

RESUMEN

La estimación de las condiciones del Equilibrio Líquido Vapor en los sistemas de soluciones no ideales es un tema de especial interés para la Ingeniería Química. Existen varios procedimientos establecidos en ese sentido. En el presente artículo, el autor quien atiende actualmente el curso de termodinámica del equilibrio, propone un método alternativo haciendo una linealización de las ecuaciones de los modelos de Margules y de van Laar para dos constantes y encontrando la pendiente e intercepto que corresponden a cada una de esas constantes.

DESCRIPTORES

Equilibrio líquido vapor. Modelo de Margules. Modelo de van Laar. Linealización de funciones. Calculo de constantes en modelos ELV.

PRESENTACION

La estimación de las condiciones del Equilibrio Líquido Vapor en los sistemas de soluciones no ideales es un tema de especial interés para la Ingeniería Química. Existen varios procedimientos establecidos en ese sentido.

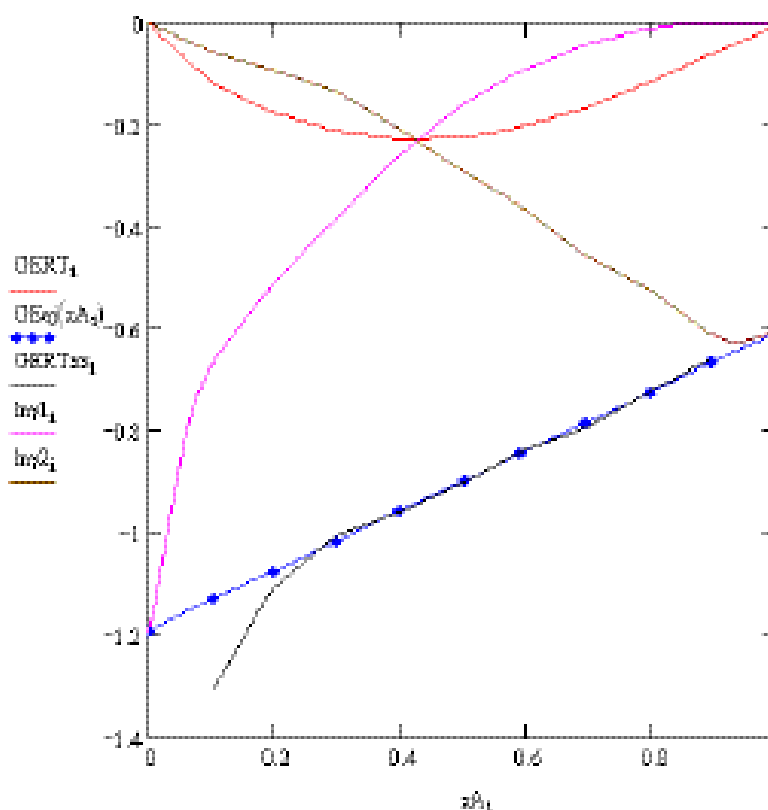
La estimación de las constantes para el Modelo de Margules a partir de datos experimentales lo ilustran adecuadamente Smith, van Ness y Abbott en su texto. Utilizan los valores calculados de la Energía de Gibbs en Exceso en mezclas no ideales (exactamente correlacionan G_E/RTx_1x_2 versus x_1) y realizan un ajuste lineal para obtener en los extremos de la gráfica ambas constantes del modelo.

Para mejorar el ajuste de datos es conveniente no tomar en cuenta algunos puntos experimentales, especialmente en los extremos de la gráfica, consiguiéndose de esta forma correlaciones adecuadas. Así mismo, estos autores dejan propuesto el Método de Barker que correlaciona la data experimental $P-x_1-y_1$ versus x_1 por medio de la aplicación del Modelo de Margules para valores asumidos de las constantes, hasta lograr el mejor ajuste de datos.

