

TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO
CAPÍTULO II
PRIMERA PARTE. SISTEMAS NO IDEALES
FUGACIDAD Y ACTIVIDAD

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. [Coefficientes de Actividad para mezclas líquidas no ideales](#)
 - 3.1. [Propiedades en exceso](#)
 - 3.2. [Coefficientes 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. [Coefficientes de Actividad de Soluciones No Ideales a partir de datos experimentales](#)
4. [Gráficas de ELV para sistemas binarios](#)
5. [Referencias bibliográficas](#)

[ANEXOS](#)

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 la relación de sus propiedades

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

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

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

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	·kPa	$H :=$	3076.8 3064.8 3052.1 3025.0 2995.1 2962.0 2925.5 2885.0 2839.4 2786.8 2751.0	· $\frac{\text{J}}{\text{g}}$	$S :=$	10.3450 7.4614 7.1251 6.7696 6.5422 6.3642 6.2105 6.0692 5.9327 5.7942 5.7081	· $\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{K}}$
--------	--	------	--------	--	-------------------------------	--------	---	--

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

$$fsat := fV(11)$$

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

$$\phi_{sat} = 0.7846$$

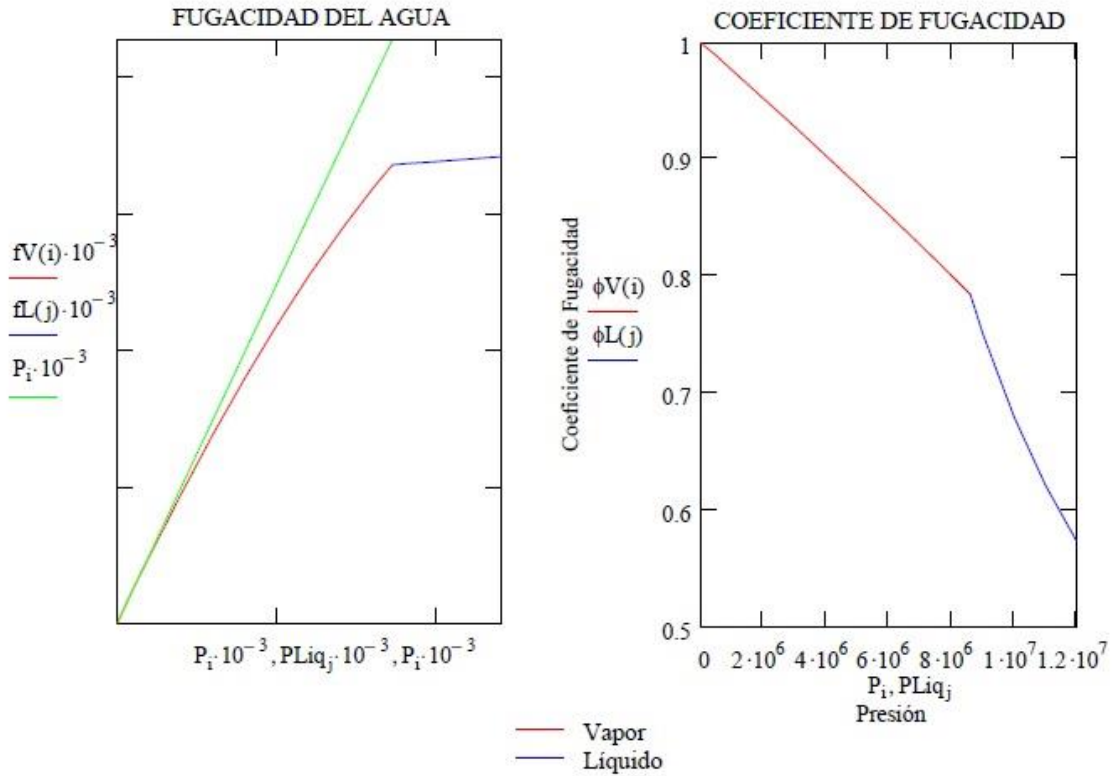
Evaluando para la fase líquida,

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

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 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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\omega := 0.191$$

