

TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO
CAPÍTULO II. SISTEMAS NO IDEALES

Contenido

1. [El potencial químico](#)
2. [Fugacidad de las sustancias](#)
 - 2.1. [Fugacidad de las Sustancias Puras.](#)
 - 2.2. [Fugacidad y Correlaciones Generalizadas](#)
 - 2.3. [Fugacidad en Sistemas Multicomponentes](#)
3. [Coeficientes de Actividad para mezclas líquidas no ideales](#)
 - 3.1. [Propiedades en exceso](#)
 - 3.2. [Coeficientes de fugacidad para Sistemas Binarios](#)
 - 3.2.1. [Modelo Simétrico](#)
 - 3.2.2. [Modelo de Margules](#)
 - 3.2.3. [Modelo de van Laar](#)
 - 3.2.4. [Modelo de Wilson](#)
 - 3.2.5. [Modelo NRTL](#)
 - 3.2.6. [Coeficientes de Actividad de Soluciones No Ideales a partir de datos experimentales](#)
4. [Gráficas de ELV para sistemas binarios](#)
5. [Sistemas multicomponentes no ideales](#)
 - 5.1. [Coeficientes de actividad por el Modelo de Wilson multicomponente](#)
 - 5.2. [Coeficientes de actividad por el Método de UNIFAC](#)
 - 5.2.1. [Procedimiento para evaluar los coeficientes de actividad por UNIFAC](#)
 - 5.2.1.1. [Evaluación de los parámetros UNIFAC de mezcla](#)
6. [Estimación del ELV no ideal por UNIFAC y Raoult modificada](#)
 - 6.1. [Gráficas de ELV no ideal](#)

7. Referencias bibliográficas

ANEXOS

Tabla No. 1. Modelo Simétrico: Mezclas Binarias

Tabla No. 2. Modelo Margules: Mezclas Binarias

Tabla No. 3. Modelo van Laar: Mezclas Binarias

Tabla No. 4. Ecuación Wilson: Mezclas Binarias

Tabla No. 5. Ecuación NRTL: Mezclas Binarias

ANEXO 06. Codificación en Solver SMathStudio para la evaluación de los coeficientes de actividad en mezcla por el Modelo UNIFAC

ANEXO 07. Codificación en Solver SMathStudio para la evaluación del ELV utilizando la ecuación de Raoult modificada para un sistema binario

ANEXO 08. Codificación en Solver SMathStudio para la construcción de gráficas ELV utilizando la ecuación de Raoult modificada y los coeficientes de fugacidad UNIFAC en mezcla para un sistema binario

1. El potencial químico

Teniendo a la vista las relaciones de Maxwell para la energía libre podemos observar que

$$\left(\frac{dG}{dP}\right)_{T,n} = V$$

La variación de la energía libre con respecto a cambios en la presión, cuando la masa y la temperatura permanecen constantes en el sistema, corresponde al volumen del sistema.

Así mismo, la variación de la energía libre con respecto a cambios en la temperatura, a masa y presión constantes, corresponde a la entropía del sistema

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_{P,n} = -S$$

Para una mezcla podemos expresar la energía libre como una función multivariable

$$G = f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i)$$

en donde T, P = temperatura y presión del sistema
 $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$ = componentes de la mezcla

La diferencial total corresponde a

$$dG = \left(\frac{dG}{dP}\right)_{T,n} dP + \left(\frac{dG}{dT}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{dG}{dn_i}\right)_{T,P,n_j} dn_i$$

en donde n_i = componente i de composición variable
 n_j = resto de componentes constantes

Se define el **potencial químico** de la especie i en la mezcla como

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i}\right)_{T,P,n_j}$$

La variación de la energía libre en una mezcla multicomponente, para una sola fase, queda expresada a través de las relaciones de Maxwell

$$dG = V dP - S dT + \sum \mu_i dn_i$$

en donde para la mezcla, cada componente aporta a G proporcionalmente a

su fugacidad y concentración.

El **criterio de equilibrio**, a T y P constantes en un sistema multicomponente de una sola fase, para que Gibbs sea cero resulta

$$\sum \mu_i dn_i = 0$$

Si existen varias fases se plantea la ecuación de cambio de la energía libre para cada fase

$$dG^{fase1} = V^{fase1} dP - S^{fase1} dT + \sum \mu_i^{fase1} dn_i^{fase1}$$
$$dG^{fase2} = V^{fase2} dP - S^{fase2} dT + \sum \mu_i^{fase2} dn_i^{fase2}$$

Y el cambio de la propiedad total resulta ser

$$dG = V dP - S dT + \sum \mu_i^{fase1} dn_i^{fase1} + \sum \mu_i^{fase2} dn_i^{fase2}$$

Para un sistema cerrado la condición de equilibrio resulta

$$\sum \mu_i^{fase1} dn_i^{fase1} + \sum \mu_i^{fase2} dn_i^{fase2} = 0$$

Finamente, dado que las cantidades dn_i son independientes y variables, se concluye que la **condición de equilibrio de fases** se da cuando

$$\mu_i^{fase1} = \mu_i^{fase2} = \dots = \mu_i^{fase\pi}$$

2. Fugacidad de las sustancias

El comportamiento ideal de una sustancia se refiere al hecho que no presenta fuerzas de atracción ni repulsión sensibles entre sus moléculas, que posee formas simétricas, no presenta regiones cargadas eléctricamente, y consecuentemente son no reactivos. Los gases ideales son una conceptualización de ese comportamiento, y como ejemplo están los gases nobles.

La fugacidad mide el potencial químico de una sustancia pura y es la evaluación de cuanto se aleja de su comportamiento ideal. El concepto aplica para cualquier fase y nace de medir el potencial de un gas ideal cuando se hace un cambio de estado isotérmico.

De la expresión fundamental de Gibbs para una sustancia pura

$$dG = V dP - S dT$$

A presión constante, para un gas ideal

$$dG^{GI} = V dP = \frac{RT}{P} dP = RT d\ln(P)$$

Integrando la expresión anterior tenemos

$$G^{GI} = k(T) + RT\ln(P)$$

en donde $k(T)$ = constante de integración función de la temperatura

Por analogía se define para un gas real la expresión de **fugacidad** (f)

$$G = k(T) + RT\ln(f)$$

Se define la fugacidad del gas real como su presión parcial que es equivalente a la presión del gas ideal a la misma temperatura y energía libre molar de Gibbs. De tal forma que la fugacidad de un gas ideal corresponde a su presión

$$f^{GI} = P$$

Se puede crear una función llamada **Propiedad Residual** (M^R) que es la variación entre el comportamiento como gas ideal y el gas real, siendo

$$M^R \equiv M - M^{GI}$$

Atendiendo a la anterior definición tenemos que la **energía de Gibbs residual** es

$$G^R = G - G^{GI} = RT \ln \frac{f}{P} = RT \ln \varphi$$

donde φ es el **coeficiente de fugacidad**

Por otro lado, para una mezcla gaseosa tenemos las relaciones

$$G_i^{GI} = k_i(T) + RT\ln(y_i P)$$

$$G_i = k_i(T) + RT\ln(f_i)$$

La **energía de Gibbs residual** en la mezcla para la especie i es

$$G_i^R = G_i - G_i^{GI} = RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = RT \ln \varphi_i$$

donde φ_i es el **coeficiente de fugacidad** de la especie i en la mezcla.

Retomando la expresión fundamental de Gibbs para una sustancia pura, reorganizando y aplicando para el caso residual tenemos

$$d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \frac{V^R}{RT} dP - \frac{H^R}{RT^2} dT$$

Teniendo presente para un gas real usando el factor de compresibilidad

$$V^R = \frac{RT}{P} (Z - 1)$$

Integrando la expresión de Gibbs residual y a T constante

$$\frac{G^R}{RT} = \ln \varphi = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P}$$

2.1. Estimación de la fugacidad en sustancias puras

Las fugacidades pueden ser calculadas a partir las propiedades y funciones de estado, tanto para la fase líquida como vapor.

En tal sentido, se puede estimar la fugacidad en fase vapor de una sustancia pura si se conoce la temperatura, presión, entalpía y entropía para un estado determinado, calculando la variación entre esas condiciones y un estado de referencia ($^{\circ}$)

$$f_V = \exp \left[\frac{1}{R} \left(\frac{H - H^{\circ}}{T} \right) - (S - S^{\circ}) \right] P^{\circ}$$

Por otra parte, para evaluar la fugacidad en fase líquida se debe conocer la presión y volumen de saturación, además de la presión y temperaturas de la sustancia en ese punto

$$f_L = \varphi_{sat} \cdot P_{sat} \cdot \exp \left[\frac{V_{sat} \cdot P_M \cdot (P - P_{sat})}{R \cdot T} \right]$$

en donde φ_{sat} es el **coeficiente de fugacidad en saturación** de la sustancia pura que se evalúa como la relación entre la fugacidad del vapor y la presión de saturación en el punto de cambio de fase

$$\varphi_{sat} = \frac{f_{sat}}{P_{sat}}$$

Este coeficiente de fugacidad para una sustancia pura ideal vale uno.

Para la fase vapor el coeficiente de fugacidad es la relación entre fugacidad y presión del sistema (que para una sustancia pura es igual a la presión del vapor)

$$\varphi_V = \frac{f_{vap}}{P}$$

Para la fase líquida el coeficiente de fugacidad es la relación entre la fugacidad y la presión de vapor, entendida esta como una propiedad del líquido y función de la temperatura

$$\varphi_L = \frac{f_{liq}}{P_{vap}}$$

Ilustración. Determinar el coeficiente de fugacidad para el agua, en un intervalo de presión entre 1 kPa hasta 5.0 MPa. Se tiene la siguiente información de saturación y cambio de fase:

$$\begin{aligned}
 T &:= 300 \cdot ^\circ\text{C} + 273.15 & V_{\text{sat}} &:= 1.404 \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} & PM &:= 18.016 \cdot \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\
 P^{\circ} &:= 1 \cdot \text{kPa} & H^{\circ} &:= 3076.8 \cdot \frac{\text{J}}{\text{g}} & S^{\circ} &:= 10.3450 \cdot \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{K}} \\
 P_{\text{sat}} &:= 8592.7 \cdot \text{kPa}
 \end{aligned}$$

Completando la información de la Tablas de Vapor Sobrecalentado del agua

$P :=$	1 500 1000 2000 3000 4000 5000 6000 7000 8000 Psat	$\cdot \text{kPa}$	$H :=$	3076.8 3064.8 3052.1 3025.0 2995.1 2962.0 2925.5 2885.0 2839.4 2786.8 2751.0	$\cdot \frac{\text{J}}{\text{g}}$	$S :=$	10.3450 7.4614 7.1251 6.7696 6.5422 6.3642 6.2105 6.0692 5.9327 5.7942 5.7081	$\cdot \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{K}}$
--------	--	--------------------	--------	--	-----------------------------------	--------	---	--

La fugacidad del vapor de una sustancia pura

$$fV(i) := \exp\left[\frac{PM}{R} \cdot \left[\frac{H_i - H^\circ}{T} - (S_i - S^\circ)\right]\right] \cdot P^\circ$$

Hallando la fugacidad de la fase vapor para cada punto de los datos dados, al comparar los valores obtenidos contra la presión vemos que al aumentar ésta, la aproximación a la idealidad disminuye sensiblemente, ya que el vapor se va aproximando al punto de saturación y posterior condensación.

El coeficiente de fugacidad en saturación se obtiene con la presión de saturación, en el último punto de los datos.

i	fV(i) kPa	P _i kPa
1	1	1
2	494.348	500
3	976.494	1000
4	1904.281	2000
5	2783.818	3000
6	3612.487	4000
7	4390.566	5000
8	5116.787	6000
9	5788.725	7000
10	6405.556	8000
11	6742.215	8592.7

$$fsat := fV(11)$$

$$\phi_{sat} := \frac{fsat}{P_{sat}}$$

$$\phi_{sat} = 0.7846$$

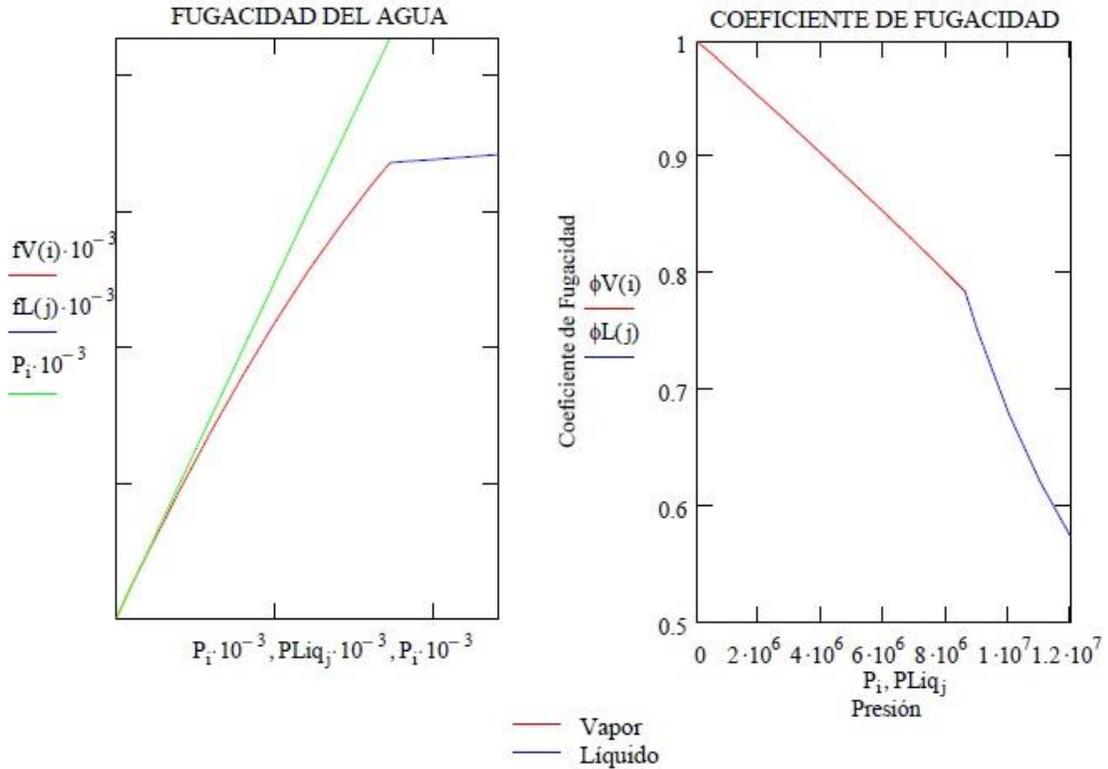
Evaluando para la fase líquida,

$$PLiq := \begin{pmatrix} P_{sat} \\ 9000 \\ 10000 \\ 11000 \\ 12000 \end{pmatrix} \cdot \text{kPa} \quad fL(j) := \phi_{sat} \cdot P_{sat} \cdot \exp\left[\frac{V_{sat} \cdot PM \cdot (PLiq_j - P_{sat})}{R \cdot T}\right]$$

Se muestra la gráfica de fugacidades de fase contra la presión y atendiendo que

$$\text{Vapor} \quad \phi_V(i) := \frac{fV(i)}{P_i} \quad \text{Líquido} \quad \phi_L(j) := \frac{fL(j)}{PLiq_j}$$

También se incluye la gráfica de los coeficientes de fugacidad de fase contra la presión. Ambas gráficas corresponden a T constante.



2.2. Coeficientes de Fugacidad utilizando Correlaciones Generalizadas

Debemos recordar en primer lugar, las correlaciones de Pitzer, definidas en la sección 1.1.1. del capítulo 1, para evaluar los dos primeros coeficientes viriales

$$B_0(T_r) := 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \qquad B_1(T_r) := 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

Cuando la forma sencilla de la ecuación virial es válida, resulta una correlación generalizada particularmente simple para evaluar $\ln \phi$.

Para ello, las ecuaciones anteriores se combinan

$$Z - 1 = \frac{P_r}{T_r} \cdot (B_0 + \omega \cdot B_1)$$

siendo ω el factor acéntrico $\omega = -1.0 - \log_{10}[P_{vap}(0.7 T_c)/P_c]$

De la definición del logaritmo del Coeficiente de Fugacidad, previamente mostrada, y arreglando la expresión se obtiene

$$\ln\phi = \int_0^{Pr} \frac{Z - 1}{Pr} dPr$$

Esta ecuación, empleada con las ecuaciones de los dos primeros coeficientes viriales, brinda valores dignos de confianza para gases no polares o ligeramente polares, si se aplica a las condiciones de Z como función lineal de la presión

$$Z_0(T_r, Pr) := 1 + B_0(T_r) \cdot \frac{Pr}{T_r} \qquad Z_1(T_r, Pr) := B_1(T_r) \cdot \frac{Pr}{T_r}$$

Tenemos

$$\phi_0(T_r, Pr) := \exp\left(\int_0^{Pr} \frac{Z_0(T_r, Pr) - 1}{Pr} dPr\right)$$

$$\phi_1(T_r, Pr) := \exp\left(\int_0^{Pr} \frac{Z_1(T_r, Pr)}{Pr} dPr\right)$$

Ilustración. Para el 1-buteno a 200C y 70 bar

$$T := 200 \cdot ^\circ\text{C}$$

$$P := 70 \cdot \text{bar}$$

$$T_c := 420.0 \cdot ^\circ\text{K}$$

$$P_c := 40.43 \cdot \text{bar}$$

$$\omega := 0.191$$

$$T_r := \frac{T + 273.15 \cdot ^\circ\text{K}}{T_c}$$

$$T_r = 1.127$$

$$Pr := \frac{P}{P_c}$$

$$Pr = 1.731$$

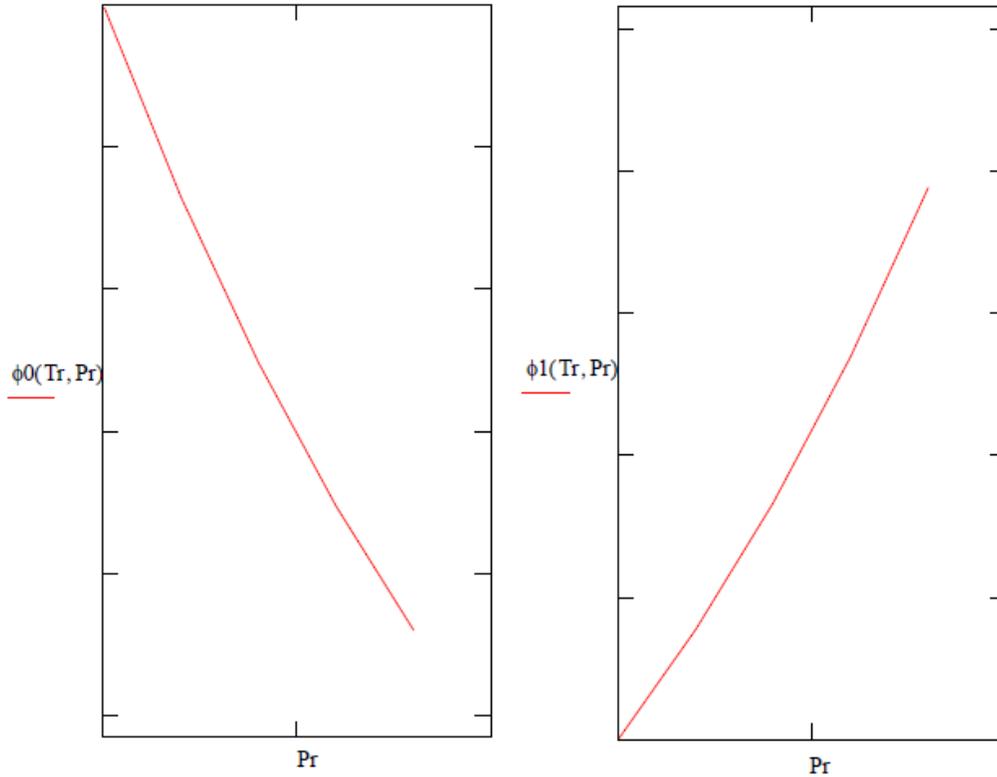
$$\phi_0(T_r, Pr) = 0.665$$

$$\phi_1(T_r, Pr) = 1.055$$

$$\phi(T_r, Pr, \omega) := \phi_0(T_r, Pr) \cdot \phi_1(T_r, Pr)^\omega = 0.672$$

Nota: Analice el error introducido por las correlaciones generalizadas con respecto al uso de los valores de Z^0 y Z^1 de Lee-Kesler.