Por otra parte, Sandler nos indica que a partir de la data experimental, aunque se pueden estimar los coeficientes de actividad, en la mayoría de los casos es difícil decidir si esos datos ajustan mejor al Modelo de Margules o al de van Laar. Agrega que una forma para tomar esta decisión es graficar G_E/x_1x_2 versus x_1 y x_1x_2/G_E versus x_1 y determinar cual de las dos gráficas se aproxima más a una línea recta. Si es la primera, la data ajusta mejor al Modelo de Margules de dos constantes y si es la segunda, se deberá utilizar el Modelo de van Laar.

En el presente tema, el autor quien atiende actualmente el curso de termodinámica del equilibrio, propone un método alternativo haciendo una linealización de las ecuaciones de ambos modelos para dos constantes y encontrando la pendiente e intercepto que corresponden a cada una de esas constantes.

Se incluye su colaboración como un estímulo a todos los estudiantes de ingeniería para que incursionen en el apasionante mundo de la investigación, teórica inicialmente y práctica en ejercicios posteriores.



INTRODUCCIÓN

La obtención de las constantes de Margules y Van Laar requieren la evaluación en condiciones de frontera $x_1=1$ y $x_1=0$ de un polinomio de grado superior para incrementar su exactitud. El principal problema es numérico ya que el cálculo de las constantes de un polinomio de Lagrange, por ejemplo, resulta un poco tedioso si no se dispone de un dispositivo de cálculo electrónico. Mediante el método presentado es posible el cálculo de dichas constantes utilizando únicamente una ecuación de regresión lineal, la de mínimos cuadrados. Esta se encuentra disponible en casi todas las calculadoras estándar y su utilización como ya se sabe es sencilla.

OBTENCIÓN DE LAS CONSTANTES DE MARGULES UTILIZANDO LA ECUACIÓN DE MÍNIMOS CUADRADOS PARA UNA LÍNEA RECTA

Los modelos de Margules y Van Laar sirven para describir

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2} \quad \text{ó} \quad \frac{G^E}{RT}$$

de un sistema binario mediante una ecuación analítica definida en el intervalo de 0 a 1 en fracción molar. Dichos modelos son completamente integrables o diferenciables en dicho intervalo, lo cual permite obtener fácilmente las otras variables de estado.

Por otro lado el método expuesto en el libro de Smith, van Ness & Abbott requiere que se grafique

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2} \quad \text{vs.} \quad X_1$$

y se describa mediante el polinomio más exacto (que dependiendo de cada caso puede llegar a tener hasta 9 constantes (orden 8) en el caso de tener 9 datos experimentales que describan el sistema binario) después que se evalúe dicho polinomio en los extremos $x_1=0$ y $x_1=1$ y del resultado se despejen las constantes de Margules y Van Laar.

A continuación se verá que es posible reducir algebraicamente el modelo de Margules y Van Laar a una línea recta, para obtener las constantes de los mismos con la ecuación de mínimos cuadrados. Se comparará con el modelo obtenido en el libro de Smith, van Ness & Abbott y se verificará que no existen desviaciones importantes, considerando las simplificaciones realizadas.

MÉTODO DE MARGULES

La energía de Gibbs residual se define como la suma de las multiplicaciones de las fracciones molares con el logaritmo natural de los coeficientes de actividad.

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 * \ln(\gamma_1) + x_2 * \ln(\gamma_2) \quad \text{[Ecuación No.1]}$$

Multiplicando a ambos lados se obtiene:

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2} = \frac{x_1 * \ln(\gamma_1) + x_2 * \ln(\gamma_2)}{x_1 * x_2} \quad \text{[Ecuación No.2]}$$

Ahora bien, el modelo de Margules se puede aproximar por medio de la ecuación:

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2} \approx A_{12} * x_2 + A_{21} * x_1 \quad \text{[Ecuación No.3]}$$

Donde A_{12} y A_{21} son constantes que hay que encontrar. Multiplicando todo por $1/x_2$ se obtiene:

$$\left[\frac{G^E}{RTx_1x_2} \approx A_{12} * x_2 + A_{21} * x_1 \right] * \frac{1}{x_2} \quad [\text{Ecuación No.4}]$$

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2^2} \approx A_{12} + A_{21} * \frac{x_1}{x_2} \quad [\text{Ecuación No.5}]$$

En este caso se puede aproximar esto a una recta de la forma:

$$y = b + m * x$$

donde $m=A_{21}$, $b=A_{12}$ y $x=x_1/x_2$.

