

Ing. Federico G. Salazar

correo@fsalazar.bizland.com

TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO

CAPÍTULO II. SISTEMAS NO IDEALES

1. FUGACIDAD Y ACTIVIDAD

Contenido

1. Cálculo de la Fugacidad de Sustancias Puras.
2. Cálculo de Coeficientes de Fugacidad para Sustancias Puras utilizando Correlaciones Generalizadas
3. Cálculo de Coeficientes de Fugacidad para Mezclas utilizando Correlaciones Generalizadas
4. Cálculo del Factor PHI de fugacidad para determinar el equilibrio líquido vapor
5. Cálculo de Coeficientes de Actividad para mezclas líquidas no ideales en Sistemas Binarios. Modelo Simétrico de Porter
6. Modelos Asimétricos para evaluar Coeficientes de Actividad en sistemas binarios: Margules, van Laar, Wilson y NRTL.
7. Método para evaluar Coeficientes de Actividad de Soluciones Binarias No Ideales a partir de datos experimentales.

1. Cálculo de las Fugacidades para Sustancias Puras

La fugacidad de una sustancia pura es la evaluación de cuanto esta sustancia se aleja de su comportamiento ideal. Mide el potencial químico de una sustancia pura y aplica para cualquier fase de la misma. Nace el concepto, de medir el potencial químico de un gas ideal cuando se hace un cambio de estado isotérmicamente.

Las fugacidades pueden ser calculadas a partir sus 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 respectivas para un estado determinado, calculando la variación entre esas condiciones y un estado de referencia

$$fV = \exp\left[\frac{1}{R} \cdot \left[\frac{H - H^\circ}{T} - (S - S^\circ)\right]\right] \cdot P^\circ \quad \text{Ec. 1}$$

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:

$$fL = \phi_{\text{sat}} \cdot P_{\text{sat}} \cdot \exp\left[\frac{V_{\text{sat}} \cdot P_M \cdot (P - P_{\text{sat}})}{R \cdot T}\right] \quad \text{Ec. 2}$$

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.

El Coeficiente de Fugacidad para una sustancia pura, se evalúa como la relación entre la fugacidad en fase y la presión respectiva del sistema, que para una sustancia ideal deberá valer 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):

$$\phi V = \frac{f}{P} \quad \text{Ec. 3}$$

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

$$\phi L = \frac{f}{P_{\text{vap}}} \quad \text{Ec. 4}$$

$i := 1..11$

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

$$T := 300 \cdot ^\circ\text{C} + 273.15 \quad V_{\text{sat}} := 1.404 \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \quad P_{\text{sat}} := 8592.7 \cdot \text{kPa} \quad P_M := 18.016 \cdot \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Estado de referencia:

$$P^\circ := 1 \cdot \text{kPa} \quad H^\circ := 3076.8 \cdot \frac{\text{J}}{\text{g}} \quad S^\circ := 10.3450 \cdot \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{K}}$$

Completando la información de las Tablas de Vapor Sobrecalentado

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

La fugacidad del vapor de una sustancia pura:
$$fV(i) := \exp \left[\frac{PM}{R} \cdot \left[\frac{H_i - H^\circ}{T} - (S_i - S^\circ) \right] \right] \cdot P^\circ \quad \text{Ec. 4.1}$$

i =	$\frac{fV(i)}{\text{kPa}} =$	$\frac{P_i}{\text{kPa}} =$
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

Comparando valores de fugacidad contra la presión, vemos que con el aumento de ésta, la aproximación a la idealidad disminuye, ya que el vapor se va aproximando al punto de saturación y posterior condensación.

$$\begin{aligned}
 fsat &:= fV(11) \\
 \phi_{\text{sat}} &:= \frac{fsat}{P_{\text{sat}}} \quad \text{Ec. 4.2} \\
 \phi_{\text{sat}} &= 0.7846
 \end{aligned}$$

Evaluando para la fase líquida,

$$j := 1..5$$

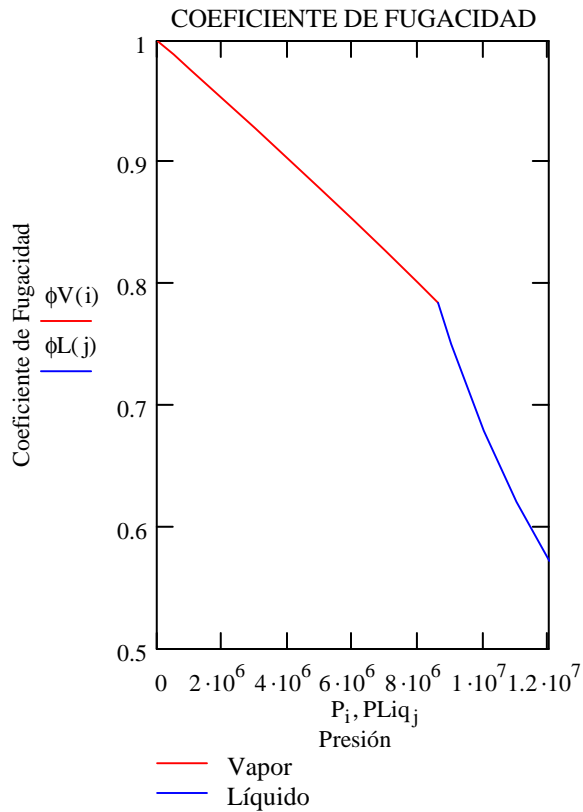
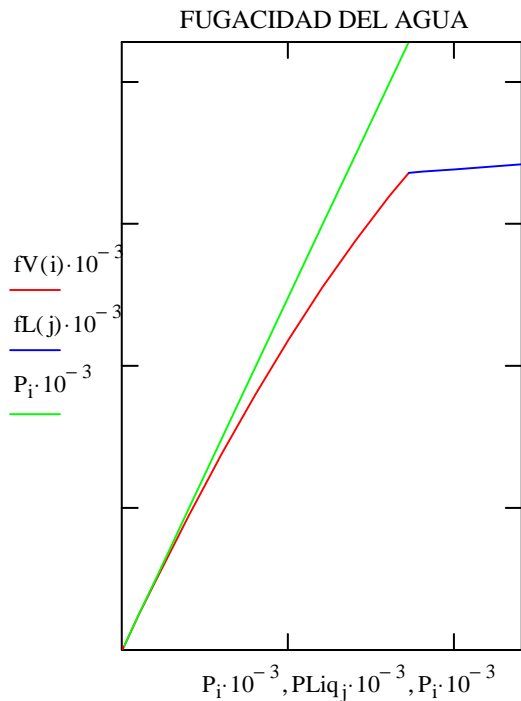
$$P_{\text{Liq}} := \begin{pmatrix} \frac{P_{\text{sat}}}{\text{kPa}} \\ 9000 \\ 10000 \\ 11000 \\ 12000 \end{pmatrix} \cdot \text{kPa} \quad fL(j) := \phi_{\text{sat}} \cdot P_{\text{sat}} \cdot \exp \left[\frac{V_{\text{sat}} \cdot PM \cdot (P_{\text{Liq}_j} - P_{\text{sat}})}{R \cdot T} \right] \quad \text{Ec. 4.3}$$

Elaborando una gráfica para todo el intervalo de presiones,

Vapor $\phi_{V(i)} := \frac{f_{V(i)}}{P_i}$

Líquido $\phi_{L(j)} := \frac{f_{L(j)}}{P_{Liq_j}}$

Ecs. 4.4 y 4.5



2. Cálculo de los **Coefficientes de Fugacidad para Sustancias Puras utilizando Correlaciones Generalizadas**

Debemos recordar, en primer lugar, las correlaciones de Pitzer para evaluar los dos primeros coeficiente viriales:

$$B_0(T_r) := 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$

$$B_1(T_r) := 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

Ecs. 5.1 y 5.2

Cuando la forma sencilla de la ecuación virial es valida, resulta una correlación generalizada particularmente simple para $\ln \phi$. Las anteriore ecuaciones se combinan para dar

$$Z - 1 = \frac{P_r}{T_r} \cdot (B_0 + \omega \cdot B_1) \tag{Ec. 5.3}$$

De la definición del Coeficiente de Fugacidad (Ec. 10-55) e integrando, se btiene

$$\ln \phi = \int_0^{P_r} \frac{Z - 1}{P_r} dP_r \tag{Ec. 5.4}$$

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

$$Z_0(\text{Tr}, \text{Pr}) := 1 + B_0(\text{Tr}) \cdot \frac{\text{Pr}}{\text{Tr}}$$

$$Z_1(\text{Tr}, \text{Pr}) := B_1(\text{Tr}) \cdot \frac{\text{Pr}}{\text{Tr}} \quad \text{Ecs. 5.5 y 5.6}$$

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

$$\phi_1(\text{Tr}, \text{Pr}) := \exp\left(\int_0^{\text{Pr}} \frac{Z_1(\text{Tr}, \text{Pr})}{\text{Pr}} d\text{Pr}\right) \quad \text{Ecs. 5.7 y 5.8}$$

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

T := 200 °C

P := 70 bar

Tc := 420.0 °K

Pc := 40.43 bar

ω := 0.191

Tr := $\frac{T + 273.15 \text{ °K}}{T_c}$

Tr = 1.127

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

Pr = 1.731

$\phi_0(\text{Tr}, \text{Pr}) = 0.665$

$\phi_1(\text{Tr}, \text{Pr}) = 1.055$

$\phi(\text{Tr}, \text{Pr}, \omega) := \phi_0(\text{Tr}, \text{Pr}) \cdot \phi_1(\text{Tr}, \text{Pr})^\omega$

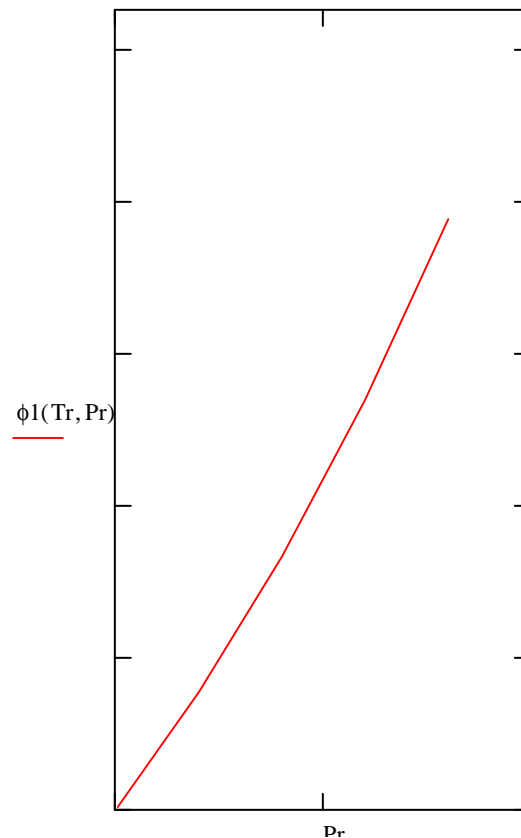
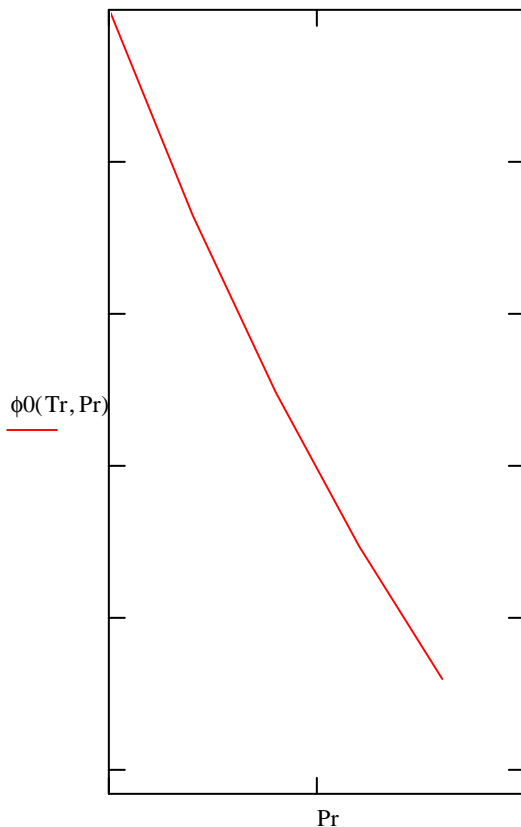
$\phi(\text{Tr}, \text{Pr}, \omega) = 0.672$

Nota: Analice el error introducido por las correlaciones generalizadas con respecto al uso de los valores de Z⁰ y Z¹ de Lee-Kesler.