Graficando para el rango de presión reducida $Pr = (0.2, \dots, 10)$ para la temperatura reducida $Tr = 1.6$



2.3. Coeficiente de Fugacidad en Mezclas gaseosas utilizando Correlaciones Generalizadas

Para mezclas, la evaluación de los coeficientes de cada componente deberá hacerse relacionando las propiedades críticas de cada sustancia para una presión y temperatura dadas.

A partir de las fórmulas de mezclado propuestas por Smith et al (2018) cuya aplicación se muestra en la ilustración siguiente, se calculan las propiedades críticas de mezcla, ponderando cada una de las propiedades críticas de las sustancias presentes con las fracciones molares en el vapor.

Posteriormente se evalúan los coeficientes viriales de mezcla y de allí se obtienen los coeficientes de fugacidad en mezcla utilizando esos coeficientes viriales y las propiedades de estado del sistema.

Ilustración. Evaluar los coeficientes de fugacidad para la mezcla gaseosa Metil-etil-cetona MEC con Tolueno y Agua, para las siguientes condiciones

$$T = 50 + 273.15 \text{ K} \quad P = 25 \text{ kPa}$$

1- metil-etil-cetona
 2- tolueno
 3- agua

$$y := \begin{pmatrix} .333 \\ .333 \\ .333 \end{pmatrix} \text{ fracciones de los componentes}$$

Datos críticos:

$$T_c := \begin{pmatrix} 535.6 \\ 591.7 \\ 647.3 \end{pmatrix} \cdot ^\circ\text{K} \quad P_c := \begin{pmatrix} 41.5 \\ 41.1 \\ 219.8644 \end{pmatrix} \cdot \text{bar} \quad V_c := \begin{pmatrix} 267 \\ 316 \\ 56 \end{pmatrix} \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$z_c := \begin{pmatrix} 0.249 \\ 0.264 \\ 0.229 \end{pmatrix} \quad \omega := \begin{pmatrix} 0.329 \\ 0.257 \\ 0.344 \end{pmatrix}$$

Evaluación de las propiedades de mezclado, asumiendo el parámetro de ajuste de la temperatura de mezcla $K = 0$

$K_{i,j} := 0$ parámetros de ajuste de la temperatura de mezcla asumidos cero

$$T_{mc,i,j} := \sqrt{T_{c,i} \cdot T_{c,j}} \cdot (1 - K_{i,j}) \quad T_{mc} = \begin{pmatrix} 535.6 & 562.952 & 588.807 \\ 562.952 & 591.7 & 618.876 \\ 588.807 & 618.876 & 647.3 \end{pmatrix} \cdot ^\circ\text{K}$$

$$z_{mc,i,j} := \frac{z_{c,i} + z_{c,j}}{2} \quad z_{mc} = \begin{pmatrix} 0.249 & 0.257 & 0.239 \\ 0.257 & 0.264 & 0.246 \\ 0.239 & 0.246 & 0.229 \end{pmatrix}$$

$$V_{mc,i,j} := \left[\frac{\frac{1}{(V_{c,i})^3} + \frac{1}{(V_{c,j})^3}}{2} \right]^3 \quad V_{mc} = \begin{pmatrix} 267 & 290.812 & 135.209 \\ 290.812 & 316 & 150.448 \\ 135.209 & 150.448 & 56 \end{pmatrix} \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$P_{mc,i,j} := z_{mc,i,j} \cdot R \cdot \frac{T_{mc,i,j}}{V_{mc,i,j}} \quad P_{mc} = \begin{pmatrix} 41.528 & 41.282 & 86.532 \\ 41.282 & 41.099 & 84.303 \\ 86.532 & 84.303 & 220.071 \end{pmatrix} \text{ bar}$$

$$\omega_{mc,i,j} := \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \quad \omega_{mc} = \begin{pmatrix} 0.329 & 0.293 & 0.337 \\ 0.293 & 0.257 & 0.3 \\ 0.337 & 0.3 & 0.344 \end{pmatrix}$$

$$T_{mr,i,j} := \frac{T}{T_{mc,i,j}} \quad T_{mr} = \begin{pmatrix} 0.603 & 0.574 & 0.549 \\ 0.574 & 0.546 & 0.522 \\ 0.549 & 0.522 & 0.499 \end{pmatrix}$$

Coefficiente Viriales de Mezcla:

$$B0_{i,j} := 0.083 - \frac{0.422}{(T_{mr,i,j})^{1.6}} \quad B0 = \begin{pmatrix} -0.864 & -0.943 & -1.019 \\ -0.943 & -1.028 & -1.111 \\ -1.019 & -1.111 & -1.199 \end{pmatrix}$$

$$B1_{i,j} := 0.139 - \frac{0.172}{(T_{mr,i,j})^{4.2}} \quad B1 = \begin{pmatrix} -1.297 & -1.631 & -1.999 \\ -1.631 & -2.043 & -2.496 \\ -1.999 & -2.496 & -3.043 \end{pmatrix}$$

$$B_{i,j} := R \cdot \frac{T_{mc,i,j}}{P_{mc,i,j}} \cdot (B0_{i,j} + \alpha_{mc,i,j} B1_{i,j}) \quad B = \begin{pmatrix} -1384.168 & -1610.663 & -956.994 \\ -1610.663 & -1858.697 & -1135.557 \\ -956.994 & -1135.557 & -549.279 \end{pmatrix} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$\delta_{i,j} := 2 \cdot B_{i,j} - B_{i,i} - B_{j,j} \quad \delta = \begin{pmatrix} 0 & 21.538 & 19.459 \\ 21.538 & 0 & 136.861 \\ 19.459 & 136.861 & 0 \end{pmatrix} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

La fórmula para el Coeficiente de fugacidad en mezcla fase vapor

$$\ln \phi_k := \frac{P}{R \cdot T} \cdot \left[B_{k,k} + \frac{1}{2} \cdot \left[\sum_i \sum_j y_i \cdot y_j \cdot (2 \cdot \delta_{i,k} - \delta_{i,j}) \right] \right] \quad \ln \phi = \begin{pmatrix} -0.013 \\ -0.017 \\ -0.005 \end{pmatrix}$$

La fugacidad y los coeficientes de fugacidad en mezcla

$$\phi_k = \exp(\ln \phi_k) \quad f_k = \phi_k \cdot P$$

	y_i	ϕ_i	f_i kPa
$T = 323.15 \text{ °K}$	0.333	0.987	24.679
$P = 25 \text{ kPa}$	0.333	0.983	24.579
	0.333	0.995	24.88

2.4. Cálculo del Factor PHI de fugacidad para

determinar el equilibrio líquido vapor

El Factor PHI (Φ) se utiliza para evaluar el ELV en mezclas multicomponentes no ideales, y se obtiene evaluando los coeficientes de fugacidad en mezcla y adicionando la fugacidad de la fase vapor en condiciones de saturación de equilibrio.

Se calcula, para cada componente, a partir de la siguiente relación

$$\Phi_i = \frac{\phi_i}{\phi_{sat_i}} \cdot \exp\left[\frac{-V_{Lsat_i} \cdot (P - P_{sat_i})}{R \cdot T}\right]$$

En muchas ocasiones se puede simplificar el término exponencial conocido como *Factor de Pointing*, ya que a bajas y moderadas presiones difiere muy poco de la unidad, en cuyo caso tenemos

$$\Phi_i = \frac{\phi_i}{\phi_{sat_i}}$$

De ser el caso, se puede evaluar el coeficiente de fugacidad en mezcla utilizando la ecuación virial hasta su segundo factor, reportando adecuados resultados, que corresponde a la expresión evaluada en la sección anterior:

$$\phi_i = \exp\left[\frac{P}{R \cdot T} \cdot \left[B_{i,i} + \frac{1}{2} \cdot \left[\sum_j \sum_k y_j \cdot y_k \cdot (2 \cdot \delta_{j,i} - \delta_{j,k}) \right] \right] \right]$$

Por otra parte, el coeficiente de fugacidad para sustancias puras en condiciones de vapor saturado se expresa por

$$\phi_{sat_i} = \exp\left(\frac{B_{i,i} \cdot P_{sat_i}}{R \cdot T}\right)$$

Combinando ambas expresiones, se obtiene el Factor PHI de fugacidad

$$\Phi_i = \exp\left[\frac{B_{i,i} \cdot (P - P_{sat_i}) + \frac{1}{2} \cdot P \cdot \left[\sum_j \sum_k y_j \cdot y_k \cdot (2 \cdot \delta_{j,i} - \delta_{j,k}) \right]}{R \cdot T}\right]$$

Se presenta un ejemplo aplicando este sistema de ecuaciones.

Ilustración. Evaluar los coeficientes PHI de fugacidad para la mezcla gaseosa MEC-Tolueno-Agua, a las siguientes condiciones

$$T := 50 + 273.15 \quad \text{temperatura de la mezcla}$$

$$P := 25 \cdot \text{kPa} \quad \text{presion de la mezcla}$$

$$\text{fracciones de los componentes} \quad y := \begin{pmatrix} .333 \\ .333 \\ .333 \end{pmatrix}$$

Constantes de Antoine

$$\text{antA} := \begin{pmatrix} 14.1334 \\ 13.9320 \\ 16.3872 \end{pmatrix} \quad \text{antB} := \begin{pmatrix} 2838.24 \\ 3056.96 \\ 3885.70 \end{pmatrix} \quad \text{antC} := \begin{pmatrix} 218.690 \\ 217.625 \\ 230.170 \end{pmatrix}$$

$$P_{\text{sat}}(j, T) := \exp \left[\text{antA}_j - \frac{\text{antB}_j}{(T - 273.15) + \text{antC}_j} \right] \cdot \text{kPa}$$

$$P_{\text{sat}}(j, T) = \begin{array}{|c|} \hline 35.522 \\ \hline 12.298 \\ \hline 12.405 \\ \hline \end{array} \text{ kPa}$$

Los factores δ_{ij} fueron obtenidos en la ilustración anterior para las mismas condiciones:

$$\delta = \begin{pmatrix} 0 & 0.0000215 & 0.0000195 \\ 0.0000215 & 0 & 0.0001369 \\ 0.0000195 & 0.0001369 & 0 \end{pmatrix} \frac{\text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

El Factor PHI de fugacidad es:

$$\Phi_i := \exp \left[\frac{B_{i,i} \cdot (P - P_{\text{sat}}(i, T)) + \frac{1}{2} \cdot P \cdot \left[\sum_j \sum_k y_j \cdot y_k \cdot (2 \cdot \delta_{j,i} - \delta_{j,k}) \right]}{R \cdot T} \right] = \begin{pmatrix} 1.005 \\ 0.992 \\ 0.998 \end{pmatrix}$$

3. Propiedades de las mezclas líquidas no ideales

3.1. Propiedades en exceso para mezclas líquidas no ideales

Las propiedades en exceso se definen como la diferencia entre el valor real de una propiedad en una solución real y el valor que tendría si se tratara de una solución ideal. En general si M es esa propiedad

$$M^E \equiv M - M^{ID}$$

Por ejemplo,

$$G^E \equiv G - G^{ID} \quad H^E \equiv H - H^{ID} \quad S^E \equiv S - S^{ID}$$

Entonces

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

Ilustración. Para una solución equimolar de benceno (1) y n-hexano (2) a 323.15 K.

Se conocen las siguientes propiedades en exceso para $T_0 = 298.15$ K

$$Cp_0^E = -2.86 \text{ J/mol K} = a \quad \text{valor constante}$$

$$H_0^E = 897.9 \text{ J/mol} \quad G_0^E = 384.5 \text{ J/mol}$$

De las relaciones de Maxwell tenemos

$$Cp^E = -T \left(\frac{\delta^2 G^E}{\delta T^2} \right)_{P,x}$$

Por lo tanto

$$\left(\frac{\delta^2 G^E}{\delta T^2} \right)_{P,x} = -\frac{a}{T}$$

Integrando

$$\left(\frac{\delta G^E}{\delta T} \right)_{P,x} = -a \ln T + b$$

Volviendo a integrar

$$G^E = -a(T \ln T - T) + bT + c$$

También, de las relaciones de Maxwell

$$S^E = - \left(\frac{\delta G^E}{\delta T} \right)_{P,x}$$

$$S^E = a \ln T - b$$

Dado que $H^E = G^E + TS^E$, al combinar ecuaciones obtenemos

$$H^E = aT + c$$

Las constantes se pueden evaluar a partir de los datos dados

$$c = H_0^E - aT_0 = 897.9 + 2.86 \times 298.15 = 1750.6 \text{ J/mol}$$

$$b = \frac{G_0^E + a(T_0 \ln T_0 - T_0) - c}{T_0} = \frac{384.5 - 2.86(298.15 \ln 298.15 - 298.15) - 1750.6}{298.15}$$

$$b = -18.0171 \text{ J/mol K}$$

Finalmente, para $T=323.13 \text{ K}$

$$G^E = 344.5 \text{ J/mol} \quad S^E = 1.492 \text{ J/mol K} \quad H^E = 826.4 \text{ J/mol}$$

Relacionando las definiciones de propiedad residual y propiedad en exceso

$$M^E - M^{GI} = -(M^{ID} - M^{GI})$$

se llega a la siguiente expresión

$$M^E = M^R - \sum x_i M_i^R$$

Es de notar que las propiedades en exceso no tienen significado para especies puras, mientras que las propiedades residuales aplican tanto para especies puras como para mezclas.

3.2. Coeficientes de Actividad para mezclas líquidas no ideales

Por analogía al tratamiento realizado para mezclas de gases, también para mezclas líquidas tenemos las relaciones para los casos ideal y real, respectivamente

$$G_i = k_i(T) + RT \ln(\hat{f}_i)$$

$$G_i^{SI} = k_i(T) + RT \ln(x_i f_i)$$

en donde G_i = energía libre de la sustancia i en la mezcla real
 G_i^{SI} = energía libre de la sustancia i en la solución ideal

x_i = fracción molar de i en la solución
 f_i = fugacidad de la sustancia i pura
 f_i^{\wedge} = fugacidad de la sustancia i en mezcla

La **energía de Gibbs en exceso** en la solución para la especie i es

$$G_i^E = G_i - G_i^{GI} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} = RT \ln \gamma_i$$

donde γ_i es el **coeficiente de actividad** de la especie i en la solución.

Para calcular los coeficientes de actividad que evalúan el grado de no idealidad de una mezcla líquida real existen varios criterios. Todos ellos se basan en determinar la energía libre de Gibbs en exceso de la solución.

3.2.1. Sistemas líquidos binarios

Modelo Simétrico

También llamado **modelo de Porter** se basa en la definición de la energía libre en exceso

$$\frac{G^E}{R \cdot T} = \sum_{i=1}^n x_i \ln(\gamma_i)$$

Aplicando esa expresión para un **sistema binario**, se requiere como condición para el equilibrio que $G^E = 0$ y esto se consigue cuando $x_1 = 0$ y $x_2 = 0$, puesto que la fugacidad siempre tiene un valor.

Para que se den esas condiciones, el polinomio más simple que cumple con ese requisito y que expresa la energía libre en exceso de Gibbs para un sistema binario corresponde a

$$G^E = Ax_1x_2$$

siendo A una constante de proporcionalidad.

El modelo simétrico sugiere, acondicionando la expresión anterior con una nueva constante B , que

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = B$$

A partir de la definición de los coeficientes de actividad en una dilución se tiene

$$\ln \gamma_1 = Bx_2^2 \quad \ln \gamma_2 = Bx_1^2$$

Además, los parámetros a dilución infinita son simétricos

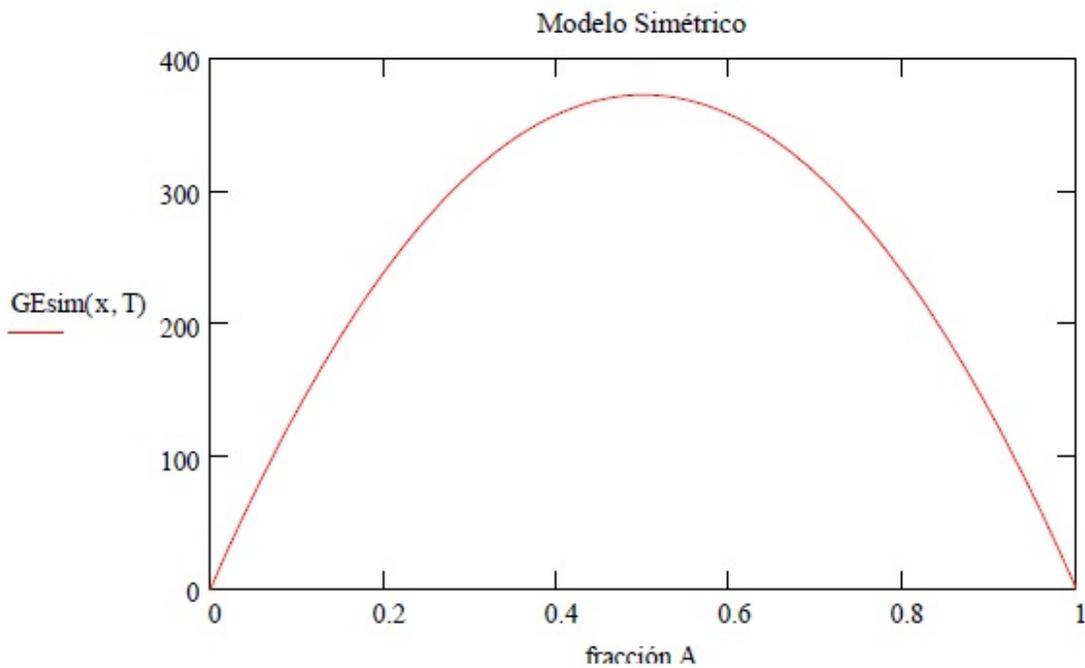
$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \gamma_2^\infty = B$$

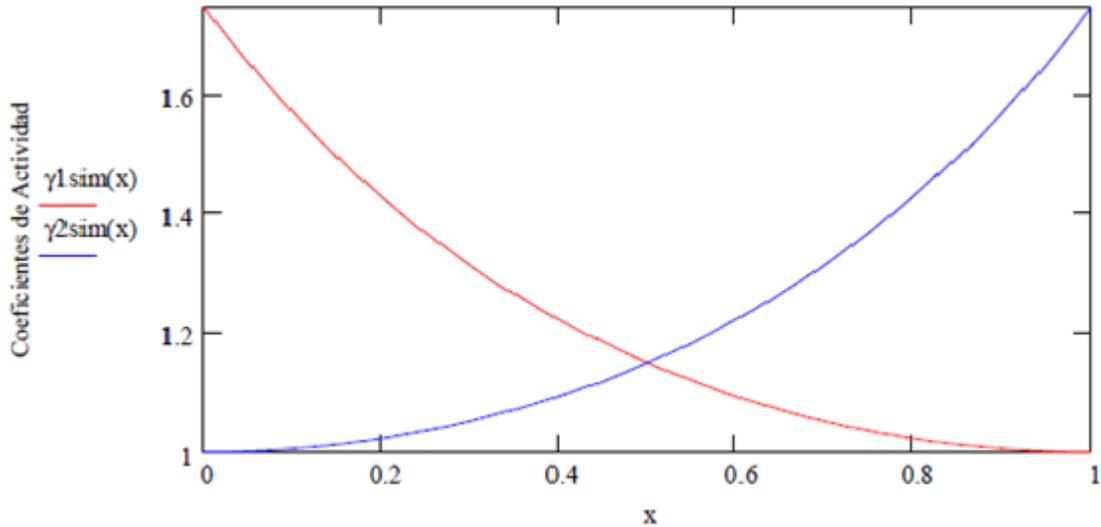
Ilustración [Sandler/Fig. 7.5-2]. Dado el Sistema Binario Acetona (1) / Metanol (2) de tipo simétrico a 320 K, el valor de la constante se obtiene de la tabla No. 1 del anexo de este capítulo

$$B = 0.56$$

$$GE_{\text{sim}}(x, T) := B \cdot x \cdot (1 - x) \cdot R \cdot T$$

$$\gamma_{1\text{sim}}(x) := \exp[B \cdot (1 - x)^2] \quad \gamma_{2\text{sim}}(x) := \exp(B \cdot x^2)$$





Se aprecia claramente en este modelo la simetría del mismo.