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

$$Tr = 1.127$$

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

$$Pr = 1.731$$

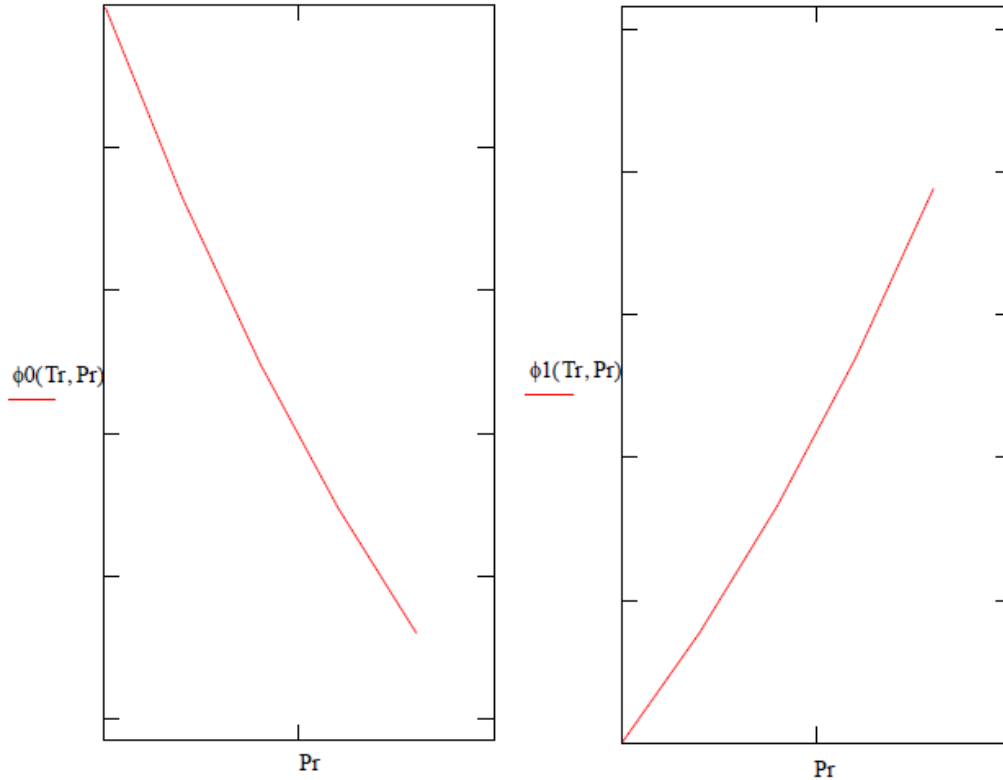
$$\phi_0(Tr, Pr) = 0.665$$

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

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

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 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:

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

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

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

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

$$b = \frac{G_0^E + a(T_0 \ln T_0 - T_0) - c}{T_0} = \frac{384.5 - 2.86(298.15 \ln 298.15 - 298.15) - 1750.6}{298.15} = -18.0171 \text{ J/mol K}$$

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
- \hat{f}_i = 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

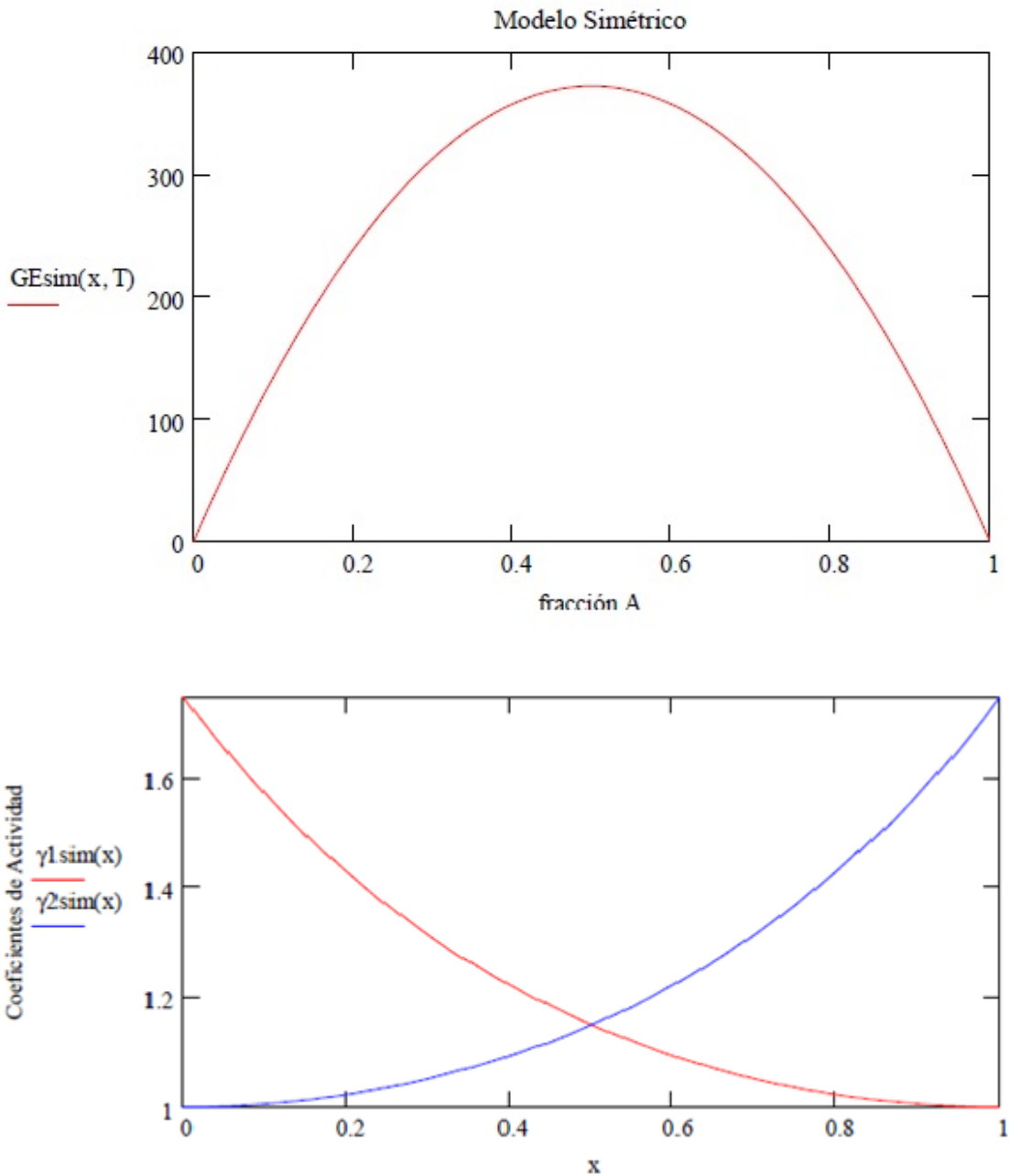
$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \gamma_2^\infty = B$$

