
89.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
90.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
91.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
92.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
93.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
94.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
95.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
96.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
97.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
98.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
99.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
100.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0

STATION	ELEVATION	DEPTH	TEMPERATURE	WIND	WIND DIRECTION	WIND VELOCITY	WIND VELOCITY	WIND VELOCITY	WIND VELOCITY	WIND VELOCITY	WIND VELOCITY	WIND VELOCITY
101.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
102.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
103.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
104.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
105.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
106.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
107.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
108.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
109.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0
110.01	1.0000	1.0000	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0	-0.01	0.0

1. CHECK THE ONLY IN THE...

2. THE CRITICALITY OF THE...

3. THE CRITICALITY OF THE...

4. THE CRITICALITY OF THE...

5. THE CRITICALITY OF THE...

6. THE CRITICALITY OF THE...

7. THE CRITICALITY OF THE...

8. THE CRITICALITY OF THE...

9. THE CRITICALITY OF THE...

10. THE CRITICALITY OF THE...

Tabla C3. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. DECHEMA.
(Organic hydroxy compounds: Alcohols, supplement 1. Vol. 1. Part. 2c)

(1) METHANOL CH4O

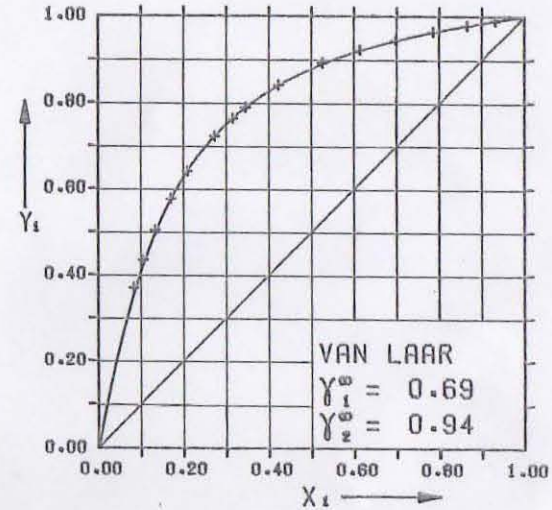
(2) 2-BUTANOL C4H10O

+++++ ANTOINE CONSTANTS REGION +++++ CONSISTENCY
(1) 7.76879 1408.360 223.600 25- 56 C METHOD 1 +
(2) 7.47429 1314.188 186.500 25- 120 C METHOD 2 +

TEMPERATURE= 25.00 DEGREE C

LIT: POLAK J., MURAKAMI S., LAM V.T., PFLUG H.D., ,
CAN. J. CHEM. 48, 2457 (1970).

CONSTANTS: A12 A21 ALPHA12
MARGULES -0.2090 0.0027
VAN LAAR -0.3752 -0.0631
WILSON -90.4522 599.7362
NRTL -308.5610 285.4420 0.3036
UNIQUAC 471.8070 -279.7321



P MM HG	EXPERIMENTAL DATA		MARGULES		VAN LAAR		WILSON		NRTL		UNIQUAC	
	X1	Y1	DIFF P	DIFF Y1	DIFF P	DIFF Y1	DIFF P	DIFF Y1	DIFF P	DIFF Y1	DIFF P	DIFF Y1
25.55	0.0837	0.3697	-0.29	0.0142	-0.09	0.0158	-0.66	0.0062	-0.71	0.0050	-0.66	0.0062
27.67	0.1058	0.4333	-0.33	0.0127	-0.25	0.0106	-0.71	0.0066	-0.78	0.0052	-0.71	0.0065
30.54	0.1337	0.5032	-0.28	0.0121	-0.35	0.0070	-0.62	0.0085	-0.70	0.0071	-0.63	0.0085
34.23	0.1705	0.5756	-0.43	0.0073	-0.66	0.0006	-0.67	0.0069	-0.76	0.0058	-0.67	0.0069
38.32	0.2093	0.6399	-0.52	0.0055	-0.86	-0.0010	-0.60	0.0077	-0.69	0.0069	-0.60	0.0077
45.31	0.2734	0.7212	-0.67	0.0027	-1.03	-0.0016	-0.43	0.0073	-0.47	0.0074	-0.43	0.0073
50.02	0.3157	0.7629	-0.79	0.0014	-1.06	-0.0011	-0.24	0.0066	-0.31	0.0073	-0.34	0.0066
53.39	0.3453	0.7883	-0.83	0.0013	-1.00	-0.0002	-0.26	0.0064	-0.16	0.0075	-0.26	0.0065
62.07	0.4224	0.8403	-1.10	-0.0001	-0.95	0.0005	-0.33	0.0040	0.05	0.0061	-0.33	0.0040
74.07	0.5256	0.8912	-1.04	0.0002	-0.47	0.0018	-0.40	0.0019	0.52	0.0047	-0.40	0.0019
84.33	0.6140	0.9223	-0.83	0.0000	-0.03	0.0015	-0.64	-0.0001	0.81	0.0027	-0.65	-0.0001
93.81	0.6977	0.9455	-0.65	0.0004	0.18	0.0012	-1.07	-0.0009	0.81	0.0014	-1.07	-0.0009
103.65	0.7858	0.9647	-0.37	0.0002	0.28	0.0003	-1.33	-0.0012	0.68	0.0000	-1.32	-0.0012
112.47	0.8654	0.9789	-0.06	-0.0002	0.33	-0.0005	-1.08	-0.0009	0.53	-0.0009	-1.06	-0.0009
119.64	0.9320	0.9897	0.01	-0.0002	0.17	-0.0005	-0.58	-0.0000	0.24	-0.0008	-0.56	-0.0000
MEAN DEVIATION:			0.55	0.0039	0.51	0.0029	0.65	0.0044	0.55	0.0046	0.65	0.0043
MAX. DEVIATION:			1.10	0.0143	1.06	0.0158	1.33	0.0085	0.81	0.0075	1.32	0.0085

Tabla C4. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. DECHEMA.
(Organic hydroxy compounds: Alcohols, supplement 1. Vol. 1. Part. 2c)

(1) METHANOL CH4O

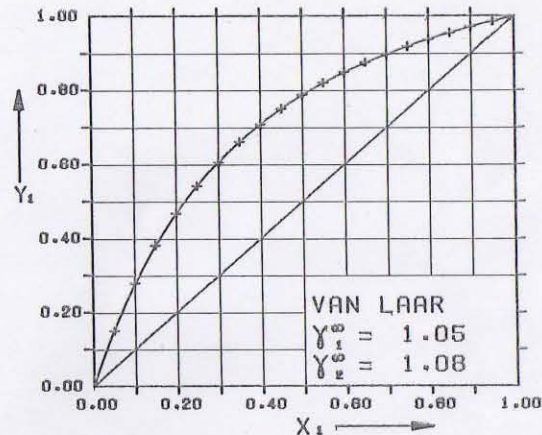
(2) 1-PROPANOL C3H8O

+++++ ANTOINE CONSTANTS REGION +++++
(1) 7.97010 1521.230 233.970 65- 214 C METHOD 1 +
(2) 7.74416 1437.686 198.463 60- 105 C METHOD 2 +

PRESSURE= 760.00 MM HG (1.013 BAR)

LIT: KOJIMA K., TOCHIGI K., SEKI H., WATASE K.
KAGAKU KOGAKU 32,149(1968).

