



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

156

ESTUDIO DE LA ECUACION DE WILSON

179

- M O N O G R A F I A -

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :
ELENA JARAMILLO MENDOZA

- 1 9 7 5 -



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.

CLAS. Tesis
ADQ. 1975
FECHA
PROC. MT. 178



QUÍMICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE

PRESIDENTE: Prof. Javier Garfias Ayala
VOCAL: Prof. Héctor Sobol Zaslav
SECRETARIO: Prof. Jaime Noriega Bernechea
1er. SUPLENTE: Prof. Andoni Garritz
2do. SUPLENTE: Prof. Sergio Trejo

Sitio donde se desarrolló el tema:
FACULTAD DE QUIMICA.

Asesor:

PROF. JAIME NORIEGA BERNECHEA.

Sustentante:

ELENA JARAMILLO MENDOZA.

A mi familia.

A Alfonso.

Elena.

C O N T E N I D O

INTRODUCCION

CAPITULO I: TERMODINAMICA

1

- 1 Termodinámica del equilibrio de fases
- 2 Aplicación de la termodinámica a los problemas del equilibrio de fases
- 3 Bases termodinámicas
- 3.1 Equilibrio de fases
- 3.2 Energía interna y entropía
- 3.3 Sistemas PVT
- 3.4 Sistemas termodinámicos abiertos
- 3.5 El potencial químico
- 3.6 Fugacidad, actividad y coeficiente de actividad
- 3.7 Exceso en las propiedades de las soluciones
- 3.8 Soluciones atómicas

CAPITULO II: LA ECUACION DE WILSON

18

- 1 Origen. La ecuación de Flory-Huggins
- 2 Derivación
- 3 Relación con los coeficientes de actividad
- 4 Significado de los parámetros
- 5 Dependencia de la temperatura. Correlación de g^E , h^E y cp^E
- 6 Ventajas
- 7 Desventajas

CAPITULO III: EVALUACION DE LOS PARAMETROS

27

- 1 Determinación a partir de uno o dos datos puntuales
- 2 Determinación a partir de una serie de datos
- 2.1 Método no lineal de mínimos cuadrados
- 2.2 Factores de escalación
- 2.3 Dependencia de la temperatura
- 3 Evaluación por medio de nomogramas
- 3.1 Diseño de los nomogramas
- 3.2 Ilustración del método nomográfico

CAPITULO IV: PREDICCIÓN DE DATOS L-V

50

- 1 Orye y Prausnitz (1965)
- 2 Holmes y Van Winkle (1970)
- 3 Hudson y Van Winkle (1970)
- 4 Nagahama, Susuki y Hirata (1971)
- 5 Nagata y Yamada (1974)

CAPITULO V: ECUACION DE WILSON DE UN SOLO PARAMETRO

72

- 1 Ecuación de Wilson con los coeficientes de actividad a dilución infinita
- 2 Schreiber y Eckert (1971)
- 3 Tassios (1971)
- 4 Hankinson, Langfitt y Tassios (1972)
- 5 Predicciones multicomponentes

REFERENCIAS

87

BIBLIOGRAFIA

92

I N T R O D U C C I O N

La ecuación de Wilson proporciona una base firme en la estimación de datos de soluciones multicomponentes en dos fases (líquido-vapor) a partir de los parámetros definidos en ella, los cuales se obtienen ventajosamente, de mediciones del equilibrio de fases binario.

Los datos de composición experimentales del equilibrio entre un líquido y su vapor, son frecuentes en la literatura para sistemas binarios, sin embargo, son muy escasos para sistemas ternarios y casi no existen para soluciones que contienen cuatro o más componentes. La cantidad de trabajo experimental requerido para obtener el equilibrio líquido-vapor de una solución, aumenta enormemente conforme se incrementa el número de componentes. Además, las operaciones de separación industrial raramente están limitadas a soluciones binarias, por lo general, es necesario separar soluciones líquidas con varios componentes.

Para un buen diseño de equipo de separación es necesario estimar el equilibrio líquido-vapor de la solución que va a separarse, ya que casi nunca se dispone de todos los datos experimentales requeridos y, que no es económico hacer todas las mediciones necesarias para una descripción completa del equilibrio del sistema deseado.

La manera de hacer una buena estimación con un mínimo de datos experimentales, es expresar el problema en forma de un modelo molecular razonable que pueda resolverse con una serie de ecuaciones las cuales, necesariamente deben tener un significado físico. Una de éstas es la propuesta por Grant M. Wilson en 1964.

Termodinámica.

El poder de la termodinámica radica esencialmente en su aplicabilidad a todas las sustancias en cualquier estado y a la forma simple de las relaciones de que se vale para caracterizar los sistemas que le interesan. No está restringida a abstracciones como gases ideales, soluciones ideales o cristales perfectos; sin embargo, ciertamente supone formas particularmente simples para tales casos especiales.

La termodinámica clásica presenta relaciones entre propiedades macroscópicas de los sistemas pero, no está interesada en la predicción absoluta de estas propiedades ni considera la existencia de moléculas. Por otra parte, la termodinámica estadística busca establecer relaciones entre propiedades macroscópicas y fuerzas intermoleculares por medio de las funciones de reparto, está mucho más relacionada con la predicción absoluta de las propiedades globales. Sin embargo, las funciones de reparto configuracionales de utilidad, fueron ideadas sólo para situaciones cercanas a la idealidad, y por lo tanto, la termodinámica estadística es hasta ahora insuficiente para muchos fines prácticos.

La termodinámica molecular busca cubrir algunas de las limitaciones de ambas termodinámicas, la clásica y la estadística. La termodinámica molecular del equilibrio de fases se ocupa de la aplicación de la física y la química moleculares a la interpretación, correlación y predicción de las propiedades termodinámicas macroscópicas utilizadas en los cálculos del equilibrio de fases.

Esta es una ciencia de aplicación en ingeniería, basada en la termodinámica clásica pero, se apoya en la física molecular y en la termodinámica estadística para proporcionar la comprensión del comportamiento de la materia. En la práctica, por lo tanto, la termodinámica molecular es poco exacta; tiene neces-

riamente una calidad empírica.

1.1 Termodinámica del equilibrio de fases.

Cuando dos fases se ponen en contacto, tienden a intercambiar sus constituyentes hasta que la composición en cada fase alcanza un valor constante, cuando esto se logra, decimos que las fases están en equilibrio. Las composiciones de las dos fases en equilibrio, son casi siempre, muy distintas una de la otra y es precisamente esta diferencia lo que nos permite efectuar los procesos de separación difusionales tales como destilación, extracción, lixiviación, etc. y otras operaciones de contacto entre fases.

Las composiciones finales de las dos fases (en el equilibrio), dependen de variables tales como presión, temperatura, naturaleza química y la concentración de las sustancias involucradas.

La termodinámica del equilibrio de fases se encarga de establecer las relaciones entre las propiedades de las fases presentes (en particular temperatura, presión y composición) que prevalecen cuando dos o más fases alcanzan un estado de equilibrio, en el cual, toda tendencia al cambio ha cesado. En esencia, relaciona cuantitativamente las variables que describen el estado de equilibrio entre dos o más fases homogéneas, las cuales están en libertad de intercambiar energía y materia.

A continuación se ilustra el tipo de problema que resuelve la termodinámica del equilibrio de fases:

Supongamos un sistema en dos fases multicomponentes α y β que han alcanzado un estado de equilibrio y, que conocemos la temperatura T de las dos fases y las fracciones mol $x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots$ de los componentes de la fase α . Entonces, nuestra tarea es encontrar las fracciones mol $x_1^\beta, x_2^\beta, \dots$ en la fase β y la presión P del sistema.

Alternativamente, podríamos conocer $x_1^\beta, x_2^\beta, \dots$ y P , y tendríamos que encontrar $x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots$ y T , o mas aún, nuestro problema puede involucrar todavía otras combinaciones de variables cono-

cidas y desconocidas. El número de propiedades intensivas que deben especificarse para fijar sin ambigüedad el estado de equilibrio, está dada por la regla de las fases de Gibbs:

Número de propiedades intensivas independientes =

Número de componentes - número de fases + 2

Por ejemplo, para un sistema de dos componentes y dos fases, el número de propiedades intensivas independientes es dos. En tal sistema las propiedades intensivas de interés son usualmente x_1^α , x_1^β , T y P (ya que $\sum x_i = 1$ para cada fase, x_2^α y x_2^β no son variables independientes en este caso). Se deben especificar dos de estas variables antes de que las otras dos se puedan determinar.

1.2 Aplicación de la termodinámica a los problemas del equilibrio de fases.

Una de las características de la ciencia moderna es la abstracción. Describiendo en términos matemáticos un problema real complicado, algunas veces se puede obtener una solución simple si no en términos de inmediata realidad física, sí en términos de cantidades matemáticas, las cuales son sugeridas por la descripción abstracta del problema real.

La termodinámica utiliza el lenguaje matemático en el cual es posible obtener una solución abstracta. Esta aplicación se muestra esquemáticamente en la Fig. 1-1.

El objetivo esencial del paso I es establecer funciones matemáticas apropiadas y útiles, a manera de facilitar el paso II.

J. Willard Gibbs, en 1875 definió esta función (el potencial químico) para el problema del equilibrio de fases lo cual hace posible alcanzar el objetivo del paso II: la solución matemática del problema, que está dada por el resultado notablemente sencillo de que en el equilibrio el potencial químico para cada componente debe ser el mismo en cada una de las fases.

Así, la distribución del componente "i" entre dos fases (α y β) en el equilibrio está dada por la condición:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (1-1)$$

que satisface la condición de $dG = 0$ y, en donde μ es el potencial químico.

Mundo abstracto
de las matemáticas y
la termodinámica pura

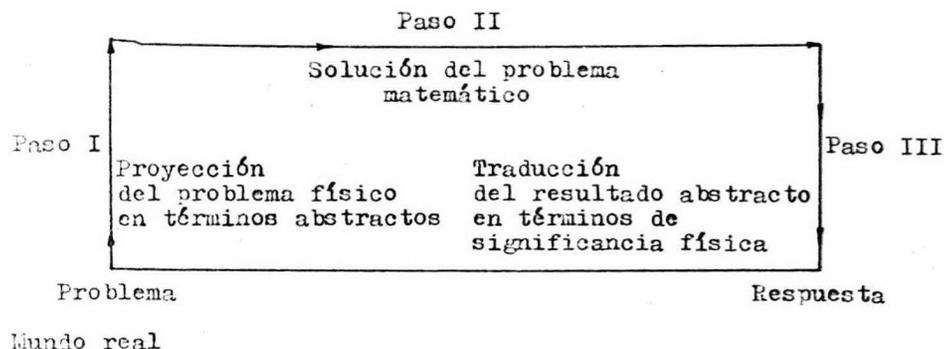


Fig. 1-1

El paso realmente difícil, es el último, el paso III. Desde el punto de vista de un físico teórico formal, el problema del equilibrio de fases está completamente resuelto por la relación de los potenciales químicos de Gibbs. Un teórico puro no necesita nada más, pero quien está interesado en obtener respuestas numéricas útiles a problemas reales, debe afrontar la tarea de trasladar los resultados abstractos del paso II a un lenguaje de realidad física. El problema es: cómo relacionar el potencial químico a las variables primarias temperatura, presión y composición.

Debemos preguntarnos cómo está relacionado μ_1 con T, P y x_1^α , x_2^α, \dots . Para establecer esta relación es conveniente introducir ciertas funciones auxiliares, tales como fugacidad y actividad. Estas funciones no resuelven nuestro problema pero facilitan el encontrar la solución ya que hacen el problema más fácil de visualizar.

Considerando α como la fase vapor y β como la fase líquida del sistema en cuestión entonces, según la Ec. 1-1 podemos escribir:

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^{\circ} \quad (1-2)$$

en donde, en la fase vapor, y_i es la fracción mol y ϕ_i es el coeficiente de fugacidad; y en la fase líquida, x_i es la fracción mol, γ_i es el coeficiente de actividad y f_i° es la fugacidad del componente i bajo alguna condición fija conocida como el estado estándar.

A cualquier composición, el coeficiente de actividad depende del estado estándar elegido y el valor numérico de γ_i no tiene significado si el valor numérico de f_i° no se especifica también.

Es importante notar como la ecuación abstracta (1-1) ha sido transformada en una ya no tan abstracta, la Ec. 1-2. Estas ecuaciones difieren en que la última tiene explícitas tres de las variables de interés x_i , y_i y P . La Ec. 1-2 no es más ni menos fundamental que la Ec. 1-1, una es meramente una transformación matemática de la otra y cualquier pretensión de que la Ec. 1-2 sea más útil es sólo una consecuencia de la atinada selección de funciones auxiliares al efectuar la transformación.

Mucha de esta utilidad viene del concepto de idealidad. Si definimos las soluciones con ciertas propiedades como soluciones ideales, encontramos como un resultado de nuestra selección de funciones auxiliares que la ecuación del equilibrio puede simplificarse más, por ejemplo, para una solución de gases ideales $\phi_i = 1$ y para soluciones líquidas ideales a bajas presiones $\gamma_i = 1$ cuando f_i° está dada por la presión de saturación del líquido i puro a la temperatura de interés.

Debido a la íntima relación entre el coeficiente de actividad y la fugacidad en el estado estándar, la definición de solución ideal ($\gamma_i = 1$) no es completa mientras no se indique claramente la elección del estado estándar; cualquiera de las dos se utiliza, una de ellas corresponde a una solución ideal en términos de la ley de Raoult y la otra en términos de la ley de Henry.

Las funciones auxiliares ϕ_i y γ_i son útiles porque son factores numéricos, lo cual establece la conexión entre las soluciones reales y aquéllas que se definen como ideales.

En el caso general no podemos considerar comportamiento ideal y debemos establecer dos relaciones, una para ϕ_i y otra para γ_i :

$$\phi_i = \phi_i(T, P, y_1, y_2, \dots) \quad (1-3)$$

$$\gamma_i = \gamma_i(T, P, x_1, x_2, \dots) \quad (1-4)$$

En este trabajo se trata a las mezclas líquidas y el problema fundamental es cómo calcular las fugacidades de sus componentes. La técnica que se sigue consiste en definir una solución líquida ideal y describir las desviaciones en términos del exceso de energía libre de Gibbs g^E . La cantidad g^E (por mol de mezcla líquida), se escribe como una función de la composición del líquido (su fracción mol) a T y P constantes y, de esta función se establece el coeficiente de actividad γ_k para cualquier componente k con la siguiente relación exacta:

$$RT \ln \gamma_k = \left[\frac{\partial N_t g^E}{\partial N_t} \right]_{T, P, N_i} \quad (i \neq k) \quad (1-5)$$

en donde, N_i es el número de moles del componente i y N_t es el número total de moles.

1.3 Bases termodinámicas.

1.3.1 Equilibrio de fases.

Cuando un sistema se aparta de su estado de equilibrio, efectúa un proceso durante el cual cambian sus propiedades hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. Conforme se alejan de la condición de estabilidad, la rapidez de la tendencia hacia el equilibrio es tanto mayor cuanto lo es la separación del sistema de dicho estado.

La imagen termodinámica (macroscópica) del equilibrio es estática, sin ninguna tendencia al cambio en las cantidades totales

del material en las dos fases. La imagen molecular (microscópica) es dinámica, con moléculas pasando continuamente de una fase a otra sin embargo, este modelo dinámico coincide completamente con el concepto estático del equilibrio porque el número de moléculas pasando en una dirección es igual, en el equilibrio, al número de moléculas pasando en la otra dirección. Empleando cualquiera de ellos, decimos que en el equilibrio la tendencia de las moléculas a "escapar" de una fase a otra es la misma que la tendencia de las moléculas a "escapar" en la dirección contraria.

De esta forma, la tendencia de escape o fugacidad de una sustancia debe ser la misma en todas las fases en equilibrio. La energía libre es una medida de esta tendencia de escape. A mayor energía libre, mayor tendencia de escape y menor estabilidad de una fase. La energía libre mínima o tendencia de escape mínima representa la condición más estable o de equilibrio, es decir, que a presión y temperatura constantes el cambio de energía libre es cero para pequeños cambios en la composición del sistema satisfaciendo la segunda ley termodinámica.

1.3.2 Energía interna y entropía.

Según la primera ley de la termodinámica, la energía total de cualquier sistema y sus alrededores permanece constante:

$$\text{Energía total del sistema y sus alrededores} = \text{Energía interna del sistema} + \underbrace{\text{Energía externa}}_{\substack{\text{Potencial} \\ \text{Cinética}}}$$

$$E_t = U + E_c + E_p = \text{cte}$$

Considerando a un sistema independiente de sus alrededores (de masa constante), tenemos, que el único cambio de energía es el debido a la energía interna.

Así, si clasificamos a los sistemas por el tipo de frontera que los separa de sus alrededores, en:

-Sistemas aislados, los cuales no pueden intercambiar energía ni materia.

-Sistemas cerrados, que tienen intercambio de energía con sus alrededores permaneciendo su masa constante.

Sistema aislado $\Delta U = 0$ $E_t = \text{cte}$

Sistema cerrado $\Delta U = \Delta E_{\text{alrededores}}$ $E_t = \text{cte}$

Este cambio de energía se efectúa en forma de calor y/o trabajo los cuales son energía en tránsito y no propiedades del sistema. Convencionalmente, se tiene:



y resulta que, el sentido del tránsito de energía como calor es opuesto al de energía en forma de trabajo.

Entonces, el cambio en la energía interna será:

$$\Delta U = q - w \quad (1-6)$$

En un proceso ideal, gobierna la condición de reversibilidad.

El sistema se aparta del equilibrio sólo infinitesimalmente en cada paso de la transformación; así que, el sistema transformado permanece efectivamente en el equilibrio desde el principio hasta el fin de un cambio de estado reversible.

La propiedad intrínseca de sistemas en estado de equilibrio es la entropía, S , cuyo cambio se calcula por:

$$dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} \quad (1-7)$$

en donde, T es la temperatura absoluta del sistema.

El trabajo de un proceso reversible está dado por:

$$\delta w_{\text{rev}} = PdV \quad (1-8)$$

en donde, P es la presión absoluta y V es el volumen del sistema.

Ahora, para un sistema de una sola fase, con masa constante y sin reacciones químicas, la composición permanece constante. El cambio de energía interna para este tipo de sistema considerado ideal es:

$$dU = \delta q_{\text{rev}} - \delta w_{\text{rev}} \quad (1-9)$$

que al sustituir δq_{rev} y δw_{rev} , se transforma en:

$$dU = TdS - PdV \quad (1-10)$$

Esta ecuación, que relaciona únicamente variables que son propiedades del sistema es válida para cualquier cambio entre estados de equilibrio en un sistema de masa constante.

1.3.3 Sistemas PVT.

El tipo de sistemas para los cuales las variables características primarias son P, V, T y composición son los fluidos ya sean líquidos o gases y se llaman sistemas PVT. Como postulado de la termodinámica el cual, es resultados de experimentación, se puede decir que las propiedades macroscópicas de sistemas PVT homogéneos en estados de equilibrio se pueden expresar como función de P, V, T y la composición únicamente.

Definiendo U, S y V (propiedades extensivas) como la energía interna, la entropía y el volumen molares, la última ecuación se escribe:

$$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV) \quad (1-11)$$

en donde, n es el número de moles de fluido contenido en el sistema, y

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots = \sum n_i$$

en donde, i identifica a la especie química presente.

Así,

$$nU = u(nS, nV)$$

y entonces:

$$d(nU) = \left[\frac{\partial (nU)}{\partial (nS)} \right]_{nV, n} d(nS) + \left[\frac{\partial (nU)}{\partial (nV)} \right]_{nS, n} d(nV) \quad (1-12)$$

en donde, el subíndice n indica que todos los números de moles n_i (y por lo tanto n) son constantes.

Comparando las Ecs. 1-11 y 1-12, tenemos:

$$\left[\frac{\partial (nU)}{\partial (nS)} \right]_{nV, n} = T \quad (1-13)$$

$$\left[\frac{\partial(nU)}{\partial(nV)} \right]_{nS, n} = -P \quad (1-14)$$

1.3.4 Sistemas termodinámicos abiertos.

En la sección anterior se desarrollaron las ecuaciones que describen el cambio en la energía interna de sistemas cerrados, cuando se altera por lo menos una de sus propiedades primarias. Aquí, trataremos a los sistemas abiertos, los cuales, tienen posibilidad de intercambiar materia además de energía. Por lo que debemos tomar en cuenta también el efecto que tiene en la energía interna un cambio en la composición del sistema.

Considerando un sistema abierto de una sola fase, se tiene:

$$d(nU) = \left[\frac{\partial(nU)}{\partial(nS)} \right]_{nV, n} d(nS) + \left[\frac{\partial(nU)}{\partial(nV)} \right]_{nS, n} d(nV) + \sum \left[\frac{\partial(nU)}{\partial n_i} \right]_{nV, nS, n_j} dn_i \quad (1-15)$$

en donde, la sumatoria es sobre todas las especies presentes en el sistema y el subíndice n_j indica que todos los números de moles (excepto el i ésimo) permanecen constantes.

Por definición,

$$\mu_i = \frac{\partial(nU)}{\partial n_i} \quad (1-16)$$

en donde, μ_i es el potencial químico del componente i .

Las Ecs. 1-13, 1-14 y 1-16 eliminan los coeficientes con derivadas parciales de la Ec. 1-15, quedando:

$$d(nU) = T(dnS) - P(dnV) + \sum \mu_i dn_i \quad (1-17)$$

ya que $n_i = x_i n$, en donde x_i es la fracción mol del componente i , la Ec. 1-17 se escribe:

$$d(nU) - Td(nS) + Pd(nV) - \sum [\mu_i d(x_i n)] = 0$$

expandiendo las diferenciales y agrupando los términos semejantes, tenemos:

$$n[dU - TdS + PdV - \sum (\mu_i dx_i)] + dn[U - TS + PV - \sum (\mu_i x_i)] = 0$$

ya que n y dn no son cero, entonces, los términos en paréntesis deben serlo. Luego,

$$dU = TdS - PdV + \sum(\mu_i dx_i) \quad (1-18)$$

y

$$U = TS - PV + \sum(\mu_i x_i) \quad (1-19)$$

La Ec. 1-17 es la relación fundamental que involucra las variables primarias para sistemas PVT de una sola fase y todas las demás ecuaciones que relacionan las propiedades de tales sistemas se derivan de ésta.

La Ec. 1-19 señala las combinaciones posibles de los términos que pueden definirse como funciones primarias, las cuales se dan en la Tabla 1-1.