Modelos Asimétricos en sistemas binarios

Modelo de Margules de dos constantes. Este modelo establece que

$$\frac{G^E}{x_1 \cdot x_2 \cdot R \cdot T} = A_{21} \cdot x_1 + A_{12} \cdot x_2$$

Los coeficientes de actividad quedan definidos así

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

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

De tal forma que

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

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

Ilustración. Para el sistema binario de la ilustración anterior, Acetona (1) / Metanol (2) a 320 K, el valor de las constantes se obtiene de la tabla No. 2 del anexo de este capítulo

$$A_{12} = 0.579 \quad A_{21} = 0.618$$

El sistema de ecuaciones queda planteado de la siguiente forma

$$GEMar(x, T) := [A_{21} \cdot x + A_{12} \cdot (1 - x)] \cdot x \cdot (1 - x) \cdot R \cdot T$$

$$\gamma_{1Mar}(x) := \exp \left[(1 - x)^2 \cdot [A_{12} + 2 \cdot (A_{21} - A_{12}) \cdot x] \right]$$

$$\gamma_{2Mar}(x) := \exp \left[(x)^2 \cdot [A_{21} + 2 \cdot (A_{12} - A_{21}) \cdot (1 - x)] \right]$$

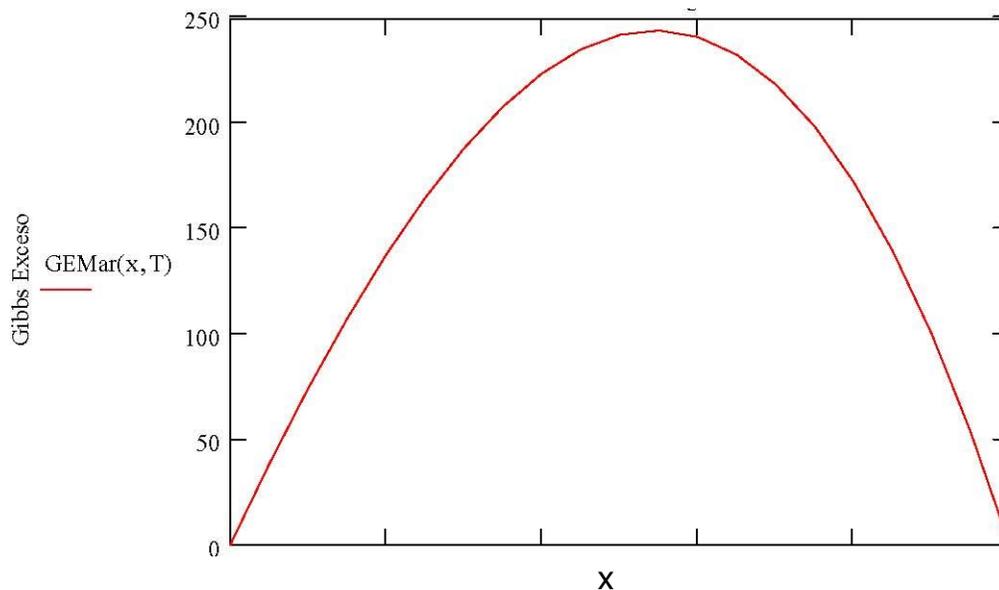
Además, para fracciones molares igual a la unidad

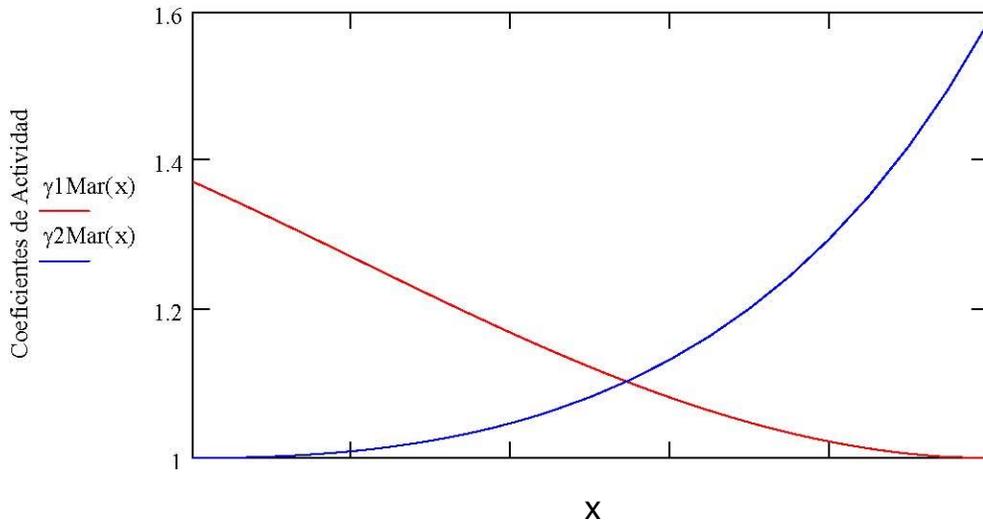
$$\ln \gamma_1^\infty = A_{12}$$

$$\ln \gamma_2^\infty = A_{12}$$

La primera gráfica corresponde a la energía libre en función de la composición de x_1 y la temperatura del sistema. La segunda gráfica muestra los valores del logaritmo natural de ambos coeficientes de actividad en función de x_1

Modelo Margulles





A diferencia del modelo anterior, la asimetría o no idealidad del modelo se hace notoria.

Modelo de Van Laar (1930), propone para evaluar los Coeficientes de Actividad, para un sistema líquido binario, las siguientes ecuaciones

$$\frac{G^E}{x_1 \cdot x_2 \cdot R \cdot T} = \frac{A_{12} \cdot A_{21}}{A_{12} \cdot x_1 + A_{21} \cdot x_2}$$

en donde A_{12} y A_{21} son parámetros de interacción molecular entre las dos especies en mezcla

Las expresiones para los logaritmos de los coeficientes de fugacidad son

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \cdot \left(1 + \frac{A_{12} \cdot x_1}{A_{21} \cdot x_2} \right)^{-2} \quad \ln \gamma_2 = A_{21} \cdot \left(1 + \frac{A_{21} \cdot x_2}{A_{12} \cdot x_1} \right)^{-2}$$

Los valores extremos corresponden a

$$\begin{aligned} x_1 = 0 & \quad \ln \gamma_{1\infty} = A_{12} \\ x_2 = 0 & \quad \ln \gamma_{2\infty} = A_{21} \end{aligned}$$

Ilustración. Para el sistema binario de la ilustración anterior, Acetona (1) / Metanol (2) a 320 K, el valor de las constantes se obtiene de la tabla No. 3 del anexo de este capítulo

$$A_{12} := 0.58 \quad A_{21} := 0.65$$

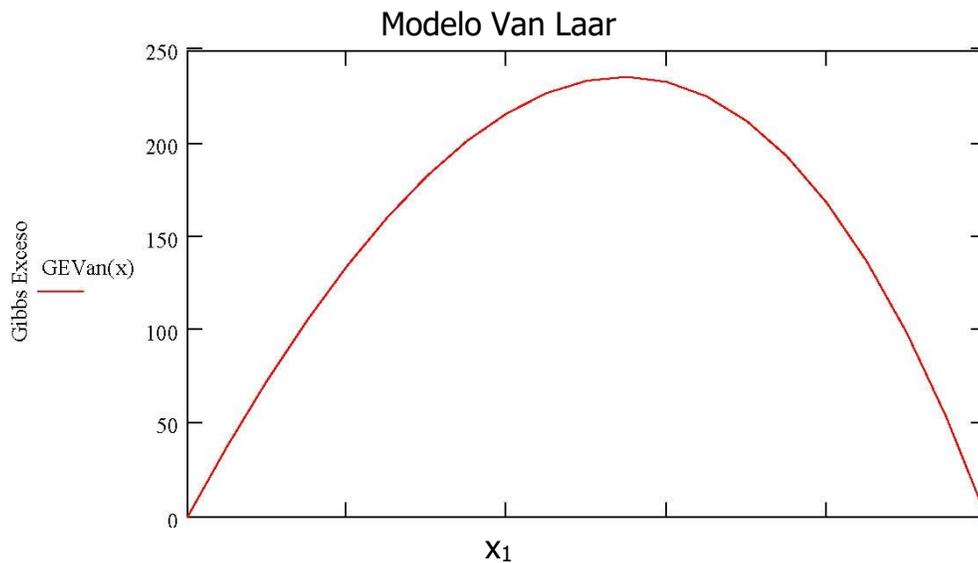
$$GE_{Van}(x) := \frac{x \cdot (1 - x) \cdot R \cdot T \cdot (A_{12} \cdot A_{21})}{A_{12} \cdot x + A_{21} \cdot (1 - x)}$$

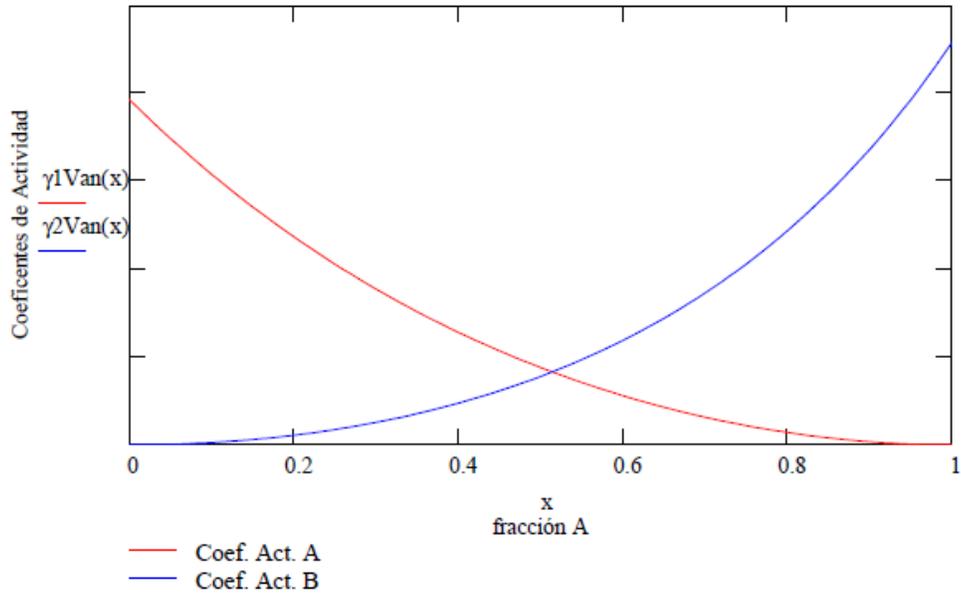
$$\gamma_{1Van}(x) := \exp \left[A_{12} \cdot \left[1 + \frac{A_{12} \cdot x}{A_{21} \cdot (1 - x + 0.001)} \right]^{-2} \right]$$

$$\gamma_{2Van}(x) := \exp \left[A_{21} \cdot \left[1 + \frac{A_{21} \cdot (1 - x)}{A_{12} \cdot (x + 0.001)} \right]^{-2} \right]$$

$$\ln \gamma_{1\infty} := A_{12} \quad \ln \gamma_{2\infty} := A_{21}$$

Las gráficas respectivas de la energía libre en función de la composición de x_1 y la temperatura del sistema, y del logaritmo natural de ambos coeficientes de actividad en función de x_1 se muestran seguidamente.





Modelo de Wilson (1964). Introduce este modelo el concepto de composición local que, en una solución líquida toma en cuenta el ordenamiento de corto alcance y orientaciones moleculares no al azar, debido a las diferencias en los tamaños moleculares y a las fuerzas intermoleculares.

Este modelo propone para evaluar los Coeficientes de Actividad, para un sistema líquido binario, las siguientes ecuaciones:

$$\frac{G^E}{x_1 \cdot x_2 \cdot R \cdot T} = \frac{x_1}{x_1 \cdot x_2} \cdot \ln(x_1 + A_{12} \cdot x_2) - \frac{x_2}{x_1 \cdot x_2} \cdot \ln(x_2 + A_{21} \cdot x_1)$$

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

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

$$x_1 = 0 \quad \ln \gamma_{1\infty} = -\ln(A_{12}) + 1 - A_{21}$$

$$x_2 = 0 \quad \ln \gamma_{2\infty} = -\ln(A_{21}) + 1 - A_{12}$$

Ilustración. Para el sistema binario de la ilustración anterior, Acetona (1) / Metanol (2) a 320 K, el valor de las constantes se obtiene de la tabla No. 4 del anexo de este capítulo

$$\text{Volumenes molares} \quad v_1 := 74.05 \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad v_2 := 40.73 \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$\text{Energias de interaccion} \quad \Lambda_{12} := -161.88 \cdot \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \quad \Lambda_{21} := 583.11 \cdot \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$A_{12} := \frac{v_2}{v_1} \cdot \exp \left[- \left(\frac{\Lambda_{12}}{R \cdot T} \right) \right] \quad A_{21} := \frac{v_1}{v_2} \cdot \exp \left[- \left(\frac{\Lambda_{21}}{R \cdot T} \right) \right]$$

$$A_{12} = 0.709$$

$$A_{21} = 0.727$$

$$\ln \gamma_{1\infty} := A_{12}$$

$$\ln \gamma_{2\infty} := A_{21}$$

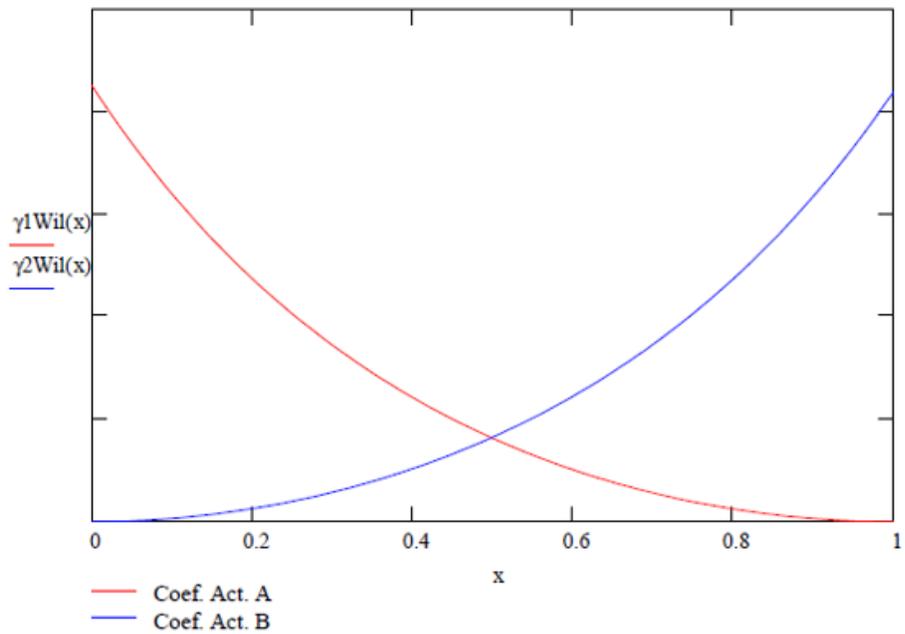
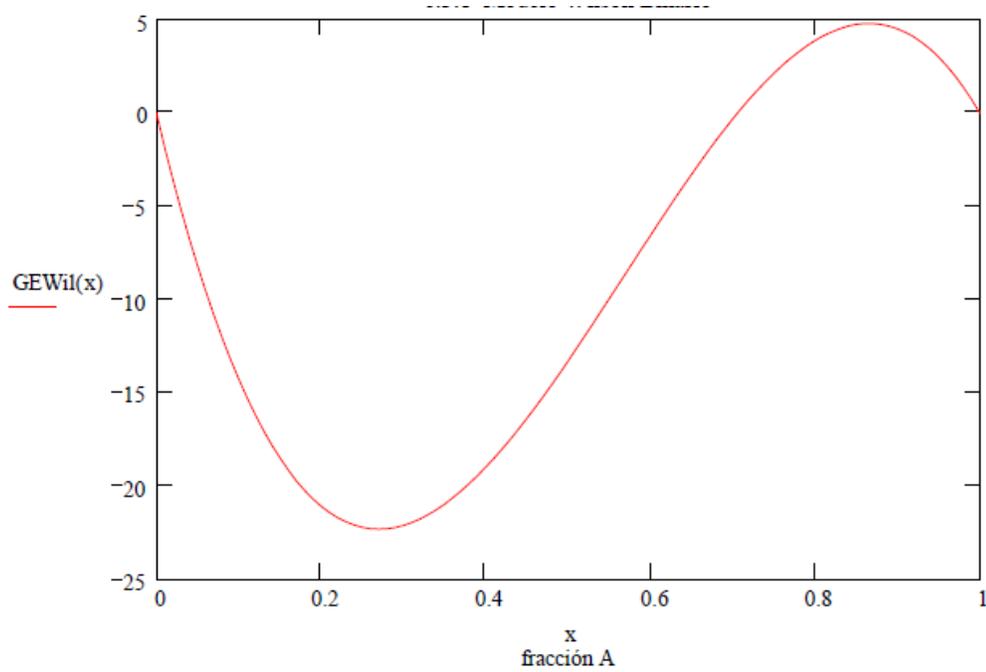
La expresión de la energía libre en exceso en función de la composición de x_1 es la siguiente

$$\text{GEWil}(x) := R \cdot T \cdot \left[x \cdot \ln \left[x + A_{12} \cdot (1 - x) \right] - (1 - x) \cdot \ln \left[(1 - x) + A_{21} \cdot x \right] \right]$$

$$\gamma_1^{Wil}(x) := \exp \left[-\ln \left[x + A_{12} \cdot (1-x) \right] + (1-x) \cdot \left[\frac{A_{12}}{x + A_{12} \cdot (1-x)} - \frac{A_{21}}{(1-x) + A_{21} \cdot x} \right] \right]$$

$$\gamma_2^{Wil}(x) := \exp \left[-\ln \left[(1-x) + A_{21} \cdot x \right] - x \cdot \left[\frac{A_{12}}{x + A_{12} \cdot (1-x)} - \frac{A_{21}}{(1-x) + A_{21} \cdot x} \right] \right]$$

Las gráficas resultantes son



Modelo NRTL -Non random two liquids- (1968). Este modelo -Dos Líquidos No al Azar, en inglés- utiliza el mismo concepto de Wilson.

Es una ecuación de tres parámetros, similar al Método UNIQUAC que se explica más adelante, es aplicable a ambos equilibrios Líquido - Vapor y Líquido - Líquido.

Propone para sistemas líquidos binarios la energía libre en exceso como

$$\frac{G^E}{x_1 \cdot x_2 \cdot R \cdot T} = \frac{G_{21} \cdot \lambda_{21}}{x_1 + G_{21} \cdot x_2} + \frac{G_{12} \cdot \lambda_{12}}{x_2 + G_{12} \cdot x_1}$$

Y las expresiones de los coeficientes de actividad para cada especie

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

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

siendo $G_{12} = \exp(-\alpha \cdot \lambda_{12})$ $G_{21} = \exp(-\alpha \cdot \lambda_{21})$

$$\lambda_{12} = \frac{b_{12}}{R \cdot T} \qquad \lambda_{21} = \frac{b_{21}}{R \cdot T}$$

en donde α , b_{12} y b_{21} son parámetros específicos entre pares de componentes, independientes de la presión y temperatura.