CONSTANTS: A12 A21 ALPHA12
MARGULES 0.0393 0.0732
VAN LAAR 0.0441 0.0756
WILSON 272.4310 -207.7119
NRTL 424.4330 -323.4258 0.3050
UNIQUAC -82.9414 181.1630



EXPERIMENTAL DATA			MARGULES		VAN LAAR		WILSON		NRTL		UNIQUAC	
T DEG C	X1	Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1
97.12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
94.26	0.0500	0.1487	0.06	-0.0016	0.07	-0.0020	0.05	-0.0015	0.07	-0.0020	0.05	-0.0015
91.46	0.1000	0.2785	-0.06	0.0035	-0.05	0.0032	-0.07	0.0039	-0.04	0.0032	-0.07	0.0039
89.01	0.1500	0.3809	-0.03	0.0017	-0.02	0.0016	-0.05	0.0023	-0.02	0.0015	-0.05	0.0022
86.78	0.2000	0.4664	0.02	-0.0007	0.03	-0.0005	0.01	0.0001	0.03	-0.0007	0.01	0.0000
84.67	0.2500	0.5408	0.04	-0.0009	0.03	-0.0006	0.01	-0.0001	0.04	-0.0008	0.02	-0.0001
82.72	0.3000	0.6043	0.06	-0.0013	0.05	-0.0008	0.03	-0.0004	0.06	-0.0011	0.03	-0.0004
80.86	0.3500	0.6602	0.03	-0.0004	0.02	-0.0000	0.01	0.0005	0.03	-0.0002	0.01	0.0004
79.19	0.4000	0.7069	0.08	-0.0015	0.07	-0.0011	0.05	-0.0006	0.07	-0.0013	0.06	-0.0006
77.56	0.4500	0.7494	0.06	-0.0007	0.04	-0.0004	0.03	0.0001	0.05	-0.0006	0.03	0.0001
76.01	0.5000	0.7871	0.02	0.0003	0.01	0.0005	-0.01	0.0010	0.01	0.0004	-0.01	0.0010
74.58	0.5500	0.8196	0.01	0.0004	0.00	0.0005	-0.01	0.0010	0.01	0.0004	-0.01	0.0010
73.24	0.6000	0.8483	0.02	0.0002	0.01	0.0002	-0.01	0.0007	0.01	0.0002	-0.01	0.0007
71.93	0.6500	0.8747	-0.02	0.0007	-0.02	0.0006	-0.04	0.0011	-0.02	0.0006	-0.04	0.0011
70.73	0.7000	0.8975	-0.01	0.0002	-0.01	0.0001	-0.03	0.0006	-0.01	0.0001	-0.03	0.0006
69.63	0.7500	0.9176	0.04	-0.0007	0.04	-0.0008	0.03	-0.0005	0.04	-0.0008	0.03	-0.0005
68.55	0.8000	0.9366	0.06	-0.0009	0.06	-0.0009	0.05	-0.0007	0.06	-0.0010	0.05	-0.0007
67.49	0.8500	0.9545	0.05	-0.0005	0.06	-0.0006	0.05	-0.0005	0.06	-0.0006	0.05	-0.0004
66.42	0.9000	0.9715	-0.00	0.0003	0.0	0.0003	-0.00	0.0003	0.0	0.0003	-0.01	0.0004
65.45	0.9500	0.9861	0.01	-0.0001	0.01	0.0000	0.01	-0.0000	0.01	-0.0001	0.00	0.0000
64.50	1.0000	1.0000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MEAN DEVIATION:			0.04	0.0009	0.03	0.0008	0.03	0.0008	0.03	0.0008	0.03	0.0008
MAX. DEVIATION:			0.08	0.0035	0.07	0.0032	0.07	0.0039	0.07	0.0032	0.07	0.0039

THE FOLLOWING ANTOINE CONSTANT(S) A WERE USED FOR FITTING THE DATA: COMPONENT 1 A= 7.97757
COMPONENT 2 A= 7.74472

Tabla C5. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection .DECHEMA

(Aldehydes and ketones, ethers. Vol.1. Parts 3+4)

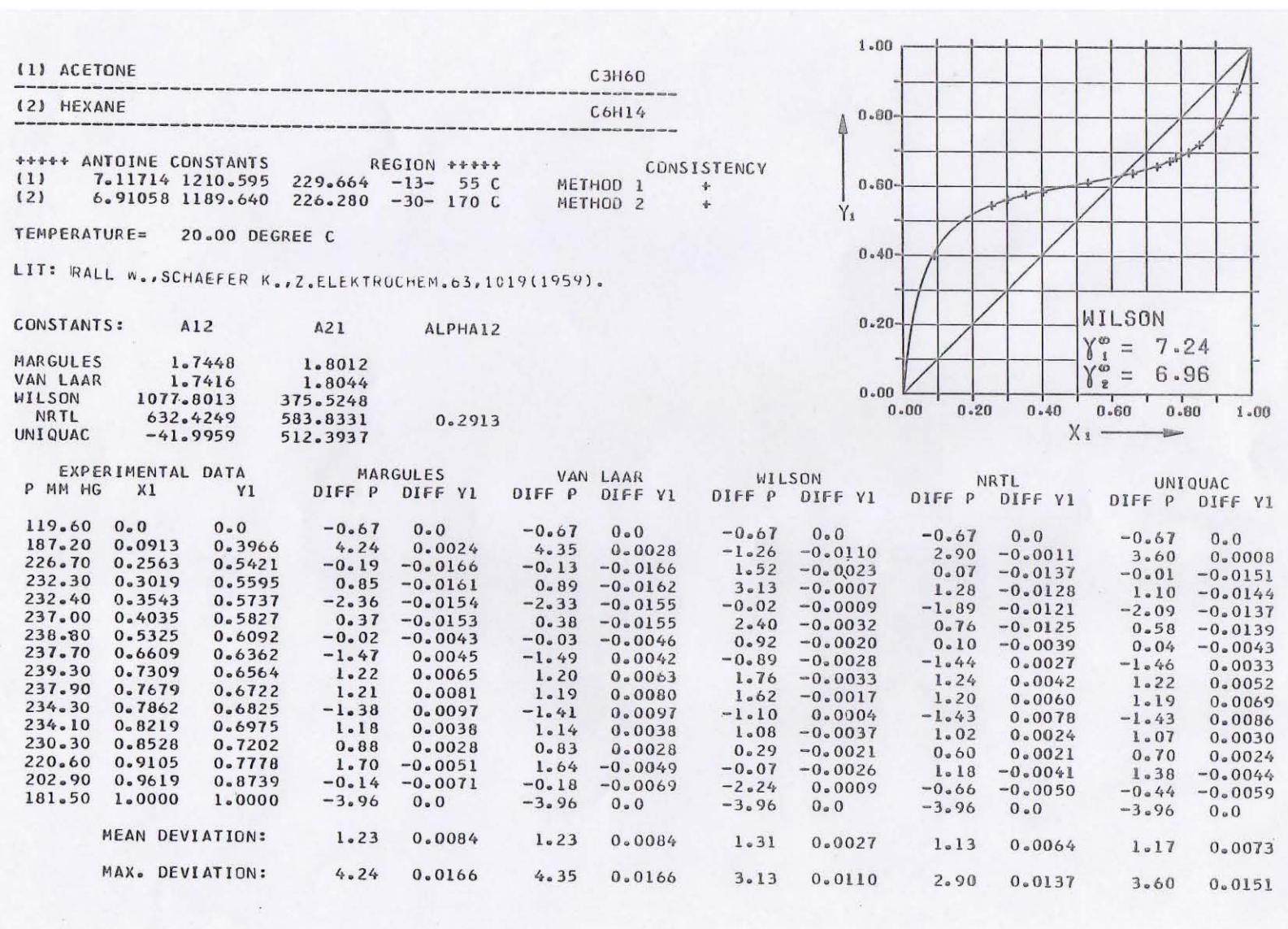


Tabla C6. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. DECHEMA.
(Aliphatic hydrocarbons supplement 1. Vol.1. Part. 6c)

```

(1) CYCLOHEXANE                                C6H12
-----
(2) TOLUENE                                     C7H8
-----

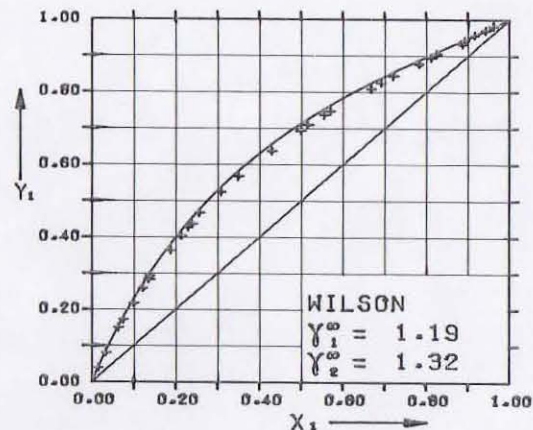
+++++ ANTOINE CONSTANTS          REGION +++++
(1)  6.85146 1206.470 223.136  7-  81 C   METHOD 1  -
(2)  6.95087 1342.310 219.187 -27- 111 C   METHOD 2  -

PRESSURE= 760.00 MM HG   ( 1.013 BAR )

LIT: RIVENQ F.,
     BULL.SOC.CHIM.FR. 9,3034(1969).

CONSTANTS:      A12      A21      ALPHA12

MARGULES        0.1385      0.2926
VAN LAAR        0.1653      0.2871
WILSON          -194.8276    414.7092
NRTL            276.0982    -69.2460      0.9624
UNIQUAC        335.5207    -235.0005
    
```



