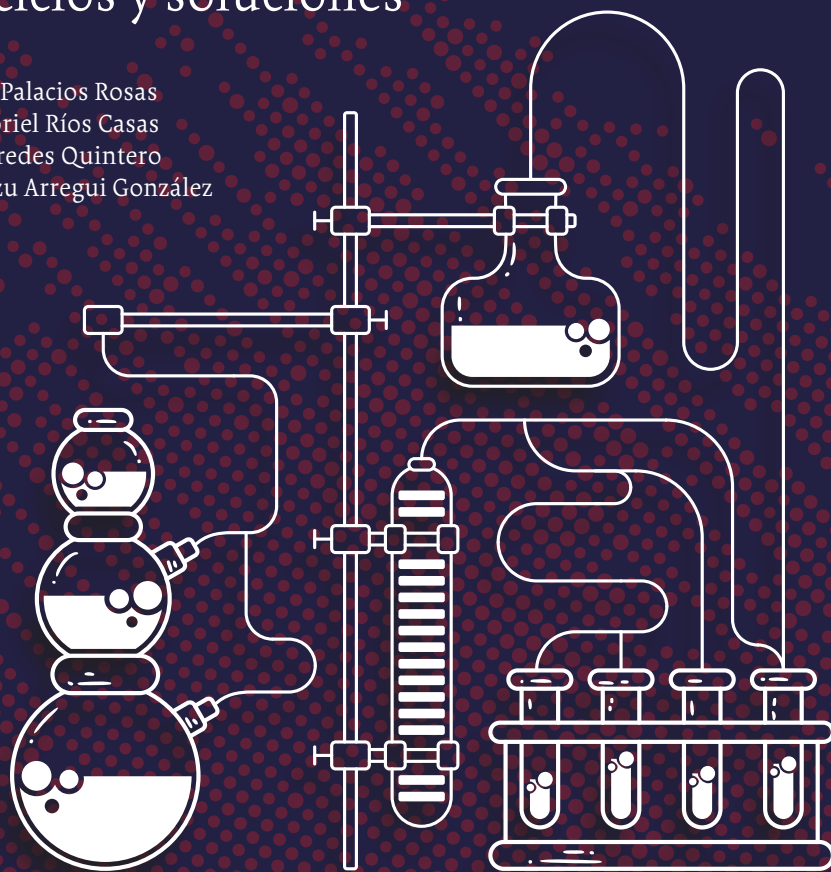


INTRODUCCIÓN a la **TERMODINÁMICA** de equilibrio de fases

Ejercicios y soluciones

Adriana Palacios Rosas
Luis Gabriel Ríos Casas
Anali Paredes Quintero
Arantzazu Arregui González



Introducción a la termodinámica de equilibrio de fases

Ejercicios y soluciones

Adriana Palacios Rosas

Luis Gabriel Ríos Casas

Anali Paredes Quintero

Arantzazu Arregui González

Introducción a la termodinámica de equilibrio de fases. Ejercicios y soluciones / Adriana Palacios Rosas, Luis Gabriel Ríos Casas, Anali Paredes Quintero, Arantzazu Arregui González. San Andrés Cholula: Fundación Universidad de las Américas Puebla, 2024.

p. 220

ISBN 978-607-8674-94-7

1. Termodinámica. 2. Equilibrio termodinámico. I. Palacios Rosas, Adriana. II. Ríos Casas, Luis Gabriel. III. Paredes Quintero, Anali. IV. Arregui González, Arantzazu.

QC318.T47 I68 2024

D.R. © 2024 Fundación Universidad de las Américas, Puebla
Ex hacienda Santa Catarina Mártir, 72810
San Andrés Cholula, Puebla, México.
Tel.: +52 222 229 21 09 • www.udlap.mx • editorial.udlap@udlap.mx

Primera edición: septiembre de 2024
ISBN: 978-607-8674-94-7

Diseño: Willy Daniel Sepúlveda Juárez

Queda prohibida la reproducción parcial o total por cualquier medio del contenido de la presente obra, sin contar con autorización por escrito de los titulares de los derechos de autor. El contenido de este libro, su estilo y las opiniones expresadas en él son responsabilidad de los autores y no necesariamente reflejan la opinión de la UDLAP.

PDF sin costo para difusión.

Editorial UDLAP

Rosa Quintanilla Martínez

Jefa editorial

Cinthya Berenice Bustamante Garza

Willy Daniel Sepúlveda Juárez

Coordinadores de diseño

Andrea Garza Carbajal

María Silvana Martínez Couoh

Beatriz Rodríguez Bertolini

Corrección de estilo

María del Rosario Montiel Sánchez

José de Jesús López Castillo

Taller de impresión

Directorio UDLAP

Luis Ernesto Derbez Bautista

Rector

René Alejandro Lara Díaz

Vicerrector de Investigación, Posgrado y Extensión

José Daniel Lozada Ramírez

Vicerrector académico

Rafael Carrera Espinoza

Decano de la Escuela de Ingeniería

Aarón Romo Hernández

Director académico de Ingeniería Química y Alimentos y Ambiental

Lorena Martínez Gómez

Directora general de la Oficina de Rectoría

ÍNDICE

Capítulo 1	10
Diagramas de equilibrio para mezclas binarias	
1.1. Introducción al equilibrio líquido-vapor	
1.2. Diagramas de equilibrio para mezclas binarias	
1.3. Azeótropos	
1.4. Ejercicios	
Capítulo 2	28
Ley de Raoult	
2.1. Ley de Raoult	
2.2. Cálculos aplicando la ley de Raoult	
2.3. Ejercicios	
Capítulo 3	44
Cambios de mezclado y propiedades molares parciales	
3.1. Propiedades molares parciales	
3.2. Propiedades parciales en mezclas binarias	
3.3. Potencial químico	
3.4. Cambios de mezclado	
3.5. Ejercicios	
Capítulo 4	60
Vaporización instantánea	
4.1. Vaporización instantánea	
4.2. Cálculos de flash	
4.3. Ejercicios	

Capítulo 5 **68**

Ley de Raoult modificada

5.1. Ley de Raoult modificada

5.2. Correlaciones de coeficientes de actividad para líquidos

5.2.1. Ecuación de Margules

5.2.2. Ecuación de Van Laar

5.2.3. Modelo de Wilson

5.2.4. Modelo NRTL

5.3. Ejercicios

Solucionario **78**

1. Capítulo 1: solución de ejercicios

2. Capítulo 2: solución de ejercicios

3. Capítulo 3: solución de ejercicios

4. Capítulo 4: solución de ejercicios

5. Capítulo 5: solución de ejercicios

Referencias **214**

Reseñas de autores **216**

Diagramas de equilibrio para mezclas binarias

1

Capítulo

1.1. Introducción al equilibrio líquido-vapor

El equilibrio termodinámico representa una condición estática, en la cual con el transcurrir del tiempo no ocurre ninguna alteración en las propiedades macroscópicas de un sistema, implicando un balance de todos los potenciales que pueden generar algún cambio (Smith *et al.*, 2007). Este fenómeno sirve como un indicador del límite termodinámico de un proceso, dado que muestra hasta dónde puede llegar el mismo.

En la industria química se pueden encontrar diversos tipos de equilibrios inmersos en los procesos existentes, por ejemplo, líquido-líquido, líquido-sólido, vapor-sólido, entre otros. Esto se debe a que, en condiciones de equilibrio, el principio básico empleado en los procesos de separación es que las composiciones de cada una de las fases se pueden diferenciar entre sí, haciendo posible concentrar una especie de las otras. Esta característica del equilibrio de fases es aprovechada en una amplia variedad de procesos, como es el caso de la destilación, extracción y cristalización. Aunque existen muchos tipos de coexistencias de fases, la más común es entre líquido y vapor.

El equilibrio líquido-vapor se presenta en sistemas aislados que generan el contacto directo entre la fase líquida y la fase vapor. Con el tiempo, se alcanza un punto en el que la tendencia para que suceda un cambio dentro del mismo desaparece. Es decir, su temperatura, presión y composiciones alcanzan un valor y se mantienen constantes, llegando así a un equilibrio (Sandler, 2006).

En este capítulo se analizará dicha coexistencia de fases en mezclas binarias, la cual depende de la temperatura, la naturaleza de los componentes y la composición de cada uno de ellos en cada fase. Además, es importante considerar que la fase líquida es considerada como una solución ideal y la fase vapor como una mezcla de gases ideales, con excepción de mezclas no ideales, las cuales se discuten en los capítulos 2 y 5.

1.2. Diagramas de equilibrio para mezclas binarias

Los datos experimentales de equilibrio se pueden representar en gráficas de dos dimensiones cuando se trata de una mezcla de dos componentes. Para una mezcla binaria, de acuerdo con la regla de fases de Gibbs, cuando el número de componentes es dos ($N = 2$), se deben de especificar tres variables para determinar el estado intensivo del sistema. Estas variables son la presión, la temperatura y la fracción molar. Por esta razón, para mezclas de dos componentes los diagramas que representan el equilibrio líquido-vapor fijan la presión o la temperatura del sistema, y representan la otra variable en el eje vertical en función de las composiciones molares (Çengel y Boles, 2015).

Se denomina T_{xy} el diagrama en el que la presión se mantiene constante, mientras que P_{xy} es en el que la temperatura está fija. Por su parte, en el eje horizontal se grafican las composiciones, y para fase vapor y y x para fase líquida, donde x_1 y y_1 son las composiciones para el primer componente, el cual por convención generalmente

es el más volátil de los dos, mientras que x_2 y y_2 denotan las composiciones para el segundo. Asimismo, z_i denota la fracción molar global del componente i .

En la figura 1.1, se muestra en la sección media un diagrama Txy para una mezcla binaria y se relaciona con los diagramas termodinámicos temperatura-presión de ambas sustancias puras.

Se sabe que,

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$y_1 + y_2 = 1$$

Por lo tanto, el eje x va de 0 a 1 de izquierda a derecha para el componente 1; para el componente 2 va de 0 a 1 de derecha a izquierda. De tal forma, el punto en el extremo izquierdo del diagrama, donde $x_1 = 1$ y $y_1 = 1$, es en donde se encuentra el compuesto puro 1. De igual manera, el punto en el extremo derecho del diagrama, donde $x_1 = 0$, y $y_1 = 0$, es en donde se encuentra el compuesto puro 2.

Si esos puntos se representan en la curva de equilibrio líquido-vapor en un diagrama TP para sustancias puras, como los que se encuentran en los extremos de la figura 1.1, se puede ver que a la temperatura indicada le corresponde una presión de equilibrio, la cual es la misma a la que está el diagrama Txy. Esto quiere decir que las temperaturas de los extremos son las temperaturas de saturación de los compuestos puros a la presión determinada.

En las figuras 1.2 y 1.3 se muestra con mayor detalle los elementos que forman parte del equilibrio líquido-vapor de las mezclas multicomponentes en los diagramas Txy y Pxy, respectivamente. En estos se puede observar que la región en la que coexisten ambas fases queda dentro de las curvas que delimitan las fases homogéneas. Igualmente, se ve representada la manera en la que las composiciones molares cambian para cada componente, de 0 a 1, o bien de 1 a 0, y de acuerdo con la fase, x_i , y_i y z_i .

La región de líquido homogéneo se encuentra por debajo de la superficie ELV, mientras que la de vapor homogéneo por encima, para los diagramas Txy. Lo contrario sucede en los Pxy. Tomando como ejemplo la figura 1.2, si se comienza con una mezcla en fase líquida y se aumenta la temperatura, a presión y composición constantes, llegará un punto, al que se le denomina *punto de burbuja*, en el que aparezca la primera burbuja de vapor. La curva compuesta por estos puntos se llama *interfase de burbuja*. De manera que, conforme más se aumenta la temperatura, más líquido es vaporizado hasta que el proceso termina cuando desaparece la última gota de líquido. Este punto es el *punto de rocío* y el conjunto de estos puntos forma la *interfase de rocío* o *dew line* (Smith *et al.*, 2007).

Otro diagrama útil para la representación gráfica del equilibrio termodinámico es el y_i vs. x_i , incluido en la figura 1.4. Los diagramas de este tipo muestran la relación de la fracción molar de la fase vapor en función de la composición de la fase líquida, para uno de los componentes, a temperatura o presión fijas. Estos son especialmente útiles para identificar comportamientos no ideales o azeótropos en una mezcla.

Figura 1.1. Diagrama Txy del equilibrio líquido-vapor para una mezcla binaria.

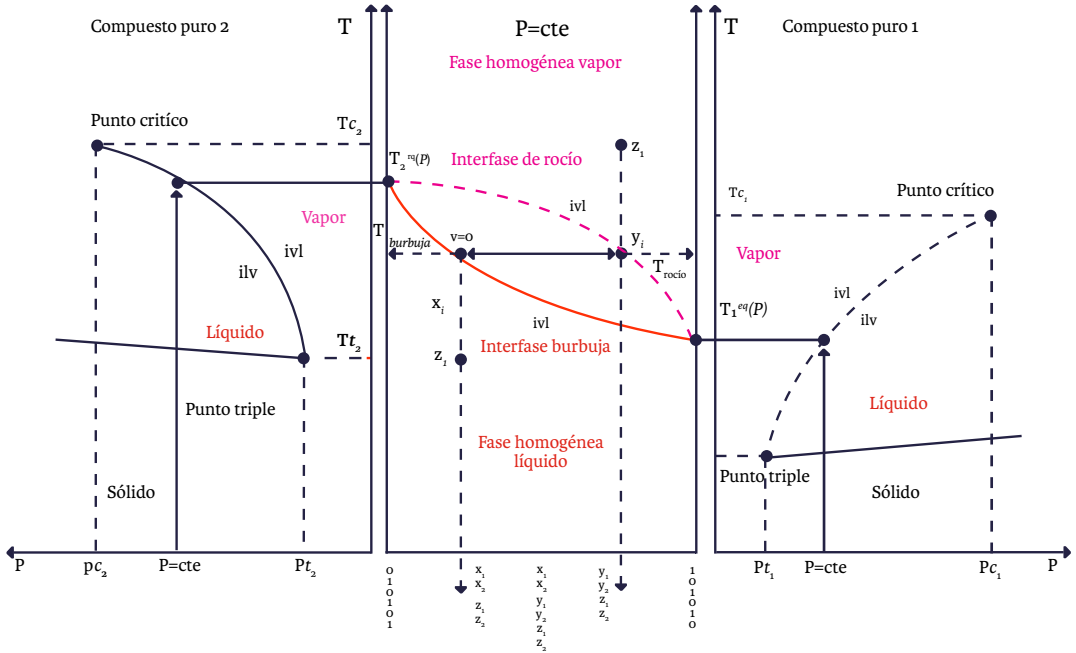


Figura 1.2. Diagrama Txy del equilibrio líquido-vapor de la mezcla benceno-etilbenceno a 760 mmHg.

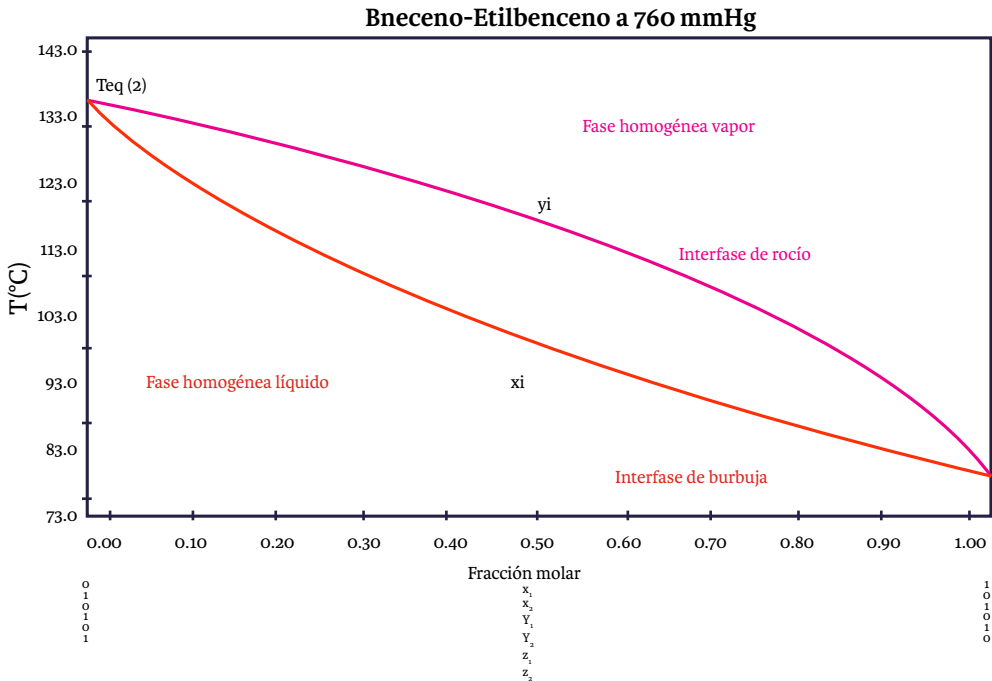


Figura 1.3. Diagrama Pxy del equilibrio líquido-vapor de la mezcla metanol-piridina a 35 °C

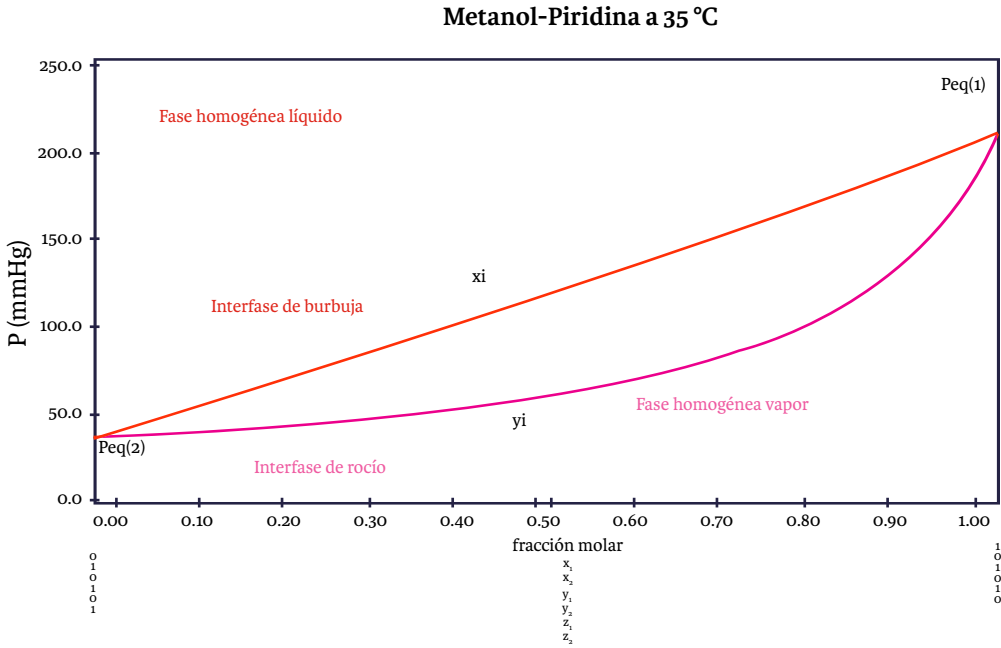


Figura 1.4. Diagramas y_1 vs. x_1 y y_2 vs. x_2 .

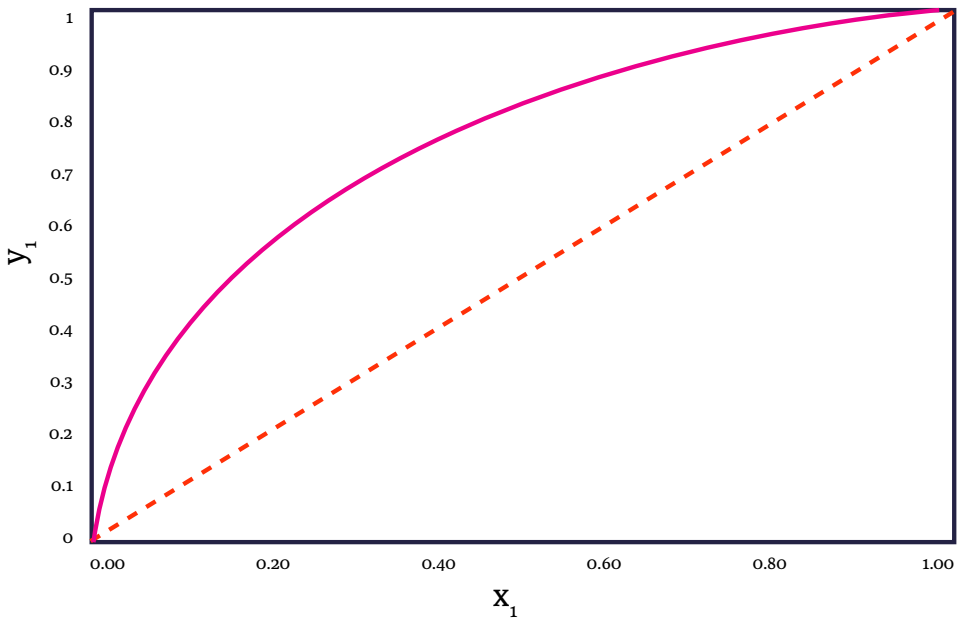
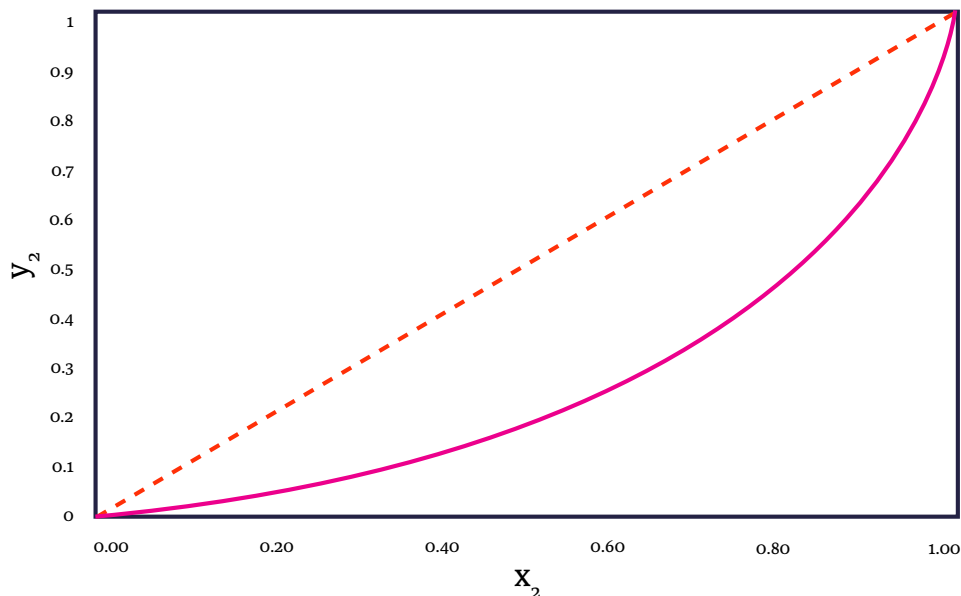


Figura 1.4. Diagramas y_1 vs. x_1 y y_2 vs. x_2 (continuación).

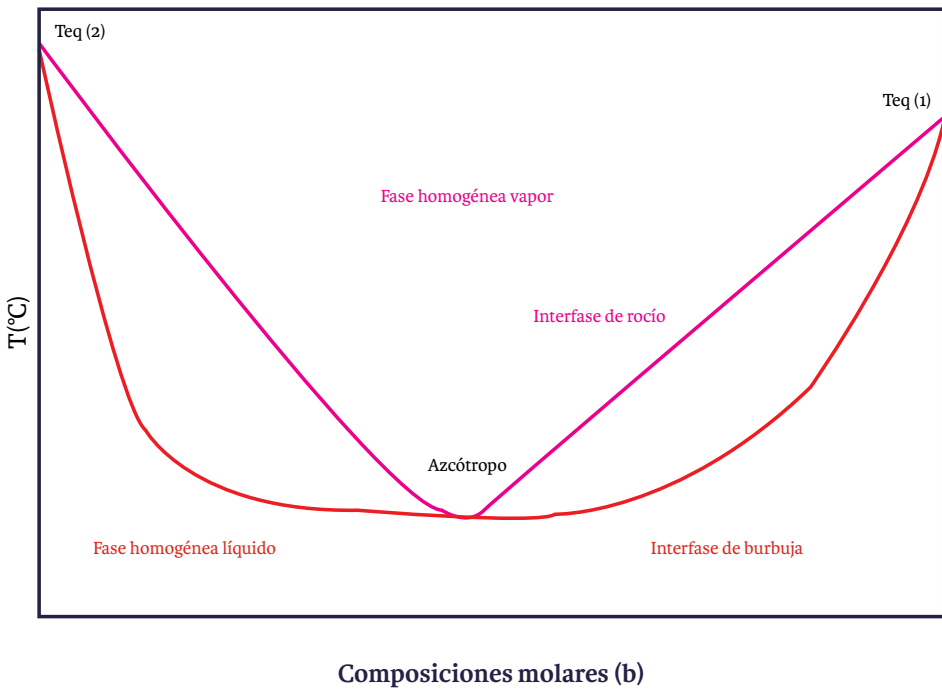
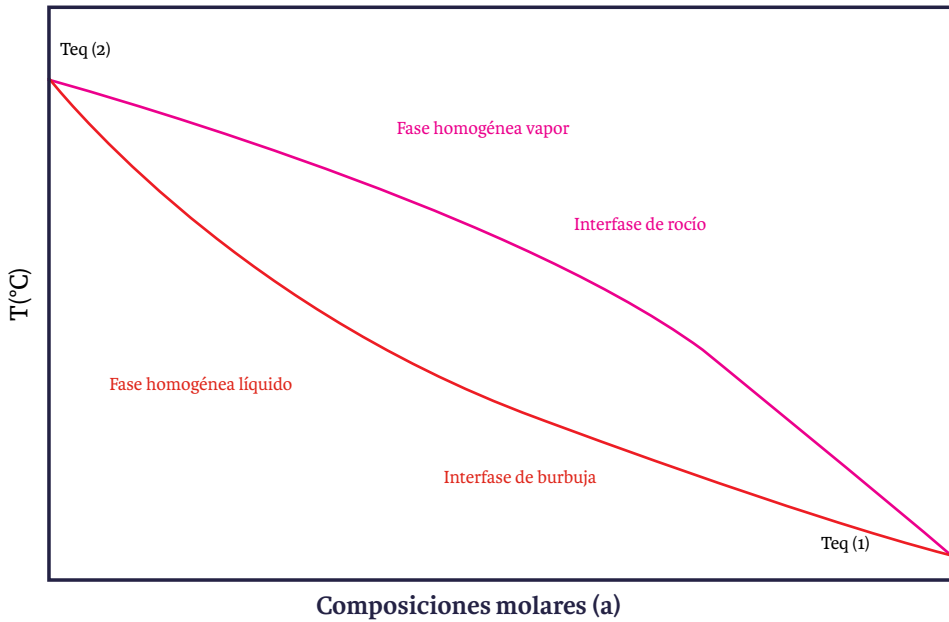


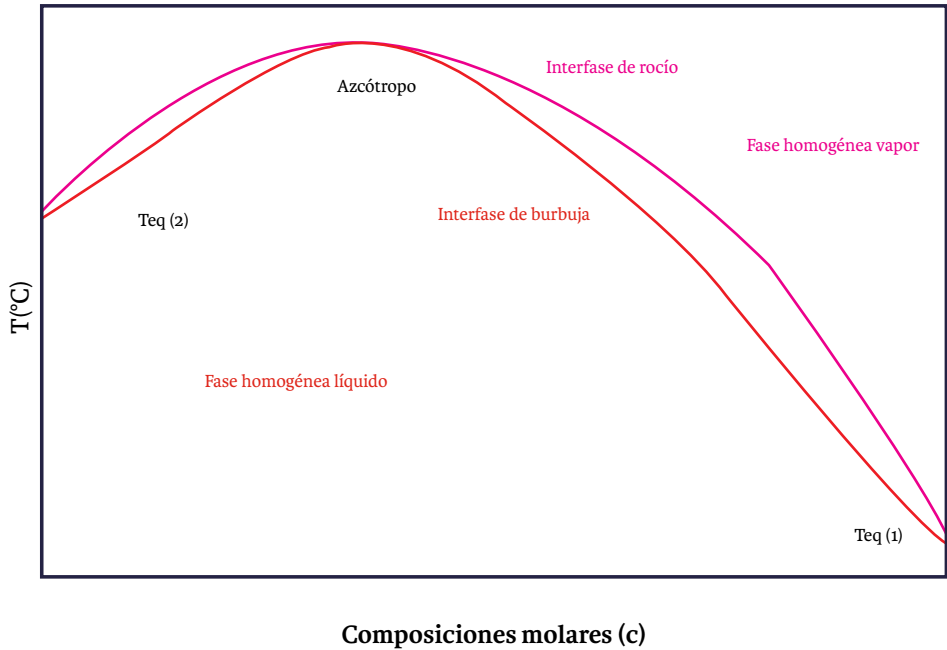
1.3. Azeótropos

Los azeótropos son mezclas de componentes químicos que tienen composiciones idénticas en las fases líquido y vapor en equilibrio. Dependiendo de los componentes que conforman la mezcla, existen interacciones moleculares que describen su comportamiento. Si se tienen compuestos con estructuras moleculares similares, por ejemplo, mezclas de hidrocarburos, las interacciones son muy débiles, provocando un comportamiento ideal, descrito por la ley de Raoult (capítulo 2) y la volatilidad relativa es prácticamente constante. Sin embargo, si los componentes contienen estructuras químicas diferentes, las moléculas pueden tener interacciones de atracción o repulsión entre sí, causando *desviaciones de la linealidad* (Luyben y Chien, 2011).

La repulsión puede provocar la existencia de un azeótropo de ebullición mínima, es decir, que el azeótropo ebulle a una temperatura menor que la temperatura de saturación del componente más ligero y entonces hay una desviación positiva de la idealidad en un diagrama Pxy. La mezcla etanol-agua es un ejemplo muy común. Por el contrario, si hay fuerzas de atracción, como en la mezcla acetona-cloroformo, el azeótropo es de ebullición máxima y la desviación es negativa en un diagrama Pxy (Luyben y Chien, 2011). Estas situaciones se muestran en la figura 1.5. En el diagrama *b* se indica la posición en la que se encuentra el azeótropo mínimo y en el *c* se muestra la posición del azeótropo máximo.

Figura 1.5. Diagramas Txy a presión constante de: a) mezcla ideal, b) mezcla con azeótropo mínimo y c) mezcla con azeótropo máximo.





1.4. Ejercicios

Ejercicio 1.01

Considere los datos experimentales de equilibrio vapor-líquido de una mezcla benceno-etilbenceno a 760 mmHg. Obtenga los siguientes diagramas y verifique las temperaturas de equilibrio de los compuestos puros mediante la ecuación de Antoine, que se muestra a continuación. Utilice las constantes de cada compuesto de Reklaitis *et al.* (1983).

$$\ln \ln (P) = A - \frac{B}{T + C}$$

- a) Diagrama Txy completamente caracterizado
- b) Diagrama y_1 vs. x_1
- c) Diagrama y_2 vs. x_2

Tabla 1.1. Datos experimentales de una mezcla binaria benceno-etilbenceno a 760 mmHg.

T (°C)	x_1	y_1
135.9	0	0
130.6	0.05	0.173
125.6	0.10	0.313

Tabla 1.1. Datos experimentales de una mezcla binaria benceno-etilbenceno a 760 mmHg (continuación).

T (°C)	x_1	y_1
121.3	0.15	0.427
117.1	0.20	0.532
113.3	0.25	0.599
109.8	0.30	0.662
106.7	0.35	0.714
103.9	0.40	0.756
101.3	0.45	0.794
98.7	0.50	0.826
96.3	0.55	0.854
94.0	0.60	0.879
91.9	0.65	0.9
90.0	0.70	0.919
88.1	0.75	0.936
86.5	0.80	0.952
84.9	0.85	0.966
83.1	0.90	0.979
81.0	0.95	0.99
79.7	1	1

Ejercicio 1.02

Repita el procedimiento del ejercicio 1.01, considerando ahora datos experimentales de una mezcla binaria propanol-acetonitrilo a 423.3 mmHg.

Tabla 1.2. Datos experimentales de una mezcla binaria propanol-acetonitrilo a 423.3 mmHg.

T (°C)	x_1	y_1
64.1	0	0
63.5	0.05	0.058
63.3	0.10	0.103
63.3	0.15	0.142
63.4	0.20	0.176
63.5	0.25	0.199
63.8	0.30	0.225
64.1	0.35	0.251
64.5	0.40	0.274

Tabla 1.2. Datos experimentales de una mezcla binaria propanol-acetonitrilo a 423.3 mmHg (continuación).

T (°C)	x_1	y_1
65.0	0.45	0.293
65.3	0.50	0.312
66.0	0.55	0.336
66.6	0.60	0.364
67.3	0.65	0.392
68.3	0.70	0.426
69.5	0.75	0.466
70.9	0.80	0.514
72.5	0.85	0.579
75.3	0.90	0.676
78.1	0.95	0.792
82.7	1	1

Ejercicio 1.03

Repita el procedimiento del ejercicio 1.02, considerando ahora datos experimentales de una mezcla binaria etanol-etilbenceno a 760 mmHg.

Tabla 1.3. Datos experimentales de una mezcla binaria etanol-etilbenceno a 760 mmHg.

T (°C)	x_1	y_1
80.1	0	0
74.5	0.05	0.187
70.8	0.10	0.316
69.2	0.15	0.375
68.7	0.20	0.399
68.3	0.25	0.42
68.2	0.30	0.433
68.1	0.35	0.443
68	0.40	0.451
68	0.45	0.459
68	0.50	0.467
68	0.55	0.477
68.1	0.60	0.491
68.4	0.65	0.509
68.8	0.70	0.532

Tabla 1.3. Datos experimentales de una mezcla binaria etanol-etilbenceno a 760 mmHg (continuación).

T (°C)	x_1	y_1
69.4	0.75	0.561
70.2	0.80	0.602
71.3	0.85	0.656
72.9	0.90	0.732
75	0.95	0.838
78.3	1	1

Ejercicio 1.04

A continuación, se presentan los datos experimentales de equilibrio vapor-líquido para una mezcla binaria metanol-piridina a 35 °C. Grafique los diagramas termodinámicos a) Pxy y b) y_1 vs. x_1 , completamente caracterizados.

Tabla 1.4. Datos experimentales de una mezcla binaria metanol-piridina a 35 °C.

P (mmHg)	x_1	y_1
35.9	0	0
44.3	0.05	0.211
52.3	0.10	0.376
59.8	0.15	0.490
67.3	0.20	0.573
75.0	0.25	0.640
82.9	0.30	0.694
91.2	0.35	0.741
99.3	0.40	0.781
107.7	0.45	0.815
117.4	0.50	0.846
126.1	0.55	0.873
134.8	0.60	0.896
143.7	0.65	0.916
152.7	0.70	0.933
161.8	0.75	0.949
171.0	0.80	0.962
180.3	0.85	0.973
189.7	0.90	0.983
199.2	0.95	0.992
208.5	1	1

Ejercicio 1.05

Utilizando los datos de equilibrio vapor-líquido de la mezcla dipropilamina-agua a temperatura constante de 20 °C, repita las instrucciones del ejercicio anterior. Además, en caso de ser una mezcla azeotrópica, indique las composiciones de cada uno de los compuestos en los que se encuentra el azeótropo.

Tabla 1.5. Datos experimentales de una mezcla binaria dipropilamina-agua a 20 °C.

P (mmHg)	x_1	y_1
17.3	0	0
27.6	0.05	0.386
28.8	0.10	0.418
29.3	0.15	0.430
29.5	0.20	0.438
29.7	0.25	0.444
29.8	0.30	0.450
29.9	0.35	0.457
30.0	0.40	0.464
30.0	0.45	0.473
30.0	0.50	0.483
30.0	0.55	0.494
29.9	0.60	0.508
29.6	0.65	0.525
29.3	0.70	0.546
28.8	0.75	0.572
28.0	0.80	0.607
26.9	0.85	0.654
25.4	0.90	0.721
23.2	0.95	0.824
20.0	1	1

Ejercicio 1.06

Utilizando los datos de equilibrio vapor-líquido de la mezcla etanol-cloroformo a una temperatura de 35 °C, repita las instrucciones del ejercicio anterior. Además, en caso de ser una mezcla azeotrópica, indique las composiciones de cada uno de los compuestos en los que se encuentra el azeótropo.

Tabla 1.6. Datos experimentales de una mezcla binaria etanol-cloroformo a 35 °C.

P (mmHg)	x_1	y_1
295.11	0	0
303.91	0.0384	0.0586
303.69	0.0400	0.0597
304.17	0.0414	0.0615
304.87	0.0440	0.0637
306.05	0.0685	0.0839
306.25	0.1517	0.1217
305.12	0.1577	0.1248
305.39	0.1735	0.1302
303.05	0.2254	0.1446
296.93	0.3217	0.1673
291.95	0.3815	0.1819
274.46	0.5154	0.2188
274.04	0.5173	0.2203
267.65	0.5616	0.2354
255.28	0.6078	0.2588
253.39	0.6155	0.2630
236.50	0.6773	0.2991
229.24	0.6986	0.3130
225.06	0.7127	0.3253
205.68	0.7639	0.3793
177.60	0.8270	0.4696
148.26	0.8891	0.6115
125.82	0.9406	0.7657
123.54	0.9458	0.7846
113.61	0.9703	0.8790
111.31	0.9759	0.9009
104.87	0.9938	0.9746
102.78	1	1

Ejercicio 1.07

Realice el diagrama Txy con los datos de equilibrio vapor-líquido de la mezcla binaria compuesta por benceno y cumeno a 1 bar que se presentan a continuación. Utilizando el diagrama identifique la fase, composiciones molares de cada componente, temperatura y presión, según corresponda, de acuerdo con las condiciones a las que entra la mezcla en el sistema, establecidas en la siguiente tabla.

Tabla 1.7. Tabla para respuestas del ejercicio 1.07.

Fase	z_1	x_1	y_1	z_2	x_2	y_2	T (K)	P (bar)
	0.300						395.930	
	0.550						370.268	
	0.975						359.360	

Tabla 1.8. Datos experimentales de la mezcla binaria benceno-cumeno a 1 bar.

T (K)	x_1	y_1
425.058	0	0
408.238	0.1	0.430
395.930	0.2	0.648
386.505	0.3	0.772
379.007	0.4	0.847
372.855	0.5	0.897
367.680	0.6	0.932
363.238	0.7	0.956
359.360	0.8	0.975
355.928	0.9	0.989
352.852	1	1

Ejercicio 1.08

A continuación, se muestran datos experimentales de una mezcla binaria de metanol y agua a diferentes temperaturas. Realice el diagrama Pxy a las distintas temperaturas y complete la tabla 1.10 con la información correspondiente.

Tabla 1.9. Datos experimentales de la mezcla binaria metanol-agua a diferentes temperaturas.

35 °C		
P (mmHg)	x_1	y_1
42.2	0	0
57.7	0.05	0.292
71.7	0.10	0.448
84.2	0.15	0.549
95.4	0.20	0.623
105.3	0.25	0.675
113.9	0.30	0.718

Tabla 1.9. Datos experimentales de la mezcla binaria metanol-agua a diferentes temperaturas (continuación).

P (mmHg)	x_1	y_1
121.5	0.35	0.750
128.6	0.40	0.777
135.1	0.45	0.800
141.6	0.50	0.821
148.0	0.55	0.841
154.3	0.60	0.861
160.6	0.65	0.880
166.9	0.70	0.898
173.6	0.75	0.916
180.6	0.80	0.934
188.7	0.85	0.951
193.9	0.90	0.968
202.6	0.95	0.985
210.1	1	1

60 °C		
P (mmHg)	x_1	y_1
149.4	0	0
198.2	0.05	0.190
242.2	0.10	0.350
281.5	0.15	0.482
315.9	0.20	0.584
345.6	0.25	0.657
369.8	0.30	0.696
391.7	0.35	0.724
411.9	0.40	0.751
430.8	0.45	0.775
449.4	0.50	0.798
467.7	0.55	0.820
485.5	0.60	0.840
503.2	0.65	0.860
521.1	0.70	0.881
539.0	0.75	0.901
557.2	0.80	0.921
575.7	0.85	0.941
594.5	0.90	0.961
613.5	0.95	0.981
632.8	1	1

Tabla 1.9. Datos experimentales de la mezcla binaria metanol-agua a diferentes temperaturas (continuación).

65 °C		
P (mmHg)	x_1	y_1
187.5	0	0
261.2	0.05	0.234
304.5	0.10	0.445
351.8	0.15	0.525
390.6	0.20	0.594
423.9	0.25	0.643
454.0	0.30	0.684
480.2	0.35	0.716
503.8	0.40	0.742
526.1	0.45	0.765
548.4	0.50	0.788
570.2	0.55	0.810
591.5	0.60	0.832
611.9	0.65	0.852
632.9	0.70	0.873
655.6	0.75	0.895
679.0	0.80	0.917
702.3	0.85	0.938
725.9	0.90	0.960
750.1	0.95	0.980
775.0	1	1

Tabla 1.10. Tabla de respuestas para el ejercicio 1.08.

Metanol (1) - Agua (2)											
Fase	z_1	z_2	T (°C)	x_1	y_1	x_2	y_2	P burbuja (mmHg)	P rocío (mmHg)	T burbuja (°C)	T rocío (°C)
Líquido		0.4	35								
ELV			60						503.2		
Vapor	0.81		65								
Interfase burbuja		0.2	60								
Interfase rocío			65					390.6			

Ley de Raoult

2

Capítulo

2.1. Ley de Raoult

Como se mencionó en el capítulo anterior, la ley de Raoult describe el comportamiento de las mezclas ideales. Esta ley indica que «la presión de vapor de un componente en una solución es proporcional a su fracción molar» y se representa con la siguiente ecuación:

$$p_i = x_i P_i^{sat}$$

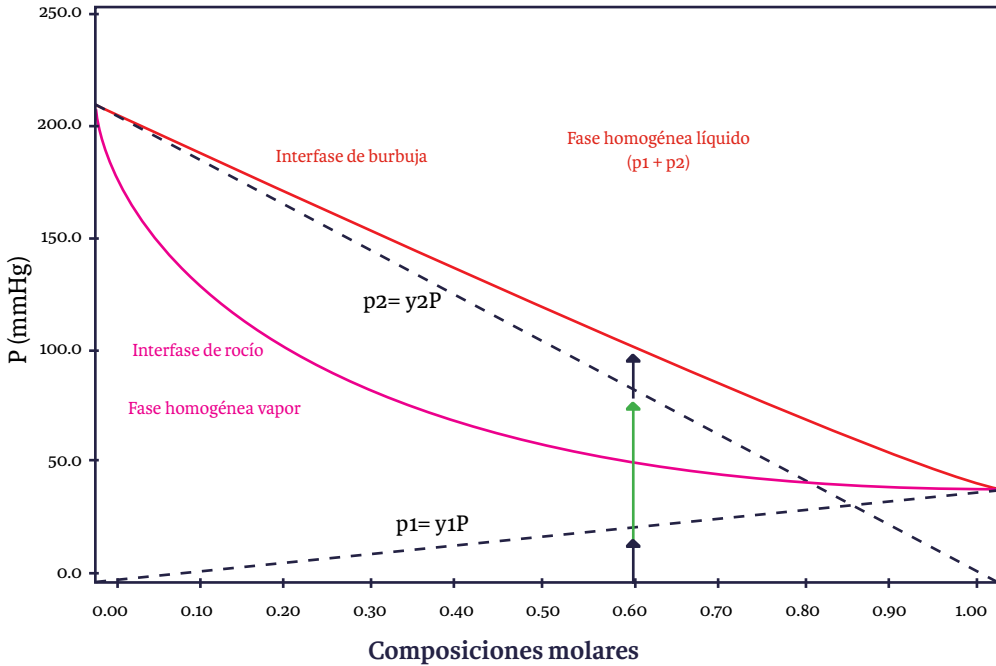
Donde x_i es la fracción mol de la fase líquida, P_i^{sat} es la presión de vapor de las especies puras i a la temperatura del sistema, y p_i es la presión parcial del componente i , la cual es igual al producto de la presión del sistema P y la fracción mol de la fase vapor y_i .

Para poder utilizar esta aproximación, se debe suponer que la fase vapor es un gas ideal, es decir, que el sistema se encuentra a bajas o moderadas presiones. Otra suposición es que la fase líquida es una solución ideal, lo que resulta cuando las sustancias que conforman la mezcla son químicamente semejantes, por ejemplo, una mezcla de isómeros o una mezcla de componentes inmediatos de un mismo grupo (Smith *et al.*, 2007).

El diagrama de la figura 2.1 muestra cómo se visualiza una mezcla ideal que sigue la ley de Raoult, en este caso piridina-metanol. La interfase de burbuja es la línea recta y representa la presión de vapor total de la mezcla en función de la composición del líquido, mientras que la interfase de rocío, que es curva, representa la presión de vapor total de la mezcla en función de la composición del vapor. Las presiones parciales de la piridina y del metanol son las líneas punteadas, igualmente rectas. Es una característica relevante de la ley de Raoult que, al graficar las presiones parciales y la presión de vapor total, en función de la composición líquida, resultan ser líneas rectas. Las desviaciones que se presentan cuando se tiene un sistema de mezclas no ideales ocurren en referencia de esta última, a lo que se le conoce como *desviaciones de la linealidad* (Schwendeman, 1996).

En la figura 2.1 también se puede observar que la suma de las presiones parciales de ambos componentes es igual a la presión total, representada por las flechas negras y verde dentro del diagrama.

Figura 2.1. Diagrama Pxy para la mezcla ideal piridina-metanol a 35 °C.



2.2. Cálculos aplicando la ley de Raoult

Como se mencionó anteriormente, la ley de Raoult es la más sencilla para poder encontrar la correlación que existe en una mezcla entre la fase líquida y la de vapor debido a que no introduce ningún tipo de corrección para las fases involucradas. No obstante, esto mismo es lo que la limita a predecir únicamente mezclas ideales no azeotrópicas que, además, existen a presiones y temperaturas bajas. De modo que esta ley se puede representar mediante la siguiente ecuación:

$$y_i P_{total} = x_i P_i^{sat}$$

Con esto, lo que Raoult define es una constante de equilibrio K , que relaciona la presión de saturación de un compuesto y la presión total de la mezcla. Esta constante sirve para describir el comportamiento de sistemas binarios y así obtener ecuaciones que representen las composiciones de líquido y vapor existentes en la mezcla.

$$K_i = \frac{P_i^{sat}}{P_{total}}$$

Para tener la ecuación correspondiente para la composición de vapor, lo único que se necesita hacer es despejar el término y_i de la ecuación general de la ley de Raoult. Posteriormente, como se puede observar, el término de la derecha representará la constante de equilibrio mencionada en el párrafo anterior, de manera que la última ecuación será un simple arreglo.

$$y_i P_{total} = x_i P_i^{sat}$$

$$y_i = x_i \frac{P_i^{sat}}{P_{total}}$$

$$y_i = x_i K_i$$

Lo mismo ocurre para la composición de líquido, donde al despejar la ecuación inicial se obtiene que la composición del líquido es igual a la composición del vapor multiplicada por la relación entre la presión total de la mezcla y la presión de saturación del compuesto puro. En este sentido, al analizar la ecuación se puede determinar que la relación de las presiones es el inverso de la constante de equilibrio y, en consecuencia, la última ecuación es la simplificación correspondiente.

$$y_i P_{total} = x_i P_i^{sat}$$

$$x_i = y_i \frac{P_{total}}{P_i^{sat}}$$

$$x_i = \frac{y_i}{K_i}$$

Por otra parte, la ecuación para obtener la presión de burbuja de una mezcla binaria se muestra a continuación. En esta se puede observar que representa lo mismo que la presión total cuando se habla de las propiedades molares parciales, tema que será estudiado en el siguiente capítulo.

$$P_{burbuja} = x_1 P_1 + x_2 P_2$$

Finalmente, para representar la ecuación correspondiente a la presión de rocío en un sistema binario se utiliza el despeje de la ley de Raoult para la composición de líquido que se mostró anteriormente.

$$x_i = y_i \frac{P_{total}}{P_i^{sat}}$$

$$x_1 + x_2 = 1$$

Con esta ecuación, y considerando la restricción de que la suma de las composiciones de ambos componentes debe ser uno, se puede insertar el despeje para cada uno de los dos componentes involucrados, generando la siguiente ecuación:

$$y_1 \frac{P_{total}}{P_1^{sat}} + y_2 \frac{P_{total}}{P_2^{sat}} = 1$$

Ahora bien, factorizando el valor de la presión total, queda lo siguiente:

$$P_{total} \left(\frac{y_1}{P_1^{sat}} + \frac{y_2}{P_2^{sat}} \right) = 1$$

Por último, despejando la presión total y considerando que esta representa la presión de rocío cuando se encuentra en función de las composiciones de vapor, se obtiene la ecuación:

$$P_{rocío} = \frac{1}{\frac{Y_1}{P_1^{sat}} + \frac{Y_2}{P_2^{sat}}}$$

En las figuras 2.2 a 2.5, se presentan los algoritmos que se pueden utilizar para hacer los cálculos de los puntos de burbuja y rocío, respectivamente.