Tabla 1-1

Agrupamiento primario	Nombre	Agrupamiento alternativo
U	U Energía interna	$TS - PV + \sum(\mu_i x_i)$
U + PV	H Entalpía	$TS + \sum(\mu_i x_i)$
U - TS	A Función de Helmholtz	$-PV + \sum(\mu_i x_i)$
U + PV - TS	G Función de Gibbs	$\sum(\mu_i x_i)$
U - $\sum(\mu_i x_i)$	X	TS - PV
U + PV - $\sum(\mu_i x_i)$	Y	TS
U - TS - $\sum(\mu_i x_i)$	Z	-PV
U + PV - TS - $\sum(\mu_i x_i)$	Función cero	

1.3.5 El potencial químico.

De acuerdo con las definiciones dadas en la Tabla 1-1 tenemos, para el total de moles:

$$nH = nU + P(nV)$$

$$nA = nU - T(nS)$$

$$nG = nU + P(nV) - T(nS)$$

Sustituyendo para cada una de estas expresiones, en su forma diferencial, el término $d(nU)$ de la Ec. 1-17, tenemos:

$$d(nH) = Td(nS) + (nV)dP + \sum(\mu_i dn_i) \quad (1-20)$$

$$d(nA) = -(nS)dT - Pd(nV) + \sum(\mu_i dn_i) \quad (1-21)$$

$$d(nG) = -(nS)dT + (nV)dP + \sum(\mu_i dn_i) \quad (1-22)$$

De las Ecs. 1-17, 1-20, 1-21 y 1-22 vemos que el potencial químico está relacionado a cada una de las propiedades U, H, A y

G:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left[\frac{\partial(nU)}{\partial n_i} \right]_{nS, nV, n_j} = \left[\frac{\partial(nH)}{\partial n_i} \right]_{nS, P, n_j} = \\ & \left[\frac{\partial(nA)}{\partial n_i} \right]_{nV, T, n_j} = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} \end{aligned} \quad (1-23)$$

Ahora, para cualquier propiedad molar de sistemas PVT homogéneos, la propiedad molar parcial del componente i en solución se define como:

$$\bar{M}_i = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} \quad (1-24)$$

Esta ecuación nos da el cambio de una propiedad extensiva cuando varía la cantidad de uno de los componentes manteniendo constantes las cantidades de los otros componentes y las propiedades intensivas (aquellas independientes de la masa del sistema) que para sistemas PVT son la temperatura y la presión.

Considerando el último término de la Ec. 1-23 junto con la definición dada por la Ec. 1-24, tenemos:

$$= \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} = \mu_i \quad (1-25)$$

la cual nos dice que el potencial químico es igual a la energía libre de Gibbs molar parcial.

El potencial químico recibe su nombre de la particularidad de que cualquier especie química reacciona a costa de disminuir la energía libre del sistema; a \bar{G}_i se le considera como una medida de la reactividad potencial del componente i.

De la tabla 1-1,

$$G = \sum(x_i \bar{A}_i) = \sum(x_i \bar{G}_i) \quad (1-26)$$

y por lo tanto:

$$nG = \sum(n_i \bar{G}_i) \quad (1-27)$$

lo cual corresponde a un caso especial de la generalización hecha para las propiedades molares dada por la Ec. 1-24 con la cual se cumple que:

$$nM = \sum(n_i \bar{M}_i) \quad (1-28)$$

y

$$M = \sum(x_i \bar{M}_i) \quad (1-29)$$

determinando la distribución de una propiedad extensiva de la solución entre cada uno de sus componentes.

1.3.6 Fugacidad, actividad y coeficiente de actividad.

El término fugacidad, fué introducido por Lewis y Randall (1923) para definir la energía libre de un gas no ideal, como sigue:

$$G = nRT \ln f + C \quad (1-30)$$

en donde C depende unicamente de la temperatura.

En forma diferencial:

$$dG = nRT \ln f$$

Para una solución, se define el concepto de actividad como:

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \quad (1-31)$$

en donde \hat{f}_i es la fugacidad del componente i a ciertas condiciones y f_i^o es la fugacidad del componente puro bajo algún estado estándar escogido arbitrariamente y a la misma temperatura. Las condiciones consideradas pueden ser las del componente en la solución y el estado estándar el del componente puro a la temperatura y presión de la solución. Entonces, la actividad expresa la variación de la fugacidad con la composición; y para soluciones no ideales muestra la desviación de la idealidad. Esta desviación se expresa más claramente por los coeficientes de acti-

vidad definidos como:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^\circ} \quad (1-32)$$

esta ecuación, se puede escribir:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} - \ln x_i \quad (1-33)$$

y entonces, para una solución líquida:

$$f_i^\beta = \gamma_i x_i (f_i^\circ)^\beta$$

que es la expresión dada por la Ec. 1-2.

La fugacidad de un componente en solución, está definida como:

$$d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad (T \text{ cte}) \quad (1-34)$$

y se define a una solución ideal como aquella para la cual la fugacidad de cada componente en solución está dada por:

$$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i^\circ \quad (1-35)$$

a todas las presiones, temperaturas y composiciones.

Si se integra la Ec. 1-34 para el cambio de estado i como material puro en un estado estándar hasta el de componente de una solución a la misma temperatura, entonces:

$$\bar{G}_i - G_i^\circ = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \quad (1-36)$$

Con la Ec. 1-29, la ecuación que define el cambio en una propiedad extensiva debido al mezclado es:

$$\Delta M = M_i^\circ - \sum (x_i M_i) \quad (1-37)$$

en donde M_i° es la propiedad molar de i puro a la temperatura de la mezcla y bajo algún estado estándar de presión y composición específicos, también se puede escribir:

$$\Delta M = \sum (x_i \bar{M}_i - \sum (x_i M_i^\circ)) = \sum [x_i (\bar{M}_i - M_i^\circ)] \quad (1-38)$$

6

$$\Delta M = \sum (x_i \bar{\Delta M}_i) \quad (1-39)$$

en donde, por definición:

$$\bar{\Delta M}_i \equiv \bar{M}_i - M_i^\circ \quad (1-40)$$

Esta cantidad representa el cambio en la propiedad de i como re

sultado de un cambio de estado de i desde material puro bajo un determinado estado estándar hasta el de constituyente de una solución a la misma temperatura. Es también una propiedad molar parcial con respecto a M y es función de T , P y x .

Considerando las definiciones dadas por las Ecs. 1-35 y 1-40 tenemos, para una solución ideal:

$$\Delta G_i^{id} = RT \ln x_i \quad (1-41)$$

de la Ec. 1-39:

$$\Delta G_i^{id} = RT \sum (x_i \ln x_i) \quad (1-42)$$

y, por la Ec. 1-37:

$$G_i^{id} = \sum (x_i G_i^0) + RT \sum (x_i \ln x_i) \quad (1-43)$$

La ecuación que define la función de Gibbs para un componente en una solución ideal, de acuerdo con la tabla 1-1, es:

$$\Delta G_i^{id} = \Delta H_i^{id} - T \Delta S_i^{id} \quad (1-44)$$

1.3.7 Exceso en las propiedades de las soluciones.

El exceso en una propiedad está definido como la diferencia entre la propiedad real y la calculada (con las ecuaciones para una solución ideal) a las mismas condiciones de T , P y composición. Entonces:

$$M^E = M - M^{id} \quad (1-45)$$

o

$$\Delta M^E = \Delta M - \Delta M^{id} \quad (1-46)$$

(Realmente ΔM^E y M^E son iguales considerando la definición dada por la Ec. 1-37).

Y, para la relación parcial molar:

$$M^E = \sum (x_i \bar{M}_i^E) = \sum (x_i m_i^E) \quad (1-47)$$

en donde, la propiedad molar cumple con la Ec. 1-45.

Combinando las Ecs. 1-42 y 1-45 para la energía libre de Gibbs, tenemos:

$$G^E = \Delta G^E = \Delta G - \Delta G^{id} = \Delta G - RT \sum (x_i \ln x_i) \quad (1-48)$$

y particularizando la Ec. 1-47:

$$G_i^E = \sum (x_i g_i^E) \quad (1-49)$$

la cual se transforma en una expresión adimensional al dividir

la por RT , entonces:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum \left[x_i \frac{g_i^E}{RT} \right] \quad (1-50)$$

Las Ecs. 1-36 y 1-40 se sustituyen en la Ec. 1-33, resultando:

$$\ln \gamma_i = \frac{\bar{G}_i - G_i^\circ}{RT} - \frac{\bar{G}_i^{id} - G_i^\circ}{RT} = \frac{\bar{G}_i - \bar{G}_i^{id}}{RT} \quad (1-51)$$

6

$$\ln \gamma_i = \frac{g_i^E}{RT} = Q \quad (1-52)$$

que es la Ec. 1-5 con la introducción del término función Q para la expresión g_i^E/RT .

Las ecuaciones que definen las funciones termodinámicas primarias se cumplen en términos del exceso en la propiedad de la misma forma como en el cambio de éstas debido al mezclado, así:

$$G = H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

y

$$G^E = H^E - TS^E$$

Missen (1969), hace una revisión de la utilidad del concepto de exceso en las propiedades termodinámicas.

1.3.8 Soluciones atérmicas.

La energía de Gibbs de mezclado consiste de un término en función de la entropía y un término en función de la entalpía. En la teoría de soluciones regulares para moléculas de tamaño semejante se asume que el término de entropía corresponde al de una solución ideal y la atención se enfoca a la entalpía de mezclado; sin embargo, cuando se consideran soluciones de moléculas de tamaño muy diferente se establece que la entalpía de mezclado es cero y que todo cambio en la energía libre de Gibbs es debido a la entropía. Las soluciones con entalpía de mezclado cero se llaman atérmicas debido a que sus componentes se mezclan sin liberación o absorción de calor. El comportamiento atérmico

nunca se observa exactamente pero se aproximan a él las mezclas cuyos componentes son semejantes en sus características químicas aún cuando sus tamaños son diferentes.

Ya que muchas operaciones industriales (por ejemplo, destilación) se efectúan a presión constante mejor que a temperatura constante, hay una fuerte tendencia a considerar que las constantes en las ecuaciones tales como la de Wilson son independientes de la temperatura. Físicamente, esta consideración es poco razonable, el coeficiente de actividad de un componente en solución es independiente de la temperatura únicamente en una solución atérmica; aquélla en donde, los componentes se mezclan isotérmicamente e isobáricamente sin pérdida o absorción de calor. Sin embargo, para fines prácticos, esta consideración es casi siempre aceptable ya que el rango de temperatura considerado, no es grande.

Cuando los datos experimentales son insuficientes para especificar la dependencia del coeficiente de actividad de la temperatura se hace cualquiera de las dos aproximaciones: la primera, mencionada en el párrafo anterior es considerar que a composición constante el coeficiente de actividad no varía con la temperatura; la segunda, que a composición constante $\ln \gamma$ es proporcional al recíproco de la temperatura absoluta. La primera equivale a considerar que la solución es atérmica ($H^E = 0$), y la segunda, que la solución es regular ($S^E = 0$). Realmente las soluciones no son ni atérmicas ni regulares pero se aproximan bastante, el asumir regularidad proporciona una aproximación mejor para el efecto de la temperatura en el coeficiente de actividad que cuando se asume comportamiento atérmico.

La ecuación de Wilson.

Representa el exceso de energía libre de soluciones no electro-líticas con dos o a veces tres parámetros para soluciones binarias y ningún parámetro adicional para soluciones multicomponen-tes. Tiene la ventaja de que un sistema de cualquier número de componentes puede ser establecido con $n(n - 1)$ parámetros, obte-nidos de datos binarios únicamente.

Esta ecuación, la cual está de acuerdo con la ley de Raoult y la ley de Henry en los límites $x_i = 1$ y $x_i = 0$ es:

$$\frac{G^E}{RT} = - \sum_{i=1}^n x_i \ln \left[\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij} \right] \quad (2-1)$$

en donde, x_{ii} es la fracción mol del componente i y Λ_{ij} es un pa-rámetro de ajuste tal que, $\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = 0$ y $\Lambda_{ij} \neq \Lambda_{ji}$.

2.1 Origen. La ecuación de Flory-Huggins.

La ecuación de Wilson es una extensión semiempírica de la ecua-ción teórica propuesta independientemente por Flory¹ y Huggins² con la variación de que Wilson considera mezclas de moléculas que difieren no sólo en tamaño, sino también en sus fuerzas in-termoleculares.

La ecuación de Flory-Huggins para mezclas a térmicas es:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \ln \frac{\psi_i}{x_i} \quad (2-2)$$

en donde, ψ_i y x_i son respectivamente, la fracción volúmen y la fracción mol del componente i y están relacionadas por:

$$\psi_i = \frac{x_i v_i^L}{\sum_{x=1}^n x_i v_i^L} \quad (2-3)$$

en donde v_1^L es el volúmen molar del líquido i puro. Esta ecuación, que está basada en argumentos estadísticos y en varias consideraciones bien definidas, se presenta claramente en varias referencias^{3,4}.

2.2 Derivación.

Consideremos primero una solución binaria de componentes 1 y 2. Si concentramos nuestra atención en una molécula central de tipo 1, la posibilidad de encontrar una molécula de tipo 2 relativa a la de encontrar una molécula de tipo 1 cerca de esta molécula central, está expresada en términos de fracciones mol totales y dos factores de Boltzmann:

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2}{x_1} \frac{\exp(-\lambda_{12}/RT)}{\exp(-\lambda_{11}/RT)} \quad (2-4)$$

Esta ecuación expresa que la relación del número de moléculas de tipo 2 al número de moléculas de tipo 1 alrededor de una molécula central 1 es igual a la relación de fracciones mol totales de 2 y 1, asignadas estadísticamente por los factores de Boltzmann $\exp(-\lambda_{12}/RT)$ y $\exp(-\lambda_{11}/RT)$. Los parámetros λ_{12} y λ_{11} están relacionados respectivamente a las energías potenciales de los pares de moléculas 1-2 y 1-1. Análogamente, la probabilidad de encontrar una molécula de tipo 1 relativa a encontrar una molécula de tipo 2 alrededor de una molécula central 2, es:

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1}{x_2} \frac{\exp(-\lambda_{12}/RT)}{\exp(-\lambda_{22}/RT)} \quad (2-5)$$

Wilson definió nuevamente las fracciones volúmen de la ecuación de Flory y Huggins usando las Ecs. 2-4 y 2-5 en lo que el llamó las fracciones volúmen locales.

La fracción volúmen local del componente 1, designada por ξ_1 , está definida por:

$$\xi_1 = \frac{v_1 x_{11}}{v_1 x_{11} + v_2 x_{21}} \quad (2-6)$$

en donde v_1 y v_2 son el volumen molar de líquido para cada componente.

Sustituyendo, se tiene:

$$\xi_1 = \frac{v_1 x_1 \exp(-\lambda_{11}/RT)}{v_1 x_1 \exp(-\lambda_{11}/RT) + v_2 x_2 \exp(-\lambda_{12}/RT)} \quad (2-7)$$

Similaramente, la fracción volumen local del componente 2 es:

$$\xi_2 = \frac{v_2 x_2 \exp(-\lambda_{22}/RT)}{v_2 x_2 \exp(-\lambda_{22}/RT) + v_1 x_1 \exp(-\lambda_{12}/RT)} \quad (2-8)$$

Sustituyendo ξ_1 y ξ_2 por ψ_1 y ψ_2 en la ecuación de Flery y Huggins (Ec. 2-2), el exceso de energía de Gibbs molar para una solución binaria, resulta:

$$\frac{E}{RT} = x_1 \ln \frac{\xi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\xi_2}{x_2} \quad (2-9)$$

De acuerdo al modelo de Wilson $x_{21} + x_{12} = 1$ y $x_{12} + x_{22} = 1$. La suma de ξ_1 y ξ_2 no es la unidad excepto en el caso límite en que $\lambda_{12} = \lambda_{11} = \lambda_{22}$.

Para simplificar la notación, se definen los parámetros Λ_{12} y Λ_{21} en términos de los volúmenes molares v_1 y v_2 y de las energías λ_{11} , λ_{22} y λ_{12} :

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp\left[-\frac{(\lambda_{12} - \lambda_{11})}{RT}\right] \quad (2-10)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp\left[-\frac{(\lambda_{12} - \lambda_{22})}{RT}\right] \quad (2-11)$$

La modificación de Wilson a la ecuación de Flery y Huggins resulta:

$$\frac{E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21} x_1 + x_2) \quad (2-12)$$

La generalización de este resultado a una solución que contenga cualquier número de componentes es el Ec. 2-1:

en donde:

$$\frac{E}{RT} = -\sum_{i=1}^n x_i \ln \left[\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij} \right]$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp - \left[(\lambda_{ij} - \lambda_{ii}) / RT \right] \quad (2-13)$$

y

$$\Lambda_{ji} = \frac{v_i}{v_j} \exp - \left[(\lambda_{ji} - \lambda_{jj}) / RT \right] \quad (2-14)$$

Notar que mientras $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$, en general $\Lambda_{ij} \neq \Lambda_{ji}$.

2.3 Relación con los coeficientes de actividad.

Los coeficientes de actividad pueden establecerse de la Ec. 2-1 usando la relación entre coeficientes de actividad y exceso de energía de Gibbs dada por la Ec. 1-5. El resultado para cualquier componente k es:

$$\ln \gamma_k = -\ln \left[\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{kj} \right] + 1 - \frac{\sum_{i=1}^n x_i \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij}} \quad (2-15)$$

Para una solución binaria, los coeficientes de actividad en función de los parámetros de Wilson son:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right] \quad (2-16)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right] \quad (2-17)$$

2.4 Significado de los parámetros.

Los parámetros de energía λ_{12} , λ_{11} y λ_{22} , no tienen un significado preciso, sin embargo, están determinados por las fuerzas intermoleculares que existen en la solución. Si la fuerza cohesiva entre las moléculas diferentes 1 y 2, es mayor que aquélla

entre dos moléculas semejantes 1 y 1, entonces $|\lambda_{12}| > |\lambda_{11}|$. Por otro lado, si el componente 1 es un líquido con un gran número de puentes de hidrógeno (por ejemplo, etanol) y el componente 2 es un solvente no polar (por ejemplo, heptano) entonces $|\lambda_{11}| > |\lambda_{22}|$ y también $|\lambda_{11}| > |\lambda_{12}|$. En este caso particular sería difícil establecer algo acerca de los valores relativos de $|\lambda_{12}|$ y $|\lambda_{22}|$; sin embargo, si el solvente no polar fuera aromático (en lugar de una parafina) y por lo tanto capaz de perder ligaduras con el alcohol, entonces es probable que $|\lambda_{12}| > |\lambda_{22}|$.

Para ilustrar la variación de los parámetros de Wilson con la naturaleza química de los componentes, Orye (1965) utilizó datos de equilibrio líquido-vapor experimentales con la ecuación de Wilson, para cinco sistemas binarios conteniendo acetona como componente común en el rango de 45-50°C. Asignó el subíndice 1 a la acetona y 2 al otro componente; llegó a los siguientes resultados para la diferencia $[\lambda_{12} - \lambda_{11}]$:

Acetona (1) y componente (2)	$[\lambda_{12} - \lambda_{11}]$ (cal/g-mol)
Tetracloruro de carbono	880
Acetato de metilo	576
Benceno	535
Cloroformo	44
Metanol	-128

Los parámetros de Wilson varían cualitativamente, como era de esperarse, por la naturaleza química del componente 2. La interacción 1-2 aumenta conforme pasamos de un compuesto relativamente inerte, tetracloruro de carbono (no polar) a acetato de metilo (polar), hasta benceno (en donde es probable la interacción de la acetona con los electrones π), y finalmente a compuestos que pueden formar puentes de hidrógeno con la acetona.

2.5 Dependencia de la temperatura. Correlación de g^E , h^E y cp^E .

Orye⁵ y Hanks⁶ consideraron la simplificación de que las diferencias de los parámetros de energía ($\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$) son independientes de la temperatura. Sin embargo, a manera de obtener una mejor representación simultánea de los datos de exceso de entalpía (h^E) y del exceso de energía de Gibbs (g^E) para mezclas líquidas completamente miscibles, que en su mayoría, son sistemas no ideales, cuyo calor de mezclado es mayor de 120 cal/mol; Nagata (1974), al igual que otros investigadores⁷⁻¹² establece que la diferencia de los parámetros debe considerarse función de la temperatura.

Nagata^{13,14} además, demostró que puede considerarse una variación cuadrática de las diferencias de los parámetros de energía con la temperatura, para correlacionar en forma simultánea los datos de g^E y h^E bajo un rango moderado y que esto también es satisfactorio para la predicción del exceso de capacidad calorífica (cp^E) para mezclas alcohol-hidrocarburo e hidrocarburo hidrocarburo. Esto significa que la forma propuesta para los parámetros de Wilson conduce a una correlación de las tres cantidades termodinámicas g^E , h^E y cp^E en forma conveniente.

El calor de mezclado se obtiene sustituyendo en la relación de Gibbs-Helmholtz:

$$h^E = \left[\frac{(g^E/T)}{(1/T)} \right]_{P,x}$$

la expresión de Wilson para una mezcla binaria, Ec. 2-12, esto es:

$$\frac{h^E}{R} = x_1 x_2 \left[\Lambda_{12} \frac{(r'_{12} - \rho'_{12})}{(x_1 + \Lambda_{21} x_2)} + \Lambda_{21} \frac{(r'_{21} - \rho'_{21})}{(x_2 + \Lambda_{12} x_1)} \right] \quad (2-18)$$

El exceso en la capacidad de calor se obtiene por diferenciación directa de datos de h^E con respecto a la temperatura:

$$cp^E = (\partial h^E / \partial T)_{P,x}$$

Combinando la Ec. 2-18 con ésta última, tenemos:

$$cp^E = \frac{x_1 x_2}{T^2} \left[\Lambda_{12}^{x_1} \left[\frac{r'_{12} - \rho'_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} \right]^2 - \Lambda_{21} \left[\frac{r'_{12} - \rho'_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} \right] + \Lambda_{21}^{x_2} \left[\frac{r'_{21} - \rho'_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} \right]^2 - \Lambda_{21} \left[\frac{r'_{21} - \rho'_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} \right] \right] \quad (2-19)$$

en donde:

$$\begin{aligned} r_{ij} &= (\lambda_{ij} - \lambda_{ii}) / RT ; & \rho_{ij} &= v_j / v_i \\ r'_{ij} &= \partial r_{ij} / \partial (1/T) ; & \rho'_{ij} &= (1/\rho_{ij}) \partial \rho_{ij} / \partial (1/T) \\ r_{ij} &= \partial r'_{ij} / \partial (1/T) ; & \rho_{ij} &= \partial \rho'_{ij} / \partial (1/T) \end{aligned}$$

Nagata propone la diferencia de parámetros de energía como función de la temperatura:

$$\lambda_{12} - \lambda_{11} = A_1 + B_1(T - 273.15) + C_1(T - 273.15)^2 \quad (2-20)$$

$$\lambda_{21} - \lambda_{22} = A_2 + B_2(T - 273.15) + C_2(T - 273.15)^2 \quad (2-21)$$

en donde A, B y C son constantes empíricas de $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$.

Kaliaguine⁹⁻¹¹ utilizó la forma como los parámetros de Wilson y con ésta, h^E se calcula:

$$h^E = RT^2 x_1 x_2 \frac{\Lambda'_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} + \frac{\Lambda'_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} \quad (2-22)$$

en donde, $\Lambda'_{ij} = \partial \Lambda_{ij} / \partial T$.