EXPERIMENTAL DATA			MARGULES		VAN LAAR		WILSON		NRTL		UNIQUAC	
T DEG C	X1	Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1
110.60	0.0	0.0	-0.00	0.0	-0.00	0.0	-0.00	0.0	-0.00	0.0	-0.00	0.0
109.70	0.0160	0.0390	-0.01	-0.0018	0.03	-0.0027	0.04	-0.0029	0.03	-0.0027	0.05	-0.0033
108.60	0.0340	0.0810	-0.12	-0.0035	-0.06	-0.0051	-0.04	-0.0055	-0.06	-0.0051	-0.02	-0.0061
107.00	0.0630	0.1500	-0.18	-0.0006	-0.09	-0.0025	-0.07	-0.0031	-0.09	-0.0025	-0.03	-0.0039
106.30	0.0760	0.1730	-0.21	-0.0055	-0.12	-0.0074	-0.09	-0.0079	-0.12	-0.0073	-0.05	-0.0088
105.40	0.1000	0.2170	0.09	-0.0105	0.19	-0.0120	0.22	-0.0126	0.19	-0.0120	0.26	-0.0135
104.10	0.1220	0.2590	-0.13	-0.0106	-0.05	-0.0116	-0.01	-0.0122	-0.05	-0.0116	0.03	-0.0131
103.40	0.1360	0.2840	-0.17	-0.0111	-0.09	-0.0118	-0.06	-0.0123	-0.09	-0.0118	-0.01	-0.0131
103.20	0.1380	0.2930	-0.28	-0.0057	-0.20	-0.0063	-0.16	-0.0068	-0.20	-0.0063	-0.12	-0.0076
101.10	0.1880	0.3640	-0.13	-0.0177	-0.09	-0.0170	-0.05	-0.0172	-0.08	-0.0170	-0.01	-0.0178
100.10	0.2140	0.4040	-0.03	-0.0166	-0.01	-0.0153	0.02	-0.0154	-0.00	-0.0153	0.06	-0.0159
99.20	0.2300	0.4280	-0.27	-0.0153	-0.27	-0.0136	-0.24	-0.0136	-0.26	-0.0136	-0.20	-0.0140
99.00	0.2390	0.4370	-0.11	-0.0186	-0.11	-0.0167	-0.09	-0.0167	-0.11	-0.0167	-0.05	-0.0170
98.30	0.2570	0.4670	-0.10	-0.0124	-0.12	-0.0102	-0.09	-0.0100	-0.11	-0.0102	-0.07	-0.0103
96.40	0.3080	0.5240	-0.10	-0.0172	-0.16	-0.0143	-0.15	-0.0139	-0.15	-0.0143	-0.13	-0.0139
95.10	0.3500	0.5680	0.05	-0.0186	-0.04	-0.0154	-0.03	-0.0148	-0.03	-0.0153	-0.02	-0.0146
92.60	0.4300	0.6380	0.06	-0.0236	-0.06	-0.0207	-0.07	-0.0197	-0.05	-0.0204	-0.08	-0.0194
90.80	0.5000	0.6940	0.22	-0.0235	0.09	-0.0213	0.07	-0.0202	0.10	-0.0209	0.04	-0.0198
90.20	0.5160	0.7110	0.04	-0.0183	-0.09	-0.0162	-0.11	-0.0151	-0.08	-0.0158	-0.14	-0.0147
89.20	0.5560	0.7380	0.04	-0.0192	-0.08	-0.0177	-0.11	-0.0165	-0.08	-0.0172	-0.14	-0.0162
88.80	0.5710	0.7480	0.0	-0.0192	-0.11	-0.0179	-0.15	-0.0168	-0.11	-0.0174	-0.18	-0.0164
86.60	0.6680	0.8090	-0.03	-0.0176	-0.11	-0.0175	-0.15	-0.0166	-0.12	-0.0169	-0.19	-0.0165
86.20	0.6920	0.8250	0.06	-0.0152	-0.01	-0.0154	-0.05	-0.0145	-0.01	-0.0148	-0.09	-0.0144
85.60	0.7210	0.8450	0.04	-0.0112	-0.02	-0.0116	-0.06	-0.0109	-0.02	-0.0110	-0.09	-0.0109
84.40	0.7830	0.8780	0.03	-0.0111	-0.01	-0.0118	-0.05	-0.0114	-0.02	-0.0114	-0.08	-0.0115
83.90	0.8120	0.8950	0.06	-0.0091	0.02	-0.0091	-0.01	-0.0095	0.02	-0.0094	-0.04	-0.0097
83.60	0.8250	0.9050	-0.01	-0.0057	-0.04	-0.0064	-0.07	-0.0062	-0.05	-0.0061	-0.10	-0.0065
82.70	0.8878	0.9330	0.17	-0.0095	0.16	-0.0101	0.14	-0.0101	0.15	-0.0099	0.12	-0.0104
82.50	0.8930	0.9420	0.06	-0.0031	0.05	-0.0037	0.03	-0.0037	0.04	-0.0035	0.01	-0.0040
82.10	0.9170	0.9570	0.06	-0.0002	0.05	-0.0007	0.04	-0.0008	0.05	-0.0006	0.02	-0.0011

Tabla C6. (Continuación)

(CONT.)													
81.60	0.9430	0.9700	-0.01	-0.0005	-0.02	-0.0007	-0.03	-0.0009	-0.02	-0.0007	-0.04	-0.0012	
81.30	0.9620	0.9820	-0.00	0.0017	-0.01	0.0016	-0.02	0.0015	-0.01	0.0016	-0.02	0.0012	
80.70	1.0000	1.0000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
MEAN DEVIATION:			0.09	0.0114	0.08	0.0111	0.08	0.0109	0.08	0.0109	0.08	0.0112	
MAX. DEVIATION:			0.28	0.0236	0.27	0.0213	0.24	0.0202	0.26	0.0209	0.26	0.0198	
THE FOLLOWING ANTOINE CONSTANT(S) A WERE USED FOR FITTING THE DATA:								COMPONENT 1	A=	6.85161			
								COMPONENT 2	A=	6.95105			

TEMPERATURE (°C)	SALE	WATER	WATER	WATER	WATER	WATER	WATER	WATER	WATER	WATER	WATER	WATER	WATER
100	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
110	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
120	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
130	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
140	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
150	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
160	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
170	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
180	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
190	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
200	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Tabla C7. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. DECHEMA.
(Aliphatic hydrocarbons supplement 1. Vol.1. Part. 6c)

(1) 1,2-DICHLOROETHANE C2H4CL2

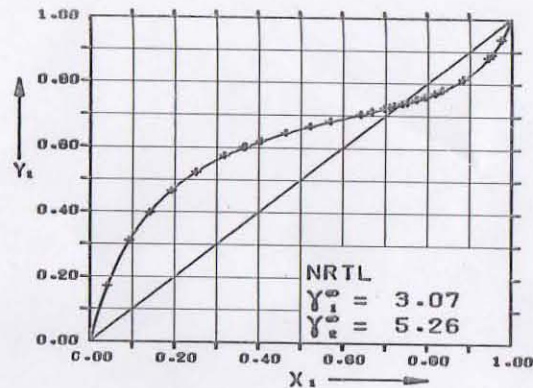
 (2) HEPTANE C7H16

++++ ANTOINE CONSTANTS REGION +++++
 (1) 7.02530 1271.254 222.927 -31- 99 C METHOD 1 +
 (2) 6.89386 1264.370 216.640 -3- 127 C METHOD 2 +

TEMPERATURE= 30.00 DEGREE C

LIT: GUTSCHE B., KNAPP H.,
 FLUID PHASE EQUILIBRIA 8,285 (1982).

