

P1. Presión de vapor. Calcular la presión de vapor del isopropanol a 450 °K. El valor experimental es 16.16 bar. Comparar los resultados usando los métodos según: Antoine, Wagner, Lee – Kesler, Gómez-Nieto y Thodos.

Datos

$$M = 60.096 \quad T_b = 355.4 \text{ °K} \quad T_c = 508.3 \text{ °K} \quad P_c = 47.6 \text{ bar} \quad V_c = 220 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$Z_c = 0.248 \quad \omega = 0.665$$

$$\text{Constantes de la ecuación de Antoine: } A = 8.11820 \quad B = 1580.920 \quad C = 219.620$$

$$\text{Constantes de la ecuación de Wagner: } A = -8.16927 \quad B = -9.43213 \times 10^{-2} \quad C = -8.10040 \quad D = 7.85$$

Solución**1) Ecuación de Antoine**

$$T_{\min} = 000 \text{ °C}$$

$$T_{\max} = 101 \text{ °C}$$

$$P_v \text{ en mm Hg}$$

$$T \text{ en °C}$$

$$\log_{10} = A - \frac{B}{T + C} = 8,11820 - \frac{1580,920}{176,7 + 219,620}$$

$$P_v = 10^{4,1292012} = 13494,84 \text{ mmHg} = 17,94 \dots \text{ Error} = 11,01$$

2) Ecuación de Wagner

$$T_{\min} = 250 \text{ °K}$$

$$T_{\max} = 508 \text{ °K}$$

$$P_v \text{ en bar}$$

$$T \text{ en °K}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{450}{508,3} = 0,8853 \rightarrow \tau = 1 - T_r = 0,114696$$

$$\ln P_v = \frac{A\tau + B\tau^{1,5} + C\tau^3 + D\tau^6}{T_r} = 1,07732983 \rightarrow P_v = 0,34085$$

$$P_v = P_v P_c = 0,34085(47,6) = 16,22 \text{ bar} \dots \text{ Error} = 0,37 \%$$

3) Ecuación de Lee – Kesler

$$T_{b,r} = \frac{T_b}{T_c} = \frac{355,4}{508,3} = 0,699$$

$$f^1(T_r) = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_r} - 13,4721 \ln T_r + 0,43577 T_r^6$$

$$= 15,2518 - \frac{15,6875}{0,8853} - 13,4721 \ln(0,8853) + 0,43577(0,8853)^6 = -0,6170713$$

$$\alpha = -\ln(P_c) - 5,97214 + \frac{6,09648}{T_{b,r}} + 1,28862 \ln T_{b,r} - 0,169347 T_{b,r}^6$$

$$= -\ln(47,6) - 5,97214 + \frac{6,09648}{0,699} + 1,28862 \ln(0,699) - 0,169347 \times 0,699^6 = -1,5965587$$

$$f^0(T_r) = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_r} - 1,28862 \ln T_r + 0,169347 T_r^6$$

$$= 5,92714 - \frac{6,09648}{0,8853} - 1,28862 \ln(0,8853) + 0,169347(0,8853)^6 = -0,7206549$$

$$\beta = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_{b,r}} - 13,4721 \ln T_{b,r} + 0,43577 T_{b,r}^6$$

$$= 15,2518 - \frac{15,6875}{0,699} - 13,4721 \ln(0,699) + 0,43577 \times 0,699^6$$

$$\omega = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{1,5965587}{2,3131601} = 0,69$$

$$\ln P_v = f^0(T_r) + \omega f^1(T_r) = -0,7206549 - 0,6170713 \times 0,69 = -1,1464341$$

$$P_v = \exp(-1,1464341) = 0,3177678 \rightarrow P_v = \frac{P_v}{P_c} = 15,13 \text{ bar} \dots \text{ Error} = -6,37 \%$$

4) ecuación de Gómez-Nieto y Thodos

$$s = T_b \frac{\ln(P_c/1,01325)}{1 - T_b} = 0,699 \frac{\ln(47,6/1,01325)}{1 - 0,699} = 8,9399308$$

$$m = 0,0052 M^{0,29} T_c^{0,72} = 0,0052 \times 60,096^{0,29} \times 508,3^{0,72} = 1,5145201$$

$$y = \frac{2,464}{M} \exp(9,8 \times 10^6 M T_c) = \frac{2,464}{60,096} \exp(9,8 \times 10^6 \times 60,096 \times 508,3) = 0,0553101$$

$$a = \frac{\frac{1}{T_b} - 1}{1 - T_b^7} = \frac{\frac{1}{0,699} - 1}{1 - 0,699^7} = 0,4688418$$

$$b = \frac{\frac{1}{T_b^m} - 1}{1 - T_b^7} = \frac{\frac{1}{0,699^{1,5145201}} - 1}{1 - 0,699^7} = 0,7839763$$

$$\beta = \frac{y - a \cdot s}{b} = \frac{0,0553101 - 0,4688418 (8,9399308)}{0,839763} = -5,2758007$$

$$\ln P_v = \beta \left[\frac{1}{T_r^m} - 1 \right] + y [T_r^7 - 1]$$

$$= -5,2758007 \left[\frac{1}{0,8853^{1,5145201}} - 1 \right] + 0,0553101 [0,8853^7 - 1] = -1,1008$$

$$P_v = \exp(-1,1008) = 0,3326118 \rightarrow P_v = P_v P_c = 15,83 \text{ bar} \quad \text{Error} = -2,04\%$$

