

Para la predicción del equilibrio en **soluciones ideales** se utiliza ampliamente la Ecuación de Raoult. Esta ecuación es muy atractiva para predecir el ELV dada su simplicidad e incorpora las propiedades del sistema, tanto presión como temperatura y las composiciones en ambas fases líquido y vapor.

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

Para la predicción del equilibrio en **soluciones reales** es necesario introducir factores de corrección si se desea seguir utilizando la Ecuación de Raoult Ideal.

Estos factores de corrección de la no idealidad corresponden para la **fase vapor** de los **coeficientes de fugacidad** en mezcla para cada una de las sustancias presentes en el sistema considerado.

Por su parte, para la **fase líquida** estos factores de corrección corresponden a los **coeficientes de actividad** en mezcla de cada una de las especies presentes.

En muchos casos, la fase vapor puede considerarse con comportamiento ideal, de tal forma que la ecuación de **Raoult modificada** queda expresada como:

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

En donde  $\gamma_i$  son los coeficientes de actividad en mezcla de cada especie.

La evaluación de los coeficientes de actividad se puede realizar por medio de la aplicación de modelos matemáticos desarrollados. Otra posibilidad es evaluarlos utilizando datos experimentales.

## PROBLEMA

Dado el sistema Acetona (1) / cloroformo (2) a 100°C, se dispone de la siguiente información de ELV en términos de composición de fase contra temperatura para la acetona:

$$antA := \begin{pmatrix} 16,6513 \\ 15,9732 \end{pmatrix} \quad antB := \begin{pmatrix} 2940,46 \\ 2696,79 \end{pmatrix} \quad antC := \begin{pmatrix} -35,93 \\ -44,16 \end{pmatrix}$$

$$T := 323,15 \cdot K \quad P_{sat}(j, T) := \exp \left( antA_j - \frac{antP_j}{\frac{T}{K} + antC_j} \right) \cdot mmHg$$

$$P_{sat}(2, T) = 73,106 \text{ kPa}$$

Presión de saturación del cloroformo

$$x_A := \begin{bmatrix} 0,000 \\ 0,104 \\ 0,198 \\ 0,298 \\ 0,401 \\ 0,502 \\ 0,591 \\ 0,695 \\ 0,797 \\ 0,895 \\ 1,000 \end{bmatrix} \quad y_A := \begin{bmatrix} 0,000 \\ 0,066 \\ 0,153 \\ 0,269 \\ 0,414 \\ 0,562 \\ 0,676 \\ 0,793 \\ 0,879 \\ 0,946 \\ 1,000 \end{bmatrix} \quad P := \begin{bmatrix} P_{sat}(2, T) \\ kPa \\ 66,11 \\ 63,07 \\ 61,25 \\ 60,60 \\ 62,01 \\ 64,53 \\ 68,29 \\ 72,75 \\ 77,13 \\ P_{sat}(1, T) \\ kPa \end{bmatrix} \cdot kPa$$

$$P_{sat}(1, T) = 81,338 \text{ kPa}$$

Presión de saturación de la acetona

1. El procedimiento a seguir consiste en evaluar los coeficientes de actividad para cada componente, a partir de la Ecuación de Raoult Modificada:

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_{vap_i}}$$

2. A continuación se procede a evaluar el logaritmo natural de los coeficientes de actividad para cada punto dado.

3. Luego se evalúa la Energía Libre de Gibbs en Exceso para la Mezcla con relación a la temperatura del sistema, en cada punto dado, utilizando la fórmula:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i^N x_i \ln \gamma_i$$

4. Posteriormente se hace una normalización de la energía libre en exceso, dividiendo los resultados anteriores entre el producto de  $x_1 x_2$ :