CONSTANTS: A12 A21 ALPHA12
 MARGULES 1.0307 1.5724
 VAN LAAR 1.0733 1.6257
 WILSON 615.1674 444.4459
 NRTL 789.5975 259.9011 0.4910
 UNIQUAC 54.0186 237.2559



EXPERIMENTAL DATA			MARGULES		VAN LAAR		WILSON		NRTL		UNIQUAC	
P MM HG	X1	Y1	DIFF P	DIFF Y1	DIFF P	DIFF Y1	DIFF P	DIFF Y1	DIFF P	DIFF Y1	DIFF P	DIFF Y1
58.42	0.0	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0
67.84	0.0406	0.1718	0.87	0.0094	0.56	0.0058	-0.01	-0.0009	0.17	0.0012	0.51	0.0052
77.60	0.0931	0.3116	0.82	0.0052	0.49	0.0033	-0.28	-0.0024	-0.02	-0.0004	0.42	0.0027
84.96	0.1421	0.3985	0.33	-0.0015	0.18	-0.0009	-0.48	-0.0033	-0.23	-0.0022	0.12	-0.0012
91.56	0.1933	0.4660	0.03	-0.0055	0.12	-0.0027	-0.27	-0.0018	-0.09	-0.0017	0.07	-0.0027
97.60	0.2512	0.5231	-0.26	-0.0078	0.07	-0.0037	0.03	0.0002	0.10	-0.0007	0.06	-0.0034
103.48	0.3192	0.5748	-0.01	-0.0068	0.46	-0.0024	0.76	0.0035	0.71	0.0017	0.48	-0.0019
106.26	0.3654	0.6008	-0.12	-0.0070	0.37	-0.0031	0.82	0.0034	0.70	0.0012	0.40	-0.0026
106.38	0.3690	0.6029	-0.20	-0.0067	0.29	-0.0029	0.75	0.0036	0.63	0.0014	0.32	-0.0024
107.94	0.4061	0.6203	-0.46	-0.0066	-0.00	-0.0035	0.53	0.0030	0.36	0.0006	0.04	-0.0030
110.28	0.4652	0.6455	-0.33	-0.0043	0.03	-0.0027	0.59	0.0031	0.39	0.0007	0.07	-0.0022
111.88	0.5229	0.6661	-0.25	-0.0022	-0.00	-0.0021	0.51	0.0022	0.30	0.0001	0.04	-0.0017
112.92	0.5710	0.6828	-0.10	0.0010	0.06	-0.0003	0.51	0.0024	0.31	0.0008	0.09	-0.0001
113.88	0.6412	0.7041	0.01	0.0036	0.07	0.0006	0.42	0.0006	0.25	0.0001	0.09	0.0006
114.16	0.6678	0.7137	0.09	0.0059	0.12	0.0025	0.44	0.0014	0.28	0.0013	0.14	0.0024
114.40	0.6986	0.7237	0.19	0.0069	0.19	0.0031	0.48	0.0009	0.33	0.0013	0.21	0.0029
114.46	0.7102	0.7268	0.22	0.0064	0.21	0.0025	0.49	-0.0001	0.34	0.0006	0.23	0.0023
114.50	0.7209	0.7308	0.25	0.0069	0.23	0.0030	0.50	0.0001	0.35	0.0009	0.24	0.0028
114.52	0.7407	0.7379	0.28	0.0072	0.25	0.0033	0.50	-0.0002	0.37	0.0009	0.26	0.0030
114.46	0.7513	0.7424	0.25	0.0078	0.21	0.0040	0.46	0.0001	0.32	0.0015	0.23	0.0037
114.28	0.7742	0.7515	0.20	0.0078	0.14	0.0041	0.37	-0.0002	0.24	0.0015	0.15	0.0038
114.02	0.7943	0.7602	0.14	0.0074	0.05	0.0041	0.26	-0.0005	0.14	0.0014	0.06	0.0038
113.76	0.8181	0.7710	0.24	0.0060	0.12	0.0033	0.31	-0.0014	0.19	0.0007	0.13	0.0029
113.54	0.8351	0.7811	0.38	0.0061	0.23	0.0039	0.38	-0.0006	0.28	0.0015	0.24	0.0035
112.20	0.8844	0.8145	0.78	0.0025	0.51	0.0022	0.53	-0.0008	0.47	0.0009	0.51	0.0020
107.88	0.9448	0.8815	0.72	-0.0024	0.37	-0.0002	0.13	-0.0005	0.21	0.0005	0.35	-0.0001
107.42	0.9516	0.8908	0.96	-0.0040	0.61	-0.0017	0.35	-0.0005	0.44	-0.0008	0.59	-0.0016
104.24	0.9755	0.9376	0.71	-0.0022	0.45	-0.0001	0.19	0.0020	0.30	0.0011	0.43	0.0001
99.62	1.0000	1.0000	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0
MEAN DEVIATION:			0.34	-0.0055	0.24	0.0027	0.42	0.0015	0.31	0.0010	0.24	0.0024
MAX. DEVIATION:			0.96	0.0094	0.61	0.0058	0.82	0.0036	0.71	0.0022	0.59	0.0052

THE FOLLOWING ANTOINE CONSTANT(S) A WERE USED FOR FITTING THE DATA:
 COMPONENT 1 A= 7.02453
 COMPONENT 2 A= 6.89295

Tabla C8. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. DECHEMA.
(Aromatic hydrocarbons. Vol.1. Part.7)

```

(1) BENZENE                                C6H6
-----
(2) TOLUENE                                C7H8
-----

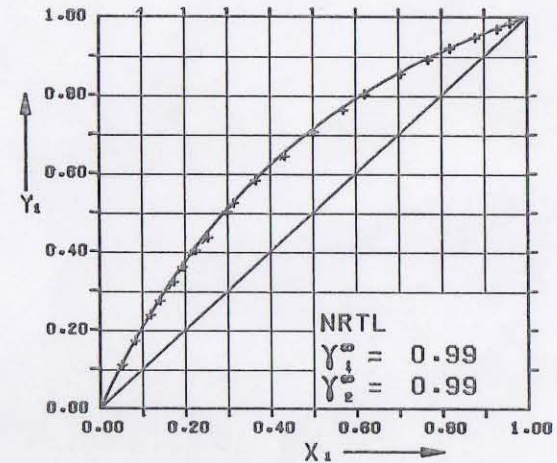
+++++ ANTOINE CONSTANTS                    REGION +++++
(1)  6.87987 1196.760 219.161  8-  80 C    METHOD 1    +
(2)  6.95087 1342.310 219.187 -27- 111 C    METHOD 2    -

PRESSURE= 760.00 MM HG ( 1.013 BAR )

LIT: MICHISHITA T.,ARAI Y.,SAITO S.
     KAGAKU KOGAKU 35,111(1971).

CONSTANTS:      A12      A21      ALPHA12

MARGULES      -0.0719      0.0655
WILSON        -417.8376     777.4777
NRTL          -31.0523     26.5198      0.3035
UNIQUAC       573.4468     -403.1238
    
```



EXPERIMENTAL DATA			MARGULES		WILSON		NRTL		UNIQUAC	
T DEG C	X1	Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1
108.70	0.0520	0.1100	0.25	0.0005	0.38	-0.0024	0.45	-0.0041	0.40	-0.0030
107.20	0.0830	0.1720	0.05	0.0011	0.20	-0.0018	0.30	-0.0039	0.24	-0.0027
105.90	0.1190	0.2380	0.24	-0.0002	0.40	-0.0025	0.52	-0.0046	0.44	-0.0035
105.10	0.1410	0.2740	0.34	-0.0033	0.49	-0.0049	0.62	-0.0068	0.54	-0.0059
103.90	0.1730	0.3220	0.44	-0.0094	0.56	-0.0099	0.69	-0.0113	0.61	-0.0109
102.80	0.1940	0.3600	0.18	-0.0051	0.28	-0.0049	0.40	-0.0058	0.33	-0.0058
101.50	0.2240	0.4020	0.06	-0.0089	0.12	-0.0077	0.24	-0.0079	0.17	-0.0085
100.60	0.2530	0.4340	0.28	-0.0186	0.31	-0.0165	0.40	-0.0160	0.35	-0.0173
99.00	0.2990	0.5010	0.40	-0.0127	0.37	-0.0097	0.44	-0.0080	0.41	-0.0103
98.30	0.3140	0.5230	0.25	-0.0094	0.20	-0.0052	0.25	-0.0040	0.24	-0.0068
96.60	0.3660	0.5810	0.39	-0.0117	0.30	-0.0083	0.29	-0.0049	0.33	-0.0087
94.70	0.4330	0.6430	0.72	-0.0182	0.60	-0.0154	0.52	-0.0106	0.62	-0.0156
92.70	0.5020	0.7060	0.87	-0.0163	0.75	-0.0147	0.58	-0.0091	0.75	-0.0149
90.70	0.5710	0.7610	0.86	-0.0144	0.77	-0.0144	0.53	-0.0086	0.76	-0.0145
89.10	0.6210	0.8010	0.61	-0.0087	0.56	-0.0097	0.28	-0.0042	0.54	-0.0097
87.10	0.7050	0.8530	0.73	-0.0078	0.75	-0.0099	0.43	-0.0058	0.72	-0.0100
85.30	0.7690	0.8890	0.42	-0.0064	0.49	-0.0086	0.17	-0.0061	0.45	-0.0087
84.20	0.8200	0.9190	0.45	-0.0018	0.53	-0.0035	0.25	-0.0025	0.50	-0.0037
83.10	0.8790	0.9460	0.60	-0.0022	0.68	-0.0031	0.47	-0.0035	0.65	-0.0033
81.80	0.9310	0.9680	0.35	-0.0031	0.40	-0.0031	0.28	-0.0043	0.39	-0.0033
81.30	0.9610	0.9830	0.44	-0.0008	0.48	-0.0005	0.41	-0.0017	0.47	-0.0007
MEAN DEVIATION:			0.42	0.0076	0.46	0.0075	0.41	0.0064	0.47	0.0080
MAX. DEVIATION:			0.87	0.0136	0.77	0.0165	0.69	0.0160	0.76	0.0173