El uso de la expresión de Wilson para una mezcla binaria, Ec. 2-12 con la Ec. 2-22 exige que los datos experimentales de g^E y h^E para un sistema binario determinado sean accesibles a las mismas condiciones isotérmicas. Ya que éste no es generalmente el caso, es conveniente expresar Λ_{ij} como una función continua

de la temperatura para obtener un ajuste simultáneo de g^E y h^E a varias temperaturas. Nagata (1974), supone que Λ_{ij} varía con la temperatura, como sigue:

$$\Lambda_{12} = D_{11} + D_{12}(T - 273.15) + \frac{D_{13}(T - 273.15)^2 + D_{14}(T - 273.15)^3}{D_{14}(T - 273.15)^3} \quad (2-23)$$

$$\Lambda_{21} = D_{21} + D_{22}(T - 273.15) + \frac{D_{23}(T - 273.15)^2 + D_{24}(T - 273.15)^3}{D_{24}(T - 273.15)^3} \quad (2-24)$$

en donde, D_{ij} son constantes empíricas de Λ_{ij} .

2.6 Ventajas.

La ecuación de Wilson, tiene dos rasgos que la hacen particularmente útil al aplicarla en ingeniería:

1o. En la definición de los parámetros de Wilson, dada por la Ec. 2-13:

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \cdot \exp\left[-\frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{kT}\right]$$

la cantidad $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})/k$ puede ser considerada como independiente de la temperatura, al menos bajo un intervalo moderado; éste hace posible que los parámetros obtenidos de datos a determinada temperatura puedan ser utilizados con razonable confianza para predecir coeficientes de actividad a alguna otra temperatura que no sea demasiado diferente. Esta es una ventaja importante en el diseño de equipo para destilación isobárica en donde la temperatura varía de plate a plate.

2o. El modelo de Wilson para una solución multicomponente requiere sólo parámetros que se pueden obtener de datos de soluciones binarias. En este aspecto proporciona una ventaja económica importante ya que, la cantidad de trabajo experimental re-

querido para caracterizar una solución de varios componentes se reduce bastante.

2.7 Desventajas.

La Ec. 2-1 no es apropiada para mezclas de líquidos parcialmente miscibles. Si esta ecuación se sustituye en las ecuaciones clásicas de estabilidad termodinámica (Van Ness, 1973), se establece que la ecuación de Wilson no puede ser considerada para un sistema inmiscible en el punto crítico de solubilidad, en todo el rango de composición. A manera de solucionar este problema, Wilson (1964) muestra cómo es que su ecuación puede ser modificada a costa de incluir un tercer parámetro.

Renon (1968) y Heil (1966), desarrollaron nuevas ecuaciones a partir del mismo concepto de volúmenes parciales locales utilizado por Wilson; con la ventaja, de ser aplicables a sistemas completamente inmiscibles.

Prausnitz (1969), estudia extensamente los sistemas con miscibilidad parcial, así como la ecuación de Renon.

Evaluación de los parámetros.

El modelo de Wilson para una solución multicomponente requiere únicamente de parámetros que pueden obtenerse a partir de los datos de soluciones binarias. Sin embargo, la ecuación de Wilson no es lineal con respecto a los parámetros y éste establece la dificultad para evaluarlos, ya que no pueden determinarse por medio de cálculos sencillos.

Para obtener los parámetros Λ_{ij} y Λ_{ji} de una mezcla de componentes i y j existen varios métodos. En principio, sólo se requiere un punto experimental (x, y, T ó P) y algunas veces es posible obtener una buena estimación de los parámetros, simplemente de la composición azeotrópica y del punto de burbuja. Sin embargo, en general, es necesario tener una serie de datos isotérmicos e isobáricos, y buscar los parámetros óptimos por cualquiera de los métodos de regresión no lineal.

3.1 Determinación a partir de uno o dos datos puntuales.

Este procedimiento proporciona una estimación aceptable de los parámetros cuando los datos puntuales son escasos ó solo son uno o dos.

1) Si se da un punto experimental (x, y, T, P), se pueden derivar los coeficientes de actividad γ_1 y γ_2 con una relación termodinámica.

Cuando Λ_{21} de la Ec. 2-16 se sustituye en la Ec. 2-17, se obtiene la siguiente función de Λ_{12} :

$$f_1(\Lambda_{12}) = \left[\frac{\gamma_2 x_2}{1 - \frac{\Lambda_{12} x_1}{x_1 + \Lambda_{12} x_1} + \frac{x_1}{x_2} \ln \gamma_1 (x_1 + \Lambda_{12} x_2)} \right]^{x_2} \left[\gamma_1 (x_1 + \Lambda_{12} x_2) \right]^{x_1} - 1 \quad (3-1)$$

Sustituyendo un dato experimental puntual (x_1, δ_1, δ_2) en esta ecuación y haciendo $f_1 = 0$ es posible calcular el parámetro Λ_{12} usando una técnica de computación tal como el método regula-falsi; también con su ayuda se obtiene Λ_{21} de la Ec. 2-16. Aplicando éste a cada punto experimental resultan valores de Λ_{12} y Λ_{21} que por lo general son considerablemente irregulares como se muestra en la Tabla 3-1 para el sistema acetona-benceno y no es posible encontrar fácilmente los parámetros Λ_{12} y Λ_{21} representativos del sistema. Los cálculos son de Nagahama (1971).

Tabla 3-1 Parámetros de Wilson para el sistema acetona (1)-benzene (2)¹⁵ calculados con la Ec. 3-1.

x_1	δ_1	δ_2	Λ_{12}	Λ_{21}
0.01	1.7063	1.0020	0.0281	3.6029
0.05	1.5769	1.0062	0.1645	2.0873
0.1	1.4483	1.0183	0.1896	1.8976
0.2	1.2991	1.0399	0.3057	1.5155
0.3	1.2131	1.0661	0.4068	1.2891
0.4	1.1452	1.0983	0.4784	1.1709
0.5	1.0944	1.1376	0.5267	1.1045
0.6	1.0589	1.1882	0.5640	1.0494
0.7	1.0316	1.2471	0.5801	1.0300
0.8	1.0512	1.3001	1.6673	0.2271
0.9	1.0044	1.3472	0.9823	0.6945
0.95	1.0021	1.3677	1.6213	0.3609

Hudson (1970) obtuvo los parámetros de Wilson para 44 mezclas binarias diferentes, basándose sólo en un punto experimental y utilizando la técnica Newton-Raphson para obtener la solución simultánea de las Ecs. 2-16 y 2-17. Ya que la exactitud es mejor en el rango de composición media, se seleccionó en cada caso el punto experimental binario más cercano a $x = 0.5$. A partir de Λ_{ij} y Λ_{ii} se calculan las diferencias ($\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$) y ($\lambda_{ij} - \lambda_{jj}$) con las Ecs. 2-13 y 2-14. La Tabla 3-2 presenta los resultados.

Tabla 3-2 Parámetros de Wilson (P = 760 mm Hg).

Sistema (i-j)	$\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$	$\lambda_{ij} - \lambda_{jj}$	Referencia
Acetona			
-benceno	655.44	-274.59	16
-cloroformo	-73.86	-335.06	17
-2,3-dimetil butano	1058.74	264.75	18
-etanol	856.14	10.07	19
-metanol	46.39	444.90	19
-metil acetato	208.93	-125.89	20
-2-propanol	279.76	222.75	21
Benceno			
-cloroformo	-783.14	1461.39	22,23,24
-ciclohexano	145.96	137.45	22,23,24
-etanol	232.97	1333.23	25
-hexano	45.10	471.19	26
-metanol	160.78	1895.74	27
-metil acetato	-288.85	432.03	27
-metil ciclopentano	75.60	235.07	28
-2-propanol	267.18	895.82	29
Celosolve			
-etil benceno	1255.15	-280.20	30
-hexano	1789.92	213.96	31
-1-hexeno	1219.68	271.42	31
-octano	1479.44	108.69	30
Cloroformo			
-2,3-dimetil butano	227.32	272.10	32
-etil acetato	-419.63	-6.96	22,23,24
-metanol	-370.92	1963.14	22,23,24
-metil acetato	-344.27	-46.63	22,23,24
Ciclohexano			
-heptano	1237.94	-765.24	33,34
-metil acetato	170.78	957.95	22,23,24
-2-propanol	678.68	1155.63	35
-tolueno	179.55	53.23	33,34
2,3-Dimetil butano			
-metanol	739.17	2643.41	18,36
-hexano	567.25	642.84	31
-1-hexeno	440.19	304.13	31
Etanol			
-hexano	2139.50	458.10	37
-metanol	-561.69	707.10	38
-metil ciclopentano	2471.64	311.68	37
-agua	550.58	912.45	39
Etil acetato			
-metanol	-191.64	936.97	22,23,24
Etil benceno			
-octano	323.29	-180.55	35

Heptano			
-tolueno	241.73	79.35	40
Hexano			
-1-hexeno	-331.38	514.68	31
-metil ciclopentano	61.35	-27.14	33,34
-1,2,3-tricloropropano	301.31	607.33	31
1-Hexeno			
-1,2,3-tricloropropano	550.11	290.09	31
Metanol			
-metil acetato	718.86	80.48	41
-2-propanol	1448.63	-1047.23	42
-agua	408.78	437.37	43

2) A partir de dos puntos experimentales. La función Q está relacionada termodinámicamente a los coeficientes de actividad por la Ec. 1-52:

$$Q = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad (3-2)$$

Combinando la Ec. 2-12, la expresión de Wilson para una mezcla binaria, con la Ec. 3-2; se obtiene la función:

$$f_2(\Lambda_{12}, \Lambda_{21}) = x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) + x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad (3-3)$$

Sustituyendo los dos datos puntuales en la Ec. 3-3 y haciendo $f_2 = 0$ en ambos casos, nos da un juego de ecuaciones simultáneas con respecto a Λ_{12} y Λ_{21} . Como en el caso anterior, Λ_{12} y Λ_{21} se pueden evaluar utilizando el método regula-falsi. En este cálculo, Nagahama (1971) recomienda la elección de dos datos puntuales muy cercanos al rango de concentración media, ya que tiene menos errores experimentales que el rango de dilución. En realidad, en el caso de tener una serie de datos puntuales en el rango completo de concentración, el aplicar una técnica de ajuste a los parámetros obtenidos con la Ec. 3-3 como con la Ec. 3-1 tampoco resulta una buena estimación.

3.2 Determinación a partir de una serie de datos.

Antes de señalar el procedimiento matemático para buscar los valores óptimos es importante definir que función debe ser minimizada.

Se emplean las siguientes funciones objetivas para determinar

los valores mínimos, como sigue:

$$A) \quad \sum_{i=1}^n (Q_{\text{exp}} - Q_{\text{cal}})_i^2 \longrightarrow \text{minimum} \quad (3-4)$$

en donde Q_{exp} se obtiene con la Ec. 3-2 y Q_{cal} con la Ec. 2-12.

$$B) \quad \sum_{i=1}^n (\delta_{1 \text{ exp}} - \delta_{1 \text{ cal}})_i^2 + \sum_{i=1}^n (\delta_{2 \text{ exp}} - \delta_{2 \text{ cal}})_i^2 \longrightarrow \text{minimum} \quad (3-5)$$

en donde δ_{exp} se obtiene de datos experimentales y δ_{cal} se evalúa con las Ecs. 2-16 y 2-17.

$$C) \quad \sum_{i=1}^n (1.0 - y_{1 \text{ cal}} - y_{2 \text{ cal}})_i^2 \longrightarrow \text{minimum} \quad (3-6)$$

estos valores se calculan a partir de datos x-P-T.

Para obtener los valores mínimos de las funciones anteriores, se han probado diferentes técnicas:

	Referencia
i) Método no-lineal de mínimos cuadrados	44
ii) Método (de búsqueda) del gradiente	45
iii) Método (de búsqueda) del modelo	46
iv) Método (de búsqueda) del complejo	47,48

En la Tabla 3-3 se dan los resultados de Nagahama (1971) para los parámetros de Wilson de varios sistemas binarios, se señala la variación de la técnica de cálculo y de la función objetiva. De este análisis se concluye que el método no lineal de mínimos cuadrados junto con el empleo de la función Q como función objetiva, es el apropiado para determinar los parámetros de Wilson. Este método es muy simple, y con buen éxito da la estimación final más razonable. Con él, como se ve en la Tabla 3-3, las evaluaciones de la función objetiva son iteradas sólo de 5 a 10 veces. Los otros métodos, requieren frecuentemente cerca de 30 ó

Tabla 3-3 Convergencia en los parámetros de Wilson.

Sistema 1-2	D.	F.	P.	Λ_{12}	Λ_{21}	I.	R.
2-Metil buteno -2-acetonitrilo : 0.1 0.9	9	A)	i)	0.2536	0.0846	5	49
			ii)	0.2531	0.0849	22	
			iii)	0.2538	0.0845	28	
			iv)	0.2350	0.1007	39	
			B) iii)	0.2088	0.1959	23	
			C) iii)	0.2636	0.0775	31	
Acetona -cloroformo : 0.1 0.9	9	A)	i)	1.3300	1.3927	4	50
			ii)	1.3420	1.3511	50	
			iii)	1.3243	1.3985	30	
			iv)	1.3274	1.3956	50	
			B) iii)	1.1422	1.6867	40	
			C) iii)	1.2787	1.4262	32	
Acetona -benceno : 0.05 0.95	12	A)	i)	0.4522	1.2026	6	15
			ii)	0.6943	0.8906	50	
			iii)	0.5188	1.1039	40	
			iv)	0.4516	1.2037	48	
			B) iii)	0.4953	1.1689	40	
			C) iii)	0.6305	0.9688	40	
Cloroformo -benceno : 0.06 0.93	19	A)	i)	2.5930	0.2030	7	22
			iii)	1.0277	1.2885	40	
			B) iii)	1.1316	1.0429	40	

D. = número de datos, F. = función objetiva, P. = procedimiento
I. = número de iteraciones, R. = referencia.

40 iteraciones para alcanzar el mismo valor mínimo.

Usando el método de mínimos cuadrados junto con la función Q, Nagahama (1971) calculó los parámetros Λ_{ij} , Λ_{ii} para sistemas binarios a 1 atmósfera. Los resultados se dan en la Tabla 3-4.

Tabla 3-4 Parámetros de Wilson obtenidos a partir de sistemas binarios.

Sistema 1-2-3	Λ_{12}	Λ_{13}	Λ_{23}	Referencia
	Λ_{21}	Λ_{31}	Λ_{32}	
Acetona	0.4522	1.3300	0.2030	16
-benceno	1.2026	1.3927	2.5930	
-cloroformo				
Acetato de metilo	0.9682	0.3181	0.9756	24
-benceno	0.6747	0.5297	0.7147	
-ciclohexano				
Acetona	0.5882	0.2703	0.0691	51
-metanol	0.8268	0.4051	0.0547	
-ciclohexano				
Acetona	2.1685	0.1791	0.0001	52
-metil, etil cetona	0.2134	0.4956	0.3178	
-agua				
Metanol	2.3076	0.3320	0.1416	53
-etanol	0.2040	1.1403	0.9268	
-agua				

3.2.1 Método no lineal de mínimos cuadrados.

La técnica consiste en la minimización de la siguiente función:

$$F = \sum_{i=1}^n r_i^2 \quad (3-7)$$

en donde:

$$r_i = (Q_{\text{exp}} - Q_{\text{cal}})_i \quad (3-8)$$

$$= [Q_{\text{exp}} + x \ln(x + \Lambda_{12}(1-x)) + (1-x) \ln(\Lambda_{21}x + 1-x)]$$

en donde: $x_1 = x$ y $x_2 = 1 - x$.

Empezando con cualquier variable independiente, el procedimiento es como sigue:

1o. Evaluar las correcciones $(\Delta\Lambda_{12}, \Delta\Lambda_{21})$ para $(\Lambda_{12}, \Lambda_{21})$ resol-

viendo el siguiente par de ecuaciones simultáneas:

$$\sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial r_i}{\partial \lambda_{12}} \right] \left[\frac{\partial r_i}{\partial \lambda_{12}} \right] \Delta \lambda_{12} + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial r_i}{\partial \lambda_{12}} \right] \left[\frac{\partial r_i}{\partial \lambda_{21}} \right] \Delta \lambda_{21} = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial r_i}{\partial \lambda_{12}} \right] r_i \quad (3-9)$$

$$\sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial r_i}{\partial \lambda_{21}} \right] \left[\frac{\partial r_i}{\partial \lambda_{12}} \right] \Delta \lambda_{12} + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial r_i}{\partial \lambda_{21}} \right] \left[\frac{\partial r_i}{\partial \lambda_{21}} \right] \Delta \lambda_{21} = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial r_i}{\partial \lambda_{21}} \right] r_i$$

en donde:

$$\frac{\partial r_i}{\partial \lambda_{12}} = \frac{x(1-x)}{\lambda_{12}(1-x) + x} \quad (3-10)$$

$$\frac{\partial r_i}{\partial \lambda_{21}} = \frac{x(1-x)}{1-x + \lambda_{21}x}$$

y las r_i 's y derivadas parciales se evalúan para $(\lambda_{12}, \lambda_{21})$.

2o. Los nuevos valores para $(\lambda_{12}, \lambda_{21})$ se calculan restando las correcciones a los primeros valores.

3o. Regresar al primer paso con las nuevas $(\lambda_{12}, \lambda_{21})$. El procedimiento se repite hasta que las $\Delta \lambda_{12}$, $\Delta \lambda_{21}$ resultan convenientemente pequeñas.

3.2.2 Factores de escalación.

Holmes (1970) señala que para sistemas altamente asimétricos de be incluirse un factor de escalación en la función objetiva, así:

$$D) \quad w_1 \sum_{i=1}^n (\gamma_1 \text{ exp} - \gamma_1 \text{ cal})_i^2 + w_2 \sum_{i=1}^n (\gamma_2 \text{ exp} - \gamma_2 \text{ cal})_i^2 \longrightarrow \text{minimum} \quad (3-11)$$

Los factores de escalación w_1 y w_2 están dados por:

$$w_1 \equiv \left[\sum_{i=1}^N (\gamma_1 \exp - 1.0)_i^2 \right]^{-1} \quad (3-12)$$

$$w_2 \equiv \left[\sum_{i=1}^N (\gamma_2 \exp - 1.0)_i^2 \right]^{-1} \quad (3-13)$$

Para sistemas claramente simétricos: $w_1 \equiv w_2$ y entonces, la minimización de la Ec. 3-11 es equivalente a minimizar la Ec. 3-5.

Holmes evalúa con este método, los parámetros de Wilson para 89 sistemas binarios. Los resultados se muestran en la Tabla 3-5.

Tabla 3-5 Parámetros de Wilson.

Sistema 1-2	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	$\lambda_{12} - \lambda_{22}$	P	T	R.
	cal/g-mol		mm Hg	°C	
Acetona					
-benceno	494.92	-167.91	760		16
-tetracloruro de carbono	651.76	-12.67	760		54
-cloroformo	-72.20	-332.23	760		17
-2,3-dimetil butano	948.29	234.96	760		55
-etanol	38.17	418.96	760		19
-metanol	-214.95	664.08	760		19
	-203.03	666.99		55	21
-n-pentano	996.75	262.74	760		56
-2-propanol	127.43	284.99	760		21
	429.17	53.40		55	21
-agua	439.64	1405.49	760		52
Acetonitrilo					
-agua	649.08	1610.07	760		57
Benceno					
-acetona	-167.91	494.93	760		16
-1-butanol	160.12	817.67	760		58
-tetracloruro de carbono	-103.41	204.82	760		59
-cloroformo	141.62	-204.22	760		22

-ciclohexano	187.23	80.02	760	24
-ciclopentano	266.56	-24.18	760	28
-etanol	131.47	1297.90	760	25
-n-heptano	99.35	292.94	760	60
	73.63	364.63		75 61
-n-hexano	173.93	169.92	760	62
-metanol	153.86	1620.36	760	63
-metil acetato	229.25	-23.84	760	64
-metil ciclohexano	-4.15	360.92	760	28
-metil ciclopentano	161.44	97.33	760	28
-1-propanol	-73.91	1370.32	760	62
	67.14	1222.07		75 61
-2-propanol	160.53	1007.94	760	29
	272.35	1066.93	500	65
1-Butanol				
-benceno	817.67	160.12	760	58
-tolueno	887.80	104.68	760	66
Butil celosolve				
-etil ciclohexano	643.51	636.11	400	26
-n-octano	1070.54	298.62	400	26
Tetracloruro de carbono				
-acetona	-12.67	651.76	760	54
-benceno	204.82	-103.41	760	59
-2-propanol	111.11	1232.94	760	65
Celosolve				
-etil benceno	755.77	121.89	760	30
-n-hexano	834.86	656.23	760	67
-hexano-1	370.05	705.47	760	67
-n-octano	989.04	622.77	760	30
Cloroformo				
-acetona	-332.23	-72.20	760	17
-benceno	-204.22	141.62	760	22
-2,3-dimetil butano	213.88	223.69	760	32
-etil acetato	-367.50	-92.50	760	23
-metanol	-373.30	1703.68	760	23
-metil acetato	-451.09	113.24	760	22
-metil, etil cetona	-231.61	-235.12	760	68
Ciclohexano				
-benceno	80.02	187.23	760	24
-etanol	303.42	2151.01	760	69
-metil acetato	345.11	691.65	760	24
-2-propanol	69.02	1734.12	760	69
	223.13	1590.51	500	65
-tolueno	-414.68	909.36	760	28
Ciclopentano				
-benceno	-24.18	216.56	760	28
2,3-Dimetil butano				
-acetona	234.96	948.29	760	55
-cloroformo	223.69	213.88	760	32
-metanol	449.08	2771.85	760	70
1,4-Dioxano				
-n-hexano	806.80	164.68	760	67

-1-hexeno	495.19	176.39	760	67
Etanol				
-acetona	418.96	38.17	760	19
-benceno	1297.90	131.47	760	25
-ciclohexano	2151.01	303.42	760	69
-etil acetato	844.69	-178.81	760	71
	822.03	-62.43		40 71
	744.81	-52.14		60 71
-n-heptano	2096.50	617.57	760	72
-n-hexano	2281.99	283.63	760	37
-metanol	-511.39	598.44	760	38
-metil ciclopentano	2221.47	161.53	760	37
-tolueno	1238.70	251.93	760	25
-agua	382.30	955.45	760	39
Etil acetato				
-cloroformo	-92.50	-367.50	760	23
-etanol	-178.81	844.69	760	71
	-62.43	822.03		40 71
	-52.14	744.81		60 71
-metanol	-200.36	985.69	760	71
	-316.92	1203.57		40 71
	20.32	866.15		50 71
	-173.45	1030.15		60 71
-1-propanol	-198.72	661.24	760	71
	42.39	558.40		40 71
	-25.10	519.67		60 71
-2-propanol	60.99	289.68	760	71
	39.77	664.42		40 71
	45.72	488.11		60 71
Etil benceno				
-celosolve	121.89	755.77	760	30
-etil ciclohexano	396.01	-240.92	400	73
-hexilen glicol	52.43	1601.04	400	73
-n-octano	304.31	-134.87	760	74
Etil ciclohexano				
-butil celosolve	636.11	643.51	400	26
-etil benceno	-240.92	396.01	400	73
-hexilen glicol	76.95	3592.40	400	73
n-Heptano				
-benceno	292.94	99.35	760	60
	364.63	73.63		75 61
-etanol	617.57	2096.50	760	72
-1-propanol	316.22	1353.98		75 61
n-Hexano				
-benceno	169.92	173.93	760	62
-celosolve	656.23	834.86	760	67
-1,4-dioxano	164.58	806.80	760	67
-etanol	283.63	2281.99	760	37
-1-hexeno	415.18	-279.86	760	67
-metil ciclopentano	272.09	-175.70	760	33
-1-propanol	834.85	812.66	760	62
-1,2,3-tricloro propano	116.39	1106.54	760	67