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

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

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

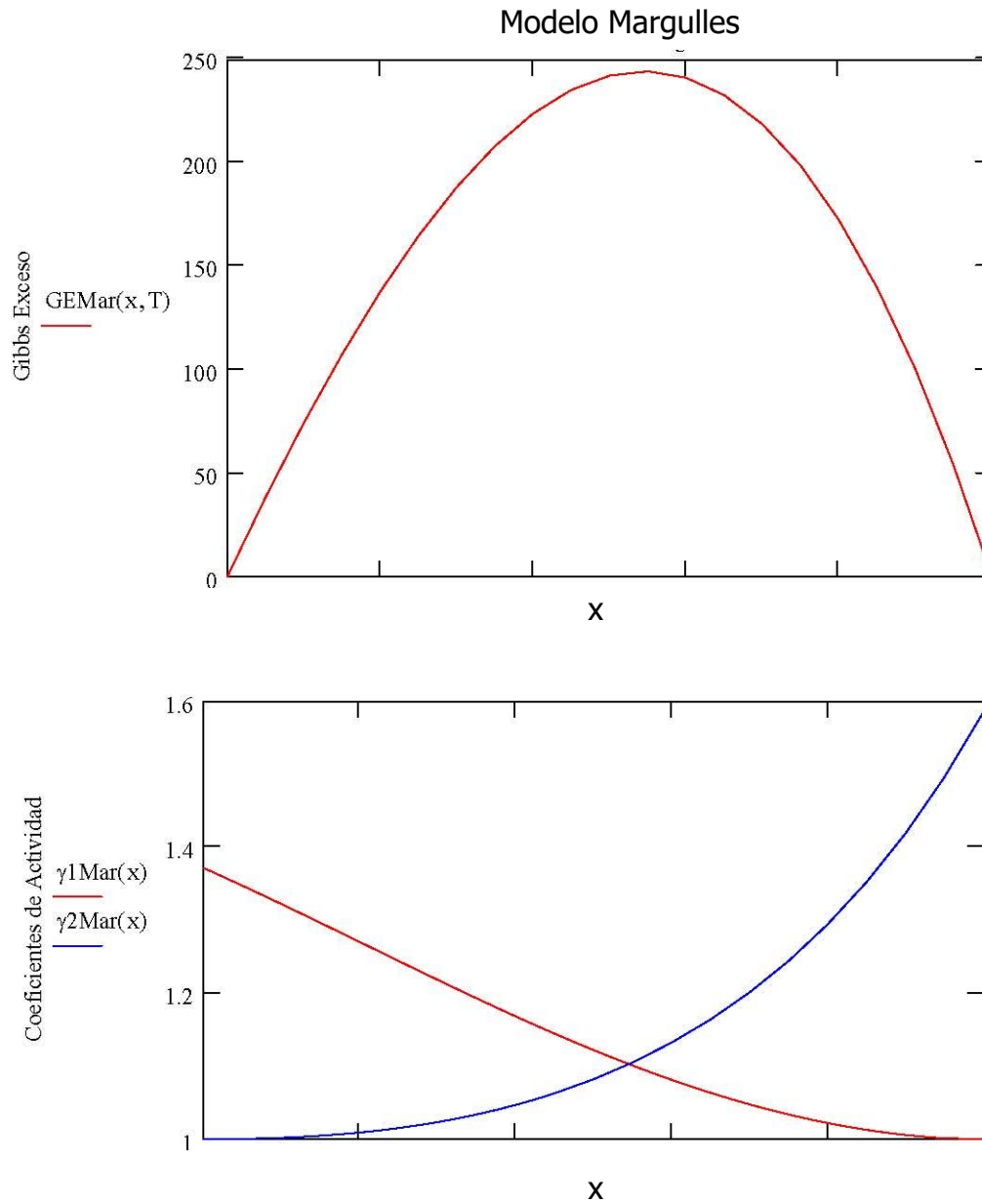
$$\gamma_{2Mar}(x) := \exp \left[(x)^2 \cdot [A_{21} + 2 \cdot (A_{12} - A_{21}) \cdot (1 - x)] \right]$$