Figura 2.2. Algoritmo para calcular la presión de burbuja.

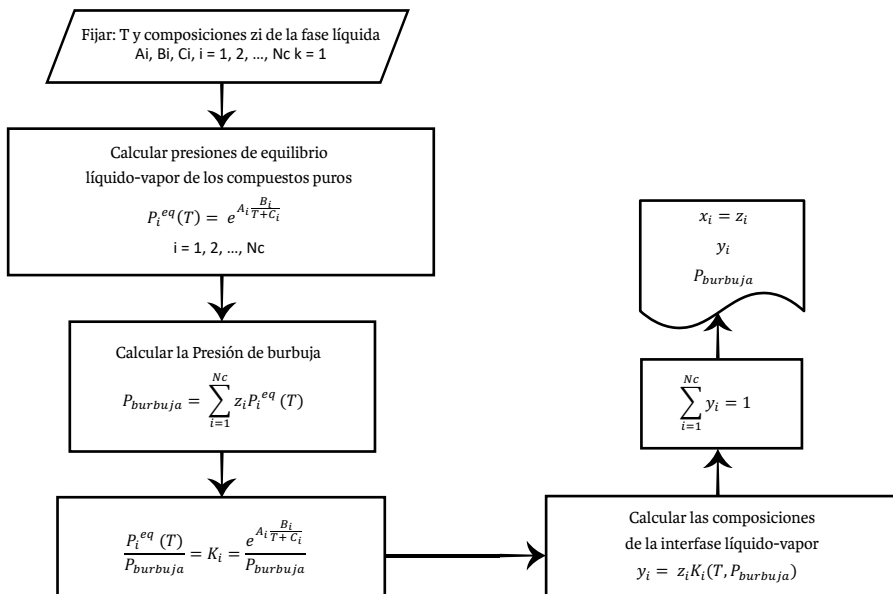


Figura 2.3. Algoritmo para calcular la temperatura de burbuja.

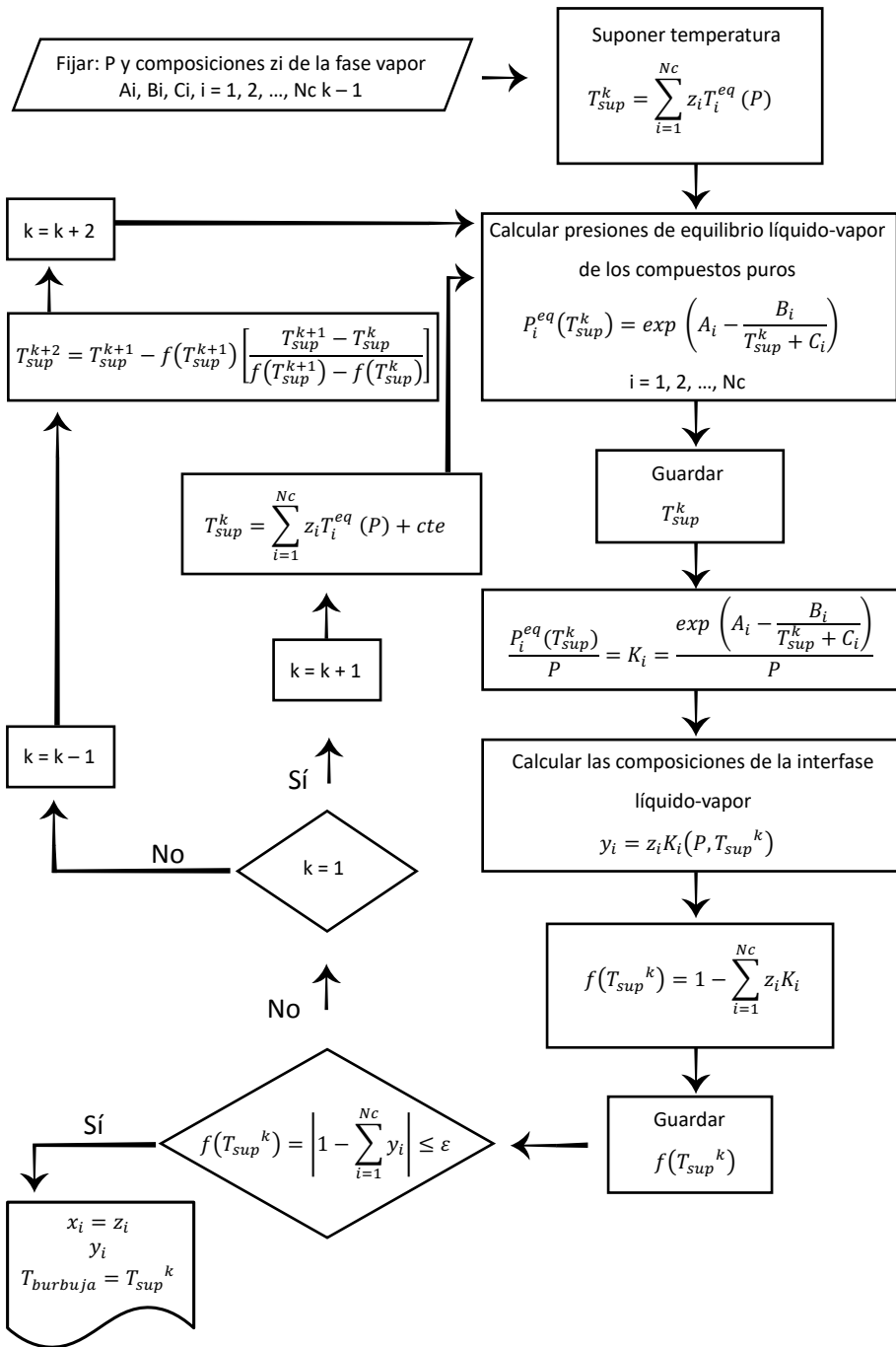
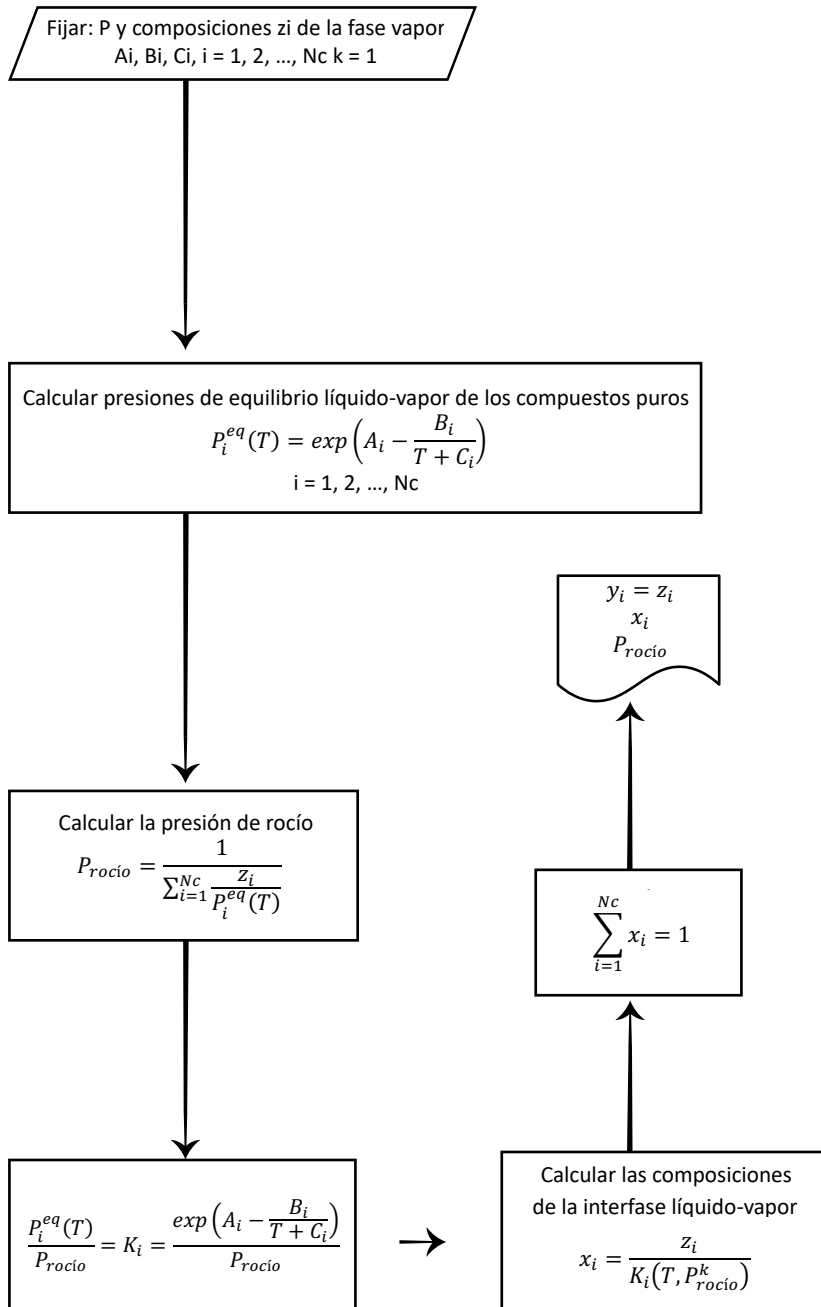


Figura 2.4. Algoritmo para calcular la presión de rocío.



2.3. Ejercicios

Ejercicio 2.01

Se tiene una mezcla binaria de tolueno-n decano y se sabe que se comporta de manera ideal. Las presiones de equilibrio para los componentes puros se calculan utilizando las constantes proporcionadas por Smith *et al.* (2007), así como las constantes de la ecuación de Antoine.

- Utilizando la ley de Raoult, calcule las presiones de burbuja y realice los diagramas de equilibrio P_{xy} y y_1 vs. x_1 para una temperatura de 100.4°C.
- Compare los resultados obtenidos con los datos experimentales que se incluyen en la siguiente tabla.

Tabla 2.1. Datos experimentales de la mezcla binaria de tolueno-n decano a 100.4 °C.

P (mmHg)	x_1	y_1
71.3	0	0
95.3	0.05	0.312
119.3	0.1	0.465
146.0	0.15	0.579
176.7	0.2	0.673
198.8	0.25	0.73
220.8	0.3	0.772
248.0	0.35	0.815
274.8	0.4	0.849
300.5	0.45	0.874
325.1	0.5	0.893
347.9	0.55	0.909
369.1	0.6	0.922
388.7	0.65	0.933
405.9	0.7	0.942
426.1	0.75	0.951
455.1	0.8	0.961
490.4	0.85	0.972
519.8	0.9	0.983
544.8	0.95	0.992
565.5	1	1

Ejercicio 2.02

El sistema binario acetona-benceno sigue el comportamiento de una solución ideal. Las presiones de vapor para las especies puras se calculan utilizando las constantes proporcionadas por Smith *et al.* (2007), así como las constantes de la ecuación de Antoine.

- Calcule las presiones de rocío y realice los diagramas de equilibrio Pxy y y_1 vs. x_1 para una temperatura de 25 °C, utilizando la ley de Raoult.
- Compare los resultados con los datos experimentales que se incluyen en la siguiente tabla.

Tabla 2.2. Datos experimentales de la mezcla binaria de acetona-benceno a 25 °C.

P (mmHg)	x_1	y_1
95.1	0	0
108.8	0.05	0.163
120.8	0.10	0.288
130.8	0.15	0.369
139.8	0.20	0.436
147.9	0.25	0.494
155.3	0.30	0.543
162.4	0.35	0.590
169.2	0.40	0.631
175.5	0.45	0.667
181.5	0.50	0.700
187.0	0.55	0.731
192.3	0.60	0.761
197.6	0.65	0.792
202.8	0.70	0.822
207.9	0.75	0.850
212.8	0.80	0.879
217.0	0.85	0.908
221.4	0.90	0.938
226.9	0.95	0.969
230.4	1	1

Ejercicio 2.03

La mezcla binaria acetona-clorobenceno se ajusta a la ley de Raoult. Utilizando las constantes proporcionadas por Smith *et al.* (2007), así como las constantes de la ecuación de Antoine, determine:

- Las temperaturas de rocío para una presión de 1 atm.
- Los diagramas de equilibrio Txy y y_1 vs. x_1 .
- Compare los resultados obtenidos con los datos experimentales que se presentan.

Tabla 2.3. Datos experimentales de la mezcla binaria de acetona-clorobenceno a 1 atm.

T (°C)	x_1	y_1
131.7	0	0
117.7	0.05	0.344
107.5	0.10	0.534
100.1	0.15	0.647
94.9	0.20	0.716
89.9	0.25	0.772
85.4	0.30	0.812
81.4	0.35	0.846
78.1	0.40	0.873
75.3	0.45	0.894
72.8	0.50	0.911
70.7	0.55	0.924
68.7	0.60	0.936
66.9	0.65	0.948
65.2	0.70	0.956
63.4	0.75	0.958
62.0	0.80	0.980
60.4	0.85	0.985
59.0	0.90	0.988
57.8	0.95	0.994
56.8	1	1

Ejercicio 2.04

Repita el ejercicio 2.03, esta vez para determinar lo siguiente:

- Las temperaturas de burbuja para una presión de 760 mmHg.
- Los diagramas de equilibrio Txy y y_1 vs. x_1 .

Por último, compare los resultados obtenidos con los datos experimentales que se presentaron en el ejercicio anterior.

Ejercicio 2.05

La mezcla binaria tetracloruro de carbono-tolueno entra al sistema a 1 atm con las siguientes composiciones z_i . Utilizando la ley de Raoult, determine:

- Las temperaturas de rocío.
- Los diagramas de equilibrio Txy y y_1 vs. x_1 .

Tabla 2.4. Composiciones z_i de una mezcla carbono-tolueno a 1 atm.

z_1	z_2
0	1
0.111	0.889
0.211	0.789
0.298	0.702
0.377	0.623
0.447	0.553
0.511	0.489
0.571	0.429
0.625	0.375
0.673	0.327
0.716	0.284
0.757	0.243
0.794	0.206
0.828	0.172
0.859	0.141
0.886	0.114
0.913	0.087
0.937	0.063
0.959	0.041
0.980	0.020
1	0

Ejercicio 2.06

Mediante la ley de Raoult, calcule la presión de rocío (mmHg) y las composiciones en el líquido (x_i) de la mezcla multicomponente metanol (1), etanol (2), n-propanol (3) y n-butanol (4). La temperatura es constante a 25 °C. Utilice incrementos de 0.05, de 0 a 1, para z_1 y suponga todas las demás composiciones.

Ejercicio 2.07

El sistema binario nitrógeno-oxígeno se comporta de manera ideal. Las presiones de vapor para las especies puras se calculan utilizando las constantes proporcionadas por Smith *et al.* (2007), así como las constantes de la ecuación de Antoine.

- Calcule las presiones de burbuja y compare los resultados con los datos experimentales que se incluyen en la siguiente tabla.

Tabla 2.5. Datos experimentales de la mezcla binaria nitrógeno-oxígeno a 25 °C.

P (mmHg)	x_1	y_1
114.7	0	0
136.8	0.05	0.260
163.4	0.10	0.417
188.8	0.15	0.525
213.6	0.20	0.601
238.7	0.25	0.661
263.7	0.30	0.707
288.2	0.35	0.746
312.4	0.40	0.779
336.1	0.45	0.808
359.5	0.50	0.833
382.5	0.55	0.856
405.1	0.60	0.877
427.4	0.65	0.896
449.2	0.70	0.913
470.3	0.75	0.929
491.0	0.80	0.945
510.9	0.85	0.960
532.0	0.90	0.974
556.1	0.95	0.987
582.7	1	1

Ejercicio 2.08

Las presiones parciales de etanol (1) y de isobutanol (2) se han determinado experimentalmente a 50 °C para soluciones a diferentes concentraciones de etanol. Las presiones parciales se encuentran reportadas en la siguiente tabla. Con base en esta información:

- Realice los diagramas de equilibrio Txy y y_1 vs. x_1 a partir de los datos experimentales.
- Suponiendo un comportamiento ideal, calcule las presiones de burbuja a partir de la ley de Raoult.
- Compare los resultados obtenidos.

Tabla 2.6. Datos experimentales de las presiones parciales de etanol (1) y de isobutanol (2).

x_1	P_1 (mmHg)	P_2 (mmHg)
0	0.00	56.00
0.05	12.57	53.93
0.10	26.08	50.62
0.15	38.97	47.63
0.20	51.18	45.02
0.25	63.37	42.43
0.30	75.05	40.05
0.35	86.48	37.42
0.40	97.71	34.69
0.45	108.53	31.87
0.50	119.23	29.07
0.55	130.21	26.29
0.60	141.06	23.54
0.65	151.72	20.88
0.70	162.18	18.22
0.75	172.40	15.20
0.80	182.34	12.26
0.85	192.32	9.48
0.90	202.33	6.47
0.95	212.27	3.23
1	222.00	0.00

Ejercicio 2.09

Calcule las temperaturas de rocío de la mezcla etanol-1-butanol a presión atmosférica a partir de la ley de Raoult. Construya los diagramas de equilibrio y compare los resultados con los datos experimentales que se muestran a continuación en la tabla:

Tabla 2.7. Datos experimentales de la mezcla binaria etanol-1-butanol a 1 atm.

T (°C)	x_1	y_1
117.5	0.00	0.00
113.3	0.05	0.17
109.5	0.10	0.31
106.3	0.15	0.43
103.7	0.20	0.52
101.2	0.25	0.58
98.7	0.30	0.62
96.1	0.35	0.69
94.4	0.40	0.74
93.0	0.45	0.78
91.3	0.50	0.80
89.6	0.55	0.84
88.0	0.60	0.87
86.5	0.65	0.89
85.0	0.70	0.91
83.7	0.75	0.93
82.6	0.80	0.94
81.5	0.85	0.96
80.4	0.90	0.97
79.3	0.95	0.99
78.3	1.00	1.00

Ejercicio 2.10

Mediante la ley de Raoult, calcule la temperatura de burbuja (°C) y las composiciones en el vapor (y_i) para la mezcla multicomponente metanol (1), etanol (2), n-propanol (3) y n-butanol (4). La presión es constante a 10 kPa. Utilice incrementos de 0.05 para z_i , de 0 a 1, y suponga todas las demás composiciones.

Cambios de mezclado y propiedades molares parciales

3

Capítulo

3.1. Propiedades molares parciales

En los capítulos previos se pudo observar que en las mezclas multicomponentes las composiciones pueden variar conforme se agregan o retiran las sustancias químicas que las constituyen. Esta variación en las composiciones tiene efectos concretos sobre las relaciones que existen dentro de un determinado sistema. Por ello, las propiedades molares parciales estudian estos efectos, es decir, describen el cambio en las propiedades del sistema en función de la composición (Balzhiser *et al.*, 1972).

En particular, las propiedades molares parciales se pueden entender más fácilmente a partir del ejemplo propuesto por Chang y Oates (2009), en el que se describe que la suma de 100 ml de agua más 100 ml de alcohol no resulta en 200 ml de solución, sino que hay una reducción y entonces la solución tiene en realidad un volumen cercano a los 190 ml. Otro ejemplo similar se presenta en el ejercicio 3.01.

La explicación física de este tipo de casos es que, debido a las fuerzas de atracción que existen entre las distintas moléculas de los componentes que se encuentran en una mezcla, se provoca que los volúmenes de las especies sean distintos a los volúmenes de cuando las especies se encuentran puras. A este volumen resultante se le conoce como volumen molar parcial.

Lo mismo sucede con otras propiedades extensivas, como es el caso de la entalpía, la energía interna, la entropía y la energía libre de Gibbs. De ahí que las propiedades molares parciales se definen con la siguiente ecuación:

$$\bar{M}_i \equiv \left[\frac{\partial M}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j}$$

Donde \bar{M}_i es la propiedad parcial M del componente i , M es la propiedad total y n_i es el número de moles del componente i . Esta ecuación se interpreta como el cambio en la propiedad molar por la adición del componente i , a temperatura, presión y número de moles de los demás componentes constantes (Smith *et al.*, 2007).

3.2. Propiedades parciales en mezclas binarias

En un sistema, las *propiedades extensivas* en una fase homogénea con C componentes son funciones de dos variables de estado, presión y temperatura, y del número de moles de cada especie, lo cual se representa de la siguiente manera:

$$dM = \left[\frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T,n_i} dP + \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_{P,n_i} dT + \sum_{i=1}^C \left[\frac{\partial M}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i$$

Se puede observar que el último término de la ecuación es la definición de una propiedad molar parcial. De modo que esta misma ecuación también se puede escribir así:

$$dM = \left[\frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T, n_i} dP + \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_{P, n_i} dT + \sum_{i=1}^c \bar{M}_i dn_i$$

Ahora bien, si en el sistema no hay cambios de temperatura y presión, el cambio en la propiedad del sistema se reduce a:

$$dM = \sum_{i=1}^c \bar{M}_i dn_i$$

Por lo cual, esta ecuación puede escribirse en términos de x_i , sabiendo que:

$$n_i = x_i n$$

$$dn_i = x_i dn + n dx_i$$

$$dM = n dM + M dn$$

$$n dM + M dn = \sum_{i=1}^c \bar{M}_i (x_i dn + n dx_i)$$

Por tanto, agrupando los términos que multiplican a n y dn , se obtiene:

$$\left[dM - \sum_{i=1}^c \bar{M}_i dx_i \right] n + \left[M - \sum_{i=1}^c x_i \bar{M}_i \right] dn = 0$$

Puesto que n y dn son independientes y arbitrarios, la única manera en que la ecuación sea igual a cero es que cada uno de los términos que se encuentran entre corchetes sea también igual a cero. De ahí que,

$$dM = \sum_{i=1}^c \bar{M}_i dx_i$$

$$M = \sum_{i=1}^c x_i \bar{M}_i$$

Ahora bien, al derivar la segunda de las ecuaciones anteriores, se obtiene una expresión general para dM :

$$dM = \sum_{i=1}^c x_i d\bar{M}_i + \sum_{i=1}^c \bar{M}_i dx_i$$

Si esta se iguala a la segunda ecuación mencionada en este capítulo, expresada en términos de x_i , se obtiene la ecuación de Gibbs/Duhem:

$$\sum_{i=1}^c x_i d\bar{M}_i + \sum_{i=1}^c \bar{M}_i dx_i = \left[\frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T,x} dP + \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_{P,x} dT + \sum_{i=1}^c \bar{M}_i dx_i$$

$$\left[\frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T,x} dP + \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_{P,x} dT - \sum_{i=1}^c x_i d\bar{M}_i = 0$$

Entonces, esta ecuación se puede simplificar si se considera que no hay cambios en la presión y temperatura del sistema.

$$\sum_{i=1}^c x_i d\bar{M}_i = 0$$

Esta última es una simplificación de la ecuación de Gibbs/Duhem, a T y P constantes, y es útil para comprobar la consistencia en un sistema.

En este sentido, de las expresiones anteriores se pueden obtener las relaciones para una mezcla binaria, las cuales se trabajarán en la sección de ejercicios de este capítulo. De modo que la siguiente ecuación se desarrolla para $C=2$, lo cual da como resultado:

$$M = \sum_{i=1}^c x_i \bar{M}_i$$

$$M = x_1 \bar{M}_1 + x_2 \bar{M}_2$$

Derivando la ecuación anterior, se obtiene la siguiente expresión:

$$dM = x_1 d\bar{M}_1 + \bar{M}_1 dx_1 + x_2 d\bar{M}_2 + \bar{M}_2 dx_2$$

Si T y P permanecen constantes y la propiedad M solo es función de x_1 , la simplificación de la ecuación de Gibbs/Duhem puede ser aplicada de manera que:

$$x_1 d\bar{M}_1 + x_2 d\bar{M}_2 = 0$$

Entonces, la ecuación anterior se reduce a:

$$dM = \bar{M}_1 dx_1 + \bar{M}_2 dx_2$$

De donde resulta que $dx_2 = -dx_1$, debido a que la suma de las fracciones molares es igual a 1. Por lo que,

$$dM = \bar{M}_1 dx_1 - \bar{M}_2 dx_1$$

$$\frac{dM}{dx_1} = \bar{M}_1 - \bar{M}_2$$

Asimismo, la ecuación original se puede expresar en términos de x_2 de la siguiente manera:

$$M = (1 - x_2)\bar{M}_1 + x_2\bar{M}_2$$

$$M = \bar{M}_1 - x_2(\bar{M}_1 - \bar{M}_2)$$

La cual, al combinarse con la ecuación anterior, sustituyendo las diferencias $\bar{M}_1 - \bar{M}_2$, da la expresión para el cálculo de la propiedad parcial del componente 1, M_1 .

$$\frac{dM}{dx_1} = -\frac{M - \bar{M}_1}{x_2}$$

$$\bar{M}_1 = M + x_2 \frac{dM}{dx_1}$$

El mismo procedimiento se realiza para determinar la propiedad parcial del componente 2, M_2 , ahora expresando la ecuación original en términos de x_1 :

$$M = x_1 \bar{M}_1 + (1 - x_1) \bar{M}_2$$

$$M = x_1 (\bar{M}_1 - \bar{M}_2) + \bar{M}_2$$

$$\frac{dM}{dx_1} = \frac{M - \bar{M}_2}{x_1}$$

$$\bar{M}_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1}$$

En definitiva, como se puede notar en las ecuaciones resaltadas, es necesario conocer la expresión de la propiedad real de la solución, M , en función de la composición, a T y P constantes, para poder determinar las propiedades parciales de cada componente.

3.3. Potencial químico

El potencial químico μ es un criterio de espontaneidad y equilibrio entre fases debido a que los cambios de fase se realizan a temperatura y presión constantes. Mientras mayor sea su valor, más activa al cambio es la mezcla o sustancia; y mientras más espontáneo sea el cambio, el potencial químico puede ser incluso negativo. La magnitud de la disposición al cambio depende no solo del tipo de sustancia o mezcla, sino de otros parámetros como la temperatura, la presión, la concentración, entre otros. Esta propiedad se encuentra relacionada con la energía libre de Gibbs. Para la especie i en una mezcla, el potencial químico se define así:

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j}$$

Las propiedades molares parciales toman relevancia al hablar del potencial químico, dado que este representa una propiedad molar parcial de la energía libre de Gibbs:

$$\mu_i = \bar{G}_i$$

3.4. Cambios de mezclado

Los procesos de mezclado se llevan a cabo de diversas maneras, y cada proceso da como resultado un cambio de estado particular, dependiendo de las condiciones iniciales y finales de cada sistema. Por ello, para el estudio de mezclas, se define un proceso de mezcla estándar en el que se mezclan cantidades apropiadas de componentes químicos puros en temperatura y presión, para producir una mezcla uniforme de las mismas características (Smith *et al.*, 2007).

Los cambios de propiedad de una mezcla son funciones de temperatura, presión y composición, y están directamente relacionados con el exceso de propiedades. Es por esta razón que la expresión que se utiliza para representar estos cambios se produce a partir de una combinación entre las expresiones para las propiedades de soluciones ideales y las ecuaciones que definen a una propiedad en exceso. Combinando ambas se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$G^E = G - \sum_i x_i G_i - RT \sum_i x_i \ln x_i$$

$$S^E = S - \sum_i x_i S_i + R \sum_i x_i \ln x_i$$

$$V^E = V - \sum_i x_i V_i$$

$$H^E = H - \sum_i x_i H_i$$

Los primeros dos términos del lado derecho de cada ecuación representan los cambios en las propiedades de mezclado, una diferencia de la forma $M - \sum_i x_i M_i$. Por lo tanto, la ecuación general que define los cambios de propiedad en una mezcla es la siguiente:

$$\Delta M = M - \sum_i x_i M_i$$

M puede representar cualquier propiedad termodinámica intensiva de la mezcla molar o másica y M_i es una propiedad molar o másica de una especie, bajo las mismas condiciones de presión y temperatura. Con esta información, las ecuaciones anteriores se pueden reescribir de la siguiente manera:

$$G^E = \Delta G - RT \sum_i x_i \ln x_i$$

$$S^E = \Delta S - RT \sum_i x_i \ln x_i$$

$$V^E = \Delta V$$

$$H^E = \Delta H$$

Donde ΔG , ΔS , ΔV y ΔH son el cambio de la energía de Gibbs, de entropía, volumen y entalpía de mezclado, respectivamente.

Estas ecuaciones muestran que las propiedades en exceso y los cambios en las propiedades de mezclado se calculan entre sí. Asimismo, el cambio en el volumen (ΔV) y el cambio en la entalpía (ΔH) son los cambios de propiedad de mayor interés, debido a que se pueden medir directamente. Para el caso especial de una solución ideal, cada propiedad en exceso es igual a cero, de manera que estas ecuaciones se representan así:

$$\Delta V^{id} = 0$$

$$\Delta H^{id} = 0$$

$$\Delta S^{id} = -R \sum_i x_i \ln x_i$$

$$\Delta G^{id} = RT \sum_i x_i \ln x_i$$

De la misma manera que con las propiedades en exceso, los cambios de mezclado presentan un comportamiento variado. No obstante, la mayoría de los sistemas presentan las siguientes características:

1. Cada ΔM es cero para una especie pura.
2. El cambio de la energía de Gibbs de la mezcla (ΔG) es negativo.
3. El cambio de entropía de la mezcla (ΔS) es positivo.

Finalmente, para una mezcla binaria, las propiedades de exceso parcial están representadas por las ecuaciones mencionadas en el apartado correspondiente. Por lo que, considerando que $M = M^E$, se tiene como resultado:

$$\bar{M}^E_1 = M^E + x_2 \frac{dM^E}{dx_1}$$

$$\bar{M}^E_2 = M^E - x_1 \frac{dM^E}{dx_1}$$

3.5. Ejercicios

Ejercicio 3.01

Surge la necesidad de preparar 5000 cm³ de un anticongelante que consista en una solución al 40 % mol de metanol en agua. ¿Qué volúmenes de metanol puro y de agua pura a 25 °C se deben mezclar para formar 5000 cm³ de anticongelante, también a 25 °C? Los volúmenes molares parciales para el metanol y el agua en una solución de metanol al 40 % mol a 25 °C son:

$$\text{MeOH (1): } \bar{V}_1 = 38.632 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\text{H}_2\text{O (2): } \bar{V}_2 = 17.765 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Para las especies puras a 25 °C:

$$\text{MeOH (1): } V_1 = 40.727 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\text{H}_2\text{O (2): } V_2 = 18.068 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Ejercicio 3.02

La entalpía de un sistema líquido binario de dos especies 1 y 2 a T y P fijas se representa por la siguiente ecuación, donde H está en J/mol:

$$H = 300z_1 + 450z_2 + z_1z_2(30z_1 + 15z_2)$$

Establezca las expresiones para las entalpías molares parciales, H_1 y H_2 , en función de z_1 , los valores numéricos para las entalpías de las especies puras, H_1 y H_2 , y los valores numéricos para las entalpías parciales a dilución infinita, H_1^∞ y H_2^∞ . Además, complete la tabla que se incluye a continuación y realice un diagrama Hxy de cada una de las series.

Tabla 3.1. Tabla de respuestas para el ejercicio 3.02.

z_1	z_2	H real	H ideal	$\bar{H}_1(z_1)$	$\bar{H}_2(z_1)$	$z_1 H_1$	$z_2 H_2$	$z_1 \bar{H}_1$	$z_2 \bar{H}_2$	Consistencia
0.00										
0.10										
0.20										
0.30										
0.40										
0.50										
0.60										
0.70										
0.80										
0.90										
1.00										

Ejercicio 3.03

El volumen molar parcial (cm³/mol) de una mezcla líquida binaria a T y P está dada por:

$$V = -25.604z_1^3 + 42.563z_1^2 + 21.28z_1 + 18.466$$

Para T y P:

- Encuentre expresiones para los volúmenes molares parciales de las especies 1 y 2 y la expresión de consistencia.
- Determine los volúmenes de las especies puras 1 y 2, así como los volúmenes parciales a dilución infinita de cada especie.
- Complete la siguiente tabla y grafique los resultados.

Tabla 3.2. Tabla de respuestas para el ejercicio 3.03.

z_1	z_2	V real	V ideal	$\bar{V}_1(z_1)$	$\bar{V}_2(z_1)$	$z_1 \bar{V}_1$	$z_2 \bar{V}_2$	$z_1 \bar{V}_1$	$z_2 \bar{V}_2$	Consistencia
0.00										
0.10										
0.20										
0.30										
0.40										

Tabla 3.2. Tabla de respuestas para el ejercicio 3.03 (continuación).

z_1	z_2	V real	V ideal	$\bar{V}_1(z_1)$	$\bar{V}_2(z_1)$	$z_1 V_1$	$z_2 V_2$	$z_1 \bar{V}_1$	$z_2 \bar{V}_2$	Consistencia
0.50										
0.60										
0.70										
0.80										
0.90										
1.00										

Ejercicio 3.04

El volumen molar parcial (cm^3/mol) de una mezcla líquida binaria a T y P está dada por:

$$V = 120z_1 + 70z_2^2 + (15z_1 + 8z_2)z_1^2z_2$$

Para T y P:

- Encuentre expresiones para los volúmenes molares parciales de las especies 1 y 2 y la expresión de consistencia.
- Determine los volúmenes de las especies puras 1 y 2, así como los volúmenes parciales a dilución infinita.
- Complete la siguiente tabla y grafique los resultados.

Tabla 3.3. Tabla de respuestas para el ejercicio 3.04.

z_1	z_2	V real	V ideal	$\bar{V}_1(z_1)$	$\bar{V}_2(z_1)$	$z_1 V_1$	$z_2 V_2$	$z_1 \bar{V}_1$	$z_2 \bar{V}_2$	Consistencia
0.00										
0.10										
0.20										
0.30										
0.40										
0.50										
0.60										
0.70										
0.80										
0.90										
1.00										

Ejercicio 3.05

Utilice los resultados del ejercicio 3.02 para obtener los cambios de mezclado, completando la siguiente tabla y resolviendo cada caso con la diferencia entre la mezcla real e ideal y por la ecuación obtenida. Grafique en el diagrama correspondiente.

Tabla 3.4. Tabla de respuestas para el ejercicio 3.05.

z_1	z_2	Resta ΔH_{mez}	Fórmula ΔH_{mez}	Resta $\Delta \bar{H}_1 \quad \Delta \bar{H}_2$	Fórmula $\Delta \bar{H}_1 \quad \Delta \bar{H}_2$	$z_1 \Delta \bar{H}_1$	$z_2 \Delta \bar{H}_2$	Consistencia
0.00								
0.10								
0.20								
0.30								
0.40								
0.50								
0.60								
0.70								
0.80								
0.90								
1.00								

Ejercicio 3.06

Utilice los resultados del ejercicio 3.04 para obtener los cambios de mezclado, completando la siguiente tabla y resolviendo cada caso con la diferencia entre la mezcla real e ideal y por la ecuación obtenida. Grafique en el diagrama correspondiente.

Tabla 3.5. Tabla de respuestas para el ejercicio 3.06.

z_1	z_2	Resta ΔV_{mez}	Fórmula ΔV_{mez}	Resta $\Delta \bar{V}_1 \quad \Delta \bar{V}_2$	Fórmula $\Delta \bar{V}_1 \quad \Delta \bar{V}_2$	$z_1 \Delta \bar{V}_1$	$z_2 \Delta \bar{V}_2$	Consistencia
0.00								
0.10								
0.20								
0.30								
0.40								
0.50								
0.60								

Tabla 3.5. Tabla de respuestas para el ejercicio 3.06 (continuación).

z_1	z_2	Resta ΔV_{mez}	Fórmula ΔV_{mez}	Resta $\Delta \bar{V}_1$	$\Delta \bar{V}_2$	Fórmula $\Delta \bar{V}_1$	$\Delta \bar{V}_2$	$z_1 \Delta \bar{V}_1$	$z_2 \Delta \bar{V}_2$	Consistencia
0.70										
0.80										
0.90										
1.00										

Ejercicio 3.07

Con base en datos experimentales de la mezcla binaria amoniaco-agua, se obtuvo la siguiente expresión del volumen molar parcial, en m³/mol, en función de la composición de amoniaco.

$$V = -0.0047z_1^3 + 0.0155z_1^2 - 0.0249z_1 + 0.0333$$

- Encuentre expresiones para los volúmenes molares parciales de las especies 1 y 2 y la expresión de consistencia.
- Determine los volúmenes de las especies puras 1 y 2, así como los volúmenes parciales a dilución infinita.
- Complete la siguiente tabla y grafique los resultados.

Tabla 3.6. Tabla de respuestas para el ejercicio 3.07.

z_1	z_2	V real	V ideal	$\bar{V}_1(z_1)$	$\bar{V}_2(z_1)$	$z_1 \bar{V}_1$	$z_2 \bar{V}_2$	$z_1 \bar{V}_1$	$z_2 \bar{V}_2$	Consistencia
0.00										
0.10										
0.20										
0.30										
0.40										
0.50										
0.60										
0.70										
0.80										
0.90										
1.00										

Ejercicio 3.08

Utilice los resultados del ejercicio 3.07 para obtener los cambios de mezclado, completando la siguiente tabla y resolviendo cada caso con la diferencia entre la mezcla real e ideal y por la ecuación obtenida. Grafique en el diagrama correspondiente.

Tabla 3.7. Tabla de respuestas para el ejercicio 3.08.

z_1	z_2	Resta ΔV_{mez}	Fórmula ΔV_{mez}	Resta $\Delta \bar{V}_1$	$\Delta \bar{V}_2$	Fórmula $\Delta \bar{V}_1$	$\Delta \bar{V}_2$	$z_1 \Delta \bar{V}_1$	$z_2 \Delta \bar{V}_2$	Consistencia
0.00										
0.10										
0.20										
0.30										
0.40										
0.50										
0.60										
0.70										
0.80										
0.90										
1.00										

Ejercicio 3.09

El volumen molar de una mezcla binaria, en cm^3/mol , depende de la composición de sus componentes, como se describe en la siguiente ecuación:

$$V = 120z_1 + 70z_2 + 8z_1 z_2$$

Para una mezcla con 64 % mol de la especie 1, determine:

- El volumen molar de la mezcla.
- El volumen parcial molar de la especie 1.

Ejercicio 3.10

Tomando la ecuación presentada en el ejercicio 3.07, se tiene una mezcla con 73 % mol de amoníaco. Determine:

- El volumen molar de la mezcla.
- El volumen parcial molar de la especie 1.

Vaporización instantánea

4

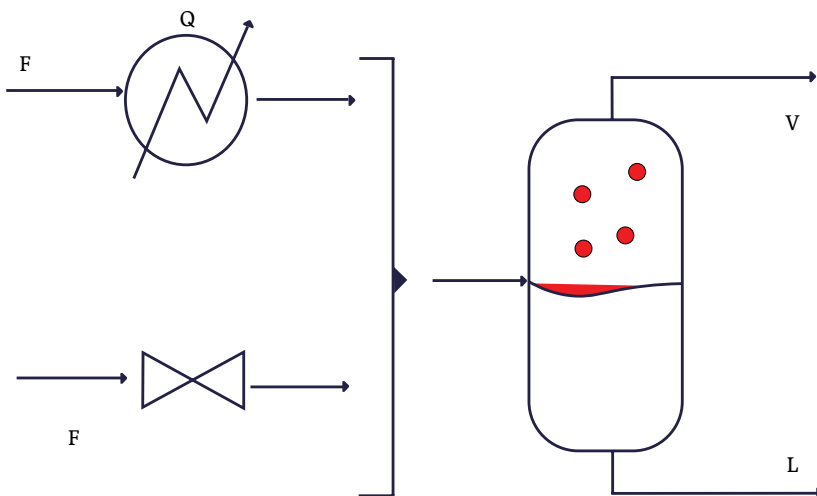
Capítulo

4.1. Vaporización instantánea

La *vaporización instantánea* representa el proceso de separación más sencillo, el cual ocurre cuando dos fases que se encuentran en contacto se llevan al equilibrio termodinámico para poder separarlas. Esta separación es una *vaporización súbita* de las fases de un sistema, por lo que el fluido, que puede ser líquido, vapor o una mezcla de ambos con cierta composición, se somete a un cambio de temperatura o presión para crear una fase de equilibrio. Esto significa que sus condiciones de operación se deben encontrar entre el punto de burbuja y el punto de rocío de la mezcla para, posteriormente, generar su separación (Seader *et al.*, 2011). Una vez que las fases se han separado por gravedad, el componente más volátil, es decir, el que se vaporiza más fácilmente, se retira en forma de vapor por el domo, mientras que el componente más pesado se retira como líquido en los fondos.

Esta operación unitaria se realiza en un *tanque flash*, el cual es un tanque simple en el que se genera una expansión repentina del fluido, generando el cambio de fase. Se representa comúnmente como se muestra en la figura 4.1, donde V indica el flujo molar o másico que sale en fase vapor, mientras que L es el flujo que se encuentra en fase líquida. Existen dos casos de vaporización instantánea dependiendo de sus condiciones y su funcionamiento. El *flash isotérmico* es una vaporización o condensación que opera a presión constante, y su nombre hace referencia a que la temperatura del contenido en el tanque *flash*, así como las corrientes de vapor y líquido que salen del equipo se encuentran a la misma temperatura. Por otro lado, el *flash adiabático* hace referencia a un proceso isoentálpico que libera o genera presión, sin transferir calor y cambiando únicamente su temperatura de acuerdo con el cambio en la presión del sistema. Estos procesos están representados por cada una de las entradas en el esquema, respectivamente, siendo F el flujo de alimentación

Figura 4.1. Esquema de un tanque flash.



4.2. Cálculos de flash

Las ecuaciones que se emplean para el cálculo de una etapa de equilibrio se derivan a partir del balance de materia en estado estacionario para el componente i , descrito por la siguiente ecuación:

$$Fz_i = Vy_i + Lx_i$$

Donde z_i es la composición molar del componente i a la que entra la mezcla al sistema, x_i es la fracción molar del componente i en fase líquida y y_i es la fracción molar del componente i en fase vapor. Si el balance de materia se divide entre el flujo molar de entrada, F , se obtiene:

$$z_i = \frac{V}{F}y_i + \frac{L}{F}x_i$$

Asimismo, sabiendo que el balance de materia global es:

$$F = V + L$$

Se puede despejar y sustituir para L , de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} z_i &= \frac{V}{F}y_i + \frac{F-V}{F}x_i \\ z_i &= \frac{V}{F}y_i + \left(1 - \frac{V}{F}\right)x_i \end{aligned}$$

El término $\frac{V}{F}$ se denomina *fracción vaporizada*, la cual se refiere a la fracción de la alimentación que se vaporizó durante la operación, y se representa por ψ . De forma que el balance de materia se puede reescribir así:

$$z_i = \psi y_i + (1 - \psi)x_i$$

Ahora bien, dado que el sistema se encuentra en equilibrio, se retoma el concepto de la constante de equilibrio, el cual se introdujo previamente en el capítulo 2. La constante de equilibrio se define como:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}$$

Con el fin de obtener las ecuaciones para determinar las composiciones de equilibrio en ambas fases, la ecuación anterior del balance de materia se despeja de acuerdo con la fracción molar que se quiera calcular. Para y_i se obtiene:

$$z_i = \psi y_i + (1 - \psi) \frac{y_i}{K_i}$$

$$y_i = \frac{z_i}{\left[\psi + \frac{(1 - \psi)}{K_i} \right]}$$

$$y_i = \frac{K_i z_i}{1 + \psi(K_i - 1)}$$

Mientras que para x_i se obtiene:

$$z_i = \psi K_i x_i + (1 - \psi) x_i$$

$$x_i = \frac{z_i}{\left[\psi K_i + (1 - \psi) \right]}$$

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \psi(K_i - 1)}$$

Se puede observar que es necesario determinar tanto K_i como la fracción vaporizada. Esto se hace a partir del método de Rachford-Rice, el cual consiste en un método iterativo que surge tal y como se muestra a continuación:

$$\sum_i x_i = \sum_i y_i = 1$$

$$\sum_i x_i - \sum_i y_i = 0$$

$$\sum_i \frac{z_i}{1 + \psi(K_i - 1)} - \sum_i \frac{K_i z_i}{1 + \psi(K_i - 1)} = 0$$

$$\sum_i \frac{z_i(1 - K_i)}{1 + \psi(K_i - 1)} = 0$$

4.3. Ejercicios

Ejercicio 4.01

Se tiene una mezcla multicomponente que consiste en 30% isobutano, 50% n-butano y 20% n-pentano. Calcule la fracción vaporizada de cada uno de los incisos a continuación, así como la presión y la temperatura de burbuja y rocío correspondientes.

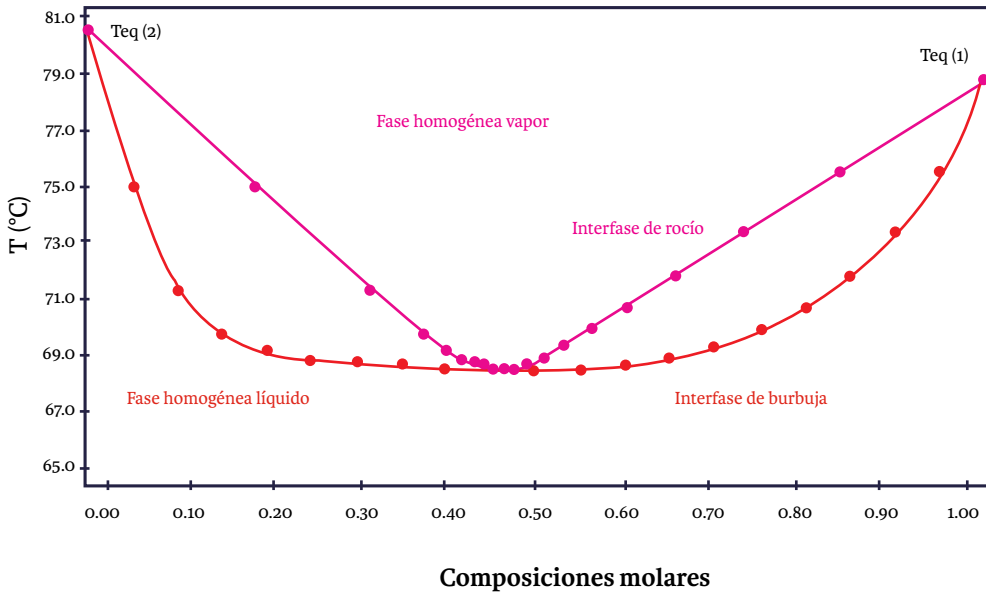
- a) 60°C, 500 kPa
- b) 60°C, 530 kPa
- c) 60°C, 580 kPa

Ejercicio 4.02

Una mezcla binaria que contiene 20 % en moles de etanol y 80 % en moles de benceno se calienta a una presión constante de 760 mmHg, de 65 °C a 85 °C. Utilizando el diagrama mostrado en la figura 4.2, que contiene los datos experimentales de dicha mezcla, determine lo siguiente:

- Temperatura a la que inicia la vaporización.
- Composición de la primera burbuja de vapor.
- Composición del líquido residual una vez que se ha evaporado el 20 % en moles.
- Composición del líquido residual una vez que se ha evaporado el 85 % en moles.

Figura 4.2. Diagrama Txy para mezcla binaria etanol-benceno a 760 mmHg.



Ejercicio 4.03

Una mezcla binaria compuesta por 63 % moles de benceno y el resto de tolueno se vaporiza parcialmente en un tanque flash a 1 atm y 90 °C. Indique los flujos y composiciones molares de las corrientes de los productos. Repita el cálculo para 0.5 atm y 70 °C.

Ejercicio 4.04

Se alimenta a un tanque flash con 42 kmol de etano, 43 kmol de butano y 45 kmol de pentano. La mezcla se encuentra a 130 °F. Determine la presión mínima del sistema, en psi, si la fracción vaporizada se encuentra entre 0.45 y 0.48. Calcule también las composiciones del líquido y vapor que se obtienen.