Tabla C9. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. DECHEMA.
(Aliphatic hydrocarbons supplement 1. Vol.1. Part. 6c)

(1) METHYLCYCLOHEXANE C7H14

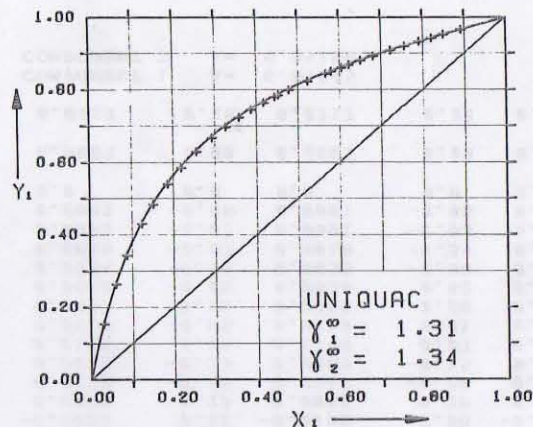
(2) O-XYLENE C8H10

++++ ANTOINE CONSTANTS REGION +++++
(1) 6.83900 1278.570 222.168 -36- 102 C METHOD 1 +
(2) 7.00154 1476.393 213.872 63- 145 C METHOD 2 -

TEMPERATURE= 75.00 DEGREE C

LIT: PENA M.D., COMPOSTIZO A., COLIN A.C.,
J.CHEM.THERMODYN. 11,447 (1979).

CONSTANTS: A12 A21 ALPHA12
MARGULES 0.2707 0.2899
VAN LAAR 0.2712 0.2895
WILSON 13.8166 188.9952
NRTL 175.5106 25.3241 0.3023
UNIQUAC 121.8582 -66.7085



EXPERIMENTAL DATA			MARGULES		VAN LAAR		WILSON		NRTL		UNIQUAC	
P MM HG	X1	Y1	DIFF P	DIFF Y1	DIFF P	DIFF Y1	DIFF P	DIFF Y1	DIFF P	DIFF Y1	DIFF P	DIFF Y1
78.00	0.0	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0
89.48	0.0318	0.1536	-0.13	-0.0035	-0.13	-0.0035	-0.14	-0.0035	-0.14	-0.0035	-0.13	-0.0035
99.76	0.0618	0.2634	-0.45	-0.0056	-0.45	-0.0057	-0.46	-0.0057	-0.46	-0.0057	-0.45	-0.0056
109.08	0.0890	0.3440	-0.44	-0.0059	-0.45	-0.0059	-0.45	-0.0059	-0.46	-0.0060	-0.44	-0.0059
120.89	0.1251	0.4302	-0.61	-0.0059	-0.61	-0.0059	-0.61	-0.0059	-0.63	-0.0059	-0.61	-0.0058
129.49	0.1523	0.4833	-0.75	-0.0060	-0.75	-0.0060	-0.74	-0.0059	-0.76	-0.0060	-0.74	-0.0059
140.31	0.1876	0.5407	-0.94	-0.0066	-0.93	-0.0065	-0.93	-0.0065	-0.95	-0.0066	-0.92	-0.0065
150.23	0.2201	0.5853	-0.83	-0.0069	-0.83	-0.0069	-0.82	-0.0068	-0.84	-0.0069	-0.82	-0.0068
161.03	0.2571	0.6299	-0.88	-0.0060	-0.86	-0.0059	-0.85	-0.0059	-0.88	-0.0059	-0.85	-0.0059
171.45	0.2944	0.6675	-1.05	-0.0061	-1.03	-0.0060	-1.02	-0.0060	-1.05	-0.0061	-1.02	-0.0060
180.59	0.3273	0.6964	-1.00	-0.0064	-0.97	-0.0063	-0.97	-0.0063	-0.99	-0.0063	-0.96	-0.0063
189.24	0.3596	0.7226	-1.06	-0.0058	-1.03	-0.0057	-1.02	-0.0057	-1.05	-0.0057	-1.02	-0.0057
196.84	0.3884	0.7439	-1.06	-0.0052	-1.03	-0.0051	-1.03	-0.0051	-1.05	-0.0051	-1.02	-0.0051
204.70	0.4187	0.7640	-1.04	-0.0050	-1.01	-0.0050	-1.01	-0.0050	-1.03	-0.0050	-1.00	-0.0050
211.37	0.4450	0.7802	-1.06	-0.0049	-1.04	-0.0048	-1.03	-0.0048	-1.05	-0.0048	-1.02	-0.0048
213.60	0.4539	0.7853	-1.07	-0.0050	-1.04	-0.0049	-1.04	-0.0049	-1.06	-0.0049	-1.03	-0.0049
220.07	0.4795	0.7998	-0.99	-0.0048	-0.96	-0.0048	-0.96	-0.0048	-0.98	-0.0048	-0.96	-0.0048
231.13	0.5243	0.8233	-0.91	-0.0044	-0.88	-0.0044	-0.89	-0.0044	-0.90	-0.0044	-0.88	-0.0044
241.77	0.5676	0.8447	-0.69	-0.0034	-0.66	-0.0034	-0.67	-0.0034	-0.68	-0.0034	-0.65	-0.0034
244.98	0.5809	0.8506	-0.64	-0.0034	-0.61	-0.0034	-0.63	-0.0034	-0.63	-0.0034	-0.61	-0.0034
250.92	0.6058	0.8616	-0.59	-0.0032	-0.56	-0.0032	-0.57	-0.0032	-0.57	-0.0032	-0.56	-0.0032
255.05	0.6235	0.8690	-0.61	-0.0032	-0.59	-0.0031	-0.60	-0.0032	-0.60	-0.0032	-0.58	-0.0032
261.78	0.6515	0.8806	-0.42	-0.0028	-0.40	-0.0028	-0.41	-0.0028	-0.41	-0.0028	-0.39	-0.0028
268.94	0.6821	0.8928	-0.35	-0.0024	-0.33	-0.0024	-0.35	-0.0024	-0.34	-0.0024	-0.33	-0.0024
278.54	0.7233	0.9082	-0.25	-0.0022	-0.24	-0.0022	-0.26	-0.0022	-0.25	-0.0022	-0.23	-0.0022
286.70	0.7569	0.9204	0.18	-0.0019	0.19	-0.0019	0.18	-0.0019	0.18	-0.0019	0.20	-0.0019
294.56	0.7918	0.9327	0.03	-0.0015	0.04	-0.0015	0.03	-0.0015	0.04	-0.0015	0.05	-0.0015
301.70	0.8221	0.9429	0.22	-0.0014	0.22	-0.0014	0.21	-0.0014	0.22	-0.0014	0.23	-0.0014
308.04	0.8498	0.9521	0.19	-0.0012	0.19	-0.0012	0.18	-0.0012	0.19	-0.0012	0.20	-0.0012
317.96	0.8923	0.9659	0.28	-0.0009	0.28	-0.0009	0.27	-0.0009	0.28	-0.0009	0.29	-0.0009

Tabla C9. (Continuación)

(CONT.)