Si se grafica

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2^2} \text{ vs } \frac{x_1}{x_2}$$

y se obtiene la línea recta que la describa se tienen fácilmente las constantes de Margules.

APLICACIÓN

Para el sistema binario metil-etil-cetona (1) y tolueno (2) a 78°C se dispone de información experimental a diferentes composiciones de mezcla en términos de la presión total del sistema y las composiciones en la fase vapor en equilibrio.

A partir de esa información se pueden estimar los valores reales de los coeficientes de actividad para ambas especies aplicando las ecuaciones que definen dichos coeficientes, tal como se muestra en la Tabla No. 1.

Tabla No.1. Datos experimentales para el sistema metil-etil-cetona (1) y tolueno (2)

P (bar)	x_1	y_1	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1)$	$\ln(\gamma_2)$
12.3	0	0		1.000		
15.51	0.0895	0.2716	1.304	1.009	0.266	0.009
18.61	0.1981	0.4565	1.188	1.025	0.172	0.025
21.63	0.3193	0.5934	1.114	1.050	0.108	0.049
24.01	0.4232	0.6815	1.071	1.078	0.069	0.075
25.92	0.5119	0.744	1.044	1.105	0.043	0.100
27.96	0.6096	0.805	1.023	1.135	0.023	0.127
30.12	0.7135	0.8639	1.011	1.163	0.010	0.151
31.75	0.7934	0.9048	1.003	1.189	0.003	0.173
34.15	0.9102	0.959	0.997	1.268	-0.003	0.237
36.09	1	1	1.000			

La energía de Gibbs residual se obtiene mediante la ecuación No.2 y se muestra en la Tabla No.2.

Tabla No.2 “Datos obtenidos de Gibbs en exceso para el sistema metal-etil-cetona(1) y tolueno (2)”

P (bar)	x ₁	y ₁	γ ₁	γ ₂	ln(γ ₁)	ln(γ ₂)	G ^E /RT	G ^E /(RTx ₁ x ₂)
12.3	0	0		1.000		0.000	0.000	
15.51	0.0895	0.2716	1.304	1.009	0.266	0.009	0.032	0.389
18.61	0.1981	0.4565	1.188	1.025	0.172	0.025	0.054	0.342
21.63	0.3193	0.5934	1.114	1.050	0.108	0.049	0.068	0.312
24.01	0.4232	0.6815	1.071	1.078	0.069	0.075	0.072	0.297
25.92	0.5119	0.744	1.044	1.105	0.043	0.100	0.071	0.283
27.96	0.6096	0.805	1.023	1.135	0.023	0.127	0.063	0.267
30.12	0.7135	0.8639	1.011	1.163	0.010	0.151	0.051	0.248
31.75	0.7934	0.9048	1.003	1.189	0.003	0.173	0.038	0.234
34.15	0.9102	0.959	0.997	1.268	-0.003	0.237	0.019	0.227
36.09	1	1	1.000		0.000		0.000	

Utilizando el método expuesto en el libro de Smith, se obtiene la ecuación para dos constantes de Margules:

Margules según Smith:

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2} \approx 0.372 * x_2 + 0.198 * x_1 \quad \text{[Ecuación No.6]}$$

METODO DEL AUTOR DE ESTE TEMA PARA MARGULES

Se obtiene

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2^2}$$

y se grafica vrs

$$\frac{x_1}{x_2}$$

obteniéndose los datos de la Tabla No. 3 y luego correlacionándolos por una línea recta.