Ejercicio 4.05

100 kmol de una mezcla equimolar de pentano, hexano, heptano y octano son alimentados a un tanque flash. Se desea recuperar el 85 % del octano en el líquido a 250 °F. Determine la presión del sistema y las composiciones del líquido y vapor que se obtienen.

Ejercicio 4.06

Considere una mezcla de 30 % mol de butano y 70 % mol de hexano que se alimenta a una unidad de flash a 115 °C y 700 kPa. Calcule la fracción vaporizada y las condiciones de burbuja y de rocío.

Ley de Raoult modificada

5

Capítulo

5.1. Ley de Raoult modificada

La ley de Raoult es un procedimiento útil para predecir el equilibrio líquido-vapor en diversas mezclas. Sin embargo, su aplicación se encuentra limitada dado que solo funciona al suponer que la fase de vapor es un gas ideal y la fase líquida es una solución ideal. Estas suposiciones generan que las condiciones para su utilización sean casi inexistentes, a menos que el sistema esté formado por especies de tamaño molecular y naturaleza química similares, es decir, como una mezcla ideal.

Cuando la mezcla no es ideal, se dice que tiene desviaciones de la idealidad de la ley de Raoult. Por lo tanto, se utiliza la ley de Raoult modificada, donde se consideran los coeficientes de actividad G_i para tener en cuenta las desviaciones del comportamiento de la fase líquida respecto a la solución ideal. Esta modificación produce una descripción mucho más acertada del comportamiento del equilibrio líquido-vapor en sistemas no ideales, normalmente en aquellos a presiones bajas y moderadas. La ley, por tanto, se describe mediante la siguiente ecuación:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat}$$

Como $\sum_i y_i = 1$, la ecuación se puede sumar para todas las especies y entonces obtener:

$$P = \sum_i x_i \gamma_i P_i^{sat}$$

Por otra parte, la ecuación también se puede resolver para x_i , en cuyo caso, sumando todos los rendimientos de las especies, queda de la siguiente manera:

$$P = \frac{1}{\sum_i y_i / \gamma_i P_i^{sat}}$$

Los cálculos del punto de burbuja y rocío generados a partir de la ley de Raoult modificada siguen el mismo procedimiento que los hechos con la ley de Raoult, con un poco más de complejidad. Los cálculos de la presión del punto de burbuja son sencillos porque la composición líquida especificada permite evaluar inmediatamente los coeficientes de actividad. No obstante, los cálculos de la presión en el punto de rocío requieren de un proceso de solución iterativo porque se necesita la composición desconocida de la fase líquida para evaluar los coeficientes de actividad.

Los cálculos de temperatura en ambos puntos, burbuja y rocío, también se complican debido a la dependencia de la temperatura de los coeficientes de actividad, junto con la dependencia de la temperatura de las presiones de vapor. Aun así, se pueden utilizar los mismos enfoques iterativos que se utilizan para realizar los cálculos de la ley de Raoult.

5.2. Correlaciones de coeficientes de actividad para líquidos

5.2.1. Ecuación de Margules

La ecuación de Margules, propuesta en 1986, es una expresión simple para calcular la energía libre de Gibbs. Esta ecuación no tiene un fundamento teórico amplio, sin embargo, es útil para la estimación e interpolación de datos (García y Moreno, 2019). Según el comportamiento de esta función, se puede requerir una, dos o más constantes, siendo la segunda la más utilizada. Para un sistema binario, se representa de la siguiente manera:

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

Al derivar esta ecuación con respecto a la composición local se pueden obtener los coeficientes de actividad:

$$\begin{aligned} \ln \ln (y_1) &= x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \\ \ln \ln (y_2) &= x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \end{aligned}$$

Estas son conocidas como las ecuaciones de Margules, las cuales representan un modelo empírico del comportamiento de la solución empleada habitualmente. Para las condiciones límite donde la dilución es infinita, es decir, cuando la fracción molar de cualquiera de los componentes tiende a cero, las ecuaciones se convierten en:

$$\begin{aligned} \ln \ln (y_1^\infty) &= A_{12} (x_1 = 0) \\ \ln \ln (y_2^\infty) &= A_{21} (x_2 = 0) \end{aligned}$$

La ecuación de Margules, por lo tanto, proporciona una representación satisfactoria del comportamiento de los coeficientes de actividad, sin embargo, solo funciona para mezclas líquidas compuestas por componentes de naturaleza, forma y tamaño similares. Para sistemas más complicados, particularmente para mezclas de moléculas heterogéneas, dichas ecuaciones ya no son válidas y se requiere de modelos más complejos.

5.2.2. Ecuación de Van Laar

Este modelo propuesto por Van Laar asume que, si dos líquidos puros se mezclan, la entropía de mezclado es igual a cero y no se produce ni contracción ni expansión de volumen. La ecuación resulta cuando la función $\frac{x_1 x_2}{G^E RT}$, que es el recíproco de la ecuación de

Margules, se expresa como una función lineal de x_1 :

$$\frac{x_1 x_2}{G^E RT} = A' + B'(x_1 - x_2) = A' + B'(2x_1 - 1)$$

Definiendo los nuevos parámetros $A' + B' = \frac{1}{A'_{21}}$ y $A' - B' = \frac{1}{A'_{12}}$, la ecuación se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\frac{x_1 x_2}{\frac{G^E}{RT}} = \frac{x_1}{A'_{21}} + \frac{x_2}{A'_{12}} = \frac{x_1 A'_{12} + x_2 A'_{21}}{A'_{12} A'_{21}}$$

O bien:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{A'_{12} A'_{21}}{x_1 A'_{12} + x_2 A'_{21}}$$

Los coeficientes de actividad que resultan de esta ecuación son:

$$\ln \ln \gamma_1 = A'_{12} \left(1 + \frac{x_1 A'_{12}}{x_2 A'_{21}} \right)^{-2}$$

$$\ln \ln \gamma_2 = A'_{21} \left(1 + \frac{x_2 A'_{21}}{x_1 A'_{12}} \right)^{-2}$$

Es necesario considerar que cuando $x_1 = 0$, $\ln \ln \gamma_1^\infty = A'_{12}$; cuando $x_2 = 0$, $\ln \ln \gamma_2^\infty = A'_{21}$. Ahora bien, la desventaja principal de las ecuaciones de Margules y Van Laar es que, al ser dos modelos empíricos, no cuentan con un sustento teórico que justifique las ecuaciones. Por lo tanto, no proporcionan la información necesaria para poder extender los cálculos a sistemas multicomponentes (Lara, s. f.).

5.2.3. Modelo de Wilson

Uno de los modelos de coeficientes de actividad que considera efectivamente los efectos de la coexistencia entre moléculas de diferente tamaño, así como los efectos de las interacciones intermoleculares, es el modelo de Wilson. Desde su publicación, ha tomado relevancia por la precisa representación de los datos de equilibrio, utilizando solamente dos parámetros de interacción binaria Λ_{12} y Λ_{21} (Wilson, 1964). Además, se han demostrado resultados iguales o mejores a los de Margules y Van Laar para mezclas fuertemente no ideales (Balzhiser *et al.*, 1972). No obstante, su aplicación es únicamente para sistemas miscibles, puesto que no puede predecir la separación de dos fases líquidas.

El modelo utiliza la siguiente expresión para representar la energía libre de Gibbs de exceso para un sistema binario:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln \ln (x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln \ln (x_2 + \Lambda_{21}x_1)$$

De la ecuación se pueden determinar los coeficientes de actividad para una mezcla binaria, obteniendo las expresiones para $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$. Para ello se utiliza la ecuación de Gibbs/Duhem expresada para coeficientes de actividad, a P y T constantes. Las expresiones resultantes son las siguientes:

$$\ln \gamma_1 = -\ln \ln (x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln \ln (x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right)$$

Los parámetros binarios se relacionan con los volúmenes molares de los componentes puros, v_1 y v_2 , y con las energías de interacción, λ_{ij} , como se indica a continuación:

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp \exp \left[-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{21}}{RT} \right]$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp \exp \left[-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{22}}{RT} \right]$$

Como sucede con los otros métodos, a partir de los valores de los parámetros de interacción se puede identificar la no linealidad de la mezcla. $\Lambda_{ij} < 1$ caracteriza a mezclas con desviaciones positivas; $\Lambda_{ij} > 1$, a mezclas con desviaciones negativas. Las soluciones ideales tienen valor igual a 1 (Seader *et al.*, 2011).

5.2.4. Modelo NRTL

El modelo NRTL, el cual toma su nombre a partir de sus siglas en inglés *nonrandom, two-liquid*, es una extensión del modelo de Wilson, realizada por Renon y Prausnitz (1968). En esta modificación se añade un parámetro de interacción binaria adicional, característico de la condición de mezclado no-aleatoria (*nonrandom mixing*). Este modelo, al contrario que el de Wilson, puede ser utilizado para sistemas miscibles y parcialmente miscibles.

El modelo utiliza la siguiente expresión para representar la energía libre de Gibbs de exceso para un sistema binario:

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = \frac{G_{21}\tau_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} + \frac{G_{12}\tau_{12}}{x_2 + x_1G_{12}}$$

Al aplicar la ecuación de Gibbs/Duhem, se determinan las expresiones para los coeficientes de actividad:

$$\ln \gamma_1 = \frac{x_2^2 \tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{x_1^2 \tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{x_1^2 \tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} + \frac{x_2^2 \tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2}$$

Los parámetros de interacción binaria se definen de la siguiente manera:

$$G_{12} = \exp \exp (-\alpha \tau_{12})$$

$$G_{21} = \exp \exp (-\alpha \tau_{21})$$

$$\tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT}$$

$$\tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT}$$

De modo que α es el parámetro que indica la tendencia de que el grupo de componentes sea distribuido de manera no aleatoria; y b_{ij} son los parámetros de energía de interacción entre un par de componentes. Estos componentes son independientes de la composición y la temperatura. Así que, cuando $\tau_{ij}=0$, la mezcla es una solución ideal (Seader *et al.*, 2011).

5.3. Ejercicios

Ejercicio 5.01

A continuación se presentan los datos experimentales para la mezcla etanol-ciclohexano a 25 °C. Para calcular los datos de equilibrio, es necesario utilizar los modelos de la ley de Raoult modificada, puesto que la mezcla es azeotrópica. Determine los parámetros de interacción binaria utilizando la ecuación de Margules y compare los resultados con los datos experimentales.

Tabla 5.1. Datos experimentales para la mezcla etanol-ciclohexano a 25 °C.

P (mmHg)	x_1	y_1
97.7	0.000	0.000
132.2	0.050	0.281
137.4	0.100	0.317
138.9	0.150	0.328
139.4	0.200	0.334

Tabla 5.1. Datos experimentales para la mezcla etanol-ciclohexano a 25 °C (continuación).

P (mmHg)	x_1	y_1
139.7	0.250	0.338
139.8	0.300	0.341
139.8	0.350	0.343
139.8	0.400	0.346
139.7	0.450	0.348
139.4	0.500	0.351
139.1	0.550	0.355
138.4	0.600	0.360
137.5	0.650	0.366
136.1	0.700	0.374
133.8	0.750	0.385
130.2	0.800	0.402
124.4	0.850	0.429
114.3	0.900	0.479
95.9	0.950	0.589
59.0	1.000	1.000

Ejercicio 5.02

Utilizando los datos experimentales del ejercicio 5.01, determine los parámetros de interacción binaria utilizando la ecuación de Van Laar y compare los datos de equilibrio con los experimentales.

Ejercicio 5.03

Utilizando los datos experimentales del ejercicio 5.01, determine los parámetros de interacción binaria utilizando la ecuación de Wilson y compare los datos de equilibrio con los experimentales.

Ejercicio 5.04

Utilizando los datos experimentales del ejercicio 5.01, determine los parámetros de interacción binaria utilizando el modelo NRTL y compare los datos de equilibrio con los experimentales.

Ejercicio 5.05

A continuación se muestran datos experimentales recabados de la mezcla acetona-cloroforno a 55 °C. Para poder obtener los datos de equilibrio para una mezcla no ideal, como

lo es esta, se requiere utilizar los modelos de la ley de Raoult modificada. Determine los parámetros de interacción binaria utilizando la ecuación de Margules y compare los resultados con los datos de la tabla.

Tabla 5.2. Datos experimentales para la mezcla acetona-cloroformo a 55 °C.

P (mmHg)	x_1	y_1
609.4	0.000	0.000
598.1	0.050	0.032
586.8	0.100	0.063
575.0	0.150	0.105
563.2	0.200	0.147
556.0	0.250	0.208
548.7	0.300	0.269
547.8	0.350	0.341
547.4	0.400	0.414
554.6	0.450	0.488
562.2	0.500	0.560
570.8	0.550	0.624
580.7	0.600	0.686
597.9	0.650	0.743
615.0	0.700	0.799
631.5	0.750	0.843
648.4	0.800	0.886
668.2	0.850	0.918
688.1	0.900	0.950
707.9	0.950	0.982
609.4	1.000	1.000

Ejercicio 5.06

Utilizando los datos experimentales del ejercicio 5.05, determine los parámetros de interacción binaria utilizando la ecuación de Van Laar y compare los datos de equilibrio con los experimentales.

Ejercicio 5.07

Utilizando los datos experimentales del ejercicio 5.05, determine los parámetros de interacción binaria utilizando la ecuación de Wilson y compare los datos de equilibrio con los experimentales.

Ejercicio 5.08

Utilizando los datos experimentales del ejercicio 5.05, determine los parámetros de interacción binaria utilizando el modelo NRTL y compare los datos de equilibrio con los experimentales.

Solucionario

1

Capítulo

1. Capítulo 1: solución de ejercicios

Ejercicio 1.01

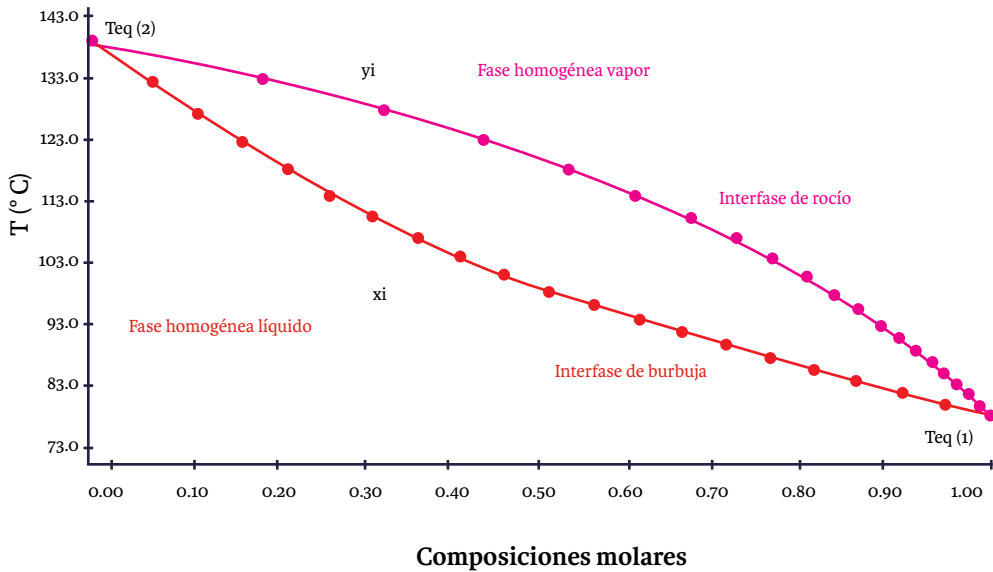
Benceno-etilbenceno a 760 mmHg.

Tabla S1.1. Datos experimentales de una mezcla binaria benceno-etilbenceno a 760 mmHg.

T (°C)	x_1	y_1
135.9	0	0
130.6	0.05	0.173
125.6	0.10	0.313
121.3	0.15	0.427
117.1	0.20	0.532
113.3	0.25	0.599
109.8	0.30	0.662
106.7	0.35	0.714
103.9	0.40	0.756
101.3	0.45	0.794
98.7	0.50	0.826
96.3	0.55	0.854
94.0	0.60	0.879
91.9	0.65	0.9
90.0	0.70	0.919
88.1	0.75	0.936
86.5	0.80	0.952
84.9	0.85	0.966
83.1	0.90	0.979
81.0	0.95	0.99
79.7	1	1

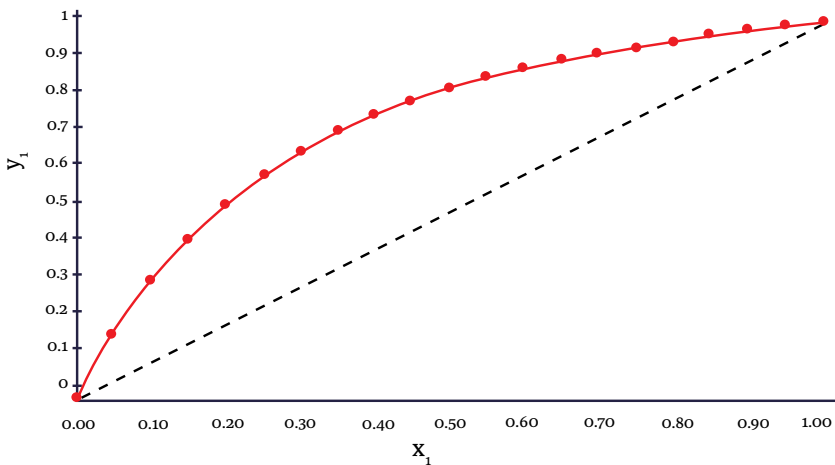
a) Para realizar el diagrama Txy se grafica en el eje horizontal las composiciones molares del primer compuesto, en este caso benceno; mientras que, en el eje vertical, se grafica las temperaturas de equilibrio que corresponden a cada composición. Dado que la presión es constante, la fase homogénea de vapor queda por encima del diagrama y la fase homogénea de líquido por debajo. Las composiciones molares x_1 forman la interfase de burbuja y, por su parte, las composiciones molares y_1 forman la interfase de rocío. Por un lado, la temperatura cuando $x_1 = 1$ denota la temperatura de saturación a 760 mmHg del compuesto puro benceno y, por otro lado, la temperatura cuando $x_2 = 1$ denota la temperatura de saturación a 760 mmHg del compuesto puro etilbenceno.

Figura S1.1. Diagrama Txy para mezcla binaria benceno-etilbenceno a 760 mmHg.



b) El diagrama y_1 vs. x_1 se hace directamente con los datos experimentales proporcionados, considerando que ambas escalas deben ir entre 0 y 1. Al hacerlo, se obtiene el siguiente diagrama:

Figura S1.2. Diagrama y_1 vs. x_1 para mezcla binaria benceno-etilbenceno a 760 mmHg.



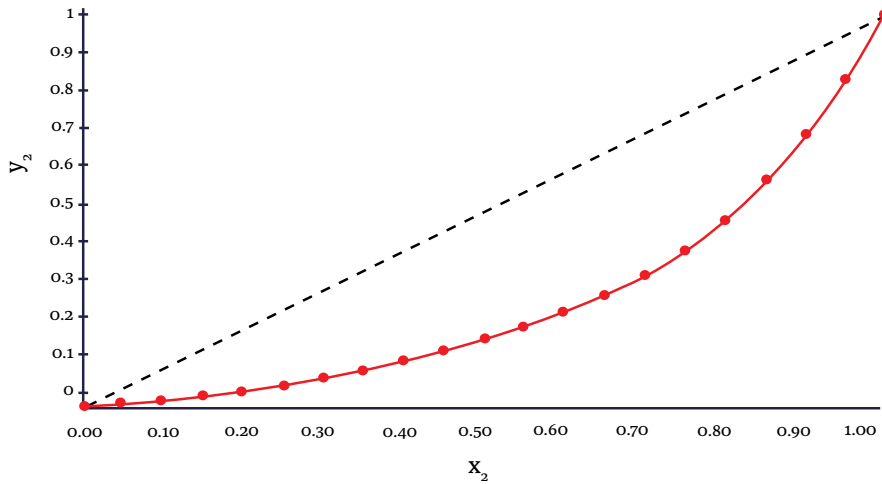
c) Para realizar el gráfico de y_2 vs. x_2 , es importante recordar la propiedad de las composiciones molares que indica que $x_1 + x_2 = 1$, $y_1 + y_2 = 1$ y $z_1 + z_2 = 1$. Por lo tanto, basta con despejar para x_2 o y_2 , según sea el caso, y generar dos nuevas columnas con la información buscada.

Tabla S1.2. Datos de y_2 vs. x_2 para benceno-etilbenceno a 760 mmHg.

x_2	y_2
1	1
0.95	0.827
0.9	0.687
0.85	0.573
0.8	0.468
0.75	0.401
0.7	0.338
0.65	0.286
0.6	0.244
0.55	0.206
0.5	0.174
0.45	0.146
0.4	0.121
0.35	0.1
0.3	0.081
0.25	0.064
0.2	0.048
0.15	0.034
0.1	0.021
0.05	0.01
0	0

Con estos datos, el procedimiento es el mismo que en el inciso anterior, graficando y_2 vs. x_2 como se muestra a continuación.

Figura S1.3. Diagrama y_2 vs. x_2 para mezcla binaria benceno-etilbenceno a 760 mmHg.



Finalmente, se calculan las temperaturas de equilibrio mediante la ecuación de Antoine para verificar que coinciden con los datos experimentales. Utilizando las constantes proporcionadas por Smith *et al.* (2007), se obtienen los siguientes valores:

Benceno	
A	14.1603
B	2948.78
C	-44.5633
T (°C)	80.446
P (kPa)	101.325

Etilbenceno	
A	13.9698
B	3257.17
C	-61.0096
T (°C)	136.165
P (kPa)	101.325

Ejercicio 1.02

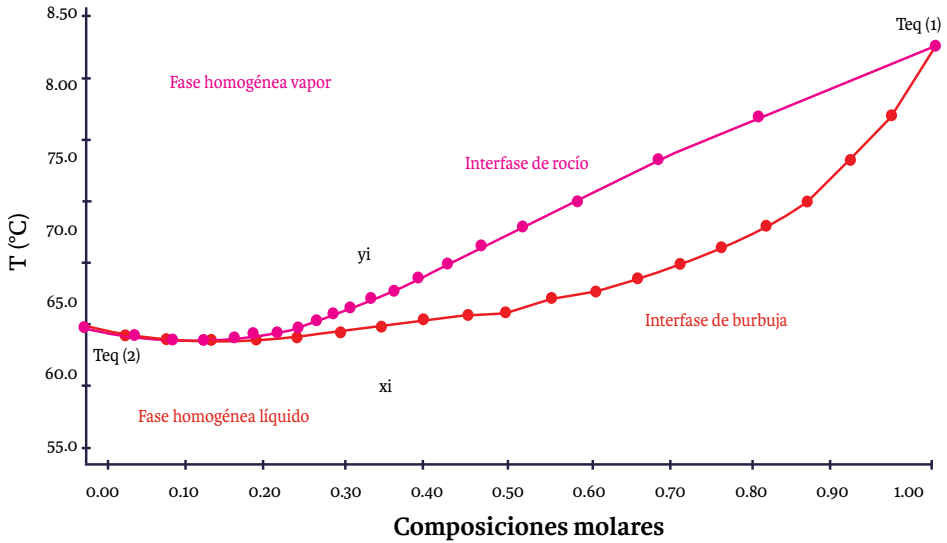
Propanol-acetonitrilo a 423.3 mmHg.

Tabla S1.3. Datos experimentales de una mezcla binaria propanol-acetonitrilo a 423.3 mmHg.

T (°C)	x_1	y_1
64.1	0	0
63.5	0.05	0.058
63.3	0.10	0.103
63.3	0.15	0.142
63.4	0.20	0.176
63.5	0.25	0.199
63.8	0.30	0.225
64.1	0.35	0.251
64.5	0.40	0.274
65.0	0.45	0.293
65.3	0.50	0.312
66.0	0.55	0.336
66.6	0.60	0.364
67.3	0.65	0.392
68.3	0.70	0.426
69.5	0.75	0.466
70.9	0.80	0.514
72.5	0.85	0.579
75.3	0.90	0.676
78.1	0.95	0.792
82.7	1	1

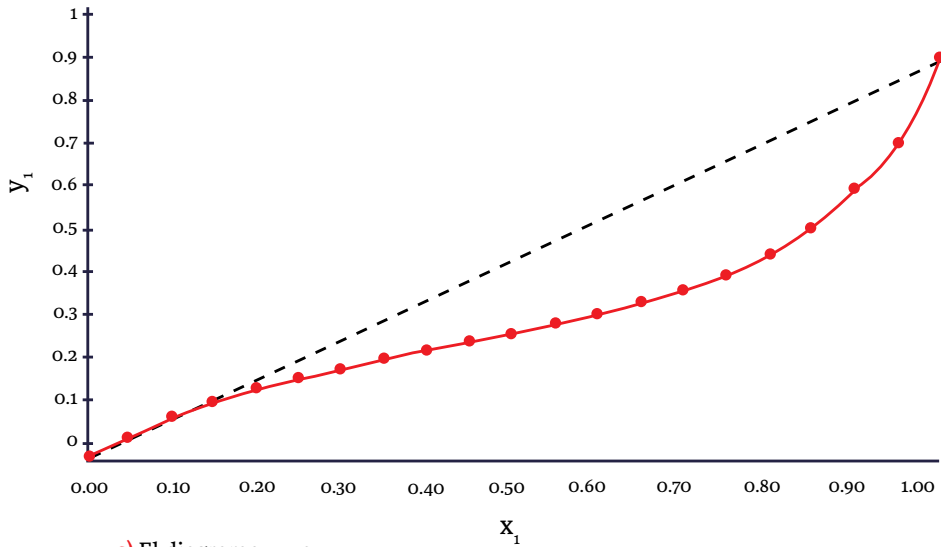
a) Siguiendo el mismo procedimiento que en el ejercicio 1.01, el diagrama Txy generado a partir de los datos experimentales es el siguiente:

Figura S1.4. Diagrama Txy para mezcla binaria propanol-acetonitrilo a 423.3 mmHg.



b) El diagrama y_2 vs. x_2 :

Figura S1.5. Diagrama y_1 vs. x_1 para mezcla binaria propanol-acetonitrilo a 423.3 mmHg.

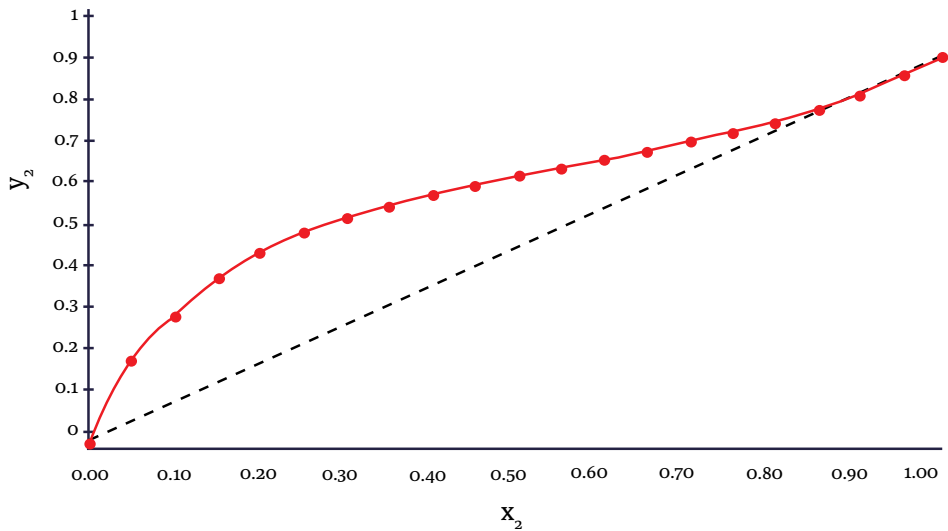


c) El diagrama y_2 vs. x_2 :

Tabla S1.4. Datos de y_2 vs. x_2 para propanol-acetonitrilo a 423.3 mmHg.

x_2	y_2
1	1
0.95	0.942
0.9	0.897
0.85	0.858
0.8	0.824
0.75	0.801
0.7	0.775
0.65	0.749
0.6	0.726
0.55	0.707
0.5	0.688
0.45	0.664
0.4	0.636
0.35	0.608
0.3	0.574
0.25	0.534
0.2	0.486
0.15	0.421
0.1	0.324
0.05	0.208
0	0

Figura S1.6. Diagrama y_2 vs. x_2 para mezcla binaria propanol-acetonitrilo a 423.3 mmHg.



Finalmente, el cálculo de las temperaturas de equilibrio, mediante la ecuación de Antoine y utilizando las constantes proporcionadas por Smith *et al.* (2007), presenta los siguientes resultados. En el caso del acetonitrilo se obtiene una temperatura de equilibrio de 64 °C, casi idéntica al valor reportado en los datos experimentales. Por otro lado, para el propanol se obtiene un valor de 82.3 °C, bastante cercano al 82.7 °C que se observa en los datos.

Acetonitrilo	
A	14.8766
B	3366.49
C	-26.6513
T (°C)	63.94
P (kPa)	56.40

N-propanol	
A	15.2175
B	3008.31
C	-86.4909
T (°C)	82.30
P (kPa)	56.40

Ejercicio 1.03

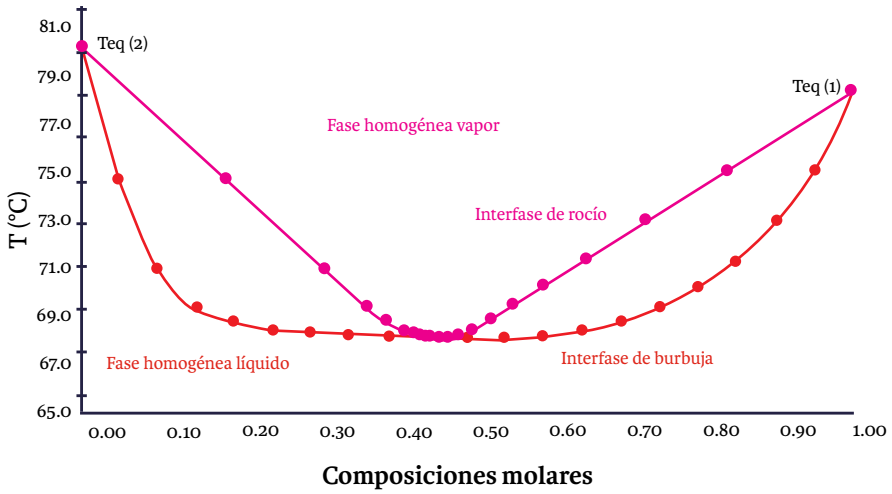
Etanol-etilbenceno a 760 mmHg.

Tabla S1.5. Datos experimentales de una mezcla binaria etanol-etilbenceno a 760 mmHg.

T (°C)	x_1	y_1
80.1	0	0
74.5	0.05	0.187
70.8	0.10	0.316
69.2	0.15	0.375
68.7	0.20	0.399
68.3	0.25	0.42
68.2	0.30	0.433
68.1	0.35	0.443
68	0.40	0.451
68	0.45	0.459
68	0.50	0.467
68	0.55	0.477
68.1	0.60	0.491
68.4	0.65	0.509
68.8	0.70	0.532
69.4	0.75	0.561
70.2	0.80	0.602
71.3	0.85	0.656
72.9	0.90	0.732
75	0.95	0.838
78.3	1	1

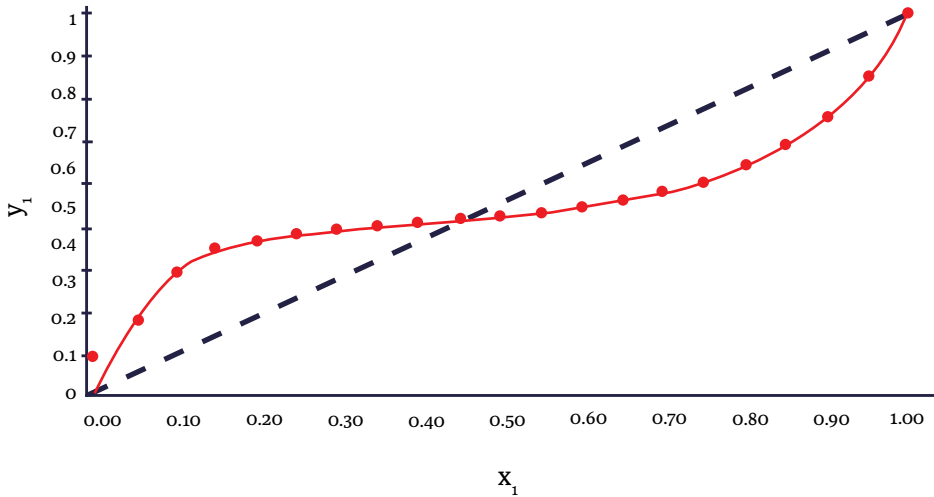
a) Siguiendo el mismo procedimiento que en el ejercicio 1.01, el diagrama Txy generado a partir de los datos experimentales es el siguiente:

Figura S1.7. Diagrama Txy para mezcla binaria etanol- etilbenceno a 760 mmHg.



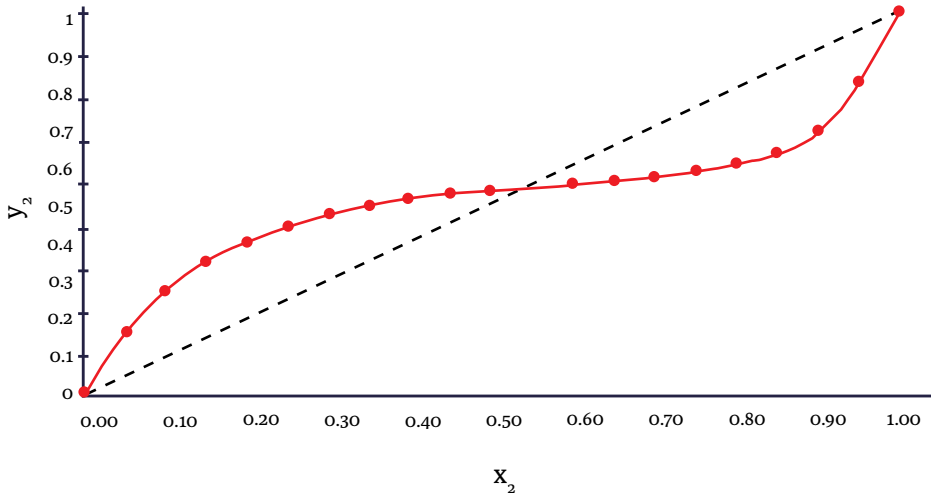
b) El diagrama y_1 vs. x_1 :

Figura S1.8. Diagrama y_1 vs. x_1 para mezcla binaria etanol- etilbenceno a 760 mmHg.



c) El diagrama y_2 vs. x_2 :

Figura S1.9. Diagrama y_2 vs. x_2 para mezcla binaria etanol- etilbenceno a 760 mmHg.



Finalmente, el cálculo de las temperaturas de equilibrio mediante la ecuación de Antoine y utilizando las constantes proporcionadas por Smith *et al.* (2007), presenta los siguientes resultados, bastante cercanos a los proporcionados por los datos experimentales, validando su veracidad.

Etanol	
A	16.1952
B	3423.53
C	-55.7152
T (°C)	77.78
P (kPa)	99.33

Etilbenceno	
A	14.1603
B	2948.78
C	-44.5633
T (°C)	79.80
P (kPa)	99.33

Ejercicio 1.04

Metanol-piridina a 35 °C.

Tabla S1.6. Datos experimentales de una mezcla binaria metanol-piridina a 35 °C.

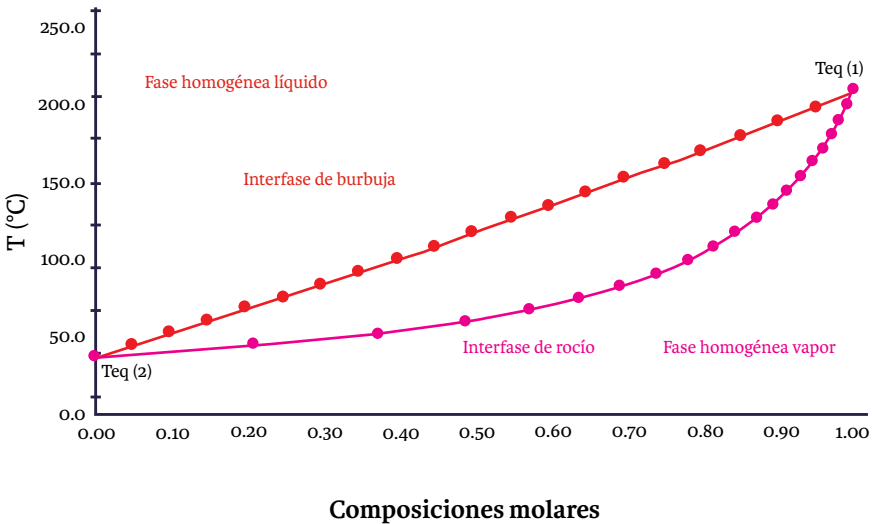
y_1	P (mmHg)	x_1
0	35.9	0
0.211	44.3	0.05
0.376	52.3	0.10
0.490	59.8	0.15
0.573	67.3	0.20
0.640	75.0	0.25
0.694	82.9	0.30
0.741	91.2	0.35

Tabla S1.6. Datos experimentales de una mezcla binaria metanol-piridina a 35 °C (continuación).

y_1	P (mmHg)	x_1
0.781	99.3	0.40
0.815	107.7	0.45
0.846	117.4	0.50
0.873	126.1	0.55
0.896	134.8	0.60
0.916	143.7	0.65
0.933	152.7	0.70
0.949	161.8	0.75
0.962	171.0	0.80
0.973	180.3	0.85
0.983	189.7	0.90
0.992	199.2	0.95
1	208.5	1

a) Llevando a cabo los procedimientos que se detallaron en los ejercicios anteriores, se grafica el diagrama Pxy con la única diferencia que en este caso la temperatura es constante y las presiones de equilibrio se grafican en el eje vertical.

Figura S1.10. Diagrama Pxy para mezcla binaria metanol-piridina a 35 °C.



b) Los dos diagramas y_1 vs. x_1 , y y_2 vs. x_2 :

Figura S1.11. Diagrama y_1 vs. x_1 para mezcla binaria metanol-piridina a 35 °C.

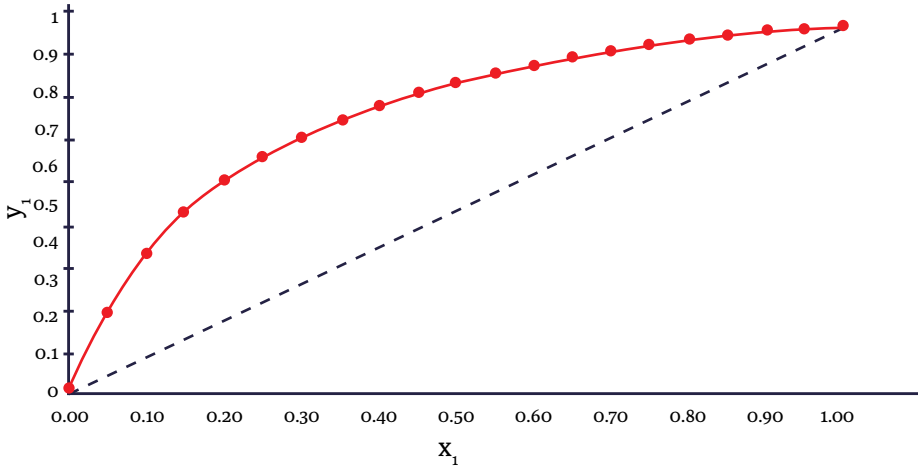
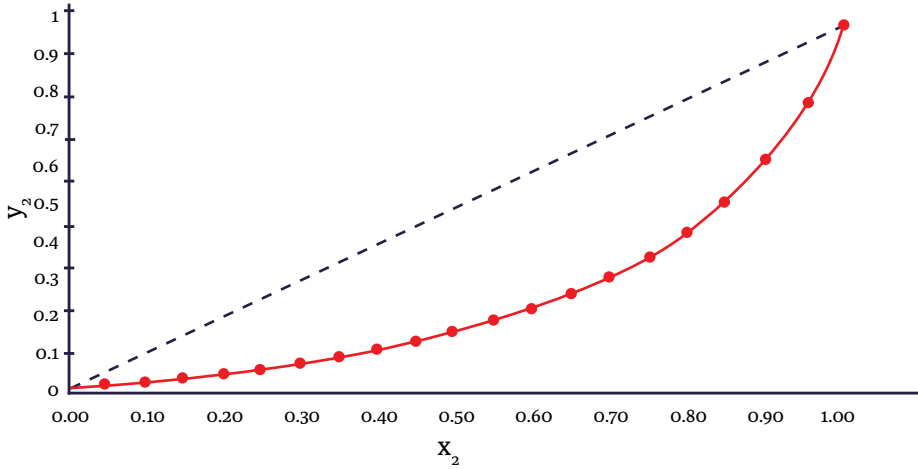


Figura S1.12. Diagrama y_2 vs. x_2 para mezcla binaria metanol-piridina a 35 °C.



Ejercicio 1.05

Dipropilamina-agua a 20 °C.

Tabla S1.7. Datos experimentales de una mezcla binaria dipropilamina-agua a 20 °C.

P (mmHg)	x_1	y_1
17.3	0	0
27.6	0.05	0.386
28.8	0.10	0.418
29.3	0.15	0.430
29.5	0.20	0.438

Tabla S1.7. Datos experimentales de una mezcla binaria dipropilamina-agua a 20 °C (continuación).

P (mmHg)	x_1	y_1
29.7	0.25	0.444
29.8	0.30	0.450
29.9	0.35	0.457
30.0	0.40	0.464
30.0	0.45	0.473
30.0	0.50	0.483
30.0	0.55	0.494
29.9	0.60	0.508
29.6	0.65	0.525
29.3	0.70	0.546
28.8	0.75	0.572
28.0	0.80	0.607
26.9	0.85	0.654
25.4	0.90	0.721
23.2	0.95	0.824
20.0	1	1

Se muestran a continuación los diagramas Pxy, y_1 vs. x_1 y y_2 vs. x_2 . En estos se puede notar que la mezcla dipropilamina-agua contiene un azeótropo, dado que las fracciones molares del vapor y del líquido tienen igual valor en la misma presión. El azeótropo se forma aproximadamente para una concentración molar de 47.5 % dipropilamina y 52.5 % agua.

Figura S1.13. Diagrama Pxy para mezcla binaria dipropilamina-agua a 20 °C.

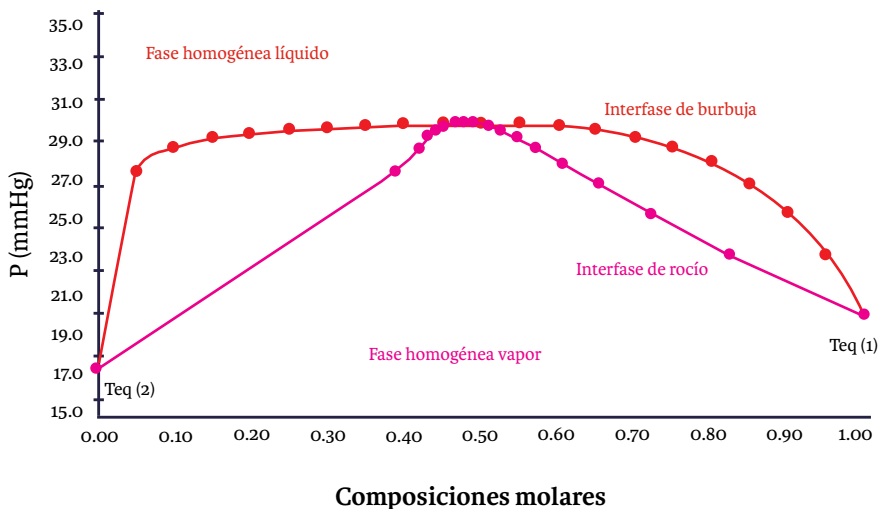


Figura S1.14. Diagrama y_1 vs. x_1 para mezcla binaria dipropilamina-agua a 20 °C.

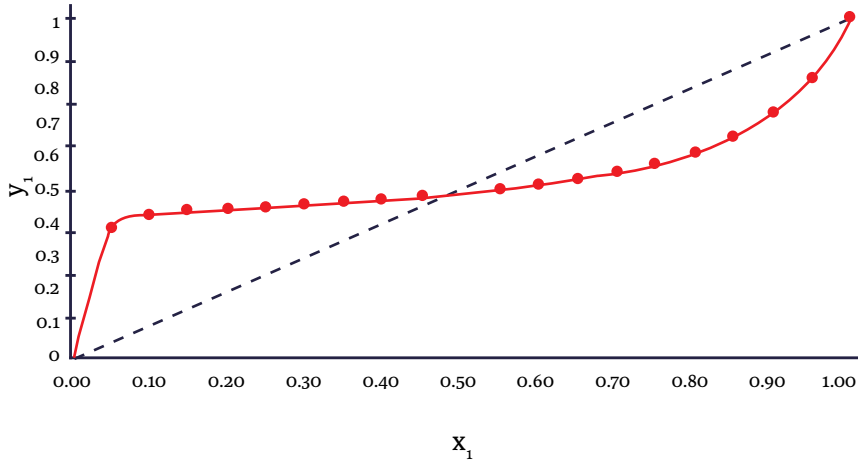
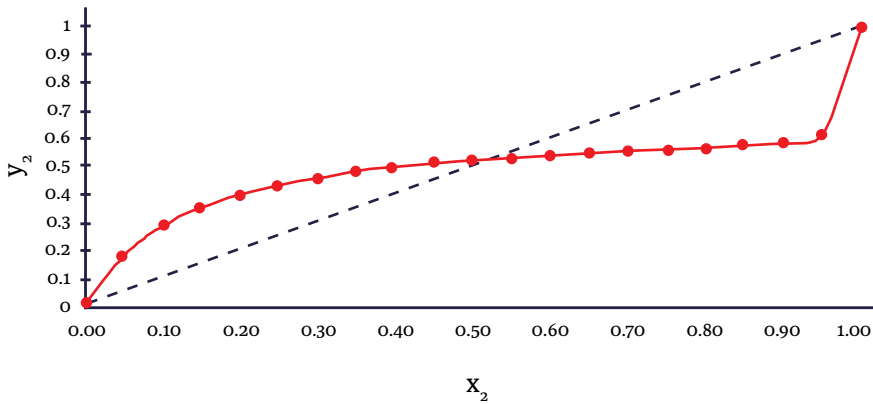


Figura S1.15. Diagrama y_2 vs. x_2 para mezcla binaria dipropilamina-agua a 20 °C.



Ejercicio 1.06

Etanol-cloroformo a 35 °C.

Tabla S1.8. Datos experimentales de una mezcla binaria etanol-cloroformo a 35 °C.

P (mmHg)	x_1	y_1
295.11	0	0
303.91	0.0384	0.0586
303.69	0.0400	0.0597
304.17	0.0414	0.0615
304.87	0.0440	0.0637
306.05	0.0685	0.0839

Tabla S1.8. Datos experimentales de una mezcla binaria etanol-cloroformo a 35 °C (continuación).

P (mmHg)	x_1	y_1
306.25	0.1517	0.1217
305.12	0.1577	0.1248
305.39	0.1735	0.1302
303.05	0.2254	0.1446
296.93	0.3217	0.1673
291.95	0.3815	0.1819
274.46	0.5154	0.2188
274.04	0.5173	0.2203
267.65	0.5616	0.2354
255.28	0.6078	0.2588
253.39	0.6155	0.2630
236.50	0.6773	0.2991
229.24	0.6986	0.3130
225.06	0.7127	0.3253
205.68	0.7639	0.3793
177.60	0.8270	0.4696
148.26	0.8891	0.6115
125.82	0.9406	0.7657
123.54	0.9458	0.7846
113.61	0.9703	0.8790
111.31	0.9759	0.9009
104.87	0.9938	0.9746
102.78	1	1

Se muestran a continuación los diagramas Pxy, y_1 vs. x_1 , y y_2 vs. x_2 . En estos se puede notar que la mezcla etanol-cloroformo es azeotrópica, dado que las fracciones molares del vapor y del líquido tienen igual valor en la misma presión. El azeótropo se forma aproximadamente para una concentración molar de 6.85 % etanol y 93.15 % cloroformo.

Figura S1.16. Diagrama Txy para mezcla binaria etanol-cloroformo a 35 °C.