1-Hexeno				
-celosolve	705.47	370.05	760	67
-1,4-dioxano	176.39	495.19	760	67
-n-hexano	-279.86	415.18	760	67
-1,2,3-tricloro propano	156.93	570.31	760	67
Hexilen glicol				
-etil benceno	1601.04	52.43	400	73
-etil ciclohexano	3592.40	76.95	400	73
Metanol				
-acetona	664.08	-214.95	760	19
	666.99	-203.03		55 21
-benceno	1620.36	153.86	760	63
-cloroformo	1703.68	-373.30	760	23
-2,3-dimetil butano	2771.85	449.08	760	70
-etanol	598.44	-511.39	760	38
-etil acetato	985.69	-200.36	760	23
	1203.57	-316.92		40 71
	866.15	20.32		50 71
	1039.15	-173.45		60 71
-metil acetato	834.06	-78.81	760	41
-2-propanol	88.02	-30.19	760	42
-agua	205.30	482.16	760	43
Metil acetato				
-benceno	-23.84	229.25	760	64
-cloroformo	113.24	-451.09	760	22
-ciclohexano	691.65	345.11	760	24
-metanol	-78.81	834.06	760	41
Metil ciclohexano				
-benceno	360.92	-4.15	760	28
-2-propanol	209.75	1831.76	500	65
Metil ciclopentano				
-benceno	97.33	161.44	760	28
-etanol	161.53	2221.47	760	37
-n-hexano	-175.70	272.09	760	33
-tolueno	-451.92	957.61	760	28
Metil, etil cetona				
-cloroformo	-235.12	-231.61	760	68
n-Octano				
-butil celosolve	298.62	1070.54	400	26
-celosolve	622.77	989.04	760	30
-etil benceno	-134.87	304.31	760	74
-2-propanol	422.41	1391.09	400	26
n-Pentano				
-acetona	262.74	996.75	760	56
1-Propanol				
-benceno	1370.32	-73.91	760	62
	1222.07	67.14		75 61
-etil acetato	661.24	-198.72	760	71
	558.40	42.39		40 71
	519.67	-25.10		60 71
-n-heptano	1353.98	316.22		75 61
-n-hexano	812.66	834.85	760	62

-agua	1015.80	1284.61	760		71
	1942.36	1144.00		40	71
	1051.44	1188.52		60	71
2-Propanol					
-acetona	284.99	127.43	760		21
	53.40	429.17		55	21
-benceno	1007.94	160.53	760		29
	1066.93	272.35	500		65
-tetracloruro de carbono	1232.94	111.11	760		65
-ciclohexano	1734.12	69.02	760		69
	1590.51	223.13	500		65
-etil acetate	289.68	60.99	760		71
	664.42	39.77		40	71
	418.11	45.72		60	71
-metanol	-30.19	88.02	760		42
-metil ciclohexano	1831.76	209.75	500		65
-n-octano	1391.09	422.41	400		26
-2,2,4-trimetil pentano	1231.69	183.12	760		75
Toluene					
-1-butanol	104.68	887.80	760		66
-ciclohexano	909.36	-414.68	760		28
-etanol	251.93	1238.70	756		25
-metil ciclopentano	957.61	-452.92	760		28
1,2,3-tricloropropano					
-n-hexano	1106.54	116.93	760		67
-1-hexeno	570.31	156.39	760		67
2,2,4-trimetil pentano					
-2 propanol	183.12	1231.69	760		75
-acetona	1405.49	439.64	760		52
-acetnitrilo	1610.07	694.08	760		52
-etanol	955.45	382.30	760		39
-metanol	482.61	205.30	760		43
-1-propanol	1284.61	1015.80	760		71
	1144.00	1942.36		40	71
	1188.52	1051.44		60	71

Hudson (1970) utiliza también la función objetiva D para evaluar los parámetros de Wilson, y lo hace para las mismas 44 mezclas empleadas en la determinación por el método de la sección 3.1. Aquí, una vez establecidos los parámetros Λ_{ij} y Λ_{ii} se calculan las diferencias en los parámetros de energía con las Ecs. 2-13 y 2-14. Los resultados se dan en la Tabla 3-6.

El análisis comparativo de los resultados obtenidos por Hudson (Tablas 3-2 y 3-6) se presenta en la sección 4.3 por medio de la exactitud de las predicciones de datos L-V reportados. Aquí,

es posible notar la discrepancia entre los parámetros obtenidos por uno y otro método.

Tabla 3-6 Parámetros de Wilson (P = 760 mm Hg).

Sistema (i-j)	$\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$	$\lambda_{ij} - \lambda_{jj}$	Referencia
Acetona			
-benceno	494.92	-167.90	16
-cloroformo	-73.15	-331.10	17
-2,3-dimetil butano	948.29	234.96	18
-etanol	38.18	418.93	19
-metanol	-215.01	664.29	19
-metil acetato	-65.21	161.26	20
-2-propanol	127.42	284.99	21
Benceno			
-cloroformo	148.44	-208.50	22, 23, 24
-ciclohexano	187.43	79.35	22, 23, 24
-etanol	131.47	1297.90	25
-hexano	173.93	169.92	26
-metanol	216.13	1679.46	27
-metil acetato	200.54	-10.17	27
-metil ciclopentano	161.44	97.33	28
-2-propanol	160.53	1007.94	29
Celosolve			
-etil benceno	747.37	129.77	30
-hexano	806.00	705.80	31
-1-hexeno	370.05	705.47	31
-octano	989.04	622.77	30
Cloroformo			
-2,3-dimetil butano	215.78	222.08	32
-etil acetato	-368.96	-91.13	22, 23, 24
-metanol	-372.25	1702.56	22, 23, 24
-metil acetato	-431.41	79.10	22, 23, 24
Ciclohexano			
-heptano	866.47	-629.14	33, 34
-metil acetato	348.75	679.73	22, 23, 24
-2-propanol	69.03	1734.04	35
-tolueno	-416.33	911.48	33, 34
2,3-Dimetil butano			
-metanol	449.08	2771.85	18, 36
-hexano	806.80	164.58	31
-1-hexeno	495.19	176.39	31
Etanol			
-hexano	2281.99	283.63	37
-metanol	-511.51	598.57	38
-metil ciclopentano	2221.47	161.53	37

-agua	382.33	959.66	39
Etil acetato			
-metanol	-197.43	982.57	22,23,24
Etil benceno			
-octano	312.79	-143.27	35
Heptano			
-tolueno	-45.06	264.44	40
Hexano			
-1-hexeno	415.17	-279.85	31
-metil ciclopentano	272.29	-175.85	33,34
-1,2,3-tricloropropano	116.93	1106.46	31
1-Hexeno			
-1,2,3-tricloropropano	156.41	570.25	31
Metanol			
-metil acetato	845.83	-98.42	41
-2-propanol	85.74	-25.50	42
-agua	205.30	482.61	43

3.2.3 Dependencia de la temperatura.

Los valores numéricos de las cantidades binarias en las Ecs. 2-20, 2-21, 2-23 y 2-24, se determinan por minimización de las siguientes funciones objetivas:

$$E) \quad f(g^E, h^E) = \left[\sum_{L=1}^L \left[\frac{1}{\sum_{l=1}^l (g_{cal}^E - g_{exp}^E)^2 / l} \right] / L \right] + \left[\sum_{M=1}^M \left[\frac{1}{\sum_{n=1}^n (h_{cal}^E - h_{exp}^E)^2 / n} \right] / M \right] \quad (3-14)$$

a. Las constantes de $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ se determinan por el ajuste si multáneo de datos de g^E y h^E .

b. Los parámetros Λ_{ij} están expresados por una función cuadrática de la temperatura.

c. Los parámetros Λ_{ij} están expresados por una función cúbica de la temperatura.

$$F) \quad f(g^E, h^E, cp^E) = \left[\sum_{L=1}^L \left[\frac{1}{\sum_{l=1}^l (g_{cal}^E - g_{exp}^E)^2 / l} \right] / L \right] + \left[\sum_{M=1}^M \left[\frac{1}{\sum_{n=1}^n (h_{cal}^E - h_{exp}^E)^2 / n} \right] / M \right] + \left[\sum_{N=1}^N \left[\frac{1}{\sum_{n=1}^n (50(cp_{cal}^E - cp_{exp}^E))^2 / n} \right] / N \right] \quad (3-15)$$

en donde, l, m y n son respectivamente el número de datos punto de g^E , h^E y cp^E experimentales isotérmicos y L, M y N se refieren al número de condiciones isotérmicas para los mismos sistemas.

Las constantes de $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ se obtienen del ajuste simultáneo de los valores experimentales de g^E , h^E y cp^E .

La Tabla 3-7 muestra los resultados para las constantes de $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ evaluadas para cinco sistemas alcohol-hidrocarburo. Para los mismos, se dan en la Tabla 3-8 las constantes de los parámetros λ_{ij} definidos por las Ecs. 2-23 y 2-24.

Tabla 3-7 Constantes de los parámetros de Wilson $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ de finidas por las Ecs. 2-20 y 2-21.

Sistema 1-2	Método	A_1	B_1	C_1
		A_2	B_2	C_2
		cal/mol-°K		
Etanol -n-heptano	Ea.	2626.4	-3.5856	-0.031590
	F.	422.2 2729.7 378.4	-1.2224 -4.8287 -1.4329	-0.005300 -0.020185 -0.006702
2-Propanol -n-heptano	E.	2089.0 193.2	-2.9689 -1.0412	-0.025358 -0.011754
	Ea.	1913.2 108.4	-5.5479 0.1894	-0.002641 -0.007125
Etanol -ciclohexano	Ea.	2200.1 417.8	0.1887 -1.0228	-0.049926 -0.006493
	F.	2356.9 395.3	-0.5336 -1.3970	-0.048949 -0.004596
Etanol -metil ciclohexano	Ea.	2610.6 315.7	-4.5732 -1.0563	-0.017926 -0.003723
	F.	3159.5 274.6	-13.8024 -1.3763	0.038265 -0.002246
Ciclohexano -n-heptano	Ea.	-28.0 136.1	-0.7906 0.1308	0.016135 -0.019371

F.	52.9	0.7060	-0.016176
	19.5	-1.8088	0.024491

Tabla 3-8 Constantes de los parámetros de Wilson (Λ_{ij}) definidas por las Ecs. 2-23 y 2-24.

Sistema 1-2	Método	D_{11}	D_{12}	D_{13}	D_{14}
		$D_{21} \times 10$	$D_{22} \times 10^3$	$D_{23} \times 10^4$	$D_{24} \times 10^6$
			($^{\circ}\text{K}^{-1}$)	($^{\circ}\text{K}^{-2}$)	($^{\circ}\text{K}^{-3}$)
Etanol-n-heptano	I Eb.	0.19447	0.17197	0.13078	0
		1.98629	0.90383	0.01175	0
2-Propanol-n-heptano	Eb.	1.00646	-0.79423	0.31491	0
		2.94917	2.58779	-0.14789	0
	II Ec.	0.22919	1.50733	-0.11883	0.18784
		3.88842	0.42511	0.23050	-0.12834
Etanol-tolueno	Eb.	0.54242	1.02837	0.13591	0
		4.53231	0.28924	0.03838	0
Etanol-ciclohexano	Eb.	0.41527	0.31604	0.99612	0
		2.41620	1.19424	-0.02801	0
Etanol-metil ciclohexano	Eb.	0.46764	0.01795	0.14499	0
		2.28231	1.34139	-0.05565	0

I $D_{14} = D_{24} = 0$ en las Ecs. 2-23 y 2-24.

II $D_{14} \neq 0, D_{24} \neq 0$ en las Ecs. 2-23 y 2-24.

3.3 Evaluación por medio de nomogramas.

Miyahara (1970), obtiene los parámetros de Wilson por medio de métodos nomográficos, relacionándolos a los coeficientes de actividad de soluciones infinitamente diluidas y encuentra que son de gran exactitud, comparados con los resultados obtenidos utilizando una computadora electrónica.

3.3.1 Diseño de los nomogramas.

La ecuación de Wilson para los coeficientes de actividad en el equilibrio binario líquido-vapor está dada por las Ecs. 2-16 y 2-17; ya que estas ecuaciones no son lineales con respecto a los parámetros, la evaluación de éstos tiene algunas dificultades. Prausnitz (1965), sugiere la aplicación de las Ecs. 2-16 y 2-17 a soluciones diluídas infinitamente en donde, las ecuaciones se reducen a las siguientes formas simples:

$$\ln \gamma_1^\infty = -\ln \Lambda_{12} + (1 - \Lambda_{21}) \quad (3-16)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = -\ln \Lambda_{21} + (1 - \Lambda_{12}) \quad (3-17)$$

Aun así, las Ecs. 3-16 y 3-17 son no-lineales así que es necesario un procedimiento iterativo en lugar de uno directo.

Hirose⁷⁶ resolvió estas ecuaciones por el método Newton-Raphson pero hay cierta incertidumbre acerca de la individualidad y convergencia de los resultados.

Miyahara propone un método nomográfico para resolver simultáneamente las Ecs. 3-16 y 3-17. Por este procedimiento, no sólo se muestra claramente el número de soluciones sino también, que los parámetros se obtienen casi siempre con la misma precisión que la dada al utilizar métodos exactos. Si es necesario mayor exactitud, puede aplicarse el método regula-falsi con las soluciones nomográficas como valores iniciales.

Sustituyendo Λ_{12} de la Ec. 3-16 en la Ec. 3-17 y reorganizando, se obtiene:

$$\ln \gamma_2^\infty + \ln \Lambda_{21} - 1 + \exp(1 - \Lambda_{21}) / \gamma_1^\infty = 0 \quad (3-18)$$

La Ec. 3-18 se transforma en un nomograma (Levens, 1959), dado en la Fig. 3-1; el nomograma de la Ec. 3-16 se muestra en la Fig. 3-2. El ejemplo señalado en estas dos figuras ilustra el uso de los nomogramas. Para obtener Λ_{12} de la Fig. 3-1, la cual

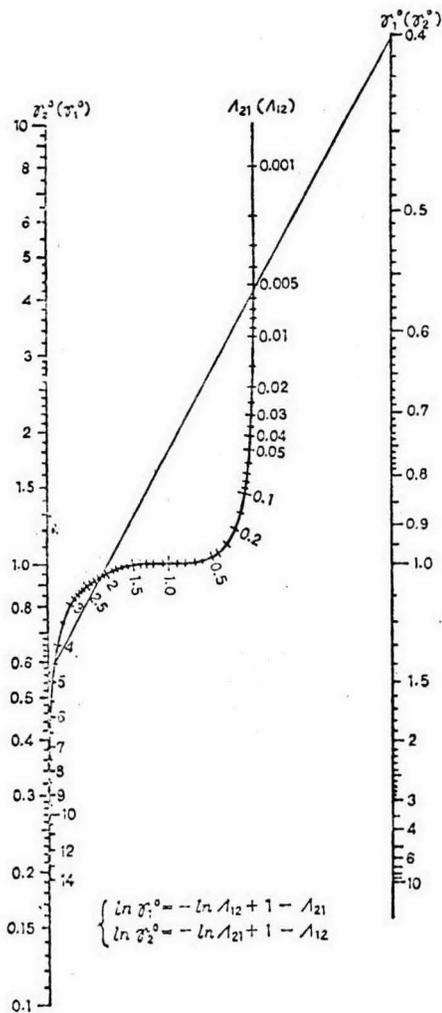


Fig. 3-1 Nomograma para γ_1^∞ , γ_2^∞ y λ_{21} ó γ_1^∞ , γ_2^∞ y λ_{12} .

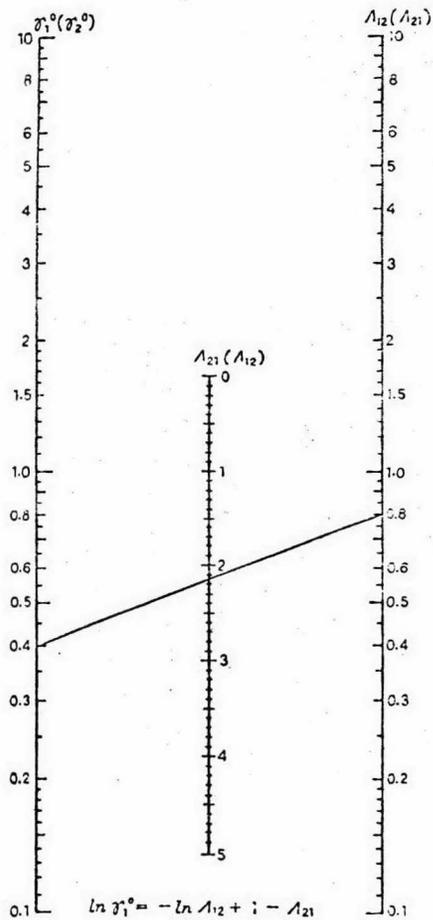


Fig. 3-2 Nomograma para γ_1^∞ , λ_{12} y λ_{21} ó γ_2^∞ , λ_{21} y λ_{12} .

presenta Λ_{12} en paréntesis, deben usarse γ_1^∞ y γ_2^∞ en paréntesis. En el caso de Λ_{21} , deben leerse los valores sin paréntesis. Ya que la línea que conecta $\gamma_1^\infty = 1.0$ y $\gamma_2^\infty = 1.0$ en la Fig. 3-1 es la tangente de la curva Λ_{21} en el punto $\Lambda_{21} = 1.0$, el nomograma tiene las siguientes características:

- 1.- Para un sistema con desviaciones positivas del comportamiento ideal, sólo existe un grupo de parámetros.
- 2.- Las Ecs. 3-16 y 3-17 se satisfacen hasta con tres grupos de parámetros para sistemas con desviación negativa.
- 3.- Para una solución infinitamente diluida, cualquier coeficiente de actividad, sin importar que tan grande o pequeño pueda ser, puede expresarse con sólo dos parámetros. A este respecto, Renon puntualiza que la ecuación de Wilson de dos parámetros no es una buena aproximación en el caso de solubilidad limitada.

3.3.2 Ilustración del método nomográfico.

Miyahara aplicó este método al sistema acetona-cloroformo⁷⁸. Las técnicas de cromatografía de gases, que recientemente han tenido grandes progresos hacen posible analizar soluciones extremadamente diluidas. La extrapolación a solución infinitamente diluida es consecuentemente fácil y confiable. Sin embargo, hasta ahora no hay datos disponibles para el sistema acetona-cloroformo así que, se emplea el procedimiento de extrapolación propuesto por Hirata⁷⁹ para obtener $\gamma_1^\infty = 0.4$ y $\gamma_2^\infty = 0.5$ ⁸⁰. En la Tabla 3-9 se muestran los resultados para tres grupos de parámetros determinados por nomogramas y los calculados por computadora.

La función de exceso de energía libre Q en términos de los parámetros de Wilson (Ec. 2-12):

$$Q = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) \quad (3-19)$$

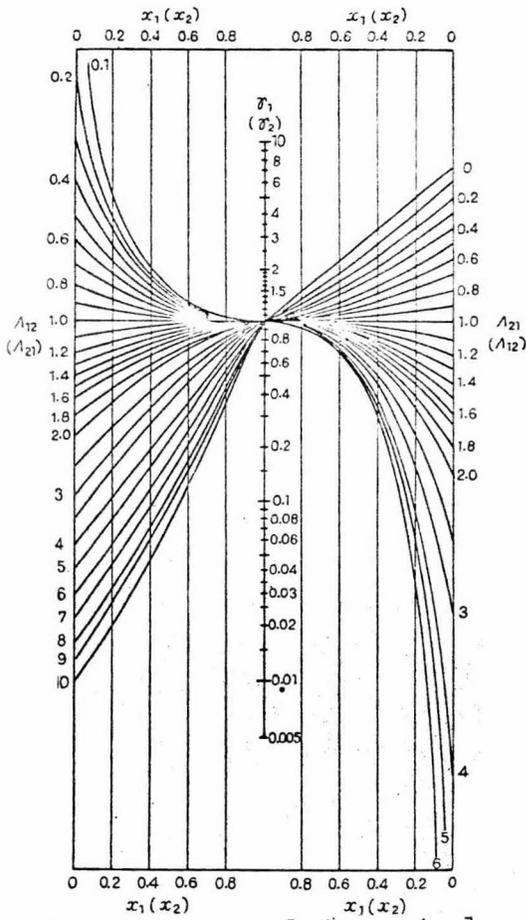
y los coeficientes de actividad se pueden relacionar a la compe

sición del líquido por los parámetros determinados con los nomogramas de las Figs. 3-3 y 3-4, que son las Ecs. 2-16 y 3-19 respectivamente. El resultado se da en la Fig. 3-5.

El grupo No. 2 de parámetros dados en la Tabla 3-9 corresponde más ampliamente a los resultados experimentales reportados en la literatura, tanto en coeficientes de actividad como en la función Q. Los otros dos grupos son menos satisfactorios y, en particular el No. 3 da coeficientes de actividad deficientes. Desde el punto de vista de ingeniería, las desviaciones de los coeficientes de actividad obtenidos con los nomogramas son despreciables para el grupo de parámetros No. 2; pero son grandes para los otros dos grupos de parámetros especialmente en soluciones diluidas.

Tabla 3-9 Parámetros de la ecuación de Wilson obtenidos por nomogramas y por computadora.