Además, para fracciones molares igual a la unidad

$$\ln \gamma_1^\infty = A_{12} \quad \ln \gamma_2^\infty = A_{21}$$

Una grafica 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



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

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

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

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

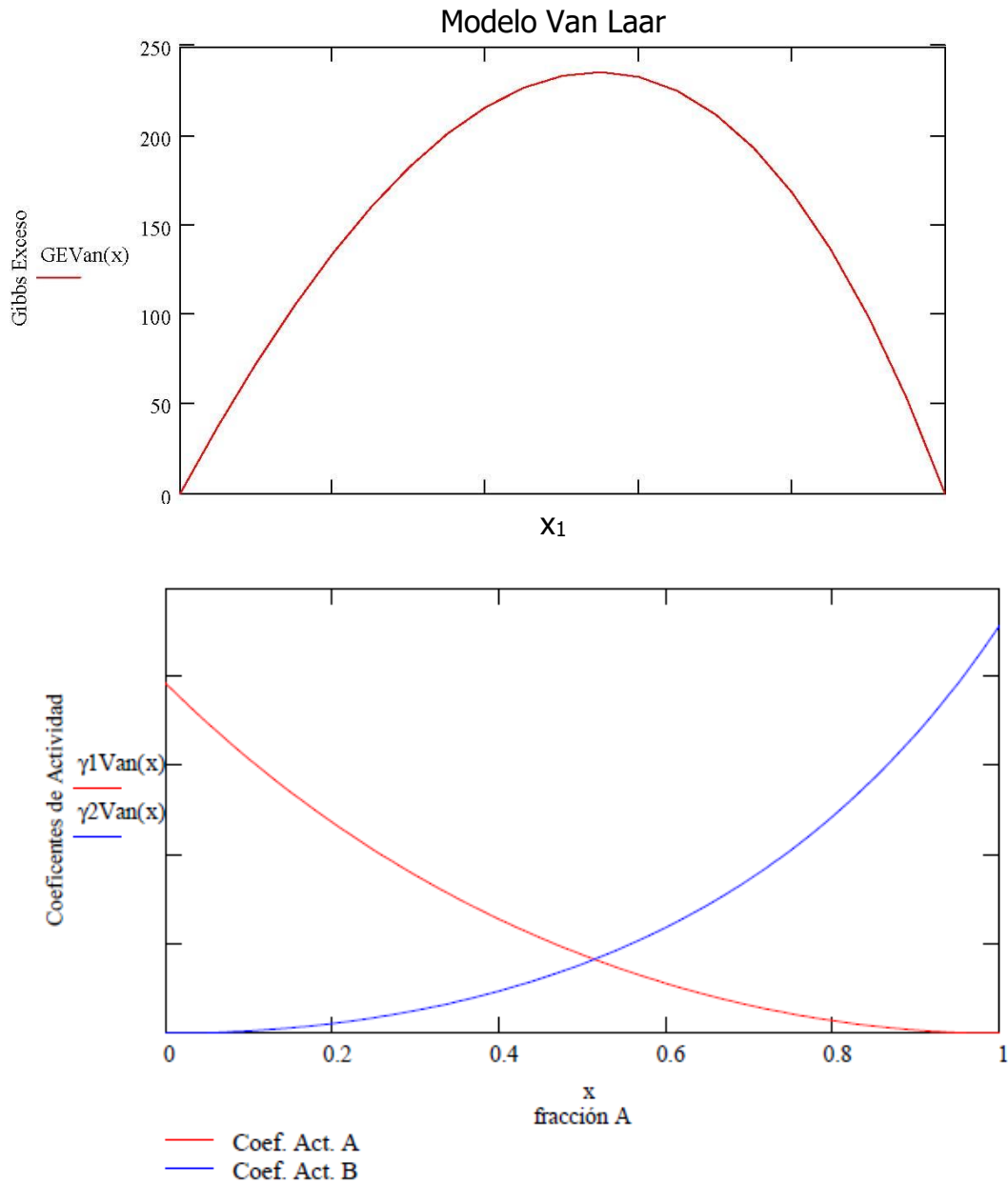
$$\text{GEVan}(x) := \frac{x \cdot (1 - x) \cdot R \cdot T \cdot (A_{12} \cdot A_{21})}{A_{12} \cdot x + A_{21} \cdot (1 - x)}$$

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

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

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

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

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

Energías de interacción	$\Lambda_{12} := -161.88 \cdot \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$	$\Lambda_{21} := 583.11 \cdot \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$
-------------------------	---	--

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

$$A_{12} = 0.709$$

$$A_{21} = 0.727$$

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

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

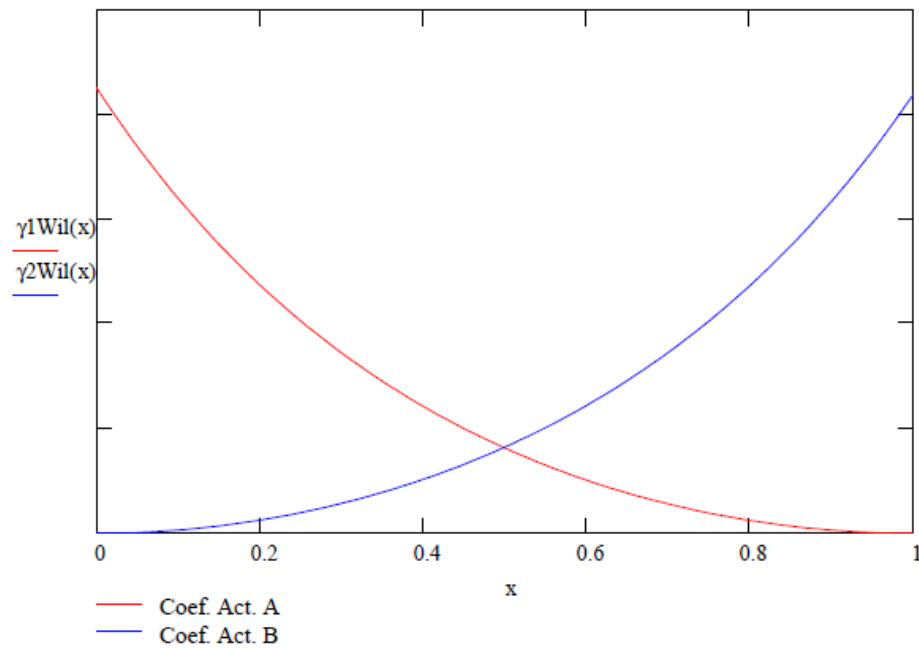
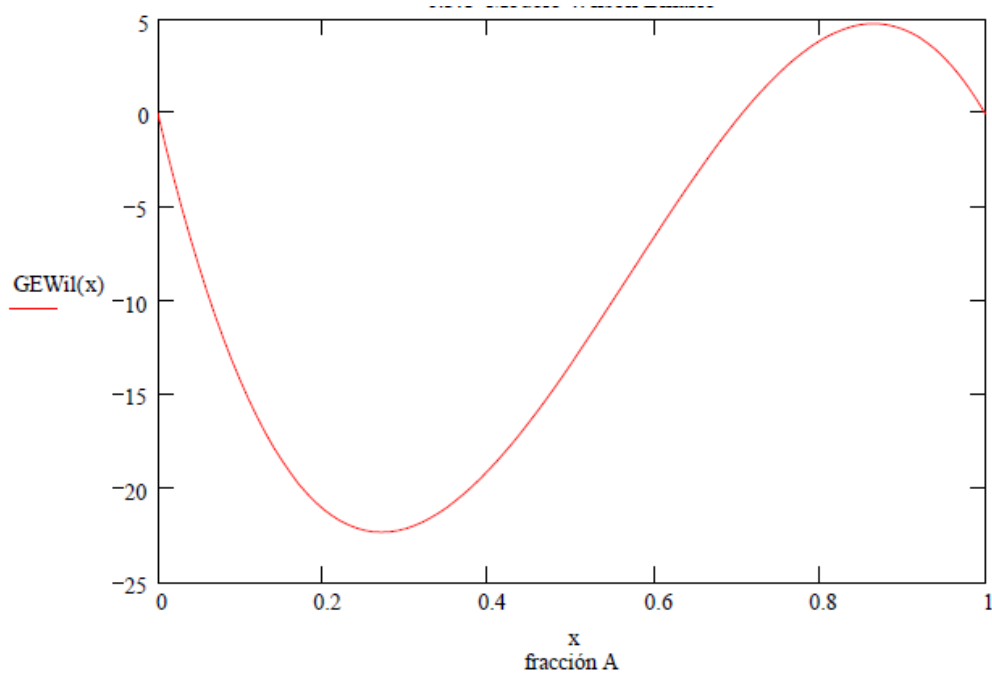
La expresión de la energía libre en exceso en función de la composición de x_1 es la siguiente