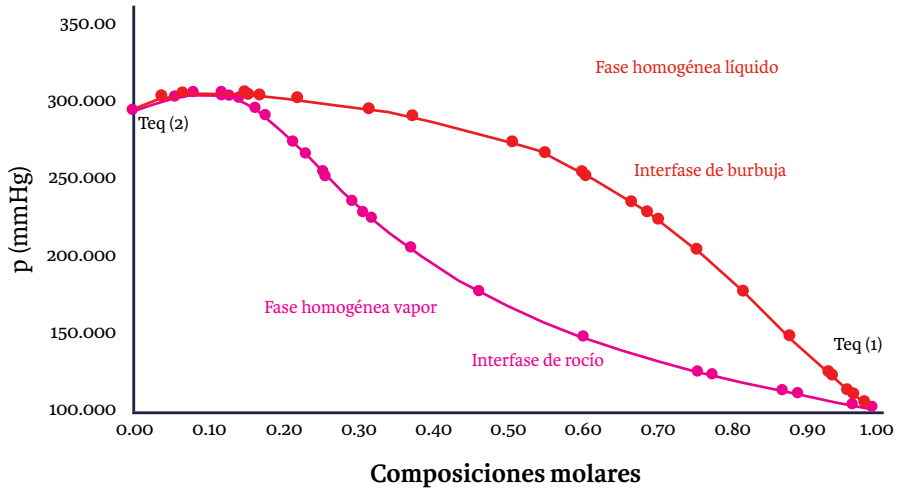


Figura S1.17. Diagrama y_1 vs. x_1 para mezcla binaria etanol-cloroformo a 35 °C.

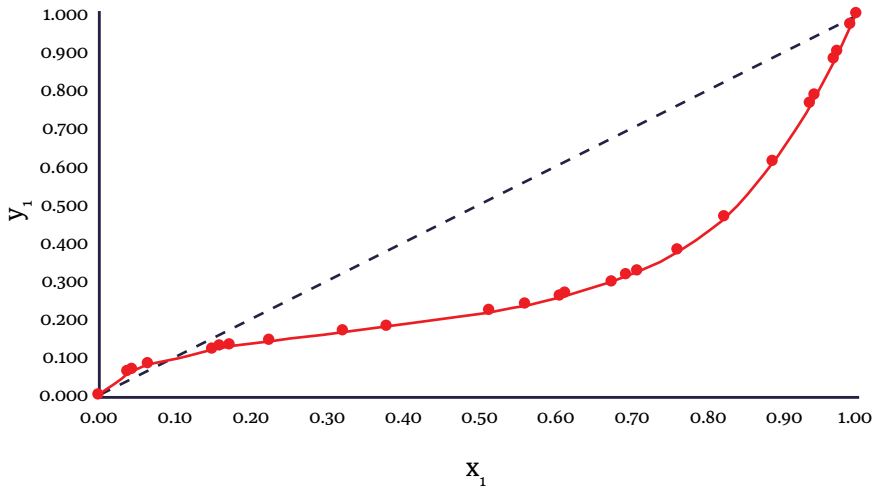
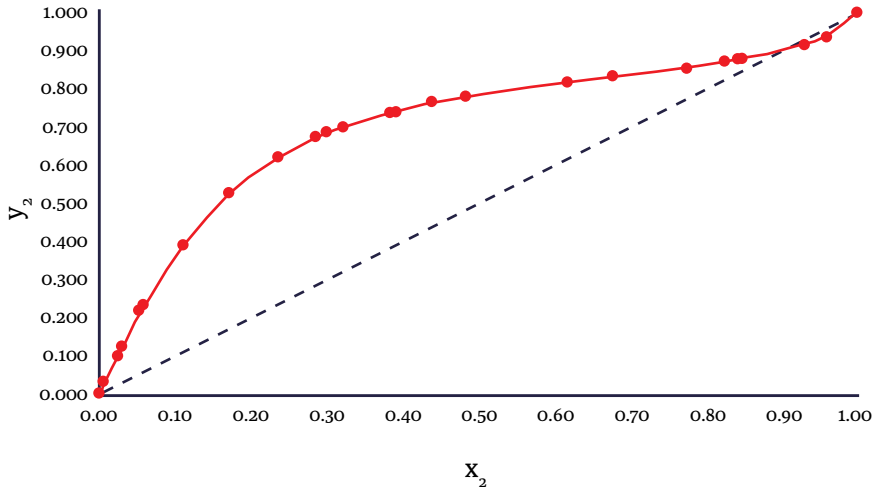


Figura S1.18. Diagrama y_2 vs. x_2 para mezcla binaria etanol-cloroformo a 35 °C.



Ejercicio 1.07

Benceno-cumeno a 1 bar.

Tabla S1.9. Datos experimentales de la mezcla binaria benceno-cumeno a 1 bar.

T (K)	x_1	y_1
425.058	0	0
408.238	0.1	0.430
395.930	0.2	0.648
386.505	0.3	0.772
379.007	0.4	0.847
372.855	0.5	0.897
367.680	0.6	0.932
363.238	0.7	0.956
359.360	0.8	0.975
355.928	0.9	0.989
352.852	1	1

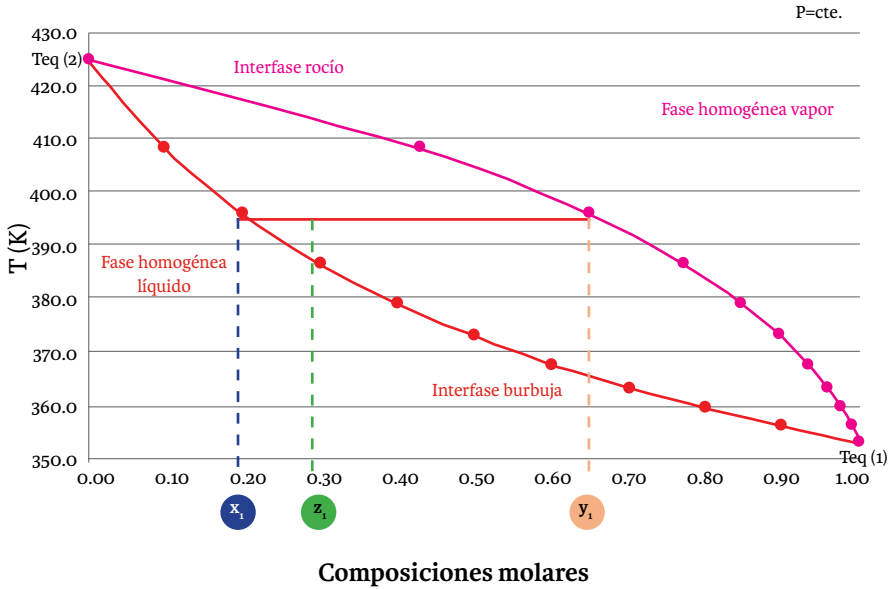
El diagrama Txy del equilibrio vapor-líquido de la mezcla de benceno-cumeno a 1 bar se presenta en la figura S1.19. Para llenar la tabla se utiliza este diagrama donde z_1 es la composición molar del benceno a la que entra la mezcla al sistema, x_1 es la fracción molar del benceno en fase líquida y y_1 es la fracción molar del benceno en fase vapor. Por su parte, las fracciones correspondientes para el cumeno están indicadas con el subíndice 2 y se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$z_2 = 1 - z_1$$

$$x_2 = 1 - x_1$$

$$y_2 = 1 - y_1$$

Figura S1.19. Diagrama Txy para mezcla binaria benceno-cumeno a 1 bar.



La solución para el primer inciso de la tabla se muestra en el diagrama anterior. En este se indica que la mezcla entra con una composición 30 % mol benceno y 70 % mol cumeno y alcanza una temperatura de 395.93 K. Dado que el punto se encuentra dentro de las interfasas de burbuja y rocío, existen dos fases, es decir, está en el equilibrio líquido-vapor (ELV). Siguiendo la isoterma hasta tocar la interfase de burbuja, se puede leer en el diagrama que $x_1 = 0.20$, y $x_2 = 0.80$. De igual manera, en la interfase de rocío las composiciones son $x_1 = 0.648$, y $x_2 = 0.352$. Por último, como el sistema está a presión constante, para los tres casos la presión es de 1 bar.

Se sigue el mismo procedimiento para las demás condiciones, notando que en el segundo caso la mezcla queda sobre la interfase de burbuja, lo que significa que $x_1 = z_1$, mientras que en el tercero queda sobre la interfase de rocío y por lo tanto $y_1 = z_1$.

Tabla S1.10. Datos de resultados de la figura S1.19.

Fase	z_1	x_1	y_1	z_2	x_2	y_2	T (K)	P (bar)
ELV	0.300	0.200	0.648	0.700	0.800	0.352	395.930	1
Líquido	0.550	0.550	0.914	0.450	0.450	0.086	370.268	1
Vapor	0.975	0.800	0.975	0.025	0.200	0.025	359.360	1

Ejercicio 1.08

Metanol-agua a distintas temperaturas.

Tabla S1.11. Datos experimentales de la mezcla binaria metanol-agua a diferentes temperaturas.

35 °C		
P (mmHg)	x_1	y_1
42.2	0	0
57.7	0.05	0.292
71.7	0.10	0.448
84.2	0.15	0.549
95.4	0.20	0.623
105.3	0.25	0.675
113.9	0.30	0.718
121.5	0.35	0.750
128.6	0.40	0.777
135.1	0.45	0.800
141.6	0.50	0.821
148.0	0.55	0.841
154.3	0.60	0.861
160.6	0.65	0.88
166.9	0.70	0.898
173.6	0.75	0.916
180.6	0.80	0.934
188.7	0.85	0.951
193.9	0.90	0.968
202.6	0.95	0.985
210.1	1	1

60 °C		
P (mmHg)	x_1	y_1
149.4	0	0
198.2	0.05	0.19
242.2	0.10	0.35
281.5	0.15	0.482
315.9	0.20	0.584
345.6	0.25	0.657
369.8	0.30	0.696
391.7	0.35	0.724
411.9	0.40	0.751

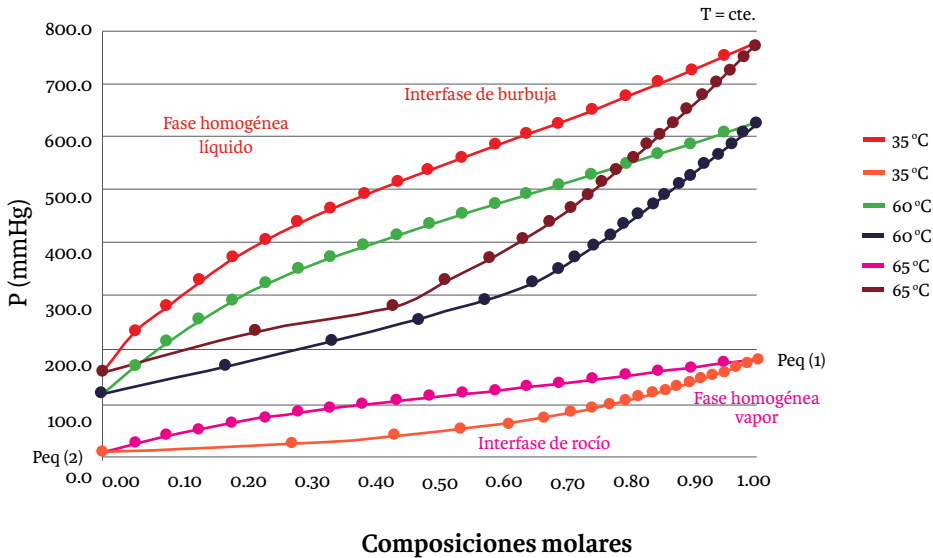
Tabla S1.11. Datos experimentales de la mezcla binaria metanol-agua a diferentes temperaturas (continuación).

60 °C		
P (mmHg)	x_1	y_1
430.8	0.45	0.775
449.4	0.50	0.798
467.7	0.55	0.820
485.5	0.60	0.840
503.2	0.65	0.860
521.1	0.70	0.881
539.0	0.75	0.901
557.2	0.80	0.921
575.7	0.85	0.941
594.5	0.90	0.961
613.5	0.95	0.981
632.8	1	1

65 °C		
P (mmHg)	x_1	y_1
187.5	0	0
261.2	0.05	0.234
304.5	0.10	0.445
351.8	0.15	0.525
390.6	0.20	0.594
423.9	0.25	0.643
454.0	0.30	0.684
480.2	0.35	0.716
503.8	0.40	0.742
526.1	0.45	0.765
548.4	0.50	0.788
570.2	0.55	0.810
591.5	0.60	0.832
611.9	0.65	0.852
632.9	0.70	0.873
655.6	0.75	0.895
679.0	0.80	0.917
702.3	0.85	0.938
725.9	0.90	0.960
750.1	0.95	0.980
775.0	1	1

Para realizar el diagrama Pxy a distintas temperaturas de la mezcla metanol y agua, basta con graficar los datos experimentales proporcionados en un mismo diagrama caracterizado como se muestra en la figura S1.20. Con esto, se puede observar el comportamiento que tiene la mezcla binaria conforme la temperatura va aumentando.

Figura S1.20. Diagrama Pxy para mezcla binaria metanol-agua a distintas temperaturas.



Para el primer inciso de la tabla, los datos proporcionados son la temperatura, la fase y el valor de z_2 . Con esta información y leyendo el diagrama de la mezcla binaria a la temperatura deseada, es posible obtener los demás valores requeridos. El primer paso es graficar un diagrama Pxy, únicamente con los datos experimentales a 35 °C, como el que se muestra en la figura S1.21, y calcular el valor de z_1 considerando la siguiente ecuación:

$$z_1 + z_2 = 1$$

Con esto, se puede observar que la presión mínima para que exista un líquido homogéneo a estas condiciones es de 154.3 mmHg, por lo que esa debe ser la presión mínima del sistema. Finalmente, es importante considerar que, cuando se tiene líquido o vapor homogéneo, no existen los valores de x_1 , x_2 , y_1 , y y_2 dado que es un punto que no está en el equilibrio, de modo que los campos correspondientes se dejan en blanco.

Este procedimiento se repite para el tercer inciso de la tabla, con el único cambio de que ahora es vapor homogéneo y se debe graficar un Pxy de la mezcla a 65 °C. Para calcular el valor de z_2 se despeja de la ecuación anterior. El valor de la presión del sistema se

puede obtener de la figura S1.23, donde se observa que 570.2 mmHg es la presión máxima a la que se podría tener un vapor homogéneo con las especificaciones mencionadas, y todos los demás campos se dejan en blanco.

La solución para el segundo inciso de la tabla se muestra en la figura S1.22. En este se indica que la mezcla entra a 60 °C, con una presión de rocío de 503.2 mmHg y existe como equilibrio líquido-vapor. Con esta información, se puede decir que toda la isoterma, desde la interfase de burbuja (x_1), hasta la de rocío (y_1), cumple con las características necesarias. Para calcular los valores de x_2 y y_2 se utilizan las siguientes ecuaciones:

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$y_1 + y_2 = 1$$

Por otra parte, los valores de z_1 y z_2 son justamente el intervalo en el que podría existir dicha mezcla. Finalmente, se sigue el mismo procedimiento para las demás condiciones, notando que, en el cuarto caso, la mezcla queda sobre la interfase de burbuja, lo que significa que $x_i = z_i$, mientras que, en el último, queda sobre la interfase de rocío, por lo tanto, $y_i = z_i$.

Tabla S1.12. Datos experimentales de una mezcla binaria metanol-agua.

Metanol (1) - Agua (2)											
Fase	z_1	z_2	T (°C)	x_1	y_1	x_2	y_2	P _{burbuja} (mmHg)	P _{rocío} (mmHg)	T _{burbuja} (°C)	T _{rocío} (°C)
Líquido	0.6	0.4	35	-	-	-	-	*Psis > 154.3	*Psis > 154.3	-	-
ELV	0.65 -0.86	0.35 -0.14	60	0.65	0.86	0.35	0.14	503.2	503.2	60	60
Vapor	0.81	0.19	65	-	-	-	-	*Psis < 570.2	*Psis < 570.2	-	-
Interfase burbuja	0.8	0.2	60	0.8	0.921	0.2	0.079	557.2	557.2	60	60
Interfase rocío	0.594	0.406	65	0.2	0.594	0.8	0.406	390.6	390.6	65	65

Las presiones señaladas con un * indican que son la presión del sistema.

Figura S1.21. Diagrama Pxy para mezcla binaria metanol-agua a 35 °C con solución del inciso a.

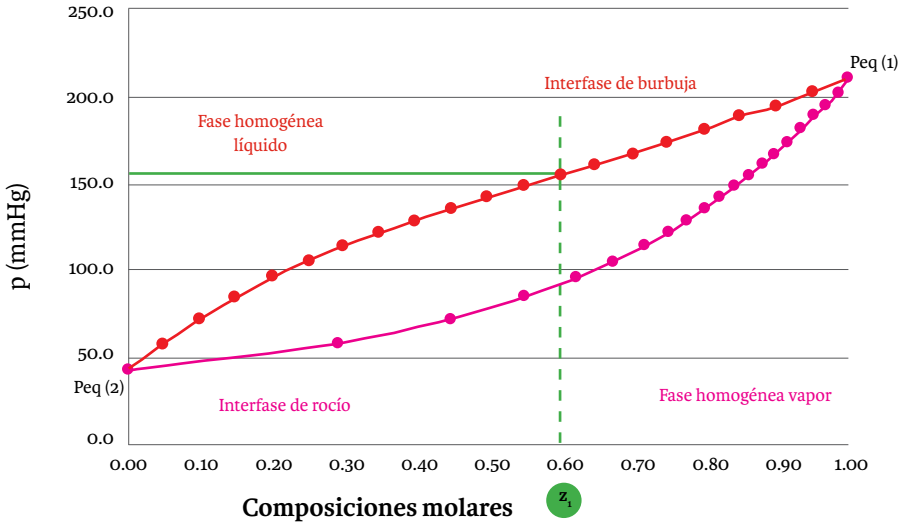


Figura S1.22. Diagrama Pxy para mezcla binaria metanol-agua a 60 °C con solución del inciso b.

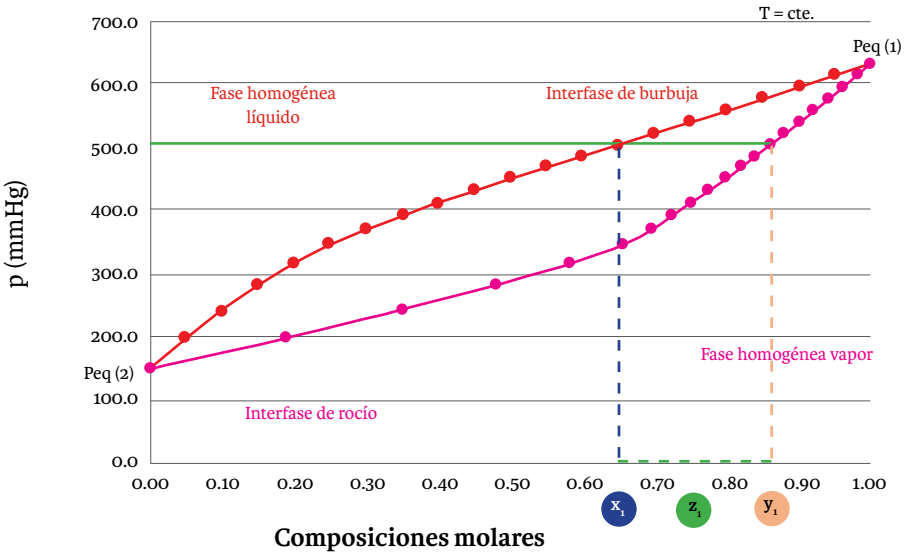


Figura S1.23. Diagrama Pxy para mezcla binaria metanol-agua a 65 °C con solución del inciso c.

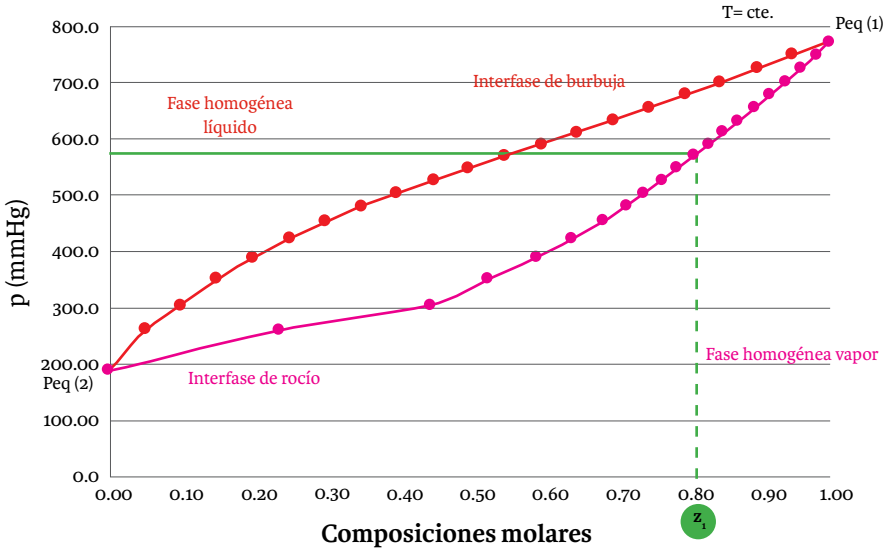


Figura S1.24. Diagrama Pxy para mezcla binaria metanol-agua a 60 °C con solución del inciso d.

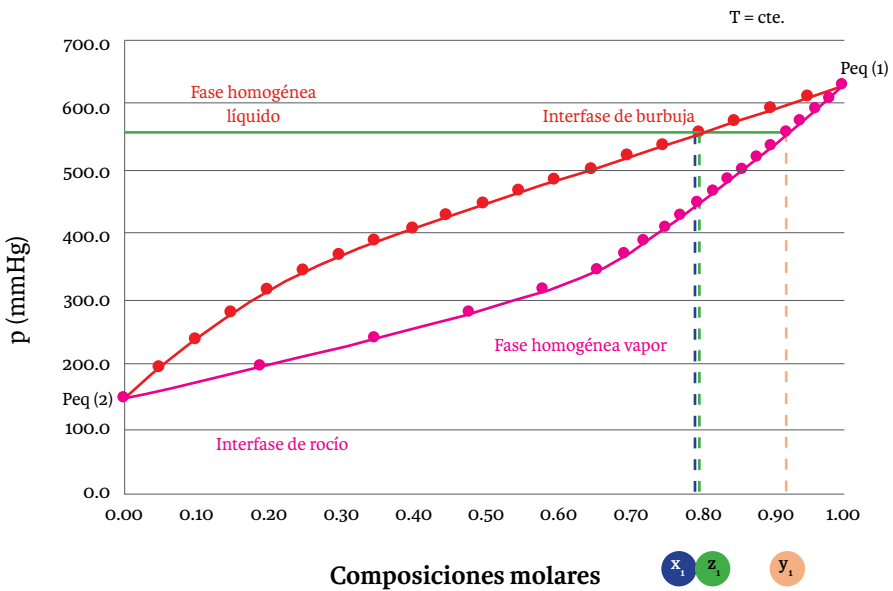
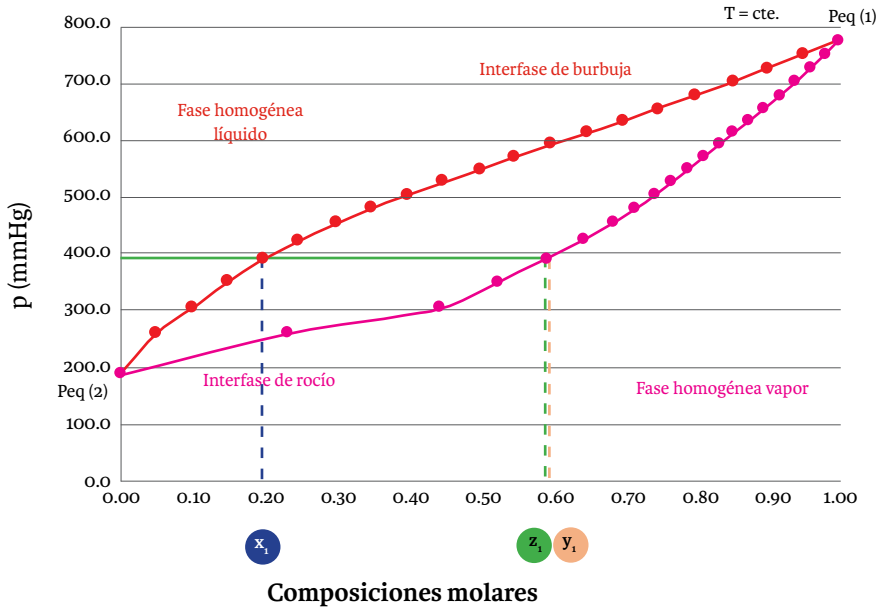


Figura S1.25. Diagrama Pxy para mezcla binaria metanol-agua a 65 °C con solución del inciso e.



Solucionario

2

Capítulo

2. Capítulo 2: solución de ejercicios

Ejercicio 2.01

A 100.4 °C, las presiones de equilibrio o saturación son:

$$P_2^{\text{sat}} = 72.862 \text{ mmHg}$$

$$P_1^{\text{sat}} = 562.163 \text{ mmHg}$$

Dado que se piden los puntos de burbuja a 100.4 °C, se calcula y_i y la presión de burbuja, tomando x_i y la temperatura como las variables conocidas. Para ello, se resuelve la ley de Raoult para y_i . Ya que $\sum y_i = 1$, la ecuación se suma para todos los compuestos, obteniendo:

$$P_{BUB} = \sum x_i \cdot P_i^{\text{sat}}$$

Por ejemplo, para una composición molar en fase líquida de 5 % tolueno y 95 % benceno, el cálculo de presión de burbuja es el siguiente:

$$P_{BUB} = 0.05(562.162) + 0.95(72.862) = 97.33 \text{ mmHg}$$

Ahora, para calcular las fracciones en la fase vapor, se utiliza la constante K_p , donde:

$$K_i = \frac{P_i^{\text{sat}}}{P}$$

$$y_i = x_i \cdot K_i$$

Por lo tanto, para las mismas composiciones:

$$K_1 = \frac{562.162 \text{ mmHg}}{97.33 \text{ mmHg}} = 5.78 \quad K_2 = \frac{72.862 \text{ mmHg}}{97.33 \text{ mmHg}} = 0.75$$
$$y_1 = 0.05(5.78) = 0.289 \quad y_2 = 0.95(0.75) = 0.711$$

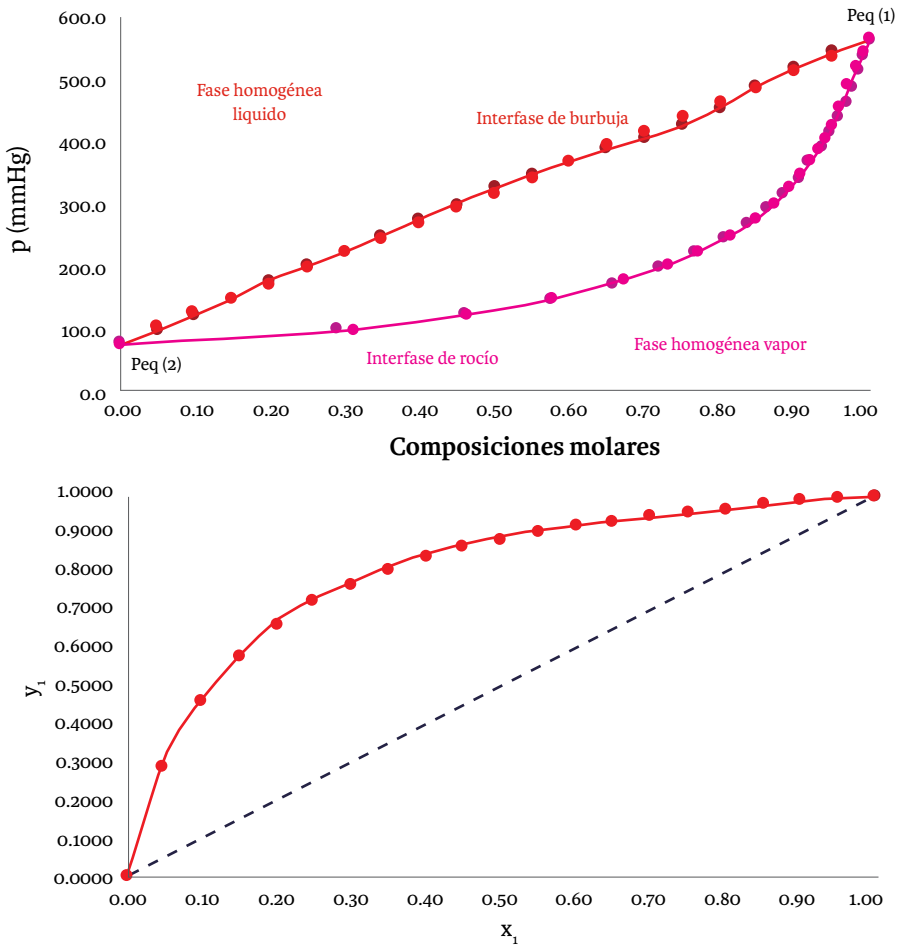
Finalmente, se comprueba que $\sum y_i = 1$. En la siguiente tabla se muestran todos los resultados.

Tabla S2.1. Resultados de presiones de burbuja para una mezcla tolueno-n decano a 100.4 °C.

P_{burbuja} (mmHg)	x_1	y_1	x_2	y_2	K_1	K_2	Σy
72.86	0.00	0.00	1.00	1.00	7.72	1.00	1.000
97.33	0.05	0.289	0.95	0.711	5.78	0.75	1.000
121.79	0.10	0.462	0.90	0.538	4.62	0.60	1.000
146.26	0.15	0.577	0.85	0.423	3.84	0.50	1.000
170.72	0.20	0.659	0.80	0.341	3.29	0.43	1.000
195.19	0.25	0.720	0.75	0.280	2.88	0.37	1.000
219.65	0.30	0.768	0.70	0.232	2.56	0.33	1.000
244.12	0.35	0.806	0.65	0.194	2.30	0.30	1.000
268.58	0.40	0.837	0.60	0.163	2.09	0.27	1.000
293.05	0.45	0.863	0.55	0.137	1.92	0.25	1.000
317.51	0.50	0.885	0.50	0.114	1.77	0.23	1.000
341.98	0.55	0.904	0.45	0.096	1.64	0.21	1.000
366.44	0.60	0.920	0.40	0.080	1.53	0.20	1.000
390.91	0.65	0.935	0.35	0.065	1.44	0.19	1.000
415.37	0.70	0.947	0.30	0.053	1.35	0.18	1.000
439.84	0.75	0.959	0.25	0.041	1.28	0.17	1.000
464.30	0.80	0.969	0.20	0.031	1.21	0.16	1.000
488.77	0.85	0.978	0.15	0.022	1.15	0.15	1.000
513.23	0.90	0.986	0.10	0.014	1.10	0.14	1.000
537.70	0.95	0.993	0.05	0.007	1.05	0.14	1.000
562.16	1.00	1.00	0.00	0.00	1.00	0.13	1.000

A continuación, se incluyen los diagramas de equilibrio Pxy y y_1 vs. x_1 , en donde las líneas punteadas son los datos experimentales y los puntos son los datos calculados con la ley de Raoult ideal.

Figura S2.1. Diagramas de la solución del ejercicio 2.01



Ejercicio 2.02

A 25 °C, las presiones de saturación son:

$$P_1^{\text{sat}} = 231.275 \text{ mmHg}$$

$$P_2^{\text{sat}} = 94.348 \text{ mmHg}$$

Dado que se piden los puntos de rocío a 25 °C, se calcula x_1 y la presión de rocío, tomando y_1 y la temperatura como las variables conocidas. Para ello, se resuelve la ley de Raoult para x_1 . Ya que $\sum x_i = 1$, la ecuación se suma para todos los compuestos, obteniendo:

$$P_{DEW} = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{P_i^{sat}}}$$

Por ejemplo, para una composición molar en fase vapor de 16.3 % acetona y 83.7 % benceno, el cálculo de presión de rocío es el siguiente:

$$P_{DEW} = \frac{1}{\frac{0.163}{231.275} + \frac{0.837}{94.348}} = 104.4259 \text{ mmHg}$$

Ahora, para calcular las fracciones en la fase líquida, se utiliza la constante K_p , donde:

$$K_i = \frac{P_i^{sat}}{P}$$

$$x_i = \frac{y_i}{K_i}$$

Por lo tanto, para las mismas composiciones:

$$K_1 = \frac{231.275 \text{ mmHg}}{104.4259 \text{ mmHg}} = 2.2147 \quad K_2 = \frac{94.348 \text{ mmHg}}{104.4259 \text{ mmHg}} = 0.9035$$

$$x_1 = \frac{0.163}{2.2147} = 0.0736 \quad x_2 = \frac{0.837}{0.9035} = 0.9264$$

Finalmente, se comprueba que $\sum x_i = 1$. En la siguiente tabla se muestran todos los resultados.

Tabla S2.2. Resultados de presiones de rocío para una mezcla acetona-benceno a 25 °C.

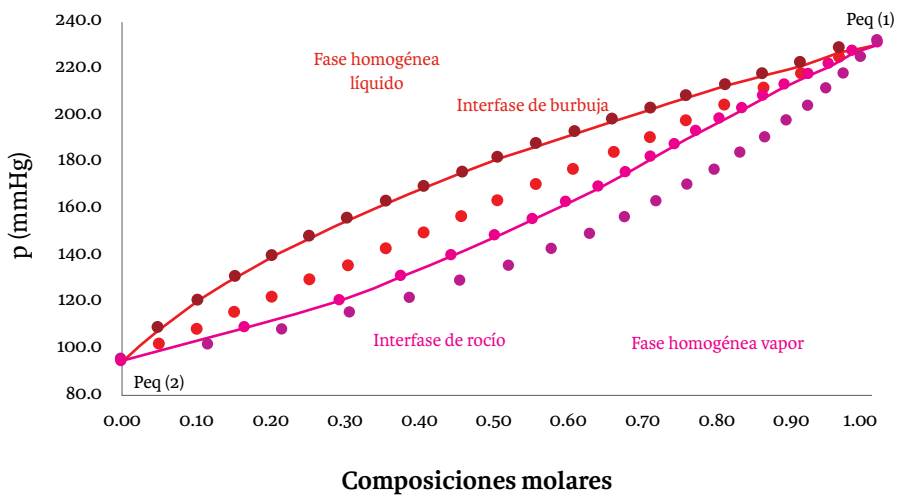
$P_{\text{rocío}}$ (mmHg)	y_1	y_2	K_1	K_2	x_1	x_2	$\sum x$
94.348	0.00	1.00	2.451	1.000	0.000	1.000	1.000
104.426	0.16	0.84	2.215	0.904	0.074	0.926	1.000
113.743	0.29	0.71	2.033	0.829	0.142	0.858	1.000
120.722	0.37	0.63	1.916	0.782	0.193	0.807	1.000
127.177	0.44	0.56	1.818	0.742	0.240	0.760	1.000
133.350	0.49	0.51	1.734	0.708	0.285	0.715	1.000
139.051	0.54	0.46	1.663	0.679	0.327	0.674	1.000
144.997	0.59	0.41	1.595	0.650	0.370	0.630	1.000
150.616	0.63	0.37	1.535	0.626	0.411	0.589	1.000

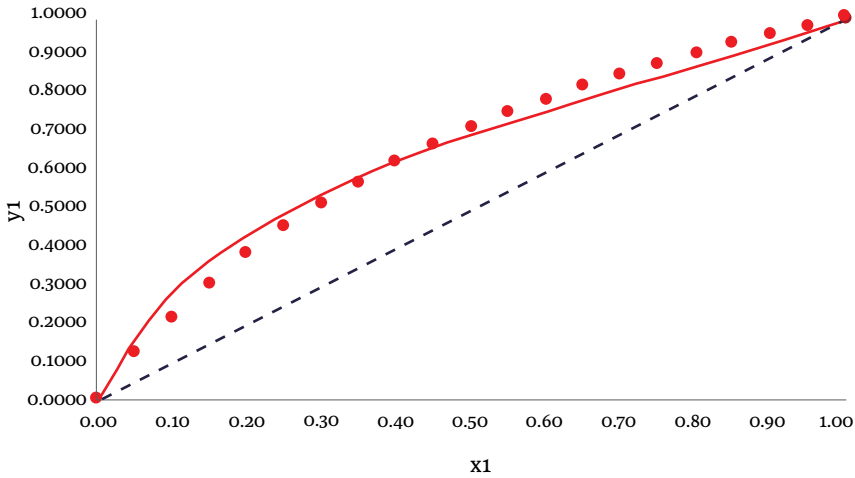
Tabla S2.2. Resultados de presiones de rocío para una mezcla acetona-benceno a 25 °C (continuación).

$P_{\text{rocío}}$ (mmHg)	y_1	y_2	K_1	K_2	x_1	x_2	Σx
155.921	0.67	0.33	1.483	0.605	0.450	0.550	1.000
161.124	0.70	0.30	1.435	0.586	0.488	0.512	1.000
166.337	0.73	0.27	1.390	0.567	0.526	0.474	1.000
171.714	0.76	0.24	1.347	0.550	0.565	0.435	1.000
177.649	0.79	0.21	1.302	0.531	0.608	0.392	1.000
183.795	0.82	0.18	1.258	0.513	0.653	0.347	1.000
189.929	0.85	0.15	1.218	0.497	0.698	0.302	1.000
196.728	0.88	0.12	1.176	0.480	0.748	0.252	1.000
204.033	0.91	0.09	1.133	0.462	0.801	0.199	1.000
212.183	0.94	0.06	1.090	0.445	0.861	0.139	1.000
221.318	0.97	0.03	1.045	0.426	0.927	0.073	1.000
231.275	1.00	0.00	1.000	0.408	1.000	0.000	1.000

A continuación, se incluyen los diagramas de equilibrio Pxy y y_1 vs. x_1 , en donde las líneas punteadas son los datos experimentales y los puntos son los datos calculados con la ley de Raoult ideal.

Figura S2.2. Diagramas de la solución del ejercicio 2.02.





Ejercicio 2.03

El procedimiento para el cálculo de temperaturas de rocío es iterativo, ya que la ecuación de Antoine es en función de la temperatura, la cual varía junto con las composiciones molares. El procedimiento se describe a continuación:

- 1) Suponer la temperatura y calcular las presiones de saturación. Para la primera iteración se utilizan las temperaturas de saturación de los componentes puros a la presión del sistema, en este caso:

$$T_1^{sat} = 56.20 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_2^{sat} = 131.70 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_{DEW} = y_1 T_1^{sat} + y_2 T_2^{sat}$$

- 2) Utilizar la temperatura resultante para calcular la presión de saturación con la ecuación de Antoine.
- 3) Determinar los valores de la constante K_i .
- 4) Calcular x_i y evaluar que se cumple la restricción de sumatoria, es decir, $\sum x_i = 1$.
- 5) En caso de no ser así, realizar el procedimiento iterativo cambiando la temperatura de rocío hasta que se cumpla la restricción de sumatoria o hasta que el error sea mínimo.

A continuación, se ejemplifica la metodología para $y_1 = 0.344$ y $y_2 = 0.656$.

Paso 1:

$$T_{DEW} = 0.344(56.20 \text{ }^\circ\text{C}) + 0.656(131.70 \text{ }^\circ\text{C}) = 105.7268 \text{ }^\circ\text{C}$$

Paso 2:

$$P_1^{sat} = 427.124 \text{ kPa}$$

$$P_2^{sat} = 47.555 \text{ kPa}$$

Paso 3:

$$K_1 = \frac{427.124 \text{ kPa}}{101.325 \text{ kPa}} = 4.2154 \quad K_2 = \frac{47.555 \text{ kPa}}{101.325 \text{ kPa}} = 0.4693$$

Paso 4:

$$x_1 = \frac{0.344}{4.2154} = 0.0816 \quad x_2 = \frac{0.656}{0.4693} = 1.3977$$

$$\sum x_i = 1.4793$$

Paso 5: Se repite el proceso hasta que

$$T_{DEW} = 118.828 \text{ }^\circ\text{C}$$

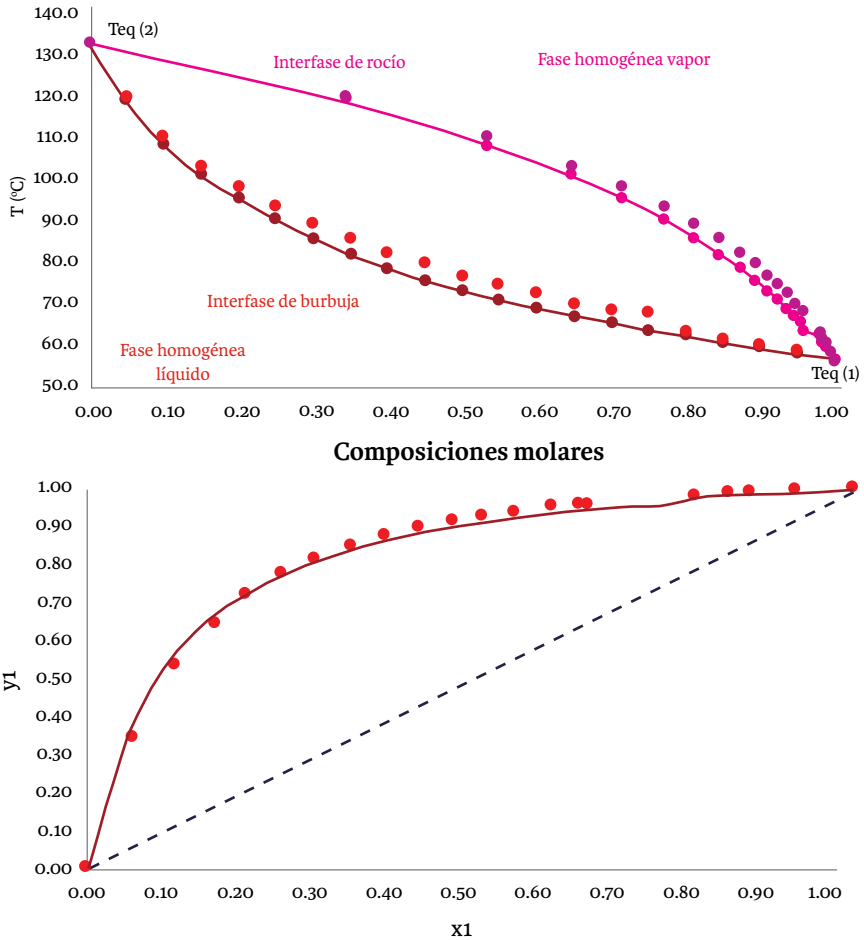
Los resultados se presentan en la siguiente tabla:

Tabla S2.3. Resultados de temperaturas de rocío para una mezcla acetona-clorobenceno a 1 atm.

$T_{\text{rocío}} (^{\circ}\text{C})$	y_1	y_2	x_1	x_2	$\sum x$
131.699	0.000	1.000	0.000	1.000	1.000
118.828	0.344	0.656	0.060	0.940	1.000
109.445	0.534	0.466	0.116	0.884	1.000
102.496	0.647	0.353	0.166	0.834	1.000
97.464	0.716	0.284	0.209	0.791	1.000
92.744	0.772	0.228	0.256	0.744	1.000
88.893	0.812	0.188	0.299	0.701	1.000
85.198	0.846	0.154	0.345	0.655	1.000
81.900	0.873	0.127	0.391	0.609	1.000
79.048	0.894	0.106	0.435	0.565	1.000
76.506	0.911	0.089	0.477	0.523	1.000
74.390	0.924	0.076	0.516	0.484	1.000
72.275	0.936	0.064	0.557	0.443	1.000
69.972	0.948	0.052	0.606	0.394	1.000
68.311	0.956	0.044	0.643	0.357	1.000
67.877	0.958	0.042	0.653	0.347	1.000
62.511	0.980	0.020	0.794	0.206	1.000
61.096	0.985	0.015	0.836	0.164	1.000
60.201	0.988	0.012	0.864	0.136	1.000
58.294	0.994	0.006	0.926	0.074	1.000
56.199	1.000	0.000	1.000	0.000	1.000

A continuación, se incluyen los diagramas de equilibrio Txy y y_1 vs. x_1 , en donde las líneas punteadas son los datos experimentales y los puntos son los datos calculados con la ley de Raoult ideal.

Figura S2.3. Diagramas de la solución del ejercicio 2.03.



Ejercicio 2.04

El cálculo de temperaturas de burbuja es un procedimiento iterativo, ya que la ecuación de Antoine está en función de la temperatura, la cual varía junto con las composiciones molares. El procedimiento se describe a continuación:

1. Suponer la temperatura y calcular las presiones de equilibrio líquido vapor de los componentes puros. En este caso, los valores son:

$$T_1^{sat} = 56.20 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_2^{sat} = 131.70 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_{BUB} = x_1 T_1^{sat} + x_2 T_2^{sat}$$

2. Utilizar la temperatura resultante para calcular la presión de saturación con la ecuación de Antoine.
3. Determinar los valores de la constante K_i .
4. Calcular y_i y evaluar que se cumple la restricción de sumatoria, es decir, $\sum y_i = 1$.
5. En caso de no ser así, realizar el procedimiento iterativo cambiando la temperatura de rocío hasta que se cumpla la restricción de sumatoria hasta que el error sea mínimo.

A continuación, se ejemplifica la metodología para $x_1 = 0.15$ y $x_2 = 0.85$.

Paso 1:

$$T_{BUB} = 0.15(56.20 \text{ }^\circ\text{C}) + 0.85(131.70 \text{ }^\circ\text{C}) = 120.3739 \text{ }^\circ\text{C}$$

Paso 2:

$$P_1^{\text{sat}} = 604.37 \text{ kPa}$$

$$P_2^{\text{sat}} = 73.92 \text{ kPa}$$

Paso 3:

$$K_1 = \frac{604.37 \text{ kPa}}{101.325 \text{ kPa}} = 5.9646 \quad K_2 = \frac{73.92 \text{ kPa}}{101.325 \text{ kPa}} = 0.7296$$

Paso 4:

$$y_1 = 0.15(5.9646) = 0.8947 \quad y_2 = 0.85(0.7296) = 0.6201$$

$$\sum y_i = 1.5148$$

Paso 5: Se repite el proceso hasta que

$$T_{BUB} = 104.606 \text{ }^\circ\text{C}$$

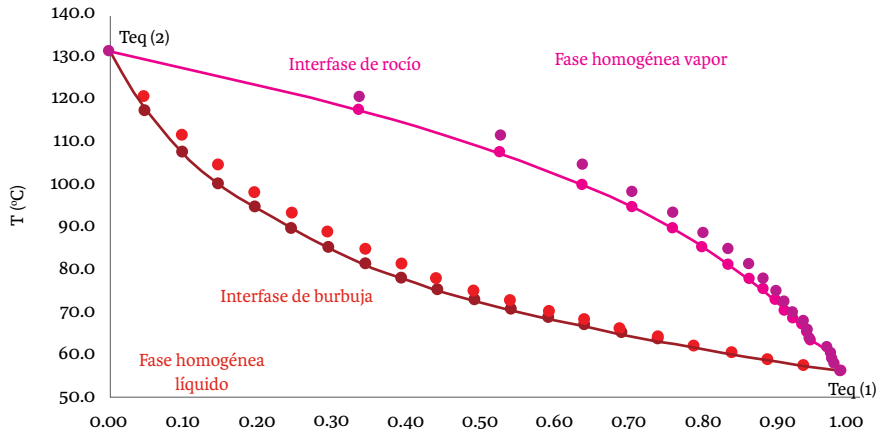
Los resultados se presentan en la siguiente tabla:

Tabla S2.4. Resultados de temperaturas de burbuja para una mezcla acetona-clorobenceno a 760 mmHg.