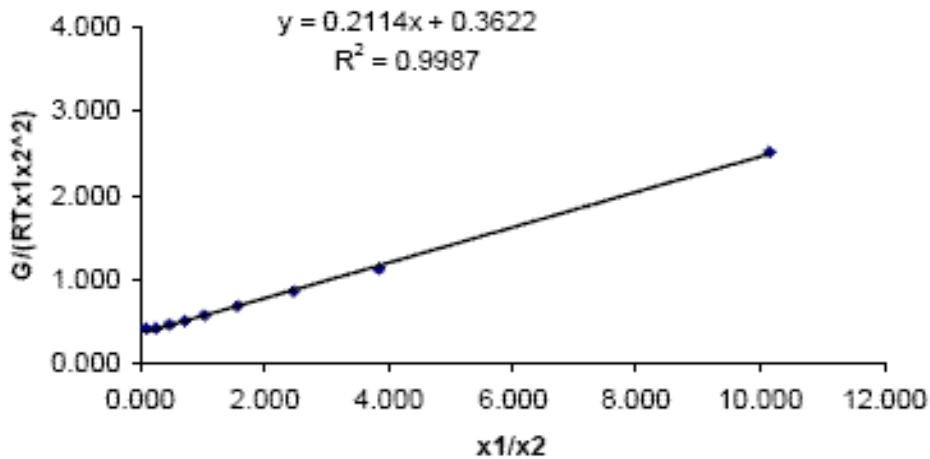
Tabla No.3. Datos obtenidos para ecuación de mínimos cuadrados

G ^E /RTx ₁ x ₂ ²	x ₁ /x ₂
0.428	0.098
0.427	0.247
0.459	0.469
0.514	0.734
0.581	1.049
0.683	1.561
0.867	2.490
1.135	3.840
2.526	10.136

Gráfica No.1.

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2^2} \text{ vs } \frac{x_1}{x_2}$$

para el sistema metil-etil-cetona(1) y tolueno (2)



Se puede observar que se obtiene una correlación $R^2=0.9987$, que muestra una alta linealidad del sistema. De ahí, simplemente se leen las constantes A_{12} y A_{21} . El modelo de Margules resultante se presenta a continuación.

Margules según el autor:

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2} \approx 0.3622 * x_2 + 0.2114 * x_1 \quad \text{[Ecuación No. 7]}$$

Se puede apreciar que las constantes no son iguales a las del modelo de Margules según Smith et al, pero esto no influye mucho en la exactitud de la descripción de la variable

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2}$$

Tabla No.4. Datos experimentales del sistema comparados con los datos de

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2}$$

obtenidos con el modelo de Margules del autor

$G^E/(RTx_1x_2)$ Experimental	Datos G^E/RTx_1x_2 modelo	Error modelo (%)
0.389	0.349	10.438
0.342	0.332	2.842
0.312	0.314	0.519
0.297	0.298	0.574
0.283	0.285	0.564
0.267	0.270	1.326
0.248	0.255	2.481
0.234	0.243	3.453
0.227	0.225	0.839

Tabla No.5. Datos experimentales del sistema comparados con los datos de

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2}$$

obtenidos con el modelo de Margules vía Smith et al

$G^E/(RTx_1x_2)$ experimental	G^E/RTx_1x_2 Modelo Smith	Error Modelo Smith et al (%)
0.389	0.356	8.452
0.342	0.338	1.315
0.312	0.316	1.295
0.297	0.298	0.582
0.283	0.283	0.150
0.267	0.266	0.280
0.248	0.248	0.208
0.234	0.234	0.185
0.227	0.214	5.787