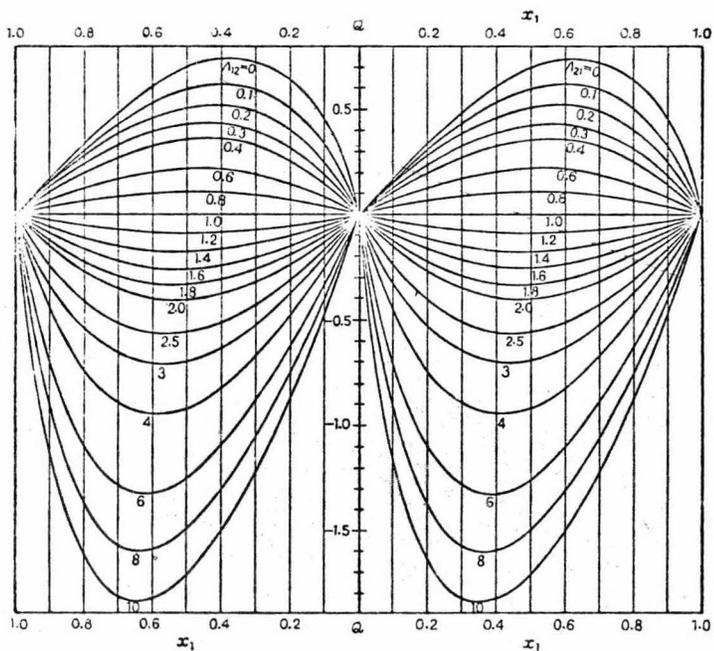
	Cases	Λ_{12}	Λ_{21}
No. 1	nomograma	0.073	4.6
	regula-falsi	0.0754	4.5
No. 2	nomograma	0.80	2.16
	regula-falsi	0.845	2.084
No. 3	nomograma	6.6	2.0055
	regula-falsi	6.5	2.0564



$$\ln \delta_1 = -\ln(x_1 + \lambda_{12} x_2) + x_2 \left[\frac{\lambda_{12}}{x_1 + \lambda_{12} x_2} - \frac{\lambda_{21}}{x_2 + \lambda_{21} x_1} \right]$$

$x_1(x_2)$ debe especificarse primero

Fig. 3-3 Nomograma de $x_1, \lambda_{12}, \lambda_{21}$ y δ_1 ó $x_1, \lambda_{21}, \lambda_{12}$ y δ_2 .



$$Q = -x_1 \ln(x_1 + A_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + A_{21}x_1)$$

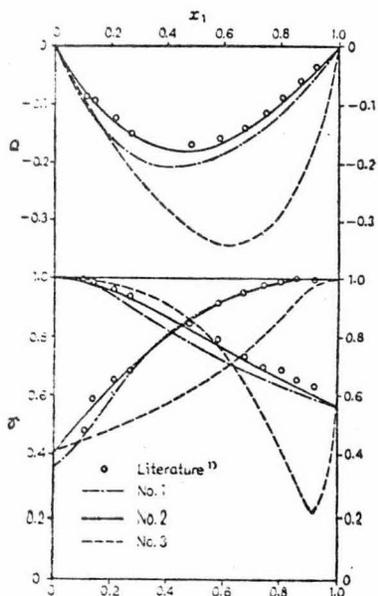


Fig. 3-4 Nomograma para x_1 , Λ_{12} , Λ_{21} y Q .

Fig. 3-5 Comparación entre datos experimentales y los resultados calculados.

Predicción de datos L-V.

Como se indicó con la Ec. 2-15, el modelo de Wilson es muy útil para calcular los coeficientes de actividad de cualquier componente k en solución usando únicamente parámetros que se obtienen a partir de datos de equilibrio líquido-vapor binario. La ecuación del equilibrio es la Ec. 1-2, que al especificar el estado de referencia, se escribe:

$$\phi_k^L y_k^L P = \gamma_k^L x_k^L f_k^{\circ}(P^0) \exp \frac{\bar{v}_k^L P}{RT} \quad (4-1)$$

en donde, ϕ_k^L es el coeficiente de fugacidad de la fase vapor y $f_k^{\circ}(P^0)$ es la fugacidad del líquido k puro a la temperatura de la solución y a la presión de referencia arbitrariamente fijada como cero. El volumen parcial molar del líquido \bar{v}_k^L se considera igual al volumen parcial molar v_k^L del líquido puro. El coeficiente de fugacidad está dado por la ecuación virial truncada después del segundo coeficiente virial:

$$\ln \phi_k^L = \frac{2}{v} \sum_{i=1}^n y_i B_{ki} - \ln z \quad (4-2)$$

El volumen molar v de la mezcla gaseosa está relacionado al factor de compresibilidad z y a los coeficientes viriales por:

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j B_{ij}}{v} \quad (4-3)$$

La fugacidad del líquido puro corregida para presión cero está dada por:

$$f_k^{\circ}(P^0) = \phi_k^S P_k^S \exp \left[- \frac{\bar{v}_k^L P_k^S}{RT} \right] \quad (4-4)$$

en donde, P_k^S es la presión (de vapor) de saturación de k y ϕ_k^S

es el coeficiente de fugacidad a P_k^S , otra vez, calculado según la ecuación virial; todo a la temperatura de la solución.

Lyckman⁸¹, presenta tablas generalizadas para $f_k^o(P_0)$.

Se pueden hacer cuatro tipos de cálculos dependiendo de la información:

DADO	ENCONTRAR
T, x_1, \dots, x_n	P, y_1, \dots, y_n
T, y_1, \dots, y_n	P, x_1, \dots, x_n
P, x_1, \dots, x_n	T, y_1, \dots, y_n
P, y_1, \dots, y_n	T, x_1, \dots, x_n

Las Ecs. 2-15, 4-1 y 4-2, son suficientes para obtener la solución de cada uno de estos cuatro problemas; las soluciones requieren de muchas iteraciones (especialmente si T es una incógnita), por lo que, para obtener mejores resultados se hace uso de la computadora. Los programas necesarios para llevar acabo estos cálculos han sido efectuados por O'Connell⁸².

4.1 Orye y Prausnitz (1965).

Utilizan el método de Barker⁸³ para reducir datos experimentales binarios a parámetros termodinámicos. La función de error a minimizar es:

$$\beta = \sum_{i=1}^k \left[\frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right]^2 \quad (4-5)$$

Predicciones binarias.- Las Tablas 4-1, 4-2 y 4-3 presentan las composiciones del vapor para los sistemas etanol-hexano a la atmósfera, nitrometano-tetracloruro de carbono a cerca de 40°C arriba de su temperatura de solución crítica y el sistema isobárico acetona-agua el cual, tiene un rango de ebullición arriba de 30°C.

Tabla 4-1 Composición del vapor calculada del ajuste de datos
x-T. Sistema etanol (1) - hexano (2).

Experimental ⁸⁴			Calculada	
x_1	T (°K)	y_1	y_1 (Wilson)	
0.045	333.35	0.255	0.248	0.007
0.102	332.30	0.290	0.304	-0.014
0.235	331.60	0.325	0.333	-0.008
0.275	331.40	0.330	0.336	-0.006
0.330	331.15	0.340	0.340	0.000
0.412	331.25	0.350	0.347	0.003
0.548	331.50	0.360	0.360	0.000
0.667	331.85	0.370	0.379	0.009
0.750	332.55	0.395	0.403	-0.008
0.848	334.95	0.468	0.464	-0.004
0.920	339.05	0.580	0.573	-0.007
0.940	340.55	0.635	0.627	-0.008

Error ± 0.006
 $\Lambda_{12} = 0.0952$
 $\Lambda_{21} = 0.2713$

Tabla 4-2 Composición del vapor calculada del ajuste de datos
x-P. Sistema nitrometano (1) - tetracloruro de carbono (2).

Experimental ⁸⁵			Calculada	
x_1	P (atm)	y_1	y_1 (Wilson)	
0.0459	0.3782	0.130	0.147	
0.0918	0.3910	0.178	0.191	
0.1954	0.3986	0.222	0.225	
0.2829	0.3981	0.237	0.236	
0.3656	0.3966	0.246	0.243	
0.4659	0.3932	0.253	0.251	
0.5366	0.3906	0.260	0.258	
0.6065	0.3859	0.266	0.266	
0.6835	0.3778	0.277	0.279	
0.8043	0.3482	0.314	0.318	
0.9039	0.2824	0.408	0.410	
0.9488	0.2249	0.528	0.524	

Error ± 0.004
 $\Lambda_{12} = 0.1156$
 $\Lambda_{21} = 0.2879$

Tabla 4-3 Composición del vapor calculada del ajuste de datos x-T. Sistema acetona (1) - agua (2).

x_1	Experimental ¹		Calculada		
	T (°K)	y_1	y_1 (Wilson)		
0.010	361.0	0.335	0.314		
0.023	356.2	0.462	0.494		
0.041	349.2	0.585	0.618		
0.120	339.4	0.756	0.756		
0.264	335.0	0.802	0.801		
0.300	334.3	0.809	0.807		
0.444	333.2	0.832	0.825		
0.506	332.9	0.837	0.832		
0.538	332.7	0.840	0.837		
0.609	332.1	0.847	0.847		Error ±0.010
0.661	331.7	0.860	0.857		$\Lambda_{12} = 0.1173$
0.793	330.6	0.900	0.888		$\Lambda_{21} = 0.4227$
0.850	330.3	0.918	0.908		

Predicciones ternarias.- Se calcularon las presiones totales y las composiciones ternarias del vapor para los sistemas acetona-metil acetato-metanol y acetona-metanol-cloroformo y se compararon con los datos experimentales de Severns⁸⁶ como se ve en las Figs. 4-1 y 4-2.

El sistema de la Fig. 4-2 es una prueba particularmente buena de la propiedad de predicción del modelo de Wilson, ya que el ternario consiste de un binario con desviaciones negativas de la idealidad (acetona-cloroformo) y dos con desviaciones positivas.

Al efectuar los cálculos para P y y dados T y x se observa que la sensibilidad de la variable deseada (y) con respecto a la P calculada, no es muy grande; o sea que, es posible hacer una buena estimación de la variable y utilizando únicamente datos binarios de T y x (Figs. 4-1 y 4-2), aún cuando las presiones calculadas para el ternario, tengan algún error (1 a 5%) cuando se comparan con los datos de Severns, principalmente en las regiones de dilución. Por otro lado, cuando se utilizaran las pre

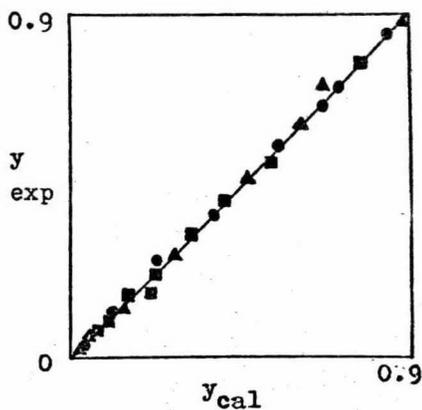


Fig. 4-1
Sistema acetona (\blacktriangle)-acetato de metilo (\bullet)-metanol (\blacksquare).

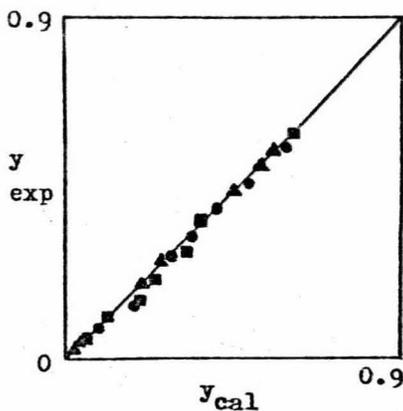


Fig. 4-2
Sistema acetona (\blacktriangle)-metanol (\bullet)-cloroformo (\blacksquare).

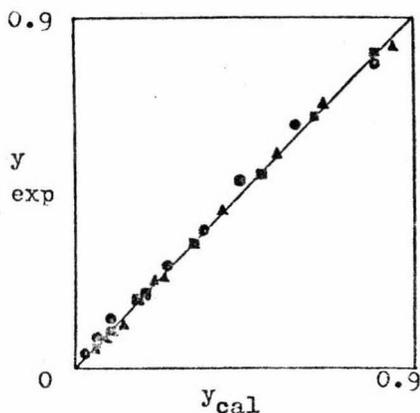


Fig. 4-3 Sistema nitrógeno (\blacktriangle)-argón (\bullet)-oxígeno (\blacksquare) en el rango de 82-90 $^{\circ}$ K.

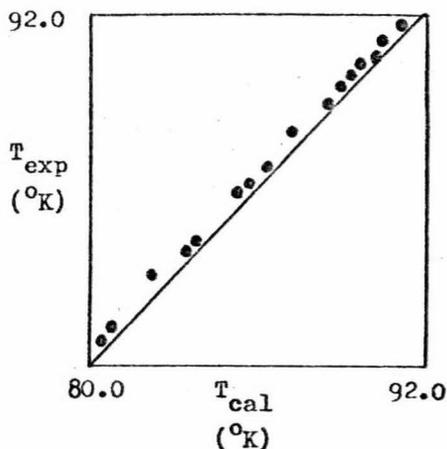


Fig. 4-4 Sistema nitrógeno-argón-oxígeno utilizando datos binarios a 83.82 $^{\circ}$ K.

siones ternarias reportadas por estos investigadores en el cálculo de T y y dados P y x ternarios, las temperaturas calculadas estuvieron todas dentro de la temperatura experimental, 323.15 °K. Las composiciones del vapor fueron en ambos casos, esencialmente las mismas.

Las Figs. 4-3 y 4-4 muestran los cálculos del punto de burbuja y las composiciones del vapor para el sistema criogénico ternario argón-oxígeno-nitrógeno a 1000 mm Hg. Esta mezcla de moléculas sencillas, casi esféricas puede predecirse con exactitud con parámetros obtenidos de datos binarios a 83.82 °K³⁷. Dados x y P, se calculan y y T y resulta que ambos corresponden perfectamente a los datos experimentales ternarios de Weishaupt⁸⁸. Para el sistema etanol-metil ciclopentano-benceno a 1 atmósfera se encontraron grandes desviaciones de la idealidad en la fase líquida. Los parámetros de Wilson se establecieron a partir de datos experimentales para los tres sistemas binarios^{28,37,84}. Se calcularon las composiciones del vapor para el sistema ternario, los resultados se muestran en la Tabla 4-4.

Tabla 4-4 Composición del vapor. Sistema etanol (1) - metil ciclopentano (2) - benceno (3).

T (°K)	Experimental ³⁷		Calculada		Parámetros de Wilson (cal/gmol)
	Componente	x	y	y (Wilson)	
336.15	1	0.047	0.258	0.258	$\lambda_{12} - \lambda_{11} = 2204.9$
	2	0.845	0.657	0.661	
	3	0.107	0.084	0.081	
338.85	1	0.746	0.497	0.502	$\lambda_{12} - \lambda_{22} = 245.2$
	2	0.075	0.232	0.223	
	3	0.178	0.271	0.275	
335.85	1	0.690	0.432	0.434	$\lambda_{13} - \lambda_{33} = 125.3$
	2	0.182	0.403	0.401	
	3	0.128	0.165	0.165	
340.85	1	0.878	0.594	0.603	$\lambda_{23} - \lambda_{22} = 13.3$
	2	0.068	0.296	0.283	
	3	0.053	0.110	0.114	

337.15	1	0.124	0.290	0.300
	2	0.370	0.365	0.365
	3	0.505	0.345	0.335
334.05	1	0.569	0.386	0.383
	2	0.359	0.583	0.542
	3	0.071	0.076	0.075

4.2 Holmes y Van Winkle (1970).

Prepararon la exactitud de las predicciones de la ecuación de Wilson con 19 sistemas ternarios. Los resultados se dan en la Tabla 4-5, en donde:

$$T = |T_{\text{exp}} - T_{\text{cal}}| \quad (4-6)$$

$$y_i = |y_{i \text{ exp}} - y_{i \text{ cal}}| \quad (4-7)$$

Tabla 4-5 Desviaciones de la ecuación de Wilson en la predicción de composiciones de vapor.

Sistema	R. N.	T (°C)		$y_1 \times 10^3$		$y_2 \times 10^3$		$y_3 \times 10^3$	
		P.	M.	P.	M.	P.	M.	P.	M.
Benceno- metil ciclopentano- hexano	42 15	0.3	0.5	3	7	3	9	2	7
Etanol- metil ciclopentano- n-hexano	89 15	0.2	0.6	9	25	6	31	5	14
Metil ciclopentano- etanol- benceno	37 15	1.2	1.6	10	26	8	21	4	9
Benceno- etanol- n-hexano	90 7	0.5	0.8	8	16	6	10	9	19
Acetona- tetracloruro de carbono- benceno	91 15	0.4	1.7	10	22	7	17	4	14
Acetona- metanol- 2-propanol	21 15	0.5	1.1	7	22	7	20	6	25

n-Octano- etil benceno- celosolve	30	15	0.8	2.1	20	30	5	27	22	35
Cloroformo- metanol- etil acetato	23	15	0.4	1.2	6	16	10	23	7	22
Etanol- benceno- n-heptano	92	15	0.4	1.2	8	27	13	25	10	25
Acetona- cloroformo- 2,3-dimetil butano	93	15	0.4	0.7	7	21	6	22	8	15
n-Hexano- hexeno-1- 1,4-dioxano	31	12	0.9	2.1	7	18	7	23	14	24
n-Hexano- hexeno-1- celosolve	31	9	2.5	5.1	13	18	10	23	14	29
n-Hexano- hexeno-1- 1,2,3-tricloropropano	31	9	2.2	5.7	19	76	13	35	27	97
2,3-Dimetil butano- acetona- cloroformo	70	15	0.1	0.2	6	15	7	23	5	16
2,3-Dimetil butano- acetona- metanol	55	15	0.9	1.7	6	20	5	14	5	16
Benceno- ciclohexano- 2-propanol	29	15	0.6	0.9	3	7	7	19	10	26
Metil acetato- benceno- ciclohexano	24	15	0.5	1.1	13	31	9	30	4	10
Metil acetato- cloroformo- benceno	22	15	0.2	0.4	5	10	5	20	6	16
Metanol- etanol- agua	38	15	0.2	0.5	20	46	18	54	29	84

R. = referencia; N. = número de datos puntuales; P. = promedio;
M. = máximo.

4.3 Hudson y Van Winkle (1970).

Predicciones binarias.- La Fig. 4-5 muestra las composiciones del vapor para el sistema metil acetato-benceno calculados utilizando los dos grupos de parámetros dados en las Tablas 3-2

y 3-6. Los datos experimentales están bien representados por cualquiera de los grupos de parámetros; se probó también la función de error de Orye, Ec. 4-5, y se observó una insensibilidad al cambio en los valores de los parámetros, muy semejante. Esto indica que la insensibilidad es característica de la ecuación de Wilson y no de la técnica de minimización utilizada para obtener los parámetros.

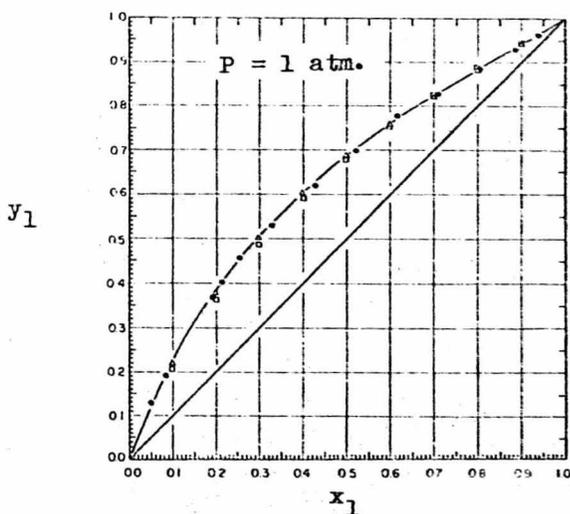


Fig. 4-5 Diagrama de equilibrio para el sistema nutil acetato-benceno (1-2).

- Datos experimentales (Hudson y Van Winkle²⁷)
- ▲ Datos calculados (Tabla 3-2)
- Datos calculados (Tabla 3-6)

Predicciones multicomponentes.- Utilizando los parámetros binarios de las Tablas 3-2 y 3-6, hicieron cálculos multicomponentes del punto de burbuja y de las composiciones del vapor de un sistema quinario, tres cuaternarios y 20 ternarios; para los cuales estaban disponibles los datos experimentales. Las desviaciones las calcularon como sigue:

$$\Delta y_i \text{ prom} = \frac{k}{\sum_{j=1}^k} \left| \frac{y_{i \text{ exp}} - y_{i \text{ cal}}}{k} \right| \quad (4-8)$$

$$\Delta T \text{ prom} = \frac{k}{\sum_{j=1}^k} \left| \frac{T_{\text{exp}} - T_{\text{cal}}}{k} \right| \quad (4-9)$$

Se seleccionaron más de 15 puntos al azar bajo el rango de composiciones. Sin embargo, en algunas ocasiones los datos experimentales estuvieron limitados a menos de 15 puntos. Los sistemas ternarios fueron seleccionados con el propósito de incluir todo tipo de sistema miscible que se haya observado experimentalmente. La Tabla 4-6 presenta los resultados como errores promedio.

Tabla 4-6 Exactitud de las predicciones de la ecuación de Wilson.

Sistema	R.	N.	A		B	
			y_1	T, °C	y_1	T, °C
valores promedio						
Quinario	27	15		+0.39		+0.31
benceno			+0.005		+0.011	
cloroformo			+0.004		+0.005	
metanol			+0.012		+0.016	
etil acetato			+0.005		+0.005	
acetona			+0.005		+0.004	
Cuaternario	27	29		+0.25		+0.51
benceno			+0.004		+0.011	
cloroformo			+0.005		+0.006	
metanol			+0.008		+0.011	
etil acetato			+0.004		+0.007	
Cuaternario	37,89,94	38		+0.63		+0.27
etanol			+0.007		+0.012	
benceno			+0.007		+0.006	
etil ciclopentano			+0.004		+0.003	
hexano			+0.008		+0.009	
Cuaternario	97	5		+0.35		+0.69
2,3-dimetil butano			+0.013		+0.025	
metanol			+0.008		+0.006	
acetona			+0.009		+0.018	
cloroformo			+0.004		+0.005	
Ternario	33,34	25		+0.93		+0.42
ciclohexano			+0.010		+0.006	
heptano			+0.007		+0.005	
tolueno			+0.008		+0.005	

Ternario:	31	16		<u>+0.87</u>		<u>+0.54</u>
hexano			<u>+0.066</u>		<u>+0.013</u>	
1-hexeno			<u>+0.007</u>		<u>+0.006</u>	
1,4-dioxano			<u>+0.012</u>		<u>+0.013</u>	
Ternario:	31	15		<u>+3.72</u>		<u>+0.72</u>
hexano			<u>+0.012</u>		<u>+0.010</u>	
1-hexeno			<u>+0.016</u>		<u>+0.014</u>	
celosolve			<u>+0.018</u>		<u>+0.008</u>	
Ternario:	31	15		<u>+2.00</u>		<u>+1.15</u>
hexano			<u>+0.015</u>		<u>+0.025</u>	
1-hexeno			<u>+0.009</u>		<u>+0.018</u>	
1,2,3-tricloro propano			<u>+0.019</u>		<u>+0.014</u>	
Ternario:	19	25		<u>+0.26</u>		<u>+9.80</u>
acetona			<u>+0.014</u>		<u>+0.022</u>	
metanol			<u>+0.010</u>		<u>+0.016</u>	
etanol			<u>+0.007</u>		<u>+0.013</u>	
Ternario:	21	20		<u>+0.52</u>		<u>+0.63</u>
acetona			<u>+0.008</u>		<u>+0.011</u>	
metanol			<u>+0.008</u>		<u>+0.011</u>	
2-propanol			<u>+0.007</u>		<u>+0.008</u>	
Ternario:	94	25		<u>+0.29</u>		<u>+0.14</u>
benceno			<u>+0.005</u>		<u>+0.004</u>	
metil ciclopentano			<u>+0.004</u>		<u>+0.003</u>	
hexano			<u>+0.003</u>		<u>+0.004</u>	
Ternario:	38	16		<u>+0.43</u>		<u>+0.50</u>
agua			<u>+0.029</u>		<u>+0.029</u>	
etanol			<u>+0.018</u>		<u>+0.018</u>	
metanol			<u>+0.019</u>		<u>+0.016</u>	
Ternario:	22,23,24	25		<u>+0.21</u>		<u>+1.02</u>
metil acetato			<u>+0.008</u>		<u>+0.017</u>	
cloroformo			<u>+0.004</u>		<u>+0.013</u>	
benceno			<u>+0.009</u>		<u>+0.014</u>	
Ternario:	30	25		<u>+0.96</u>		<u>+0.42</u>
celosolve			<u>+0.017</u>		<u>+0.016</u>	
etil benceno			<u>+0.004</u>		<u>+0.008</u>	
octano			<u>+0.014</u>		<u>+0.011</u>	
Ternario:	90	7		<u>+0.59</u>		<u>+0.24</u>
etanol			<u>+0.006</u>		<u>+0.010</u>	
benceno			<u>+0.008</u>		<u>+0.007</u>	
hexano			<u>+0.009</u>		<u>+0.007</u>	
Ternario:	22,23,24	25		<u>+0.38</u>		<u>+0.54</u>
ciclohexano			<u>+0.005</u>		<u>+0.010</u>	
benceno			<u>+0.009</u>		<u>+0.012</u>	
metil acetato			<u>+0.014</u>		<u>+0.012</u>	
Ternario:	89	25		<u>+0.25</u>		<u>+0.55</u>
etanol			<u>+0.009</u>		<u>+0.010</u>	
metil ciclopentano			<u>+0.007</u>		<u>+0.007</u>	
hexano			<u>+0.007</u>		<u>+0.007</u>	
Ternario:	37	25		<u>+1.24</u>		<u>+0.18</u>
metil ciclopentano			<u>+0.009</u>		<u>+0.005</u>	
etanol			<u>+0.009</u>		<u>+0.007</u>	
benceno			<u>+0.003</u>		<u>+0.006</u>	

Ternario:	36	20		± 0.13		± 1.00
2,3-dimetil butano			± 0.006		± 0.014	
metanol			± 0.008		± 0.012	
cloroformo			± 0.007		± 0.008	
Ternario:	18	25		± 1.02		± 0.43
2,3-dimetil butano			± 0.006		± 0.012	
metanol			± 0.005		± 0.007	
acetona			± 0.004		± 0.008	
Ternario:	29	15		± 0.62		± 0.32
benceno			± 0.003		± 0.010	
ciclohexano			± 0.007		± 0.012	
2-propanol			± 0.010		± 0.014	
Ternario:	22,23,24	25		± 0.27		± 0.31
metanol			± 0.008		± 0.009	
etil acetato			± 0.007		± 0.008	
cloroformo			± 0.008		± 0.010	
Ternario:	95	15		± 0.34		± 0.79
2,3-dimetil butano			± 0.009		± 0.015	
cloroformo			± 0.006		± 0.007	
acetona			± 0.008		± 0.012	
Ternario:	27	13		± 0.27		± 0.32
metanol			± 0.006		± 0.007	
metil acetato			± 0.005		± 0.006	
cloroformo			± 0.006		± 0.006	

R. = referencia; N. = número de datos puntuales; A = parámetros basados en todos los datos binarios disponibles; B = parámetros basados en un dato puntual binario.