Graficando para

Tr := 1.6

Pr := 0, 2.. 10



3. Cálculo del Coeficiente de Fugacidad en Mezclas utilizando Correlaciones Generalizadas.

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

A partir de varias fórmulas de mezclado, se calculan las propiedades críticas de mezcla ponderando, con las fracciones molares en el vapor, cada una de las propiedades críticas de las sustancias presentes.

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 MEC-Tolueno-Agua.

$$\begin{array}{llll}
 N := 3 <- \text{numero de componentes} & 1- \text{metil-etil-cetona} & & \\
 T := 50 + 273.15 <- \text{temperatura de la mezcla} & 2- \text{tolueno} & <- \text{componentes} & i := 1..N \\
 P := 25 \cdot \text{kPa} <- \text{presion de la mezcla} & 3- \text{agua} & & j := i \\
 & & & k := j
 \end{array}$$

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

Datos críticos:

$$T_c := \begin{pmatrix} 535.6 \\ 591.7 \\ 647.3 \end{pmatrix} \cdot \text{K} \quad P_c := \begin{pmatrix} 41.5 \\ 41.1 \\ 219.8644 \end{pmatrix} \cdot \text{bar} \quad V_c := \begin{pmatrix} 267 \\ 316 \\ 56 \end{pmatrix} \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad z_c := \begin{pmatrix} 0.249 \\ 0.264 \\ 0.229 \end{pmatrix} \quad \omega := \begin{pmatrix} 0.329 \\ 0.257 \\ 0.344 \end{pmatrix}$$

Evaluación de las propiedades de mezclado:

$$K_{i,j} := 0 <- \text{parámetros de ajuste de la temperatura de mezcla asumidos cero} \quad \text{Ec. 6.1}$$

$$T_{mc,i,j} := \sqrt{T_{c,i} \cdot T_{c,j}} \cdot (1 - K_{i,j}) \quad T_{mc} = \begin{pmatrix} 535.6 & 562.952 & 588.807 \\ 562.952 & 591.7 & 618.876 \\ 588.807 & 618.876 & 647.3 \end{pmatrix} \cdot \text{K} \quad \text{Ec. 6.2}$$

$$z_{mc,i,j} := \frac{z_{c,i} + z_{c,j}}{2} \quad z_{mc} = \begin{pmatrix} 0.249 & 0.257 & 0.239 \\ 0.257 & 0.264 & 0.246 \\ 0.239 & 0.246 & 0.229 \end{pmatrix} \quad \text{Ec. 6.3}$$

$$V_{mc,i,j} := \left[\frac{\frac{1}{(V_{c,i})^3} + \frac{1}{(V_{c,j})^3}}{2} \right]^3 \quad V_{mc} = \begin{pmatrix} 267 & 290.812 & 135.209 \\ 290.812 & 316 & 150.448 \\ 135.209 & 150.448 & 56 \end{pmatrix} \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad \text{Ec. 6.4}$$

$$P_{mc,i,j} := z_{mc,i,j} \cdot R \cdot \frac{T_{mc,i,j}}{V_{mc,i,j}} \quad P_{mc} = \begin{pmatrix} 41.528 & 41.282 & 86.532 \\ 41.282 & 41.099 & 84.303 \\ 86.532 & 84.303 & 220.071 \end{pmatrix} \text{bar} \quad \text{Ec. 6.5}$$

$$\omega_{mc,i,j} := \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \quad \omega_{mc} = \begin{pmatrix} 0.329 & 0.293 & 0.337 \\ 0.293 & 0.257 & 0.3 \\ 0.337 & 0.3 & 0.344 \end{pmatrix} \quad \text{Ec. 6.6}$$

$$T_{mr,i,j} := \frac{T}{T_{mc,i,j}} \quad T_{mr} = \begin{pmatrix} 0.603 & 0.574 & 0.549 \\ 0.574 & 0.546 & 0.522 \\ 0.549 & 0.522 & 0.499 \end{pmatrix} \quad \text{Ec. 6.7}$$

Coefficiente Viriales de Mezcla:

$$B0_{i,j} := 0.083 - \frac{0.422}{(T_{mr,i,j})^{1.6}} \quad B0 = \begin{pmatrix} -0.864 & -0.943 & -1.019 \\ -0.943 & -1.028 & -1.111 \\ -1.019 & -1.111 & -1.199 \end{pmatrix} \quad \text{Ec. 6.8}$$

$$B1_{i,j} := 0.139 - \frac{0.172}{(T_{mr,i,j})^{4.2}} \quad B1 = \begin{pmatrix} -1.297 & -1.631 & -1.999 \\ -1.631 & -2.043 & -2.496 \\ -1.999 & -2.496 & -3.043 \end{pmatrix} \quad \text{Ec. 6.9}$$

$$B_{i,j} := R \cdot \frac{T_{mc,i,j}}{P_{mc,i,j}} \cdot (B0_{i,j} + \omega_{mc,i,j} \cdot B1_{i,j}) \quad B = \begin{pmatrix} -1384.168 & -1610.663 & -956.994 \\ -1610.663 & -1858.697 & -1135.557 \\ -956.994 & -1135.557 & -549.279 \end{pmatrix} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad \text{Ec. 6.10}$$

$$\delta_{i,j} := 2 \cdot B_{i,j} - B_{i,i} - B_{j,j} \quad \delta = \begin{pmatrix} 0 & 21.538 & 19.459 \\ 21.538 & 0 & 136.861 \\ 19.459 & 136.861 & 0 \end{pmatrix} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad \text{Ec. 6.11}$$

La fórmula para el Coeficiente de fugacidad en mezcla fase vapor:

$$\ln \phi_k := \frac{P}{R \cdot T} \cdot \left[B_{k,k} + \frac{1}{2} \cdot \left[\sum_i \sum_j y_i \cdot y_j \cdot (2 \cdot \delta_{i,k} - \delta_{i,j}) \right] \right] \quad \ln \phi = \begin{pmatrix} -0.013 \\ -0.017 \\ -0.005 \end{pmatrix} \quad \text{Ec. 6.12}$$

Fugacidad y Coeficientes de Fugacidad en Mezcla

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

$$f_k := \phi_k \cdot P$$

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

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 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:

$$\Phi_i = \frac{\phi_i}{\phi_{sat_i}} \cdot \exp\left[\frac{-V_{Lsat_i} \cdot (P - P_{sat_i})}{R \cdot T}\right] \quad \text{Ec. 7.1}$$

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

$$\Phi_i = \frac{\phi_i}{\phi_{sat_i}} \quad \text{Ec. 7.2}$$

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:

$$\phi_i = \exp\left[\frac{P}{R \cdot T} \cdot \left[B_{i,i} + \frac{1}{2} \cdot \left[\sum_j \sum_k y_j \cdot y_k \cdot (2 \cdot \delta_{j,i} - \delta_{j,k}) \right] \right] \right] \quad \text{Ec. 7.3}$$

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

$$\phi_{sat_i} = \exp\left(\frac{B_{i,i} \cdot P_{sat_i}}{R \cdot T}\right) \quad \text{Ec. 7.4}$$

Combinando ambas expresiones, se obtiene el Factor PHI de fugacidad:

$$\Phi_i = \exp\left[\frac{B_{i,i} \cdot (P - P_{sat_i}) + \frac{1}{2} \cdot P \cdot \left[\sum_j \sum_k y_j \cdot y_k \cdot (2 \cdot \delta_{j,i} - \delta_{j,k}) \right]}{R \cdot T}\right] \quad \text{Ec. 7.5}$$

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

$$\begin{aligned} T &:= 50 + 273.15 &<- \text{temperatura de la mezcla} && y := \begin{pmatrix} .333 \\ .333 \\ .333 \end{pmatrix} &<- \text{fracciones de los componentes} \\ P &:= 25 \cdot \text{kPa} &<- \text{presion de la mezcla} \end{aligned}$$

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

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

35.522	kPa
12.298	
12.405	

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:

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

5. Cálculo de Coeficientes de Actividad para mezclas líquidas no ideales en Sistemas Binarios.

5.1 **Modelo Simétrico o de Porter.** Se caracteriza por tener una sola constante.

$$\text{Si} \quad \frac{G^E}{R \cdot T} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \ln(\gamma_i) \quad \text{Ec. 8.1}$$

se requiere que para cuando $x_1 = 0$ y $x_1 = 1$ entonces $G^E = 0$

Para ello, el polinomio más simple que cumple con ese requisito y que expresa la Energía Libre en Exceso de Gibbs para un Sistema Binario, cooresponde a:

$$G^E = A \cdot x_1 \cdot x_2 \quad \text{Ec. 8.2}$$

El Modelo Simétrico sugiere la siguiente expresión:

$$\frac{G^E}{x_1 \cdot x_2 \cdot R \cdot T} = B \quad \text{Ec. 8.3}$$

Por la definición del Coeficiente de Actividad en mezcla se tiene:

$$\ln \gamma_1 = B \cdot (x_2)^2 \quad \ln \gamma_2 = B \cdot (x_1)^2 \quad \text{Ecs. 8.4.a y 8.4.b}$$

Los parámetros a dilución infinita son simétricos:

$$\ln[(\gamma_1)^\infty] = \ln[(\gamma_2)^\infty] = B \quad \text{Ec. 8.5}$$

Ilustración [Sandler/Fig. 7.5-2]. Dado el Sistema Binario Acetona (1) / Metanol (2) del Tipo Simétrico cuyo valor de la constante se extrajo de la tabla No. 1 del anexo de este capítulo,

$$T := 320^\circ\text{K}$$

$$B := 0.56$$

De Ecuación 8.2, tenemos:

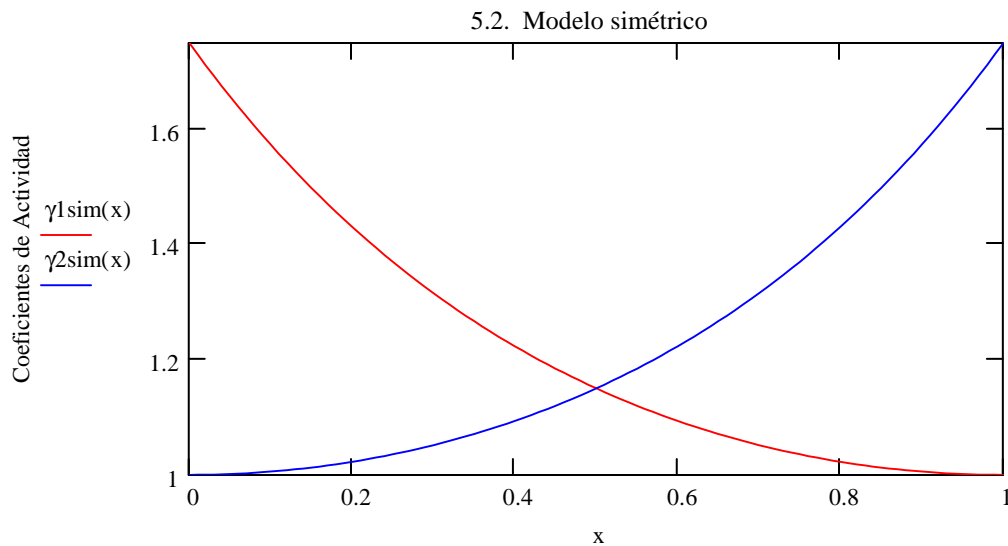
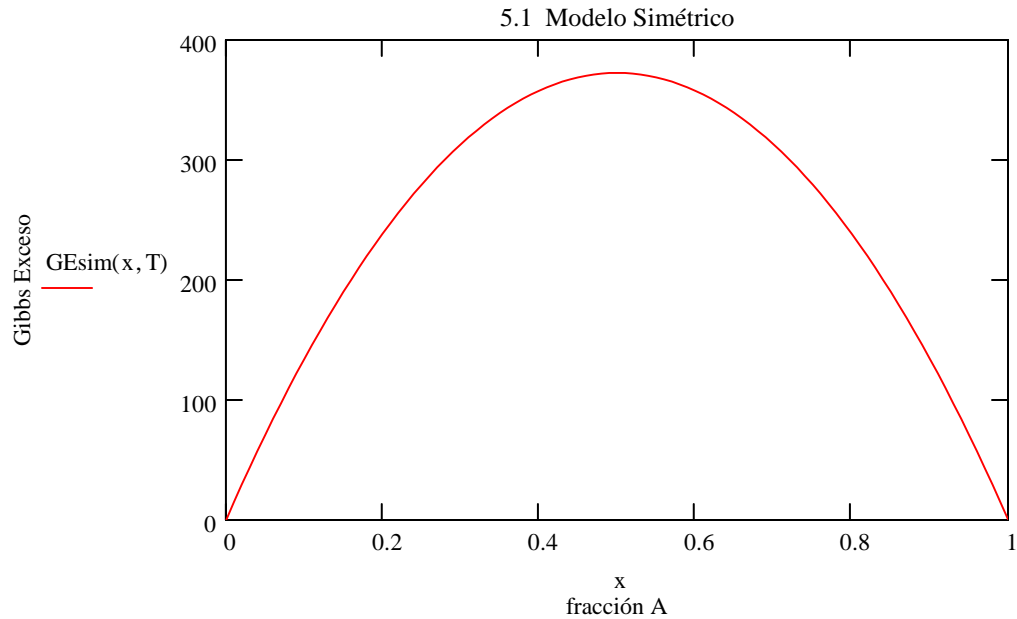
$$GE_{\text{sim}}(x, T) := B \cdot x \cdot (1 - x) \cdot R \cdot T$$

y de las Ecuaciones 8.4.a y 8.4.b:

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

$$\gamma_{2\text{sim}}(x) := \exp(B \cdot x^2)$$

$$x := 0, 0.01 \dots 1$$



Presiones de vapor

Acetona

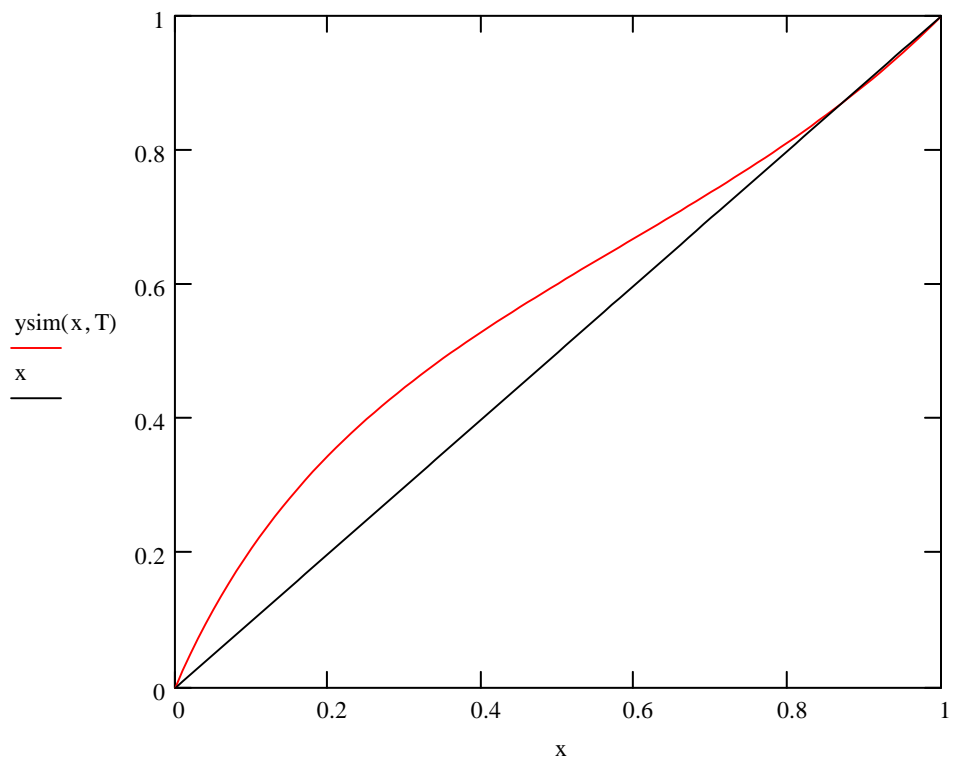
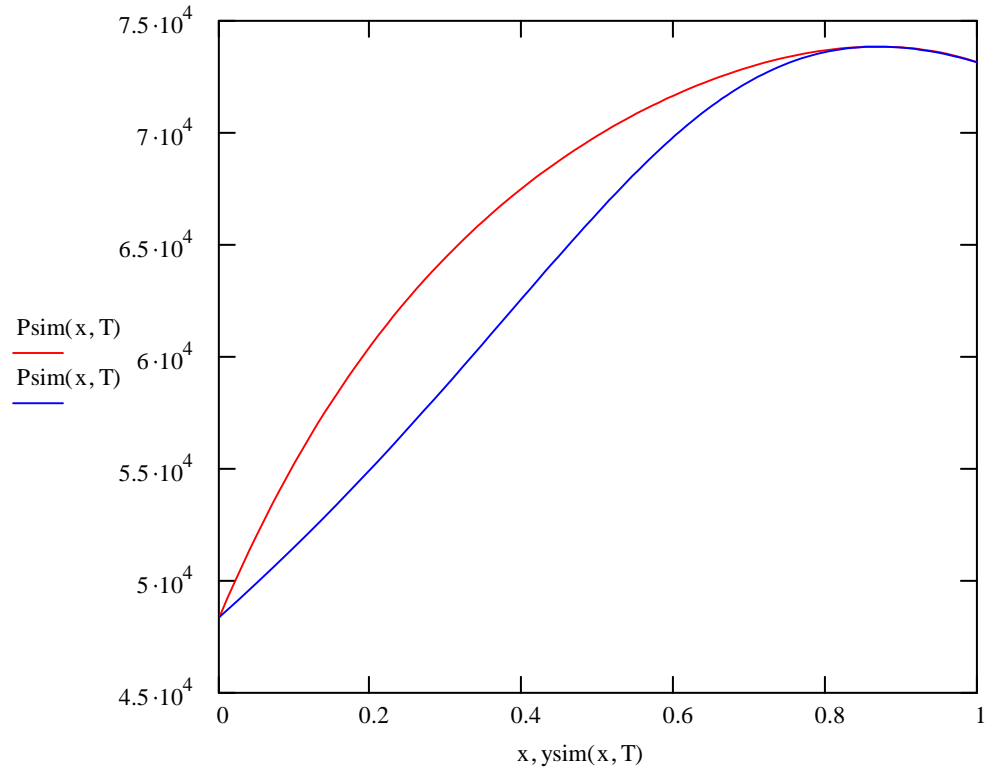
$$P_{\text{sat1}}(T) := 10^{\left(4.2184 - \frac{1197.01}{T - 273.15 + 228.06}\right)} \cdot \text{bar}$$

Metanol

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

$$P_{\text{sim}}(x, T) := x \cdot \gamma_1 \text{sim}(x) \cdot P_{\text{sat1}}(T) + (1 - x) \cdot \gamma_2 \text{sim}(x) \cdot P_{\text{sat2}}(T)$$

$$y_{\text{sim}}(x, T) := \frac{x \cdot \gamma_1 \text{sim}(x) \cdot P_{\text{sat1}}(T)}{P_{\text{sim}}(x, T)}$$



6. **Modelos Asimétricos** para evaluar Coeficientes de Actividad en sistemas binarios

6.1 **Modelo de Margules de dos constantes.** establece que

$$\frac{G^E}{x_1 \cdot x_2 \cdot R \cdot T} = A_{21} \cdot x_1 + A_{12} \cdot x_2 \quad \text{Ec. 9.1}$$

$$\ln \gamma_1 = (x_2)^2 \cdot [A_{12} + 2 \cdot (A_{21} - A_{12}) \cdot x_1] \quad \text{Ec. 9.2.a}$$

$$\ln \gamma_2 = (x_1)^2 \cdot [A_{21} + 2 \cdot (A_{12} - A_{21}) \cdot x_2] \quad \text{Ec. 9.2.b}$$

Entonces, para

$$\begin{aligned} x_1 = 0 & \quad \ln \gamma_1^\infty = A_{12} \\ x_2 = 0 & \quad \ln \gamma_2^\infty = A_{21} \end{aligned}$$

Ilustración. Para el sistema binario de la ilustración anterior, asumiendo ahora que tiene comportamiento asimétrico, de las tabla No. 2 de final de capítulo