342.99	1.0000	1.0000	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0
MEAN DEVIATION:			0.64	0.0042	0.63	0.0042	0.63	0.0042	0.64	0.0042	0.63	0.0042
MAX. DEVIATION:			1.07	0.0069	1.04	0.0069	1.04	0.0068	1.06	0.0069	1.03	0.0068

THE FOLLOWING ANTOINE CONSTANT(S) A WERE USED FOR FITTING THE DATA:

COMPONENT 1	A=	6.83780
COMPONENT 2	A=	7.00298

Tabla C10. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. DECHEMA.
(Aliphatic hydrocarbons supplement 1. Vol.1. Part.6c)

```

(1) HEXANE                                C6H14
-----
(2) TOLUENE                                C7H8
-----

+++++ ANTOINE CONSTANTS                    REGION +++++
(1)  6.87776 1171.530 224.366 -25- 92 C    METHOD 1    +
(2)  6.95087 1342.310 219.187 -27- 111 C    METHOD 2    +
  
```

```

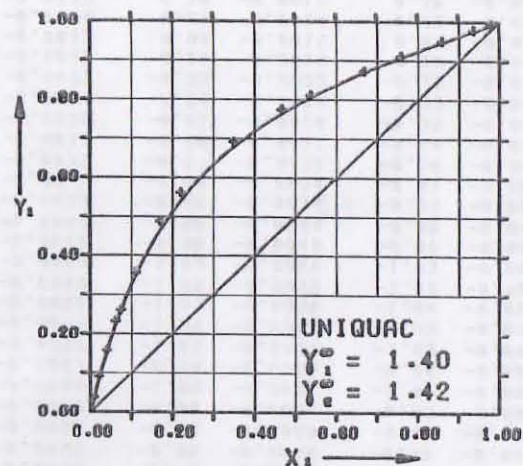
PRESSURE= 760.00 MM HG ( 1.013 BAR )

LIT: KLON-PALCZEWSKA M.,CHOLINSKI J.,WYRZYKOWSKA-.....,
    CHEM.STOSOW. 24,197(1980).
  
```

```

CONSTANTS:      A12      A21      ALPHA12

MARGULES        0.3397    0.3443
VAN LAAR        0.3397    0.3442
WILSON          51.6273   206.7718
NRTL            8.0157    249.2268      0.3009
UNIQUAC        283.9253   -196.9613
  
```



EXPERIMENTAL DATA			MARGULES		VAN LAAR		WILSON		NRTL		UNIQUAC	
T DEG C	X1	Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1	DIFF T	DIFF Y1
110.56	0.0	0.0	-0.00	0.0	-0.00	0.0	-0.00	0.0	-0.00	0.0	-0.00	0.0
109.42	0.0096	0.0398	-0.00	-0.0014	-0.00	-0.0014	-0.01	-0.0013	-0.01	-0.0013	-0.01	-0.0013
107.99	0.0214	0.0918	-0.09	0.0036	-0.09	0.0036	-0.10	0.0038	-0.10	0.0037	-0.11	0.0039
105.98	0.0416	0.1586	0.04	-0.0020	0.04	-0.0020	0.02	-0.0016	0.03	-0.0018	0.02	-0.0015
103.79	0.0628	0.2330	-0.08	0.0059	-0.08	0.0059	-0.09	0.0063	-0.09	0.0061	-0.11	0.0065
102.81	0.0756	0.2622	0.11	-0.0011	0.11	-0.0011	0.10	-0.0006	0.11	-0.0009	0.08	-0.0005
99.92	0.1115	0.3562	0.24	0.0043	0.24	0.0043	0.22	0.0050	0.23	0.0046	0.20	0.0050
95.16	0.1713	0.4882	-0.24	0.0210	-0.24	0.0210	-0.27	0.0220	-0.25	0.0217	-0.28	0.0216
92.26	0.2213	0.5618	-0.12	0.0199	-0.12	0.0199	-0.15	0.0212	-0.13	0.0209	-0.15	0.0203
86.26	0.3501	0.6923	0.08	0.0128	0.08	0.0128	0.03	0.0145	0.05	0.0144	0.07	0.0126
81.81	0.4686	0.7754	0.0	0.0093	-0.00	0.0093	-0.06	0.0110	-0.05	0.0110	0.01	0.0088
79.60	0.5387	0.8113	-0.02	0.0042	-0.02	0.0042	-0.07	0.0057	-0.08	0.0059	0.00	0.0037
76.04	0.6698	0.8732	-0.01	0.0019	-0.01	0.0019	-0.04	0.0028	-0.05	0.0030	0.02	0.0015
73.77	0.7595	0.9122	-0.11	0.0028	-0.11	0.0028	-0.13	0.0034	-0.14	0.0035	-0.08	0.0027
71.56	0.8603	0.9495	-0.06	0.0008	-0.06	0.0008	-0.07	0.0010	-0.07	0.0010	-0.04	0.0009
69.90	0.9380	0.9776	-0.07	0.0001	-0.07	0.0001	-0.07	0.0001	-0.07	0.0001	-0.06	0.0002
68.99	0.9822	0.9937	-0.06	0.0001	-0.06	0.0001	-0.06	0.0001	-0.06	0.0001	-0.06	0.0002
68.69	1.0000	1.0000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MEAN DEVIATION:			0.08	0.0057	0.08	0.0057	0.09	0.0063	0.09	0.0063	0.08	0.0057
MAX. DEVIATION:			0.24	0.0210	0.24	0.0210	0.27	0.0220	0.25	0.0217	0.28	0.0216

THE FOLLOWING ANTOINE CONSTANT(S) A WERE USED FOR FITTING THE DATA:

COMPONENT 1	A=	6.87845
COMPONENT 2	A=	6.95154

Tabla D1. Datos del sistema n-Hexano (1)-2-Butanol (2) a 60°C UNIFAC.

x1	y1	P(MmHg)	γ_1	γ_2	$\Delta \ln \gamma_1/\gamma_2$
0.094	0.579	302.4	3.313	1.02	0.005
0.097	0.585	306.2	3.289	1.022	0.004
0.186	0.7	398.8	2.651	1.062	-0.024
0.31	0.779	477.5	2.108	1.103	0.023
0.43	0.811	521.9	1.726	1.245	-0.003
0.607	0.847	563.9	1.375	1.579	-0.006
0.7	0.862	577.9	1.242	1.912	-0.003
0.795	0.877	591.5	1.138	2.554	0.002
0.888	0.899	596.2	1.052	3.858	0.009
0.897	0.902	597	1.046	4.078	0.005
0.931	0.918	596.3	1.024	5.104	-0.01

Fuente: Hanson, O. & Winkle Van, M. (July, 1967). *Alteration of the relative volatility of n-Hexane-1-Hexene by Oxigenated and chlorinated solvents*. Journal of chemical and Engineering data. Vol.12 (3), (pp.319-325).

Tabla D2. Datos de Equilibrio Líquido-Vapor Sistema Cloroformo (1)-Metanol (2), a 760 MmHg. UNIFAC.

T°C	x1	γ_1	γ_1	γ_2
63	0.04	0.102	2.403	1
62	0.065	0.154	2.305	1.008
60.9	0.095	0.215	2.28	1.01
59.3	0.146	0.304	2.211	1.011
57.8	0.196	0.378	2.15	1.022
57	0.23	0.42	2.099	1.028
55.9	0.287	0.472	1.958	1.057
55.3	0.332	0.507	1.861	1.081
54.7	0.383	0.54	1.749	1.119
54.3	0.425	0.564	1.673	1.158
54	0.459	0.58	1.61	1.2
53.8	0.52	0.607	1.498	1.276
53.7	0.557	0.619	1.433	1.347
53.5	0.628	0.643	1.325	1.515
53.5	0.636	0.646	1.317	1.535
53.5	0.667	0.655	1.273	1.636
53.7	0.753	0.684	1.169	2.003
53.9	0.797	0.701	1.124	2.281
54.4	0.855	0.73	1.058	2.831
55.2	0.904	0.768	1.038	3.553
56.3	0.937	0.812	1.02	4.191
57.9	0.97	0.875	1.004	5.479

Fuente: Nagata, Isamu. (July, 1962). *Isobaric vapor-liquid equilibria for the ternary system Chloroform-Methanol-Ethyl Acetato*. Journal of chemical and Engineering data, Vol. 7 (3). (pp.367-373).

Tabla E. Notación de los parámetros de Coeficientes de Actividad para Sistemas Binarios.