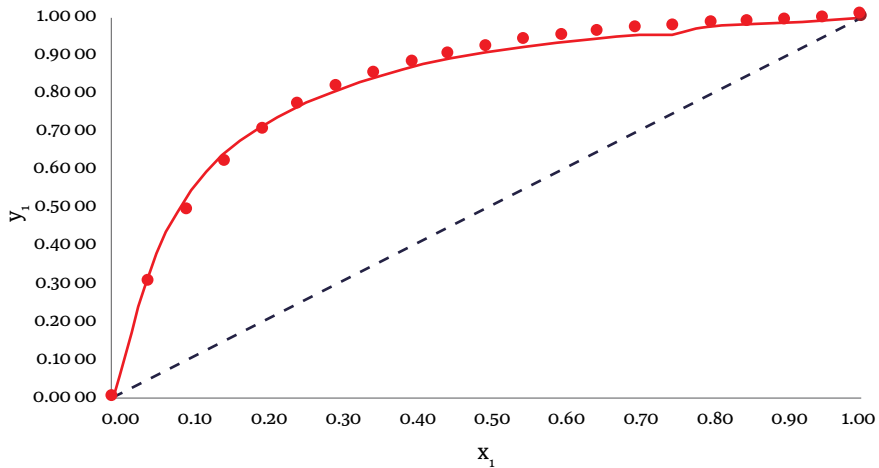
$T_{\text{burbuja}} (^{\circ}\text{C})$	x_1	x_2	y_1	y_2	Σy
131.699	0.000	1.000	0.000	1.000	1.000
120.697	0.050	0.950	0.300	0.700	1.000
111.866	0.100	0.900	0.489	0.511	1.000
104.606	0.150	0.850	0.615	0.385	1.000
98.511	0.200	0.800	0.702	0.298	1.000
93.301	0.250	0.750	0.766	0.234	1.000
88.780	0.300	0.700	0.813	0.187	1.000
84.805	0.350	0.650	0.849	0.151	1.000
81.273	0.400	0.600	0.878	0.122	1.000
78.103	0.450	0.550	0.901	0.099	1.000
75.236	0.500	0.500	0.919	0.081	1.000
72.624	0.550	0.450	0.934	0.066	1.000
70.229	0.600	0.400	0.947	0.053	1.000
68.022	0.650	0.350	0.957	0.043	1.000
65.977	0.700	0.300	0.966	0.034	1.000
64.076	0.750	0.250	0.974	0.026	1.000
62.299	0.800	0.200	0.981	0.019	1.000
60.635	0.850	0.150	0.987	0.013	1.000
59.070	0.900	0.100	0.992	0.008	1.000
57.594	0.950	0.050	0.996	0.004	1.000
56.199	1.000	0.000	1.000	0.000	1.000

A continuación, se incluyen los diagramas de equilibrio T_{xy} y y_1 vs. x_1 , en donde las líneas punteadas son los datos experimentales y los puntos son los datos calculados con la ley de Raoult para mezclas ideales.

Figura S2.4. Diagramas de la solución del ejercicio 2.04.



Composiciones molares



Ejercicio 2.05

Para resolver este ejercicio se sigue el mismo procedimiento del ejercicio 2.04. La única diferencia es que en este caso no se proveen los datos experimentales, sino las composiciones molares a las que entra la mezcla binaria, z_1 y z_2 , dado que se pide calcular la temperatura de rocío, $y_i \approx z_i$. La razón es que en la interfase de burbuja se tiene puro vapor, a excepción de una gota.

Las temperaturas de saturación de los componentes puros a 1 atm son:

$$\ln \ln P_1^{sat} \text{ (kPa)} = 14.0572 - \frac{2914.23}{T \text{ (}^\circ\text{C)} + 232.148} \quad T_1^{sat} = 76.60 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\ln \ln P_2^{sat} \text{ (kPa)} = 13.9320 - \frac{3056.96}{T \text{ (}^\circ\text{C)} + 217.625} \quad T_2^{sat} = 110.60 \text{ }^\circ\text{C}$$

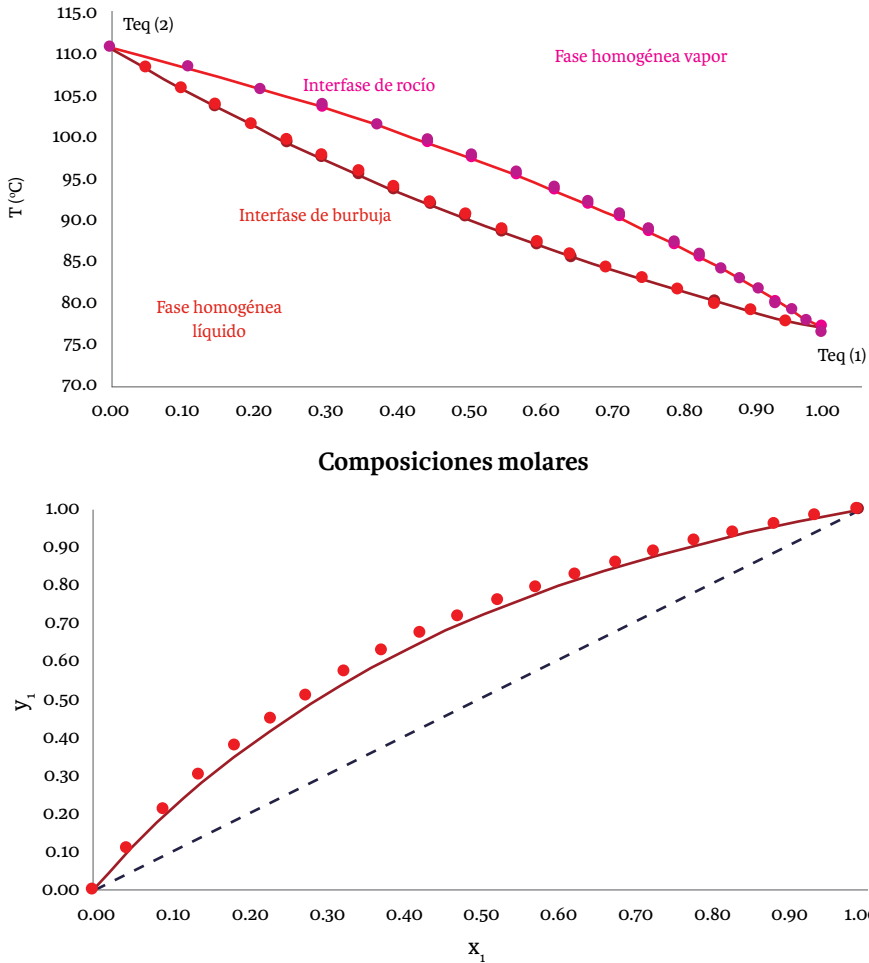
Los resultados se muestran a continuación:

Tabla S2.5. Resultados de temperaturas de rocío para una mezcla tetracloruro de carbono-tolueno a 1 atm.

$T_{\text{rocío}} (^{\circ}\text{C})$	y_1	y_2	x_1	x_2	$\sum x$
110.598	0.000	1.000	0.000	1.000	1.000
108.140	0.111	0.889	0.046	0.954	1.000
105.774	0.211	0.789	0.093	0.907	1.000
103.580	0.298	0.702	0.140	0.860	1.000
101.461	0.377	0.623	0.187	0.813	1.000
99.467	0.447	0.553	0.233	0.767	1.000
97.535	0.511	0.489	0.281	0.719	1.000
95.615	0.571	0.429	0.330	0.670	1.000
93.785	0.625	0.375	0.380	0.620	1.000
92.064	0.673	0.327	0.429	0.571	1.000
90.439	0.716	0.284	0.478	0.522	1.000
88.804	0.757	0.243	0.529	0.471	1.000
87.249	0.794	0.206	0.580	0.420	1.000
85.745	0.828	0.172	0.631	0.369	1.000
84.302	0.859	0.141	0.683	0.317	1.000
82.984	0.886	0.114	0.732	0.268	1.000
81.601	0.913	0.087	0.785	0.215	1.000
80.311	0.937	0.063	0.838	0.162	1.000
79.073	0.959	0.041	0.890	0.110	1.000
77.835	0.980	0.020	0.944	0.056	1.000
76.600	1.000	0.000	1.000	0.000	1.000

A continuación, se incluyen los diagramas de equilibrio Txy y y_1 vs. x_1 con los resultados de la tabla.

Figura S2.5. Diagramas de la solución del ejercicio 2.05.



Ejercicio 2.06

Dado que se pide calcular las presiones de rocío y las composiciones en la fase líquida, se deben de fijar las composiciones en el vapor (y_i). Una manera de resolverlo es que en el primer caso se tenga el componente más pesado, es decir el n-butanol puro y que, en el último, el componente más ligero sea el que se encuentre puro, es decir, el metanol.

Para el primer componente, las composiciones van de 0 a 1, con incrementos de 0.05. Para el segundo, se eligieron incrementos de 0.01, mientras que para el tercero se disminuye la misma cantidad, comenzando de 0.09, volviendo a iniciar antes de llegar a 0. El cuarto componente está restringido por la sumatoria, de modo que

$$x_4 = 1 - x_1 - x_2 - x_3$$

Cabe destacar que para los últimos tres casos las composiciones no siguen el patrón, puesto que de otra manera la sumatoria sería mayor a 1. Las composiciones de la fase vapor se presentan en la siguiente tabla:

Tabla S2.6. Resultados de las composiciones de la fase de vapor.

y_1	y_2	y_3	y_4
0.000	0.000	0.000	1.000
0.050	0.010	0.090	0.850
0.100	0.020	0.080	0.800
0.150	0.030	0.070	0.750
0.200	0.040	0.060	0.700
0.250	0.050	0.050	0.650
0.300	0.060	0.040	0.600
0.350	0.070	0.030	0.550
0.400	0.080	0.020	0.500
0.450	0.090	0.010	0.450
0.500	0.100	0.090	0.310
0.550	0.110	0.080	0.260
0.600	0.120	0.070	0.210
0.650	0.130	0.060	0.160
0.700	0.140	0.050	0.110
0.750	0.150	0.040	0.060
0.800	0.160	0.030	0.010
0.850	0.120	0.020	0.010
0.900	0.050	0.025	0.025
0.950	0.010	0.027	0.013
1.000	0.000	0.000	0.000

Ahora bien, se calculan las presiones de saturación a 25 °C utilizando la ecuación de Antoine; y las constantes de cada compuesto que se incluyen a continuación son tomadas de Reklaitis *et al.* (1983).

Tabla S2.7. Presiones de saturación a 25 °C.

	A	B	C	P _{sat} (mmHg)
Metanol	16.4948	3593.39	-35.2249	126.826
Etanol	16.1952	3423.53	-55.7152	59.665
N-propanol	15.2175	3008.31	-86.4909	20.481
N-butanol	14.6961	2902.96	-102.9116	6.311

Para determinar las presiones de rocío se aplica la siguiente ecuación que se obtiene a partir de la ley de Raoult. La primera presión de rocío es la presión de saturación del n-butanol y la última es la presión de saturación del metanol, ya que son los componentes que se encuentran puros.

$$P_{DEW} = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{P_i^{sat}}}$$

Para ejemplificar el procedimiento, se tomarán las composiciones de vapor cuando se tiene 0.1 de metanol.

$$P_{DEW} = \frac{1}{\frac{0.10}{126.826} + \frac{0.02}{59.665} + \frac{0.08}{20.481} + \frac{0.80}{6.311}} = 7.588 \text{ mmHg}$$

Para calcular las fracciones en la fase líquida, se utiliza la constante K_i , donde

$$K_i = \frac{P_i^{sat}}{P}$$

$$x_i = \frac{y_i}{K_i}$$

Por lo tanto, para las mismas composiciones

$$K_1 = \frac{126.826 \text{ mmHg}}{7.588 \text{ mmHg}} = 16.715 \quad K_2 = \frac{59.665 \text{ mmHg}}{7.588 \text{ mmHg}} = 7.863$$

$$K_3 = \frac{20.481 \text{ mmHg}}{7.588 \text{ mmHg}} = 2.699 \quad K_4 = \frac{6.311 \text{ mmHg}}{7.588 \text{ mmHg}} = 0.832$$

$$x_1 = \frac{0.10}{16.715} = 0.006 \quad x_2 = \frac{0.02}{7.863} = 0.0025$$

$$x_1 = \frac{0.08}{2.699} = 0.0296 \quad x_2 = \frac{0.80}{0.832} = 0.9618$$

Finalmente, se comprueba que $\sum x_i = 1$.

En la siguiente tabla se muestran todos los resultados.

Tabla S2.8. Resultados de la solución del ejercicio 2.06

P_{rocio} (mmHg)	K1	K2	K3	K4	x1	x2	x3	x4	Σx
6.311	20.096	9.454	3.245	1.000	0.000	0.000	0.000	1.000	1.000
7.161	17.710	8.332	2.860	0.881	0.003	0.001	0.031	0.965	1.000
7.588	16.715	7.863	2.699	0.832	0.006	0.003	0.030	0.962	1.000
8.068	15.719	7.395	2.538	0.782	0.010	0.004	0.028	0.959	1.000
8.614	14.724	6.927	2.378	0.733	0.014	0.006	0.025	0.955	1.000
9.238	13.728	6.458	2.217	0.683	0.018	0.008	0.023	0.951	1.000
9.960	12.733	5.990	2.056	0.634	0.024	0.010	0.019	0.947	1.000
10.805	11.737	5.522	1.895	0.584	0.030	0.013	0.016	0.942	1.000
11.807	10.742	5.053	1.735	0.535	0.037	0.016	0.012	0.935	1.000
13.012	9.746	4.585	1.574	0.485	0.046	0.020	0.006	0.928	1.000
16.911	7.500	3.528	1.211	0.373	0.067	0.028	0.074	0.831	1.000
19.499	6.504	3.060	1.050	0.324	0.085	0.036	0.076	0.803	1.000
23.023	5.509	2.592	0.890	0.274	0.109	0.046	0.079	0.766	1.000
28.101	4.513	2.123	0.729	0.225	0.144	0.061	0.082	0.712	1.000
36.053	3.518	1.655	0.568	0.175	0.199	0.085	0.088	0.628	1.000
50.282	2.522	1.187	0.407	0.126	0.297	0.126	0.098	0.478	1.000
83.064	1.527	0.718	0.247	0.076	0.524	0.223	0.122	0.132	1.000
88.696	1.430	0.673	0.231	0.071	0.594	0.178	0.087	0.141	1.000
76.241	1.663	0.783	0.269	0.083	0.541	0.064	0.093	0.302	1.000
90.609	1.400	0.658	0.226	0.070	0.679	0.015	0.119	0.187	1.000
126.826	1.000	0.470	0.161	0.050	1.000	0.000	0.000	0.000	1.000

Ejercicio 2.07

A -198 °C, las presiones de equilibrio o saturación son:

$$P_1^{\text{sat}} = 577.189 \text{ mmHg}$$

$$P_2^{\text{sat}} = 110.489 \text{ mmHg}$$

Puesto que se pide calcular los puntos de burbuja a la temperatura ya mencionada, se calcula y_i y la presión de burbuja, tomando x_i y la temperatura como las variables conocidas. Para ello, se resuelve la ley de Raoult para y_i . Ya que $\sum y_i = 1$, la ecuación se suma para todos los compuestos, obteniendo:

$$P_{BUB} = \sum x_i \cdot P_i^{sat}$$

Por ejemplo, para una composición molar en fase líquida de 15 % nitrógeno y 85 % oxígeno, el cálculo de presión de burbuja es el siguiente:

$$P_{BUB} = 0.15(577.189) + 0.85(110.489) = 180.49 \text{ mmHg}$$

Ahora, para calcular las fracciones en la fase vapor, se utiliza la constante K_p , donde

$$K_i = \frac{P_i^{sat}}{P}$$

$$y_i = x_i \cdot K_i$$

Por lo tanto, para las mismas composiciones tenemos que

$$K_1 = \frac{577.189 \text{ mmHg}}{180.49 \text{ mmHg}} = 3.197 \quad K_2 = \frac{110.489 \text{ mmHg}}{180.49 \text{ mmHg}} = 0.612$$

$$y_1 = 0.15(3.197) = 0.480 \quad y_2 = 0.85(0.612) = 0.520$$

Finalmente, se comprueba que $\sum y_i = 1$.

En la siguiente tabla se muestran todos los resultados:

Tabla S2.9. Resultados de la solución del ejercicio 2.07.

P_{burbuja} (mmHg)	x_1	y_1	x_2	y_2	K_1	K_2	Σy
110.49	0.00	0.00	1.00	1.00	5.22	1.00	1.000
133.82	0.05	0.22	0.95	0.78	4.31	0.83	1.000
157.16	0.10	0.37	0.90	0.63	3.67	0.70	1.000
180.49	0.15	0.48	0.85	0.52	3.20	0.61	1.000
203.83	0.20	0.57	0.80	0.43	2.83	0.54	1.000
227.16	0.25	0.64	0.75	0.36	2.54	0.49	1.000
250.50	0.30	0.69	0.70	0.31	2.30	0.44	1.000
273.83	0.35	0.74	0.65	0.26	2.11	0.40	1.000
297.17	0.40	0.78	0.60	0.22	1.94	0.37	1.000
320.50	0.45	0.81	0.55	0.19	1.80	0.34	1.000
343.84	0.50	0.84	0.50	0.16	1.68	0.32	1.000
367.17	0.55	0.86	0.45	0.14	1.57	0.30	1.000
390.51	0.60	0.89	0.40	0.11	1.48	0.28	1.000
413.84	0.65	0.91	0.35	0.09	1.39	0.27	1.000
437.18	0.70	0.92	0.30	0.08	1.32	0.25	1.000
460.51	0.75	0.94	0.25	0.06	1.25	0.24	1.000
483.85	0.80	0.95	0.20	0.05	1.19	0.23	1.000
507.18	0.85	0.97	0.15	0.03	1.14	0.22	1.000
530.52	0.90	0.98	0.10	0.02	1.09	0.21	1.000
553.85	0.95	0.99	0.05	0.01	1.04	0.20	1.000
577.19	1.00	1.00	0.00	0.00	1.00	0.19	1.000

Ejercicio 2.08

Para poder construir los diagramas de equilibrio líquido-vapor, primero se deben calcular las presiones de equilibrio y las fracciones en la fase vapor. Se sabe que la presión total es igual a la suma de las presiones parciales. Entonces, al sumar las presiones reportadas en el ejercicio, se obtiene la primera columna de la tabla que aparece a continuación. Ahora bien, las fracciones de vapor se calculan conociendo que la presión parcial del componente i es igual al producto de la presión total y la fracción vapor, representada en la siguiente ecuación:

$$p_i = y_i P_{\text{total}}$$

Esto indica que la composición en la fase vapor del etanol se obtiene al dividir la presión parcial 1 entre la presión total.

Tabla S2.10. Presiones de equilibrio y composiciones en la fase líquido y vapor.

P (mmHg)	x_1	y_1	x_2	y_2
56.0	0	0	1	1
66.5	0.05	0.189	0.95	0.811
76.7	0.10	0.34	0.90	0.66
86.6	0.15	0.45	0.85	0.55
96.2	0.20	0.532	0.80	0.468
105.8	0.25	0.599	0.75	0.401
115.1	0.30	0.652	0.70	0.348
123.9	0.35	0.698	0.65	0.302
132.4	0.40	0.738	0.60	0.262
140.4	0.45	0.773	0.55	0.227
148.3	0.50	0.804	0.50	0.196
156.5	0.55	0.832	0.45	0.168
164.6	0.60	0.857	0.40	0.143
172.6	0.65	0.879	0.35	0.121
180.4	0.70	0.899	0.30	0.101
187.6	0.75	0.919	0.25	0.081
194.6	0.80	0.937	0.20	0.063
201.8	0.85	0.953	0.15	0.047
208.8	0.90	0.969	0.10	0.031
215.5	0.95	0.985	0.05	0.015
222.0	1	1	0.00	0

Los cálculos de las presiones de burbuja se realizan como en los ejercicios anteriores, empleando las siguientes constantes de la ecuación de Antoine para estimar las presiones de saturación de ambos componentes a 50 °C:

$$\ln \ln P_1^{sat} (kPa) = 16.8958 - \frac{3795.17}{T (K) + 230.918}$$

$$\ln \ln P_2^{sat} (kPa) = 14.6047 - \frac{2740.95}{T (K) + 166.67}$$

$$P_1^{sat} = 221.606 \text{ mmHg}$$

$$P_2^{sat} = 52.950 \text{ mmHg}$$

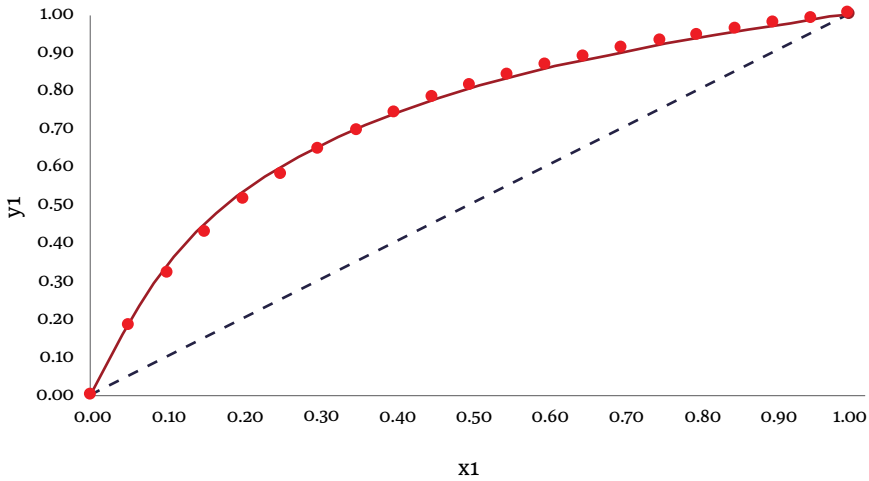
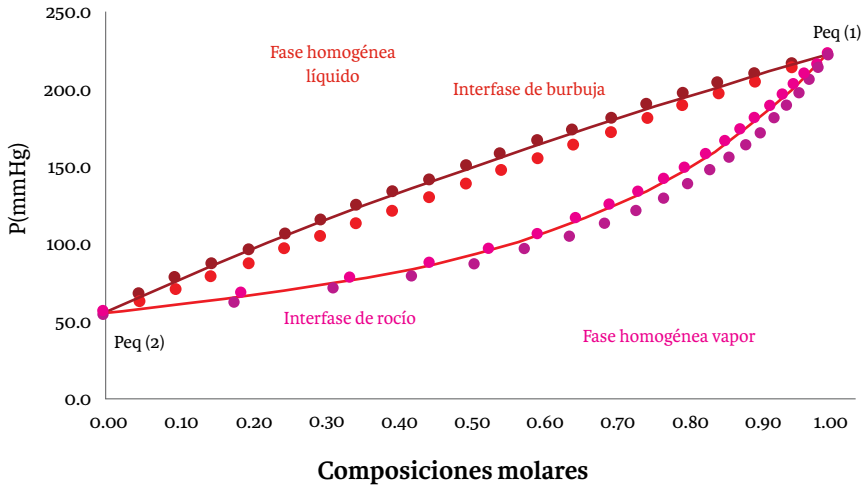
Los resultados se presentan a continuación en la tabla:

Tabla S2.11. Resultados de la solución del ejercicio 2.08.

P_{burbuja} (mmHg)	x_1	y_1	x_2	y_2	K_1	K_2	Σy
52.950	0.000	0.000	1.000	1.000	4.185	1.000	1.000
61.382	0.050	0.181	0.950	0.819	3.610	0.863	1.000
69.815	0.100	0.317	0.900	0.683	3.174	0.758	1.000
78.248	0.150	0.425	0.850	0.575	2.832	0.677	1.000
86.681	0.200	0.511	0.800	0.489	2.557	0.611	1.000
95.114	0.250	0.582	0.750	0.418	2.330	0.557	1.000
103.546	0.300	0.642	0.700	0.358	2.140	0.511	1.000
111.979	0.350	0.693	0.650	0.307	1.979	0.473	1.000
120.412	0.400	0.736	0.600	0.264	1.840	0.440	1.000
128.845	0.450	0.774	0.550	0.226	1.720	0.411	1.000
137.278	0.500	0.807	0.500	0.193	1.614	0.386	1.000
145.710	0.550	0.836	0.450	0.164	1.521	0.363	1.000
154.143	0.600	0.863	0.400	0.137	1.438	0.344	1.000
162.576	0.650	0.886	0.350	0.114	1.363	0.326	1.000
171.009	0.700	0.907	0.300	0.093	1.296	0.310	1.000
179.442	0.750	0.926	0.250	0.074	1.235	0.295	1.000
187.875	0.800	0.944	0.200	0.056	1.180	0.282	1.000
196.307	0.850	0.960	0.150	0.040	1.129	0.270	1.000
204.740	0.900	0.974	0.100	0.026	1.082	0.259	1.000
213.173	0.950	0.988	0.050	0.012	1.040	0.248	1.000
221.606	1.000	1.000	0.000	0.000	1.000	0.239	1.000

En las siguientes figuras, se incluyen los diagramas de equilibrio Txy y y_1 vs. x_1 , en donde las líneas punteadas son los datos experimentales y los puntos son los datos calculados con la ley de Raoult.

Figura S2.6. Diagramas de la solución del ejercicio 2.08.



Ejercicio 2.09

Como se vio en ejercicios anteriores, el cálculo de temperaturas de equilibrio es un procedimiento iterativo, ya que la ecuación de Antoine está en función de la temperatura, la cual varía junto con las composiciones molares. Dado que se pide la temperatura de rocío, la variable que se fija es la composición en la que aparece la primera gota de agua, es decir, la fracción vapor y_i . Se pueden emplear los datos experimentales para establecer estos valores.

Las temperaturas de saturación de los componentes puros a 1 atm son:

$$\ln \ln P_1^{sat} \text{ (kPa)} = 16.8958 - \frac{3795.17}{T \text{ (}^\circ\text{C)} + 230.918} \quad T_1^{sat} = 78.20 \text{ }^\circ\text{C}$$
$$\ln \ln P_2^{sat} \text{ (kPa)} = 15.3144 - \frac{3212.43}{T \text{ (}^\circ\text{C)} + 182.739} \quad T_2^{sat} = 117.60 \text{ }^\circ\text{C}$$

El procedimiento se ejemplifica para $y_1 = 0.17$ y $y_2 = 0.83$.

Paso 1:

$$T_{DEW} = 0.17(78.20 \text{ }^\circ\text{C}) + 0.83(117.60 \text{ }^\circ\text{C}) = 110.9005 \text{ }^\circ\text{C}$$

Paso 2:

$$P_1^{sat} = 327.97 \text{ kPa}$$
$$P_2^{sat} = 79.39 \text{ kPa}$$

Paso 3:

$$K_1 = \frac{327.97 \text{ kPa}}{101.325 \text{ kPa}} = 3.2368 \quad K_2 = \frac{79.39 \text{ kPa}}{101.325 \text{ kPa}} = 0.7835$$

Paso 4:

$$x_1 = \frac{0.17}{3.2368} = 0.0525 \quad x_2 = \frac{0.83}{0.7835} = 1.0593$$

$$\sum x_i = 1.1119$$

Paso 5: Se repite el proceso hasta que la sumatoria sea igual a 1 y

$$T_{DEW} = 113.792 \text{ }^\circ\text{C}$$

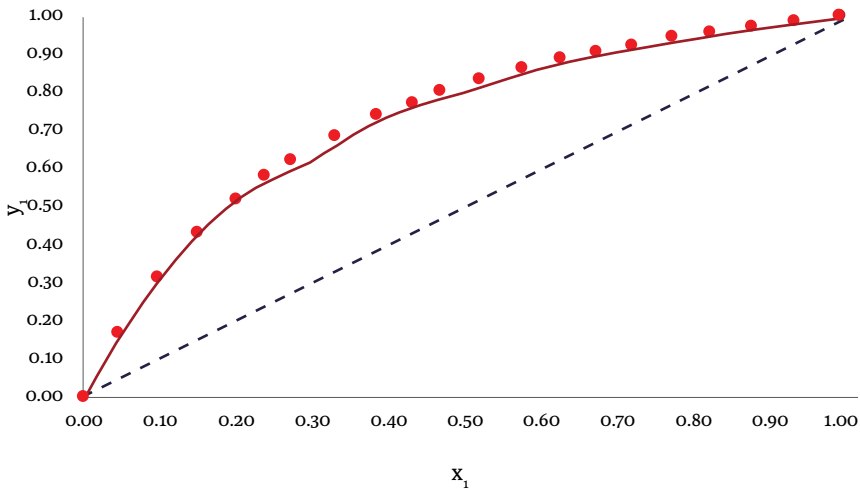
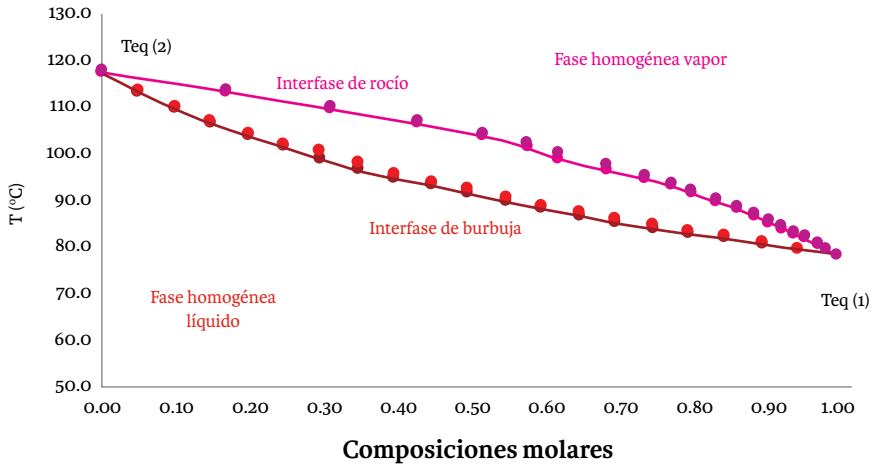
Los resultados se presentan en la siguiente tabla:

Tabla S2.12. Resultados de la solución del ejercicio 2.09.

$T_{\text{rocío}} \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	y_1	y_2	x_1	x_2	Σx
117.599	0.000	1.000	0.000	1.000	1.000
113.792	0.170	0.830	0.048	0.952	1.000
110.173	0.313	0.687	0.099	0.901	1.000
106.838	0.430	0.570	0.152	0.848	1.000
103.976	0.520	0.480	0.202	0.798	1.000
101.961	0.578	0.422	0.241	0.759	1.000
100.324	0.622	0.378	0.274	0.726	1.000
97.660	0.688	0.312	0.332	0.668	1.000
95.348	0.740	0.260	0.388	0.612	1.000
93.561	0.777	0.223	0.434	0.566	1.000
92.222	0.803	0.197	0.471	0.529	1.000
90.407	0.836	0.164	0.524	0.476	1.000
88.625	0.866	0.134	0.580	0.420	1.000
87.157	0.889	0.111	0.629	0.371	1.000
85.798	0.909	0.091	0.677	0.323	1.000
84.498	0.927	0.073	0.725	0.275	1.000
83.194	0.944	0.056	0.777	0.223	1.000
81.972	0.959	0.041	0.827	0.173	1.000
80.672	0.974	0.026	0.884	0.116	1.000
79.474	0.987	0.013	0.938	0.062	1.000
78.199	1.000	0.000	1.000	0.000	1.000

En las siguientes figuras, se incluyen los diagramas de equilibrio Txy y y_1 vs. x_1 , en donde las líneas punteadas son los datos experimentales y los puntos son los datos calculados con la ley de Raoult.

Figura S2.7. Diagramas de la solución de ejercicio 2.09.



Ejercicio 2.10

Se pide calcular las temperaturas de burbuja y las composiciones en la fase vapor, por lo que se deben de fijar las composiciones en el líquido, x_i . Una manera de resolverlo es que al inicio se tenga únicamente al componente más pesado, es decir el n-butanol puro, y al final el componente más ligero que se encuentre puro, es decir, el metanol. Para el primer componente, las composiciones van de 0 a 1, con incrementos de 0.05. Para el segundo, se eligieron incrementos de 0.001, iniciando con un valor de 0.002, mientras que para el tercero se eligieron disminuciones de 0.01 comenzando con un valor de 0.09 y hasta llegar a 0. Finalmente, el cuarto componente está restringido por la sumatoria, por lo que

$$x_4 = 1 - x_1 - x_2 - x_3$$

Cabe destacar que para los últimos tres casos las composiciones no siguen el patrón, puesto que de otra manera la sumatoria sería mayor a 1. Las composiciones de la fase líquida se presentan en la siguiente tabla:

Tabla S2.13. Composiciones en la fase líquido y vapor.

x_1	x_2	x_3	x_4
0.00	0.00	0.00	1.00
0.05	0.00	0.09	0.86
0.10	0.00	0.08	0.82
0.15	0.00	0.07	0.78
0.20	0.01	0.06	0.74
0.25	0.01	0.05	0.69
0.30	0.01	0.04	0.65
0.35	0.01	0.03	0.61
0.40	0.01	0.02	0.57
0.45	0.01	0.01	0.53
0.50	0.01	0.01	0.48
0.55	0.01	0.01	0.43
0.60	0.01	0.01	0.38
0.65	0.01	0.01	0.33
0.70	0.02	0.01	0.28
0.75	0.02	0.00	0.23
0.80	0.02	0.00	0.18
0.85	0.02	0.00	0.13
0.90	0.02	0.00	0.08
0.95	0.02	0.00	0.03
1.00	0.00	0.00	0.00

Ahora, es necesario calcular las temperaturas de saturación a 10 kPa utilizando la ecuación de Antoine y calcular también las constantes de cada compuesto de acuerdo con Reklaitis *et al.* (1983). Los resultados obtenidos se incluyen a continuación:

Tabla S2.14. Temperaturas de saturación a 10 kPa.

	A	B	C	Tsat (°C)
Metanol	16.4948	3593.39	-35.2249	15.269
Etanol	16.1952	3423.53	-55.7152	59.665
N-propanol	15.2175	3008.31	-86.4909	20.481
N-butanol	14.6961	2902.96	-102.9116	6.311

Para determinar las temperaturas de burbuja, es necesario realizar un proceso iterativo. Lo primero es suponer una temperatura con la siguiente ecuación que se obtiene a partir de la ley de Raoult. Para ejemplificar el procedimiento, se tomarán las composiciones de líquido cuando se tiene 0.1 de metanol.

$$T_{BUB} = \sum x_i T_i^{sat}$$

$$T_{BUB} = 0.1(15.269 \text{ °C}) + 0.003(59.665 \text{ °C}) + 0.08(20.481 \text{ °C}) + 0.817(6.311 \text{ °C}) = 57.60 \text{ °C}$$

Se prosigue a calcular la presión de saturación a la temperatura de burbuja supuesta anteriormente para cada uno de los compuestos. Los valores obtenidos con las constantes presentadas de Reklaitis *et al.* (1983) se presentan en la siguiente tabla:

Tabla S2.15. Presión de saturación a 57.60 °C.

	A	B	C	Psat (kPa)
Metanol	16.4948	3593.39	-35.2249	76.356
Etanol	16.1952	3423.53	-55.7152	42.416
N-propanol	15.2175	3008.31	-86.4909	18.199
N-butanol	14.6961	2902.96	-102.9116	7.062

Para calcular las fracciones en la fase vapor, se utiliza la constante K_i , donde

$$K_i = \frac{P_i^{sat}}{P}$$

$$y_i = K_i x_i$$

Por lo tanto, para las mismas composiciones:

$$K_1 = \frac{76.356 \text{ kPa}}{10 \text{ kPa}} = 7.365 \quad K_2 = \frac{42.416 \text{ kPa}}{10 \text{ kPa}} = 4.241$$

$$K_3 = \frac{18.199 \text{ kPa}}{75.006 \text{ kPa}} = 1.819 \quad K_4 = \frac{7.062 \text{ kPa}}{75.006 \text{ kPa}} = 0.706$$

$$y_1 = 0.1(7.365) = 0.736 \quad y_2 = 0.003(4.241) = 0.0123$$

$$y_3 = 0.08(1.819) = 0.145 \quad y_4 = 0.817(0.706) = 0.577$$

Ahora bien, es necesario comprobar si con la temperatura supuesta se cumple que $\sum y_i = 1$. De no ser así, continuar iterando y modificando la temperatura hasta que la condición se cumpla. En la siguiente tabla se muestran los resultados finales:

Tabla S2.16. Resultados de la solución del ejercicio 2.10.

T_{burbuja} (°C)	K1	K2	K3	K4	y1	y2	y3	y4	Σy
63.994	9.879	5.628	2.492	1.000	0.000	0.000	0.000	1.000	1.000
54.674	6.762	3.710	1.568	0.598	0.338	0.007	0.141	0.513	1.000
49.363	5.388	2.888	1.184	0.438	0.539	0.009	0.095	0.358	1.000
44.981	4.439	2.331	0.930	0.335	0.666	0.009	0.065	0.260	1.000
41.292	3.754	1.936	0.754	0.264	0.751	0.010	0.045	0.194	1.000
38.131	3.239	1.643	0.626	0.215	0.810	0.010	0.031	0.149	1.000
35.380	2.841	1.420	0.531	0.178	0.852	0.010	0.021	0.116	1.000
32.957	2.526	1.246	0.457	0.151	0.884	0.010	0.014	0.092	1.000
30.798	2.271	1.106	0.399	0.129	0.908	0.010	0.008	0.074	1.000
28.856	2.060	0.992	0.352	0.112	0.927	0.010	0.004	0.059	1.000
27.059	1.880	0.896	0.313	0.098	0.940	0.010	0.003	0.047	1.000
25.423	1.728	0.815	0.281	0.087	0.951	0.010	0.002	0.037	1.000
23.923	1.598	0.747	0.254	0.077	0.959	0.010	0.002	0.029	1.000
22.541	1.486	0.688	0.231	0.070	0.966	0.010	0.001	0.023	1.000
21.260	1.388	0.638	0.211	0.063	0.972	0.010	0.001	0.018	1.000
20.068	1.302	0.593	0.195	0.057	0.977	0.009	0.001	0.013	1.000
18.954	1.226	0.554	0.180	0.052	0.981	0.009	0.001	0.009	1.000
17.909	1.158	0.520	0.167	0.048	0.984	0.009	0.000	0.006	1.000
16.926	1.097	0.489	0.155	0.044	0.987	0.009	0.000	0.004	1.000
15.999	1.042	0.461	0.145	0.041	0.990	0.009	0.000	0.001	1.000
15.269	1.000	0.441	0.138	0.039	1.000	0.000	0.000	0.000	1.000

Solucionario

3

Capítulo

3. Capítulo 3: solución de ejercicios

Ejercicio 3.01

El primer paso para resolver este ejercicio es calcular los grados de libertad mediante la regla de fase de Gibbs. De la información proporcionada, se sabe que el número de fases es 1 y el número de componentes es 2. Por lo tanto, los grados de libertad son 3.

$$F = 2 - \pi + N$$

$$F = 2 - 1 + 2$$

$$F = 3$$

Esto indica que para describir completamente el sistema solo se requieren tres variables: la presión, la temperatura y el número de moles. Asimismo, es importante tener presente la diferencia entre el cálculo para el volumen real y el volumen ideal de la mezcla. Como se mencionó en el capítulo, la diferencia consiste en que se utilizan los volúmenes de las especies puras para calcular el volumen ideal, mientras que para obtener el volumen real se utilizan los volúmenes molares parciales. A continuación, se muestran ambas ecuaciones:

$$V^{\text{mez}}_{\text{ideal}} = x_1 V_1 + x_2 V_2$$

$$V^{\text{mez}}_{\text{real}} = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2$$

Por lo tanto, el primer paso para la resolución es calcular el volumen real de la mezcla.

$$V^{\text{mez}}_{\text{real}} = (0.4) \left(38.632 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) + (0.6) \left(17.765 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right)$$

$$V^{\text{mez}}_{\text{real}} = 26.112 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Posteriormente, es necesario obtener el número de moles reales de la mezcla y, con este dato, calcular el número de moles requeridos por cada componente, de acuerdo con las composiciones establecidas en el ejercicio.

$$\eta_{real,mez} = \frac{5000 \text{ cm}^3}{26.112 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}}$$

$$\eta_{real,mez} = 191.483 \text{ mol}$$

$$\eta_{real}^{MeOH} = (0.4)(191.483 \text{ mol})$$

$$\eta_{real}^{MeOH} = 76.593 \text{ moles MeOH}$$

$$\eta_{real}^{H_2O} = (0.6)(191.483 \text{ mol})$$

$$\eta_{real}^{H_2O} = 114.890 \text{ moles H}_2\text{O}$$

Una vez obtenidos los moles de cada compuesto, se calcula el volumen de metanol y de agua puros a 25 °C que deberían mezclarse para formar los 5000 cm³ que se requieren. Esto se hace multiplicando el número de moles obtenidos en el paso anterior, por el volumen indicado de los compuestos puros, como se muestra a continuación:

$$V_{real}^{MeOH} = (76.593 \text{ moles}) \left(40.727 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right)$$

$$V_{real}^{MeOH} = 3119.40 \text{ cm}^3 \text{ MeOH}$$

$$V_{real}^{H_2O} = (76.593 \text{ moles}) \left(18.086 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right)$$

$$V_{real}^{H_2O} = 2075.83 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$$

Como se puede observar, la suma de ambos volúmenes de los compuestos en la mezcla da un valor mayor a los 5000 cm³ que se obtendrían si se comportaran como puros. Esto es debido a las características que presentan las propiedades molares parciales.

Ejercicio 3.02

Para comenzar la solución del ejercicio, se debe simplificar la ecuación proporcionada y dejarla en términos de z_1 , puesto que es la variable con respecto a la que se deriva.

$$H = 300z_1 + 450z_2 + z_1 z_2 (30z_1 + 15z_2)$$

$$= 300z_1 + 450(1-z_1) + z_1(1-z_1)(30z_1 + 15(1-z_1))$$

$$H = 300z_1 + 450 - 450z_1 + (z_1 - z_1^2)(15z_1 + 15)$$

$$H = 300z_1 + 450 - 450z_1 + 15z_1^2 + 15z_1 - 15z_1^2 - 15z_1^3$$

$$H = -15z_1^3 - 135z_1 + 450$$

Por lo tanto, la derivada de la función con respecto a z_1 es:

$$\frac{dH}{dz_1} = -45z_1^2 - 135$$

Con estas dos ecuaciones se pueden determinar las expresiones de las entalpías molares parciales para cada una de las dos especies, sabiendo que:

$$\bar{H}_1(z_1) = H + z_2 \frac{dH}{dz_1}$$

$$\bar{H}_2(z_1) = H - z_1 \frac{dH}{dz_1}$$

$$\bar{H}_1(z_1) = -15z_1^3 - 135z_1 + 450 + (1 - z_1)(-45z_1^2 - 135)$$

$$\bar{H}_1(z_1) = -15z_1^3 - 135z_1 + 450 - 45z_1^2 - 135 + 45z_1^3 + 135z_1$$

$$\bar{H}_1(z_1) = 30z_1^3 - 45z_1^2 + 315$$

$$\bar{H}_2(z_1) = -15z_1^3 - 135z_1 + 450 - z_1(-45z_1^2 - 135)$$

$$\bar{H}_2(z_1) = -15z_1^3 - 135z_1 + 450 + 45z_1^3 + 135z_1$$

$$\bar{H}_2(z_1) = 30z_1^3 + 450$$

Entonces se utiliza la expresión de Gibbs/Duhem en forma de derivadas para comprobar la consistencia:

$$z_1 \frac{d\bar{H}_1}{dz_1} + z_2 \frac{d\bar{H}_2}{dz_1} = 0$$

$$z_1(90z_1^2 - 90z_1) + (1 - z_1)(90z_1^2) = 0$$

$$90z_1^3 - 90z_1^2 + 90z_1^2 - 90z_1^3 = 0$$

$$0 = 0$$

Para calcular la entalpía de la especie pura 1, se sustituye $z_1 = 1$ ya sea en la ecuación de H_{real} o de \bar{H}_1 , obteniendo 300 J/mol, mientras que para la entalpía de la especie pura 2 se sustituye $z_1 = 0$ en la ecuación de H_{real} o de \bar{H}_2 , dando como resultado 450 J/mol.

Los valores de las entalpías parciales a dilución infinita se obtienen cuando $z_1 = 0$ en la ecuación de \bar{H}_1 y $z_1 = 1$ en la ecuación de \bar{H}_2 . Estos valores son 315 J/mol y 480 J/mol, respectivamente.

A partir de estas expresiones se puede completar la tabla para cada valor de z_1 dado. H_{real} es el valor de entalpía, en J/mol, calculada a partir de la simplificación de la ecuación proporcionada por el ejercicio. H_{ideal} se determina utilizando la siguiente ecuación, donde H_1 y H_2 son las entalpías de las especies puras 1 y 2, respectivamente.

$$H_{\text{ideal}} = z_1 H_1 + z_2 H_2$$

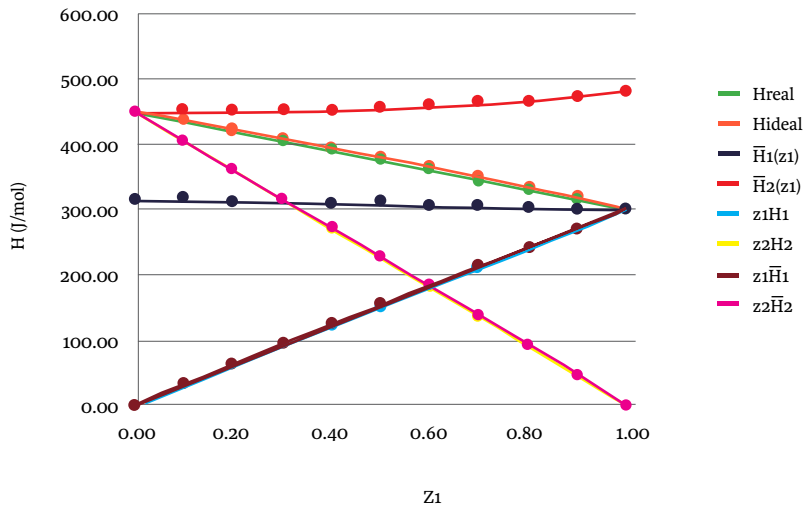
\bar{H}_1 y \bar{H}_2 y son las entalpías molares parciales de cada especie. Las columnas que le siguen son el producto de las composiciones molares z_1 y z_2 con las entalpías de las especies puras o las entalpías molares parciales, según sea el caso. Los resultados se incluyen a continuación:

Tabla S3.1. Resultados de la solución del ejercicio 3.02.

z_1	z_2	H real	H ideal	$\bar{H}_1(z_1)$	$\bar{H}_2(z_1)$	$z_1\bar{H}_1$	$z_2\bar{H}_2$	$z_1\bar{H}_1$	$z_2\bar{H}_2$	Consistencia
0.00	1.00	600.00	600.00	420.00	600.00	0.00	600.00	0.00	600.00	0.00
0.10	0.90	581.98	580.00	419.44	600.04	40.00	540.00	41.94	540.04	0.00
0.20	0.80	563.84	560.00	417.92	600.32	80.00	480.00	83.58	480.26	0.00
0.30	0.70	545.46	540.00	415.68	601.08	120.00	420.00	124.70	420.76	0.00
0.40	0.60	526.72	520.00	412.96	602.56	160.00	360.00	165.18	361.54	0.00
0.50	0.50	507.50	500.00	410.00	605.00	200.00	300.00	205.00	302.50	0.00
0.60	0.40	487.68	480.00	407.04	608.64	240.00	240.00	244.22	243.46	0.00
0.70	0.30	467.14	460.00	404.32	613.72	280.00	180.00	283.02	184.12	0.00
0.80	0.20	445.76	440.00	402.08	620.48	320.00	120.00	321.66	124.10	0.00
0.90	0.10	423.42	420.00	400.56	629.16	360.00	60.00	360.50	62.92	0.00
1.00	0.00	400.00	400.00	400.00	640.00	400.00	0.00	400.00	0.00	0.00

Al graficar los resultados anteriores en un diagrama entalpía-composición molar (Hxy), se obtiene el diagrama siguiente:

Figura S3.1. Diagrama de la solución del ejercicio 3.02.



$$V = -25.604z_1^3 + 42.563z_1^2 + 21.28z_1 + 18.466$$

Ejercicio 3.03

Puesto que la ecuación proporcionada ya se encuentra en términos de z_1 , esta es la expresión para V_{real} :

$$V = -25.604z_1^3 + 42.563z_1^2 + 21.28z_1 + 18.466$$

Por lo tanto, la derivada de la función con respecto a z_1 es:

$$\frac{dV}{dz_1} = -76.812z_1^2 + 85.126z_1 + 21.28$$

Con estas dos ecuaciones se pueden determinar las expresiones de los volúmenes molares parciales para cada una de las dos especies, sabiendo que

$$\bar{V}_1(z_1) = V + z_2 \frac{dV}{dz_1}$$

$$\bar{V}_2(z_1) = V - z_1 \frac{dV}{dz_1}$$

$$\bar{V}_1(z_1) = -25.604z_1^3 + 42.563z_1^2 + 21.28z_1 + 18.466 + (1 - z_1)(-76.812z_1^2 + 85.126z_1 + 21.28)$$

$$\bar{V}_1(z_1) = -25.604z_1^3 + 42.563z_1^2 + 21.28z_1 + 18.466 - 76.812z_1^2 + 85.126z_1 + 21.28 + 76.812z_1^3 - 85.126z_1^2 - 21.28z_1$$

$$\bar{V}_1(z_1) = 51.208z_1^3 - 119.375z_1^2 + 85.126z_1 + 39.746$$

$$\bar{V}_2(z_1) = -25.604z_1^3 + 42.563z_1^2 + 21.28z_1 + 18.466 - 76.812z_1^3 - 85.126z_1^2 + 21.28z_1$$

$$\bar{V}_2(z_1) = 51.208z_1^3 - 42.563z_1^2 + 18.466$$

La expresión de consistencia es la siguiente, utilizando la ecuación de Gibbs/Duhem:

$$z_1 \frac{d\bar{V}_1}{dz_1} + z_2 \frac{d\bar{V}_2}{dz_1} = 0$$

$$153.624z_1^3 - 238.7502z_1^2 + 85.126z_1 + (153.624z_1^2 - 85.126z_1)(1 - z_1) = 0$$

$$153.624z_1^3 - 238.7502z_1^2 + 85.126z_1 + 153.624z_1^2 - 85.126z_1 - 153.624z_1^3 + 85.126z_1^2 = 0$$

$$0 = 0$$

Para calcular el volumen de la especie pura 1, se sustituye $z_1 = 1$ ya sea en la ecuación de V_{real} o de \bar{V}_1 , obteniendo $56.705 \text{ cm}^3/\text{mol}$, mientras que para el volumen de la especie pura 2 se sustituye $z_1 = 0$ en la ecuación de V_{real} o de \bar{V}_2 , dando como resultado $18.466 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Los valores de los volúmenes parciales a dilución infinita se obtienen cuando $z_1 = 0$ en la ecuación de \bar{V}_1 y $z_1 = 1$ en la ecuación de \bar{V}_2 . Estos valores son $39.75 \text{ cm}^3/\text{mol}$ y $27.11 \text{ cm}^3/\text{mol}$, respectivamente.