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

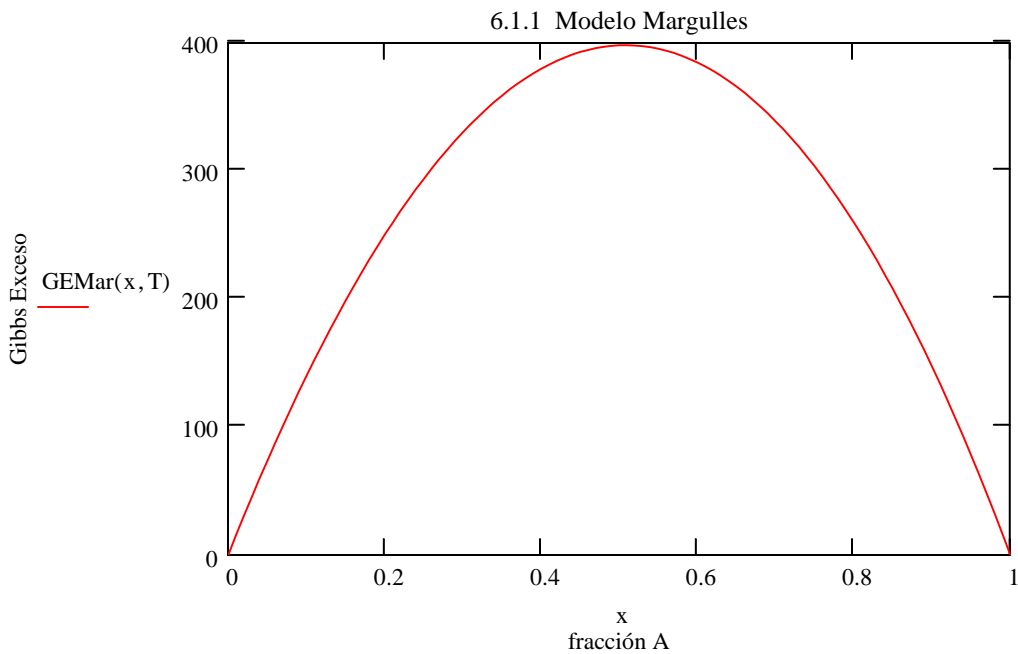
De Ec. 3.40.1 $GEMar(x, T) := [A_{21} \cdot x + A_{12} \cdot (1 - x)] \cdot x \cdot (1 - x) \cdot R \cdot T$

De Ec. 3.40.2.1 y Ec. 3.40.2.2

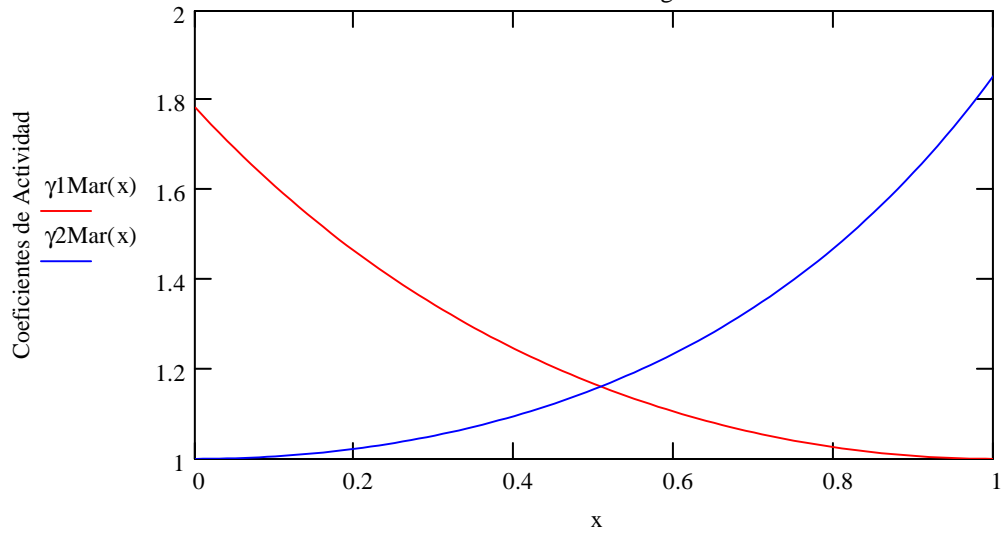
$$\gamma_{1Mar}(x) := \exp \left[(1 - x)^2 \cdot [A_{12} + 2 \cdot (A_{21} - A_{12}) \cdot x] \right]$$

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

$$\ln \gamma_{1\infty} := A_{12} \quad \ln \gamma_{2\infty} := A_{21} \quad x := 0, 0.01 \dots 1$$

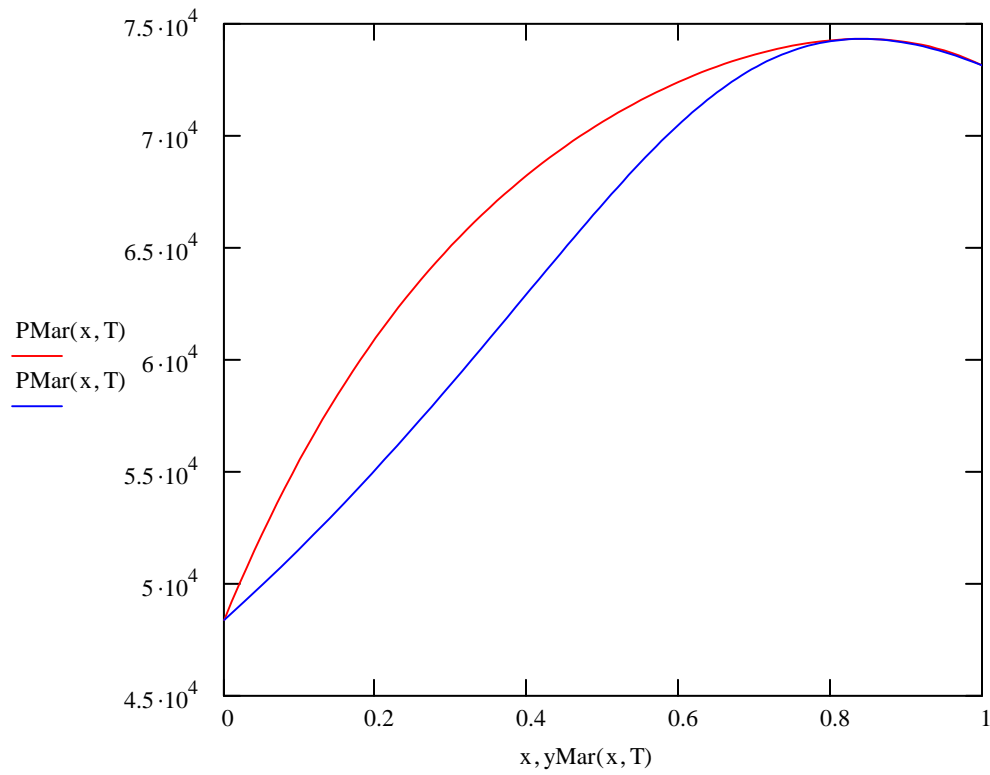


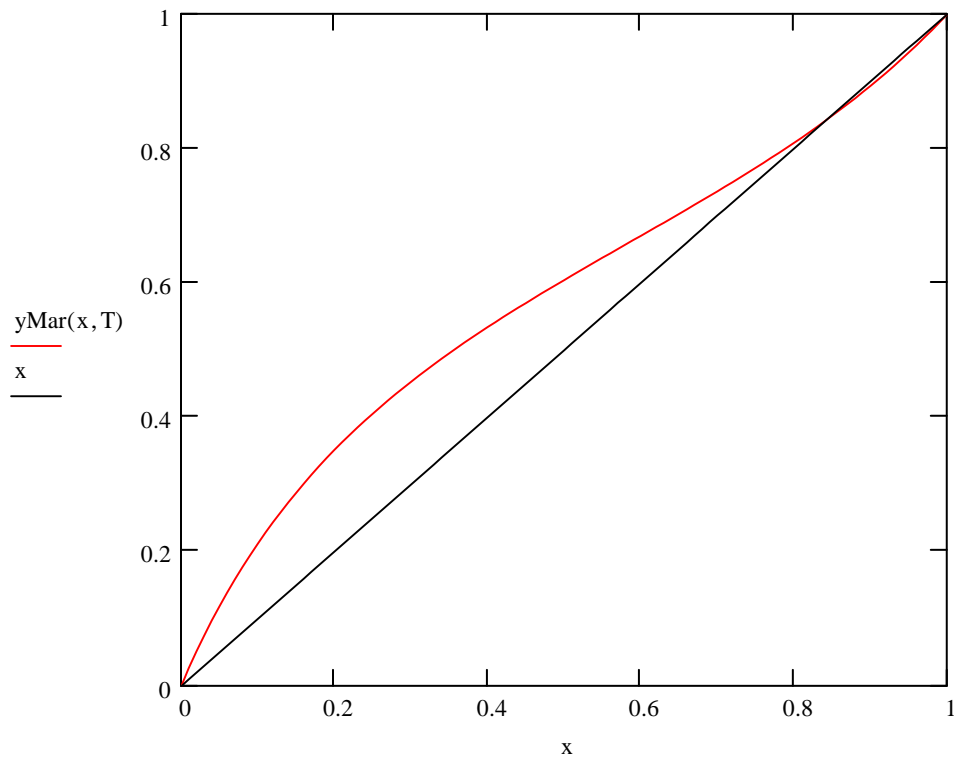
6.1.2 Modelo Margulles



$$P_{\text{Mar}}(x, T) := x \cdot \gamma_1^{\text{Mar}}(x) \cdot P_{\text{sat}1}(T) + (1 - x) \cdot \gamma_2^{\text{Mar}}(x) \cdot P_{\text{sat}2}(T)$$

$$y_{\text{Mar}}(x, T) := \frac{x \cdot \gamma_1^{\text{Mar}}(x) \cdot P_{\text{sat}1}(T)}{P_{\text{Mar}}(x, T)}$$





6.2 **MODELO DE VAN LAAR** (1930), propone para evaluar los Coeficientes de Actividad, para un sistema líquido binario, las siguientes ecuaciones:

$$\frac{G^E}{x_1 \cdot x_2 \cdot R \cdot T} = \frac{A_{12} \cdot A_{21}}{A_{12} \cdot x_1 + A_{21} \cdot x_2} \quad \text{Ec. 10.1}$$

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \cdot \left(1 + \frac{A_{12} \cdot x_1}{A_{21} \cdot x_2} \right)^{-2} \quad \ln \gamma_2 = A_{21} \cdot \left(1 + \frac{A_{21} \cdot x_2}{A_{12} \cdot x_1} \right)^{-2} \quad \text{Ecs. 10.2.a y 10.2.b}$$

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

Ilustración. Para el sistema binario Acetona / Metanol de la ilustración anterior, extrayendo los valores de las constantes de la tabla No. 3 del final del capítulo:

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

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

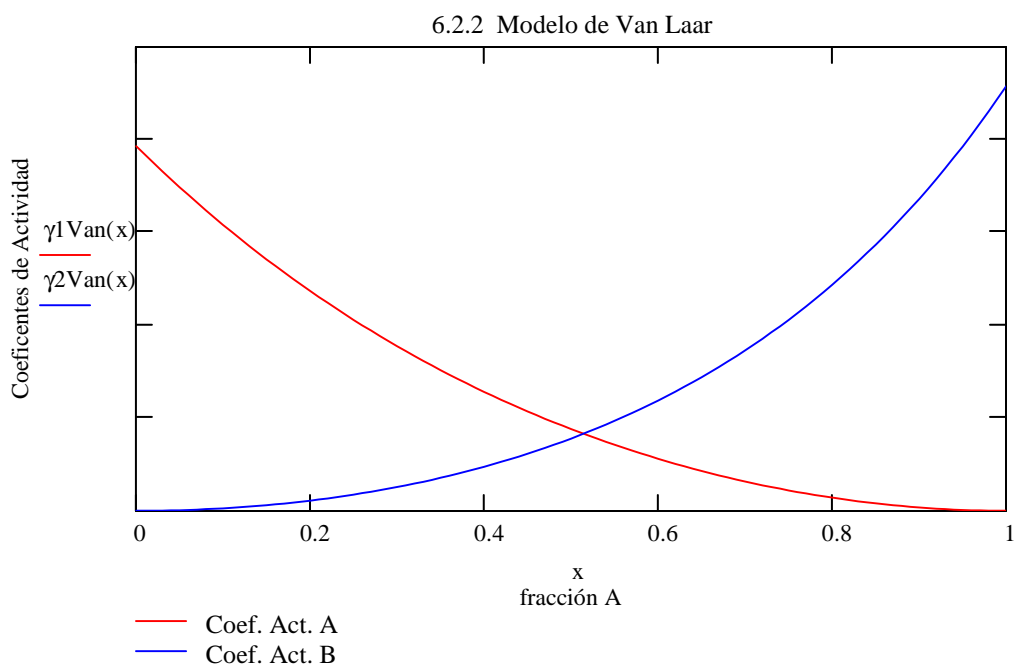
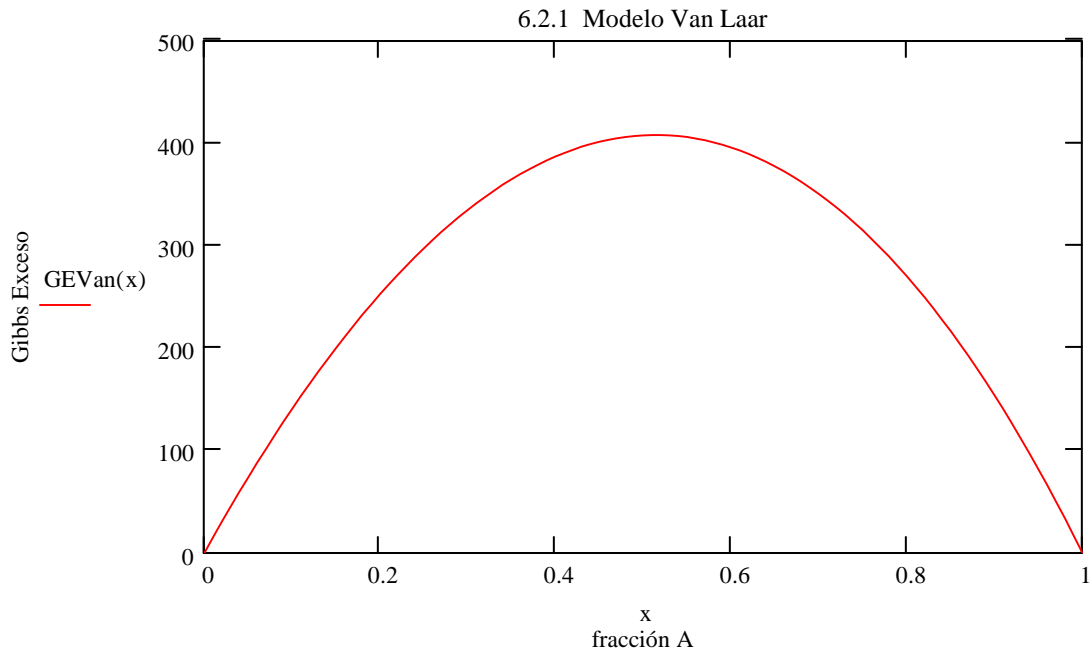
$$\gamma_1^{\text{Van}}(x) := \exp \left[A_{12} \cdot \left[1 + \frac{A_{12} \cdot x}{A_{21} \cdot (1 - x + 0.001)} \right]^{-2} \right]$$

$$\gamma_2^{\text{Van}}(x) := \exp \left[A_{21} \cdot \left[1 + \frac{A_{21} \cdot (1 - x)}{A_{12} \cdot (x + 0.001)} \right]^{-2} \right]$$

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

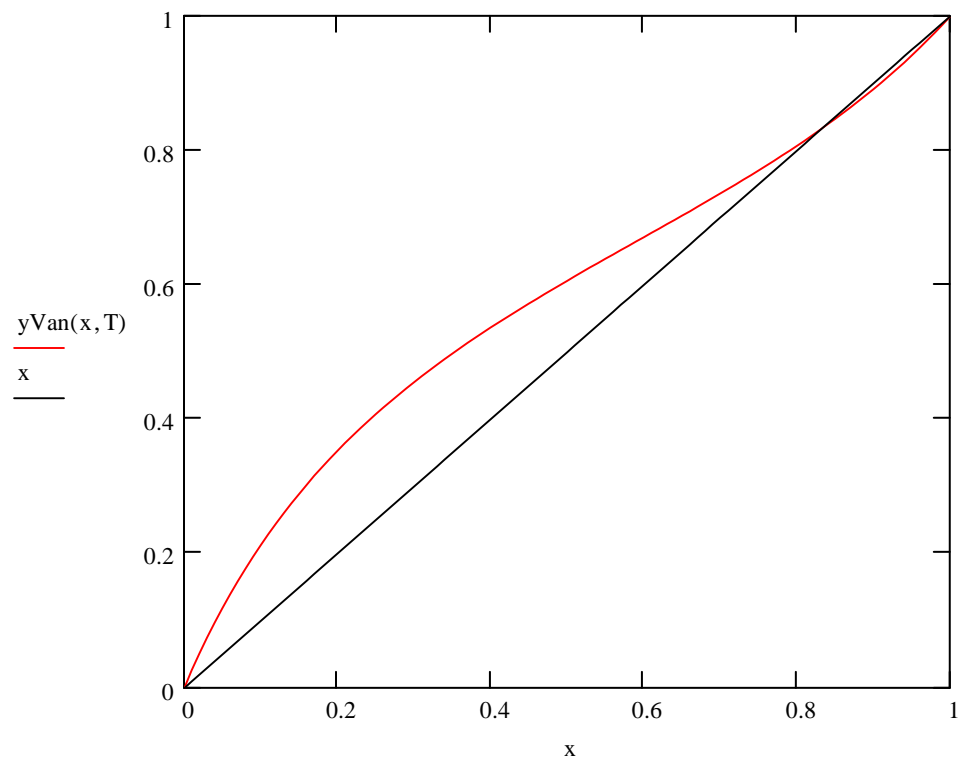
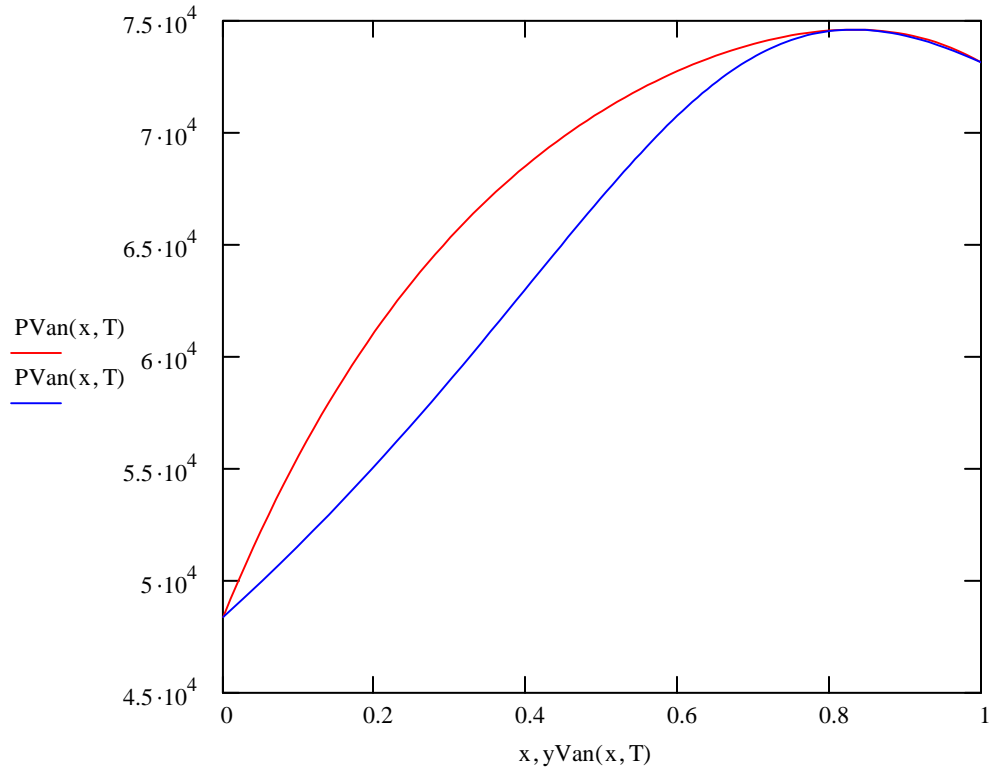
$$\ln \gamma_2^\infty := A_{21}$$

$$x := 0, 0.01 \dots 1$$



$$PVan(x, T) := x \cdot \gamma_1 Van(x) \cdot Psat_1(T) + (1 - x) \cdot \gamma_2 Van(x) \cdot Psat_2(T)$$

$$yVan(x, T) := \frac{x \cdot \gamma_1 Van(x) \cdot Psat_1(T)}{PVan(x, T)}$$



6.3. **MODELO de WILSON** (1964), introduce 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:

$$\frac{G^E}{x_1 \cdot x_2 \cdot R \cdot T} = \frac{x_1}{x_1 \cdot x_2} \cdot \ln(x_1 + A_{12} \cdot x_2) - \frac{x_2}{x_1 \cdot x_2} \cdot \ln(x_2 + A_{21} \cdot x_1) \quad \text{Ec. 11.1}$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + A_{12} \cdot x_2) + x_2 \cdot \left(\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} \cdot x_2} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21} \cdot x_1} \right) \quad \text{Ec. 11.2.a}$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + A_{21} \cdot x_1) - x_1 \cdot \left(\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} \cdot x_2} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21} \cdot x_1} \right) \quad \text{Ec. 11.2.b}$$

$$x_1 = 0 \quad \ln \gamma_{1\infty} = -\ln(A_{12}) + 1 - A_{21} \quad \text{Ec. 11.3.a}$$

$$x_2 = 0 \quad \ln \gamma_{2\infty} = -\ln(A_{21}) + 1 - A_{12} \quad \text{Ec. 11.3.b}$$