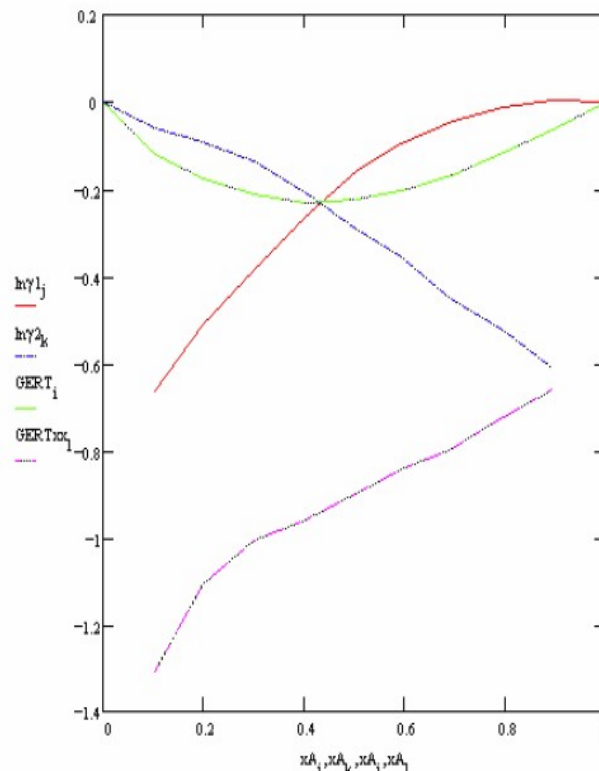
$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{G^E}{x_1 x_2}$$

5. Se grafican los resultados obtenidos:

$$\ln \gamma_1 = \frac{y_{A_1} P_i}{x_{A_1} P_{sat}(1, T)} \quad \ln \gamma_2 = \frac{(1 - y_{A_1}) P_i}{(1 - x_{A_1}) P_{sat}(2, T)}$$

$$\ln \gamma_1 := GERT_1 := x_{A_1} \cdot \ln \gamma_1 + (1 - x_{A_1}) \cdot \ln \gamma_2$$

$$GERT_{xx_1} := \frac{GERT_1}{x_{A_1} \cdot (1 - x_{A_1})}$$



6. Se procede a encontrar una correlación lineal con los datos normalizados obtenidos de la Energía de Gibbs en Exceso:

$$o := 1 \dots 7$$

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

$$m := \text{pendiente}(xaj, GERT aj) \quad m = 0,584$$

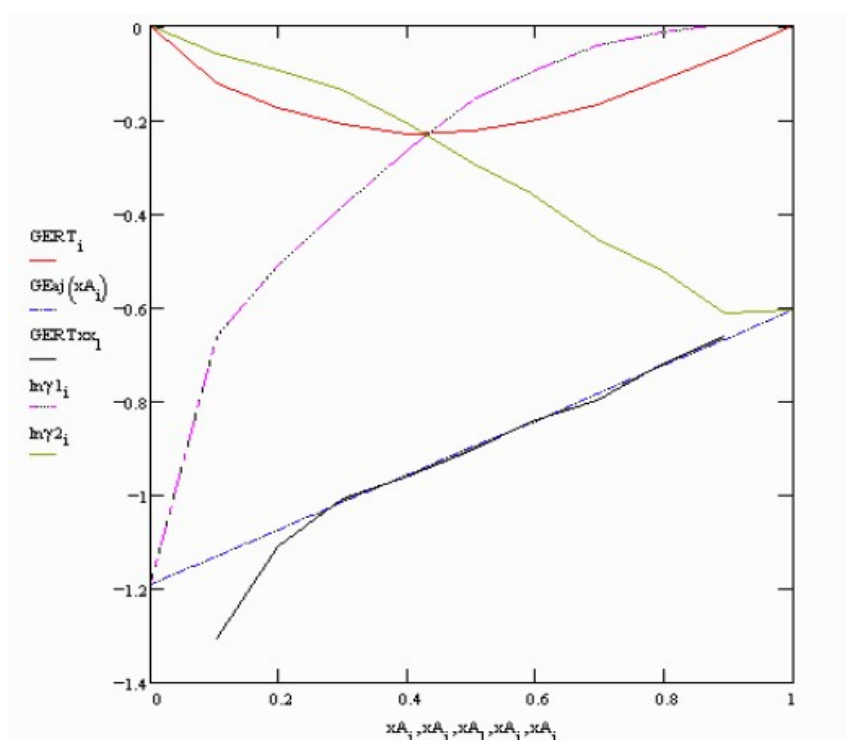
$$a := \text{intercepto}(xaj, GERT aj) \quad a = -1,19$$