A partir de estas expresiones se puede llenar la tabla para cada valor de z_1 dado. V_{real} es el valor de volumen, en cm^3/mol , calculado a partir de la simplificación de la ecuación proporcionada por el ejercicio. V_{ideal} se determina utilizando la siguiente ecuación, donde V_1 y V_2 son los volúmenes de las especies puras 1 y 2, respectivamente.

$$V_{\text{ideal}} = z_1 V_1 + z_2 V_2$$

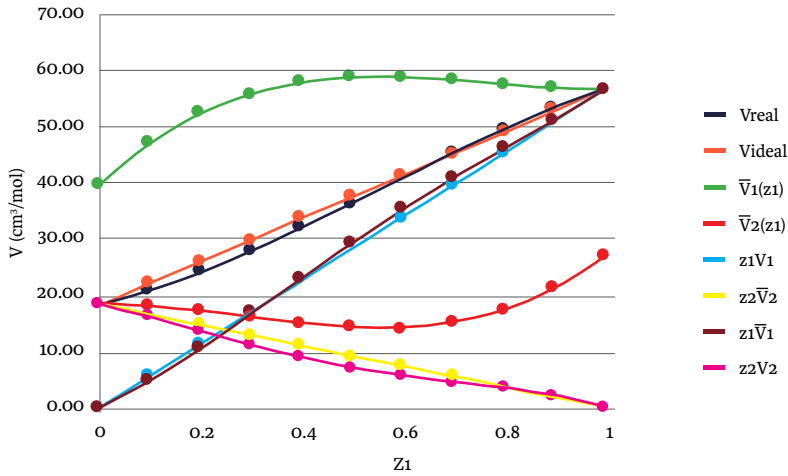
\bar{V}_1 y \bar{V}_2 son los volúmenes molares parciales de cada especie. Las columnas que le siguen son el producto de las composiciones molares z_1 y z_2 con los volúmenes de las especies puras o los volúmenes molares parciales, según sea el caso. Los resultados se incluyen a continuación:

Tabla S3.2. Resultados de la solución del ejercicio 3.03.

z_1	z_2	V_{real}	V_{ideal}	$\bar{V}_1(z_1)$	$\bar{V}_2(z_1)$	$z_1 V_1$	$z_2 V_2$	$z_1 \bar{V}_1$	$z_2 \bar{V}_2$	Consistencia
0.00	1.00	18.47	18.47	39.75	18.47	0.00	18.47	0.00	18.47	0.00
0.10	0.90	20.99	22.29	47.12	18.09	5.67	16.62	4.71	16.28	0.00
0.20	0.80	24.22	26.11	52.41	17.17	11.34	14.77	10.48	13.74	0.00
0.30	0.70	27.99	29.94	55.92	16.02	17.01	12.93	16.78	11.21	0.00
0.40	0.60	32.15	33.76	57.97	14.93	22.68	11.08	23.19	8.96	0.00
0.50	0.50	36.55	37.59	58.87	14.23	28.35	9.23	29.43	7.11	0.00
0.60	0.40	41.03	41.41	58.91	14.20	34.02	7.39	35.34	5.68	0.00
0.70	0.30	45.44	45.23	58.40	15.17	39.69	5.54	40.88	4.55	0.00
0.80	0.20	49.62	49.06	57.67	17.44	45.36	3.69	46.13	3.49	0.00
0.90	0.10	53.43	52.88	57.00	21.32	51.03	1.85	51.30	2.13	0.00
1.00	0.00	56.71	56.71	56.71	27.11	56.71	0.00	56.71	0.00	0.00

Al graficar los resultados anteriores en un diagrama volumen-composición molar (V_{xy}), se obtiene el diagrama siguiente:

Figura S3.2. Diagrama de la solución del ejercicio 3.03.



Ejercicio 3.04

Para comenzar la solución del ejercicio, se debe simplificar la ecuación proporcionada y dejarla en términos de z_1 , puesto que es la variable con respecto a la cual se deriva.

$$\begin{aligned} V &= 120z_1 + 70z_2^2 + (15z_1 + 8z_2) z_1^2 z_2 \\ &= 120z_1 + 70(1-z_1)^2 + (15z_1 + 8(1-z_1))(z_1^2(1-z_1)) \\ &= 120z_1 + 70 - 140z_1 + 70z_1^2 + 15z_1^3 + 8z_1^2 - 8z_1^3 - 15z_1^4 - 8z_1^3 + 8z_1^4 \\ V &= -7z_1^4 - z_1^3 + 78z_1^2 - 20z_1 + 70 \end{aligned}$$

Por lo tanto, la derivada de la función referente a z_1 es:

$$\frac{dV}{dz_1} = -28z_1^3 - 3z_1^2 + 156z_1 - 20$$

Con estas dos ecuaciones se pueden determinar las expresiones de los volúmenes molares parciales para cada una de las dos especies, sabiendo que

$$\begin{aligned} \bar{V}_1(z_1) &= V + z_2 \frac{dV}{dz_1} \\ \bar{V}_2(z_1) &= V - z_1 \frac{dV}{dz_1} \\ \bar{V}_1(z_1) &= 21z_1^4 - 26z_1^3 - 81z_1^2 + 156z_1 + 50 \\ \bar{V}_2(z_1) &= 21z_1^4 + 2z_1^3 - 78z_1^2 + 70 \end{aligned}$$

Expresión de consistencia:

$$\begin{aligned} z_1 \frac{d\bar{V}_1}{dz_1} + z_2 \frac{d\bar{V}_2}{dz_1} &= 0 \\ 84z_1^4 - 78z_1^3 - 162z_1^2 + 156z_1 + 78z_1^3 + 162z_1^2 - 84z_1^4 - 156z_1 &= 0 \\ 0 &= 0 \end{aligned}$$

Para calcular el volumen de la especie pura 1, se sustituye $z_1 = 1$ ya sea en la ecuación de V_{real} o de \bar{V}_1 , obteniendo $120 \text{ cm}^3/\text{mol}$, mientras que para el volumen de la especie pura 2 se sustituye $z_1 = 0$ en la ecuación de V_{real} o de \bar{V}_2 , dando como resultado $70 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Los valores de los volúmenes parciales a dilución infinita se obtienen cuando $z_1 = 0$ en la ecuación de \bar{V}_1 y $z_1 = 1$ en la ecuación de \bar{V}_2 . Estos valores son $50 \text{ cm}^3/\text{mol}$ y $15 \text{ cm}^3/\text{mol}$, respectivamente.

A partir de estas expresiones se puede llenar la tabla para cada valor de z_1 dado. V_{real} es el valor de volumen en cm^3/mol calculado a partir de la simplificación de la ecuación proporcionada por el ejercicio. V_{ideal} se determina utilizando la siguiente ecuación, donde V_1 y V_2 son los volúmenes de las especies puras 1 y 2, respectivamente.

$$V_{\text{ideal}} = z_1 V_1 + z_2 V_2$$

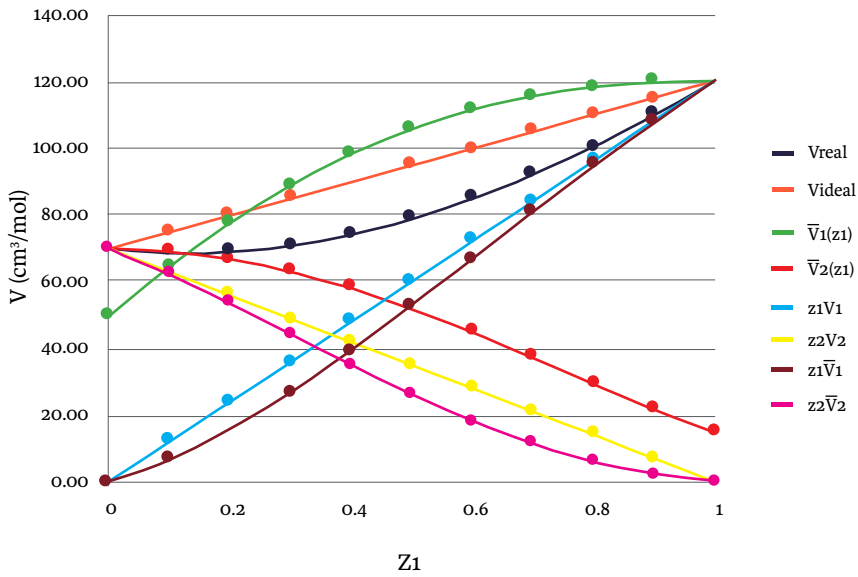
\bar{V}_1 y \bar{V}_2 son los volúmenes molares parciales de cada especie. Las columnas que le siguen son el producto de las composiciones molares z_1 y z_2 con los volúmenes de las especies puras o los volúmenes molares parciales, según sea el caso. Los resultados se incluyen a continuación:

Tabla S3.3. Resultados de la solución del ejercicio 3.04.

z_1	z_2	Vreal	Videal	$V_1(z_1)$	$V_2(z_1)$	$z_1 V_1$	$z_2 V_2$	$z_1 \bar{V}_1$	$z_2 \bar{V}_2$	Consistencia
0.00	1.00	70.00	70.00	50.00	70.00	0.00	70.00	0.00	70.00	0.00
0.10	0.90	68.78	75.00	64.77	69.22	12.00	63.00	6.48	62.30	0.00
0.20	0.80	69.10	80.00	77.79	66.93	24.00	56.00	15.56	53.54	0.00
0.30	0.70	70.94	85.00	88.98	63.20	36.00	49.00	26.69	44.24	0.00
0.40	0.60	74.24	90.00	98.31	58.19	48.00	42.00	39.33	34.91	0.00
0.50	0.50	78.94	95.00	105.81	52.06	60.00	35.00	52.91	26.03	0.00
0.60	0.40	84.96	100.00	111.55	45.07	72.00	28.00	66.93	18.03	0.00
0.70	0.30	92.20	105.00	115.63	37.51	84.00	21.00	80.94	11.25	0.00
0.80	0.20	100.54	110.00	118.25	29.71	96.00	14.00	94.60	5.94	0.00
0.90	0.10	109.86	115.00	119.61	22.06	108.00	7.00	107.65	2.21	0.00
1.00	0.00	120.00	120.00	120.00	15.00	120.00	0.00	120.00	0.00	0.00

Al graficar los resultados anteriores en un diagrama volumen-composición molar (V_{xy}), se obtiene lo siguiente:

Figura S3.3. Diagrama de la solución del ejercicio 3.04.



Ejercicio 3.05

El cambio de entalpía de mezclado ΔH es la diferencia entre la entalpía real y la ideal, es decir:

$$\Delta H_{mez} = H_{mez}^{real} - H_{mez}^{ideal}$$

Se puede hacer la resta numérica de los valores obtenidos, como se muestra en la tercera columna de la tabla, o se puede obtener la función que representa el cambio de mezclado en función de z_1 . La entalpía ideal de la mezcla se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$H_{mez}^{ideal} = \sum_i z_i H_i = z_1 H_1^{puro} + z_2 H_2^{puro}$$

Dado que 300 J/mol es la entalpía de la especie pura 1 y 450 J/mol es la entalpía de la especie pura 2, la entalpía ideal de la mezcla se puede representar para este caso por la ecuación:

$$H_{mez}^{ideal} = 300z_1 + 450(1 - z_1)$$

Por otro lado, la entalpía real de la mezcla es la ecuación simplificada del ejercicio 3.02.

$$H_{mez}^{real} = -15z_1^3 - 135z_1 + 450$$

De modo que,

$$\begin{aligned}\Delta H_{mez} &= -15z_1^3 - 135z_1 + 450 - 300z_1 + 450z_1 - 450 \\ \Delta H_{mez} &= -15z_1^3 + 15z_1\end{aligned}$$

Sustituyendo los valores de z_1 en la expresión anterior se obtiene el cambio de la entalpía de mezclado ΔH a distintas composiciones de la especie 1. Por lo tanto, se puede observar que los resultados, tanto por resta como por fórmula, son idénticos.

Para calcular las entalpías parciales de cada especie de cambio de mezclado se utilizan las definiciones de las propiedades molares parciales, pero ahora la función es ΔH . Es decir:

$$\begin{aligned}\Delta \bar{H}_1(z_1) &= \Delta H_{mez} + z_2 \frac{d\Delta H_{mez}}{dz_1} \\ \Delta \bar{H}_2(z_1) &= \Delta H_{mez} - z_1 \frac{d\Delta H_{mez}}{dz_1}\end{aligned}$$

Entonces,

$$\begin{aligned}\frac{d\Delta H_{mez}}{dz_1} &= -45z_1^2 + 15 \\ \Delta \bar{H}_1(z_1) &= -15z_1^3 + 15z_1 + (1 - z_1)(-45z_1^2 + 15) \\ \Delta \bar{H}_1(z_1) &= 30z_1^3 - 45z_1^2 + 15 \\ \Delta \bar{H}_2(z_1) &= -15z_1^3 + 15z_1 - z_1(-45z_1^2 + 15) \\ \Delta \bar{H}_2(z_1) &= 30z_1^3\end{aligned}$$

Se vuelven a sustituir los valores de z_1 en las expresiones obtenidas con el fin de completar la tabla. Luego, para obtener las entalpías parciales de cambio de mezclado también se puede hacer la resta de las entalpías molares parciales menos las entalpías de las especies puras.

$$\begin{aligned}\Delta \bar{H}_1 &= \underline{H}_1 - H_1^{puro} \\ \Delta \bar{H}_2 &= \underline{H}_2 - H_2^{puro}\end{aligned}$$

Nuevamente, los resultados deben ser iguales.

Para la expresión de consistencia se utiliza la ecuación de Gibbs/Duhem, donde las funciones a derivar son ahora las de cambio de mezclado.

$$z_1 \frac{d\Delta\bar{H}_1}{dz_1} + z_2 \frac{d\Delta\bar{H}_2}{dz_1} = 0$$

$$z_1(30z_1^3 - 45z_1^2 + 15) + (1 - z_1)(30z_1^3) = 0$$

$$0 = 0$$

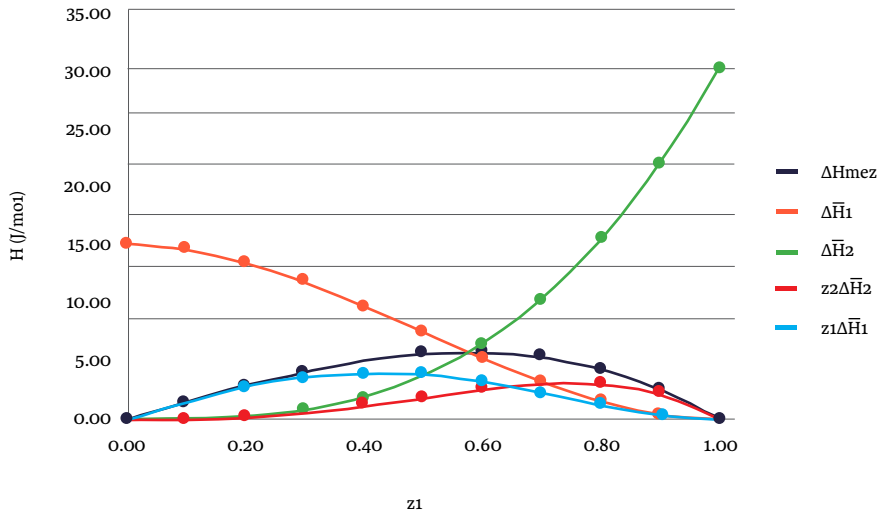
Finalmente, se completa la tabla al realizar los productos de las composiciones molares z_i con las entalpías parciales de cambio de mezclado ΔH_i .

Tabla S3.4. Resultados de la solución del ejercicio 3.05.

		Resta	Fórmula	Resta		Fórmula				
z_1	z_2	ΔH_{mez}	ΔH_{mez}	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_1	ΔH_2	$z_1 \Delta H_1$	$z_2 \Delta H_2$	Consistencia
0.00	1.00	0.00	0.00	15.00	0.00	15.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.10	0.90	1.49	1.49	14.58	0.03	14.58	0.03	1.46	0.03	0.00
0.20	0.80	2.88	2.88	13.44	0.24	13.44	0.24	2.69	0.19	0.00
0.30	0.70	4.10	4.10	11.76	0.81	11.76	0.81	3.53	0.57	0.00
0.40	0.60	5.04	5.04	9.72	1.92	9.72	1.92	3.89	1.15	0.00
0.50	0.50	5.63	5.63	7.50	3.75	7.50	3.75	3.75	1.88	0.00
0.60	0.40	5.76	5.76	5.28	6.48	5.28	6.48	3.17	2.59	0.00
0.70	0.30	5.36	5.36	3.24	10.29	3.24	10.29	2.27	3.09	0.00
0.80	0.20	4.32	4.32	1.56	15.36	1.56	15.36	1.25	3.07	0.00
0.90	0.10	2.57	2.57	0.42	21.87	0.42	21.87	0.38	2.19	0.00
1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	30.00	0.00	30.00	0.00	0.00	0.00

Al graficar los valores obtenidos en función de z_1 , se obtiene el siguiente diagrama Hxy.

Figura S3.4. Diagrama de la solución del ejercicio 3.05.



Ejercicio 3.06

El cambio de volumen de mezclado ΔV es la diferencia entre el volumen real y el ideal, es decir,

$$\Delta V_{mez} = V_{mez}^{real} - V_{mez}^{ideal}$$

Se puede hacer la resta numérica de los valores obtenidos en el ejercicio 3.04, como se muestra en la tercera columna de la tabla, o se puede obtener la ecuación que representa el cambio de mezclado en función de z_1 . El volumen ideal de la mezcla se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$V_{mez}^{ideal} = \sum_i z_i V_i = z_1 V_1^{puro} + z_2 V_2^{puro}$$

Dado que $120 \text{ cm}^3/\text{mol}$ es el volumen de la especie pura 1 y $70 \text{ cm}^3/\text{mol}$ es el volumen de la especie pura 2, el volumen ideal de la mezcla se puede representar para este caso por la siguiente ecuación:

$$V_{mez}^{ideal} = 120z_1 + 70(1 - z_1)$$

El volumen real de la mezcla es la ecuación simplificada del ejercicio 3.04.

$$V_{mez}^{real} = -7z_1^4 - z_1^3 + 78z_1^2 - 20z_1 + 70$$

Por lo que,

$$\begin{aligned}\Delta V_{mez} &= -7z_1^4 - z_1^3 + 78z_1^2 - 20z_1 + 70 - 120z_1 + 70z_1 - 70 \\ \Delta V_{mez} &= -7z_1^4 - z_1^3 + 78z_1^2 - 70z_1\end{aligned}$$

Sustituyendo los valores de z_1 en la expresión anterior se obtiene el cambio del volumen de mezclado ΔV a distintas composiciones de la especie 1. De modo que se puede observar que los resultados, tanto por resta como por fórmula, son idénticos.

Para calcular los volúmenes parciales de cada especie de cambio de mezclado se utilizan las definiciones de las propiedades molares parciales, pero ahora la función es ΔV . Es decir,

$$\Delta \bar{V}_1(z_1) = \Delta V_{mez} + z_2 \frac{d\Delta V_{mez}}{dz_1} \qquad \Delta \bar{V}_2(z_1) = \Delta V_{mez} - z_1 \frac{d\Delta V_{mez}}{dz_1}$$

Entonces,

$$\begin{aligned}\Delta \bar{V}_1(z_1) &= -7z_1^4 - z_1^3 + 78z_1^2 - 70z_1 + (1 - z_1)(-28z_1^3 - 3z_1^2 + 156z_1 - 70) \\ \Delta \bar{V}_1(z_1) &= 21z_1^4 - 26z_1^3 - 81z_1^2 + 156z_1 - 70 \\ \Delta \bar{V}_2(z_1) &= -7z_1^4 - z_1^3 + 78z_1^2 - 70z_1 - z_1(-28z_1^3 - 3z_1^2 + 156z_1 - 70) \\ \Delta \bar{V}_2(z_1) &= 21z_1^4 + 2z_1^3 - 78z_1^2\end{aligned}$$

Se vuelven a sustituir los valores de z_1 en las expresiones obtenidas con el fin de completar la tabla. Para obtener los volúmenes parciales de cambio de mezclado también se puede hacer la resta de los volúmenes molares parciales menos el volumen de la especie pura.

$$\Delta \bar{V}_1 = \bar{V}_1 - V_1^{puro} \qquad \Delta \bar{V}_2 = \bar{V}_2 - V_2^{puro}$$

Nuevamente, los resultados deben ser iguales.

Para la expresión de consistencia se utiliza la ecuación de Gibbs/Duhem, donde las funciones a derivar son ahora las de cambio de mezclado.

$$z_1 \frac{d\Delta\bar{V}_1}{dz_1} + z_2 \frac{d\Delta\bar{V}_2}{dz_1} = 0$$

$$z_1(21z_1^4 - 26z_1^3 - 81z_1^2 + 156z_1 - 70) + (1 - z_1)(21z_1^4 + 2z_1^3 - 78z_1^2) = 0$$

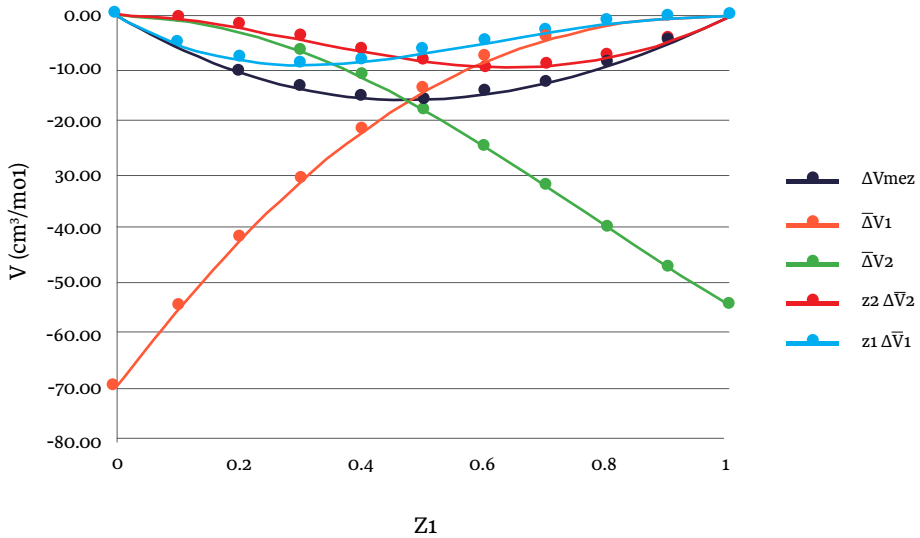
Finalmente, se completa la tabla al realizar los productos de las composiciones molares z_i con los volúmenes parciales de cambio de mezclado ΔV_i .

Tabla S3.5. Resultados de la solución del ejercicio 3.06.

		Resta	Fórmula	Resta		Fórmula				
z_1	z_2	ΔV_{mez}	ΔV_{mez}	$\Delta\bar{V}_1$	$\Delta\bar{V}_2$	$\Delta\bar{V}_1$	$\Delta\bar{V}_2$	$z_1\Delta\bar{V}_1$	$z_2\Delta\bar{V}_2$	Consistencia
0.00	1.00	0.00	0.00	-70.00	0.00	-70.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.10	0.90	-6.22	-6.22	-55.23	-0.78	-55.23	-0.78	-5.52	-0.70	0.00
0.20	0.80	-10.90	-10.90	-42.21	-3.07	-42.21	-3.07	-8.44	-2.46	0.00
0.30	0.70	-14.06	-14.06	-31.02	-6.80	-31.02	-6.80	-9.31	-4.76	0.00
0.40	0.60	-15.76	-15.76	-21.69	-11.81	-21.69	-11.81	-8.67	-7.09	0.00
0.50	0.50	-16.06	-16.06	-14.19	-17.94	-14.19	-17.94	-7.09	-8.97	0.00
0.60	0.40	-15.04	-15.04	-8.45	-24.93	-8.45	-24.93	-5.07	-9.97	0.00
0.70	0.30	-12.80	-12.80	-4.37	-32.49	-4.37	-32.49	-3.06	-9.75	0.00
0.80	0.20	-9.46	-9.46	-1.75	-40.29	-1.75	-40.29	-1.40	-8.06	0.00
0.90	0.10	-5.14	-5.14	-0.39	-47.94	-0.39	-47.94	-0.35	-4.79	0.00
1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-55.00	0.00	-55.00	0.00	0.00	0.00

Al graficar los valores obtenidos en función de z_1 , se obtiene el siguiente diagrama V_{xy} .

Figura S3.5. Diagrama de la solución del ejercicio 3.06.



Ejercicio 3.07

Puesto que la ecuación proporcionada ya se encuentra en términos de z_1 , esta es la expresión para V_{real} :

$$V = -0.0047z_1^3 + 0.0155z_1^2 - 0.0249z_1 + 0.0333$$

Por lo tanto, la derivada de la función con respecto a z_1 es:

$$\frac{dV}{dz_1} = -0.0141z_1^2 + 0.31z_1 - 0.0249$$

Con estas dos ecuaciones se pueden determinar las expresiones de los volúmenes molares parciales para cada una de las dos especies, sabiendo que

$$\bar{V}_1(z_1) = V + z_2 \frac{dV}{dz_1}$$

$$\bar{V}_2(z_1) = V - z_1 \frac{dV}{dz_1}$$

$$\bar{V}_1(z_1) = -0.0047z_1^3 + 0.0155z_1^2 - 0.0249z_1 + 0.0333 + (1 - z_1)(-0.0141z_1^2 + 0.31z_1 - 0.0249)$$

$$\bar{V}_1(z_1) = 0.0094z_1^3 - 0.0296z_1^2 + 0.0310z_1 + 0.0084$$

$$\bar{V}_2(z_1) = -0.0047z_1^3 + 0.0155z_1^2 - 0.0249z_1 + 0.0333 + 0.0141z_1^3 - 0.31z_1^2 + 0.0249z_1$$

$$\bar{V}_2(z_1) = 0.0094z_1^3 - 0.0155z_1^2 + 0.0333$$

La expresión de consistencia es la siguiente, utilizando la ecuación de Gibbs/Duhem:

$$z_1 \frac{d\bar{V}_1}{dz_1} + z_2 \frac{d\bar{V}_2}{dz_1} = 0$$

$$0.0282z_1^3 - 0.0592z_1^2 + 0.0310z_1 + (0.0282z_1^2 - 0.031z_1)(1 - z_1) = 0$$

$$0.0282z_1^3 - 0.0592z_1^2 + 0.0310z_1 - 0.0282z_1^3 + 0.0592z_1^2 - 0.0310z_1 = 0$$

Para calcular el volumen del amoníaco puro, se sustituye $z_1 = 1$ ya sea en la ecuación de V_{real} o de \bar{V}_1 , obteniendo $0.0192 \text{ m}^3/\text{mol}$, mientras que para el volumen del agua pura se sustituye $z_1 = 0$ en la ecuación de V_{real} o de \bar{V}_2 , dando como resultado $0.0333 \text{ m}^3/\text{mol}$.

Los valores de los volúmenes parciales a dilución infinita se obtienen cuando $z_1 = 0$ en la ecuación de \bar{V}_1 y $z_1 = 1$ en la ecuación de \bar{V}_2 . Estos valores son $0.0084 \text{ m}^3/\text{mol}$ y $0.0272 \text{ m}^3/\text{mol}$, respectivamente.

A partir de estas expresiones se puede llenar la tabla para cada valor de z_1 dado. V_{real} es el valor de volumen, en cm^3/mol , calculado a partir de la simplificación de la ecuación proporcionada por el ejercicio. V_{ideal} se determina utilizando la siguiente ecuación, donde V_1 y V_2 son los volúmenes de las especies puras 1 y 2, respectivamente.

$$V_{\text{ideal}} = z_1 V_1 + z_2 V_2$$

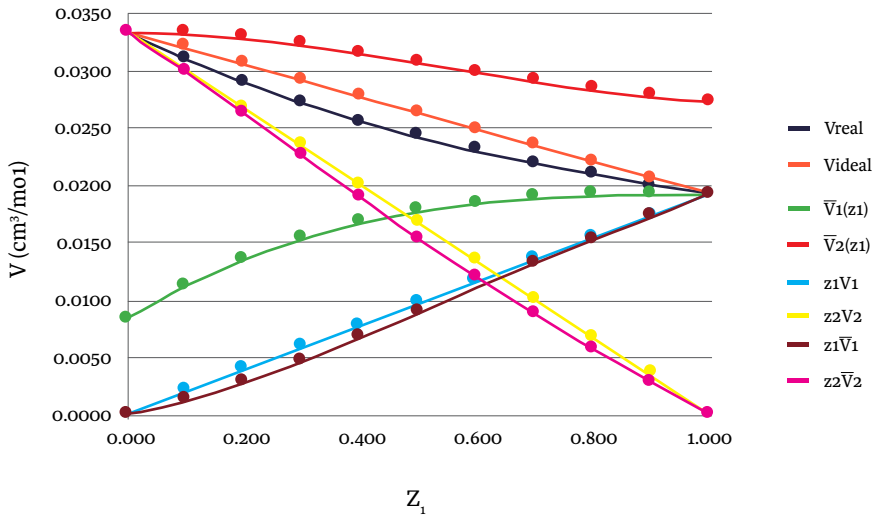
\bar{V}_1 y \bar{V}_2 son los volúmenes molares parciales de cada especie. Las columnas que le siguen son el producto de las composiciones molares z_1 y z_2 con los volúmenes de las especies puras o los volúmenes molares parciales, según sea el caso. Los resultados se incluyen a continuación:

Tabla S3.6. Resultados de la solución del ejercicio 3.07.

z_1	z_2	V_{real}	V_{ideal}	$\bar{V}_1(z_1)$	$\bar{V}_2(z_1)$	$z_1 V_1$	$z_2 V_2$	$z_1 \bar{V}_1$	$z_2 \bar{V}_2$	Consistencia
0.00	1.00	0.033	0.033	0.008	0.033	0.000	0.033	0.000	0.033	0.00
0.10	0.90	0.031	0.032	0.011	0.033	0.002	0.030	0.001	0.030	0.00
0.20	0.80	0.029	0.030	0.013	0.033	0.004	0.027	0.003	0.026	0.00
0.30	0.70	0.027	0.029	0.015	0.032	0.006	0.023	0.005	0.023	0.00
0.40	0.60	0.026	0.028	0.017	0.031	0.008	0.020	0.007	0.019	0.00
0.50	0.50	0.024	0.026	0.018	0.031	0.010	0.017	0.009	0.015	0.00
0.60	0.40	0.023	0.025	0.018	0.030	0.012	0.013	0.011	0.012	0.00
0.70	0.30	0.022	0.023	0.019	0.029	0.013	0.010	0.013	0.009	0.00
0.80	0.20	0.021	0.022	0.019	0.028	0.015	0.007	0.015	0.006	0.00
0.90	0.10	0.020	0.021	0.019	0.028	0.017	0.003	0.017	0.003	0.00
1.00	0.00	0.019	0.019	0.019	0.027	0.019	0.000	0.019	0.000	0.00

Al graficar los resultados anteriores en un diagrama volumen-composición molar (V_{xy}), se obtiene lo siguiente:

Figura S3.6. Diagrama de la solución del ejercicio 3.07.



Ejercicio 3.08

El cambio de volumen de mezclado ΔV es la diferencia entre el volumen real y el ideal, es decir,

$$\Delta V_{mez} = V_{mez}^{real} - V_{mez}^{ideal}$$

Se puede hacer la resta numérica de los valores obtenidos en el ejercicio 3.07, como se muestra en la tercera columna de la tabla, o se puede obtener la ecuación que representa el cambio de mezclado en función de z_1 . El volumen ideal de la mezcla se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$V_{mez}^{ideal} = \sum_i z_i V_i = z_1 V_1^{puro} + z_2 V_2^{puro}$$

Dado que $0.0192 \text{ m}^3/\text{mol}$ es el volumen del amoníaco puro y $0.0333 \text{ m}^3/\text{mol}$ es el volumen del agua pura, el volumen ideal de la mezcla se puede representar para este caso por la ecuación:

$$V_{mez}^{ideal} = 0.0192z_1 + 0.0333(1 - z_1)$$

El volumen real de la mezcla es la ecuación inicial del ejercicio 3.06.

Por lo que,

$$\Delta V_{mez} = -0.0047z_1^3 + 0.0155z_1^2 - 0.0108z_1$$

Sustituyendo los valores de z_1 en la expresión anterior se obtiene el cambio del volumen de mezclado ΔV a distintas composiciones de la especie 1. De modo que se puede observar que los resultados, tanto por resta como por fórmula, son idénticos.

Para calcular los volúmenes parciales de cada especie de cambio de mezclado se utilizan las definiciones de las propiedades molares parciales, pero ahora la función es ΔV . Es decir,

$$\Delta \bar{V}_1(z_1) = \Delta V_{mez} + z_2 \frac{d\Delta V_{mez}}{dz_1}$$

$$\Delta \bar{V}_2(z_1) = \Delta V_{mez} - z_1 \frac{d\Delta V_{mez}}{dz_1}$$

Entonces,

$$\frac{d\Delta V_{mez}}{dz_1} = -0.0141z_1^2 + 0.31z_1 - 0.0108$$

$$\Delta \bar{V}_1(z_1) = -0.0047z_1^3 + 0.0155z_1^2 - 0.0108z_1 + (1 - z_1)(-0.0141z_1^2 + 0.31z_1 - 0.0108)$$

$$\Delta \bar{V}_1(z_1) = \mathbf{0.0094z_1^3 - 0.0296z_1^2 + 0.31z_1 - 0.0108}$$

$$\Delta \bar{V}_2(z_1) = -0.0047z_1^3 + 0.0155z_1^2 - 0.0108z_1 - z_1(-0.0141z_1^2 + 0.31z_1 - 0.0108)$$

$$\Delta \bar{V}_2(z_1) = \mathbf{0.0094z_1^3 - 0.0155z_1^2}$$

Se vuelven a sustituir los valores de z_1 en las expresiones obtenidas con el fin de completar la tabla. Luego, para obtener los volúmenes parciales de cambio de mezclado también se puede hacer la resta de los volúmenes molares parciales menos el volumen de la especie pura.

$$\Delta \bar{V}_1 = \bar{V}_1 - V_1^{puro}$$

$$\Delta \bar{V}_2 = \bar{V}_2 - V_2^{puro}$$

Nuevamente, los resultados deben ser iguales.

Para la expresión de consistencia se utiliza la ecuación de Gibbs/Duhem, donde las funciones a derivar son ahora las de cambio de mezclado.

$$z_1 \frac{d\Delta \bar{V}_1}{dz_1} + z_2 \frac{d\Delta \bar{V}_2}{dz_1} = 0$$

$$z_1(0.0282z_1^2 - 0.0592z_1 + 0.31) + (1 - z_1)(-0.0282z_1^2 - 0.031z_1) = 0$$

$$0 = 0$$

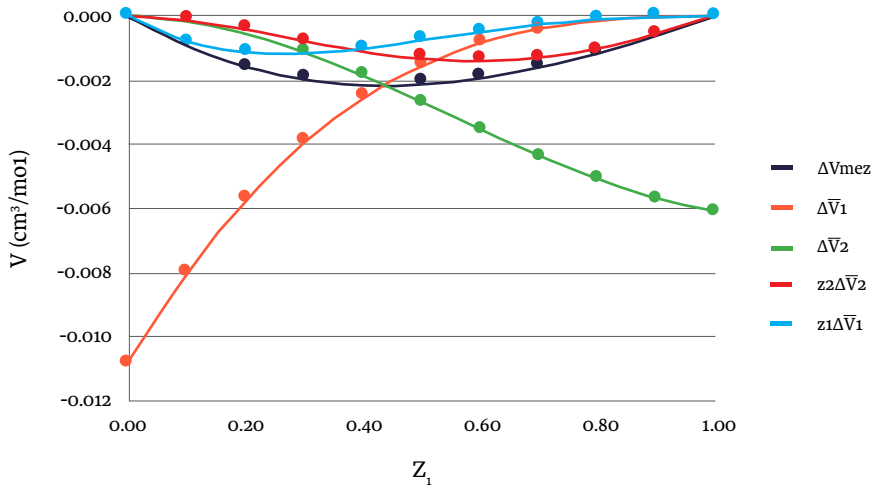
Finalmente, se completa la tabla al realizar los productos de las composiciones molares z_i con los volúmenes parciales de cambio de mezclado ΔV_i .

Tabla S3.7. Resultados de la solución del ejercicio 3.08.

		Resta	Fórmula	Resta		Fórmula				Consistencia
z_1	z_2	Δ_{vmez}	Δ_{vmez}	$\Delta\bar{V}_1$	$\Delta\bar{V}_2$	$\Delta\bar{V}_1$	$\Delta\bar{V}_2$	$z_1\Delta\bar{V}_1$	$z_2\Delta\bar{V}_2$	
0.00	1.00	0.000	0.000	-0.011	0.000	-0.011	0.000	0.000	0.000	0.00
0.10	0.90	-0.001	-0.001	-0.008	0.000	-0.008	0.000	-0.001	0.000	0.00
0.20	0.80	-0.002	-0.002	-0.006	-0.001	-0.006	-0.001	-0.001	0.000	0.00
0.30	0.70	-0.002	-0.002	-0.004	-0.001	-0.004	-0.001	-0.001	-0.001	0.00
0.40	0.60	-0.002	-0.002	-0.003	-0.002	-0.003	-0.002	-0.001	-0.001	0.00
0.50	0.50	-0.002	-0.002	-0.002	-0.003	-0.002	-0.003	-0.001	-0.001	0.00
0.60	0.40	-0.002	-0.002	-0.001	-0.004	-0.001	-0.004	0.000	-0.001	0.00
0.70	0.30	-0.002	-0.002	0.000	-0.004	0.000	-0.004	0.000	-0.001	0.00
0.80	0.20	-0.001	-0.001	0.000	-0.005	0.000	-0.005	0.000	-0.001	0.00
0.90	0.10	-0.001	-0.001	0.000	-0.006	0.000	-0.006	0.000	-0.001	0.00
1.00	0.00	0.000	0.000	0.000	-0.006	0.000	-0.006	0.000	0.000	0.00

Al graficar los valores obtenidos en función de z_1 , se obtiene el siguiente diagrama V_{xy} .

Figura S3.7. Diagrama de la solución del ejercicio 3.08.



Ejercicio 3.09

Para calcular el volumen molar de la mezcla con $z_1 = 0.64$ y $z_2 = 0.36$, se sustituyen estos valores en la ecuación:

$$\begin{aligned}V &= 120z_1 + 70z_2 + 8z_1z_2 \\V &= 120(0.64) + 70(0.36) + 8(0.64)(0.36) \\V &= 103.8432 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\end{aligned}$$

Para el cálculo del volumen parcial de la especie 1, se utiliza la definición del volumen parcial:

$$\bar{V}_1(z_1) = V + z_2 \frac{dV}{dz_1}$$

Con el fin de obtener la derivada del volumen con respecto a z_1 , se sustituye z_2 por $(1 - z_1)$:

$$\begin{aligned}V &= 120z_1 + 70(1 - z_1) + 8z_1(1 - z_1) \\V &= -8z_1^2 + (120 - 70 + 8)z_1 + 70 \\V &= -8z_1^2 + 58z_1 + 70\end{aligned}$$

Esta expresión se deriva y se sustituye el valor de z_1 :

$$\begin{aligned}\frac{dV}{dz_1} &= -16z_1 + 58 \\ \frac{dV}{dz_1} &= -16(0.64) + 58 = 47.76\end{aligned}$$

Finalmente, se utilizan los valores obtenidos en la ecuación del volumen parcial de la especie 1:

$$\begin{aligned}\bar{V}_1(z_1) &= 103.8432 + (0.36)(47.76) \\ \bar{V}_1(z_1) &= 121.0368 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\end{aligned}$$

Ejercicio 3.10

Para calcular el volumen molar de la mezcla con $z_1 = 0.73$ y $z_2 = 0.27$, se sustituyen estos valores en la ecuación del ejercicio 3.07:

$$\begin{aligned}V &= -0.0047z_1^3 + 0.0155z_1^2 - 0.0249z_1 + 0.0333 \\V &= -0.0047(0.73)^3 + 0.0155(0.73)^2 - 0.0249(0.73) + 0.0333 \\V &= 0.0215 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}\end{aligned}$$

Para el cálculo del volumen parcial de la especie 1, se utiliza la definición del volumen parcial:

$$\bar{V}_1(z_1) = V + z_2 \frac{dV}{dz_1}$$

$$\frac{dV}{dz_1} = -0.0141z_1^2 + 0.31z_1 - 0.0249$$

$$\frac{dV}{dz_1} = -0.0141(0.73)^2 + 0.31(0.73) - 0.0240 = -0.00978$$

Finalmente, se utilizan los valores obtenidos en la ecuación del volumen parcial de la especie 1:

$$\bar{V}_1(z_1) = 0.0215 + (0.27)(-0.00978)$$

$$\bar{V}_1(z_1) = 0.0189 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Solucionario

4

Capítulo

4. Capítulo 4: solución de ejercicios

Ejercicio 4.01

Para determinar la fracción vaporizada de la mezcla a las condiciones establecidas, el primer paso consiste en calcular las presiones de saturación de cada compuesto mediante la ecuación de Antoine. Utilizando las constantes de Smith y considerando que la temperatura del sistema es de 60 °C, las ecuaciones para la presión de saturación del isobutano (1), el n-butano (2) y el n-pentano (3) son las siguientes:

$$\ln \ln P_1^{sat} \text{ (kPa)} = 13.8254 - \frac{2181.79}{60 + 248.87}$$

$$\ln \ln P_2^{sat} \text{ (kPa)} = 13.6608 - \frac{2154.70}{60 + 238.79}$$

$$\ln \ln P_3^{sat} \text{ (kPa)} = 13.7667 - \frac{2451.88}{60 + 232.01}$$

Resolviendo estas ecuaciones, los valores obtenidos son 864.04 kPa, 632.30 kPa y 241.91 kPa para cada uno de los compuestos involucrados. El siguiente paso es calcular los valores de la constante K_i , por lo que, sustituyendo los valores de la presión del sistema y las presiones de saturación previamente calculados, se obtienen los siguientes resultados:

$$K_i = \frac{P_i^{sat}}{P_{total}}$$

Tabla S4.1. Valores de la constante K_i .

Compuesto	K_i
Isobutano	1.728
N-butano	1.264
N-pentano	0.429

Para poder calcular las composiciones en la fase líquida x_i y y_i vapor, es necesario suponer un valor para la fracción vaporizada Ψ y así poder utilizar la ecuación de Rachford-Rice que se muestra a continuación:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \psi(K_i - 1)}$$

Sustituyendo los datos correspondientes se obtienen las siguientes ecuaciones para cada uno de los componentes en la mezcla. Suponga un valor de fracción vaporizada de 0.5.

$$x_1 = \frac{0.3}{1 + 0.5(1.728 - 1)}$$

$$x_2 = \frac{0.5}{1 + 0.5(1.264 - 1)}$$

$$x_3 = \frac{0.2}{1 + 0.5(0.429 - 1)}$$

Con estos datos, se calcula la composición en la fase vapor mediante la ley de Raoult, como se muestra a continuación:

$$y_i = x_i \cdot K_i$$

Es importante recordar que se debe cumplir que $\sum x_i = 1$ y $\sum y_i = 1$. Por lo que, dado que el valor de fracción vaporizada es un valor supuesto, se debe realizar un método iterativo hasta alcanzar el valor adecuado que permita que la suma de ambas composiciones sea igual a 1. Al hacer esto, se obtiene que la fracción vaporizada a 60 °C y 500 kPa es de 0.9127 y las composiciones de líquido y vapor se muestran a continuación:

Tabla S4.2. Composiciones de líquido y vapor.

Compuesto	x_i	y_i
Isobutano	0.1802	0.3114
N-butano	0.4027	0.5093
N-pentano	0.4170	0.1793

Las condiciones en las interfases de burbuja y de rocío se obtienen mediante el proceso iterativo que se explica a detalle en el capítulo 3. Realizando los cálculos correspondientes, la interfase de burbuja cuenta con una temperatura de 51.37 °C y una presión de 618.34 kPa, mientras que la interfase de rocío presenta una temperatura de 61.30 °C y una presión de 483.43 kPa.

Este procedimiento se repite para los siguientes dos incisos, de donde, al cambiar la presión del sistema, resultan los siguientes valores.

A 530 kPa:

Tabla S4.3. Resultados a 530 kPa.

Compuesto	K_i	x_i	y_i
Isobutano	1.6303	0.2043	0.3330
N-butano	1.1931	0.4372	0.5216
N-pentano	0.4055	0.3585	0.1454

$\Psi = 0.7437$, T burb = 53.69 °C, P burb = 618.34 kPa, T rocío = 63.58 °C, P rocío = 483.43 kPa.

A 580 kPa:

Tabla S4.4. Resultados a 580 kPa.

Compuesto	K_i	x_i	y_i
Isobutano	1.4897	0.2519	0.3752
N-butano	1.0902	0.4830	0.5266
N-pentano	0.3705	0.2651	0.0982

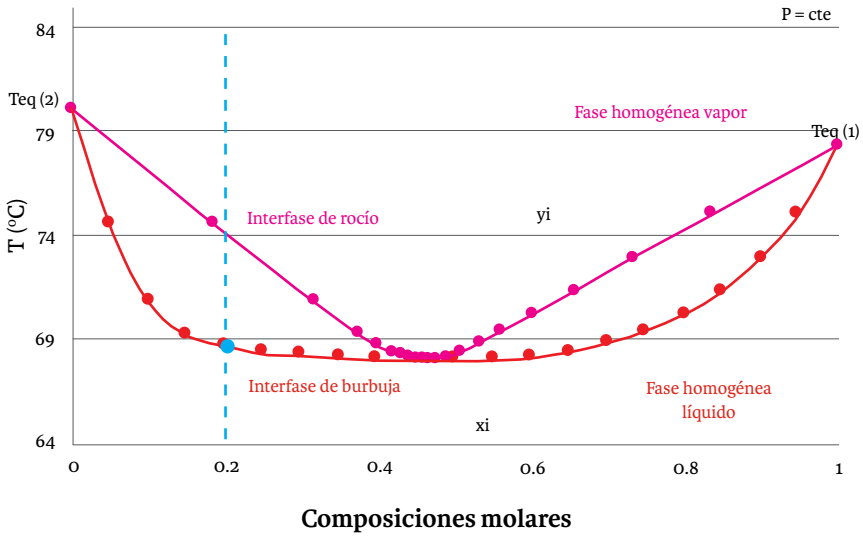
$\Psi = 0.3903$, T burb = 57.35 °C, P burb = 618.34 kPa, T rocío = 67.18 °C, P rocío = 483.43 kPa.