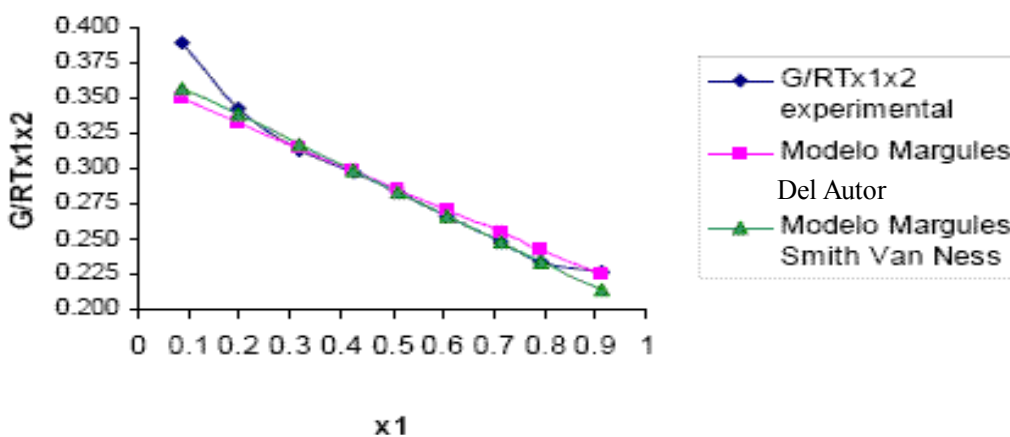
Tabla No.6. Comparación de error en la descripción de

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2}$$

descrito por la ecuación de Margules vía Smith y vía del Autor

Gráfica No.2. Comparación modelo Smith y modelo del Autor

Modelo de Margules (Sistema metiletilcetona (1)/tolueno(2))



El error promedio del modelo del autor es de 2.56% mientras que del modelo de Smith es de 2.03%. Teniendo en cuenta que el primer método se obtiene mediante una sencilla fórmula de mínimos cuadrados y el segundo requiere la descripción de la variable

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2}$$

por un polinomio superior y valuación en los extremos $x_1=0$ y $x_1=1$, se puede afirmar que la utilización del modelo del autor es válida para cálculos rápidos.

MÉTODO DE VAN LAAR

Obtención de las constantes de van Laar utilizando la ecuación de mínimos cuadrados para una línea recta. La ecuación de Van Laar para sistemas binarios es la siguiente:

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2} = \frac{A_{12}^*A_{21}^*}{A_{12}^*x_1 + A_{21}^*x_2} \quad [\text{Ecuación No.8}]$$

Si se eleva todo a la -1 se obtiene:

$$\left[\frac{G^E}{RTx_1x_2} = \frac{A_{12}^*A_{21}^*}{A_{12}^*x_1 + A_{21}^*x_2} \right]^{-1}$$

$$\frac{RTx_1x_2}{G^E} = \frac{A_{12}^*x_1 + A_{21}^*x_2}{A_{12}^*A_{21}^*}$$

Esto se puede expandir algebraicamente y se obtiene:

$$\frac{RTx_1x_2}{G^E} = \frac{A_{12}^*x_1}{A_{12}^*A_{21}^*} + \frac{A_{21}^*x_2}{A_{12}^*A_{21}^*}$$

Se reduce a:

$$\frac{RTx_1x_2}{G^E} = \frac{x_1}{A_{21}^*} + \frac{x_2}{A_{12}^*}$$

Pero $x_2=1-x_1$

$$\frac{RTx_1x_2}{G^E} = \frac{x_1}{A_{21}^*} + \frac{1-x_1}{A_{12}^*}$$

$$\frac{RTx_1x_2}{G^E} = \frac{x_1}{A_{21}^*} + \frac{1}{A_{12}^*} - \frac{x_1}{A_{12}^*}$$

$$\frac{RTx_1x_2}{G^E} = \frac{A_{12}^*x_1 - A_{21}^*x_1}{A_{21}^*A_{12}^*} + \frac{1}{A_{12}^*}$$

$$\frac{RTx_1x_2}{G^E} = \left(\frac{A_{12}^* - A_{21}^*}{A_{21}^*A_{12}^*} \right) * x_1 + \frac{1}{A_{12}^*} \quad [\text{Ecuación No.9}]$$

Esto se puede aproximar a una línea recta de la forma:

$$y = m * x + b$$

donde $m = \left(\frac{A_{12}^* - A_{21}^*}{A_{21}^*A_{12}^*} \right)$, $b = \frac{1}{A_{12}^*}$, $x = x_1$.

Entonces, esta recta se puede obtener mediante el método de mínimos cuadrados. Primero se evalúa A_{12} y se introduce en m para la obtención de A_{21} .