Ilustración. Para el mismo sistema binario Acetona / Metanol de la ilustración anterior, extrayendo los valores de las constantes de este modelo de la tabla No. 4 del final de este capítulo:

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

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

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

$$A_{12} = 0.709$$

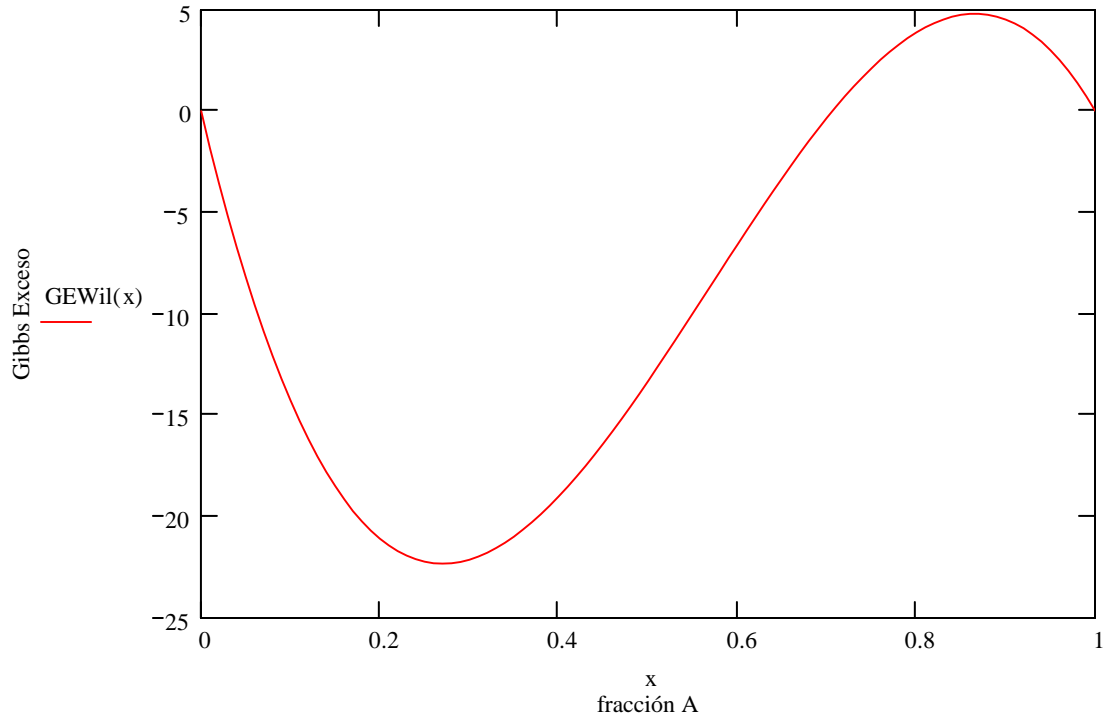
$$A_{21} = 0.727$$

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

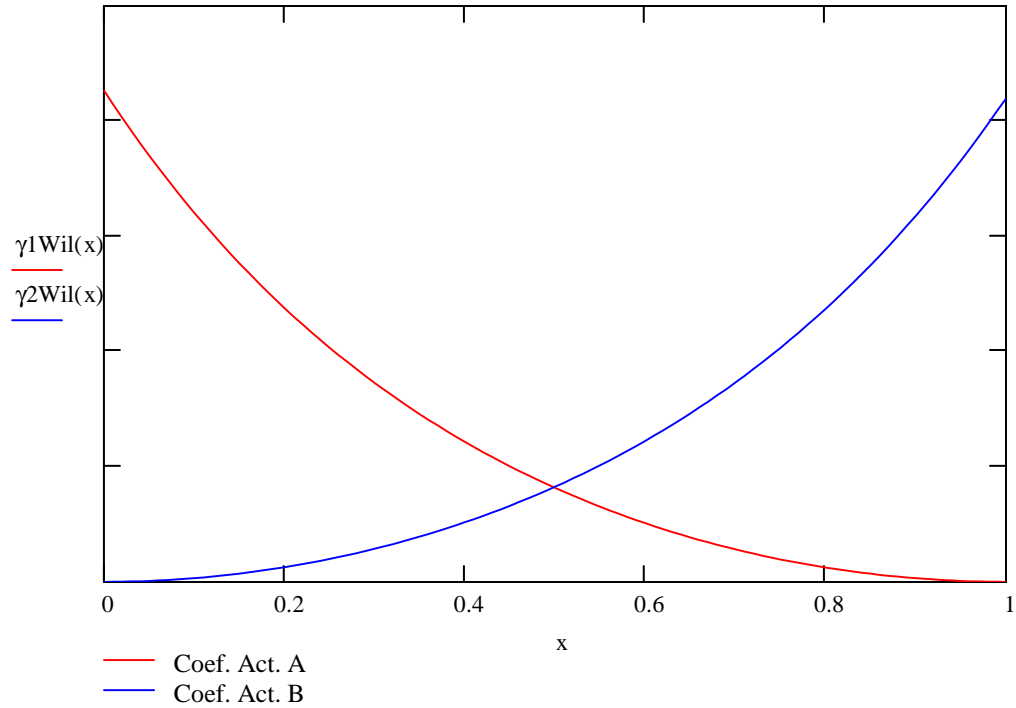
$$\gamma_1_{Wil}(x) := \exp\left[-\ln[x + A_{12} \cdot (1 - x)] + (1 - x) \cdot \left[\frac{A_{12}}{x + A_{12} \cdot (1 - x)} - \frac{A_{21}}{(1 - x) + A_{21} \cdot x} \right] \right]$$

$$\gamma_2_{Wil}(x) := \exp\left[-\ln[(1 - x) + A_{21} \cdot x] - x \cdot \left[\frac{A_{12}}{x + A_{12} \cdot (1 - x)} - \frac{A_{21}}{(1 - x) + A_{21} \cdot x} \right] \right]$$

6.3.1 Modelo Wilson Binario

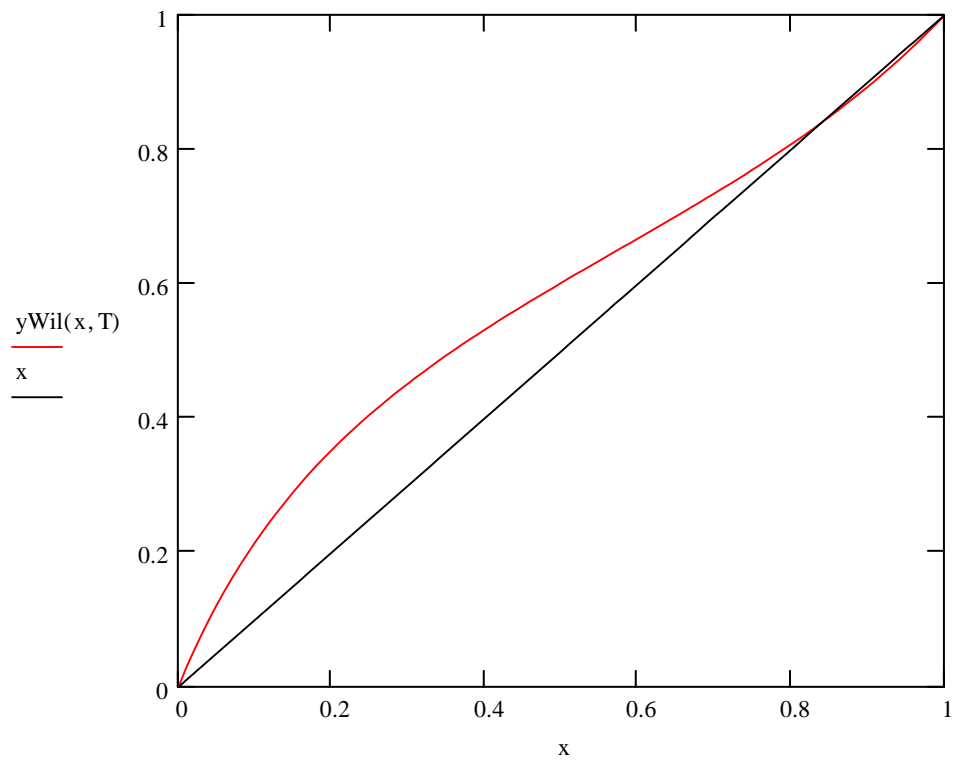
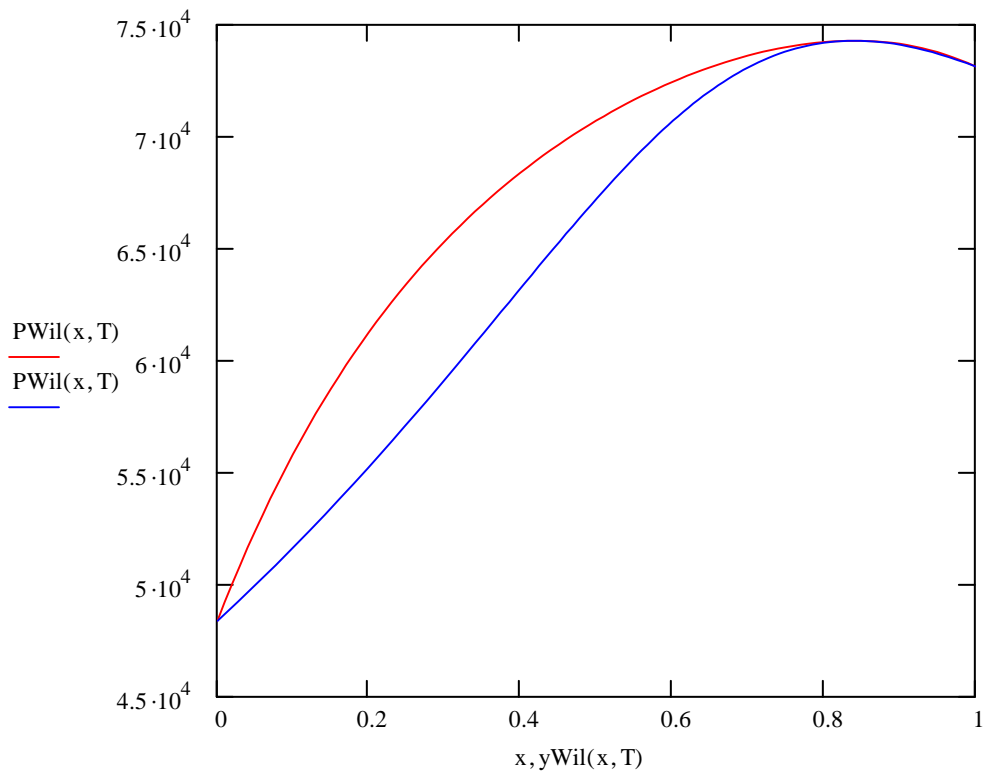