Además, los valores de los coeficientes de actividad para dilución infinita están dados por las ecuaciones

$$\ln \gamma_1^\infty = \lambda_{21} + \lambda_{12} \cdot \exp(-\alpha \cdot \lambda_{12})$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \lambda_{12} + \lambda_{21} \cdot \exp(-\alpha \cdot \lambda_{21})$$

Ilustración. Para el mismo sistema anterior, Acetona (1) /Metanol (2), extrayendo las constantes de la tabla No. 5 del final del capítulo

Se utiliza para sistemas binarios miscibles el valor $\alpha = 0.3084$

Y las constantes de forma y de energía de interacción molecular

$$b_{12} := 184.7 \cdot \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \quad \lambda_{12} := \frac{b_{12}}{R \cdot T} \quad b_{21} := 222.64 \cdot \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \quad \lambda_{21} := \frac{b_{21}}{R \cdot T}$$

Los parámetros de energía son

$$G_{12} := \exp(-\alpha \cdot \lambda_{12}) \quad G_{21} := \exp(-\alpha \cdot \lambda_{21})$$

Obteniéndose

$$\lambda_{12} = 0.29 \quad \lambda_{21} = 0.35$$

$$G_{12} = 0.914 \quad G_{21} = 0.898$$

La energía libre en exceso integra todas esas variables

$$G_{\text{Enrtl}}(x) := x \cdot (1 - x) \cdot R \cdot T \cdot \left[\frac{G_{21} \cdot \lambda_{21}}{x + G_{21} \cdot (1 - x)} + \frac{G_{12} \cdot \lambda_{12}}{(1 - x) + G_{12} \cdot x} \right]$$

Las expresiones de los coeficientes de fugacidad en función de x_1 son

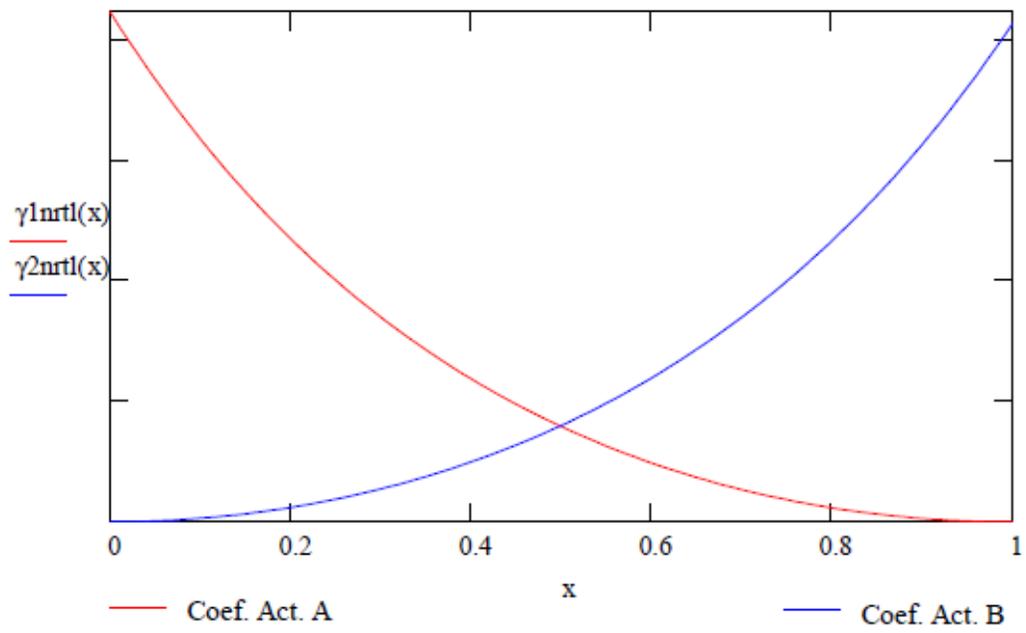
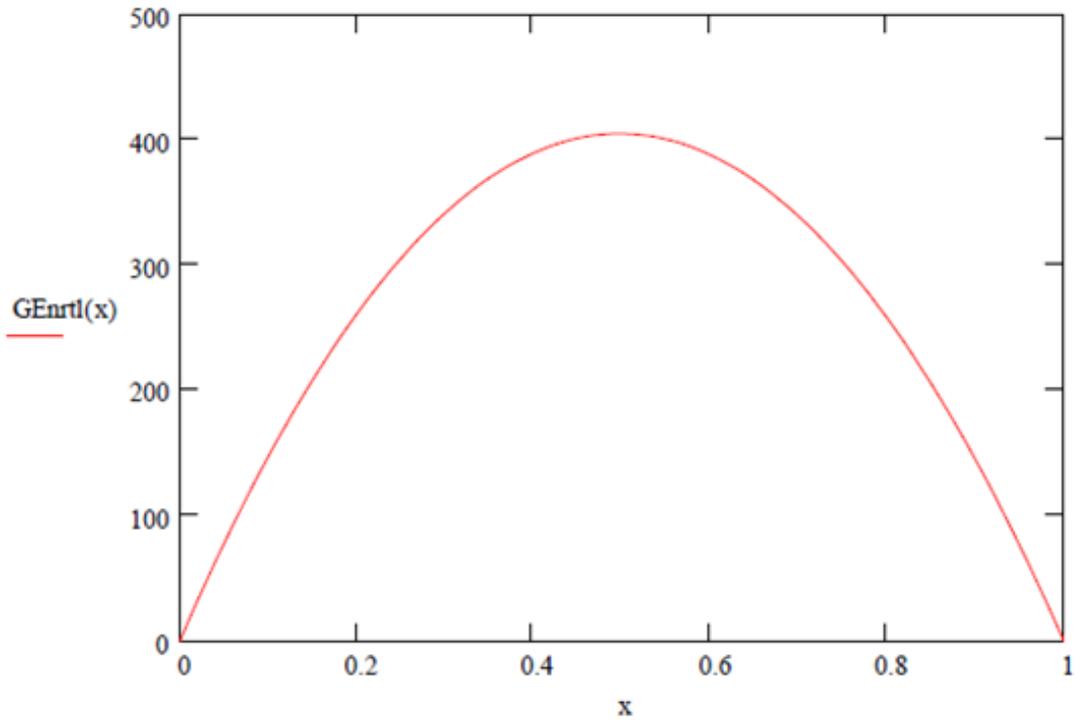
$$\gamma_{1\text{nrtl}}(x) := \exp \left[(1 - x)^2 \cdot \left[\lambda_{21} \cdot \left[\frac{G_{21}}{x + G_{21} \cdot (1 - x)} \right]^2 + \frac{G_{12} \cdot \lambda_{12}}{(1 - x) + G_{12} \cdot x} \right] \right]$$

$$\gamma_{2\text{nrtl}}(x) := \exp \left[(x)^2 \cdot \left[\lambda_{12} \cdot \left[\frac{G_{12}}{(1 - x) + G_{12} \cdot x} \right]^2 + \frac{G_{21} \cdot \lambda_{21}}{x + G_{21} \cdot (1 - x)} \right] \right]$$

Las expresiones de los coeficientes de actividad para dilución infinita están dadas por las ecuaciones

$$\ln \gamma_{1\infty} := \lambda_{21} + \lambda_{12} \cdot \exp(-\alpha \cdot \lambda_{12}) \quad \ln \gamma_{2\infty} = \lambda_{12} + \lambda_{21} \cdot \exp[-(\alpha \cdot \lambda_{21})]$$

Las gráficas correspondientes se muestran a continuación. Es de notar que reflejan una tendencia simétrica.



3.2.6. Evaluación de Coeficientes de Actividad de Soluciones Binarias No Ideales a partir de datos experimentales

Utilizando información experimental sobre el Equilibrio Líquido Vapor, que incluya datos de composición en fase líquida y fase vapor y presiones para cada punto, es posible evaluar los coeficientes de actividad para cada componente del sistema.

Este método es restrictivo para sistemas binarios, sin embargo, su funcionalidad lo hace de mucha utilidad.

Se aplica un criterio estadístico para encontrar los valores de los coeficientes a dilución infinita, que servirán como parámetros para sustituir en los valores respectivos de cualquiera de los modelos propuestos anteriormente

Se desarrolla el método a través de una ilustración.

Ilustración. Evaluar los coeficientes de actividad en mezcla de acetona (1) y cloroformo (2), dada la siguiente información experimental para el sistema

$$\text{antA} := \begin{pmatrix} 16.6513 \\ 15.9732 \end{pmatrix} \quad \text{antB} := \begin{pmatrix} 2940.46 \\ 2696.79 \end{pmatrix} \quad \text{antC} := \begin{pmatrix} -35.93 \\ -44.16 \end{pmatrix}$$

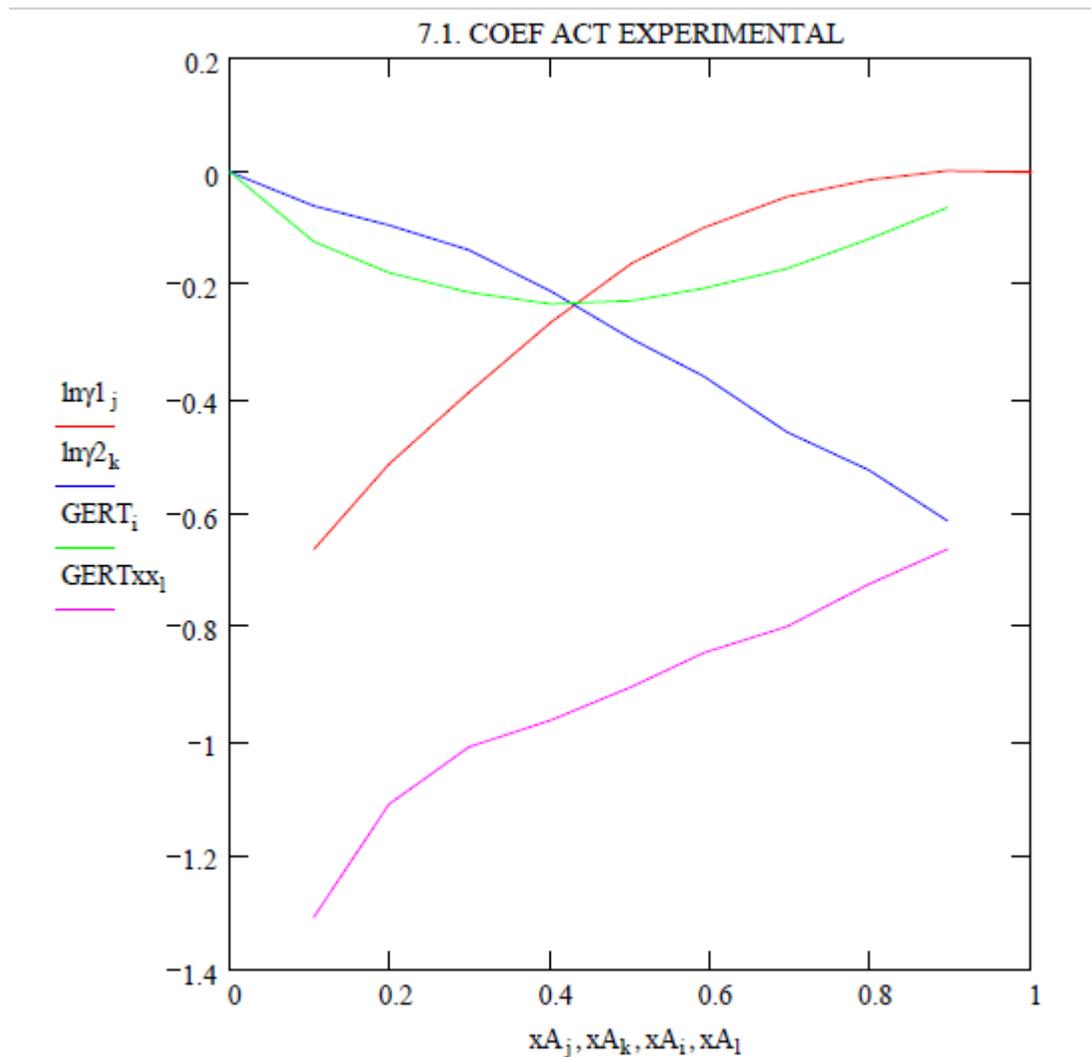
$$T := 323.15 \cdot ^\circ\text{K} \quad \text{Psat}(j, T) := \exp\left(\text{antA}_j - \frac{\text{antB}_j}{T + \text{antC}_j}\right) \cdot \text{mmHg}$$

0.000	0.000	$\text{Psat}(2, T)$ kPa	Psat(2, T) = 73.106 kPa Presión de saturación del cloroformo		
0.104	0.066				
0.198	0.153				
0.298	0.269				
0.401	0.414				
0.502	0.562			$P :=$ kPa	Presión de saturación de la acetona
0.591	0.676				
0.695	0.793				
0.797	0.879				
0.895	0.946				
1.000	1.000	$\text{Psat}(1, T)$ kPa	Psat(1, T) = 81.338 kPa		

La relación entre una mezcla de gases ideales y su correspondiente solución real, da origen al coeficiente de actividad del sistema, aplicando la ecuación de Raoult Modificada.

Para solución ideal:
$$GERT_1 := xA_1 \cdot \ln \gamma_{11} + (1 - xA_1) \cdot \ln \gamma_{21}$$

$$GERT_{xx_1} := \frac{GERT_1}{xA_1 \cdot (1 - xA_1)}$$



Con la información experimental disponible en forma gráfica, se procede a encontrar una correlación lineal con los datos obtenidos para la expresión de Gibbs en Exceso.

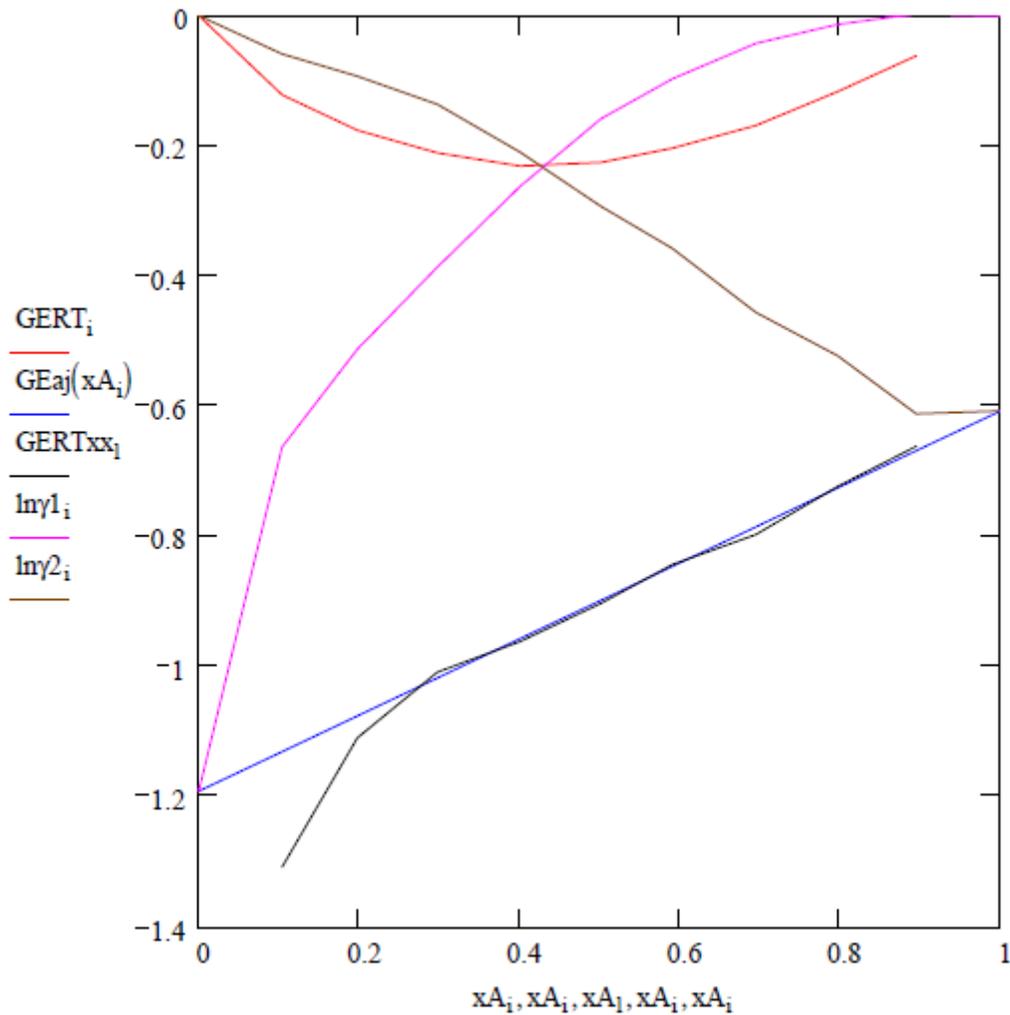
```

o := 1..7
GERTaj_o := GERTxx_(o+3)    xaj_o := xA_(o+3)

m := slope(xaj, GERTaj)    m = 0.584
a := intercept(xaj, GERTaj)    a = -1.19

GEaj(x) := m·x + a    corr(xaj, GERTaj) = 99.835 %

lnγ1_∞ := GEaj(0)    lnγ2_∞ := GEaj(1)
lnγ1_1 := lnγ1_∞    lnγ2_N := lnγ2_∞
    
```



Siendo los parámetros a dilución infinita:

$$\ln\gamma_{1\infty} = -1.19 \quad \ln\gamma_{2\infty} = -0.607$$

A partir de estos valores se puede utilizar cualquiera de los modelos binarios propuestos para establecer a cuál pertenece la data disponible.