Tipo de ecuación	Parámetros	$\ln \gamma_1 =$ $\ln \gamma_2 =$	Notación
Margules	A_{12} A_{21}	$x_2^2[A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]$ $x_1^2[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]$	A_{12} A_{21}
Van Laar	A_{12} A_{21}	$\frac{A_{12}}{\left(1 + \frac{A_{12}x_1}{A_{21}x_2}\right)^2}$ $\frac{A_{21}}{\left(1 + \frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1}\right)^2}$	A_{12} A_{21}
Wilson	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$ $\lambda_{21} - \lambda_{22}$	$-\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right)$ $-\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right)$	A_{12} A_{21}
NRTL	$g_{12} - g_{22}$ $g_{21} - g_{11}$ α_{12}	$x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right) \right]$ $x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right) \right]$	A_{12} A_{21} ALPHA 12

Tabla E. (Continuación).

UNIQUAC	$u_{12} - u_{22}$	$\ln \gamma_1^C + \ln \gamma_1^R$ $\ln \gamma_2^C + \ln \gamma_2^R$ $\ln \gamma_1 = \ln \frac{\varphi_1^*}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\varphi_1^*} + \varphi_2^* \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21})$ $+ \theta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right)$	A_{12}
	$u_{21} - u_{11}$	$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\varphi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\varphi_2^*} + \varphi_1^* \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12})$ $+ \theta_1 q_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right)$	A_{21}

Fuente: Walas. M. (1985). *Phase equilibria in chemical engineering*. Butterworth London. (pp. 180-181)

Tabla F. Ecuaciones de Coeficientes de Actividad para Sistemas Multicomponentes.

Tipo de Ecuación	Parámetros	$\ln \gamma_i$
Wilson	$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp \left[-\frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT} \right]$ $\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = 1.0$	$1 - \ln \left(\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_{k=1}^m \left[\frac{x_k \Lambda_{ki}}{\left(\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{kj} \right)} \right]$
NRTL	$\tau_{ji} = \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT}$ $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$ $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$ $G_{ii} = G_{jj} = 1.0$	$\frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{n=1}^m x_n \tau_{nj} G_{nj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \right)$
UNIQUAC	$\tau_{ji} = \exp - \left(\frac{U_{ji} - U_{ii}}{RT} \right)$ $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$ $l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad z = 10$	$\ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$ $\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\varphi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i^*} + l_i - \frac{\varphi_i^*}{x_i} \sum_{j=1}^m x_j l_j$ $\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^m \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^m \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \theta_k \tau_{kj}} \right]$

Fuente: Walas, M. (1985). *Phase equilibria in chemical engineering*. Butterworth London. (pp. 183).

Tabla G. Ventajas y limitaciones de los modelos de coeficientes de actividad (empíricos).

- Modelos simples, fáciles de usar para cálculos rápidos
- Los parámetros de Margules y Van Laar están disponibles para muchos sistemas en DECHEMA y estos modelos se encuentran disponibles en simuladores comerciales
- Los parámetros pueden ser estimados con solo algunos datos, ejemplo, un solo punto del coeficiente de actividad de disolución infinita o datos del azeótropo
- La ecuación de Margules de dos constantes y la ecuación de Van Laar son generalmente de la misma precisión para sistemas de diferente asimetría y energía (polaridad)
- La mayoría de los modelos empíricos tienen típicamente 2 parámetros ajustables para mezclas binarias
- Se desempeñan mejor para ELV que para ELL
- Los parámetros son en tanto dependientes de la temperatura (los modelos son menos precisos, por ejemplo, la destilación a presión constante)
- En estos modelos para sistemas complejos, por ejemplo alcohol-hidrocarburos a menudo se presentan problemas de división de fases errónea
- Los modelos de Margules y Van Laar pueden en muchos casos correlacionar satisfactoriamente un sistema polar complicado para el ELV

Tabla H. Ventajas y limitaciones de los modelos de coeficientes de actividad de composición local (CL).

- Para sistemas binarios en ELV, los modelos de coeficientes de actividad de composición local (CL), Wilson, NRTL y UNIQUAC funcionan tan bien como Van Laar y Margules, y a menudo mejor. Para sistemas ligeramente polar-no polar, hay poco que ganar al usar los modelos CL sobre los modelos empíricos
- Para sistemas altamente polar (enlaces de hidrogeno) como alcohol-alcanos, Van Laar puede dar como resultado una división incorrecta de fases, mientras que los modelos CL presentan un desempeño mejor
- Para mezclas binarias (presentan desviaciones ligeramente de la idealidad), NRTL y UNIQUAC pueden describir correctamente el ELV y ELL con el mismo parámetro de interacción
- UNIQUAC es un modelo muy aceptado, ampliamente aplicable a una variedad de mezclas líquidas no electrolíticas que presentan ELV en líquidos no polar o polar como hidrocarburos, nitrilos, cetonas, alcoholes, aldehídos, ácidos, agua, etc
- Wilson y los modelos de CL (NRTL y UNIQUAC), en general, se desempeñan sin duda mejor que las ecuaciones de Van Laar y Margules basados en parámetros binarios. Para sistemas ternarios más simples, ejemplo, argón-oxígeno-nitrógeno, el desempeño de Wilson y Van Laar es similar pero en los casos de compuestos de enlaces de hidrogeno-polar la ecuación de Wilson se desempeña mejor.
- Los resultados con los modelos de CL son menos convincentes para ELL, especialmente para ELL en multicomponentes, donde los cálculos son altamente susceptibles a valores elegidos para los parámetros de interacción. El desempeño (precisión) de UNIQUAC en ELL de multicomponentes depende en gran medida del tipo de sistema considerado, la precisión de los datos binarios, pero además del método usado para obtener los parámetros binarios
- A menudo las correlaciones binarias y multicomponente del ELV son mucho mejor en estos modelos que en los modelos empíricos (Margules y Van Laar) para compuestos complejos de mezclas polar-no polar
- Los modelos de CL son fácilmente ampliados a sistemas multicomponentes y un aprovechamiento del mismo satisfactorio en el ELV y en muchos casos basado solamente en datos binarios.

NOMENCLATURA

Nomenclatura

A	Energía de Helmholtz molar o específica $\equiv U - TS$
A_{12}, A_{21}	Notación de parámetros en data sheet, cal/mol
A^E	Energía de Helmholtz de exceso $\equiv U^E - TS^E$
a, b	Constantes de la ecuación de Redlich-Kwong
a_i	Actividad
a_{mn}	Parámetro de interacción de los grupos m y n
F	Número de grados de libertad, regla de las fases
f_i	Fugacidad, especies puras i
f_i^0	Fugacidad en el estado estándar
\hat{f}_i	Fugacidad de la especie i en solución
G	Energía de Gibbs molar o específica $\equiv H - TS$
G_{ij}, G_{ji}	Parámetros de la ecuación NRTL
\bar{G}_i	Energía de Gibbs parcial de la especie i en solución
G^E	Energía de Gibbs de exceso $\equiv G - G^{id}$
G^R	Energía de Gibbs residual $\equiv G - G^{ig}$
g_{ij}	Parámetro de interacción entre los componentes i,j. ($g_{ij} = g_{ji}$)
ΔG	Cambio en la energía de Gibbs por mezclado
H	Entalpía molar o específica $U + PV$
\bar{H}_i	Entalpía parcial de la especie i en solución
H^E	Entalpía de exceso $\equiv H - H^{id}$
H^R	Entalpía residual $\equiv H - H^{ig}$
ΔH	Cambio de entalpía (calor) por mezclado
k_{ij}	Parámetro de interacción binario
l_i	Ver ecuación (2.6/11)
M	Valor molar o específico, de una propiedad termodinámica extensiva
M_i	Valor específico de la especie pura i
\bar{M}_i	Propiedad parcial de la especie i en solución
M^E	Propiedad de exceso $\equiv M - M^{id}$
M^R	Propiedad residual $\equiv M - M^{ig}$
ΔM	Cambio en una propiedad por mezclado
N	Número de especies químicas, regla de las fases
n	Número de moles
n_i	Número de moles de la especie i
n_m	Número de moles del componente m
P	Presión absoluta
P^0	Presión en el estado estándar
P_C	Presión crítica de una especie