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

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

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

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

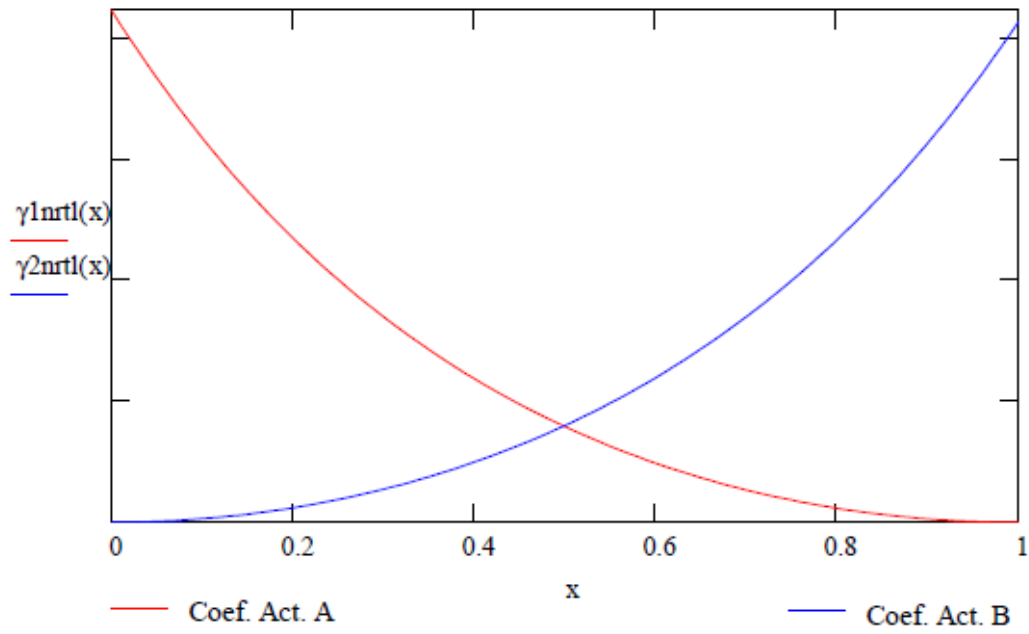
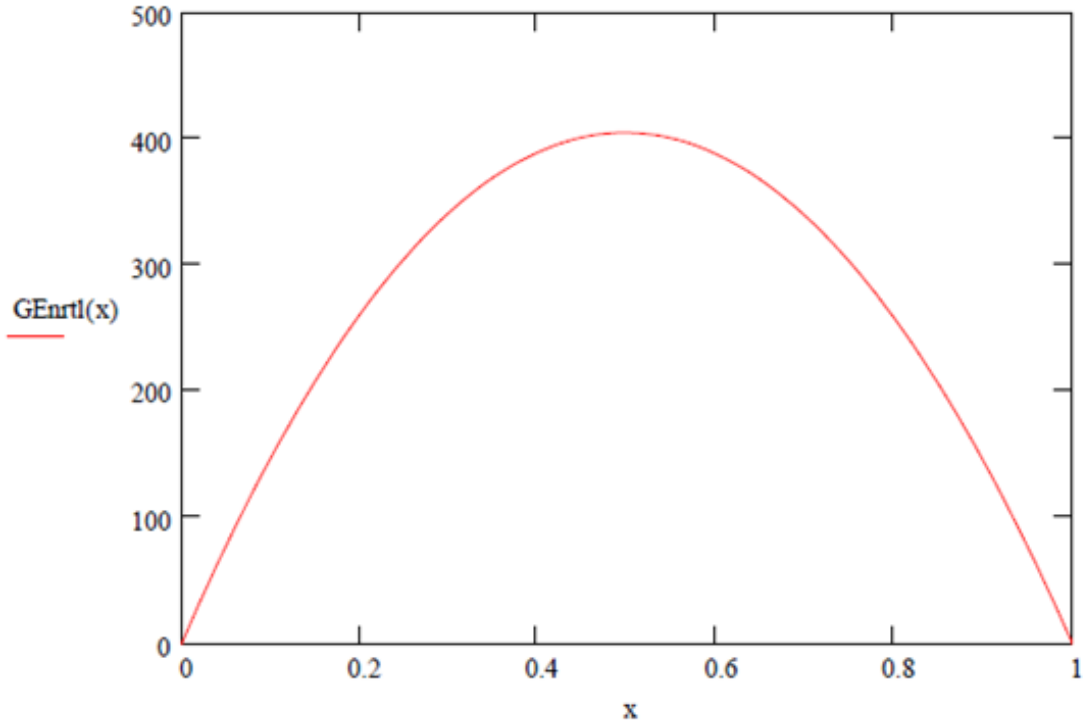
$$\gamma_{1\text{nrtl}}(x) := \exp \left[(1 - x)^2 \cdot \left[\lambda_{21} \cdot \left[\frac{G_{21}}{x + G_{21} \cdot (1 - x)} \right]^2 + \frac{G_{12} \cdot \lambda_{12}}{(1 - x) + G_{12} \cdot x} \right] \right]$$