4. Gráficas ELV no ideales en Sistemas Binarios

Para el mismo sistema acetona (1) y cloroformo (2) las expresiones de la presión de vapor son

$$P_{\text{sat1}}(T) := 10 \left(4.2184 \frac{1197.01}{T-273.15+228.06} \right) \cdot \text{bar}$$

$$P_{\text{sat2}}(T) := 10 \left(5.20277 \frac{1580.08}{T-273.15+239.5} \right) \cdot \text{bar}$$

Modelo Simétrico

$$P_{\text{sim}}(x, T) := x \cdot \gamma_{1\text{sim}}(x) \cdot P_{\text{sat1}}(T) + (1 - x) \cdot \gamma_{2\text{sim}}(x) \cdot P_{\text{sat2}}(T)$$

$$y_{\text{sim}}(x, T) := \frac{x \cdot \gamma_{1\text{sim}}(x) \cdot P_{\text{sat1}}(T)}{P_{\text{sim}}(x, T)}$$

Modelo Margules

$$P_{\text{Mar}}(x, T) := x \cdot \gamma_{1\text{Mar}}(x) \cdot P_{\text{sat1}}(T) + (1 - x) \cdot \gamma_{2\text{Mar}}(x) \cdot P_{\text{sat2}}(T)$$

$$y_{\text{Mar}}(x, T) := \frac{x \cdot \gamma_{1\text{Mar}}(x) \cdot P_{\text{sat1}}(T)}{P_{\text{Mar}}(x, T)}$$

Modelo van Laar binario

$$P_{\text{Van}}(x, T) := x \cdot \gamma_{1\text{Van}}(x) \cdot P_{\text{sat1}}(T) + (1 - x) \cdot \gamma_{2\text{Van}}(x) \cdot P_{\text{sat2}}(T)$$

$$y_{\text{Van}}(x, T) := \frac{x \cdot \gamma_{1\text{Van}}(x) \cdot P_{\text{sat1}}(T)}{P_{\text{Van}}(x, T)}$$

Modelo Wilson Binario

$$P_{\text{Wil}}(x, T) := x \cdot \gamma_{1\text{Wil}}(x) \cdot P_{\text{sat1}}(T) + (1 - x) \cdot \gamma_{2\text{Wil}}(x) \cdot P_{\text{sat2}}(T)$$

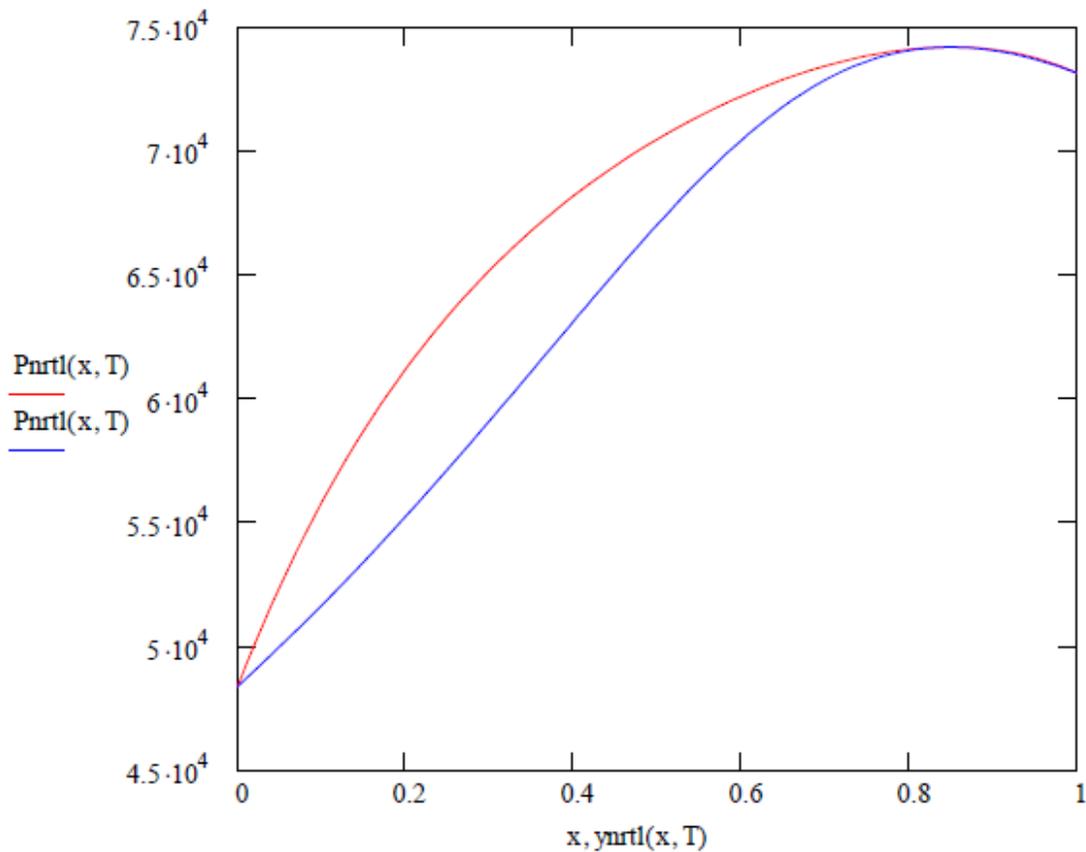
$$y_{\text{Wil}}(x, T) := \frac{x \cdot \gamma_{1\text{Wil}}(x) \cdot P_{\text{sat1}}(T)}{P_{\text{Wil}}(x, T)}$$

Modelo NRTL binario

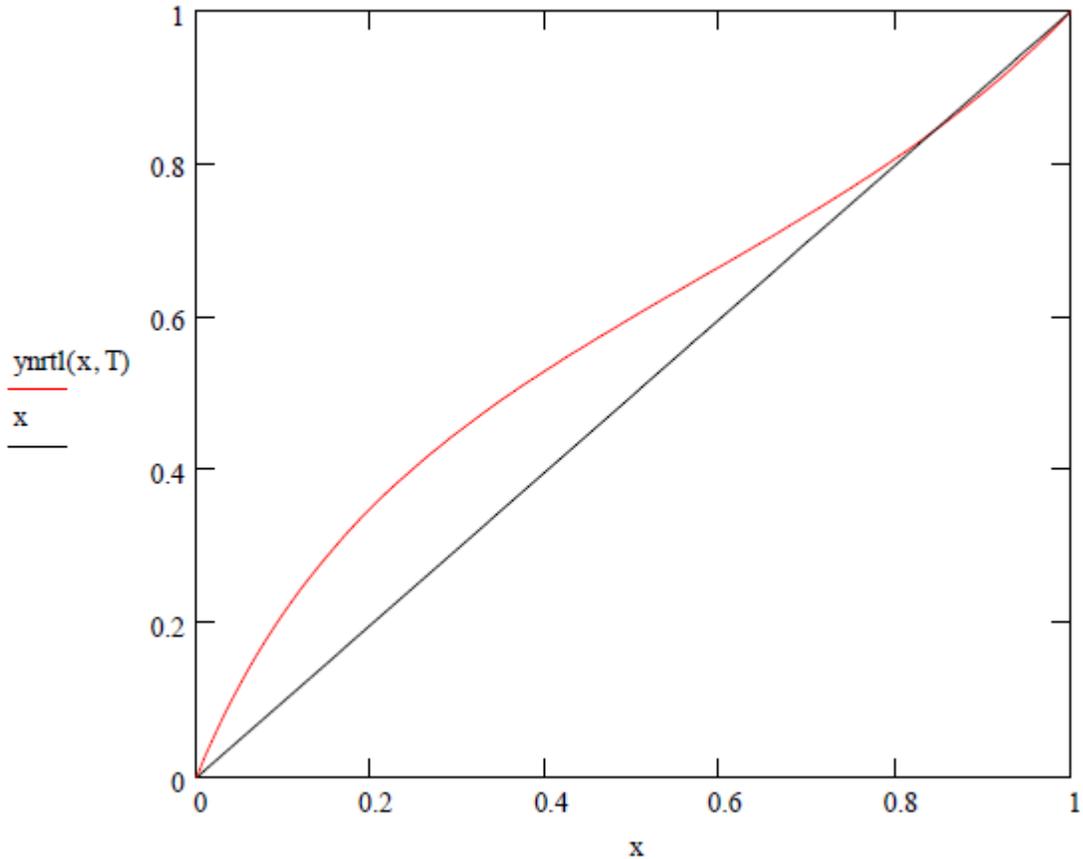
$$P_{nrtl}(x, T) := x \cdot \gamma_{1nrtl}(x) \cdot P_{sat1}(T) + (1 - x) \cdot \gamma_{2nrtl}(x) \cdot P_{sat2}(T)$$

$$y_{nrtl}(x, T) := \frac{x \cdot \gamma_{1nrtl}(x) \cdot P_{sat1}(T)}{P_{nrtl}(x, T)}$$

Graficando cada modelo con sus parámetros correspondientes se puede comprobar que, para este sistema ejemplificado, las correspondientes gráficas de presión contra fracción molar de componente x_1 para ambas fases.



El sistema ejemplificado presenta un punto azeotrópico en el diagrama de concentraciones $x_1 - y_1$, para el valor de $x_{AZET} = 0.84$



5. Sistemas multicomponentes no ideales

Los sistemas multicomponentes se comportan de tal forma que las propiedades del sistema, como el volumen, no resultan ser exactamente la suma de las propiedades individuales de cada componente.

Por ejemplo, si se mezclan $\frac{1}{2}$ litro de agua con otro $\frac{1}{2}$ litro de alcohol etílico, el resultado esperado sería un litro. En la práctica no es así. El volumen ideal de la solución sería un litro, pero el volumen experimental es de aproximadamente 0.86 litros.

Esta diferencia da origen a las propiedades en exceso ya mencionadas, y a la definición de las propiedades parciales molares que se definen en el siguiente capítulo.

Por otra parte, para determinar el equilibrio líquido vapor en estos sistemas no ideales es necesario recurrir a modelos desarrollados para calcular los

coeficientes de actividad de la mezcla y a partir de allí calcular las condiciones del equilibrio.

Estos modelos utilizan varias reglas de mezclado de los componentes entre sí, basadas en estimaciones las interrelaciones moleculares teóricas y ajustados con datos experimentales que han permitido cálculos muy precisos para el ELV no ideal.

5.1. Coeficientes de actividad por el Modelo de Wilson multicomponente

Los modelos de la energía libre de Gibbs para mezclas binarias pueden ser extendidas para mezclas multicomponentes, y la forma de la ecuación de Wilson queda expresada así

$$\frac{G^E}{R \cdot T} = - \sum_{i=1}^N x_k \cdot \ln \left(\sum_{j=1}^N x_j \cdot A_{i,j} \right)$$

Resolviendo para Evaluar el Coeficiente de Actividad:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_{k=1}^N x_k \cdot A_{i,j} \right) - \sum_{k=1}^N \frac{x_k \cdot A_{k,i}}{\sum_{j=1}^N x_j \cdot A_{k,j}}$$

para $i = j$

$$A_{i,j} = 1$$

para $i \neq j$

$$A_{i,j} = \frac{V_j}{V_i} \cdot \exp \left(\frac{-\alpha_{i,j}}{R \cdot T} \right)$$

donde

V_j y V_i

corresponden a los volúmenes molares, la temperatura del sistema, para líquidos puros

$\alpha_{i,j}$

es una constante independiente de la composición y temperatura.

Ilustración. Para el sistema Acetona (1) / Agua (2) / Metanol (3), se desea aplicar el Modelo Wilson para evaluar los coeficientes de actividad, se gún la siguiente información

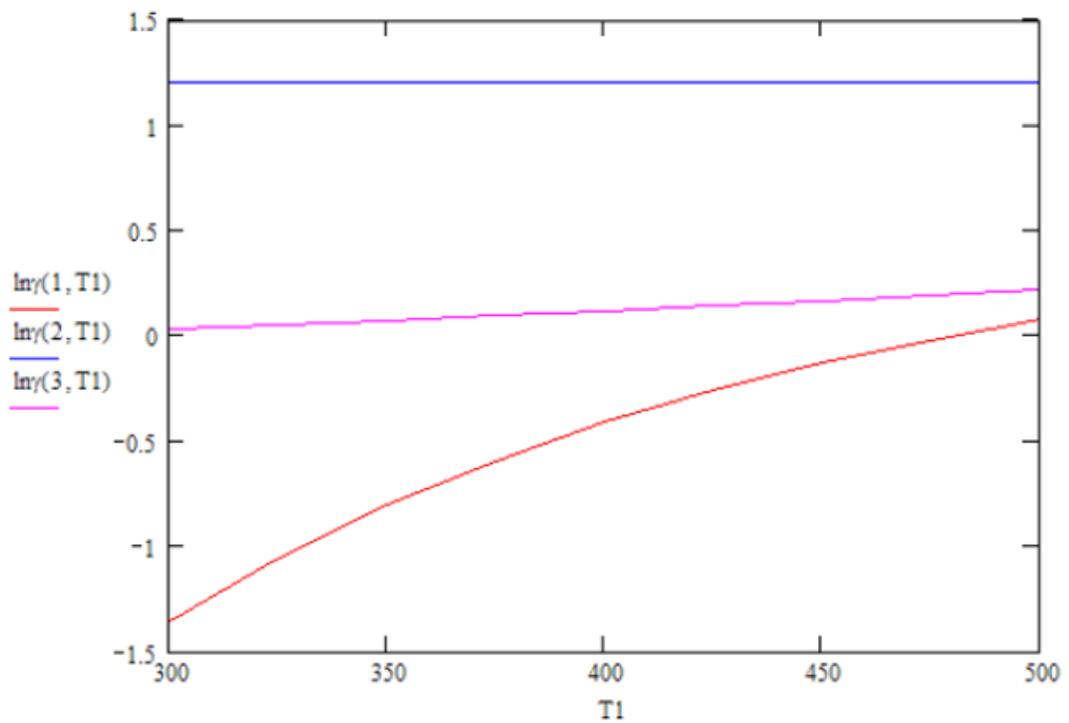
Asumiendo composición de la mezcla liquida constante

$$x := \begin{pmatrix} 0.35 \\ 0.30 \\ 0.25 \end{pmatrix} \quad \lambda(i, j, T) := \frac{V_j}{V_i} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_{i,j}}{R \cdot T}\right)$$

$$T := 300 \cdot ^\circ\text{K} \quad V := \begin{pmatrix} 74.05 \\ 18.07 \\ 40.73 \end{pmatrix} \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$\alpha := \begin{pmatrix} 0 & 292.66 & -170.18 \\ 1445.26 & 0 & 1351.90 \\ 594.18 & 775.48 & 0 \end{pmatrix} \cdot \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$\ln \gamma(i, T) := 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^3 x_j \cdot \lambda(i, j, T) \right) - \sum_{k=1}^3 \frac{x_k \cdot \lambda(k, i, T)}{\sum_{j=1}^3 x_j \cdot \lambda(k, j, T)}$$



5.2. Coeficientes de actividad por el Método UNIFAC

Este modelo constituye actualmente el método estandarizado más adecuado para evaluar los coeficientes de actividad de mezclas líquidas no ideales, que facilitan la estimación del Equilibrio Líquido Vapor para sistemas no ideales.

Fue desarrollado por Abrams y Prausnitz en 1975, tomando en cuenta las interacciones moleculares y la forma y tamaño de las moléculas presentes de cada componente en el sistema. Es especialmente útil para evaluar el comportamiento de soluciones conformadas por compuestos orgánicos.

Se base en el concepto de que en una mezcla líquida las propiedades de la solución están determinadas por las propiedades de las especies presentes, pero no consideradas como estructuras moleculares integradas sino como grupos funcionales determinados que estructuran cada molécula en la solución.

Estos grupos UNIFAC coinciden en buena parte con los grupos que se definen en la química orgánica, sin embargo, tienen algunas variaciones en su definición.

Por su parte, el **coeficiente de actividad en mezcla** se evalúa en términos de la energía libre en exceso, es decir, la energía "extra" requerida por la solución y no la diferencia de la solución ideal. Este coeficiente muestra la no idealidad en el comportamiento de la sustancia y se incorpora a la ecuación de Raoult Modificada para calcular el equilibrio líquido vapor.

Se define por la expresión

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{d G^E / R T}{d n_i} \right)_{P, T, n_j}$$

Este coeficiente se puede evaluar a partir del cambio de la energía libre en exceso de la solución al variar la concentración de la especie *i* manteniendo constantes la presión y temperatura del sistema y constantes las concentraciones de las demás especies.

La ecuación para estimar la desviación de la idealidad en el equilibrio que propone el modelo UNIFAC es la siguiente

$$\frac{G^E}{R T} = G^{comb} + G^{resid}$$

en donde G^{comb} es la energía combinatoria por la forma y tamaño molecular
 G^{resid} es la energía residual las interacciones moleculares

A partir de la anterior expresión, se definen los coeficientes de actividad evaluados por UNIFAC

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{resid}$$

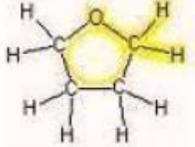
Ambas energías combinatoria y residual son evaluadas a través del uso de parámetros específicos para cada especie presente, definidos por UNIFAC sobre el volumen molecular relativo r_j , el área molecular relativa q_i y tomando en consideración el parámetro de interacción molecular a_{ij} evaluado en forma binaria por pares de especies en la solución.

Estos parámetros se obtienen al definir las unidades funcionales que conforman una molécula y que interactúan entre sí, confiriendo las características propias de cada especie química en mezcla. A cada unidad funcional se le asocia un **volumen relativo** (R_k) y un área superficial relativa (Q_k) y se considera además el efecto interacción energética, la **energía de asociación** ($\alpha_{i,j}$) entre ellas cada unidad funcional.

Los grupos funcionales UNIFAC tienen similitud con los **grupos funcionales** de la química orgánica pero no son los mismos, como se apuntó anteriormente. Se definen en base a los criterios: alcanos, alquenos, aromáticos, etc. Y se han agregado otros grupos específicos como los halogenuros, sulfuros y otros, totalizando 50 grupos principales, cada uno de ellos identificado por un número principal NP del 1 al 50.

A su vez, cada grupo principal está clasificado en **subgrupos funcionales** en base al grado de sustitución y el tipo de enlace del carbono principal que lo integra. Se han definido 108 subgrupos, identificados como NS del 1 al 108.

Se muestran algunos ejemplos de grupos principales y subgrupos

NP	NS	Grupo	Compuesto	Fórmula
1	ALCANO	1	CH ₃ Etano	CH ₃ -CH ₃
		2	CH ₂ n-Butano	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
		3	CH Isobutano	CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₃
		4	C Isopentano	CH ₃ -C(CH ₃) ₂ -CH ₃
13	ETER	24	CH ₃ O Metil tert-Butil Eter	CH ₃ O-C(CH ₃) ₃
		25	CH ₂ O Etil Eter	CH ₃ -CH ₂ O-CH ₂ -CH ₃
		26	CHO Iso propil fenil eter	(CH ₃) ₂ -CHO 
		27	FCH ₂ O Tetrahi drofurano	

Para el cuadro anterior tendríamos los siguientes valores de los parámetros

UNIFAC: VOLUMEN Y AREA SUPERFICIAL	Alcano				Other Chloride		Nitro			
ESTRUCTURA	alkane group				CCl3		CNO2			
GRUPO PRINCIPAL	1				24	25	26			27
GRUPO SECUNDARIO	CH3	CH2	CH	C	CCl4	ACCl	CH3NO2	CH2NO2	CHNO2	ACNO2
VOLUMEN R	1	2	3	4	52	53	54	55	56	57
AREA SUPERFICIAL Q	0.9011	0.6744	0.4469	0.2195	3.3900	1.1562	2.0086	1.7818	1.5544	1.4199
	0.8480	0.5400	0.2280	0.0000	2.9100	0.8440	1.8680	1.5600	1.2480	1.1040

Se incluye en Excel la tabla completa de grupos y subgrupos funcionales con los valores de los volúmenes relativos (R_k), las áreas superficiales relativas (Q_k) y energía de asociación entre grupos ($a_{i,j}$).

TABLAS DE CONSTANTES UNIFAC EN EXCEL

UNIFAC: VOLUMEN Y AREA SUPERFICIAL		Alcano				Alqueno				Aromatico				
GRUPO PRINCIPAL	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
GRUPO SECUNDARIO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
VOLUMEN R	0.9011	0.6744	0.4469	0.2195	1.3454	1.1167	1.1171	0.8884	0.6695	0.5313	0.3652	1.2063	1.0396	0.8121
AREA SUPERFICIAL Q	0.5485	0.5400	0.2280	0.1600	1.1780	0.9670	0.9680	0.6795	0.4050	0.4000	0.1200	0.9000	0.6600	0.3450
1,2-Dimethoxyethane		2												
2,2,4-Trimethylpentane	5	1	1	1										
Acetaldehyde	1													
Acetic Acid	1													
Acetone	1													
Acetonitrile														
Aniline										5				
Benzaldehyde										5	1			
Benzene										6				
Benzyl Alcohol										5			1	
Bromobenzene										5	1			

5.2.1. Procedimiento para evaluar los coeficientes de actividad por UNIFAC

Para evaluar los coeficientes de actividad en una mezcla por el Modelo UNIFAC se sigue los siguientes pasos:

1. Para el sistema dado se procede a descomponer cada especie presente en sus respectivos grupos funcionales
2. A continuación, se determinan los parámetros de área y volumen relativos y la interacción energética de cada uno los grupos presentes para cada especie presente en la mezcla
3. Se determina la frecuencia de cada uno de estos parámetros
4. Se aplican la serie de fórmulas de reparto en el mezclado que relacionan los parámetros individuales entre grupos para establecer las relaciones entre las especies presentes
5. Se evalúa la parte combinatoria y la parte residual de la fórmula para obtener los coeficientes de actividad en mezcla.