P_i	Presión parcial de la especie i
P_i^{sat}	Presión de vapor de saturación de la especie i
Q_K	Parámetro de área del grupo k
q_i	Parámetro de área del componente puro
R	Constante universal de los gases, 1.98721 cal/mol°K
R_K	parámetro de volumen del grupo k
r_i	Parámetro de volumen del componente puro
\mathfrak{R}_i	Constante de proporcionalidad; magnitud residual
S	Entropía molar o específica
\bar{S}_i	Entropía parcial de la especie i en solución
S^E	Entropía de exceso $\equiv S - S^{id}$
S^R	Entropía residual $\equiv S - S^{ig}$
ΔS	Cambio de entropía por mezclado
T	Temperatura absoluta en Kelvin o Rankine
T_C	Temperatura crítica de una especie
U	Energía interna molar o específica
U^E	Energía interna de exceso
u_{ij}	Parámetro de interacción binaria entre los componentes i,j. ($u_{ij} = u_{ji}$)
U_{mn}	Parámetro de interacción binario UNIFAC
V_i	Volumen molar del líquido puro del componente i, (cm ³ /mol)
\bar{V}_i	Volumen parcia de la especie i en solución
V^E	Volumen de exceso $\equiv V - V^{id}$
V^R	Volumen residual $\equiv V - V^{ig}$
ΔV	Cambio de volumen por mezclado
X_m	Fracción mol del grupo m en la mezcla
x_i	Fracción molar de la especie i en general o en la fase líquida
y_i	Fracción molar de la especie i en la fase vapor
Z	Factor de compresibilidad $\equiv PV/RT$
z	Número de coordinación igual a 10
z_i	Fracción de volumen

Subíndice

1,2, ... i	Denota propiedad del componente en cuestión
k, m, n	Grupo k, m, n
L	Denota fase líquida
V	Denota fase vapor

Superíndice

α, β	Identifican fases
c	Combinatorial
<i>id</i>	Solución ideal
<i>ig</i>	Gas ideal
<i>L</i>	Denota fase líquida
<i>o</i>	Estado estándar
<i>R</i>	Residual
<i>r</i>	Estado de referencia arbitrario
<i>sat</i>	Propiedad saturada
<i>V</i>	Denota fase vapor
∞	Dilución infinita

Letras Griegas

α	Volatilidad relativa
α_{ij}	Parámetro de no aleatoriedad, $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$
β	Grupo de términos de la ecuación de Wilson
$\Lambda_{ij}, \Lambda_{ji}$	Parámetro de Wilson
$\lambda_{ij}, \lambda_{ji}$	Energía de interacción entre los componentes i,j
γ_i	Coefficiente de actividad de la especie i en solución
Γ_i	Constante de integración
Γ_k	Coefficiente residual de actividad del grupo k
$\Gamma_k^{(i)}$	Coefficiente residual de actividad del grupo k en una solución que solo contiene moléculas de tipo i
π	Número de fases, regla de las fases
μ_i	Potencial químico de la especie i
φ_i^*	Fracción volumen del componente i
$\nu_k^{(i)}$	Número de grupos de tipo k en una molécula del componente i
ϕ_i	Coefficiente de fugacidad de la especie pura i
$\widehat{\phi}_i$	Coefficiente de fugacidad de la especie i en solución
θ_i	Fracción área del componente i
θ_m	Fracción de área superficial del grupo m
τ	Ver ecuación (2.6/7), (2.6/8)
τ_{ij}, τ_{ji}	Parámetros de la ecuación NRTL
Ψ_{mn}	Ver ecuación (2.7/9)

BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía:

- Abbott, M, & Van Ness, H. (1991). *Termodinámica*. (2ª ed). México. Mc Graw-Hill.
- Balzhiser, R, Samuels, M, & Eliassen, J. (1974). *Termodinámica química para ingenieros*. México. Prentice/Hall.
- Cengel, A. (2015) *Termodinámica*. (8ª ed). México. McGraw-Hill Interamericana.
- Criado, M, & Casas, J. (2004). *Termodinámica química y de los procesos irreversibles*. México. Pearson educación.
- Elliott, R & Lira, C. (2012). *Introductory chemical engineering thermodynamics*. (2th edition). New Jersey. Prentice-Hall.
- Fredenslund, A, Gmehling, J, & Rasmussen, P. (1977). *Vapor-liquid equilibria using UNIFAC: A group-contribution method*. Amsterdam. Elsevier scientific publishing.
- García, I. (1995). *Introducción al equilibrio termodinámico y de fases*. [Facultad de Ingeniería]. Universidad Nacional de Colombia. Santafé de Bogotá, D.C. Recuperado de: [https://www.academia.edu/9156491/Introducción al Equilibrio Termodinámico y de Fases Ivan Garcia Quiroga](https://www.academia.edu/9156491/Introducción_al_Equilibrio_Termodinámico_y_de_Fases_Ivan_Garcia_Quiroga)
- Gargallo, L, & Deodato, F. (2000). *Termodinámica química*. (2ª ed). México. Alfaomega.
- Gmehling, J, Unken, U, & Arlt, W. (1988). *Vapor-líquid equilibrium data collection*. Vol. 1, Parts 6b, 2c, 6c, 3+4, 7. Frankfurt, Germany. Dechema.
- Henley, E, & Seader, J. D. (1998). *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química*. (2ª ed). México. Reverte.
- Klotz, I, & Rosenberg, R. (1977). *Termodinámica química, teoría y métodos básicos*. Madrid, España. Libros científicos y técnicos A.C.
- Kontogeorgis, M, & Folas, G. (2010). *Thermodynamic models for industrial applications: from classical and advanced mixing rules to association theories*. United Kingdom. J. Wiley & sons.
- Koretsky, D. (2013). *Engineering and chemical thermodynamics*. (2th edition). Hoboken, New Jersey. J. Wiley.
- Laidler, J, & Meiser, J. (1997). *Fisicoquímica*. México. Continental, S.A de C.V.

Prausnitz, J, Lichtenthaler, R, & Gomes, E. (2000). *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*. (3ª ed). Madrid. Prentice Hall Iberia.

Reid, R, Prausnitz, J, & Sherwood, T. (1977). *The properties of gases and liquids: their estimation and correlation*. (3th edition). New York. McGraw-Hill.

Maldonado, B. (2019). *Apuntes de clase de termodinámica química*. [Facultad de Estudios Superiores Zaragoza]. Universidad Nacional Autónoma de México. CDMX. México.

Sandler, I. (1981). *Termodinámica para químicos e ingenieros químicos*. México. Interamericana.

Sandler, I. (2017). *Chemical, biochemical and engineering thermodynamics*. (5th edition). Hoboken, New Jersey. J.Wiley.

Smith, J. M, Van Ness, H. C, & Abbott, M. M. (2007). *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. (7ª ed). México. Mc Graw-Hill Interamericana.

Van Ness, H.C. (Hendrick C.). (1982). *Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions with Applications to Phase Equilibria*. New York. McGraw-Hill.

Walas. M. (1985). *Phase equilibria in chemical engineering*. Butterworth London.

Yaws, C. (2015). *The Yaws Handbook of vapor Pressure: Antoine Coefficients*. (2th Edition). Kidlington, Oxford. Gulf Professional Publishing.

ARTICULOS:

Abrams Denis, S, & Prausnitz, J. M. (January, 1975). *Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the Excess Gibbs Energy of partly or completely miscible systems*. AIChE Journal. Vol. 21 (1). (pp.116-127). (UNIQUAC) Universal Quasi-Chemical.

Fredenslund, A, Russell, L. J. & Prausnitz, J. M. (November, 1975). *Group-Contribution estimation of Activity Coefficients in nonideal liquid mixtures*. AIChE Journal. Vol. 21 (6). (pp.1086-1099). UNIFAC (UNIQUAC, functional-group Activity Coefficients).

Hanson, O. & Winkle Van, M. (July, 1967). *Alteration of the relative volatility of n-Hexane-1-Hexene by Oxigenated and chlorinated solvents*. Journal of chemical and Engineering data. Vol.12 (3), (pp.319-325).

Herrera Calderón, M, & Beltrán Herrera, J. C. (2012). *Uso de coeficientes de actividad experimentales a dilución infinita para validar simulaciones de proceso*. Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ), Vol. 27 (2). (pp.69-79).

Nagata, Isamu. (July, 1962). *Isobaric vapor-liquid equilibria for the ternary system Chloroform-Methanol-Ethyl Acetato*. Journal of chemical and Engineering data, Vol. 7 (3). (pp.367-373).

Renon, H & Prausnitz, J. M. (January, 1968). *Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures*. AIChE Journal. Vol. 14 (1). (pp.135-144). (NRTL), Non Random-two-liquid.