6.3.2 Modelo Wilson Binario



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

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



6.4 **MODELO NRTL** -Dos Líquidos No al Azar, en inglés- (1968) utiliza el mismo concepto de Wilson. Es una ecuación de tres parámetros. Al igual que el Método UNIQUAC, es aplicable a ambos equilibrios Líquido - Vapor y Líquido - Líquido. Propone para sistemas líquidos binarios las siguientes relaciones:

$$\frac{G^E}{x_1 \cdot x_2 \cdot R \cdot T} = \frac{G_{21} \cdot \lambda_{21}}{x_1 + G_{21} \cdot x_2} + \frac{G_{12} \cdot \lambda_{12}}{x_2 + G_{12} \cdot x_1} \quad \text{Ec. 12.1}$$

$$\ln \gamma_1 = (x_2)^2 \cdot \left[\lambda_{21} \cdot \left(\frac{G_{21}}{x_1 + G_{21} \cdot x_2} \right)^2 + \frac{G_{12} \cdot \lambda_{12}}{x_2 + G_{12} \cdot x_1} \right] \quad \text{Ec. 12.2.a}$$

$$\ln \gamma_2 = (x_1)^2 \cdot \left[\lambda_{12} \cdot \left(\frac{G_{12}}{x_2 + G_{12} \cdot x_1} \right)^2 + \frac{G_{21} \cdot \lambda_{21}}{x_1 + G_{21} \cdot x_2} \right] \quad \text{Ec. 12.2.b}$$

siendo $G_{12} = \exp(-\alpha \cdot \lambda_{12})$ $G_{21} = \exp(-\alpha \cdot \lambda_{21})$ Ecs. 12.3.a y 12.3.b

$$\lambda_{12} = \frac{b_{12}}{R \cdot T} \quad \lambda_{21} = \frac{b_{21}}{R \cdot T} \quad \text{Ecs. 12.4.a y 12.4.b}$$

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:

$$\ln \gamma_1^\infty = \lambda_{21} + \lambda_{12} \cdot \exp(-\alpha \cdot \lambda_{12}) \quad \text{Ec. 12.5.a}$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \lambda_{12} + \lambda_{21} \cdot \exp(-\alpha \cdot \lambda_{21}) \quad \text{Ec. 12.5.b}$$

Ilustración. Para la ilustración anterior, del sistema Acetona /Metanol, extrayendo las constantes de la tabla No. 5 del final del capítulo :

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

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

$$G_{12} := \exp(-\alpha \cdot \lambda_{12}) \quad G_{21} := \exp(-\alpha \cdot \lambda_{21}) \quad \lambda_{12} = 0.29 \quad \lambda_{21} = 0.35$$

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

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

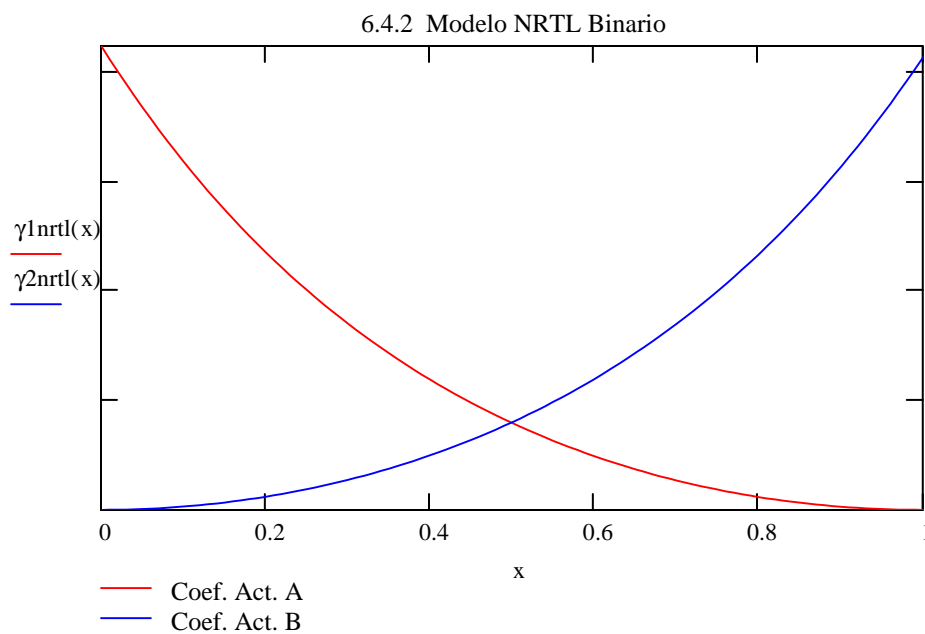
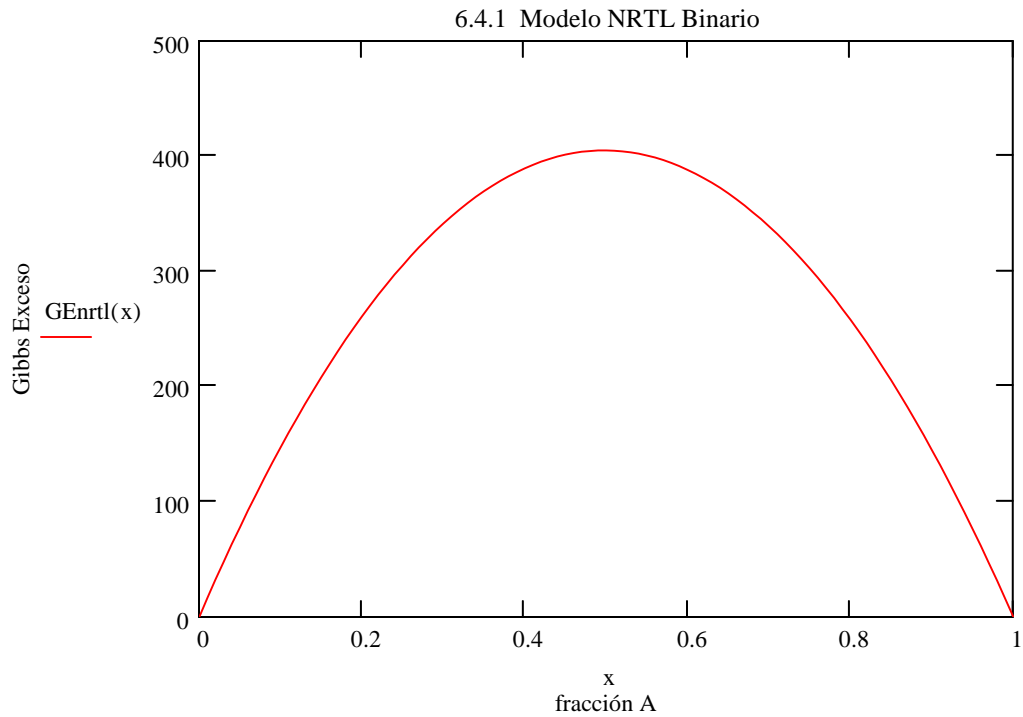
$$\gamma_{1nrtl}(x) := \exp \left[(1-x)^2 \cdot \left[\lambda_{21} \cdot \left[\frac{G_{21}}{x + G_{21} \cdot (1-x)} \right]^2 + \frac{G_{12} \cdot \lambda_{12}}{(1-x) + G_{12} \cdot x} \right] \right]$$

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

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

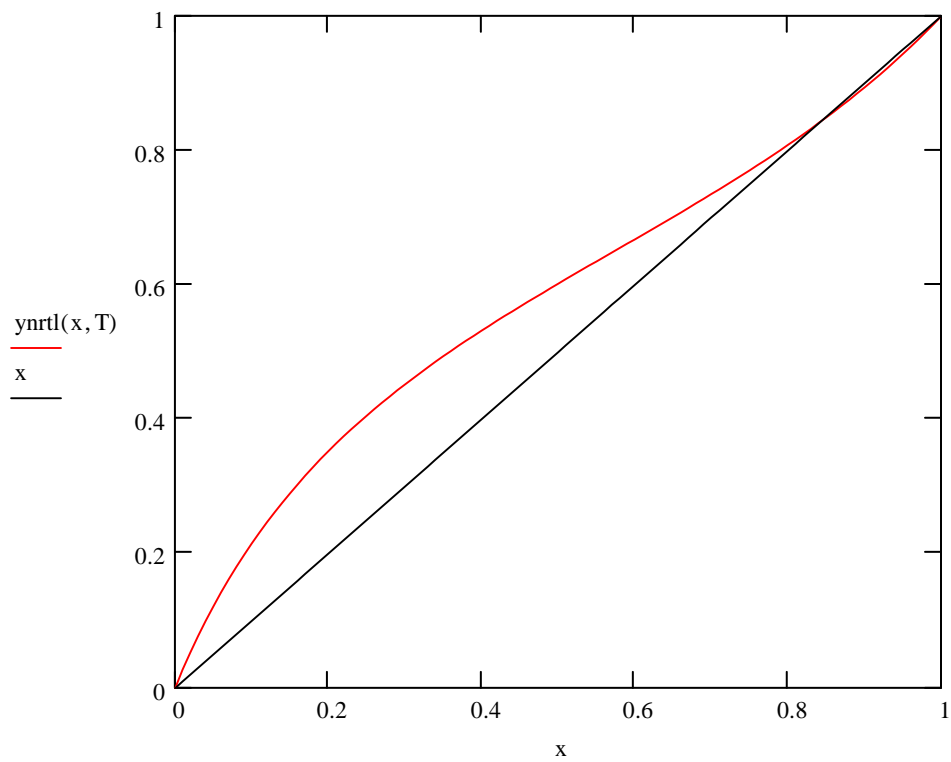
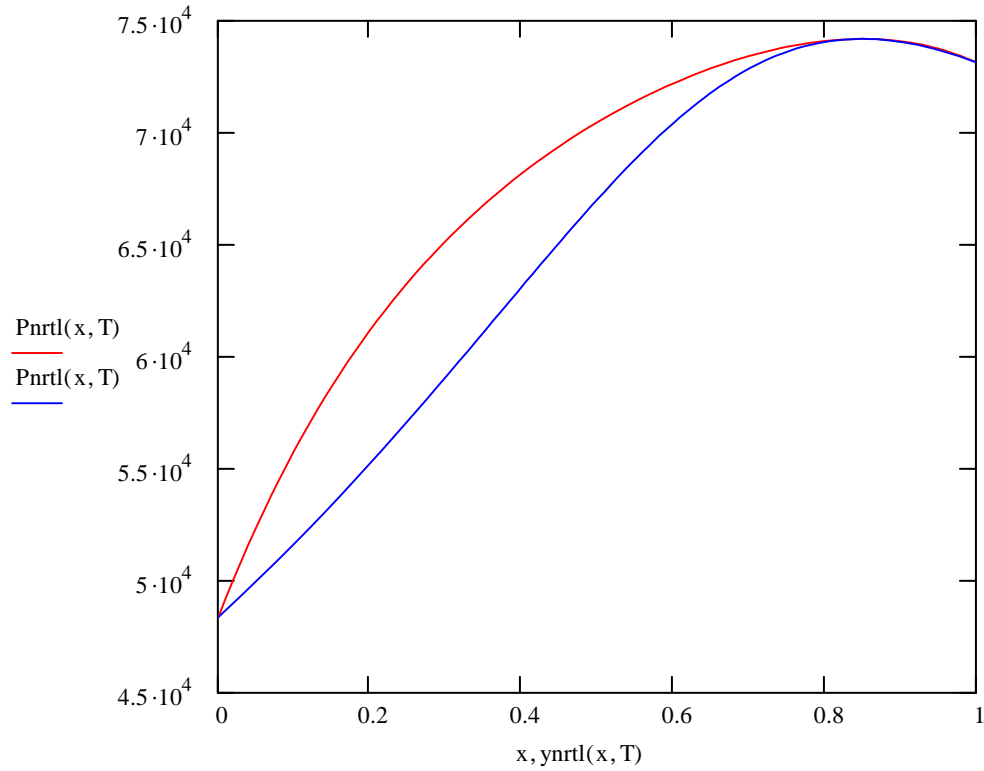
$$\ln \gamma_{2\infty} := \lambda_{12} + \lambda_{21} \cdot \exp[-(\alpha \cdot \lambda_{21})]$$