Se muestra el procedimiento con un ejemplo.

Ilustración. Evaluar los parámetros de mezcla para una mezcla no ideal de n-hexano (1) / etanol (2) / metilciclopentano (3) y benceno (4) a la siguiente composición molar $x_1 = 0.162$, $x_2 = 0.068$, $x_3 = 0.656$ y $x_4 = 0.114$

Se deben desarrollar las fórmulas moleculares de los componentes, en base a los grupos funcionales UNIFAC

n-hexano (1) $(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_4$
 etanol (2) $(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)-(\text{OH})$
 mcp (3) $(\text{CH}_2)_4-(\text{CH})-(\text{CH}_3)$
 benceno (4) $(\text{ACH})_6$

Luego, de la tabla de parámetros UNIFAC se extraen los valores por subgrupo de Q_i , R_i y se construye la matriz de frecuencia (ν) de los grupos secundarios presentes por componente

GS\C	Q_i	R_i	$\nu_{i,j}$			
			(1)	(2)	(3)	(4)
CH₃	2	1	2	1	1	0
CH₂	4	1	4	1	4	0
CH	0	0	0	0	1	0
ACH	0	0	0	0	0	6
OH	0	1	0	1	0	0

La matriz de parámetros de energía de interacción de grupos $a_{i,j}$

GS	CH3	CH2	CH	ACH	OH
CH₃	0	0	0	61.13	986.5
CH₂	0	0	0	61.13	986.5
CH	0	0	0	61.13	986.5
ACH	-11.12	-11.12	-11.12	0	636.1
OH	156.4	156.4	156.4	89.6	0

5.2.1.1. Evaluación de los parámetros UNIFAC de mezcla

Existen varias fórmulas de mezclado que combinan los volúmenes y áreas de grupos con los parámetros de energía, las frecuencias de subgrupos y fracciones de las especies presentes.

Los **volúmenes moleculares relativos** para cada componente de la mezcla son los valores ponderados del volumen de grupo funcional por su frecuencia en el componente, siendo ng el número de grupos funcionales presentes

$$r_i := \sum_{k=1}^{ng} v_{ki} \cdot R_k$$

Las **áreas moleculares relativas** para cada componente de la mezcla son los valores ponderados de las superficies relativas de cada grupo funcional por su frecuencia en el componente

$$q_i := \sum_{k=1}^{ng} v_{ki} \cdot Q_k$$

El **volumen fraccional de reparto** de cada componente se evalúa como la relación entre el volumen molar relativo de cada componente entre esos volúmenes ponderados por la concentración

$$J_i := \frac{r_i}{nc \sum_{j=1} r_j \cdot x_j}$$

El **área fraccional de reparto** de cada componente se evalúa como la relación entre el área molecular relativa de cada componente por las áreas ponderados por la concentración

$$L_i := \frac{q_i}{nc \sum_{j=1} q_j \cdot x_j}$$

El **área parcial de grupo funcional** es el producto de las áreas funcionales de cada grupo funcional por la frecuencia de grupo por componente

$$G_{ki} := v_{ki} \cdot Q_k$$

El **área relativa por componente** es el producto de las áreas parciales de grupo funcional por la fracción molar de cada componente

$$\Theta_k := \sum_{i=1}^{nc} G_{ki} \cdot x_i$$

La **energía funcional de mezcla** se evalúa con la siguiente expresión que relaciona la energía de asociación entre grupos y la temperatura del sistema

$$\Gamma_{kf} := \exp\left(\frac{-\alpha_{kf}}{T}\right)$$

Y la **energía parcial molar** como el producto del área parcial de grupo funcional por la energía funcional de mezcla

$$s_{ki} := \sum_{f=1}^{ng} G_{fi} \cdot \Gamma_{fk}$$

El último parámetro corresponde a la energía de mezcla por componente la cual se obtiene ponderando la energía parcial molar por la fracción molar de cada compuesto

$$\eta_k := \sum_{i=1}^{nc} s_{ki} \cdot x_i$$

Finalmente, podemos evaluar los logaritmos naturales del coeficiente de actividad residual y el de actividad en mezcla para cada componente.

El logaritmo natural del **coeficiente de actividad residual** de cada componente es

$$\ln \gamma_i^R := q_i \cdot \left(1 - \ln(L_i)\right) - \sum_{k=1}^{ng} \Theta_k \cdot \frac{s_{ki}}{\eta_k} - G_{ki} \cdot \ln\left(\frac{s_{ki}}{\eta_k}\right)$$

Y el logaritmo natural del **coeficiente de actividad combinatorio** de cada componente es, a su vez

$$\ln \gamma_i^C := 1 - J_i + \ln(J_i) - 5 \cdot q_i \cdot \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln\left(\frac{J_i}{L_i}\right)\right)$$

Finalmente, el **Coficiente de Actividad en mezcla** se evalúa con la

expresión

$$\ln \gamma := \ln \gamma_C + \ln \gamma_R$$

$$\gamma_i := \exp(\ln \gamma_i)$$

Un criterio para medir la no idealidad de la mezcla en solución podría ser evaluar que tanto se aleja de la unidad la sumatoria

$$\sum_{i=1}^{nc} x_i \cdot \gamma_i := 1.00$$

Se ilustra el procedimiento en el siguiente ejemplo.

Ilustración. Evaluar los coeficientes de actividad para una mezcla a 334.85 K de n-hexano (1) / etanol (2) / metilciclopentano (3) y benceno (4) a las siguientes composiciones molares $x_1 = 0.162$, $x_2 = 0.068$, $x_3 = 0.656$ y $x_4 = 0.114$.

Aplicando todas las fórmulas de los parámetros en mezcla se obtienen los coeficientes de actividades del sistema

$$T = 334.85 \text{ K} \quad x = \begin{bmatrix} 0.16 \\ 0.07 \\ 0.66 \\ 0.11 \end{bmatrix} \quad \gamma = \begin{bmatrix} 1.06 \\ 8.33 \\ 1.04 \\ 1.28 \end{bmatrix} \quad \sum_{i=1}^{nc} x_i \cdot \gamma_i = 1.568$$

En el [anexo 06](#) se incluye la codificación en el Solver de SMathStudio de esta ilustración.

6. Estimación del ELV no ideal por UNIFAC y la ecuación de Raoult modificada

Para estimar los puntos de equilibrio en mezclas multicomponentes se puede utilizar la ecuación de Raoult para las dos fases ideales

$$y_i P = x_i P_{sat_i}$$

Para estimar esos puntos en sistemas no ideales se puede hacer una aproximación, utilizando la **ecuación de Raoult modificada** que introduce la no idealidad en la fase de la solución, considerando la fase gaseosa ideal

$$y_i P = x_i \gamma_i P_{sat_i}$$

en donde γ_i es el coeficiente de actividad de la especie i en mezcla.

Otra posibilidad sería incorporarle a la ecuación de Raoult el coeficiente de fugacidad de las especies en la fase vapor, sin embargo, la mayor no idealidad se presente en la fase condensada, por lo cual esta ecuación es poco útil.

Sin embargo, considerar la no idealidad en ambas fases provee la posibilidad de estimar valores para los puntos de equilibrio con muy buen ajuste con los datos experimentales.

La ecuación de Raoult no ideal incorpora el coeficiente PHI de fugacidad par la fase vapor, resultando

$$y_i \varphi_i P = x_i \gamma_i P_{sat_i}$$

en donde φ_i es el coeficiente de fugacidad de la especie i en la fase vapor.

Se incluye una ilustración que muestra el procedimiento para evaluar el equilibrio líquido vapor en un sistema binario, aplicando las diversas opciones de cálculo, considerando o no idealidad de fase.

Ilustración. Se tiene el sistema etanol (1) / benceno (2) a 45°C, conteniendo el 51.99% molar de etanol. Determinar el ELV para diferentes casos de no idealidad. Se conocen los coeficientes de actividad de los componentes a la temperatura del sistema $\gamma_1 = 1.3987$ y $\gamma_2 = 1.7065$.

Datos disponibles.

$$T_{sist} := 45 \text{ } ^\circ\text{C} = 318.15 \text{ K} \quad x := \begin{bmatrix} 0.5199 \\ 1 - 0.5199 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.52 \\ 0.48 \end{bmatrix}$$

$$\gamma_1 := 1.3987 \quad \gamma_2 := 1.7065$$

Constantes de Antoine

$$antA := \begin{bmatrix} 16.6758 \\ 13.8594 \end{bmatrix} \quad antB := \begin{bmatrix} 3674.49 \\ 2773.78 \end{bmatrix} \quad antC := \begin{bmatrix} 226.45 \\ 220.07 \end{bmatrix}$$

$$Psat(k, T) := \exp \left(antA_k - \frac{antB_k}{\frac{T}{^\circ\text{C}} + antC_k} \right) \text{ kPa}$$

$$Psat(1, Tsist) = 23.09 \text{ kPa} \quad Psat(2, Tsist) = 29.82 \text{ kPa}$$

Propiedades críticas

$$T_C := \begin{bmatrix} 513.92 \\ 562.05 \end{bmatrix} \text{K} \quad P_C := \begin{bmatrix} 61.48 \\ 48.95 \end{bmatrix} \text{bar} \quad V_C := \begin{bmatrix} 170.0 \\ 256.0 \end{bmatrix} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$z_C := \begin{bmatrix} 0.240 \\ 0.268 \end{bmatrix} \quad \omega := \begin{bmatrix} 0.649 \\ 0.210 \end{bmatrix} \quad i := [1..N] \quad k := [1..N]$$

$$j := [1..N] \quad K_{p_{ij}} := 0$$

Evaluación de los coeficientes viriales utilizando fórmulas de mezclado tal como se muestra el procedimiento en la sección 2.3

$$B_{ij} := R_m \cdot \frac{T_{mc} \omega_{ij}}{P_{mc}} \cdot (B_{0ij} + \omega_{mc} \omega_{ij} \cdot B_{1ij})$$

$$B_{ij} = \begin{bmatrix} -1113.68 \text{ K} & -1242.11 \text{ K} \\ -1242.11 \text{ K} & -1271.36 \text{ K} \end{bmatrix} \frac{\text{cm}^3}{\text{K mol}}$$

$$\delta_{ij} := 2 \cdot B_{ij} - B_{ii} - B_{jj}$$

$$\delta_{ij} = \begin{bmatrix} 0.000 & -99.186 \text{ K} \\ -99.186 \text{ K} & 0.000 \text{ K} \end{bmatrix} \frac{\text{cm}^3}{\text{K mol}}$$

Para establecer las composiciones de ELV utilizando la ecuación de **Raoult Ideal**

$$P_{sist} := \sum_{i=1}^N x_i \cdot P_{sat}(i, T_{sist}) = 26.32 \text{ kPa}$$

$$y_k := \frac{x_k \cdot P_{sat}(k, T_{sist})}{P_{sist}} = \begin{bmatrix} 0.4561 \\ 0.5439 \end{bmatrix}$$

Para establecer las composiciones de ELV utilizando la ecuación de **Raoult Modificada** en la fase líquida

$$P_{sist} := \sum_{i=1}^N x_i \cdot \gamma_i \cdot P_{sat}(i, T_{sist}) = 41.2171 \text{ kPa}$$

$$y_k := \frac{x_k \cdot \gamma_k \cdot P_{sat}(k, T_{sist})}{P_{sist}} = \begin{bmatrix} 0.4073 \\ 0.5927 \end{bmatrix}$$

Puede comprobarse que al asumir no idealidad en la fase líquida se introduce

una fuerte corrección a los valores calculados en idealidad.

Para establecer las condiciones de ELV utilizando la ecuación de **Raoult Modificada** en la fase líquida y agregando los coeficientes de fugacidad para la fase vapor

Las fórmulas de los coeficientes de fugacidad en mezcla desarrolladas en la sección 2.4, para un sistema binario se simplifican a

$$\ln\phi_1 := \frac{P}{R_m \cdot T} \cdot \left(B_{11} + (1 - y_1)^2 \cdot \delta_{12} \right)$$

$$\ln\phi_2 := \frac{P}{R_m \cdot T} \cdot \left(B_{22} + (y_1)^2 \cdot \delta_{21} \right)$$

Debido a que los coeficientes de fugacidad en mezcla son función de la presión, se deberá desarrollar un proceso iterativo para resolver las condiciones de equilibrio líquido vapor.

El resultado obtenido es el siguiente y el procedimiento de cálculo se muestra en el anexo 7

$$Psist = 41.6198 \text{ kPa} \quad y = \begin{bmatrix} 0.4073 \\ 0.5934 \end{bmatrix}$$

Si en vez de los coeficientes de fugacidad en mezcla se utilizan los coeficientes de fugacidad en saturación (PHI) también desarrolladas en la sección 2.4, se simplifican para una mezcla binaria

$$\ln\phi_1 := \frac{B_{11} \cdot (Psist - Psat_1) + (1 - y_1)^2 \cdot \delta_{12} \cdot Psist}{R_m \cdot T}$$

$$\ln\phi_2 := \frac{B_{22} \cdot (Psist - Psat_2) + (y_1)^2 \cdot \delta_{21} \cdot Psist}{R_m \cdot T}$$

El resultado obtenido es el siguiente y el procedimiento de cálculo también se muestra en el anexo 7

$$Psist = 41.4006 \text{ kPa} \quad y = \begin{bmatrix} 0.4073 \\ 0.5919 \end{bmatrix}$$

Los valores experimentales son

$$T_{sist} := 45 \text{ } ^\circ\text{C} \quad P_{sist} := 41.0 \text{ kPa}$$
$$x_1 := 0.5199 \quad y_1 := 0.4065$$

Es importante notar que los resultados obtenidos introduciendo los coeficientes de fugacidad o los coeficientes PHI, introducen muy poca variación en los resultados que si se la aplicación de la ecuación de Raoult modificada que prescinde de estos coeficientes.

En tal sentido, en la mayoría de los casos se puede asumir idealidad en la fase vapor sin introducir mucha variación en los resultados y evitar realizar los cálculos iterativos que complican la resolución del problema.

6.1 Gráficas de ELV no ideal

En una mezcla que contenga vapores y solución líquida coexistiendo en equilibrio, la temperatura y presión son uniformes en todo el recipiente que los contenga. Por ello pueden medirse esas propiedades de estado con instrumentos apropiados, y determinar las composiciones por medio de muestras que proporcionen los valores de las fracciones molares tanto en el vapor (y_i) como en el líquido (x_i).

Por otra parte, en el aspecto teórico se define la fugacidad de las especies presentes en la fase vapor en equilibrio en términos del coeficiente PHI y la presión del sistema

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

Y para la fase condensada la expresión correspondiente de fugacidad, en términos del coeficiente de actividad y la presión de saturación de la especie en consideración es

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

En el equilibrio de fases se cumple la igualdad

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L$$

De tal forma que se plantea la ecuación de equilibrio líquido vapor para sistemas no ideales

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i P_{sat_i}$$

Si se asumen idealidad en el vapor, con buena aproximación al caso real como de demostró en la sección anterior, se obtiene la **ecuación de Raoult modificada** ya

analizada en la sección anterior

$$y_i P = x_i \gamma_i P_{sat_i}$$

Se presenta una ilustración que muestra el método para construir las gráficas de equilibrio liquido vapor no ideal evaluando los coeficientes de actividad en mezcla por el Método UNIFAC y utilizando la ecuación de Raoult modificada.

Ilustración. Se desea construir la gráfica PXY de equilibrio líquido vapor del sistema binario agua (1) / etanol (2) a 100°C

Datos. Se tienen los parámetros UNIFAC y las constantes de Antoine

$$\begin{array}{l} \text{CH3} \\ \text{CH2} \\ \text{OH} \\ \text{H2O} \end{array} R := \begin{bmatrix} 0.9011 \\ 0.6744 \\ 1.0 \\ 0.92 \end{bmatrix} \quad Q := \begin{bmatrix} 0.848 \\ 0.540 \\ 1.2 \\ 1.400 \end{bmatrix}$$

$$\begin{array}{l} \text{CH3} \\ \text{CH2} \\ \text{OH} \\ \text{H2O} \end{array} v := \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 1 \\ 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \alpha := \begin{bmatrix} 0 & 0 & 986.5 & 1318.0 \\ 0 & 0 & 986.5 & 1318.0 \\ 156.4 & 156.4 & 0 & 353.5 \\ 300.0 & 300.0 & -229.1 & 0 \end{bmatrix} \text{K}$$

$$\text{antA} := \begin{bmatrix} 18.3036 \\ 18.9119 \end{bmatrix} \quad \text{antB} := \begin{bmatrix} 3816.44 \\ 3803.98 \end{bmatrix} \quad \text{antC} := \begin{bmatrix} -46.13 \\ -41.68 \end{bmatrix}$$

$$P_{sat_i} := \exp \left(\text{antA}_i - \frac{\text{antB}_i}{\frac{T}{^\circ\text{C}} + 273.15 + \text{antC}_i} \right) \text{mmHg} = \begin{bmatrix} 1.013 \\ 2.261 \end{bmatrix} \text{bar}$$

Aplicando las fórmulas de reparto UNIFAC se evalúa el coeficiente de actividad residual para 41 puntos que servirán para la gráfica

$$\ln \gamma_{i j} := q_i \cdot \left(1 - \ln(L_{i j}) \right) - \sum_{k=1}^{ng} \theta_{k j} \cdot \frac{s_{k i}}{\eta_{k j}} - G_{k i} \cdot \ln \left(\frac{s_{k i}}{\eta_{k j}} \right)$$

$$\ln \gamma_R = \begin{bmatrix} 0.90 & 0.85 & 0.80 & 0.76 & 0.72 & 0.68 & 0.65 & 0.62 & 0.59 & 0.56 & 0.53 \\ 0.00 & 0.00 & 0.00 & 0.01 & 0.01 & 0.01 & 0.02 & 0.03 & 0.03 & 0.04 & 0.05 \end{bmatrix} \dots$$

y el coeficiente de actividad combinatorio

$$\ln \gamma_{ij}^C := 1 - J_{ij} + \ln(J_{ij}) - 5 \cdot q_i \cdot \left(1 - \frac{J_{ij}}{L_{ij}} + \ln\left(\frac{J_{ij}}{L_{ij}}\right) \right)$$

$$\ln \gamma^C = \begin{bmatrix} 0.1408 & 0.1401 & 0.1393 & 0.1384 & 0.1373 & 0.1361 & 0.1347 & 0.1332 & \dots \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0001 & 0.0002 & 0.0004 & 0.0006 & 0.0009 & \dots \end{bmatrix}$$

Finalmente, el valor del coeficiente de actividad

$$\ln \gamma := \ln \gamma^C + \ln \gamma^R \quad \gamma_{ij} := \exp(\ln \gamma_{ij})$$

$$\ln \gamma = \begin{bmatrix} 1.04 & 0.99 & 0.94 & 0.90 & 0.86 & 0.82 & 0.78 & 0.75 & 0.72 & 0.69 & 0.66 & \dots \\ 0.00 & 0.00 & 0.00 & 0.01 & 0.01 & 0.01 & 0.02 & 0.03 & 0.03 & 0.04 & 0.05 & \dots \end{bmatrix}$$

$$\gamma = \begin{bmatrix} 2.82 & 2.68 & 2.56 & 2.45 & 2.35 & 2.27 & 2.19 & 2.12 & 2.05 & 1.99 & 1.93 & \dots \\ 1.00 & 1.00 & 1.00 & 1.01 & 1.01 & 1.01 & 1.02 & 1.03 & 1.03 & 1.04 & 1.05 & \dots \end{bmatrix}$$

Se completan los cálculos evalúan las composiciones x-y

$$y_{ij} := \frac{x_{ij} \cdot \gamma_{ij} \cdot P_{sat_i}}{\sum_{i=1}^{nc} x_{ij} \cdot \gamma_{ij} \cdot P_{sat_i}} \quad P_j := \sum_{i=1}^{nc} x_{ij} \cdot \gamma_{ij} \cdot P_{sat_i}$$