$$GEaj(x) := mx + a \quad \text{correlación}(xaj, GERTaj) = 99,835\%$$

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

$$\ln y_1 := \ln y_{1\infty} \quad \ln y_{2N} = \ln y_{2\infty}$$

7. Se grafica la correlación lineal obtenida y se prolonga hasta las composiciones de 0 y 1, de donde se obtienen los valores de los **coeficientes de actividad a dilución infinita**.



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

8. Se pueden utilizar las constantes halladas para introducirla en las ecuaciones del Modelo de Margules que definen los coeficientes de actividad. Se plantea una expresión de la presión en términos de los coeficientes hallados y se determina el error con respecto a los datos originales.

Aplicando el Modelo de Margules para este sistema:  $A_{12} := \ln y_{1\infty}$   $A_{21} := \ln y_{2\infty}$

De Ec. 3.40.2.1 y Ec. 3.40.2.2

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

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

Una expresión para la presión total del sistema sería:

$$P_{\text{Mar}_i} := xA_i \cdot \gamma_{1\text{Mar}}(xA_i) \cdot P_{\text{sat}}(1, T) + (1 - xA_i) \cdot \gamma_{2\text{Mar}}(xA_i) \cdot P_{\text{sat}}(2, T)$$

y el error asociado a esta correlación:

$$z_{\text{Mar}_i} := \left( \frac{P_{\text{Mar}_i} - P_i}{P_i} \right)^2 \quad \sum_{i=1}^N z_{\text{Mar}_i} = 0.096 \cdot \%$$

El método anterior se conoce como el de Reducción de Barrer para evaluar los coeficientes de actividad en mezcla a partir de datos experimentales.

Se muestra una tabla con los resultados obtenidos:

$\frac{P_i}{\text{kPa}}$	$x_{A_i}$	$y_{A_i}$	$\gamma_{A_i}$	$\gamma_{B_k}$	GERT <sub>1</sub>	GERT <sub>xx<sub>1</sub></sub>	$\frac{P_{\text{Mar}_i}}{\text{kPa}}$
73,106	0	0,000	$\gamma_{Ax_j}$	1	GERT <sub>1</sub>	GERT <sub>xx<sub>1</sub></sub>	73,106
66,11	0,104	0,066	0,516	0,943	-0,122	-1,307	67,928
63,07	0,198	0,153	0,599	0,911	-0,176	-1,109	63,878
61,25	0,298	0,269	0,680	0,872	-0,211	-1,008	61,217
60,6	0,401	0,414	0,769	0,811	-0,231	-0,961	60,666
62,01	0,502	0,562	0,853	0,746	-0,225	-0,902	62,136
64,53	0,591	0,676	0,907	0,699	-0,204	-0,843	64,686
68,29	0,610	0,793	0,958	0,634	-0,169	-0,796	68,577
72,75	0,797	0,879	0,986	0,593	-0,117	-0,723	72,820
77,13	0,895	0,946	1,002	0,543	-0,062	-0,661	76,961
81,338	1,000	1,000	1,000				81,338

### PROBLEMA:

A partir de los datos experimentales obtener una expresión del Modelo de Margules del sistema binario Acetonitrilo (1) / benceno (2) a 45°C:

P [kPa]	$x_1$	$y_1$
29.819	0.0000	0.0000
31.957	0.0455	0.1056
33.553	0.0940	0.1818
35.285	0.1829	0.2783
36.457	0.2909	0.3607
36.996	0.3980	0.4274
37.068	0.5069	0.4885
36.978	0.5458	0.5098
36.778	0.5946	0.5375
35.792	0.7206	0.6157
34.372	0.8145	0.6913
32.331	0.8972	0.7869
30.038	0.9573	0.8916
27.778	1.0000	1.0000