A continuación se resolverá el ejemplo utilizado en la sección anterior metil-etil-cetona(1) y tolueno (2) mediante este método:

Tabla No.7. Datos para la obtención del modelo de van Laar

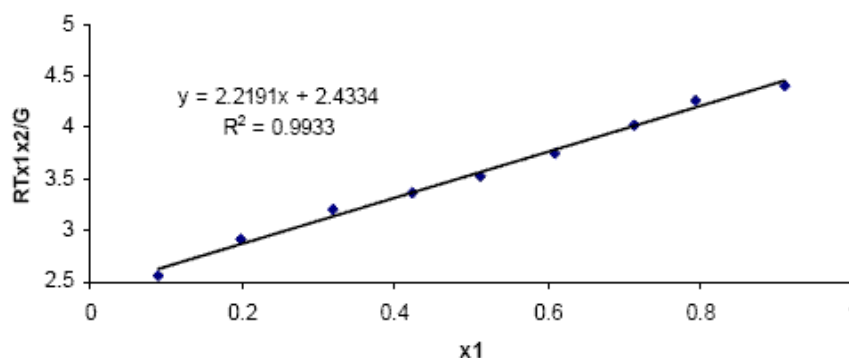
$G/(RTx_1x_2)$	RTx_1x_2/G	x_1
0.389	2.56843106	0.0895
0.342	2.92356638	0.1981
0.312	3.20074558	0.3193
0.297	3.37064616	0.4232
0.283	3.52849792	0.5119
0.267	3.74902087	0.6096
0.248	4.02512336	0.7135
0.234	4.26511227	0.7934
0.227	4.40830093	0.9102

Graficando

$$\frac{RTx_1x_2}{G^E} \text{ vs } x_1$$

se obtiene la siguiente correlación.

Gráfica No.3. Modelo van Laar vía Autor



Analizando la gráfica No.3 y comparándola con la gráfica No.1 se podría afirmar que el sistema metil-etil-cetona y tolueno está mejor descrito por un modelo Margules que el de van Laar. La correlación R^2 del modelo Margules es de 0.9987 mientras que la de van Laar es de 0.9933.

Pero esto no es así como se verá más adelante, despejando las constantes de Van Laar:

$$\frac{RTx_1x_2}{G^E} = \left(\frac{A_{12}^* - A_{21}^*}{A_{21}^* A_{12}^*} \right) * x_1 + \frac{1}{A_{12}^*}$$

$$y = 2.2191 * x + 2.4334$$

$$\frac{1}{A_{12}^*} = 2.4334 \quad A_{12}^* = 0.410947$$

Y resolviendo la segunda constante:

$$\left(\frac{A_{12}^* - A_{21}^*}{A_{21}^* A_{12}^*} \right) = 2.2194, A_{12}^* = 0.410947 \rightarrow \frac{0.410947 - A_{21}^*}{0.410947 * A_{21}^*} = 2.2194$$

$$A_{21}^* = 0.2149382$$

Así pues, el modelo van Laar obtenido es:

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2} = \frac{0.410947 * 0.214938}{0.410947x_1 + 0.214938x_2} \quad \text{[Ecuación No.10]}$$

Tabla No.8. Datos experimentales y los obtenidos por el modelo de Van Laar del autor

$G^E/(RTx_1x_2)$ Experimental	x_1	Modelo van Laar De autor G^E/RTx_1x_2	Error relativo (%)
0.389	0.0895	0.379937286	2.41
0.342	0.1981	0.348067294	1.75
0.312	0.3193	0.318272402	1.87
0.297	0.4232	0.296513546	0.05
0.283	0.5119	0.280162158	1.14
0.267	0.6096	0.26411932	0.98
0.248	0.7135	0.248958599	0.20
0.234	0.7934	0.238433686	1.61
0.227	0.9102	0.224556149	1.00