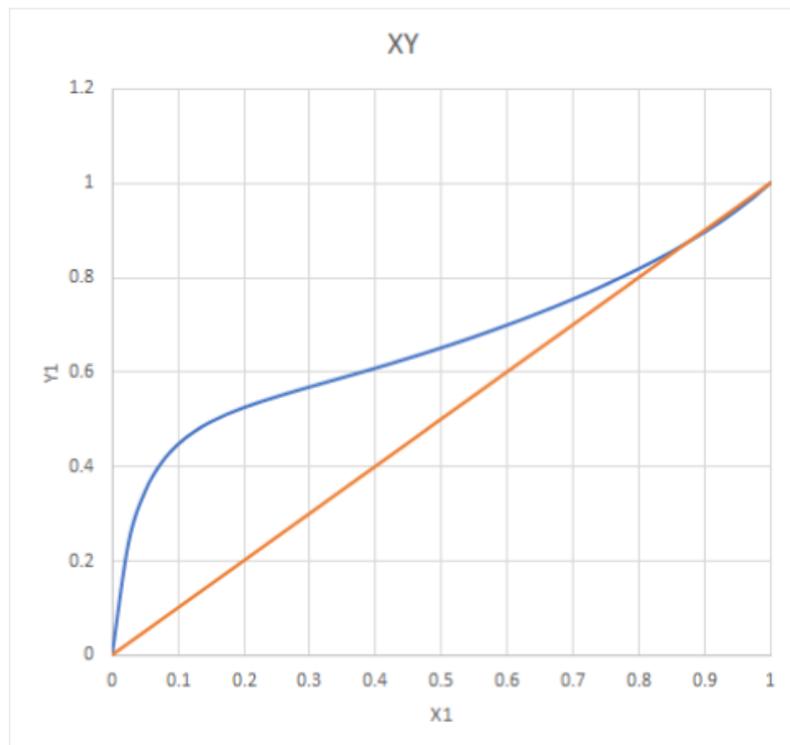
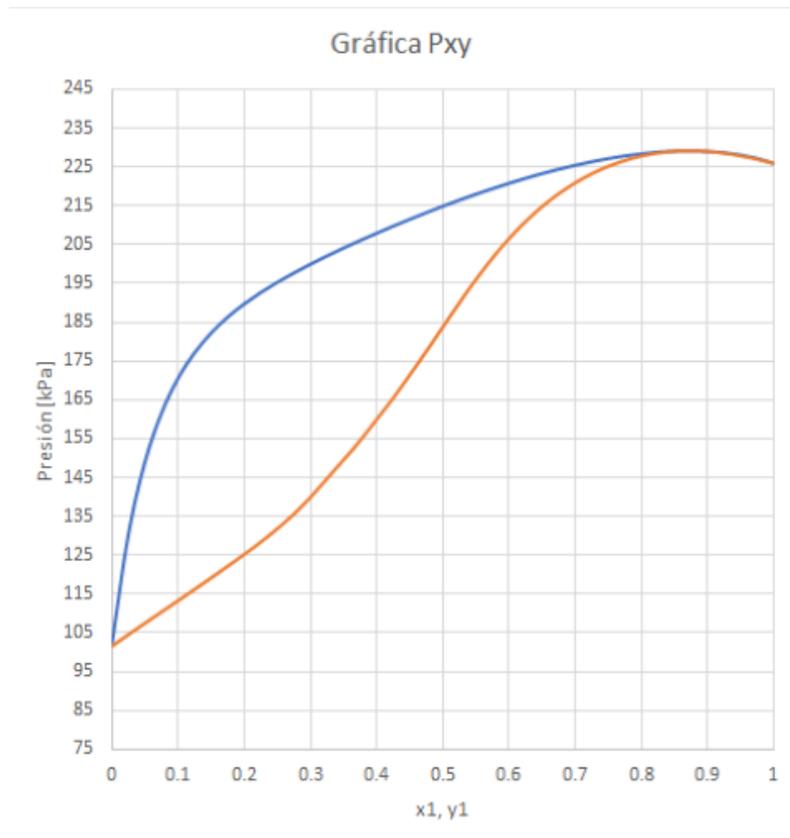
$$x = \begin{bmatrix} 0.00 & 0.03 & 0.05 & 0.08 & 0.10 & 0.13 & 0.15 & 0.18 & 0.20 & 0.23 & 0.25 & \dots \\ 1.00 & 0.98 & 0.95 & 0.93 & 0.90 & 0.88 & 0.85 & 0.83 & 0.80 & 0.78 & 0.75 & \dots \end{bmatrix}$$

$$y = \begin{bmatrix} 0.00 & 0.03 & 0.06 & 0.08 & 0.10 & 0.13 & 0.15 & 0.16 & 0.18 & 0.20 & 0.22 & \dots \\ 1.00 & 0.97 & 0.94 & 0.92 & 0.90 & 0.87 & 0.85 & 0.84 & 0.82 & 0.80 & 0.78 & \dots \end{bmatrix}$$

Y de aquí, las gráficas [P-x-y] y [x-y].

Tanto la gráfica de equilibrio Pxy como la de XY muestran el punto azeotrópico para el sistema agua-etanol en aproximadamente el 86% molar de etanol. Si esta gráfica se construye en base másica mostraría el azeótropo en 95.63% de etanol en agua.

Se incluye en el anexo 08 la codificación de la ilustración realizada con el Solver de SMathStudio.



7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- **O'Connell, J.P. & Haile, J. M.** (2005). Thermodynamics: fundamentals for applications. Cambridge University Press. New York.
- **Polling, Bruce E.; Prausnitz, John M. & O'Connell, John P.** (2000). The properties of Gases and Liquids. 5th edition. McGraw Hill. New York.
- **Salazar, Federico G. (2011)**. Constantes de UNIFAC. Excel.
<https://fgsalazar.net/XLSM/UNIFAC.xlsm>
- **Sandler, Stanley I.** (1999). Chemical and Engineering Thermodynamics. 3rd. edition. John Wiley & Sons. New York.
- **Smith, J.M; Van Ness, H.C.; Abbott, M.M. & Swihart, M. T.** (2022). "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics". 7th edition. McGraw Hill. Boston

ANEXOS

Tabla No. 1. MODELO SIMÉTRICO: MEZCLAS BINARIAS

Componente 1	Componente 2	Rango de Temperatura [°C]	B
Acetona	Benceno	56.1 - 80.1	0.405
	Metanol	56.1 - 64.0	0.56
	Etil Eter	34.6 - 56.1	0.741
Benceno	Metanol	55.5 - 64.6	0.56
	Ciclohexano	80	0.335
Tetradoruro de carbono	Cloroformo	40	0.154
	Ciclohexano	50	0.094
2-Butanona	n-Hexano	50 - 70	1.22
Etanol	Tolueno	76.4 - 110.7	1.757
	Acetato de Etilo	71.7 - 78.3	0.896
Etilbenceno	o-Xileno	136 - 144	0.0081
	m-Xileno	136 - 139	0.0083
	p-Xileno	136 - 138	0.0071
Metanol	Acetato de Etilo	62.1 - 77.1	1.16
	Acetato de Metilo	53.7 - 64.6	1.064
	Tricloroetileno	65 - 87	1.946
	2-Propanol	65 - 82	-0.0754

Fuente: SANDLER, STANLEY. (1989), O'CONNELL, J. & HAILE, J.M. (2004)

Tabla No. 2. MODELO MARGULES: MEZCLAS BINARIAS

Componente 1	Componente 2	Temperatura [°C]	A12	A21
Acetona	Benceno	57.7 – 76.5	0.316	0.461
	Tetracloruro de carbono	56 – 70.8	0.764	0.918
	Cloroformo	57.5 – 64.4	-0.561	-0.84
	Metanol	55.3 – 64.6	0.579	0.618
Benceno	Tetracloruro de carbono	76.6 – 79.9	0.0855	0.121
	Cloroformo	62 – 79.2	-0.167	-0.236
	Metanol	58 – 78.6	1.71	2.293
	n-Hexano	68.6 – 77.9	0.516	0.365
2-Butanona	Cloroformo	62.9 – 79.7	-0.686	-0.85
Etanol	Benceno	67.9 – 76.9	1.472	1.836
	Ciclohexano	65 - 74	1.726	2.473
	n-Hexano	58.1 – 78.3	1.94	2.705
	Tolueno	77 – 110.6	1.571	1.648
Metanol	Cloroformo	53.5 - 63	0.832	1.736
n-Octano	Etilbenceno	125.7 – 136.2	0.201	0.188
1-Propanol	Benceno	77 – 97.2	1.336	1.596
	Etilbenceno	97 – 118.9	1.33	1.239
	n-Hexano	66.2 – 89.6	1.867	1.536
	Acetato de etilo	78 - 96	0.519	0.641
2-Propanol	Acetona	56.8 – 79.8	0.514	0.632
	Benceno	71.8 – 82.4	1.269	1.52
	Acetato de etilo	75.9 – 80.3	0.517	0.476
Tolueno	Fenol	110.5 – 172.7	1.034	0.714

Fuente: O`Connell, John and J. Haille. (2004)

Tabla No. 3. MODELO DE VAN LAAR: MEZCLAS BINARIAS

Componente 1	Componente 2	Temperatura [°C]	B12	B21
Acetaldehido	Agua	19.8 - 100	1.59	1.8
Acetona	Agua	25	1.89	1.66
Acetona	Agua	56.1 - 100	2.05	1.5
Acetona	Metanol	56.1 - 64.6	0.58	0.56
Agua	Fenol	100 - 181	0.83	3.22
Benceno	Isopropanol	71.9 - 82.3	1.36	1.95
Bisulfuro de Carbono	Acetona	39.5 - 56.1	1.28	1.79
Bisulfuro de Carbono	Tetracloruro de Carbono	46.3 - 76.7	0.23	0.16
Etanol	Agua	25	1.54	0.97
Etanol	Benceno	67.0 - 80.1	1.946	1.61
Etanol	Ciclohexano	66.3 - 80.8	2.102	1.729
Etil Acetato	Benceno	71.1 - 80.2	1.15	0.92
Etil Acetato	Tolueno	77.2 - 110.7	0.09	0.58
Etil Eter	Etanol	34.6 - 78.3	0.97	1.27
Isobutano	Furfural	37.8	2.62	3.02
Isobutano	Furfural	51.7	2.51	2.83
Isopropanol	Agua	82.3 - 100	2.4	1.13
Metanol	Agua	25	0.58	0.46
Metanol	Agua	64.6 - 100	0.83	0.51
Metil Acetato	Agua	57.0 - 100	2.99	1.89
n-Hexano	Etanol	59.3 - 78.3	1.57	2.58
n-Propanol	Agua	88.0 - 100	2.53	1.13
Tetracloruro de Carbono	Benceno	76.4 - 80.2	0.12	0.11

Fuente: Sandler, Stanley (1989)

Tabla No. 4. ECUACIÓN DE WILSON: MEZCLAS BINARIAS

SISTEMA		VOLUMEN MOLAR [cm ³ /mol]	PARÁMETROS	
			a ₁₂ [cal/mol]	a ₂₁ [cal/mol]
1	Acetona (1)	74.05	291.27	1,448.01
	Agua (2)	18.07		
2	Metanol (1)	40.73	107.38	469.55
	Agua (2)	18.07		
3	1-Propanol (1)	75.14	775.48	1,351.90
	Agua (2)	18.07		
4	Agua (1)	18.07	1,696.98	-219.39
	1,4-Dioxano (2)	85.71		
5	Metanol (1)	40.73	504.31	196.75
	Acetonitrilo (2)	66.3		
6	Acetona (1)	74.05	-161.88	583.11
	Metanol (2)	40.73		
7	Metil acetato (1)	79.84	-31.19	813.18
	Metanol (2)	40.73		
8	Metanol (1)	40.73	1,734.42	183.04
	Benceno (2)	89.41		
9	Etanol (1)	58.68	1,556.45	210.52
	Tolueno (2)	106.85		
10	Metanol (1)	40.73	-326.819	678.595
	Etanol (2)	58.68		
11	Metanol (1)	40.73	1846.612	-987.209
	1-Propanol (2)	75.14		
12	Etanol (1)	58.68	3108.881	-829.156
	1-Propanol (2)	75.14		

Fuente: Smith, J.M.; Van Ness, H.C. & Abbott, M.M. 2001

Tabla No. 5. ECUACIÓN NRTL: MEZCLAS BINARIAS

SISTEMA	VOLUMEN MOLAR [cm ³ /mol]	b ₁₂ [cal/mol] b ₂₁ [cal/mol] PARÁMETROS NRTL		α
1 Acetona (1) Agua (2)	74.05 18.07	631.05	1,197.41	0.5343
2 Metanol (1) Agua (2)	40.73 18.07	-253.88	845.21	0.2994
3 1-Propanol (1) Agua (2)	75.14 18.07	500.4	1,636.57	0.5081
4 Agua (1) 1,4-Dioxano (2)	18.07 85.71	715.96	548.9	0.292
5 Metanol (1) Acetonitrilo (2)	40.73 66.3	343.7	314.59	0.2981
6 Acetona (1) Metanol (2)	74.05 40.73	184.7	222.64	0.3084
7 Metil acetato (1) Metanol (2)	79.84 40.73	381.46	346.54	0.2965
8 Metanol (1) Benceno (2)	40.73 89.41	730.09	1,175.41	0.4743
9 Etanol (1) Tolueno (2)	58.68 106.85	713.57	1,147.86	0.5292

Fuente: Smith, J.M.; Van Ness, H.C. & Abbott, M.M. (2001)

ANEXO 06. Codificación en Solver SMathStudio para la evaluación de los coeficientes de actividad en mezcla por el Modelo UNIFAC

Evaluar los coeficiente de actividad en mezcla por el Modelo UNIFAC del sistema n-hexano (1) / etanol (2) / metil-ciclo-pentano (3) / benceno (4)

$$T := 334.85 \quad x := \begin{bmatrix} 0.162 \\ 0.068 \\ 0.656 \\ 0.114 \end{bmatrix} \quad \begin{array}{l} nc := 4 \\ i := [1..nc] \\ j := [1..nc] \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{CH3} \\ \text{CH2} \\ \text{CH} \\ \text{ACH} \\ \text{OH} \end{array} R := \begin{bmatrix} 0.9011 \\ 0.6744 \\ 0.4469 \\ 0.5313 \\ 1.0000 \end{bmatrix} \quad Q := \begin{bmatrix} 0.848 \\ 0.540 \\ 0.228 \\ 0.400 \\ 1.200 \end{bmatrix} \quad \begin{array}{l} ng := 5 \\ k := [1..ng] \\ f := [1..ng] \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{CH3} \\ \text{CH2} \\ \text{CH} \\ \text{ACH} \\ \text{OH} \end{array} v := \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 & 0 \\ 4 & 1 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 6 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{array}{l} \text{CH3} \\ \text{CH2} \\ \text{CH} \\ \text{ACH} \\ \text{OH} \end{array} \alpha := \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 61.13 & 986.5 \\ 0 & 0 & 0 & 61.13 & 986.5 \\ 0 & 0 & 0 & 61.13 & 986.5 \\ -11.12 & -11.12 & -11.12 & 0 & 636.1 \\ 156.4 & 156.4 & 156.4 & 89.6 & 0 \end{bmatrix}$$

$$r_i := \sum_{k=1}^{ng} v_{k i} \cdot R_k \quad r = \begin{bmatrix} 4.500 \\ 2.576 \\ 4.046 \\ 3.188 \end{bmatrix}$$

$$q_i := \sum_{k=1}^{ng} v_{k i} \cdot Q_k \quad q = \begin{bmatrix} 3.856 \\ 2.588 \\ 3.236 \\ 2.400 \end{bmatrix}$$

$$J_i := \frac{r_i}{nc} \quad J = \begin{bmatrix} 1.147 \\ 0.657 \\ 1.032 \\ 0.813 \end{bmatrix}$$

$$\sum_{j=1}^{nc} r_j \cdot x_j$$

$$L_i := \frac{q_i}{nc} \quad L = \begin{bmatrix} 1.206 \\ 0.809 \\ 1.012 \\ 0.751 \end{bmatrix}$$

$$\sum_{j=1}^{nc} q_j \cdot x_j$$

$$G_{ki} := v_{ki} \cdot Q_k \quad G = \begin{bmatrix} 1.696 & 0.848 & 0.848 & 0.000 \\ 2.160 & 0.540 & 2.160 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.228 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 2.400 \\ 0.000 & 1.200 & 0.000 & 0.000 \end{bmatrix}$$

$$\Theta_k := \sum_{i=1}^{nc} G_{ki} \cdot x_i \quad \Theta = \begin{bmatrix} 0.889 \\ 1.804 \\ 0.150 \\ 0.274 \\ 0.082 \end{bmatrix}$$

$$\Gamma_{kf} := \exp\left(\frac{-\alpha_{kf}}{T}\right) \quad \Gamma = \begin{bmatrix} 1.00 & 1.00 & 1.00 & 0.83 & 0.05 \\ 1.00 & 1.00 & 1.00 & 0.83 & 0.05 \\ 1.00 & 1.00 & 1.00 & 0.83 & 0.05 \\ 1.03 & 1.03 & 1.03 & 1.00 & 0.15 \\ 0.63 & 0.63 & 0.63 & 0.77 & 1.00 \end{bmatrix}$$

$$s_{ki} := \sum_{f=1}^{ng} G_{fi} \cdot \Gamma_{fk} \quad s = \begin{bmatrix} 3.856 & 2.140 & 3.236 & 2.481 \\ 3.856 & 2.140 & 3.236 & 2.481 \\ 3.856 & 2.140 & 3.236 & 2.481 \\ 3.213 & 2.075 & 2.696 & 2.400 \\ 0.203 & 1.273 & 0.170 & 0.359 \end{bmatrix}$$

$$\eta_k := \sum_{i=1}^{nc} s_{ki} \cdot x_i \quad \eta = \begin{bmatrix} 3.176 \\ 3.176 \\ 3.176 \\ 2.704 \\ 0.272 \end{bmatrix}$$

$$\ln \gamma_i^R := q_i \cdot (1 - \ln(L_i)) - \sum_{k=1}^{ng} \Theta_k \cdot \frac{s_{ki}}{\eta_k} - G_{ki} \cdot \ln\left(\frac{s_{ki}}{\eta_k}\right)$$

$$\ln \gamma_i^C := 1 - J_i + \ln(J_i) - 5 \cdot q_i \cdot \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln\left(\frac{J_i}{L_i}\right)\right)$$

$$\ln \gamma := \ln \gamma^C + \ln \gamma^R \quad \gamma_i := \exp(\ln \gamma_i)$$

$$T = 334.85 \text{ K} \quad x = \begin{bmatrix} 0.16 \\ 0.07 \\ 0.66 \\ 0.11 \end{bmatrix} \quad \gamma = \begin{bmatrix} 1.06 \\ 8.33 \\ 1.04 \\ 1.28 \end{bmatrix} \quad \sum_{i=1}^{nc} x_i \cdot \gamma_i = 1.568$$

ANEXO 07. Codificación en Solver SMathStudio para la evaluación del ELV utilizando la ecuación de Raoult modificada y los coeficientes de fugacidad en mezcla para un sistema binario.