Ejercicio 4.02

La solución de este ejercicio se hace mediante la lectura del diagrama Txy de la mezcla etanol-benceno a 760 mmHg.

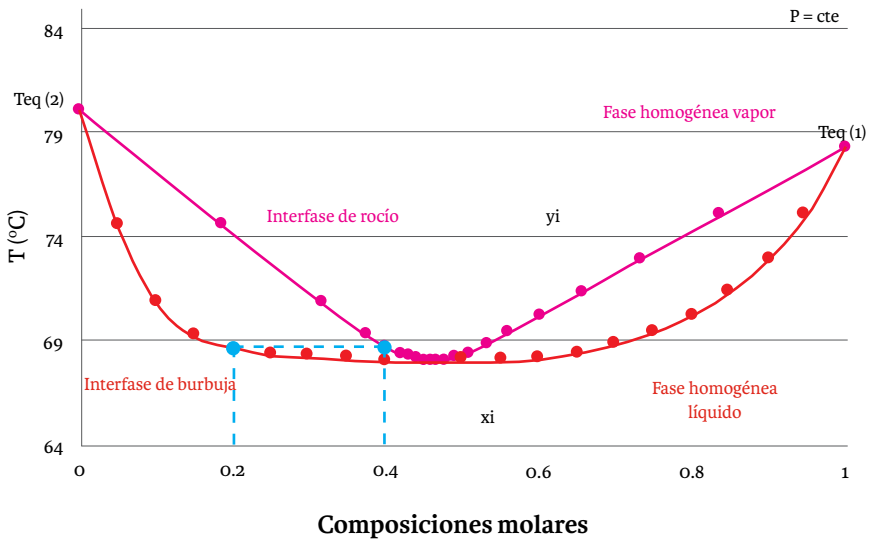
- a) Temperatura a la que inicia la vaporización. Para el primer inciso es necesario identificar la línea que representa la composición de la mezcla, en este caso, la línea azul punteada, la cual simboliza la composición molar del etanol del 20%. La temperatura a la que inicia el equilibrio líquido-vapor, es decir, el punto de burbuja, representa la temperatura a la que inicia la vaporización. Por lo que, leyendo el diagrama, se puede determinar que esta es aproximadamente de 68.7 °C.

Figura S4.1. Diagrama Txy para mezcla binaria etanol-benceno a 760 mmHg.



- b) Composición de la primera burbuja de vapor. Para determinar la composición de la primera burbuja de vapor lo único que se requiere hacer es leer la composición de la interfase de rocío, que se encuentra en equilibrio con la mezcla, trazando una línea horizontal en el punto que inicia la vaporización. En este caso, la composición se encuentra aproximadamente en $y = 0.4$.

Figura S4.2. Diagrama Txy para mezcla binaria etanol-benceno a 760 mmHg.



- c) Composición del líquido residual una vez que se ha evaporado el 20 % en moles. Para encontrar la composición del etanol en el líquido, cuando se ha evaporado el 20 % en moles, es importante identificar que esto representa que $\Psi = 0.20$ y $z = 0.20$, por la composición molar del etanol. De modo que, trazando una línea vertical hacia arriba iniciando en $z = 0.20$, como se muestra en la figura S4.3, se debe utilizar la *regla de la palanca*, la cual indica lo siguiente:

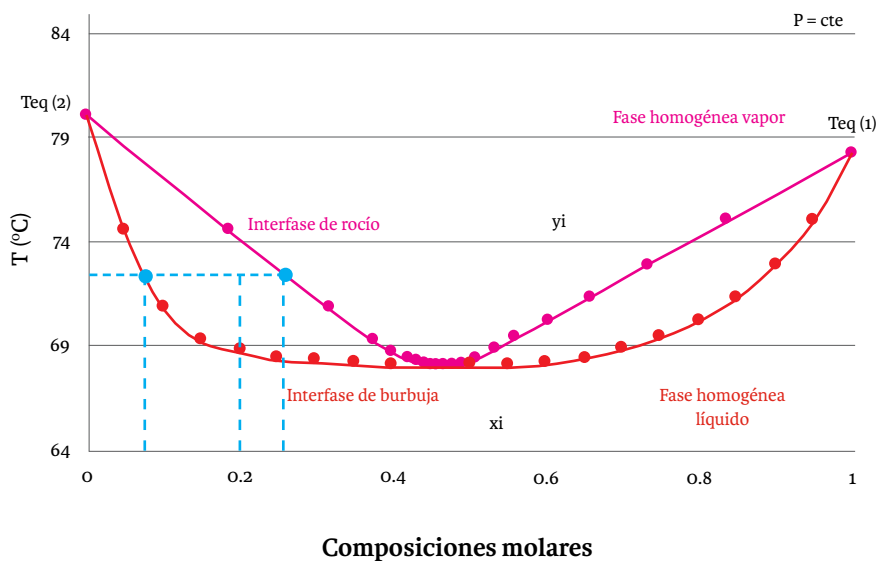
$$\Psi = \frac{z_i - x_i}{y_i - x_i}$$

De esta ecuación se tienen los valores de Ψ y de z_i , por lo que es necesario encontrar un punto dentro de la campana de equilibrio de la mezcla que satisfaga dicha ecuación con los valores de las composiciones x_i de y_i . Determinando que la composición de la interfase burbuja de $x_i = 0.155$ se encuentra en equilibrio con la interfase de rocío de $y_i = 0.375$, se resuelve la ecuación para comprobar si cumple con la restricción correspondiente.

$$\frac{0.20 - 0.155}{0.375 - 0.155} = 0.204$$

Dado que el resultado es prácticamente el valor de fracción vaporizada que se mencionó en el ejercicio, se determina que la fracción molar de etileno en el líquido es de 0.155 a una temperatura de 69 °C.

Figura S4.3. Diagrama Txy para mezcla binaria etanol-benceno a 760 mmHg.



- d) Composición del líquido residual una vez que se ha evaporado el 80 % en moles. La solución de este inciso es similar a la del inciso pasado, simplemente con la diferencia de que ahora la fracción vaporizada es de 0.80. Así que, nuevamente, se traza una línea vertical empezando en $z = 0.20$ y se ubica un punto que satisfaga la regla de la palanca.

En este caso, la composición de la interfase burbuja de $x_i = 0.08$ se encuentra en equilibrio con la interfase de rocío de $y_i = 0.23$ y se resuelve dicha ecuación. De este modo, la fracción molar de etileno en el líquido es de 0.08 a una temperatura de 72.3 °C.

Ejercicio 4.03

Para la solución de este problema, se emplea el procedimiento de Rachford-Rice, descrito por la siguiente ecuación:

$$\sum_i \frac{z_i(1 - K_i)}{1 + \psi(K_i - 1)} = 0$$

Se conocen las condiciones de la alimentación, por lo que se pueden determinar las constantes de equilibrio calculando las presiones de saturación con las constantes de Antoine de cada componente. Los resultados se muestran en la tabla a continuación:

$$K_i = \frac{P_i^{sat}}{P_{total}}$$

Tabla S4.5. Valores de la presión de saturación y constante de equilibrio.

Compuesto	A	B	C	P^{sat} , kPa	K_i
Benceno	14.1603	2948.78	-44.5633	134.8932	1.3313
Tolueno	14.2515	3242.38	-47.1806	54.0446	0.5334

No se conoce la fracción vaporizada, por lo que se calcula de manera iterativa. Se establece como criterio que la diferencia de las sumatorias de las composiciones sea igual a cero. Las composiciones en el líquido se calculan con base en la siguiente ecuación, mientras que las composiciones en el vapor se obtienen con la constante de equilibrio.

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \psi(K_i - 1)}$$

$$y_i = K_i x_i$$

El valor de la fracción vaporizada es aquel que cumple que las sumatorias de ambas composiciones sean igual a 1. Este es $\Psi = 0.2333$. Los resultados obtenidos de los flujos y composiciones de cada corriente se presentan a continuación en la tabla:

Tabla S4.6. Resultados de flujos y composiciones de cada corriente.

Compuesto	F	L	V	z_i	x_i	y_i
Benceno	63.00	44.8371	18.1629	0.63	0.5848	0.7785
Tolueno	37.00	31.8335	5.1665	0.37	0.4152	0.2215
Sum	100.00	76.6706	23.3294	1.00	1.0000	1.0000

Para la segunda parte, se realiza el mismo procedimiento, cambiando la temperatura a 70 °C y la presión a 0.5 atm. Los resultados son los siguientes y $\Psi = 0.4939$.

Tabla S4.7. Resultados a 70 °C y 0.5 atm.

Compuesto	F	L	V	z_i	x_i	y_i
Benceno	63.00	26.2727	36.7273	0.63	0.5191	0.7436
Tolueno	37.00	24.3355	12.6645	0.37	0.4809	0.2564
Sum	100.00	50.6083	49.3917	1.00	1.0000	1.0000

Ejercicio 4.04

El procedimiento es similar al del ejercicio anterior. Las composiciones en el líquido se calculan con base en la siguiente ecuación, mientras que las composiciones en el vapor se obtienen con la constante de equilibrio.

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \psi(K_i - 1)}$$

$$y_i = K_i x_i$$

Sin embargo, en este caso no se conoce la presión del sistema, por lo que la constante de equilibrio es una variable más y la presión se itera junto con la fracción vaporizada. Para ello, se empieza determinando el equilibrio a la temperatura del sistema, es decir, la interfase de burbuja y rocío a 130 °F, ya que la presión del sistema debe de encontrarse entre estas dos. Esto se resuelve como los ejercicios del capítulo 2, donde en la interfase de burbuja $z_i = x_i$, y en la interfase de rocío $z_i = y_i$. La presión de burbuja es de 2476.81 kPa y la de rocío de 396.05 kPa, de manera que la presión del sistema debe de encontrarse entre estos dos valores. Las constantes de Antoine empleadas son:

Tabla S4.8. Constantes de Antoine.

Compuesto	A	B	C
Etano	13.8797	1582.1800	-13.7622
Butano	13.9836	2292.4400	-27.8623
Pentano	13.9778	2554.6000	-36.2529

Por otra parte, se da un rango de fracción vaporizada dentro del cual se debe determinar en cuál es en el que la presión del sistema resulta ser la menor. Sin embargo, se puede prever que la presión mínima se da cuando la fracción vaporizada es mayor, como sucedió en el ejercicio anterior. Entonces, la fracción vaporizada es $\Psi = 0.48$ y la presión de equilibrio es de 114.42 psia. Los resultados se presentan a continuación en la tabla:

Tabla S4.9. Resultados de la solución del ejercicio 4.04.

Compuesto	P sat, kPa	K_i	F	L	V	z_i	x_i	y_i
Etano	6892.6904	8.7370	42.00	4.9006	35.0313	0.3231	0.0685	0.5988
Butano	564.1412	0.7151	43.00	27.3967	16.0291	0.3308	0.3832	0.2740
Pentano	182.9837	0.2319	45.00	39.2027	7.4396	0.3462	0.5483	0.1272
Sum			130.00	67.6000	62.4000	1.0000	1.0000	1.0000

Ejercicio 4.05

Este ejercicio se resuelve de manera similar al anterior. Las composiciones en el líquido se calculan con base en la siguiente ecuación, mientras que las composiciones en el vapor se obtienen con la constante de equilibrio.

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \psi(K_i - 1)}$$

$$y_i = K_i x_i$$

No obstante, en este problema se da una especificación más: la recuperación del octano. La recuperación es el porcentaje que se obtiene de ese componente en la corriente de producto con respecto a lo que se alimentó. Sabiendo que el octano es el componente más pesado, se espera que se recupere la mayor parte en el líquido. La recuperación es del 85 % y se alimentaron 25 kmol de octano, por lo que se espera que el flujo molar del octano en la corriente de líquido sea de 21.25 kmol. Este es otro criterio que debe de cumplirse, además de la sumatoria de las composiciones molares.

Entonces, se vuelve a calcular las presiones en las interfases de burbuja y rocío a 250 °F. Estas son 406.49 kPa y 199.93 kPa, respectivamente. Las constantes de Antoine empleadas son:

Tabla S4.10. Constantes de Antoine.

Compuesto	A	B	C
Pentano	13.9778	2554.6	-36.2529
Hexano	14.0568	2825.42	-42.7089
Heptano	13.9008	2932.72	-55.6356
Octano	14.2368	3304.16	-55.2278

Posteriormente, se itera la presión del sistema y la fracción vaporizada hasta que se cumplan los criterios establecidos. La fracción vaporizada es $\Psi = 0.38$ y la presión de equilibrio es de 44.94 psia. Los resultados se presentan a continuación en la tabla:

Tabla S4.11. Resultados de la solución del ejercicio 4.05.

Compuesto	P sat, kPa	K _i	F	L	V	z _i	x _i	y _i
Pentano	936.5561	3.0228	25.00	8.7637	16.2363	0.2500	0.1414	0.4273
Hexano	411.5023	1.3281	25.00	13.7815	11.2185	0.2500	0.2223	0.2952
Heptano	188.6968	0.6090	25.00	18.2046	6.7954	0.2500	0.2936	0.1788
Octano	89.2082	0.2879	25.00	21.2500	3.7500	0.2500	0.3427	0.0987
Sum			100.00	61.9998	38.0002	1.0000	1.0000	1.0000

Ejercicio 4.06

Lo primero que se debe realizar es el cálculo de las presiones de saturación de cada compuesto en la mezcla mediante la ecuación de Antoine, utilizando las constantes de Smith que se presentan a continuación:

Tabla S4.12. Presiones de saturación.

Compuesto	Fórmula	A	B	C	P ^{sat} , kPa
Butano	C ₄ H ₁₀	13.6608	2154.7	238.789	1940.006709
Hexano	C ₆ H ₁₄	13.8193	2696.04	224.317	355.6010655

Una vez teniendo dichos valores, se calcula la constante K_i , por lo que, sustituyendo los valores de la presión del sistema y las presiones de saturación previamente calculados en la ecuación que se muestra a continuación, se obtiene:

$$K_i = \frac{P_i^{sat}}{P_{total}}$$

Tabla S4.13. Valores de la constante K_i .

Compuesto	K_i
Butano	2.7714
Hexano	0.5080

Para poder calcular las composiciones en la fase líquida x_i y y_i vapor, es necesario suponer un valor para la fracción vaporizada ψ y así poder utilizar la ecuación de Rachford-Rice que se muestra a continuación:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \psi(K_i - 1)}$$

Sustituyendo los datos correspondientes se obtienen las siguientes ecuaciones para cada uno de los componentes en la mezcla. Suponga un valor de fracción vaporizada de 0.5.

$$x_1 = \frac{0.3}{1 + 0.5(2.7714 - 1)}$$
$$x_2 = \frac{0.7}{1 + 0.5(0.5080 - 1)}$$

Con estos datos, se calcula la composición en la fase vapor y_i mediante la ley de Raoult, como se muestra a continuación:

$$y_i = x_i \cdot K_i$$

Es importante recordar que se debe cumplir que $\sum x_i = 1$ y $\sum y_i = 1$. Por lo que, dado que el valor de fracción vaporizada es un valor supuesto, se debe realizar un método iterativo hasta alcanzar el valor adecuado que permita que la suma de ambas composiciones sea igual a 1. Al hacer esto, se obtiene que la fracción vaporizada a 115 °C y 700 kPa es de 0.215, y las composiciones de líquido y vapor se muestran a continuación:

Tabla S4.14. Composiciones de líquido y vapor.

Compuesto	x_i	y_i
Isobutano	0.2174	0.6024
N-butano	0.7826	0.3976

Las condiciones en las interfases de burbuja y de rocío se obtienen mediante el proceso iterativo que se explica a detalle en el capítulo 3. Realizando los cálculos correspondientes, la interfase de burbuja cuenta con una temperatura de 106.22 °C y una presión de 830.93 kPa, mientras que la interfase de rocío presenta una temperatura de 133.19 °C y una presión de 109.63 kPa.

Solucionario

5

Capítulo

5. Capítulo 5: solución de ejercicios

Ejercicio 5.01

Para determinar los parámetros de interacción binaria utilizando la ecuación de Margules, se debe empezar suponiendo dos valores arbitrarios para A_{12} y A_{21} . Con estos valores y los datos experimentales proporcionados por el problema, se pueden calcular los coeficientes de actividad mediante las siguientes ecuaciones:

$$\ln \ln (y_1) = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]$$

$$\ln \ln (y_2) = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]$$

Como se puede observar, ambas ecuaciones representan el logaritmo natural de los coeficientes de actividad, por lo que es necesario despejarlas para obtener el valor adecuado. Posteriormente, se calcula el lado derecho de la ecuación de la ley de Raoult modificada para cada uno de los componentes en la mezcla, multiplicando su composición por su coeficiente de actividad correspondiente y su presión parcial:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat}$$

Una vez que se han obtenido los valores de $x_i \gamma_i P_i^{sat}$, y $x_2 \gamma_2 P_2^{sat}$ para cada composición en la mezcla se puede calcular la presión total sumando, ambos. Finalmente, se calculan las composiciones de y despejando de la ley de Raoult modificada, utilizando la siguiente ecuación:

$$y_{cal,i} = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P}$$

Dado que los parámetros de interacción binaria fueron supuestos se deben estimar, de tal forma que la diferencia entre las fracciones molares de la fase gaseosa y las presiones tengan valores cercanos a los experimentales. Por esta razón, se utilizan las siguientes *funciones objetivo* para determinar el error entre ellas:

$$y \text{ fun} = \frac{(y_{exp} - y_{cal})^2}{0.0001}$$

$$P \text{ fun} = \frac{(P_{exp} - P_{cal})^2}{0.071}$$

$$\text{Función objetivo} = \sum y \text{ fun} + \sum P \text{ fun}$$

Se pueden utilizar las herramientas de análisis de datos en Excel, como Solver, para minimizar el valor de la función objetivo modificando los parámetros de interacción binaria. Para este ejercicio los parámetros de interacción binaria A_{12} y A_{21} son iguales a 2.48640 y 2.04793, respectivamente.

Para calcular la energía libre de Gibbs de exceso para una mezcla binaria, el modelo de Margules lo hace con la siguiente ecuación:

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

Una vez calculado el lado izquierdo de la ecuación, se despeja para la energía libre de Gibbs de exceso multiplicado por las dos fracciones molares en fase líquida. A continuación, se presentan las siguientes tablas con todos los resultados:

Tabla S5.1. Resultados del ejercicio 5.01.

P (mmHg)	x_1	x_2	$y_{1 \text{ Exp}}$	$y_{2 \text{ Exp}}$
97.70	0.00000	1.00000	0.00000	1.00000
132.20	0.05000	0.95000	0.28100	0.71900
137.40	0.10000	0.90000	0.31700	0.68300
138.90	0.15000	0.85000	0.32800	0.67200
139.40	0.20000	0.80000	0.33400	0.66600
139.70	0.25000	0.75000	0.33800	0.66200
139.80	0.30000	0.70000	0.34100	0.65900
139.80	0.35000	0.65000	0.34300	0.65700
139.80	0.40000	0.60000	0.34600	0.65400
139.70	0.45000	0.55000	0.34800	0.65200
139.40	0.50000	0.50000	0.35100	0.64900
139.10	0.55000	0.45000	0.35500	0.64500
138.40	0.60000	0.40000	0.36000	0.64000
137.50	0.65000	0.35000	0.36600	0.63400
136.10	0.70000	0.30000	0.37400	0.62600
133.80	0.75000	0.25000	0.38500	0.61500
130.20	0.80000	0.20000	0.40200	0.59800
124.40	0.85000	0.15000	0.42900	0.57100
114.30	0.90000	0.10000	0.47900	0.52100
95.90	0.95000	0.05000	0.58900	0.41100
59.00	1.00000	0.00000	1.00000	0.00000

Tabla S5.2. Resultados del ejercicio 5.01.

$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	γ_1	γ_2	$G^E/x_1 x_2 RT$	G^E/RT
2.48640	0.00000	12.01796	1.00000	2.48640	0.00000
2.20441	0.00720	9.06486	1.00723	2.46448	0.11706
1.94295	0.02837	6.97933	1.02878	2.44255	0.21983
1.70139	0.06285	5.48154	1.06487	2.42063	0.30863
1.47905	0.10998	4.38877	1.11626	2.39871	0.38379
1.27528	0.16910	3.57971	1.18424	2.37678	0.44565
1.08943	0.23956	2.97257	1.27069	2.35486	0.49452
0.92083	0.32070	2.51137	1.37809	2.33294	0.53074
0.76882	0.41186	2.15723	1.50962	2.31101	0.55464
0.63276	0.51238	1.88281	1.66925	2.28909	0.56655
0.51198	0.62160	1.66860	1.86191	2.26717	0.56679
0.40583	0.73887	1.50054	2.09357	2.24524	0.55570
0.31364	0.86353	1.36839	2.37153	2.22332	0.53360
0.23476	0.99493	1.26460	2.70453	2.20140	0.50082
0.16853	1.13240	1.18356	3.10308	2.17947	0.45769
0.11429	1.27528	1.12108	3.57971	2.15755	0.40454
0.07139	1.42292	1.07400	4.14924	2.13562	0.34170
0.03917	1.57467	1.03995	4.82914	2.11370	0.26950
0.01697	1.72986	1.01712	5.63984	2.09178	0.18826
0.00413	1.88783	1.00414	6.60502	2.06985	0.09832
0.00000	2.04793	1.00000	7.75184	2.04793	0.00000

Tabla S5.3. Resultados del ejercicio 5.01.

P_{Total}	$x_1 \gamma_1 P_{sat}^1$	$x_2 \gamma_2 P_{sat}^2$	$y_{1 Calc}$	$y_{2 Calc}$	y_{fun}	P_{fun}
13.02560	0.00000	13.02560	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000
16.02898	3.56522	12.46376	0.22242	0.77758	34.31230	35.88678
17.55036	5.48996	12.06040	0.31281	0.68719	0.17543	8.31029
18.25764	6.46769	11.78995	0.35425	0.64575	6.88836	0.95827
18.53634	6.90443	11.63191	0.37248	0.62752	14.80763	0.03354
18.60860	7.03951	11.56909	0.37829	0.62171	16.23567	0.00385
18.60074	7.01468	11.58606	0.37712	0.62288	13.04548	0.02004
18.58184	6.91406	11.66778	0.37209	0.62791	8.46046	0.04516
18.58571	6.78753	11.79819	0.36520	0.63480	3.68686	0.03920
18.62323	6.66458	11.95865	0.35786	0.64214	0.97297	0.00005

Tabla S5.3. Resultados del ejercicio 5.01 (continuación).

P_{Total}	$x_1 y_1 P_{\text{sat}}$	$x_2 y_2 P_{\text{sat}}$	$y_{1 \text{ Calc}}$	$y_{2 \text{ Calc}}$	y_{fun}	P_{fun}
18.68882	6.56261	12.12621	0.35115	0.64885	0.00023	0.15141
18.76334	6.49181	12.27152	0.34598	0.65402	0.81288	0.67056
18.81452	6.45829	12.35623	0.34326	0.65674	2.80197	1.85286
18.79565	6.46580	12.32984	0.34401	0.65599	4.83768	3.02999
18.64280	6.51695	12.12586	0.34957	0.65043	5.96871	3.48781
18.27079	6.61383	11.65695	0.36199	0.63801	5.29482	2.63162
17.56776	6.75851	10.80925	0.38471	0.61529	2.98913	0.61636
16.38859	6.95323	9.43536	0.42427	0.57573	0.22351	0.54501
14.54682	7.20059	7.34623	0.49499	0.50501	2.55812	6.74309
11.80538	7.50367	4.30171	0.63561	0.36439	21.72887	13.53317
7.86602	7.86602	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	0.00000
					$\Sigma \text{ Fun}$	78.55906

Por último, se presenta un diagrama PTxy donde se comparan las composiciones experimentales contra las calculadas mediante el modelo de Margules y el diagrama obtenido al graficar los valores en función de x_1 .

Figura S5.1. Solución del ejercicio 5.01.

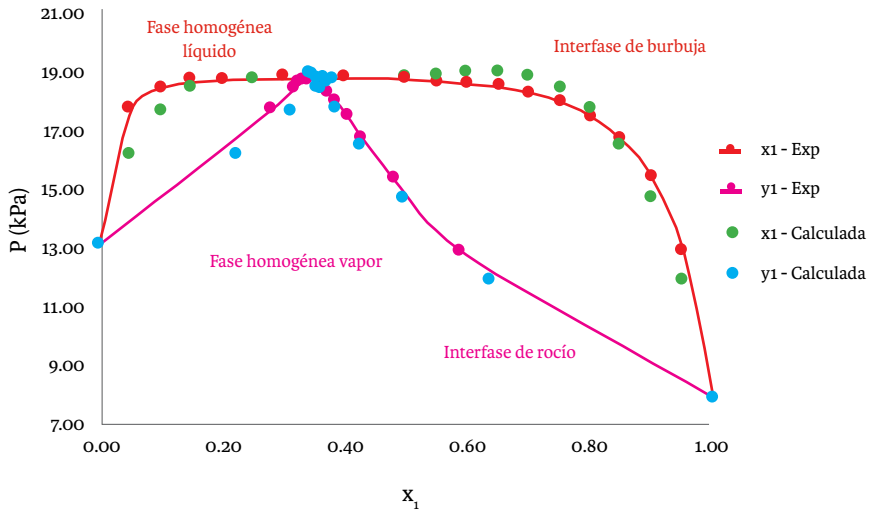
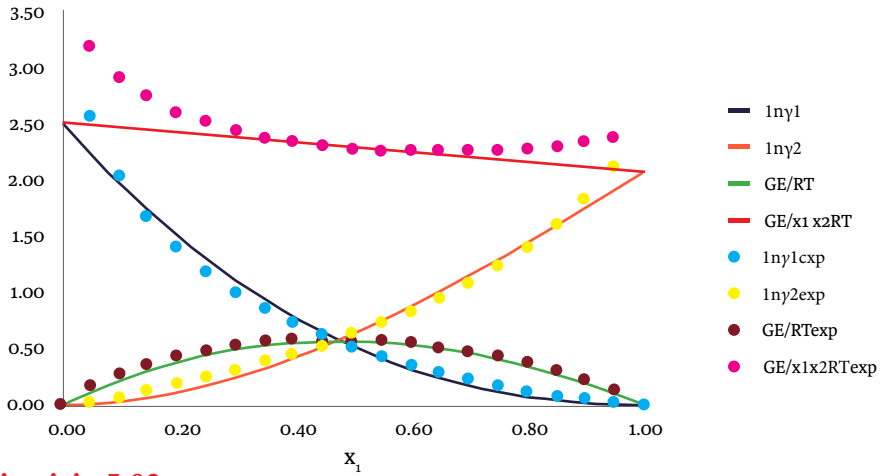


Figura S5.1. Solución del ejercicio 5.01 (continuación).



Ejercicio 5.02

Para determinar los parámetros de interacción binaria utilizando la ecuación de Van Laar, se debe empezar suponiendo dos valores arbitrarios para A'_{12} y A'_{21} . Con estos valores y los datos experimentales proporcionados por el problema, se pueden calcular los coeficientes de actividad mediante las siguientes ecuaciones:

$$\ln \ln \gamma_1 = A'_{12} \left(1 + \frac{x_1 A'_{12}}{x_2 A'_{21}} \right)^{-2}$$

$$\ln \ln \gamma_2 = A'_{21} \left(1 + \frac{x_2 A'_{21}}{x_1 A'_{12}} \right)^{-2}$$

Como se puede observar, ambas ecuaciones representan el logaritmo natural de los coeficientes de actividad, por lo que es necesario despejarlas para obtener el valor adecuado. Posteriormente, se calcula el lado derecho de la ecuación de la ley de Raoult modificada para cada uno de los componentes en la mezcla, multiplicando su composición por su coeficiente de actividad correspondiente y su presión parcial.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat}$$

Una vez que se han obtenido los valores de $x_1 \gamma_1 P_1^{sat}$ y $x_2 \gamma_2 P_2^{sat}$ para cada composición en la mezcla se puede calcular la presión total sumando ambos. Finalmente, en la mezcla se calculan las composiciones de y despejando de la ley de Raoult modificada, utilizando la siguiente ecuación:

$$y_{cal,i} = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P}$$

Dado que los parámetros de interacción binaria fueron supuestos, se deben estimar de tal forma que la diferencia entre las fracciones molares de la fase gaseosa y las presiones tengan valores cercanos a los experimentales. Por esta razón, se utilizan las siguientes funciones objetivo para determinar el error entre ellas:

$$y \text{ fun} = \frac{(y_{exp} - y_{cal})^2}{0.0001}$$

$$P \text{ fun} = \frac{(P_{exp} - P_{cal})^2}{0.071}$$

$$\text{Función objetivo} = \sum y \text{ fun} + \sum P \text{ fun}$$

Se pueden utilizar las herramientas de análisis de datos en Excel, como Solver, para minimizar el valor de la función objetivo modificando los parámetros de interacción binaria. Para este ejercicio los parámetros de interacción binaria A'_{12} y A'_{21} son iguales a 2.5569 y 2.0330, respectivamente.

Para calcular la energía libre de Gibbs de exceso para una mezcla binaria, el modelo de Van Laar lo hace con la siguiente ecuación:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{A'_{12} A'_{21}}{x_1 A'_{12} + x_2 A'_{21}}$$

Una vez calculado el lado izquierdo de la ecuación, se despeja para la energía libre de Gibbs de exceso multiplicado por las dos fracciones molares en fase líquida. A continuación, se presentan las siguientes tablas con todos los resultados:

Tabla S5.4. Resultados del ejercicio 5.02.

P (mmHg)	x_1	x_2	$y_{1 \text{ Exp}}$	$y_{2 \text{ Exp}}$
97.70	0.00000	1.00000	0.00000	1.00000
132.20	0.05000	0.95000	0.28100	0.71900
137.40	0.10000	0.90000	0.31700	0.68300
138.90	0.15000	0.85000	0.32800	0.67200
139.40	0.20000	0.80000	0.33400	0.66600
139.70	0.25000	0.75000	0.33800	0.66200
139.80	0.30000	0.70000	0.34100	0.65900
139.80	0.35000	0.65000	0.34300	0.65700
139.80	0.40000	0.60000	0.34600	0.65400
139.70	0.45000	0.55000	0.34800	0.65200
139.40	0.50000	0.50000	0.35100	0.64900
139.10	0.55000	0.45000	0.35500	0.64500
138.40	0.60000	0.40000	0.36000	0.64000
137.50	0.65000	0.35000	0.36600	0.63400
136.10	0.70000	0.30000	0.37400	0.62600
133.80	0.75000	0.25000	0.38500	0.61500
130.20	0.80000	0.20000	0.40200	0.59800
124.40	0.85000	0.15000	0.42900	0.57100
114.30	0.90000	0.10000	0.47900	0.52100
95.90	0.95000	0.05000	0.58900	0.41100
59.00	1.00000	0.00000	1.00000	0.00000

Tabla S5.5. Resultados del ejercicio 5.02.

$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	γ_1	γ_2	$G^E/x_1 x_2 RT$	G^E/RT
2.55690	0.00000	12.89572	1.00000	2.55690	0.00000
2.24926	0.00784	9.48075	1.00787	2.52437	0.11991
1.96833	0.03056	7.15874	1.03103	2.49266	0.22434
1.71242	0.06707	5.54233	1.06937	2.46174	0.31387
1.47994	0.11633	4.39266	1.12337	2.43158	0.38905
1.26942	0.17739	3.55881	1.19410	2.40214	0.45040
1.07952	0.24937	2.94326	1.28322	2.37341	0.49842
0.90894	0.33145	2.48168	1.39299	2.34536	0.53357
0.75649	0.42286	2.13079	1.52632	2.31797	0.55631
0.62107	0.52289	1.86092	1.68690	2.29120	0.56707
0.50163	0.63090	1.65141	1.87929	2.26505	0.56626
0.39720	0.74625	1.48766	2.10908	2.23949	0.55427

Tabla S5.5. Resultados del ejercicio 5.02 (continuación).

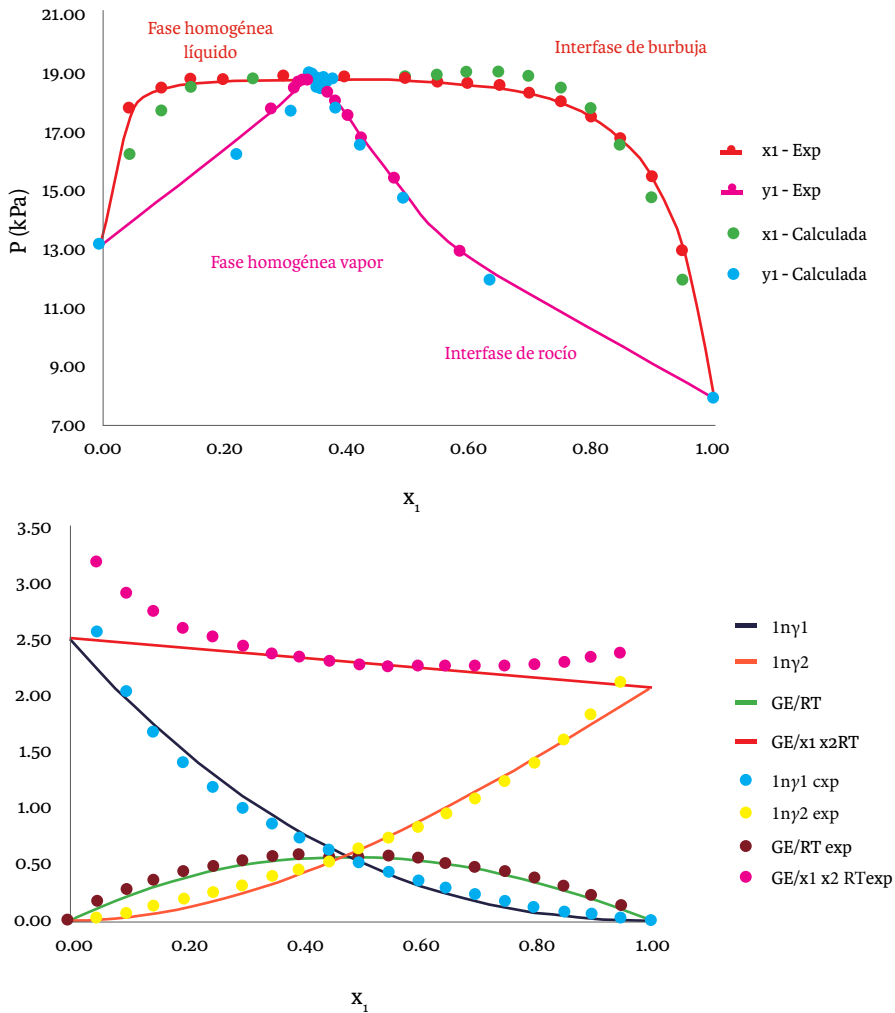
$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	γ_1	γ_2	$G^E/x_1 x_2 RT$	G^E/RT
0.30687	0.86839	1.35917	2.38307	2.21450	0.53148
0.22979	0.99678	1.25834	2.70955	2.19006	0.49824
0.16516	1.13093	1.17958	3.09854	2.16616	0.45489
0.11223	1.27038	1.11877	3.56220	2.14277	0.40177
0.07030	1.41469	1.07283	4.11522	2.11988	0.33918
0.03871	1.56347	1.03947	4.77538	2.09747	0.26743
0.01685	1.71635	1.01699	5.56417	2.07553	0.18680
0.00413	1.87297	1.00413	6.50758	2.05405	0.09757
0.00000	2.03301	1.00000	7.63701	2.03301	0.00000

Tabla S5.6. Resultados del ejercicio 5.02.

$x_1 \gamma_1 P_1^{sat}$	$x_2 \gamma_2 P_2^{sat}$	P_{Total}	y_1^{Calc}	y_2^{Calc}	y_{fun}	P_{fun}
0.00000	13.02560	13.02560	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000
3.72879	12.47166	16.20045	0.23017	0.76983	25.84131	28.59092
5.63108	12.08685	17.71793	0.31782	0.68218	0.00669	5.07997
6.53942	11.83981	18.37922	0.35580	0.64420	7.73109	0.27312
6.91055	11.70603	18.61658	0.37120	0.62880	13.84145	0.01393
6.99841	11.66541	18.66382	0.37497	0.62503	13.66924	0.02108
6.94552	11.70030	18.64582	0.37250	0.62750	9.92081	0.00076
6.83234	11.79390	18.62624	0.36681	0.63319	5.67031	0.00211
6.70433	11.92873	18.63306	0.35981	0.64019	1.90665	0.00041
6.58710	12.08510	18.67221	0.35278	0.64722	0.22808	0.03121
6.49502	12.23946	18.73448	0.34669	0.65331	0.18595	0.31412
6.43606	12.36241	18.79847	0.34237	0.65763	1.59479	0.90388
6.41475	12.41638	18.83112	0.34065	0.65935	3.74580	2.02641
6.43378	12.35272	18.78650	0.34247	0.65753	5.53754	2.91168
6.49504	12.10811	18.60315	0.34914	0.65086	6.18191	2.95409
6.60021	11.59995	18.20016	0.36265	0.63735	4.99704	1.84188
6.75114	10.72064	17.47178	0.38640	0.61360	2.43287	0.18049
6.95003	9.33032	16.28036	0.42690	0.57310	0.04423	1.30972
7.19970	7.24766	14.44737	0.49834	0.50166	3.74040	8.82090
7.50361	4.23825	11.74186	0.63905	0.36095	25.04760	15.34392
7.86602	0.00000	7.86602	1.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				ΣFun	132.32377	70.62060

Por último, se presenta un diagrama PTxy donde se comparan las composiciones experimentales contra las calculadas, mediante el modelo de Van Laar y el diagrama obtenido al graficar los valores en función de x_1 .

Figura S5.2. Solución del ejercicio 5.02.



Ejercicio 5.03

Para determinar los parámetros de interacción binaria utilizando la ecuación de Wilson se debe empezar suponiendo dos valores arbitrarios para a_{12} y a_{21} . Con estos valores se calculan los coeficientes de actividad Λ_{12} y Λ_{21} mediante la siguiente ecuación:

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^{sat}}{V_i^{sat}} \exp \exp \left[-\frac{a_{ij}}{RT} \right]$$

V_i^{sat} y V_j^{sat} son los volúmenes molares de saturación de los componentes puros, los cuales a su vez se calculan con la expresión a continuación:

$$V_i^{sat} = V_c Z_c^{(1-T_c)0.2857}$$

Los valores críticos se obtuvieron de Smith *et al.* (2007) y se presentan en las siguientes tablas para los compuestos de etanol y ciclohexano, así como el resultado de los volúmenes molares de saturación.

Tabla S5.7. Valores críticos del etanol y ciclohexano.

Etanol		Ciclohexano	
Vc (m³/kg)	167.000	Vc (m³/kg)	308.000
Tc (K)	513.900	Tc (K)	553.600
Tr	0.580	Tr	0.539
Zc	0.240	Zc	0.273
$V^{s.at}$ (m³/kg)	54.833	$V^{s.at}$ (m³/kg)	108.767

Con estos valores y los datos experimentales proporcionados por el problema, se pueden calcular los coeficientes de actividad mediante las siguientes ecuaciones:

$$\ln \gamma_1 = -\ln \ln (x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln \ln (x_2 + \Lambda_{21} x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} \right)$$

Como se puede observar, ambas ecuaciones representan el logaritmo natural de los coeficientes de actividad, por lo que es necesario despejarlas para obtener el valor adecuado. Posteriormente, se calcula el lado derecho de la ecuación de la ley de Raoult modificada para cada uno de los componentes en la mezcla, multiplicando su composición por su coeficiente de actividad correspondiente y su presión parcial.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat}$$

Una vez que se han obtenido los valores de $x_1 \gamma_1 P_1^{sat}$ y $x_2 \gamma_2 P_2^{sat}$ para cada composición en la mezcla se puede calcular la presión total sumando ambos. Finalmente, en la mezcla se calculan las composiciones de y despejando de la ley de Raoult modificada, utilizando la siguiente ecuación:

$$y_{cal,i} = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P}$$

Dado que los parámetros de interacción binaria fueron supuestos, se deben estimar de tal forma que la diferencia entre las fracciones molares de la fase gaseosa y las presiones tengan valores cercanos a los experimentales. Por esta razón, se utilizan las siguientes funciones objetivo para determinar el error entre ellas:

$$y \text{ fun} = \frac{(y_{exp} - y_{cal})^2}{0.0001}$$

$$P \text{ fun} = \frac{(P_{exp} - P_{cal})^2}{0.071}$$

$$\text{Función objetivo} = \sum y \text{ fun} + \sum P \text{ fun}$$

Se pueden utilizar las herramientas de análisis de datos en Excel, como Solver, para minimizar el valor de la función objetivo modificando los parámetros de interacción binaria. Para este ejercicio las energías de interacción a_{12} y a_{21} son iguales a 876.098 y 2019.101, respectivamente. Por lo tanto, los parámetros de interacción binaria son:

Tabla S5.8. Parámetros de interacción binaria.

Λ_{12}	0.06236
Λ_{21}	0.22325

Para calcular la energía libre de Gibbs de exceso para una mezcla binaria, el modelo de Wilson lo hace con la siguiente ecuación:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln \ln (x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln \ln (x_2 + \Lambda_{21}x_1)$$

A continuación, se presentan las siguientes tablas con todos los resultados:

Tabla S5.9. Resultados del ejercicio 5.03.

P (mmHg)	x_1	x_2	$y_{1 \text{ Exp}}$	$y_{2 \text{ Exp}}$
97.70	0.00000	1.00000	0.00000	1.00000
132.20	0.05000	0.95000	0.28100	0.71900
137.40	0.10000	0.90000	0.31700	0.68300
138.90	0.15000	0.85000	0.32800	0.67200
139.40	0.20000	0.80000	0.33400	0.66600
139.70	0.25000	0.75000	0.33800	0.66200
139.80	0.30000	0.70000	0.34100	0.65900
139.80	0.35000	0.65000	0.34300	0.65700
139.80	0.40000	0.60000	0.34600	0.65400
139.70	0.45000	0.55000	0.34800	0.65200
139.40	0.50000	0.50000	0.35100	0.64900
139.10	0.55000	0.45000	0.35500	0.64500
138.40	0.60000	0.40000	0.36000	0.64000
137.50	0.65000	0.35000	0.36600	0.63400
136.10	0.70000	0.30000	0.37400	0.62600
133.80	0.75000	0.25000	0.38500	0.61500
130.20	0.80000	0.20000	0.40200	0.59800
124.40	0.85000	0.15000	0.42900	0.57100
114.30	0.90000	0.10000	0.47900	0.52100
95.90	0.95000	0.05000	0.58900	0.41100
59.00	1.00000	0.00000	1.00000	0.00000

Tabla S5.10. Resultados del ejercicio 5.03.

$\ln y_1$	$\ln y_2$	γ_1	γ_2	G^E/RT	$G^E/x_1 x_2 RT$
3.55158	0.00000	34.86838	1.00000	0.00000	3.55158
2.53583	0.02268	12.62694	1.02294	0.14834	3.12296
1.99874	0.06512	7.37977	1.06729	0.25848	2.87203
1.64084	0.11570	5.15949	1.12266	0.34447	2.70176
1.37494	0.17178	3.95482	1.18742	0.41241	2.57759
1.16461	0.23263	3.20466	1.26192	0.46563	2.48335
0.99139	0.29819	2.69499	1.34741	0.50615	2.41023
0.84474	0.36869	2.32737	1.44584	0.53531	2.35300
0.71808	0.44460	2.05050	1.55987	0.55400	2.30831
0.60711	0.52658	1.83511	1.69312	0.56281	2.27400
0.50885	0.61544	1.66337	1.85047	0.56215	2.24858

Tabla S5.10. Resultados del ejercicio 5.03 (continuación).

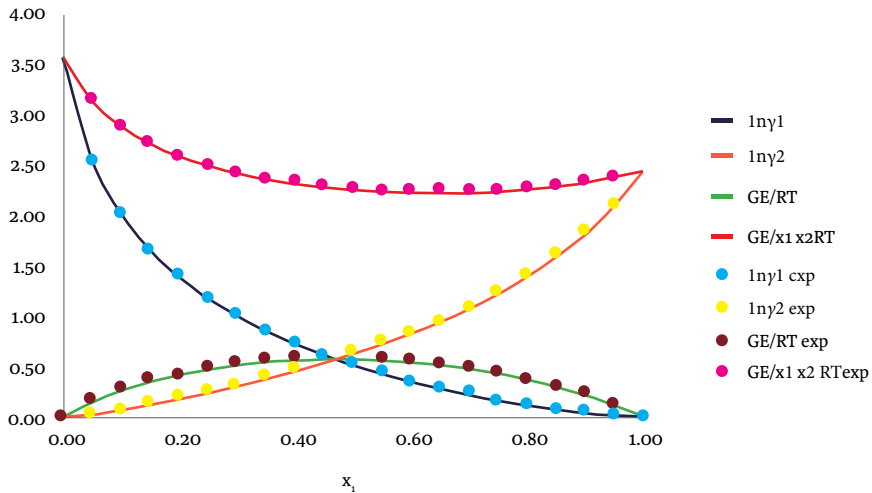
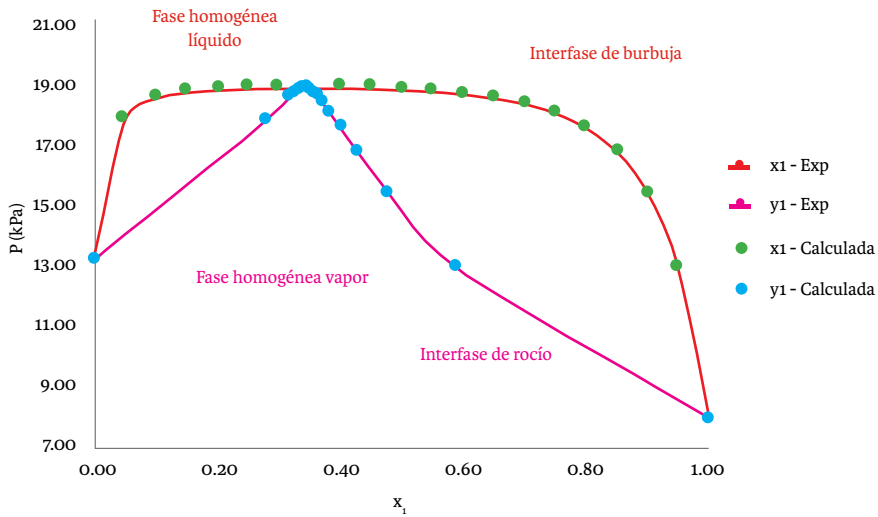
$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	γ_1	γ_2	G^E/RT	$G^E/x_1 x_2 RT$
0.42123	0.71228	1.52383	2.03863	0.55220	2.23111
0.34276	0.81845	1.40883	2.26698	0.53304	2.22099
0.27243	0.93573	1.31315	2.54906	0.50458	2.21794
0.20954	1.06642	1.23312	2.90497	0.46661	2.22194
0.15377	1.21364	1.16622	3.36571	0.41874	2.23326
0.10509	1.38161	1.11081	3.98131	0.36039	2.25246
0.06390	1.57634	1.06598	4.83723	0.29076	2.28051
0.03115	1.80665	1.03164	6.09004	0.20870	2.31888
0.00870	2.08614	1.00874	8.05380	0.11257	2.36989
0.00000	2.43710	1.00000	11.43985	0.00000	2.43710

Tabla S5.11. Resultados del ejercicio 5.03.