Prausnitz⁸² estableció que los resultados de los cálculos para mezclas ternarias o cuaternarias tienen una exactitud sólo muy ligeramente menor a la de datos binarios sobre los cuales están basados los cálculos. Los datos ternarios y cuaternarios reportados por Weber^{37,89,94} han comprobado esta aceveración. Sin embargo, éstos exhiben únicamente desviaciones positivas de la idealidad, por lo que, los datos cuaternarios y quaternarios más recientes (Hudson²⁷) que poseen ambas desviaciones de la idealidad proporcionan una base adicional y más amplia para la evaluación del alcance de la ecuación de Wilson. Las Figs. 4-6 y 4-7 son otro ejemplo de la exactitud de las predicciones de composición de la fase vapor.

El análisis de los datos de la Tabla 4-6 conduce a pensar que no hay correlación aparente entre la exactitud de la predicción y el tipo de sistema. Si existe tal correlación, está desfigura

da por la variación en la exactitud experimental de los datos binarios utilizados en el cálculo de los parámetros. En algunos casos, las predicciones basadas en parámetros obtenidos de un sólo dato puntual de cada binario son mejores que sus equivalentes basados en parámetros obtenidos por tratamiento regresivo de todos los datos binarios. Sin embargo, como podría esperarse, las predicciones son generalmente más pobres usando parámetros de un solo punto. El mayor error en estos casos se presentó cuando la concentración de un componente excedió a $x_1 = 0.7$. Consecuentemente, se puede afirmar que son necesarios datos puntuales adicionales para obtener la exactitud en la predicción de acuerdo con la habilidad de la ecuación de Wilson.

4.4 Nagahama, Susuki y Hirata (1971).

Predicciones binarias.- En la Tabla 4-7 se presentan los errores estándar para Q, T y y_1 evaluados como desviación estándar:

$$d. e. = \sqrt{\frac{n}{\sum_{i=1}^n (f_{exp} - f_{cal})^2 / n}} \quad (4-10)$$

para esto utilizaron los parámetros que se presentan en la Tabla 3-3.

Tabla 4-7 Exactitud en las predicciones de la ecuación de Wilson para Q, T y y_1 .

Sistema 1-2	Λ_{12}	Λ_{21}	Q	T, °C	y_1
			desviación estándar		
2-Metil butano	0.2536	0.0846	0.0183	0.4268	0.0113
-2-aceto nitrilo	0.2531	0.0849	0.0183	0.4283	0.0113
	0.2538	0.0845	0.0183	0.4262	0.0113
($x_1: 0.1 \ 0.9$)	0.2350	0.1007	0.0187	0.5387	0.0114
	0.2008	0.1959	0.0373	1.5906	0.0138
	0.2636	0.0775	0.0184	0.4095	0.0114

Acetona	1.3300	1.3927	0.0022	1.1338	0.0110
-cloroformo	1.3420	1.3511	0.0047	0.1975	0.0119
$(x_1: 0.1 \ 0.9)$	1.3243	1.3985	0.0022	0.1327	0.0111
	1.3274	1.3956	0.0022	0.1335	0.0110
	1.1422	1.6867	0.0137	0.4760	0.0064
	1.2787	1.4262	0.0040	0.0881	0.0114
Acetona	0.4522	1.2026	0.0017	0.1176	0.0052
-benceno	0.6943	0.8966	0.0060	0.1781	0.0061
$(x_1: 0.05 \ 0.95)$	0.5188	1.1039	0.0024	0.0839	0.0048
	0.4516	1.2037	0.0017	0.1176	0.0052
	0.4953	1.1689	0.0053	0.1313	0.0026
	0.6305	0.9688	0.0048	0.1075	0.0047
Cloroformo	2.5930	0.2030	0.0022	0.1480	0.0071
-benceno	1.0277	1.1285	0.0035	0.1630	0.0070
$(x_1: 0.06 \ 0.93)$	1.1316	1.0429	0.0050	0.1265	0.0058

Predicciones ternarias.- Utilizando los parámetros dados en la Tabla 3-4, se hicieron predicciones de la temperatura de burbuja y de las composiciones del vapor para los cinco sistemas ternarios a presión atmosférica. Los resultados se dan en la Tabla 4-8, como desviaciones estándar evaluadas con la Ec. 4-10.

Tabla 4-8 Error estándar para y y T .

Sistema 1-2-3	$T, ^\circ\text{C}$	y_1	y_2	y_3	N.
		desviación estándar			
Acetona					
-benceno-cloroformo	-	0.0239	0.0114	0.0332	77
Metil acetato					
-benceno-ciclohexano	0.5755	0.0269	0.0169	0.0126	60
Acetona					
-metanol-ciclohexano	0.2476	0.0125	0.0153	0.0057	29
Acetona					
-metil, etil cetona	1.7639	0.0437	0.0271	0.0319	28
-agua					
Metanol					
-etanol-agua	0.3668	0.0189	0.0181	0.0025	14

N. = número de datos puntuales.

Los cálculos basados en datos binarios únicamente, muestran estar de acuerdo con los datos experimentales excepto para el sistema acetona-metil, etil cetona-agua, el cual sufre grandes desviaciones de la idealidad en la fase líquida.

Los errores estándar de estimación para y y T en sistemas ternarios son casi de igual magnitud que para sistemas binarios, esto se observa analizando las Tablas 4-7 y 4-8.

En las Figs. 4-6, 4-7 y 4-8 se comparan algunos resultados experimentales y de predicción para las composiciones del vapor.

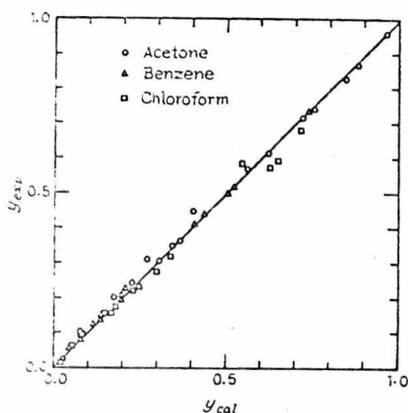


Fig. 4-6 Sistema acetona (○)-benzeno (△)-cloroformo (□) a 1 atm.

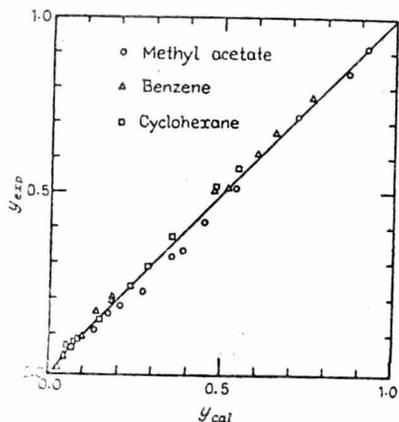


Fig. 4-7 Sistema acetato de metilo (○)-benzeno (△)-ciclohexano (□) a 1 atm.

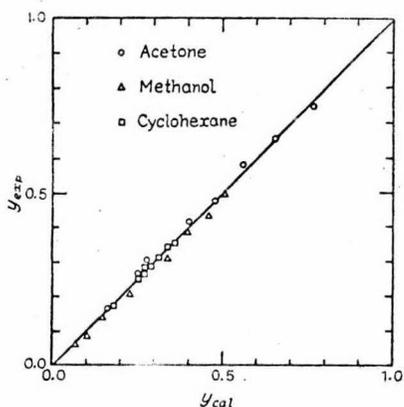


Fig. 4-8 Sistema acetona (O)-metanol (Δ)-ciclohexano (\square) a 1 atm.

4.5 Nagata y Yamada (1974).

Predicciones binarias.- La Tabla 4-9 presenta la desviación aritmética absoluta de los cálculos efectuados con valores experimentales de g^E y h^E para seis sistemas binarios. En la Fig. 4-9 se comparan los valores de predicción de cp^E calculados con las constantes determinadas por los métodos Ea. y Eb. a partir de datos experimentales, para cinco sistemas alcohol-hidrocarburo. Las líneas continuas muestran los resultados obtenidos utilizando las constantes determinadas por el método Ea. dadas en la Tabla 3-7. Las líneas punteadas indican los resultados derivados a partir de la forma Λ_{ij} cuyas constantes se obtuvieron con el método Eb..

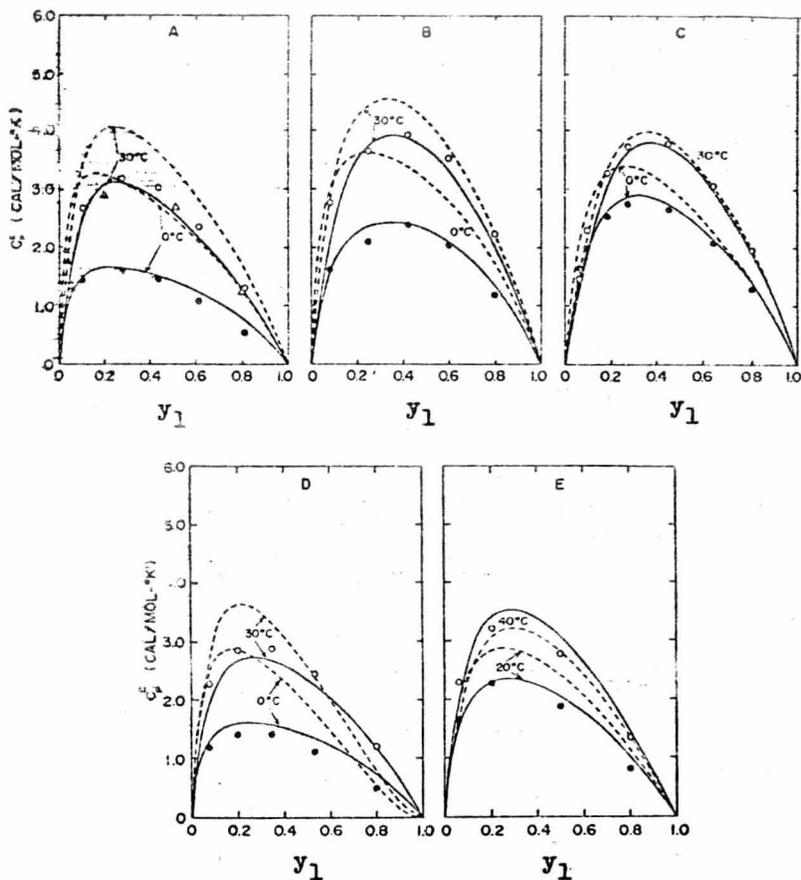


Fig. 4-9 Predicción del exceso en la capacidad calorífica.
Experimentales:

- A) etanol (1)-n-heptano (2)
Brown¹⁰⁵ (•) 0°, (o) 30°; Klesper¹⁰⁶ (Δ) 30°
- B) 2-propanol (1)-n-heptano (2)
Brown¹⁰⁵ (•) 0°, (o) 30°
- C) etanol (1)-tolueno (2)
Hwa y Ziegler¹⁰⁷ (•) 0°, (o) 30°
- D) etanol (1)-metil ciclohexano (2)
Hwa y Ziegler¹⁰⁷ (•) 0°, (o) 30°
- E) etanol (1)-ciclohexano (2)
Klesper¹⁰⁶ (•) 20°, (o) 40°

Tabla 4-9 Desviación media aritmética absoluta del exceso de energía libre de Gibbs y de la entalpía de mezclado calculados con la ecuación de Wilson a partir de datos experimentales.

Sistema	h^E g^E	Ea.	Eb.	Ec.	F.	T, °C	N.	R.
		desviación			cal/mol			
Etanol -n-heptano	h^E	4.4	4.8	9.4		10	21	96
	h^E	5.9	6.1	7.0		30	19	96
	h^E	6.1	6.5	0.6		45	19	96
	h^E	7.3	9.9	6.4		60	22	96
	h^E	5.8	9.0	10.1		75	17	96
	g^E	2.6	3.3	3.1		30	10	97
2-Propanol -n-heptano	h^E	6.6		17.5	6.3	30	26	98
	h^E	7.1		7.9	7.1	45	25	98
	h^E	6.7		15.5	6.3	60	25	98
	g^E	3.8		4.1	4.3	30	18	98
	g^E	3.9		4.2	4.4	45	18	98
	g^E	3.8		4.8	4.6	60	18	98
Etanol -tolueno	h^E	3.5		3.5		25	29	98
	h^E	3.0		2.9		45	25	98
	h^E	2.8		2.6		60	30	98
	g^E	1.5		1.8		30	19	98
	g^E	1.7		2.0		45	19	98
	g^E	1.8		1.8		60	19	98
Etanol -ciclohexano	h^E	3.4	4.0	3.4		20	5	99
	h^E	4.4	5.3	4.9		35	9	100
	h^E	3.9	6.2	3.9		45	10	100
	g^E	6.9	7.2	7.7		5	7	101
	g^E	3.5	4.2	3.6		20	7	101
	g^E	4.2	5.0	5.0		35	7	101

	g^E	3.1	1.9	4.2	50	7	101
	g^E	4.0	4.0	4.9	65	7	101
Etanol							
-metil	h^E	2.4	1.2	3.1	25	11	100
ciclohexano	h^E	2.2	2.5	2.4	35	12	100
	h^E	1.7	2.2	2.8	45	10	100
	g^E	2.2	4.7	3.0	35	8	102
	g^E	1.8	3.3	5.1	35	8	102
Ciclohexano							
-n-heptano	h^E	1.3	3.6		20	5	99
	h^E	0.8	2.9		25	8	103
	h^E	0.4	2.4		50	4	103
	g^E	1.5	2.4		60	5	104

Ea., Eb., Ec., F. = métodos de cálculo de los parámetros de la ecuación de Wilson, descritos en el Capítulo III.
 N. = número de datos puntuales; R. = referencia.

Tabla 4-10 Desviación media aritmética entre los resultados experimentales y los datos de exceso en la capacidad calorífica calculados con la ecuación de Wilson.

T, °C	N. Etanol-ciclohexano ¹⁰⁶			N. Ciclohexano-n-heptano ⁹⁹		
	Desviación cal/mol ^o K			Desviación cal/mol ^o K		
		Ea.	F.		Ea.	F.
20	4	0.32	0.07	3	0.07	0.10
25	4	0.18	0.10	3	0.05	0.06
30	4	0.20	0.10	3	0.07	0.03
35	4	0.22	0.11	3	0.06	0.04
40	4	0.26	0.13	3	0.06	0.06
45	4	0.29	0.16	3	0.05	0.05
50	4	0.34	0.20	3	0.03	0.04
55	4	0.39	0.25	3	0.05	0.02
60	4	0.46	0.30	3	0.11	0.06
65	4	0.55	0.37	3	0.18	0.14
70	4	0.65	0.44			

T, °C	N. Etanol-n-heptano ¹⁰⁶			N. Etanol-metil ciclohexano ¹⁰⁷		
	Desviación cal/mol ^o K			Desviación cal/mol ^o K		
		Ea.	F.		Ea.	F.
0				5	0.37	0.22
10				5	0.10	0.28
20	4	0.28	0.28	5	0.08	0.22
25	4	0.19	0.18			
30	4	0.16	0.14	5	0.20	0.12
35	4	0.15	0.11			
40	4	0.15	0.11			
45	4	0.15	0.12			
50	4	0.14	0.16			
55	4	0.15	0.22			
60	4	0.22	0.26			
65	4	0.30	0.31			
70	4	0.40	0.34			

Tabla 4-11 Resultados de la predicción de las funciones termodinámicas de exceso del sistema etanol(1)-ciclohexano(2)-n-heptano(3) a 20, 30, 40 y 60°C⁹⁹.

T(°C)	X1	X2	g ^E	Ea cal/mol	F	h ^E cal/mol	Ea	F	Cp ^E	Ea cal/mol *K	F
20	0.3303	0.3204	314.48	-2.22	-2.19	166.73	-0.83	-2.26	1.99	-0.02	-0.04
	0.5978	0.2919	316.97	-1.04	3.46	142.13	-6.10	-11.12	1.61	0.03	-0.03
	0.0534	0.3957	285.97	-0.22	-1.04	166.79	-2.30	-1.99	1.91	-0.10	0.11
	0.2003	0.6006	250.79	-0.25	-1.65	157.31	-2.53	1.09	1.63	-0.38	-0.30
	0.4059	0.1962	332.27	-3.29	-2.24	156.21	-0.05	-3.53	2.07	2.06	0.02
	0.3997	0.4013	327.30	-2.01	-1.46	164.58	-1.07	-2.12	1.93	-0.03	0.04
	0.2046	0.197	257.35	-1.46	-2.43	148.81	-3.28	-4.48	1.91	-0.23	-0.30
Media aritmética absoluta			1.50	2.07		2.31	3.79		0.12	0.12	
30	0.3303	0.3204	320.35	-2.21	-2.13	190.18	-0.38	-1.43	2.68	0.07	0.16
	0.5978	0.2019	322.73	1.37	4.04	160.69	-5.34	-9.95	2.13	0.13	0.21
	0.2534	0.3957	289.54	-0.28	-1.13	188.73	-3.33	-2.58	2.51	-0.10	0.00
	0.2003	0.6006	256.16	2.38	0.79	176.31	-6.27	-1.55	2.19	-0.37	-0.23
	0.4059	0.1962	337.83	-3.41	-2.20	182.67	1.63	-1.76	2.84	0.27	0.33
	0.3997	0.4013	332.67	-1.87	-1.28	186.82	-1.05	-1.04	2.56	0.05	0.20
	0.2046	0.1997	260.73	-1.33	-2.29	176.49	-5.79	-7.12	2.44	-0.28	-0.23
Media aritmética absoluta			1.90	2.03		3.40	3.63		0.18	0.19	
40	0.3303	0.3204	324.12	-2.33	-2.23	221.38	1.11	1.56	3.49	0.13	0.34
	0.5978	0.2019	327.70	1.57	4.47	185.01	-3.52	-6.97	2.76	0.23	0.39
	0.2534	0.3957	292.52	-0.06	-0.99	217.21	-4.52	-2.28	3.22	-0.13	0.07
	0.2003	0.6006	258.34	2.26	0.84	201.51	-9.92	-3.59	2.88	-0.35	-0.17
	0.4059	0.1952	342.40	-3.67	-2.32	218.22	5.01	2.84	3.34	0.05	0.23
	0.3997	0.4013	377.04	-1.69	-1.31	216.41	0.09	1.96	3.38	0.17	0.40
	0.2046	0.1997	263.31	-1.10	-2.06	197.73	-9.17	-9.35	3.04	-0.38	-0.20
Media aritmética absoluta			1.90	2.03		4.76	4.08		0.21	0.26	
60	0.3808	0.3204	328.30	-2.45	-2.55	310.81	4.53	11.17	5.39	0.02	0.44
	0.5978	0.2019	324.65	1.59	4.76	235.16	2.08	3.37	4.31	0.27	0.60
	0.2534	0.3957	294.91	0.27	-1.03	288.88	-8.12	-0.13	5.03	-0.25	0.12
	0.2003	0.6006	259.73	3.57	1.11	276.03	-16.40	-5.86	4.69	-0.26	-0.04
	0.4059	0.1962	347.97	-4.36	-2.95	308.42	14.38	18.33	5.70	0.48	0.92
	0.3997	0.4013	342.21	-2.18	-1.66	303.85	5.22	13.09	5.51	0.35	0.73
	0.2046	0.1997	265.30	-0.31	-1.48	271.46	-20.22	-14.30	4.35	-0.77	-0.34
Media aritmética absoluta											

Ea = valor experimental-valor de predicción con el método Ea descrito en la Secc. 3.2.3

F = valor experimental-valor de predicción con el método F descrito en la Secc. 3.2.3

Estas figuras demuestran claramente que el uso de la diferencia $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ como parámetros de Wilson conduce a una predicción satisfactoria del cp^E . Otra ventaja de la forma $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ sobre la forma λ_{ij} fué señalada por los mismos autores¹⁰⁸. En otras palabras, para correlacionar los datos de g^E y h^E bajo un rango de temperatura moderado, con la ecuación de Wilson y predecir el cp^E con precisión considerable, recomiendan el uso de la forma $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ cuya dependencia de la temperatura se representa adecuadamente por una función cuadrática. Si se considera dependencia lineal de la temperatura no se obtiene una buena predicción de los valores de cp^E (Nagata^{14,109}).