Ilustración. Se tiene una solución de etanol (1) / benceno (2) a 45°C, conteniendo el 51.99% moles de etanol. Determinar el ELV para diferentes casos de no idealidad. Se conocen los coeficientes de actividad de los componentes a la temperatura del sistema $Y_1 = 1.3987$ y $Y_2 = 1.7065$.

$$T_{sist} := 45 \text{ } ^\circ\text{C} = 318.15 \text{ K} \quad x := \begin{bmatrix} 0.5199 \\ 1 - 0.5199 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.52 \\ 0.48 \end{bmatrix}$$

$$N := 2 \quad Y_1 := 1.3987 \quad Y_2 := 1.7065$$

$$antA := \begin{bmatrix} 16.6758 \\ 13.8594 \end{bmatrix} \quad antB := \begin{bmatrix} 3674.49 \\ 2773.78 \end{bmatrix} \quad antC := \begin{bmatrix} 226.45 \\ 220.07 \end{bmatrix}$$

$$Psat(k, T) := \exp \left(antA_k - \frac{antB_k}{\frac{T}{^\circ\text{C}} + antC_k} \right) \text{ kPa}$$

$$Psat(1, Tsist) = 23.09 \text{ kPa} \quad Psat(2, Tsist) = 29.82 \text{ kPa}$$

$$Tmc_{ij} := \sqrt{Tc_i \cdot Tc_j} \cdot (1 - Kp_{ij}) = \begin{bmatrix} 513.9 & 537.4 \\ 537.4 & 562.1 \end{bmatrix} \text{ K}$$

$$zmc_{ij} := \frac{zc_i + zc_j}{2} = \begin{bmatrix} 0.240 & 0.254 \\ 0.254 & 0.268 \end{bmatrix}$$

$$Vmc_{ij} := \left(\frac{Vc_i^{\frac{1}{3}} + Vc_j^{\frac{1}{3}}}{2} \right)^3 = \begin{bmatrix} 170.000 & 210.075 \\ 210.075 & 256.000 \end{bmatrix} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$Pmc_{ij} := zmc_{ij} \cdot R_m \cdot \frac{Tmc_{ij}}{Vmc_{ij}} = \begin{bmatrix} 60.324 & 54.029 \\ 54.029 & 48.922 \end{bmatrix} \text{ bar}$$

$$\omega mc_{ij} := \frac{\omega_i + \omega_j}{2} = \begin{bmatrix} 0.649 & 0.430 \\ 0.430 & 0.210 \end{bmatrix}$$

$$Tmr_{ij} := \frac{T_{sist}}{Tmc_{ij}} = \begin{bmatrix} 0.619 & 0.592 \\ 0.592 & 0.566 \end{bmatrix}$$

Coefficientes viriales

$$B0_{ij} := \left(0.083 - \frac{0.422}{Tmr_{ij} \cdot 1.6} \right) = \begin{bmatrix} -0.826 & -0.893 \\ -0.893 & -0.966 \end{bmatrix}$$

$$B1_{ij} := \left(0.139 - \frac{0.172}{Tmr_{ij} \cdot 4.2} \right) = \begin{bmatrix} -1.150 \text{ K} & -1.417 \text{ K} \\ -1.417 \text{ K} & -1.738 \text{ K} \end{bmatrix} \text{K}^{-1}$$

$$B_{ij} := R_m \cdot \frac{Tmc_{ij}}{Pmc_{ij}} \cdot (B0_{ij} + \omega mc_{ij} \cdot B1_{ij}) = \begin{bmatrix} -1113.68 \text{ K} & -1242.11 \text{ K} \\ -1242.11 \text{ K} & -1271.36 \text{ K} \end{bmatrix} \frac{\text{cm}^3}{\text{K mol}}$$

$$\delta_{ij} := 2 \cdot B_{ij} - B_{ii} - B_{jj} = \begin{bmatrix} 0.000 & -99.186 \text{ K} \\ -99.186 \text{ K} & 0.000 \text{ K} \end{bmatrix} \frac{\text{cm}^3}{\text{K mol}}$$

$$B_{ij} := R_m \cdot \frac{Tmc_{ij}}{Pmc_{ij}} \cdot (B0_{ij} + \omega mc_{ij} \cdot B1_{ij})$$

$$B_{ij} = \begin{bmatrix} -1113.68 \text{ K} & -1242.11 \text{ K} \\ -1242.11 \text{ K} & -1271.36 \text{ K} \end{bmatrix} \frac{\text{cm}^3}{\text{K mol}}$$

$$\delta_{ij} := 2 \cdot B_{ij} - B_{ii} - B_{jj}$$

$$\delta_{ij} = \begin{bmatrix} 0.000 & -99.186 \text{ K} \\ -99.186 \text{ K} & 0.000 \text{ K} \end{bmatrix} \frac{\text{cm}^3}{\text{K mol}}$$

RAOULT IDEAL

$$Psist := \sum_{i=1}^N x_i \cdot Psat(i, Tsist) = 26.32 \text{ kPa}$$

$$y_k := \frac{x_k \cdot Psat(k, Tsist)}{Psist} = \begin{bmatrix} 0.4561 \\ 0.5439 \end{bmatrix}$$

RAOULT MODIFICADA

$$P_{sist} := \sum_{i=1}^N x_i \cdot \gamma_i \cdot P_{sat}(i, T_{sist}) = 41.2171 \text{ kPa}$$

$$y_k := \frac{x_k \cdot \gamma_k \cdot P_{sat}(k, T_{sist})}{P_{sist}} = \begin{bmatrix} 0.4073 \\ 0.5927 \end{bmatrix}$$

RAOULT MODIFICADA Y ϕ^l

```

ELV :=
P0 := sum_{i=1}^N x_i * gamma_i * Psat(i, Tsist)
phi1 := 1
phi2 := 1
for i in [1..20]
    y1 := (x_1 * gamma_1 * Psat(1, Tsist)) / (phi1 * P0)
    y2 := ((1 - x_1) * gamma_2 * Psat(2, Tsist)) / (phi2 * P0)
    P1 := (x_1 * gamma_1 * Psat(1, Tsist)) / (phi1 * y1)
    phi1 := exp( (P1 / (R_m * (Tsist + 273.15 K))) * (B_11 + (1 - y1)^2 * delta_12) )
    phi2 := exp( (P1 / (R_m * (Tsist + 273.15 K))) * (B_22 + (y1)^2 * delta_21) )
    P0 := (x_1 * gamma_1 * Psat(1, Tsist)) / (phi1 * y1)
    if |P0 - P1| < 0.0001 kPa
        break
    [ P1 / kPa, phi1, y1, phi2, y2 ]
    
```

TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO
 Federico G. Salazar

$$Psist := ELV_1 \text{ kPa} = 41.6198 \text{ kPa}$$

$$\phi_1 := ELV_2 = 0.9903 \quad y_1 := ELV_3 = 0.4073$$

$$\phi_2 := ELV_4 = 0.9892 \quad y_2 := ELV_5 = 0.5934 \quad y := \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \end{bmatrix}$$

$$Psist = 41.6198 \text{ kPa} \quad y = \begin{bmatrix} 0.4073 \\ 0.5934 \end{bmatrix}$$

COEFICIENTES PHI

```

ELVPHI :=
P0 :=  $\sum_{i=1}^N x_i \cdot \gamma_i \cdot Psat(i, Tsist)$ 
phi1 := 1
phi2 := 1
for i ∈ [1..20]
     $y_1 := \frac{x_1 \cdot \gamma_1 \cdot Psat(1, Tsist)}{\phi_1 \cdot P0}$ 
     $y_2 := \frac{(1 - x_1) \cdot \gamma_2 \cdot Psat(2, Tsist)}{\phi_2 \cdot P0}$ 
     $P1 := \frac{x_1 \cdot \gamma_1 \cdot Psat(1, Tsist)}{\phi_1 \cdot y_1}$ 
     $\phi_1 := \exp\left(\frac{B_{11} \cdot (P1 - Psat(1, Tsist)) + (1 - y_1)^2 \cdot \delta_{12} \cdot P1}{R_m \cdot (Tsist + 273.15 \text{ K})}\right)$ 
     $\phi_2 := \exp\left(\frac{B_{22} \cdot (P1 - Psat(2, Tsist)) + (y_1)^2 \cdot \delta_{21} \cdot P1}{R_m \cdot (Tsist + 273.15 \text{ K})}\right)$ 
     $P0 := \frac{x_1 \cdot \gamma_1 \cdot Psat(1, Tsist)}{\phi_1 \cdot y_1}$ 
    if |P0 - P1| < 0.0001 kPa
        break
     $\left[ \frac{P1}{\text{kPa}} \quad \phi_1 \quad y_1 \quad \phi_2 \quad y_2 \right]$ 
    
```

$$\begin{aligned}
 Psist &:= ELVPHI_1 \text{ kPa} = 41.4006 \text{ kPa} \\
 \phi_1 &:= ELVPHI_2 = 0.9956 \quad y_1 := ELVPHI_3 = 0.4073 \\
 \phi_2 &:= ELVPHI_4 = 0.9969 \quad y_2 := ELVPHI_5 = 0.5919 \quad y := \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \end{bmatrix} \\
 Psist &= 41.4006 \text{ kPa} \quad y = \begin{bmatrix} 0.4073 \\ 0.5919 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

Valores experimentales

$$\begin{aligned}
 Tsist &:= 45 \text{ }^\circ\text{C} \quad Psist := 41.0 \text{ kPa} \\
 x_1 &:= 0.5199 \quad y_1 := 0.4065
 \end{aligned}$$

ANEXO 08. Codificación en Solver SMATHStudio para la evaluación construcción de gráficas ELV utilizando la ecuación de Raoult modificada y los coeficientes de fugacidad UNIFAC en mezcla para un sistema binario

Evaluar los coeficiente de actividad en mezcla por el Modelo UNIFAC del sistema agua (1) / etanol (2)

$$\begin{aligned}
 T &:= 100 \text{ }^\circ\text{C} & nc &:= 2 & np &:= 41 \\
 & & i &:= [1..nc] & j &:= [1..np] \\
 x &:= \begin{cases} x_{11} := 0 \\ \text{for } j \in [1..np] \\ \quad \begin{cases} x_{1j+1} := x_{1j} + 0.025 \\ x_{2j} := 1 - x_{1j} \end{cases} \\ x \end{cases} & ng &:= 4 \\
 & & k &:= [1..ng] \\
 & & f &:= [1..ng]
 \end{aligned}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{CH}_3 \\
 \text{CH}_2 \\
 \text{OH} \\
 \text{H}_2\text{O}
 \end{array}
 R := \begin{bmatrix} 0.9011 \\ 0.6744 \\ 1.0 \\ 0.92 \end{bmatrix}
 \quad
 Q := \begin{bmatrix} 0.848 \\ 0.540 \\ 1.2 \\ 1.400 \end{bmatrix}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{CH}_3 \\
 \text{CH}_2 \\
 \text{OH} \\
 \text{H}_2\text{O}
 \end{array}
 v := \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 1 \\ 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}
 \quad
 \alpha := \begin{bmatrix} 0 & 0 & 986.5 & 1318.0 \\ 0 & 0 & 986.5 & 1318.0 \\ 156.4 & 156.4 & 0 & 353.5 \\ 300.0 & 300.0 & -229.1 & 0 \end{bmatrix} \text{K}$$

$$G_{ki} := v_{ki} \cdot Q_k
 \quad
 G = \begin{bmatrix} 0.000 & 0.848 \\ 0.000 & 0.540 \\ 0.000 & 1.200 \\ 1.400 & 0.000 \end{bmatrix}$$

Se evalúan los parámetros de reparto de UNIFAC

$$r_i := \sum_{k=1}^{ng} v_{ki} \cdot R_k
 \quad
 r = \begin{bmatrix} 0.920 \\ 2.576 \end{bmatrix}$$

$$q_i := \sum_{k=1}^{ng} v_{ki} \cdot Q_k
 \quad
 q = \begin{bmatrix} 1.400 \\ 2.588 \end{bmatrix}$$

$$J_{ij} := \frac{r_i}{\sum_{i=1}^{nc} r_i \cdot x_{ij}}$$

$$J = \begin{bmatrix} 0.357 & 0.363 & 0.369 & 0.375 & 0.382 & 0.388 & 0.395 & 0.402 & 0.410 & \dots \\ 1.000 & 1.016 & 1.033 & 1.051 & 1.069 & 1.087 & 1.107 & 1.127 & 1.148 & \dots \end{bmatrix}$$

$$L_{ij} := \frac{q_i}{nc \sum_{i=1}^{nc} q_i \cdot x_{ij}}$$

$$L = \begin{bmatrix} 0.541 & 0.547 & 0.554 & 0.560 & 0.567 & 0.574 & 0.581 & 0.588 & 0.596 & \dots \\ 1.000 & 1.012 & 1.023 & 1.036 & 1.048 & 1.061 & 1.074 & 1.087 & 1.101 & \dots \end{bmatrix}$$

$$\theta_{kj} := \sum_{i=1}^{nc} G_{ki} \cdot x_{ij}$$

$$\theta = \begin{bmatrix} 0.848 & 0.827 & 0.806 & 0.784 & 0.763 & 0.742 & 0.721 & 0.700 & 0.678 & \dots \\ 0.540 & 0.527 & 0.513 & 0.500 & 0.486 & 0.473 & 0.459 & 0.446 & 0.432 & \dots \\ 1.200 & 1.170 & 1.140 & 1.110 & 1.080 & 1.050 & 1.020 & 0.990 & 0.960 & \dots \\ 0.000 & 0.035 & 0.070 & 0.105 & 0.140 & 0.175 & 0.210 & 0.245 & 0.280 & \dots \end{bmatrix}$$

$$\Gamma_{kf} := \exp\left(\frac{-\alpha_{kf}}{T}\right) \quad \Gamma = \begin{bmatrix} 1.00 & 1.00 & 0.07 & 0.03 \\ 1.00 & 1.00 & 0.07 & 0.03 \\ 0.66 & 0.66 & 1.00 & 0.39 \\ 0.45 & 0.45 & 1.85 & 1.00 \end{bmatrix}$$

$$s_{ki} := \sum_{f=1}^{ng} G_{fi} \cdot \Gamma_{fk} \quad s = \begin{bmatrix} 0.627 & 2.177 \\ 0.627 & 2.177 \\ 2.587 & 1.299 \\ 1.400 & 0.506 \end{bmatrix}$$

$$\eta_{kj} := \sum_{i=1}^{nc} s_{ki} \cdot x_{ij}$$

$$\eta = \begin{bmatrix} 2.177 & 2.138 & 2.100 & 2.061 & 2.022 & 1.983 & 1.945 & 1.906 & 1.867 & \dots \\ 2.177 & 2.138 & 2.100 & 2.061 & 2.022 & 1.983 & 1.945 & 1.906 & 1.867 & \dots \\ 1.299 & 1.331 & 1.363 & 1.395 & 1.427 & 1.460 & 1.492 & 1.524 & 1.556 & \dots \\ 0.506 & 0.528 & 0.551 & 0.573 & 0.595 & 0.618 & 0.640 & 0.662 & 0.685 & \dots \end{bmatrix}$$

Se calculan los coeficientes de actividad residuales y combinatorios y los coeficientes de actividad UNIFAC, para un número determinado de puntos de la gráfica

$$\ln \gamma_{ij}^R := q_i \cdot \left(1 - \ln(L_{ij}) \right) - \sum_{k=1}^{ng} \theta_{kj} \cdot \frac{s_{ki}}{\eta_{kj}} - G_{ki} \cdot \ln \left(\frac{s_{ki}}{\eta_{kj}} \right)$$

$$\ln \gamma^R = \begin{bmatrix} 0.90 & 0.85 & 0.80 & 0.76 & 0.72 & 0.68 & 0.65 & 0.62 & 0.59 & 0.56 & 0.53 & \dots \\ 0.00 & 0.00 & 0.00 & 0.01 & 0.01 & 0.01 & 0.02 & 0.03 & 0.03 & 0.04 & 0.05 & \dots \end{bmatrix}$$

$$\ln \gamma_{ij}^C := 1 - J_{ij} + \ln(J_{ij}) - 5 \cdot q_i \cdot \left(1 - \frac{J_{ij}}{L_{ij}} + \ln \left(\frac{J_{ij}}{L_{ij}} \right) \right)$$

$$\ln \gamma^C = \begin{bmatrix} 0.1408 & 0.1401 & 0.1393 & 0.1384 & 0.1373 & 0.1361 & 0.1347 & 0.1332 & \dots \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0001 & 0.0002 & 0.0004 & 0.0006 & 0.0009 & \dots \end{bmatrix}$$

$$\ln \gamma := \ln \gamma^C + \ln \gamma^R \quad \gamma_{ij} := \exp(\ln \gamma_{ij})$$

$$\ln \gamma = \begin{bmatrix} 1.04 & 0.99 & 0.94 & 0.90 & 0.86 & 0.82 & 0.78 & 0.75 & 0.72 & 0.69 & 0.66 & \dots \\ 0.00 & 0.00 & 0.00 & 0.01 & 0.01 & 0.01 & 0.02 & 0.03 & 0.03 & 0.04 & 0.05 & \dots \end{bmatrix}$$

$$\gamma = \begin{bmatrix} 2.82 & 2.68 & 2.56 & 2.45 & 2.35 & 2.27 & 2.19 & 2.12 & 2.05 & 1.99 & 1.93 & \dots \\ 1.00 & 1.00 & 1.00 & 1.01 & 1.01 & 1.01 & 1.02 & 1.03 & 1.03 & 1.04 & 1.05 & \dots \end{bmatrix}$$

$$\text{antA} := \begin{bmatrix} 18.3036 \\ 18.9119 \end{bmatrix} \quad \text{antB} := \begin{bmatrix} 3816.44 \\ 3803.98 \end{bmatrix} \quad \text{antC} := \begin{bmatrix} -46.13 \\ -41.68 \end{bmatrix}$$

$$P_{sat_i} := \exp \left(\text{antA}_i - \frac{\text{antB}_i}{\frac{T}{^\circ\text{C}} + 273.15 + \text{antC}_i} \right) \text{mmHg} = \begin{bmatrix} 1.013 \\ 2.261 \end{bmatrix} \text{bar}$$

Se establecen los valores de x, y y la presión de equilibrio

$$y_{ij} := \frac{x_{ij} \cdot \gamma_{ij} \cdot P_{sat_i}}{\sum_{i=1}^{nc} x_{ij} \cdot \gamma_{ij} \cdot P_{sat_i}} \quad P_j := \sum_{i=1}^{nc} x_{ij} \cdot \gamma_{ij} \cdot P_{sat_i}$$

$$x = \begin{bmatrix} 0.00 & 0.03 & 0.05 & 0.08 & 0.10 & 0.13 & 0.15 & 0.18 & 0.20 & 0.23 & 0.25 & \dots \\ 1.00 & 0.98 & 0.95 & 0.93 & 0.90 & 0.88 & 0.85 & 0.83 & 0.80 & 0.78 & 0.75 & \dots \end{bmatrix}$$

$$y = \begin{bmatrix} 0.00 & 0.03 & 0.06 & 0.08 & 0.10 & 0.13 & 0.15 & 0.16 & 0.18 & 0.20 & 0.22 & \dots \\ 1.00 & 0.97 & 0.94 & 0.92 & 0.90 & 0.87 & 0.85 & 0.84 & 0.82 & 0.80 & 0.78 & \dots \end{bmatrix}$$

Se realiza la interfase con una hoja Excel para graficar los puntos obtenidos

$$\text{excel_IN} \left(\text{"save:no", "EQUILIBRIO-GRAFICAS-UNIFAC.xlsx", "Hoja1", "C4", \frac{T}{^{\circ}\text{C}} \right) = 1.00$$

$$\text{excel_IN} \left(\text{"save:no", "EQUILIBRIO-GRAFICAS-UNIFAC.xlsx", "Hoja1", "b6:b465", \frac{P}{\text{kPa}} \right) = 1.00$$

$$\text{excel_IN} \left(\text{"save:no", "EQUILIBRIO-GRAFICAS-UNIFAC.xlsx", "Hoja1", "E6:AA6", x_{2j} \right) = 1.00$$

$$\text{excel_IN} \left(\text{"save:no", "EQUILIBRIO-GRAFICAS-UNIFAC.xlsx", "Hoja1", "E7:AA7", y_{2j} \right) = 1.00$$

Hoja Excel con las gráficas de equilibrio ELV no ideal. El Excel tiene que estar en el mismo directorio del programa SMathSolver