$x := 0, 0.01 \dots 1$



$$P_{nrtl}(x, T) := x \cdot \gamma_1 n_{rtl}(x) \cdot P_{sat1}(T) + (1 - x) \cdot \gamma_2 n_{rtl}(x) \cdot P_{sat2}(T)$$

$$y_{nrtl}(x, T) := \frac{x \cdot \gamma_1 n_{rtl}(x) \cdot P_{sat1}(T)}{P_{nrtl}(x, T)}$$



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

Ilustración. Evaluar los coeficientes de Actividad en mezcla, dada la información experimental para el sistema Acetona (1) / Cloroformo (2)

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

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

$x_A := \begin{pmatrix} 0.000 \\ 0.104 \\ 0.198 \\ 0.298 \\ 0.401 \\ 0.502 \\ 0.591 \\ 0.695 \\ 0.797 \\ 0.895 \\ 1.000 \end{pmatrix}$	$y_A := \begin{pmatrix} 0.000 \\ 0.066 \\ 0.153 \\ 0.269 \\ 0.414 \\ 0.562 \\ 0.676 \\ 0.793 \\ 0.879 \\ 0.946 \\ 1.000 \end{pmatrix}$	$P := \begin{pmatrix} \text{Psat}(2, T) \\ \text{kPa} \\ 66.11 \\ 63.07 \\ 61.25 \\ 60.60 \\ 62.01 \\ 64.53 \\ 68.29 \\ 72.75 \\ 77.13 \\ \text{Psat}(1, T) \\ \text{kPa} \end{pmatrix} \cdot \text{kPa}$	<p>Psat(2, T) = 73.106 kPa</p> <p>Presión de saturación del cloroformo</p> <p>Presión de saturación de la acetona</p> <p>Psat(1, T) = 81.338 kPa</p>
--	--	---	--

$$N := \text{last}(x_A) \quad i := 1..N \quad j := 2..N \quad k := 1..N - 1 \quad l := 2..(N - 1)$$

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.

$$\gamma_{1i} := \frac{y_{A_i} \cdot P_i}{x_{A_i} \cdot \text{Psat}(1, T)} \quad \gamma_{2i} := \frac{(1 - y_{A_i}) \cdot P_i}{(1 - x_{A_i}) \cdot \text{Psat}(2, T)} \quad \text{Ecs. 13.1.a y 13.1.b}$$

$$\ln \gamma_{1j} := \ln(\gamma_{1j}) \quad \ln \gamma_{2k} := \ln(\gamma_{2k})$$

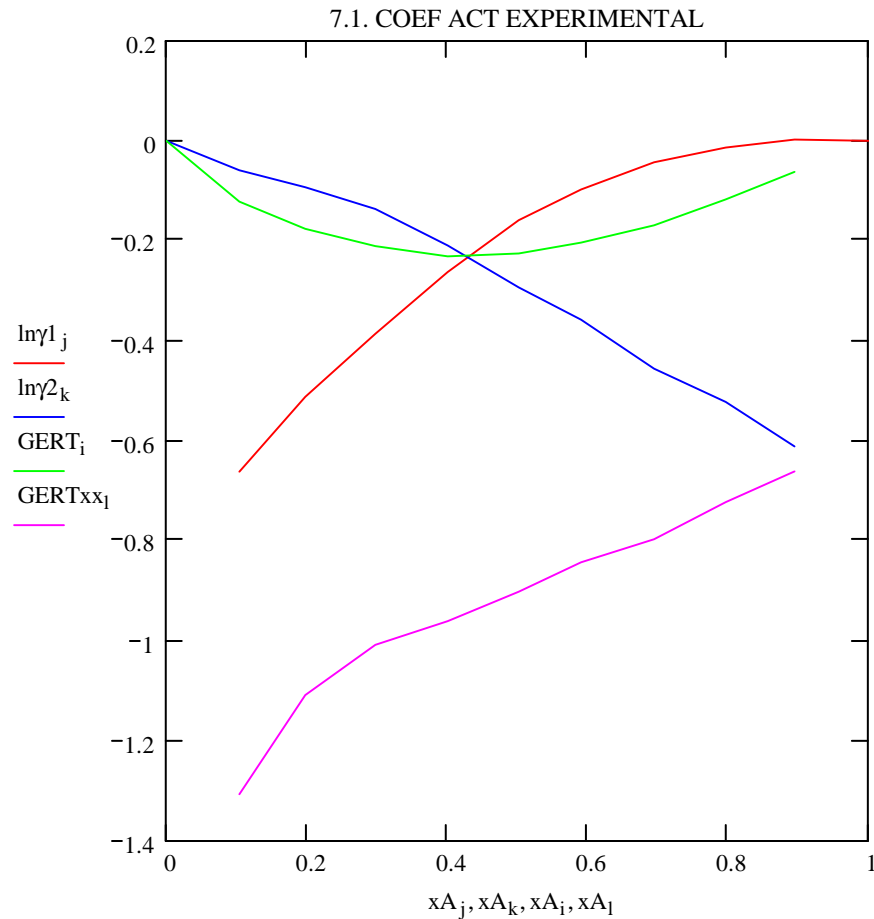
Para solución ideal:

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

Ecs. 13.2.a y 13.2.b

$$GERT_{xx1} := \frac{GERT_1}{xA_1 \cdot (1 - xA_1)}$$

Ecs. 13.3



Se procede a encontrar una correlación lineal con los datos obtenidos para la expresión de Gibbs en Exceso.

$$o := 1..7$$

$$GERTaj_o := GERT_{xx(o+3)} \quad xaj_o := xA_{(o+3)}$$

$$m := \text{slope}(xaj, GERTaj) \quad m = 0.584$$

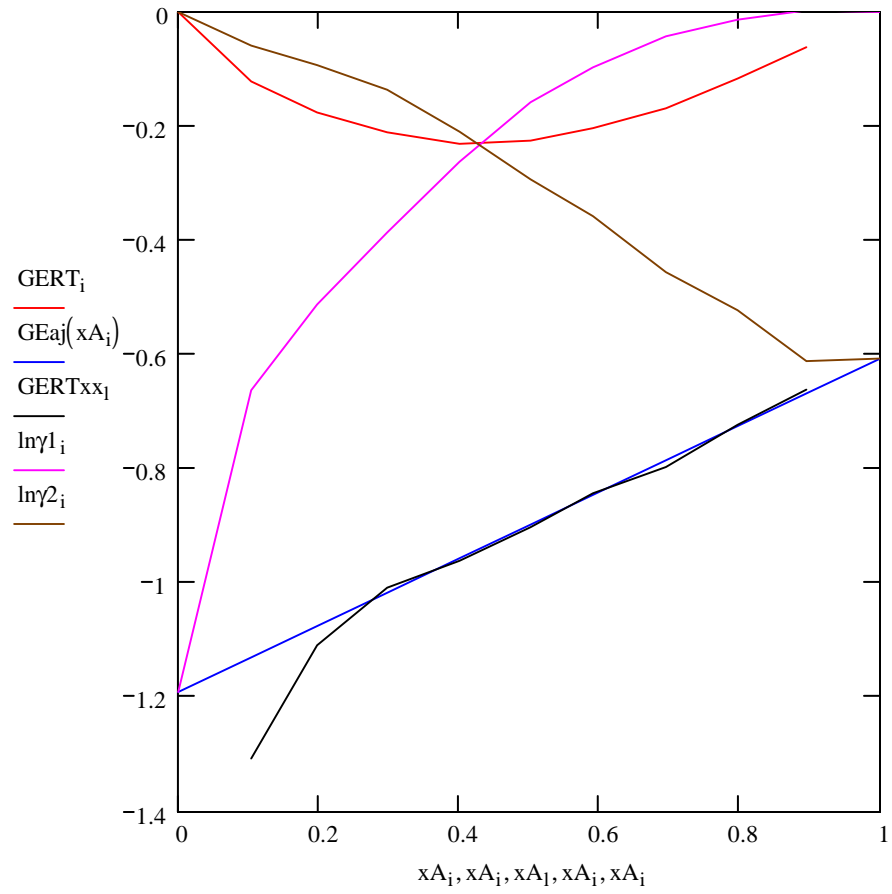
$$a := \text{intercept}(xaj, GERTaj) \quad a = -1.19$$

$$GEaj(x) := m \cdot x + a \quad \text{corr}(xaj, GERTaj) = 99.835 \%$$

$$\ln \gamma_{1\infty} := GEaj(0) \quad \ln \gamma_{2\infty} := GEaj(1)$$

$$\ln \gamma_{11} := \ln \gamma_{1\infty} \quad \ln \gamma_{2N} := \ln \gamma_{2\infty}$$

7.2. Coeficientes de Actividad



Siendo los parámetros a dilución infinita: $\ln \gamma_{1\infty} = -1.19$ $\ln \gamma_{2\infty} = -0.607$

ANEXO. CONSTANTES DE MODELOS PARA EL CALCULO DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD DE SISTEMAS BINARIOS

Tabla No. 1

MODELO SIMÉTRICO: CONSTANTES PARA 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). Chemical and Engineering Thermodynamics. John Wiley & Sons. New York.

O`CONNELL, J. & HAILE, J.M. (2004). Thermodynamics: Fundamentals for Applications. Cambridge University Press. Cambridge.

Tabla No. 2

MODELO MARGULES: CONSTANTES PARA 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). Thermodynamics: Fundamentals for applications. Cambridge.

Tabla No. 3

MODELO DE VAN LAAR: CONSTANTES PARA 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). Chemical and Engineering Thermodynamics. John Wiley & Sons. New York.

Tabla No. 4

ECUACIÓN DE WILSON: CONSTANTES PARA 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		
Ref. :				
Smith, J.M.; Van Ness, H.C. & Abbott, M.M. 2001. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. 6th edition.				
Skouras, Stathis. En: http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/distillation/nonideal_skouras/ternary/wilson.m. July 2001				

Tabla No. 5

ECUACIÓN NRTL: CONSTANTES PARA MEZCLAS BINARIAS

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

Ref.: Smith, J.M.; Van Ness, H.C. & Abbott, M.M. (2001). Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. 6th edition.