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

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

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

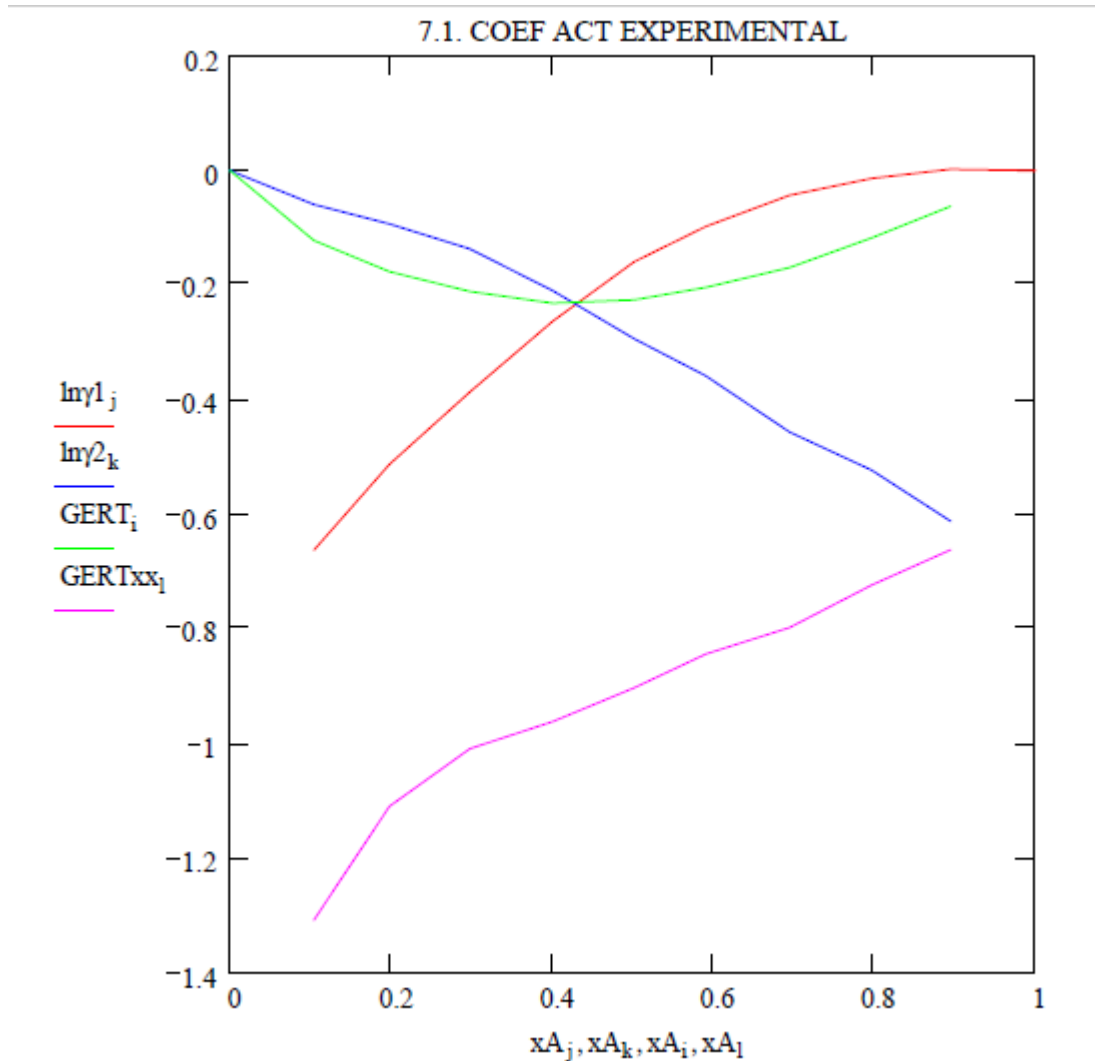
$$T := 323.15 \cdot \text{K} \quad \text{Psat}(j, T) := \exp\left(\text{antA}_j - \frac{\text{antB}_j}{T + \text{antC}_j}\right) \cdot \text{mmHg}$$

$x_A :=$	0.000	$y_A :=$	0.000	$P :=$	$\frac{\text{Psat}(2, T)}{\text{kPa}}$	·kPa	73.106	kPa	Psat(2, T) = 73.106 kPa	
	0.104		0.066		66.11		Presión de saturación del cloroformo			
	0.198		0.153		63.07					
	0.298		0.269		61.25					
	0.401		0.414		60.60					
	0.502		0.562		62.01					
	0.591		0.676		64.53					
	0.695		0.793		68.29					
	0.797		0.879		72.75					Presión de saturación de la acetona
	0.895		0.946		77.13					
	1.000		1.000		$\frac{\text{Psat}(1, T)}{\text{kPa}}$					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.