La Tabla 4-10 muestra las desviaciones aritméticas absolutas de los cálculos hechos a partir de datos de cp^E experimentales usando los métodos Ea. y F. descritos en el Capítulo III. El método F. muestra francamente mayor conformidad con los datos de cp^E que el método Ea., ya que el método F. fué diseñado precisamente para proporcionar un buen ajuste del cp^E . Esta superioridad se logró a expensas de la precisión del método Ea. en el ajuste de g^E y h^E . La magnitud de la precisión perdida es de 0.8 cal/mol en g^E y 1.1 cal/mol en h^E .

Predicciones ternarias.- Se predijeron con buen éxito los calores de mezclado a determinada temperatura a partir de los parámetros binarios de Wilson^(9,11,12,108). Sin embargo, las predicciones simultáneas de los datos de g^E , h^E y cp^E no han sido probadas bajo un amplio rango de temperatura.

Grrsee-Wortmann⁹⁹ reporta un grupo de datos experimentales de g^E , h^E y cp^E para la mezcla etanol-ciclohexano-n-heptano a 20, 30, 40 y 60°C. En la Tabla 4-11 se dan los resultados de la predicción hecha por Nagata. El análisis de la Tabla 4-11 indica que el método Ea. proporciona resultados francamente superiores a los obtenidos con el método F. para la predicción de estas tres funciones termodinámicas ternarias a partir de parámetros binarios. Esto indica que es posible predecir datos multicomponentes de g^E , h^E y cp^E en sistemas altamente no-ideales como una función de la temperatura y la composición usando parámetros establecidos a partir de datos binarios de g^E y h^E únicamente.

Ecuación de Wilson de un solo parámetro.

La ecuación de Wilson, que se deriva en términos de "fracción volúmen local" difiere de la mayoría de las otras ecuaciones utilizadas para los mismos fines, las cuales representan efectos energéticos ó entálpicos (soluciones regulares) en que está basada primordialmente en argumentos entrópicos (modelo de solución atómica). Si bien, ambas expresiones, entálpica y entrópica en general ajustan bastante bien la región de soluciones concentradas, la ecuación de Wilson es claramente superior en las regiones de dilución, en donde dominan los efectos entrópicos.

5.1 Ecuación de Wilson con los coeficientes de actividad a dilución infinita.

La ecuación de Wilson para una solución binaria, con los dos coeficientes de actividad a dilución infinita proporciona una excelente representación del equilibrio líquido-vapor. Más aun, se obtienen buenos resultados a partir de un sólo coeficiente de actividad a dilución infinita para un par binario y, con seguridad, una vez que se tiene una buena representación para mezclas binarias la extensión al caso multicomponente es directa y precisa.

En los últimos años, se han desarrollado numerosas técnicas principalmente cromatográficas para la determinación relativamente fácil y rápida de los coeficientes de actividad en el límite de dilución infinita con un buen grado de exactitud.¹¹⁰⁻¹¹⁴ Se han desarrollado también técnicas empíricas o semiempíricas para correlacionar o predecir coeficientes de actividad a dilución infinita; ésto incluye métodos de contribuciones de grupos¹¹⁵⁻¹¹⁷ y técnicas basadas en la división en contribuciones po-

lares y no polares de la densidad de energía cohesiva de Scatchard-Hildebrand¹¹⁸⁻¹²⁰.

Schriber y Eckert (1971) calculan los coeficientes de actividad para 31 sistemas binarios completamente miscibles, con la siguiente ecuación:

$$\gamma_i = \frac{y_i \phi_i P}{x_i f_i^o \exp \left[\int_{P_i^S}^P v_i dP / RT \right]} \quad (5-1)$$

usando datos experimentales para x , y , P y T y los datos y técnicas tabuladas por Prausnitz⁸².

Graficaron los coeficientes de actividad calculados en ambas regiones de dilución para cada par binario y extrapolaron gráficamente a dilución infinita, obteniendo dos valores experimentales de γ^∞ por cada par binario. La inseguridad de la extrapolación fué en general, del orden de 1-5% aunque, en el peor de los casos pudo ser del orden de 10%. Los valores resultantes de γ^∞ se dan en la Tabla 5-1.

La expresión de Wilson para el exceso de energía libre de Gibbs tiene dos parámetros de ajuste por cada par binario que pueden establecerse, utilizando únicamente los dos valores de γ^∞ . Esto se hizo con los 31 grupos de datos probados y los parámetros resultantes se usaron para calcular el equilibrio líquido-vapor bajo el rango completo de concentración comprobando con los datos experimentales. Los resultados se expresan en la Tabla 5-1 como desviaciones promedio absolutas en las fracciones mol de la fase vapor. La ecuación de Wilson da un ajuste de 0.75% en y y considerando todos los puntos y reduce este acercamiento por menos de 15%, a 0.86% cuando se usan únicamente los dos valores de γ^∞ .

Hankinson¹³² obtuvo resultados semejantes. También reportó que el ajuste utilizando las γ^∞ 's es relativamente insensible a $\pm 10\%$ de desviación en cada γ^∞ . En este estudio, se obtuvo una conclusión análoga: se pueden usar valores de γ^∞ moderadamente imprecisos para dar una representación francamente buena del e-

Tabla 5-1 Ajuste de datos binarios de δ_1^∞ y δ_2^∞ .

Sistema 1-2	Experimentales		A		T, °C	R.
	δ_1^∞	δ_2^∞	B	C		
Acetona						
-acetoniitrilo	1.05	1.04	5	2	45	121
-benceno	1.65	1.52	2	4	45	85
-tetracloruro de carbono	3.00	2.15	5	7	45	85
-cloroformo	0.44	0.54	5	5	50	86
-metanol	2.06	1.78	9	8	50	86
-metil acetato	1.32	1.18	4	5	50	86
-nitrometano	0.94	0.96	10	10	45	86
-agua	8.75	3.60	10	15	100	122
Acetonitrilo						
-benceno	3.20	3.00	5	4	45	123
-nitrometano	0.96	1.00	4	4	60	123
Benceno						
-n-heptano	1.35	1.82	6	4	60	124
Tetracloruro de carbono						
-acetoniitrilo	5.66	9.30	7	11	45	125
Cloroformo						
-metanol	2.00	9.40	10	28	50	86
Etanol						
-benceno	10.60	4.45	5	12	45	126
-n-hexano	18.10	9.05	10	12	69-79	37
-iso-octano	27.50	10.08	10	7	50	127
-metil ciclopentano	20.00	5.75	14	14	72-79	37
n-Hexano						
-benceno	1.68	1.49	3	3	69-80	128
-metil ciclopentano	1.17	1.03	4	6	69-72	33
Metanol						
-agua	2.74	1.39	14	15	100	122
Metil acetato						
-metanol	2.79	3.02	5	4	50	86
Metil ciclopentano						
-benceno	1.47	1.34	2	2	72-80	28
2-Metil pentano						
-nitrometano	8.10	7.75	7	17	25	129
Nitrooctano						
-benceno	2.78	1.91	6	9	25	130
Nitrometano						
-benceno	3.20	3.72	11	6	25	130
	3.20	3.40	4	3	45	131
-tetracloruro de carbono	10.60	7.45	4	12	45	131
1-Nitropropano						
-tetracloruro de carbono	4.50	3.16	9	11	25	131
-n-hexano	5.50	4.41	16	12	25	130

-Nitropropano							
-tetracloruro de carbono	3.24	1.92	14	7	25	130	
-n-hexano	5.20	6.34	16	17	25	130	

romedio para
 todos los datos 7.5 8.6

A = Error promedio absoluto del ajuste en y , $\times 10^3$

B = todos los puntos; C = γ_1^∞ y γ_2^∞ ; R. = referencia.

equilibrio líquido-vapor en el rango de altas concentraciones y para predecir buenos valores de γ^∞ a partir de datos en el rango de concentración media, se debe contar con datos excelentes. Tassios¹³² y Hankinson¹³³ sugieren una técnica para modificar la ecuación de Wilson y hacerla una expresión de un solo parámetro. Los parámetros, Λ , están relacionados a las diferencias de pares potenciales $\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$, que son la diferencia entre interacciones de pares de moléculas iguales y desiguales. Tassios¹³² sugirió caracterizar las interacciones de pares iguales λ_{ii} usando la energía molar de vaporización dejando a λ_{ij} como el único parámetro de ajuste para el par binario. Wong y Eckert¹³⁴ modificaron esta aproximación para conservar la interpretación física de los parámetros de Wilson, consideraron a λ_{ii} como la energía configuracional por interacción par.

5.2 Schreiber y Eckert (1971).

Calculan la energía configuracional de los componentes puros para cada uno de los 31 grupos de datos dados en la Tabla 5-1 para determinar por tres métodos diferentes el único parámetro de ajuste, λ_{12} , de la ecuación de Wilson modificada. El primero, que es el de mejores resultados es un ajuste de todos los datos por el método de mínimos cuadrados para presión total. Los siguientes dos valores explícitos de λ_{12} se establecen de uno de los dos γ^∞ 's para el par binario. Los resultados se muestran en la Tabla 5-2, dando los parámetros calculados y la desviación en la composición del vapor en el equilibrio para cada mé

todo.

Tabla 5-2 Ajuste de datos binarios con la ecuación de Wilson de un solo parámetro.

Sistema 1-2	$-\lambda_{12}, \text{cal/mol}$			A		
	D.	δ_1^∞	δ_2^∞	D.	δ_1^∞	δ_2^∞
Acetona						
-acetónitrilo	1368	1349	1346	5	2	1
-benceno	1215	1174	1245	8	13	8
-tetracloruro de carbono	1018	873	1108	22	37	23
-cloroformo	1515	1558	1481	7	11	10
-metanol	1246	1239	1210	7	7	12
-metil acetato	1281	1232	1279	3	10	3
-nitrometano	1521	1505	1501	10	10	11
-agua	439	663	423	17	32	18
Acetonitrilo						
-benceno	1048	843	1083	20	37	23
-nitrometano	1512	1507	1494	4	3	4
Benceno						
-n-heptano	1228	1255	1242	7	4	5
Tetracloruro de carbono						
-acetónitrilo	565	840	210	50	66	60
Cloroformo						
-metanol	998	1249	321	44	65	120
Etanol						
-benceno	925	608	1098	38	51	47
-n-hexano	433	-104	642	47	68	48
-iso-octano	302	-336	866	67	66	105
-metil ciclopentano	526	-95	825	48	77	64
n-Hexano						
-benceno	1111	1101	1132	4	3	3
-metil ciclopentano	1278	1204	1251	8	6	4
Metanol						
-agua	1342	1255	1377	12	18	18
Metil acetato						
-metanol	1081	1167	958	14	20	27
Metil ciclopentano						
-benceno	1173	1157	1198	3	2	3
2-Metil pentano						
-nitroetano	637	824	712	11	21	10
Nitroetano						
-benceno	1417	1318	1440	6	21	5
Nitrometano						
-benceno	1112	1125	1198	13	11	8
	1077	1031	1146	9	15	10
-tetracloruro de carbono	566	352	814	28	31	43

1-Nitropropano						
-tetracloruro de carbono	1278	1206	1200	9	11	11
-n-hexano	932	1055	1112	14	12	12
2-Nitropropano						
-tetracloruro de carbono	1266	1259	1376	18	19	9
-n-hexano	809	1002	920	16	18	14
Promedio para todos los datos				18	25	24

A = Error promedio absoluto en y, $\times 10^3$

D. = todos los datos.

Si la interpretación molecular de la ecuación de Wilson es válida, y basándose en que los γ^∞ 's usados son correctos, las tres evaluaciones de λ_{12} de cada grupo deben ser substancialmente las mismas y, las predicciones de la composición del vapor deben ser de exactitud comparable. Esto es verdad, en casi 75% de los casos. Sin embargo, varios sistemas que están bien ajustados por ambas técnicas cuando se usa la ecuación de dos parámetros, no están bien representados por la modificación de un solo parámetro, éstos son los sistemas con grandes desviaciones de la ley de Raoult. Los valores positivos de λ_{12} dados en la Tabla 5-2 pueden no tener significado físico a medida que el potencial par es un número intrínsecamente negativo. Para el número limitado de sistemas investigados se puede notar que el parámetro de la expresión de Wilson es bastante pobre siempre que las desviaciones de la ley de Raoult sean tan grandes que uno de los valores de γ^∞ sea del orden de 10 ó mayor.

Sin embargo, el punto importante a notar aquí es que dondequiera que sea aplicable la ecuación de Wilson de un solo parámetro la evaluación del parámetro a partir de un solo γ^∞ resulta casi tan buena representación del equilibrio líquido-vapor como un ajuste de todos los puntos. Además, debe notarse que en casi todos estos casos en los que hay una diferencia significativa en la calidad del ajuste entre las predicciones basadas en cada valor de γ^∞ , los parámetros calculados a partir de un valor de γ^∞ muy cercano a la unidad proporcionan la mejor predicción.

5.3 Tassios (1971).

Muestra que la ecuación de Wilson puede reducirse a una expresión de un solo parámetro en el caso isotérmico. La técnica consiste en sustituir la energía de vaporización negativa del componente *i* puro, bajo la misma presión y temperatura como el valor para el término de energía λ_{ii} . La Tabla 5-3 presenta los resultados de una prueba hecha a la ecuación de un solo parámetro con 12 sistemas binarios de varios grados de no-idealidad; los resultados fluctúan de mediano a excelente.

Tabla 5-3 Comportamiento de la ecuación de Wilson original y modificada con sistemas de varios grados de distancia-miento de la idealidad.

Sistema 1-2	T, °C	A		$-\lambda_{11}$	$-\lambda_{22}$	$-\lambda_{12}$
		B	C			
n-Hexano						
-metil, etil cetona	60	2.9	3.8	6678.8	7466.3	6061.6
Nitrometano						
-tetracloruro de carbono	45	4.1	19.1	8358.5	7002.5	6710.5
Acetona						
-cloroformo	50	-	2.7	6761.3	6678.4	6928.7
Cloroformo						
-metanol	50	-	17.2	6678.4	8346.3	6875.9
Metanol						
-acetona	50	-	7.9	8346.3	6761.3	7312.1
Acetona						
-tolueno	45	1.7	28.8	6835	8275	7521
Acetonitrilo						
-tolueno	45	3.3	62.3	7349	8275	7798
Nitrometano						
-tetracloruro de carbono	45	1.1	3.5	8396	7034	7685
2-Propanol						
-etil acetato	60	3.8	19.4	10720	7343	8872
1-Propanol						
-etil acetato	60	3.2	19.8	10299	7343	8696
1-Propanol						
-agua	60	23.9	36.5	10408	9543	9966
Nitroetano						
-tolueno	45	-	3.5	8826	8275	8546

A = Desviación promedio en coeficientes de actividad, x100

B = original; C = modificada.

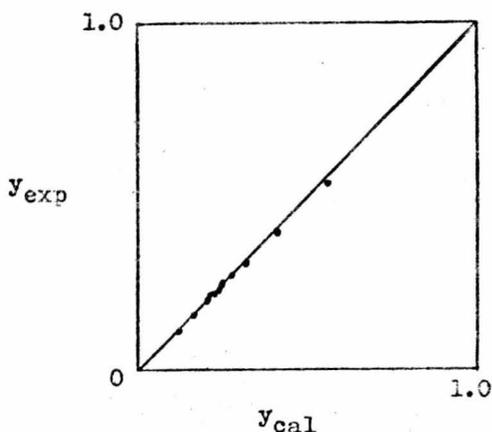


Fig. 5-1 Composiciones del vapor calculadas vs. experimentales para el sistema nitrometano-tetracloruro de carbono a $318.15^{\circ}\text{K}^{82}$. La desviación promedio absoluta en y es 0.008 contra 0.004 de la ecuación original.

Ya que los métodos de obtención tanto experimentales como empíricos proporcionan valores de γ^{∞} que pueden incluir algún error, es conveniente examinar la sensibilidad de la nueva ecuación, a los valores de γ^{∞} empleados. Con este propósito se emplearon valores de γ^{∞} para el sistema *n*-hexano-metil, etil cetona, desviando hasta 16% el valor obtenido por interpolación para generar coeficientes de actividad en el rango completo de concentración. Los resultados se presentan en la Tabla 5-4 y sugieren que la nueva ecuación proporciona resultados satisfactorios para valores de γ^{∞} dentro del rango de exactitud del método empleado para su obtención.

Tabla 5-4 Efecto del valor de γ^∞ en el comportamiento de la nueva ecuación. Sistema: n-Hexano (1)-metil, etil cetona (2) a 60°C.

γ^∞	A	$-\lambda_{12}$	B	% Error promedio absoluto		% Error máximo	
				γ_1	γ_2	γ_1	γ_2
3.195	15.8	6673.8	0.187	5.03	5.08	14.8	14.9
3.395	10.5	6649.8	0.130	3.56	3.27	11.2	10.3
3.595	5.5	6625.8	0.075	2.06	1.43	7.6	5.5
3.795	0.0	6603.8	0.038	1.04	0.90	4.1	3.0
3.995	-5.5	6581.8	0.061	0.96	2.26	2.7	7.1

A = % Desviación del valor experimental;

B = Desviación promedio en γ_1 y γ_2 .

5.4 Hankinson, Langfitt y Tassios (1972).

Presentan la modificación a la ecuación de Wilson dando una ecuación de un solo parámetro apropiada para sistemas isobáricos. Estudian la habilidad de las dos ecuaciones, la de un parámetro y la de dos parámetros para ajustar datos binarios absolutos en varios sistemas moderadamente alejados de la idealidad. Los resultados se reportan en la Tabla 5-5. Se utilizó la siguiente función de error:

$$E = \sum_{k=1}^{2n} (\delta_k \text{ exp} - \delta_k \text{ cal})^2 \quad (5-2)$$

para efectuar un análisis estadístico (aplicación de la prueba F) para determinar las diferencias significativas en el ajuste, a un nivel de confianza de 95%. El sistema hexano-metil ciclo-pentano resultó ideal y el ajuste de ambas ecuaciones fue esencialmente perfecto.

Tabla 5-5 Comparación de las ecuaciones de uno y dos parámetros.

Sistema 1-2	R.	P	N.	Función de error		F	Sig
		atm.		2 param	1 param		95%
Acetona							
-benceno	135	1.0	11	0.12221	0.32026	2.621	NS
-cloroformo	17	1.0	9	0.00563	0.02440	4.33	SIG
-dimetil butano	18	1.0	11	0.06207	0.51255	8.25	SIG
-metanol	19	1.0	12	0.05401	0.24895	4.61	SIG
-metil acetato	27	1.0	6	0.01479	0.02516	1.701	NS
Benceno							
-cloroformo	22	1.0	19	0.01285	0.01304	1.02	NS
-etanol	136	0.526	10	1.0787	0.56480	1.91	NS
-hexano	137	0.97	8	0.04193	0.09406	2.24	NS
-metanol	27	1.0	10	0.05332	0.07766	1.46	NS
-metil acetato	22	1.0	13	0.10104	0.11960	1.15	NS
-metil ciclopentano	28	1.0	33	0.0404	0.07558	1.87	NS
Cloroformo							
-dimetil butano	18	1.0	9	0.007869	0.01031	1.31	NS
-metanol	23	1.0	22	0.23745	1.4681	6.182	SIG
-metil acetato	22	1.0	15	0.03407	0.07948	2.61	NS
Dimetil butano							
-metanol	18	1.0	17	4.7193	10.553	2.24	NS
Etanol							
-metil ciclopentano	37	1.0	13	73.938	11.284	6.56	SIG
-hexano	37	1.0	16	88.149	126.4	1.43	NS
Hexano							
-metil ciclopentano	138	1.0	sistema ideal				
Metanol							
-metil acetato	139	1.0	22	0.23745	1.481	6.182	SIG

Sig = Prueba de significancia de la diferencia entre las dos funciones de error, Ec. 5-2

R. = referencia; N. = número de datos puntuales.

Hicieron una comparación de las ecuaciones utilizando los coeficientes de actividad a dilución infinita obtenidos gráficamente de los datos binarios para cada sistema. Los resultados de esta prueba se dan en la Tabla 5-6.

En todos los casos estudiados, el uso de los dos coeficientes de actividad a dilución infinita fué al menos tan satisfactorio como el ajuste del grupo completo de datos con la ecuación de dos constantes. Los resultados obtenidos con un solo coeficiente de actividad a dilución infinita fueron menos satisfactorios

ya que solo se obtuvieron valores aceptables para menos de la mitad de los sistemas estudiados. El resultado de la prueba de alterar en $\pm 10\%$ el valor de los coeficientes de actividad indica que las predicciones binarias pueden ser relativamente insensibles a errores en los datos de dilución infinita.

Tabla 5-6 %Error entre composiciones de vapor experimental y calculada.

Sistema	I	II	III	IV	V	VI	R.
Metil acetato	2.67	2.86	2.83	10.3	1.96	3.05	22
-benceno	4.73	4.52	4.73	11.2	3.71	4.86	
Metanol	4.61	4.73	1.38	2.84	1.18	4.92	27
-benceno	6.09	6.27	1.54	7.19	2.54	6.39	
Acetona	2.54	5.95	3.37	9.32	12.53	1.57	135
-benceno	3.07	5.67	2.02	11.57	8.74	3.51	
Cloroformo	1.96	4.11	1.88	2.85	2.25	3.36	23
-metanol	1.69	2.39	2.43	3.89	1.24	4.60	
Metil acetato	2.95	3.79	2.05	3.76	1.88	5.58	139
-metanol	2.23	3.51	1.72	3.61	2.20	3.81	

I, II Ajuste de todos los datos

III Ecuación de dos parámetros, con ambos coeficientes de actividad a dilución infinita.

IV Ecuación de un parámetro, con el coeficiente de actividad del componente mas pesado a dilución infinita.

V, VI Ecuación de dos parámetros, con ambos coeficientes de actividad a dilución infinita alterados en $+10\%$ y -10% respectivamente.

5.5 Predicciones multicomponentes.

Schreiber y Eckert (1971), calcularon puntos de burbuja para cinco sistemas multicomponentes con parámetros de sistemas binarios determinados por cuatro técnicas diferentes. Primero, la ecuación de Wilson original se utilizó con parámetros binarios establecidos del ajuste de todos los datos. Segundo, la misma expresión se utilizó con los parámetros binarios evaluados a partir de los dos valores de γ^∞ , para cada par. Tercero, la modificación de un solo parámetro utilizada con λ_{12} para cada par

establecido por el mejor ajuste de todos los datos binarios. Y último, la expresión de un solo parámetro utilizada con λ_{12} evaluado para cada par a partir del valor experimental del coeficiente γ_1^∞ . Los resultados se dan en la Tabla 5-7.

Tabla 5-7 Cálculos para sistemas multicomponentes basados en datos binarios.