Discusión de los resultados

Los errores se resumen en la siguiente tabla:

Método	Antoine	Wagner	Lee-Kesler	Gómez-Thodos
Error %	11,01	0,37	-6,37	-2,04

Observamos que los errores más elevados se deben a las siguientes causas:

En la ecuación de **Antoine** los coeficientes son válidos para el intervalo $0 \leq T \leq 101 \text{ }^\circ\text{C}$, pero la temperatura es en este caso $450 \text{ }^\circ\text{K} = 176,7 \text{ }^\circ\text{C}$. No se puede esperar mucha exactitud si se usa la ecuación de Antoine fuera de su rango de validez.

En el caso de la ecuación de **Lee-Kesler** debemos recordar que **no es exacta para sustancias polares o asociadas**, como es el caso del isopropanol.

El error del método de **Gómez-Thodos** es bastante razonable considerando que se trata de un método estimativo que opera con muy poca información.

Concluyendo, si bien no hemos revisado la totalidad de las ecuaciones y correlaciones disponibles ya que se han publicado varias decenas de ellas, hemos tratado de listar las más exactas y generales, en las que además la cantidad de datos que se necesitan para aplicarlas se reduce al mínimo.

Se recomienda la ecuación de **Antoine** en el rango de presiones y temperaturas en el que fueron obtenidas las constantes, es decir, no se aconseja usarla para extrapolar.

La ecuación de **Wagner** se puede usar para extrapolar hasta una temperatura reducida de menos de 0.5, o hasta el valor mínimo que figura listado en las tablas de (Reid y col.).

Si $Tr < 0.5$ se recomienda usar la ecuación de **Lee-Kesler**. Excepto para los alcoholes, el error debiera ser menor del 30% con cualquiera de estas técnicas.

Si se desea obtener mayor exactitud a bajas temperaturas se debe emplear la ecuación de Miller modificada.

Para $Tr > 0.5$ se recomienda el uso de la ecuación de **Gómez-Thodos**.

Ninguno de los métodos que hemos revisado se puede utilizar para estimar o predecir presiones de vapor de compuestos de peso molecular elevado.

Cuando se conoce la composición de una sustancia de este tipo se puede emplear una estimación basada en el método UNIFAC y otras técnicas de contribución de grupos. La exactitud no es muy buena con estos métodos.

P.2. Punto de ebullición. Se cuenta con los siguientes datos de temperaturas de ebullición de la acetona a diferentes presiones:

P (atm)	T (°C)
1	56.5
2	78.6
5	113.0
10	144.5
20	181.0
30	205.0
40	214.5

Si se grafican estos valores se observa que la temperatura no tiene un comportamiento lineal con respecto a la presión, por lo que se propone el modelo:

$$T = A P^B \quad \dots (1)$$

donde: A y B son constantes.

Empleando logaritmos se puede linealizar la ecuación (1), obteniéndose una ecuación del tipo $y=mx+b$ que está dada por:

$$\log(T) = \log(A) + B \log(P) \quad \dots (2)$$

- Graficar las ecuaciones (1) y (2).
- Determinar los valores de las constantes A y B, y la norma de la correlación de las ecuaciones (1) y (2).
- Predecir los valores de la temperatura de ebullición, en °F cuando la presión es 44.1, 220.5 y 735.0 lb/in²

P.3. Ecuación de Antoine. La presión de vapor de un compuesto puro se puede determinar empleando la ecuación de Antoine:

$$\log P^{vap} = A - \frac{B}{C + T}$$

donde:

P_i^{vap} = Presión de vapor del componente i (en mm Hg)

T = Temperatura (en °C)

A, B, C = Constantes de la ecuación de Antoine para el componente i

Se cuenta con los siguientes datos experimentales de presión de vapor y temperatura para un compuesto dado:

Presión de vapor (mmHg)	Temperatura (°C)
1	-36.7
5	-19.6
10	-11.5
20	-2.6
40	7.6
60	15.4
100	26.1
200	42.2
400	60.6
760	80.1

- Por medio de una regresión, determinar los valores de las constantes A, B y C de la ecuación de Antoine
- Mostrar gráficamente los valores de P^{vap} vs. T experimentales y los predichos por la regresión.