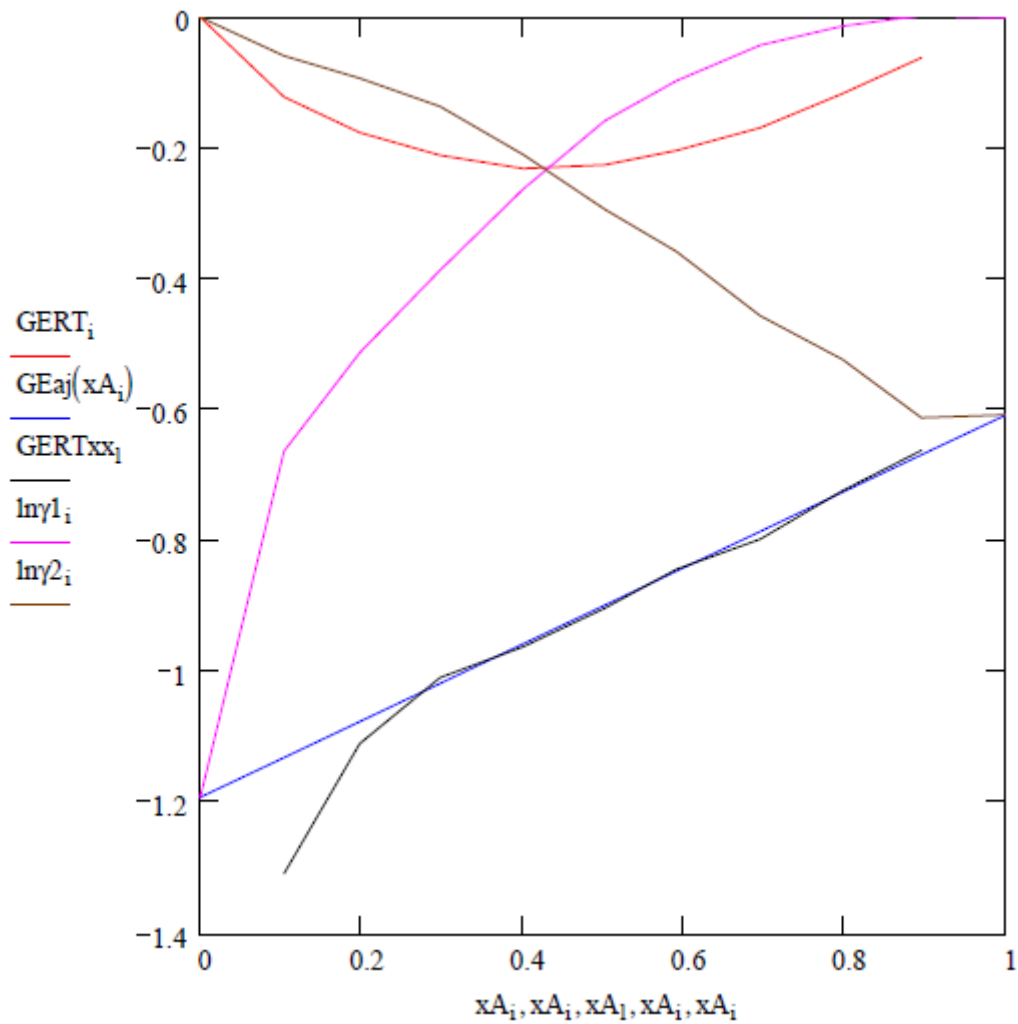
```

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

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

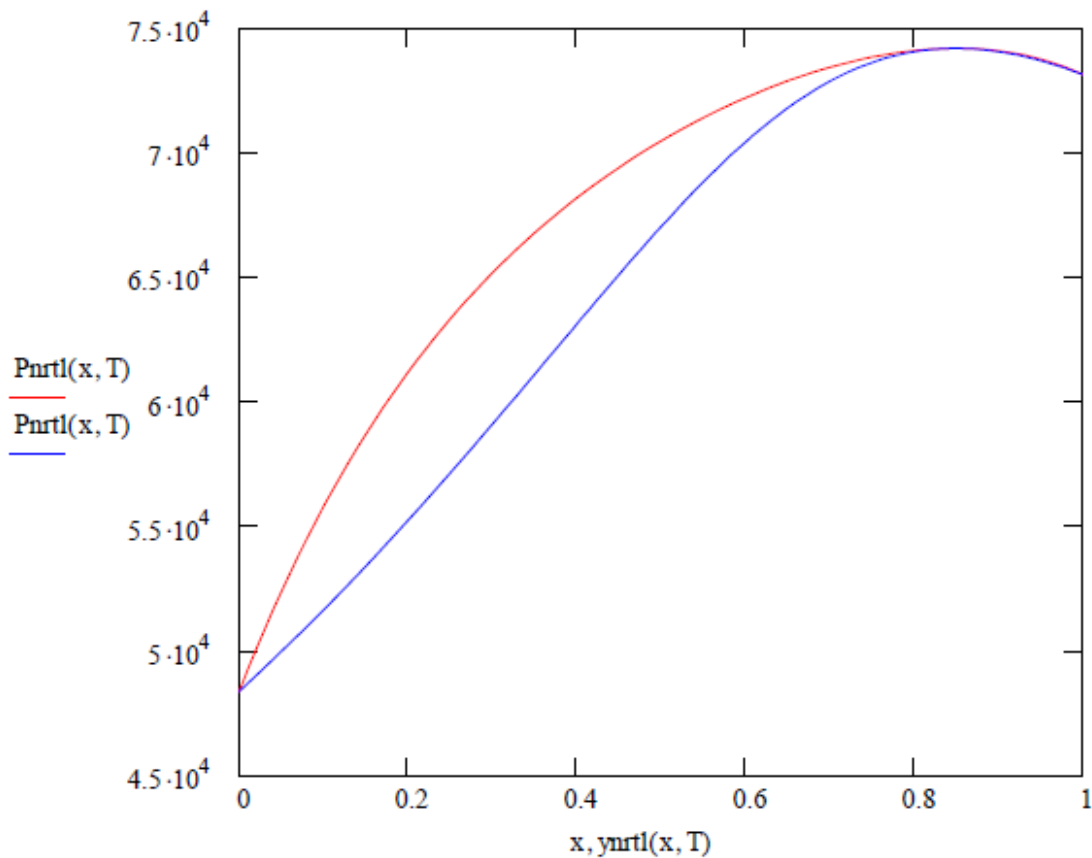
$$y_{\text{Wil}}(x, T) := \frac{x \cdot \gamma_{1\text{Wil}}(x) \cdot P_{\text{sat1}}(T)}{P_{\text{Wil}}(x, T)}$$

Modelo NRTL binario

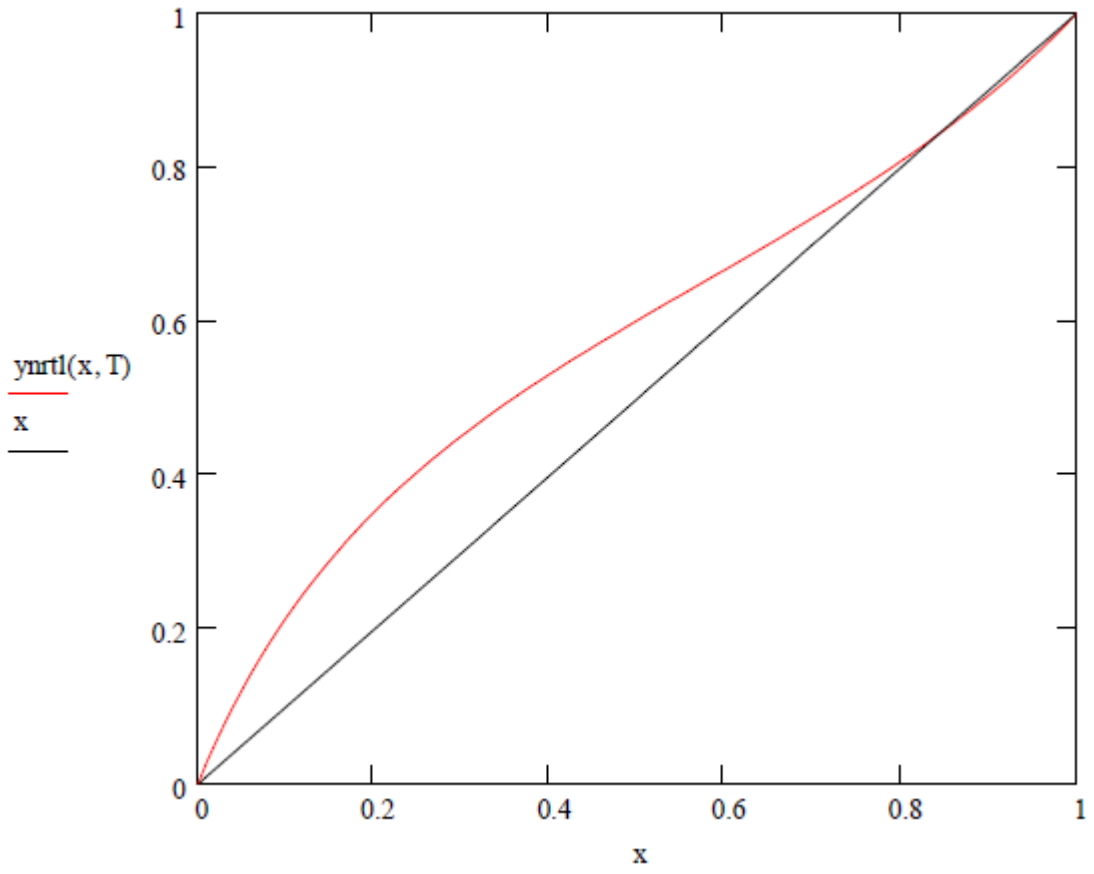
$$P_{nrtl}(x, T) := x \cdot \gamma_{1nrtl}(x) \cdot P_{sat1}(T) + (1 - x) \cdot \gamma_{2nrtl}(x) \cdot P_{sat2}(T)$$

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

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. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- **O'Connell, J.P. & Haile, J. M.** (2005). Thermodynamics: fundamentals for applications. Cambridge University Press. New York.
- **Smith, J.M; Van Ness, H.C. & Abbott, M.M.** (2005). "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics". 7th edition. McGraw Hill. Boston
- **Sandler, Stanley I.** (1999). Chemical and Engineering Thermodynamics. John Wiley & Sons. Inc. 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.

ANEXOS

Tabla No. 1. MODELO SIMÉTRICO: MEZCLAS BINARIAS

Componente 1	Componente 2	Rango de Temperatura	B
		[°C]	
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
Tetracloruro 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
	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
Acetona	Metanol	55.3 – 64.6	0.579	0.618
	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
Benceno	n-Hexano	68.6 – 77.9	0.516	0.365
2-Butanona	Cloroformo	62.9 – 79.7	-0.686	-0.85
	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
Etanol	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
	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
1-Propanol	Acetato de etilo	78 - 96	0.519	0.641
	Acetona	56.8 – 79.8	0.514	0.632
	Benceno	71.8 – 82.4	1.269	1.52
2-Propanol	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]	b12 [cal/mol] b21 [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)