Sistema	A		B		N.	R.
	2 param	1 param	2 param	1 param		
	I II	I III	I II	I III		
Acetona					6	86
-metanol	0.34	1.02	9	24		
-cloroformo	0.76	2.84	7	32		
Acetona					11	122
-metanol	1.24	1.13	11	13		
-agua	1.16	1.23	14	23		
Acetona					12	86
-metil acetato	0.32	0.20	13	14		
-metanol	0.26	0.36	14	16		
Etanol					45	37
-metil ciclopentano	0.19	1.56	5	26		
-benceno	0.92	2.25	9	31		
Hexano					10	37
-etanol	0.09	1.92	4	19		
-benceno	0.57	2.16	6	22		
-metil ciclopentano						
Promedio para todos los puntos	0.44 0.73	1.17 1.78	8 10	19 24		

A = Error promedio absoluto en $T, ^\circ\text{C}$

B = Error promedio absoluto en $y, \times 10^3$

N. = número de datos puntuales; R. = referencia.

Como era de esperarse, la forma de dos parámetros es superior a la expresión de un solo parámetro dando desviaciones de los valores experimentales de solo la mitad de la mayor de ellas. Nuevamente se muestra que, el uso de valores de γ^∞ para la estimación de los parámetros no introduce mucho error adicional en cualquiera de las formas de uno o dos parámetros.

Tassios (1971), emplea datos de equilibrio L-V del sistema acetona-cloroformo-metanol para probar la habilidad de la ecuación en la predicción del equilibrio ternario a partir de un solo coeficiente de actividad a dilución infinita por sistema binario. Emplea dos grupos de coeficientes de actividad, los cuales se presentan en la Tabla 5-8, junto con los valores de λ_{ij} correspondientes. El grupo A son valores de γ^∞ reportados por Severns⁸⁶. El grupo B son los valores de γ^∞ obtenidos por extrapolación de los coeficientes de actividad calculados por el método de Prausnitz⁸². El propósito no solo fué probar la habilidad de la ecuación para predecir el comportamiento del equilibrio L-V ternario sino también, su sensibilidad a los valores de los γ^∞ empleados.

En la Tabla 5-9 se presentan, junto con los valores experimentales, las composiciones de la fase vapor calculadas para los grupos A y B.

Tabla 5-8 Valores de la constante binaria λ_{ij} obtenidos de los coeficientes de actividad a dilución infinita para el sistema acetona (1)-cloroformo (2)-metanol (3).

Grupo	Sistema	i	γ_i^∞	$-\lambda_{ij}$ cal/gmol
A	1-2	2	0.495	6918.68
	2-3	3	6.000	6924.90
	3-1	3	1.675	7362.12
B	1-2	2	0.495	6918.68
	2-3	3	6.000	6924.90
	3-1	3	1.800	7344.12

Se observa que empleando uno de los valores de γ^∞ por sistema binario, proporciona esencialmente la misma exactitud que el considerar el grupo completo de datos binarios.

La comparación de las predicciones de las composiciones del vapor para los grupos A y B muestra muy pequeñas diferencias, lo cual nuevamente sugiere que la nueva ecuación no es muy sensi-

ble a los valores de γ^{∞} empleados.

Tabla 5-9 Composiciones de la fase vapor para el sistema acetona (1)-cloroformo (2)-metanol (3) a 50°C a partir de un valor de γ^{∞} por sistema binario.

x_1	y_1		y_2			
	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada		
	A	B	A	B		
0.190	0.120	0.1266	0.1274	0.589	0.5725	0.5702
0.215	0.133	0.1463	0.1472	0.553	0.5496	0.5470
0.450	0.529	0.5336	0.5362	-	0.0528	0.0516
0.037	0.0735	0.0559	0.0578	0.102	0.1307	0.1303
0.232	0.242	0.2162	0.2195	0.298	0.3331	0.3301
0.635	0.669	0.6670	0.6654	0.060	0.0777	0.0762
0.498	0.528	0.5060	0.5052	0.406	0.4168	0.4154
0.433	0.486	0.4648	0.4674	0.115	0.1496	0.1470
0.427	0.410	0.3811	0.3811	0.347	0.3780	0.3748
0.154	0.105	0.1152	0.1171	0.478	0.4744	0.4721

Hankinson, Langfitt y Tassios (1972), utilizan los coeficientes obtenidos de los datos binarios dados en la Tabla 5-5 para generar valores multicomponentes, comparables a los datos de sistemas ternarios, cuaternarios y quinaris disponibles en la literatura. En cada caso usaron la forma de uno y dos parámetros con coeficientes obtenidos a partir de todos los datos y la forma de dos parámetros con coeficientes obtenidos a partir de datos a dilución infinita.

Los resultados de las comparaciones multicomponentes se presentan en la Tabla 5-10. En todos los sistemas presentados, se obtienen resultados francamente mejores cuando se utilizan los parámetros obtenidos a partir de datos a dilución infinita.

Tabla 5-10 Sistemas multicomponentes.

Sistema	%Error promedio absoluto en y			R.
	2 param	1 param	2 param δ° s	
Cloroformo	5.59	8.33	6.17	27
-metanol	3.10	4.53	1.76	
-metil acetato	4.14	6.21	4.99	
MCP	11.1	7.12	7.11	37
-etanol	7.12	6.48	3.77	
-benceno	16.40	12.18	14.80	
Dimetil butano	1.60	4.26	1.26	18
-acetona	1.61	3.08	1.87	
-metanol	2.91	6.23	2.5	
Acetona	2.13	4.30	1.68	18
-metanol	2.66	6.78	1.28	
-cloroformo	2.37	5.66	1.57	
Cloroformo	5.78	5.68	5.48	27
-benceno	2.67	5.98	4.37	
-metanol	4.21	5.04	1.91	
-metil acetato	3.18	4.65	3.17	
Hexano	7.66	3.26	4.91	37,89,94
-MCP	16.5	4.04	4.11	
-etanol	13.3	8.44	8.91	
-benceno	10.6	7.32	10.43	
Dimetil butano	2.59	1.02	2.68	
-acetona	2.30	3.54	2.49	18
-metanol	3.07	5.30	2.11	
-cloroformo	2.25	3.08	1.34	
Cloroformo	2.80	5.13	2.97	
-benceno	3.23	6.52	3.68	18
-metanol	5.23	9.89	2.77	
-metil acetato	3.72	7.40	3.38	
-acetona	7.11	8.99	6.65	

R. = referencia.

La ecuación de un solo parámetro, generalmente no fue tan buena como la ecuación de dos parámetros sin embargo, considerando que los datos se predijeron a partir de un solo parámetro por sistema binario, los resultados se consideran satisfactorios y de utilidad para fines prácticos.

R E F E R E N C I A S

1. Flory, P. J. *Chem. Phys.*, 10, 51 (1942).
2. Huggins, M. L., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 43, 1 (1942).
3. Fast, J. D., *Entropy*, Philips Technical Library. Eindhoven The Netherlands: Centrex Publishing Co., 1962.
4. Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca, N. Y.: Cornell University Press, 1953.
5. Orye, R. V., Ph. D. Dissertation, University of California Berkeley, Calif., 1965.
6. Hanks, R. W., Gupta, A. C. Christensen, J. J., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 10, 504 (1971).
7. Ratkovics, F., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 65, 81 (1970).
8. Ratkovics, F., Rehim, S. S. A. E., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 65, 135 (1970).
9. Duran, J. L., Kaliaguine, S., *Can. J. Chem. Eng.*, 49, 278 (1971).
10. Kaliaguine, S., Ramalho, R. S., *Can. J. Chem. Eng.*, 50, 139 (1972).
11. Trinh, B. T., Ramalho, R. S., Kaliaguine, S., *Can. J. Chem. Eng.*, 50, 771 (1972).
12. Wolfbauer, O., *Verfahrenstechnik*, 6, 157 (1972).
13. Nagata, I., Yamada, T., Nagashima, M., *J. Chem. Eng. Jap.*, 6, No. 4 (1973).
14. Nagata, I., Yamada, T., *J. Chem. Eng. Data*, 18, 87 (1973).
15. Müller, E., Stage, H., *Experimentelle Vermessung Von Dampf-Flüssigkeit Phasengleichgewichten*, Springer-Verlag, Berlin (Göttingen), Heidelberg (1961).
16. Free, K. W., Hutchison, H. P., *J. Chem. Eng. Data*, 4, 193 (1959).
17. Karr, E. A., Scheibel, E. G., Bowes, N. W., Othmer, D. F., *Ind. Eng. Chem.* 43, 961 (1951).
18. Willock, J. M., Van Winkle, M., *J. Chem. Eng. Data* 15, (1970).
19. Amer, H. H., Paxton, R. R., Van Winkle, M., *Ind. Eng. Chem.* 48, 142 (1956).
20. Nagata, I., *Mem. Fac. Tech. Kazanawa Univ.* 3, 1 (1963).
21. Freshwater, D. C., Pike, K. A., *J. Chem. Eng. Data* 12, 179 (1967).
22. Nagata, I., *J. Chem. Eng. Data* 7, 360 (1962).
23. Nagata, I., *J. Chem. Eng. Data* 7, 367 (1962).
24. Nagata, I., *J. Chem. Eng. Data* 7, 461 (1962).
25. Landwehr, J. C., Yerazunis, S., Steinhauser, H., *J. Chem. Eng. Data* 3, 231 (1958).
26. Prabhu, P. S., Van Winkle, M., *J. Chem. Eng. Data* 8, 14 (1963).
27. Hudson, J. W., Van Winkle, M., *J. Chem. Eng. Data* 14, 310 (1969).
28. Myers, H. S., *Ind. Eng. Chem.* 48, 1104 (1956).
29. Nagata, I., *Can. J. Chem. Eng.* 42, 82 (1964).

30. Murti, P. S., Van Winkle, M., A. I. Ch. E. J. 3, 517 (1957).
31. Suryanarayana, Y. S., Van Winkle, M., J. Chem. Eng. Data 11, 7 (1966).
32. Mc Connell, G. G., Van Winkle, M., J. Chem. Eng. Data 12, 430 (1967).
33. Myers, H. S., Petrol. Refiner. 36(3), 175 (1957).
34. Myers, H. S., A. I. Ch. E. J. 3, 467 (1957).
35. Shih, Y. K., Lu, B. C. Y., J. Chem. Eng. Data 8, 549 (1967).
36. Kirby, C. E., J. Chem. Eng. Data 15, 177 (1970).
37. Sinor, J. E., Weber, J. H., J. Chem. Eng. Data, 5, 243 (1960).
38. Delzenne, A. O., Chem. Eng. Data 3, 224 (1958).
39. Carey, J. S., Lewis, W. K., Ind. Eng. Chem. 24, 882 (1932).
40. Hipkin, H., Myers, H. S., Ind. Eng. Chem. 46, 2524 (1954).
41. Bushnakin, Y. N., Kish, Y. N., Zhur. Prikl. Khim. 30, 200 (1957).
42. Ballard, L. H., Van Winkle, M., Ind. Eng. Chem. 44, 2450 (1952).
43. Othmer, D. F., Bernenati, R. F., Ind. Eng. Chem. 37, 299 (1945).
44. Deming, W. E., Statistical Adjustment of Data, John Wiley and Sons, N. Y. 1943.
45. Marquardt, D. W., Chem. Eng. Progr., 55(6), 65 (1959).
46. Draper, N. R., Smith, H., Applied Regression Analysis, John Wiley and Sons, N. Y. (1966).
47. Box, M. J., Computer Journal, 8(1), 42 (1965).
48. Box, M. J., Computer Journal, 9(1), 67 (1966).
49. Ogorodnikof, S. K., Kogan, V. B., Nentsov, M. S., Bureba, G. V., Zh. Prikl. Khim., 34, 1096 (1961).
50. Kudryavtseva, L. S., Susarev, M. P., Zh. Prikl. Khim., 36, 1231 (1963).
51. Marinichev, A. N., Susarev, M. P., Zh. Prikl. Khim., 38, 1054 (1965).
52. Othmer, D. F., Chudgar, M. M., Levy, S. L., Ind. Eng. Chem., 44, 1872 (1952).
53. Hughs, H. E. Maloney, J. O., Chem. Eng. Progr., 48, 192 (1952).
54. Bachman, K. C., Simons, E. L., Ind. Eng. Chem. 44, 202 (1952).
55. Willock, J. M., M. S. Thesis in Chemical Engineering, University of Texas, 1969.
56. Lo, T. C., Bieber, H. B., Karr, A. E., J. Chem. Eng. Data 7, 327 (1962).
57. Othmer, D. F., Josefowitz, S., Ind. Eng. Chem. 39, 1175 (1947).
58. Mann, R. S., Shemilt, L. W., Waldichuck, M., J. Chem. Eng. Data 8, 502 (1963).
59. Fowler, R. T., Lin, S. C., J. Appl. Chem. (London) 6, 74 (1956).

60. Sieg, L., Chem. Eng. Techn. 15, 322 (1950).
61. Fu, S. J., Lu, B. C. Y., J. Appl. Chem. (London), 16, 324 (1966).
62. Prabhu, P. S., Van Winkle, M., J. Chem. Eng. Data 8, 210 (1963).
63. Ocon, J., Espantoso, J., An. Real Soc. Espan. Fis. y Quim. 54B, 421 (1958).
64. Hudson, J. W., Ph. D. Dissertation, University of Texas, 1969.
65. Nagata, I., J. Chem. Eng. Data 10, 106 (1965).
66. Mann, R. S., Shemilt, L. W., J. Chem. Eng. Data 8, 189 (1963).
67. Suryanarayana, Y. S., Ph. D. Dissertation, University of Texas, 1965.
68. Krishnamurty, V. V. G., Venkata Rao, C., J. Sci. Ind. Research (India) 14B, 55 (1955).
69. Yuan, K. S., Lu, B. C. Y., J. Chem. Eng. Data 8, 549 (1963).
70. Kirby, C. E., M. S. Thesis in Chemical Engineering, University of Texas, 1969.
71. Murti, P. S., Van Winkle, M., J. Chem. Eng. Data 3, 72 (1958).
72. Katz, K., Newman, M., Ind. Eng. Chem. 48, 137 (1956).
73. Quozati, A., Van Winkle, M., J. Chem. Eng. Data 5, 269 (1960).
74. Yang, C. P., Van Winkle, M., Ind. Eng. Chem. 47, 293 (1955).
75. Bares, E., Cano, C., De Wirth, A., J. Chem. Eng. Data 4, 199 (1959).
76. Hirose, Y., Hiraiwa, H., Kagaku Kogaku 32, 1205 (1968).
77. Kunz, K. S., Numerical Analysis, Mc Graw-Hill, (1957).
78. Chu, J. C., Distillation Equilibrium Data, Reinhold (1950).
79. Hirata, M., Kato, T., Reprint for the 34th Annual Meeting, Soc. Chem. Engrs., Japan, 1, 331 (3115) (1969).
80. Levens, A. S., Monography, John Wiley and Sons (1959).
81. Lyckman, E., Eckert, C. A., Prausnitz, J. M., Chem. Eng. Sci., (Orye, 1965).
82. Prausnitz, J. M., Eckert, C. A., Orye, R. V., O'Connell, J. P., Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1967.
83. Barker, J. A., Australian J. Chem., 6, 207 (1953).
84. Wehe, A. H., Coates, J., An. Inst. Chem. Eng. J., 1, 241 (1955).
85. Brown, I., Smith, P., Australian J. Chem., 10, 423 (1957).
86. Sevens, W. H., Jr., An. Inst. Chem. Eng. J., 1, 401 (1955).
87. Peal, R. A. H., Trans. Faraday Soc., 58, 1692 (1962).
88. Weichaupt, J., Angew. Chem., 320, 321 (1948).
89. Kaes, G. L., Weber, J. H., J. Chem. Eng. Data 7, 345 (1962).

90. Waldo, R. A., Weber, J. H., J. Chem. Eng. Data 8, 349 (1963).
91. Subba Rao, B. V., Venkata Rao, C., J. Chem. Eng. Data 11, 158 (1966).
92. Wagner, I. F., Weber, J. H., J. Chem. Eng. Data 3, 220 (1958).
93. Garrett, G. R., M. S. Thesis in Chemical Engineering, University of Texas, 1968.
94. Belknap, R. C., Weber, J. H., J. Chem. Eng. Data 6, 485 (1961).
95. Garrett, G. R., Van Winkle, M., J. Chem. Eng. Data 14, 302 (1969).
96. Van Ness, H. C., Soczek, C. A., Kochar, N. K., J. Chem. Eng. Data, 12, 346 (1967).
97. Ferguson, J. B., Freed, M., Morris, A. C., J. Phys. Chem., 37, 87 (1933).
98. Van Ness, H. C., Soczek, C. A., Peloquin, G. L., Machado, R. L., J. Chem. Eng. Data, 12, 217 (1967).
99. Grosse-Wortmann, H., Jost, W., Wagner, H. G., Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main), 49, 74 (1966).
100. Nagata, I., Yamada, T., Ind. Eng. Chem., P. D. D. 13, 47 (1974).
101. Scatchard, G., Satkiewicz, F. G., J. Amer. Chem. Soc., 86, 130 (1964).
102. Kretschmer, C. B., Wiebe, R., J. Amer. Chem. Soc., 71, 3176 (1949).
103. Lundberg, G. W., J. Chem. Eng. Data, 9, 193 (1964).
104. Cruetzen, J. L., Hasse, R., Sieg, I., Z. Naturforsch., 5, 600 (1950).
105. Brown, G. N., Ph. D. Dissertation, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Ga., 1970.
106. Klesper, I., Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main), 51, 1 (1966).
107. Hwa, S. C. P., Ziegler, W. T., J. Phys. Chem. 70, 2572 (1966).
108. Nagata, I., Yamada, T., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 11, 574 (1972).
109. Nagata, I., Yamada, T. J., J. Chem. Eng. Jap. 6, 215 (1973).
110. Kobayashi, R., Chappellear, P. S., Deans, K. H., Ind. Eng. Chem., 59(10), 63 (1967).
111. Martire, D. E., Pallova, L. Z., Advan. Chromatogr., 1, 335 (1965).
112. Porter, P. E., Deal, C. H., Stross, F. H., J. Amer. Chem. Soc., 78, 2999 (1956).
113. Wong, K. F., Eckert, C. A., Ind. Eng. Chem. Fundan., 10, 20 (1971).
114. Young, C. L., Chromatogr. Rev., 10, 129 (1968).
115. Deal, C. H., Derr, E. L., Ind. Eng. Chem., 60(4), 28 (1968).
116. Picrotti, G. J., Deal, C. H., Derr, E. L., Ind. Eng. Chem. 51(1), 95 (1959).

117. Wilson, G. M., Deal, C. H., Ind. Eng. Chem. Fundam., 1, 20 (1962).
118. Helpinstill, J. G., Van Winkle, M., Ind. Eng. Chem. P. D. D., 7, 213 (1968).
119. Null, H. R., Palmer, D. A., Chem. Eng. Progr., 65(9), 47 (1969).
120. Weiner, R. F., Prausnitz, J. M., Hydrocarbon Process., 44, 237 (1965).
121. Brown, I., Smith, F., Aust. J. Chem., 13, 30 (1960).
122. Griswold, J., Wong, S. Y., Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 48(3), 18 (1952).
123. Brown, I., Smith, F., Aust. J. Chem., 8, 62 (1955).
124. Brown, I., Ewald, A. H., Aust. J. Sci. Res. (Ser. A), 4, 198 (1951).
125. Brown, I., Smith, F., Aust. J. Chem., 7, 269 (1954).
126. Brown, I., Smith, F., Aust. J. Chem., 7, 264 (1954).
127. Kretschmer, C. B., Nowakowska, J., Weibe, R., J. Amer. Chem. Soc., 70, 1785 (1948).
128. Myers, H. S., Ind. Eng. Chem., 47, 2215 (1955).
129. Edwards, J. B., Ph. D. Thesis, Georgia Institute of Technology, 1962.
130. Sanders, D. F., Spaul, A. J. B., Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 28, 332 (1961).
131. Brown, I., Smith, F., Aust. J. Chem., 8, 501 (1955).
132. Hankinson, R. J., Longfitt, B. D., Tassios, D. P., AIChE-IMEQ Third Joint Meeting, Denver, Colo., 1970.
133. Tassios, D., 62nd Annual Meeting of AIChE, Washington, D. C., Nov. 1969.
134. Wong, K. F., Eckert, C. A., Ind. Eng. Chem. Fundam., 10, 20 (1971).
135. Othmer, D. F., Ind. Eng. Chem., 35, 614 (1943).
136. Chu, Ju Chin, Vapor-Liquid Equilibrium Data, J. W. Edwards Ann Arbor, 1956.
137. Tomberg, C. O., Jonston, F., Ind. Eng. Chem., 25, 733 (1933).
138. Eirett, W. E., Weber, J. H., J. Chem. Eng. Data, 4, 142 (1959).
139. Nagata, I., J. Chem. Eng. Data, 14, 419 (1969).

B I B L I O G R A F I A

1. Hankinson, R. W., B. D. Langfitt and D. P. Tassios, A single parameter equation for the prediction of multicomponent vapor-liquid data from binary isobaric data, *Can. J. Chem. Eng.*, 50, No. 4, 511 (1972).
2. Heil, J. F., and J. M. Prausnitz, Phase equilibria in polymer solutions, *A. I. Ch. E. J.*, 12, 678 (1966).
3. Holmes, M. J., and M. Van Winkle, Prediction of ternary vapor-liquid equilibria from binary data, *Ind. Eng. Chem.*, 62, No. 1, 21 (1970).
4. Hudson, J. W., and M. Van Winkle, Multicomponent vapor-liquid equilibria in miscible systems from binary parameters, *Ind. Eng. Chem. P. D. D.*, 9, No. 3, 466 (1970).
5. Miyahara, K., H. Sadotomo, and K. Kitamura, Evaluation of the Wilson parameters by nomographs, *J. Chem. Eng. Jap.*, 3, No. 2, 157 (1970).
6. Nagahama, K., I. Susuki, and M. Hirata, Estimation of Wilson parameters, *J. Chem. Eng. Jap.*, 4, No. 1, 1 (1971).
7. Nagata, I., and T. Yamada, Correlation and prediction of excess thermodynamic functions of strongly nonideal liquid mixtures, *Ind. Eng. Chem., P. D. D.*, 13, No. 1, 47 (1974).
8. Null, H. R.
Phase equilibrium in process design
John Wiley and Sons
New York, 1970.

9. Orye, R. V., and J. M. Prausnitz, Multicomponent equilibria with the Wilson equation, *Ind. Eng. Chem.*, 57, No. 5, 18 (1965).
10. Perry, John H.
Chemical engineers' handbook
Mc Graw-Hill Kogakusha
Fifth Edition
Tokio, 1973.
11. Prausnitz, J. M.
Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria
Prentice-Hall
Second Edition
Englewood Cliffs, N. J., 1969.
12. Renon, H., and J. M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *A. I. Ch. E. J.*, 14, 135 (1968).
13. Schreiber, L. B., and Ch. A. Eckert, Use of infinite dilution activity coefficients with Wilson's equation, *Ind. Eng. Chem.*, P. D. D., 10, No. 4, 572 (1971); 11, No. 4, 631 (1972).
14. Tassios, D., A single-parameter equation for isothermal vapor-liquid equilibrium correlations, *A. I. Ch. E. J.*, 17, No. 6, 1367 (1971).
15. Van Ness, H. C.
Classical Thermodynamics of nonelectrolyte solutions
The Mc Millan Co.
New York, 1964.

16. Van Ness, H. C., Thermodynamic consistency tests, A. I. Ch. E. J., 19, 238 (1973).
17. Wilson, G. M., A new expression for the excess free energy of mixing, J. Am. Chem. Soc., 86, 127 (1964).