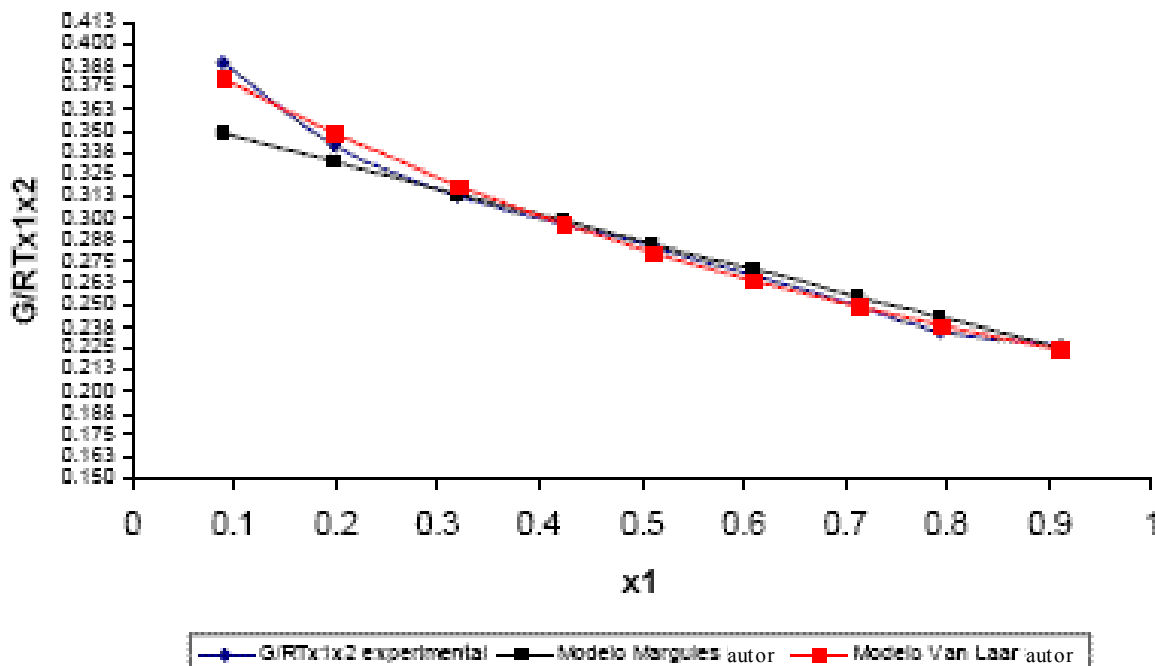
En este caso el error promedio es igual a 1.24%. Si se compara con el error relativo promedio de Margules se verá que van Laar es mucho más exacto. En la gráfica No.4 se puede apreciar como en los extremos, los modelos de Margules no describen muy bien la propiedad

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2}$$

mientras que el modelo de Van Laar si lo hace.

Gráfica No.4. Comparación de modelos descriptivos respecto a los datos experimentales

Sistema metiletilcetona (1)/tolueno(2)



CONCLUSIONES

Es posible encontrar las constantes de Margules utilizando la ecuación de mínimos cuadrados, si se modifica propiamente la ecuación mencionada.

Las constantes de Van Laar pueden ser encontradas utilizando la ecuación de mínimos cuadrados, después de linealizar el sistema.

La ventaja del método de mínimos cuadrados radica en su rapidez de cálculo sin necesidad de tener que encontrar primero un modelo polinomial de alto grado y valuar en los extremos del sistema. Las constantes de Van Laar y Margules pueden ser calculadas directamente.

BIBLIOGRAFIA

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C. & ABBOTT, M.M.(2005). **Introducción a la Termodinámica para Ingeniería Química**. 7ª. Edición en inglés. McGraw Hill Series. Nueva York.

SANDLER, STANLEY I. (1999). **Termodinámica Química y de Ingeniería**. Tercera edición en inglés. John Wiley & Sons, Inc. Nueva York.

CHAPRA, STEVEN & CANALE, RAYMOND. (1987). **Métodos Numéricos para Ingenieros**. Primera Edición en español. McGraw Hill Co. México.