$x_1 \gamma_1 P^{\text{sat}}$	$x_2 \gamma_2 P^{\text{sat}}$	P_{Total}	$y_1 \text{ Calc}$	$y_2 \text{ Calc}$	$y \text{ fun}$	$P \text{ fun}$
0.00000	13.02560	13.02560	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000
4.96619	12.65821	17.62440	0.28178	0.71822	0.00607	0.00001
5.80494	12.51185	18.31678	0.31692	0.68308	0.00007	0.00004
6.08769	12.42986	18.51756	0.32875	0.67125	0.00566	0.00001
6.22174	12.37350	18.59524	0.33459	0.66541	0.00345	0.00144
6.30199	12.32794	18.62993	0.33827	0.66173	0.00074	0.00032
6.35965	12.28559	18.64525	0.34109	0.65891	0.00008	0.00065
6.40750	12.24139	18.64888	0.34359	0.65641	0.00344	0.00153
6.45170	12.19097	18.64266	0.34607	0.65393	0.00005	0.00025
6.49576	12.12968	18.62544	0.34876	0.65124	0.00574	0.00000
6.54207	12.05176	18.59383	0.35184	0.64816	0.00707	0.00106
6.59256	11.94944	18.54200	0.35555	0.64445	0.00300	0.00014
6.64915	11.81150	18.46066	0.36018	0.63982	0.00032	0.00110
6.71400	11.62107	18.33508	0.36618	0.63382	0.00034	0.00015
6.78980	11.35171	18.14150	0.37427	0.62573	0.00072	0.00019
6.88014	10.96009	17.84023	0.38565	0.61435	0.00427	0.00004
6.99013	10.37178	17.36191	0.40261	0.59739	0.00376	0.00016
7.12729	9.45117	16.57846	0.42991	0.57009	0.00833	0.00066
7.30340	7.93264	15.23604	0.47935	0.52065	0.00123	0.00010
7.53799	5.24528	12.78327	0.58968	0.41032	0.00457	0.00008
7.86602	0.00000	7.86602	1.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				$\Sigma \text{ Fun}$	0.05890	0.00793

Por último, se presenta un diagrama PTxy donde se comparan las composiciones experimentales contra las calculadas mediante el modelo de Wilson y el diagrama obtenido al graficar los valores en función de x_1 .

Figura S5.3. Solución del ejercicio 5.03.



Ejercicio 5.04

Para determinar los parámetros de interacción binaria utilizando la ecuación de NRTL, se debe empezar suponiendo tres valores arbitrarios para α , b_{12} y b_{21} . Con estos valores se calculan los parámetros de interacción binaria G_{12} , G_{21} , τ_{12} y τ_{21} , mediante las siguientes definiciones:

$$G_{12} = \exp \exp (-\alpha \tau_{12})$$

$$G_{21} = \exp \exp (-\alpha \tau_{21})$$

$$\tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT}$$

$$\tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT}$$

Con estos valores y los datos experimentales proporcionados por el problema, se pueden calcular los coeficientes de actividad mediante las siguientes ecuaciones:

$$\ln \gamma_1 = \frac{x_2^2 \tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{x_1^2 \tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{x_1^2 \tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} + \frac{x_2^2 \tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2}$$

Como se puede observar, ambas ecuaciones representan el logaritmo natural de los coeficientes de actividad, por lo que es necesario despejarlas para obtener el valor adecuado. Posteriormente, se calcula el lado derecho de la ecuación de la ley de Raoult modificada para cada uno de los componentes en la mezcla, multiplicando su composición por su coeficiente de actividad correspondiente y su presión parcial.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat}$$

Una vez que se han obtenido los valores de $x_1 \gamma_1 P_1^{sat}$, y $x_2 \gamma_2 P_2^{sat}$ para cada composición en la mezcla se puede calcular la presión total sumando ambos. Finalmente, se calculan las composiciones de y despejando de la ley de Raoult modificada, utilizando la siguiente ecuación:

$$y_{cal,i} = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P}$$

Dado que los parámetros de interacción binaria fueron supuestos, se deben estimar de tal forma que la diferencia entre las fracciones molares de la fase gaseosa y las presiones tengan valores cercanos a los experimentales. Por esta razón, se utilizan las siguientes funciones objetivo para determinar el error entre ellas:

$$y \text{ fun} = \frac{(y_{exp} - y_{cal})^2}{0.0001}$$

$$P \text{ fun} = \frac{(P_{exp} - P_{cal})^2}{0.071}$$

$$\text{Función objetivo} = \sum y \text{ fun} + \sum P \text{ fun}$$

Se pueden utilizar las herramientas de análisis de datos en Excel, como Solver, para minimizar el valor de la función objetivo modificando los parámetros de interacción binaria. Para este ejercicio los parámetros de energía de interacción α , b_{12} y b_{21} son iguales a 0.4609, 4056.4183 y 5944.5323, respectivamente. Por lo tanto, los parámetros de interacción binaria son:

Tabla S5.12. Parámetros de interacción binaria.

G_{12}	0.4703	τ_{12}	1.6364
G_{21}	0.4703	τ_{21}	2.3981

Para calcular la energía libre de Gibbs de exceso para una mezcla binaria, el modelo de NRTL lo hace con la siguiente ecuación:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{G_{21} \tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{G_{12} \tau_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}}$$

A continuación, se presentan las siguientes tablas con todos los resultados:

Tabla S5.13. Resultados del ejercicio 5.04.

P (mmHg)	x_1	x_2	$y_{1 \text{ Exp}}$	$y_{2 \text{ Exp}}$
97.70	0.00000	1.00000	0.00000	1.00000
132.20	0.05000	0.95000	0.28100	0.71900
137.40	0.10000	0.90000	0.31700	0.68300
138.90	0.15000	0.85000	0.32800	0.67200
139.40	0.20000	0.80000	0.33400	0.66600
139.70	0.25000	0.75000	0.33800	0.66200
139.80	0.30000	0.70000	0.34100	0.65900
139.80	0.35000	0.65000	0.34300	0.65700
139.80	0.40000	0.60000	0.34600	0.65400

Tabla S5.13. Resultados del ejercicio 5.04 (continuación).

P (mmHg)	x_1	x_2	$y_{1 \text{ Exp}}$	$y_{2 \text{ Exp}}$
139.70	0.45000	0.55000	0.34800	0.65200
139.40	0.50000	0.50000	0.35100	0.64900
139.10	0.55000	0.45000	0.35500	0.64500
138.40	0.60000	0.40000	0.36000	0.64000
137.50	0.65000	0.35000	0.36600	0.63400
136.10	0.70000	0.30000	0.37400	0.62600
133.80	0.75000	0.25000	0.38500	0.61500
130.20	0.80000	0.20000	0.40200	0.59800
124.40	0.85000	0.15000	0.42900	0.57100
114.30	0.90000	0.10000	0.47900	0.52100
95.90	0.95000	0.05000	0.58900	0.41100
59.00	1.00000	0.00000	1.00000	0.00000

Tabla S5.14. Resultados del ejercicio 5.04.

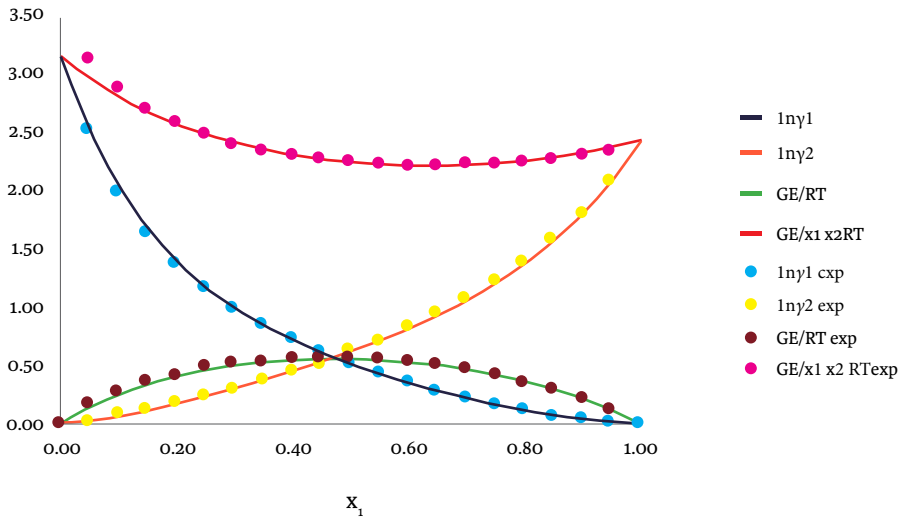
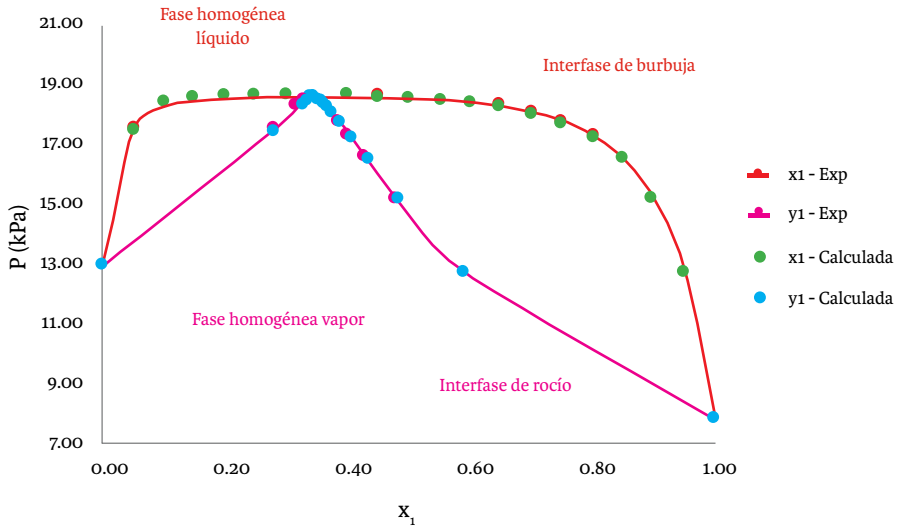
$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	γ_1	g_2	$G^E/x_1 x_2 RT$	G^E/RT
3.16780	0.00000	23.75521	1.00000	3.16780	0.00000
2.51830	0.01589	12.40747	1.01602	2.96870	0.14101
2.03948	0.05417	7.68659	1.05566	2.80776	0.25270
1.67663	0.10559	5.34749	1.11137	2.67647	0.34125
1.39474	0.16508	4.03391	1.17949	2.56882	0.41101
1.17064	0.22990	3.22407	1.25847	2.48046	0.46509
0.98861	0.29876	2.68749	1.34819	2.40818	0.50572
0.83769	0.37129	2.31102	1.44960	2.34957	0.53453
0.71013	0.44772	2.03425	1.56474	2.30283	0.55268
0.60036	0.52877	1.82278	1.69684	2.26661	0.56099
0.50438	0.61557	1.65596	1.85071	2.23989	0.55997
0.41928	0.70961	1.52086	2.03320	2.22193	0.54993
0.34301	0.81283	1.40918	2.25427	2.21222	0.53093
0.27418	0.92760	1.31545	2.52844	2.21045	0.50288
0.21198	1.05691	1.23612	2.87747	2.21648	0.46546
0.15610	1.20446	1.16894	3.33495	2.23033	0.41819
0.10672	1.37487	1.11262	3.95458	2.25220	0.36035
0.06460	1.57402	1.06673	4.82602	2.28246	0.29101
0.03113	1.80938	1.03161	6.10666	2.32167	0.20895
0.00850	2.09062	1.00854	8.08993	2.37063	0.11261
0.00000	2.43039	1.00000	11.36331	2.43039	0.00000

Tabla S5.15. Resultados del ejercicio 5.04.

$x_1 y_1 P^1_{sat}$	$x_2 y_2 P^2_{sat}$	P_{Total}	y_{1Calc}	y_{2Calc}	y_{fun}	P_{fun}
0.00000	13.02560	13.02560	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000
4.87987	12.57255	17.45242	0.27961	0.72039	0.01932	0.42054
6.04628	12.37555	18.42183	0.32821	0.67179	1.25728	0.15041
6.30952	12.30483	18.61435	0.33896	0.66104	1.20119	0.12946
6.34616	12.29082	18.63698	0.34051	0.65949	0.42436	0.03786
6.34014	12.29429	18.63443	0.34024	0.65976	0.05009	0.00122
6.34196	12.29269	18.63465	0.34033	0.65967	0.00446	0.00021
6.36247	12.27323	18.63570	0.34141	0.65859	0.02518	0.00011
6.40057	12.22897	18.62954	0.34357	0.65643	0.05900	0.00112
6.45211	12.15633	18.60843	0.34673	0.65327	0.01612	0.00393
6.51289	12.05327	18.56617	0.35079	0.64921	0.00043	0.00507
6.57972	11.91766	18.49738	0.35571	0.64429	0.00505	0.03213
6.65077	11.74528	18.39605	0.36153	0.63847	0.02348	0.04380
6.72579	11.52704	18.25283	0.36848	0.63152	0.06147	0.08789
6.80636	11.24423	18.05059	0.37707	0.62293	0.09434	0.12600
6.89617	10.85992	17.75609	0.38838	0.61162	0.11446	0.09573
7.00154	10.30215	17.30369	0.40463	0.59537	0.06900	0.04243
7.13230	9.42926	16.56156	0.43065	0.56935	0.02735	0.00794
7.30323	7.95429	15.25752	0.47866	0.52134	0.00113	0.00497
7.53650	5.26881	12.80531	0.58855	0.41145	0.00207	0.00546
7.86602	0.00000	7.86602	1.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				ΣFun	3.45581	1.19627

Por último, se presenta un diagrama PTxy donde se comparan las composiciones experimentales contra las calculadas mediante el modelo de NRTL y el diagrama obtenido al graficar los valores en función de x_1 .

Figura S5.4. Solución del ejercicio 5.04.



Ejercicio 5.05

Para determinar los parámetros de interacción binaria utilizando la ecuación de Margules, se debe empezar suponiendo dos valores arbitrarios para A_{12} y A_{21} . Con estos valores y los datos experimentales proporcionados por el problema, se pueden calcular los coeficientes de actividad mediante las siguientes ecuaciones:

$$\ln \ln (y_1) = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12}) x_1]$$

$$\ln \ln (y_2) = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21}) x_2]$$

Como se puede observar, ambas ecuaciones representan el logaritmo natural de los coeficientes de actividad, por lo que es necesario despejarlas para obtener el valor adecuado. Posteriormente, se calcula el lado derecho de la ecuación de la ley de Raoult modificada para cada uno de los componentes en la mezcla, multiplicando su composición por su coeficiente de actividad correspondiente y su presión parcial.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat}$$

Una vez que se han obtenido los valores de $x_1 \gamma_1 P_1^{sat}$, y $x_2 \gamma_2 P_2^{sat}$ para cada composición en la mezcla se puede calcular la presión total sumando ambos. Finalmente, se calculan las composiciones de y despejando de la ley de Raoult modificada, utilizando la siguiente ecuación:

$$y_{cal,i} = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P}$$

Dado que los parámetros de interacción binaria fueron supuestos, se deben estimar de tal forma que la diferencia entre las fracciones molares de la fase gaseosa y las presiones tengan valores cercanos a los experimentales. Por esta razón, se utilizan las siguientes funciones objetivo para determinar el error entre ellas:

$$y \text{ fun} = \frac{(y_{exp} - y_{cal})^2}{0.0001}$$

$$P \text{ fun} = \frac{(P_{exp} - P_{cal})^2}{0.071}$$

$$\text{Función objetivo} = \sum y \text{ fun} + \sum P \text{ fun}$$

Se pueden utilizar las herramientas de análisis de datos en Excel, como Solver, para minimizar el valor de la función objetivo modificando los parámetros de interacción binaria. Para este ejercicio los parámetros de interacción binaria A_{12} y A_{21} son iguales a -0.78755 y -0.64210 , respectivamente.

Para calcular la energía libre de Gibbs de exceso para una mezcla binaria, el modelo de Margules lo hace con la siguiente ecuación:

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

Una vez calculado el lado izquierdo de la ecuación, se despeja para la energía libre de Gibbs de exceso multiplicado por las dos fracciones molares en fase líquida. A continuación, se presentan las siguientes tablas con todos los resultados:

Tabla S5.16. Resultados del ejercicio 5.05.

P (mmHg)	x_1	x_2	$y_{1 \text{ Exp}}$	$y_{2 \text{ Exp}}$
609.40	0.00000	1.00000	0.00000	1.00000
598.10	0.05000	0.95000	0.03200	0.96800
586.80	0.10000	0.90000	0.06300	0.93700
575.00	0.15000	0.85000	0.10500	0.89500
563.20	0.20000	0.80000	0.14700	0.85300
556.00	0.25000	0.75000	0.20800	0.79200
548.70	0.30000	0.70000	0.26900	0.73100
547.80	0.35000	0.65000	0.34100	0.65900
547.40	0.40000	0.60000	0.41400	0.58600
554.60	0.45000	0.55000	0.48800	0.51200
562.20	0.50000	0.50000	0.56000	0.44000
570.80	0.55000	0.45000	0.62400	0.37600
580.70	0.60000	0.40000	0.68600	0.31400
597.90	0.65000	0.35000	0.74300	0.25700
615.00	0.70000	0.30000	0.79900	0.20100
631.50	0.75000	0.25000	0.84300	0.15700
648.40	0.80000	0.20000	0.88600	0.11400
668.20	0.85000	0.15000	0.91800	0.08200
688.10	0.90000	0.10000	0.95000	0.05000
707.90	0.95000	0.05000	0.98200	0.01800
729.80	1.00000	0.00000	1.00000	0.00000

Tabla S5.17. Resultados del ejercicio 5.05.

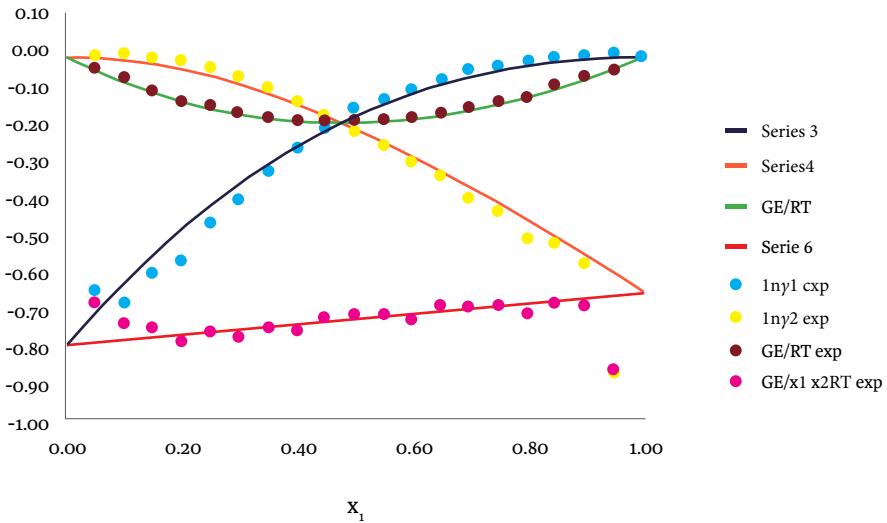
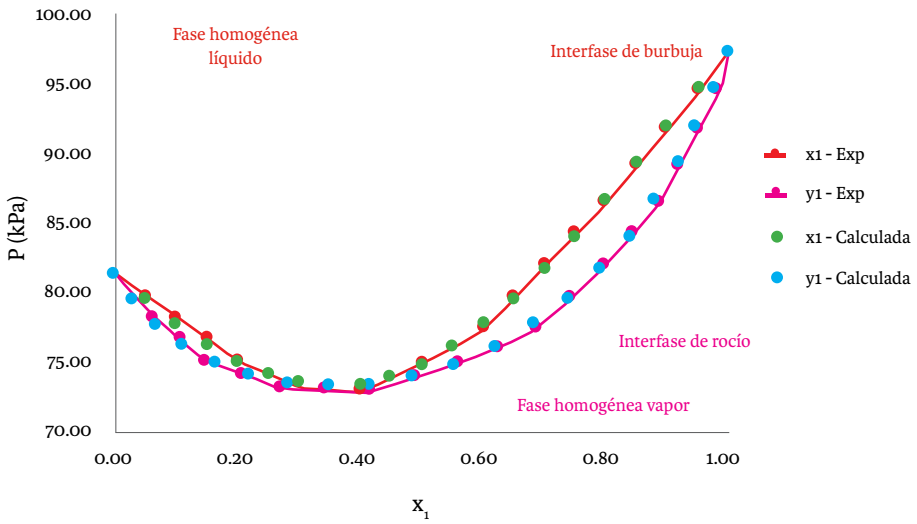
$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	γ_1	γ_2	$G^E/x_1 x_2 RT$	G^E/RT
-0.78755	0.00000	0.45496	1.00000	-0.78755	0.00000
-0.69763	-0.00230	0.49776	0.99771	-0.78027	-0.03706
-0.61435	-0.00904	0.54099	0.99100	-0.77300	-0.06957
-0.53748	-0.02001	0.58422	0.98019	-0.76573	-0.09763
-0.46679	-0.03499	0.62701	0.96561	-0.75846	-0.12135
-0.40209	-0.05377	0.66892	0.94765	-0.75118	-0.14085
-0.34314	-0.07612	0.70954	0.92671	-0.74391	-0.15622
-0.28972	-0.10182	0.74847	0.90319	-0.73664	-0.16759
-0.24163	-0.13066	0.78535	0.87751	-0.72937	-0.17505
-0.19863	-0.16242	0.81985	0.85008	-0.72209	-0.17872
-0.16052	-0.19689	0.85170	0.82128	-0.71482	-0.17871
-0.12708	-0.23383	0.88066	0.79149	-0.70755	-0.17512
-0.09808	-0.27304	0.90658	0.76106	-0.70028	-0.16807
-0.07331	-0.31430	0.92931	0.73030	-0.69300	-0.15766
-0.05255	-0.35739	0.94880	0.69950	-0.68573	-0.14400
-0.03559	-0.40209	0.96504	0.66892	-0.67846	-0.12721
-0.02219	-0.44818	0.97805	0.63879	-0.67119	-0.10739
-0.01216	-0.49544	0.98792	0.60930	-0.66391	-0.08465
-0.00526	-0.54366	0.99476	0.58062	-0.65664	-0.05910
-0.00128	-0.59262	0.99872	0.55288	-0.64937	-0.03084
0.00000	-0.64210	1.00000	0.52619	-0.64210	0.00000

Tabla S5.18. Resultados del ejercicio 5.05.

P_{Total}	$x_1 y_1 P_{sat}^1$	$x_2 y_2 P_{sat}^2$	y_{1Calc}	y_{2Calc}	y fun	P fun
81.24665	0.00000	81.24665	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000
79.42888	2.42158	77.00730	0.03049	0.96951	0.02288	1.36430
77.72780	5.26379	72.46401	0.06772	0.93228	0.22286	3.60280
76.21806	8.52659	67.69146	0.11187	0.88813	0.47211	2.75541
74.96366	12.20143	62.76223	0.16276	0.83724	2.48524	0.21481
74.01655	16.27132	57.74522	0.21983	0.78017	1.40034	0.17256
73.41568	20.71126	52.70442	0.28211	0.71789	1.71858	0.96459
73.18676	25.48887	47.69789	0.34827	0.65173	0.52877	0.32869
73.34245	30.56537	42.77707	0.41675	0.58325	0.07556	1.84346
73.88308	35.89664	37.98644	0.48586	0.51414	0.04591	0.04657
74.79780	41.43451	33.36329	0.55395	0.44605	0.36558	0.34293
76.06591	47.12809	28.93782	0.61957	0.38043	0.19632	0.01676
77.65856	52.92515	24.73341	0.68151	0.31849	0.20152	0.79956
79.54049	58.77349	20.76700	0.73891	0.26109	0.16705	0.42130
81.67181	64.62219	17.04962	0.79124	0.20876	0.60181	1.45533
84.00977	70.42283	13.58694	0.83827	0.16173	0.22377	0.47327
86.51042	76.13048	10.37994	0.88002	0.11998	0.35819	0.05804
89.13014	81.70458	7.42557	0.91669	0.08331	0.01720	0.02744
91.82696	87.10963	4.71734	0.94863	0.05137	0.01882	0.10867
94.56165	92.31568	2.24597	0.97625	0.02375	0.33079	0.47038
97.29866	97.29866	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				Σ Fun	9.45330	15.46687

Por último, se presenta un diagrama PTxy donde se comparan las composiciones experimentales contra las calculadas mediante el modelo de Margules y el diagrama obtenido al graficar los valores en función de x_1 .

Figura S5.5. Solución del ejercicio 5.05.



Ejercicio 5.06

Para determinar los parámetros de interacción binaria utilizando la ecuación de Van Laar, se debe empezar suponiendo dos valores arbitrarios para A'_{12} y A'_{21} . Con estos valores y los datos experimentales proporcionados por el problema, se pueden calcular los coeficientes de actividad mediante las siguientes ecuaciones:

$$\ln \ln \gamma_1 = A'_{12} \left(1 + \frac{x_1 A'_{12}}{x_2 A'_{21}} \right)^{-2}$$

$$\ln \ln \gamma_2 = A'_{21} \left(1 + \frac{x_2 A'_{21}}{x_1 A'_{12}} \right)^{-2}$$

Como se puede observar, ambas ecuaciones representan el logaritmo natural de los coeficientes de actividad, por lo que es necesario despejarlas para obtener el valor adecuado. Posteriormente, se calcula el lado derecho de la ecuación de la ley de Raoult modificada para cada uno de los componentes en la mezcla, multiplicando su composición por su coeficiente de actividad correspondiente y su presión parcial.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat}$$

Una vez que se han obtenido los valores de $x_1 \gamma_1 P_1^{sat}$, y $x_2 \gamma_2 P_2^{sat}$ para cada composición en la mezcla se puede calcular la presión total sumando ambos. Finalmente, se calculan las composiciones de y despejando de la ley de Raoult modificada, utilizando la siguiente ecuación:

$$y_{cal,i} = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P}$$

Dado que los parámetros de interacción binaria fueron supuestos, se deben estimar de tal forma que la diferencia entre las fracciones molares de la fase gaseosa y las presiones tengan valores cercanos a los experimentales. Por esta razón, se utilizan las siguientes funciones objetivo para determinar el error entre ellas:

$$y \text{ fun} = \frac{(y_{exp} - y_{cal})^2}{0.0001}$$

$$P \text{ fun} = \frac{(P_{exp} - P_{cal})^2}{0.071}$$

$$\text{Función objetivo} = \sum y \text{ fun} + \sum P \text{ fun}$$

Se pueden utilizar las herramientas de análisis de datos en Excel, como Solver, para minimizar el valor de la función objetivo modificando los parámetros de interacción binaria. Para este ejercicio los parámetros de interacción binaria A'_{12} y A'_{21} son iguales a -0.79128 y -0.64957, respectivamente.

Para calcular la energía libre de Gibbs de exceso para una mezcla binaria, el modelo de Van Laar lo hace con la siguiente ecuación:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{A'_{12} A'_{21}}{x_1 A'_{12} + x_2 A'_{21}}$$

Una vez calculado el lado izquierdo de la ecuación, se despeja para la energía libre de Gibbs de exceso multiplicado por las dos fracciones molares en fase líquida. A continuación, se presentan las siguientes tablas con todos los resultados:

Tabla S5.19. Resultados del ejercicio 5.06.

P (mmHg)	x_1	x_2	$y_{1 \text{ Exp}}$	$y_{2 \text{ Exp}}$
609.40	0.00000	1.00000	0.00000	1.00000
598.10	0.05000	0.95000	0.03200	0.96800
586.80	0.10000	0.90000	0.06300	0.93700
575.00	0.15000	0.85000	0.10500	0.89500
563.20	0.20000	0.80000	0.14700	0.85300
556.00	0.25000	0.75000	0.20800	0.79200
548.70	0.30000	0.70000	0.26900	0.73100
547.80	0.35000	0.65000	0.34100	0.65900
547.40	0.40000	0.60000	0.41400	0.58600
554.60	0.45000	0.55000	0.48800	0.51200
562.20	0.50000	0.50000	0.56000	0.44000
570.80	0.55000	0.45000	0.62400	0.37600
580.70	0.60000	0.40000	0.68600	0.31400
597.90	0.65000	0.35000	0.74300	0.25700
615.00	0.70000	0.30000	0.79900	0.20100
631.50	0.75000	0.25000	0.84300	0.15700
648.40	0.80000	0.20000	0.88600	0.11400
668.20	0.85000	0.15000	0.91800	0.08200
688.10	0.90000	0.10000	0.95000	0.05000
707.90	0.95000	0.05000	0.98200	0.01800
729.80	1.00000	0.00000	1.00000	0.00000

Tabla S5.20. Resultados del ejercicio 5.06.

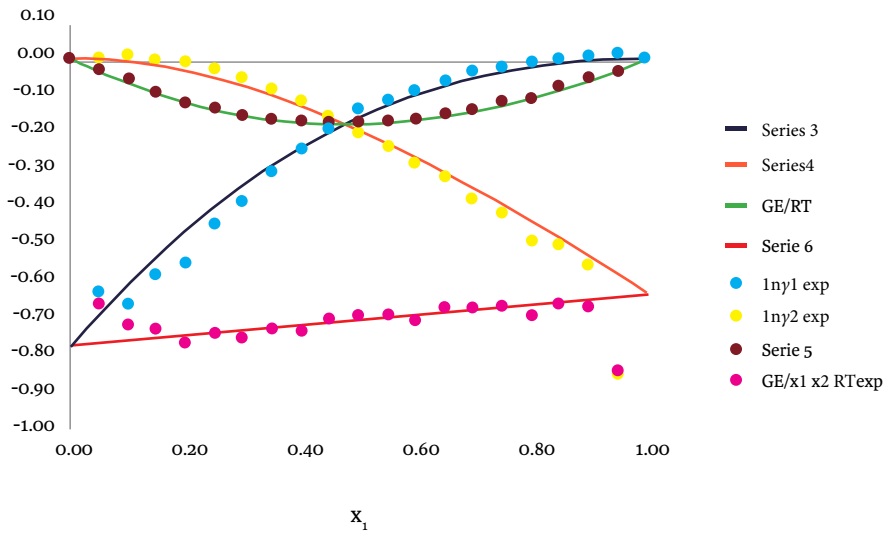
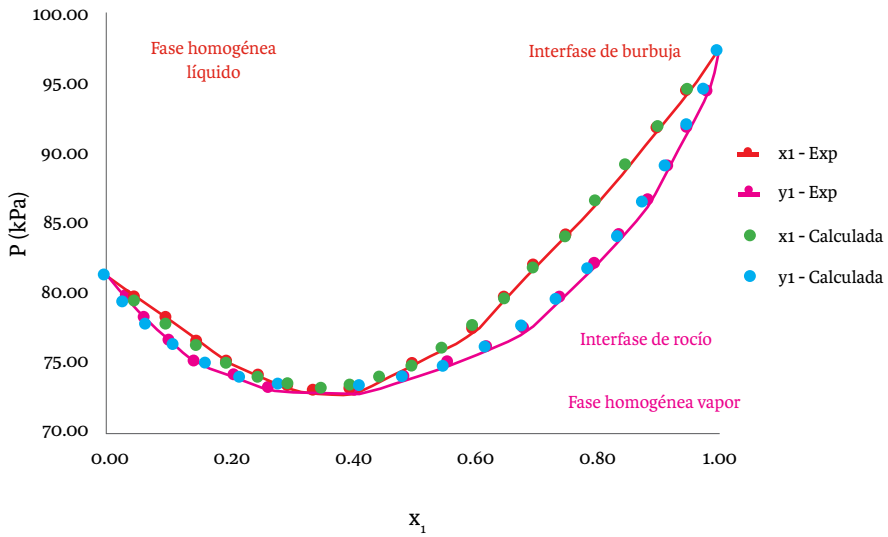
$\ln\gamma_1$	$\ln\gamma_2$	γ_1	γ_2	G^E/x_1x_2RT	G^E/RT
-0.79128	0.00000	0.45326	1.00000	-0.79128	0.00000
-0.69881	-0.00236	0.49718	0.99764	-0.78275	-0.03718
-0.61386	-0.00923	0.54126	0.99081	-0.77439	-0.06970
-0.53604	-0.02034	0.58506	0.97987	-0.76621	-0.09769
-0.46496	-0.03540	0.62816	0.96522	-0.75820	-0.12131
-0.40025	-0.05417	0.67016	0.94727	-0.75036	-0.14069
-0.34155	-0.07642	0.71066	0.92643	-0.74267	-0.15596
-0.28856	-0.10192	0.74934	0.90310	-0.73515	-0.16725
-0.24097	-0.13046	0.78587	0.87769	-0.72777	-0.17467
-0.19848	-0.16185	0.81998	0.85057	-0.72054	-0.17833
-0.16082	-0.19591	0.85145	0.82209	-0.71346	-0.17836
-0.12774	-0.23245	0.88008	0.79259	-0.70651	-0.17486
-0.09899	-0.27133	0.90575	0.76237	-0.69969	-0.16793
-0.07435	-0.31238	0.92835	0.73171	-0.69301	-0.15766
-0.05360	-0.35546	0.94782	0.70085	-0.68645	-0.14415
-0.03652	-0.40044	0.96413	0.67003	-0.68001	-0.12750
-0.02294	-0.44718	0.97732	0.63943	-0.67370	-0.10779
-0.01267	-0.49558	0.98741	0.60922	-0.66750	-0.08511
-0.00553	-0.54551	0.99449	0.57954	-0.66141	-0.05953
-0.00136	-0.59687	0.99864	0.55053	-0.65543	-0.03113
0.00000	-0.64957	1.00000	0.52227	-0.64957	0.00000

Tabla S5.21. Resultados del ejercicio 5.06.

$x_1 y_1 P^1_{sat}$	$x_2 y_2 P^2_{sat}$	P _{Total}	y_1_{Calc}	y_2_{Calc}	y fun	P fun
0.00000	81.24665	81.24665	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000
2.41874	77.00253	79.42127	0.03045	0.96955	0.02388	1.43181
5.26635	72.45003	77.71638	0.06776	0.93224	0.22693	3.76732
8.53881	67.66947	76.20828	0.11205	0.88795	0.49642	2.87851
12.22383	62.73666	74.96049	0.16307	0.83693	2.58256	0.22599
16.30132	57.72170	74.02302	0.22022	0.77978	1.49317	0.15298
20.74401	52.68827	73.43228	0.28249	0.71751	1.82026	1.09087
25.51837	47.69306	73.21143	0.34856	0.65144	0.57110	0.44343
30.58550	42.78557	73.37107	0.41686	0.58314	0.08182	2.14670
35.90224	38.00810	73.91035	0.48575	0.51425	0.05045	0.01288
41.42223	33.39596	74.81820	0.55364	0.44636	0.40469	0.25913
47.09699	28.97778	76.07476	0.61909	0.38091	0.24126	0.00926
52.87695	24.77592	77.65287	0.68094	0.31906	0.25603	0.76183
58.71251	20.80703	79.51954	0.73834	0.26166	0.21709	0.52956
64.55485	17.08256	81.63741	0.79075	0.20925	0.68050	1.78348
70.35676	13.60937	83.96613	0.83792	0.16208	0.25823	0.72542
76.07338	10.39024	86.46362	0.87983	0.12017	0.38056	0.00426
81.66268	7.42452	89.08721	0.91666	0.08334	0.01796	0.00002
87.08601	4.70860	91.79461	0.94871	0.05129	0.01677	0.04336
92.30836	2.23643	94.54479	0.97635	0.02365	0.31976	0.38759
97.29866	0.00000	97.29866	1.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				Σ Fun	10.13944	16.65441

Por último, se presenta un diagrama PTxy donde se comparan las composiciones experimentales contra las calculadas, mediante el modelo de Van Laar y el diagrama obtenido al graficar los valores en función de x_1 .

Figura S5.6. Solución del ejercicio 5.06.



Ejercicio 5.07

Para determinar los parámetros de interacción binaria utilizando la ecuación de Wilson, se debe empezar suponiendo dos valores arbitrarios para a_{12} y a_{21} . Con estos valores se calculan los coeficientes de actividad A'_{12} y A'_{21} mediante la siguiente ecuación:

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^{sat}}{V_i^{sat}} \exp \exp \left[-\frac{a_{ij}}{RT} \right]$$

V_i^{sat} y V_j^{sat} son los volúmenes molares de saturación de los componentes puros, los cuales a su vez se calculan con la expresión a continuación:

$$V_i^{sat} = V_c Z_c^{(1-Tr)^{0.2857}}$$

Los valores críticos se obtuvieron de Smith *et al.* (2007) y se presentan en las siguientes tablas para los compuestos de acetona y cloroformo, así como el resultado de los volúmenes molares de saturación.

Tabla S5.22. Valores críticos de acetona y cloroformo.

Acetona		Cloroformo	
Vc (m³/kg)	209.000	Vc (m³/kg)	239.000
Tc (K)	508.200	Tc (K)	536.400
Tr	0.646	Tr	0.612
Zc	0.233	Zc	0.293
V ^{s.at} (m³/kg)	70.763	V ^{s.at} (m³/kg)	93.658

Con estos valores y los datos experimentales proporcionados por el problema, se pueden calcular los coeficientes de actividad mediante las siguientes ecuaciones:

$$\ln \gamma_1 = -\ln \ln (x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln \ln (x_2 + \Lambda_{21} x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} \right)$$

Como se puede observar, ambas ecuaciones representan el logaritmo natural de los coeficientes de actividad, por lo que es necesario despejarlas para obtener el valor adecuado. Posteriormente, se calcula el lado derecho de la ecuación de la ley de Raoult modificada para cada uno de los componentes, multiplicando su composición por su coeficiente de actividad correspondiente y su presión parcial.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat}$$

Una vez que se han obtenido los valores de $x_1 \gamma_1^1 P_1^{sat}$ y $x_2 \gamma_2^2 P_2^{sat}$ para cada composición en la mezcla se puede calcular la presión total sumando ambos. Finalmente, se calculan las composiciones de y despejando de la ley de Raoult modificada, utilizando la siguiente ecuación:

$$y_{cal,i} = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P}$$

Dado que los parámetros de interacción binaria fueron supuestos, se deben estimar de tal forma que la diferencia entre las fracciones molares de la fase gaseosa y las presiones tengan valores cercanos a los experimentales. Por esta razón, se utilizan las siguientes funciones objetivo para determinar el error entre ellas:

$$fun = \frac{(y_{exp} - y_{cal})^2}{0.0001}$$

$$P fun = \frac{(P_{exp} - P_{cal})^2}{0.071}$$

$$Función\ objetivo = \sum y\ fun + \sum P\ fun$$

Se pueden utilizar las herramientas de análisis de datos en Excel, como Solver, para minimizar el valor de la función objetivo modificando los parámetros de interacción binaria. Para este ejercicio las energías de interacción a_{12} y a_{21} son iguales a 876.098 y 2019.101, respectivamente. Por lo tanto, los parámetros de interacción binaria son:

Tabla S5.23. Parámetros de interacción binaria.

Λ_{12}	1.14520
Λ_{21}	1.66236

Para calcular la energía libre de Gibbs de exceso para una mezcla binaria, el modelo de Wilson lo hace con la siguiente ecuación:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln \ln (x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln \ln (x_2 + \Lambda_{21}x_1)$$

A continuación, se presentan las siguientes tablas con todos los resultados:

Tabla S5.24. Resultados del ejercicio 5.07.

P (mmHg)	x_1	x_2	$y_{1 \text{ Exp}}$	$y_{2 \text{ Exp}}$
609.40	0.00000	1.00000	0.00000	1.00000
598.10	0.05000	0.95000	0.03200	0.96800
586.80	0.10000	0.90000	0.06300	0.93700
575.00	0.15000	0.85000	0.10500	0.89500
563.20	0.20000	0.80000	0.14700	0.85300
556.00	0.25000	0.75000	0.20800	0.79200
548.70	0.30000	0.70000	0.26900	0.73100
547.80	0.35000	0.65000	0.34100	0.65900
547.40	0.40000	0.60000	0.41400	0.58600
554.60	0.45000	0.55000	0.48800	0.51200
562.20	0.50000	0.50000	0.56000	0.44000
570.80	0.55000	0.45000	0.62400	0.37600
580.70	0.60000	0.40000	0.68600	0.31400
597.90	0.65000	0.35000	0.74300	0.25700
615.00	0.70000	0.30000	0.79900	0.20100
631.50	0.75000	0.25000	0.84300	0.15700
648.40	0.80000	0.20000	0.88600	0.11400
668.20	0.85000	0.15000	0.91800	0.08200
688.10	0.90000	0.10000	0.95000	0.05000
707.90	0.95000	0.05000	0.98200	0.01800
729.80	1.00000	0.00000	1.00000	0.00000

Tabla S5.25. Resultados del ejercicio 5.07.

$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	γ_1	γ_2	G^E/RT	$G^E/x_1 x_2 RT$
-0.79795	0.00000	0.45025	1.00000	0.00000	-0.79795
-0.70178	-0.00245	0.49570	0.99756	-0.03741	-0.78765
-0.61445	-0.00951	0.54094	0.99054	-0.07000	-0.77782
-0.53521	-0.02081	0.58555	0.97940	-0.09797	-0.76841
-0.46341	-0.03603	0.62914	0.96462	-0.12150	-0.75939
-0.39847	-0.05486	0.67135	0.94662	-0.14076	-0.75074
-0.33988	-0.07707	0.71186	0.92583	-0.15591	-0.74244
-0.28719	-0.10242	0.75037	0.90265	-0.16709	-0.73446
-0.23998	-0.13073	0.78664	0.87746	-0.17443	-0.72679
-0.19791	-0.16181	0.82044	0.85060	-0.17806	-0.71941
-0.16064	-0.19552	0.85160	0.82241	-0.17808	-0.71231

Tabla S5.25. Resultados del ejercicio 5.07 (continuación).

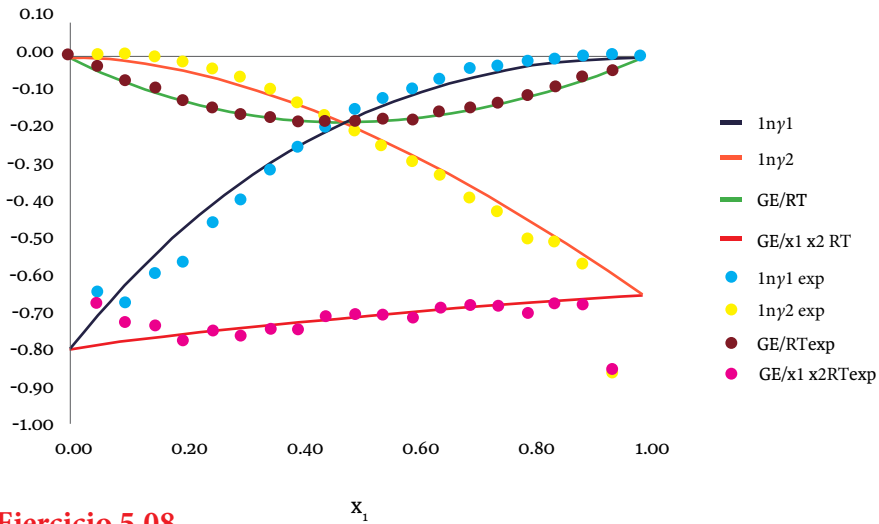
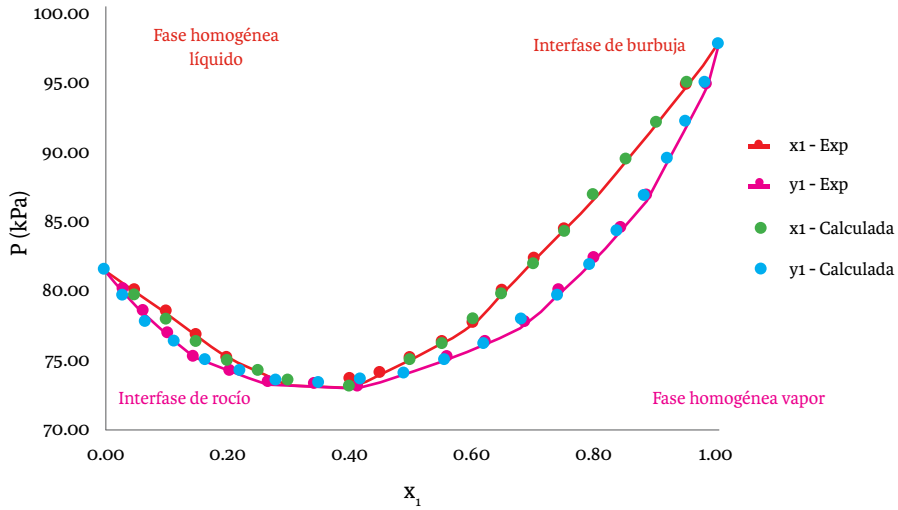
$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	γ_1	γ_2	G^E/RT	$G^E/x_1 x_2 RT$
-0.12787	-0.23171	0.87996	0.79318	-0.17460	-0.70546
-0.09936	-0.27027	0.90542	0.76317	-0.16772	-0.69885
-0.07486	-0.31109	0.92788	0.73265	-0.15754	-0.69248
-0.05415	-0.35408	0.94729	0.70182	-0.14413	-0.68632
-0.03704	-0.39915	0.96363	0.67089	-0.12757	-0.68038
-0.02337	-0.44623	0.97690	0.64004	-0.10794	-0.67463
-0.01296	-0.49525	0.98712	0.60942	-0.08531	-0.66907
-0.00568	-0.54616	0.99433	0.57917	-0.05973	-0.66369
-0.00140	-0.59891	0.99860	0.54941	-0.03128	-0.65848
0.00000	-0.65344	1.00000	0.52025	0.00000	-0.65344

Tabla S5.26. Resultados del ejercicio 5.07.

$x_1 \gamma_1 P^{\text{sat}}$	$x_2 \gamma_2 P^{\text{sat}}$	P _{Total}	$y_1 \text{ Calc}$	$y_2 \text{ Calc}$	y fun	P fun
0.00000	81.24665	81.24665	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000
2.41156	76.99569	79.40724	0.03037	0.96963	0.02659	1.56055
5.26326	72.42991	77.69317	0.06774	0.93226	0.22508	4.11299
8.54595	67.63721	76.18316	0.11218	0.88782	0.51500	3.20729
12.24284	62.69741	74.94025	0.16337	0.83663	2.67912	0.30398
16.33033	57.68199	74.01232	0.22064	0.77936	1.59855	0.18601
20.77881	52.65417	73.43298	0.28296	0.71704	1.94964	1.09632
25.55356	47.66910	73.22266	0.34898	0.65102	0.63750	0.50135
30.61562	42.77422	73.38984	0.41716	0.58284	0.10013	2.35812
35.92265	38.00972	73.93237	0.48589	0.51411	0.04472	0.00095
41.42983	33.40901	74.83884	0.55359	0.44641	0.41123	0.18626
47.09061	28.99929	76.08990	0.61888	0.38112	0.26202	0.00156
52.85752	24.80206	77.65958	0.68063	0.31937	0.28826	0.80643
58.68282	20.83374	79.51656	0.73800	0.26200	0.25050	0.54596
64.51919	17.10610	81.62529	0.79043	0.20957	0.73420	1.90706
70.32025	13.62686	83.94711	0.83767	0.16233	0.28374	0.85213
76.04108	10.40015	86.44123	0.87969	0.12031	0.39875	0.00035
81.63871	7.42695	89.06566	0.91661	0.08339	0.01925	0.00583
87.07243	4.70555	91.77798	0.94873	0.05127	0.01615	0.02126
92.30415	2.23190	94.53605	0.97639	0.02361	0.31460	0.34780
97.29866	0.00000	97.29866	1.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				Σ Fun	10.75503	18.00220

Por último, se presenta un diagrama PTxy donde se comparan las composiciones experimentales contra las calculadas, mediante el modelo de Wilson y el diagrama obtenido al graficar los valores en función de x_1 .

Figura S5.7. Solución del ejercicio 5.07.



Ejercicio 5.08

Para determinar los parámetros de interacción binaria utilizando la ecuación de NRTL, se debe empezar suponiendo tres valores arbitrarios para α , b_{12} y b_{21} . Con estos valores se calculan los parámetros de interacción binaria G_{12} , G_{21} , τ_{12} y τ_{21} , mediante las siguientes definiciones:

$$G_{12} = \exp \exp (-\alpha \tau_{12})$$

$$G_{21} = \exp \exp (-\alpha \tau_{21})$$

$$\tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT}$$

$$\tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT}$$

Con estos valores y los datos experimentales proporcionados por el problema, se pueden calcular los coeficientes de actividad mediante las siguientes ecuaciones:

$$\ln \gamma_1 = \frac{x_2^2 \tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{x_1^2 \tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{x_1^2 \tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} + \frac{x_2^2 \tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2}$$

Como se puede observar, ambas ecuaciones representan el logaritmo natural de los coeficientes de actividad, por lo que es necesario despejarlas para obtener el valor adecuado. Posteriormente, se calcula el lado derecho de la ecuación de la ley de Raoult modificada para cada uno de los componentes en la mezcla, multiplicando su composición por su coeficiente de actividad correspondiente y su presión parcial.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat}$$

Una vez que se han obtenido los valores de $x_1 \gamma_1 P_1^{sat}$ y $x_2 \gamma_2 P_2^{sat}$ para cada composición en la mezcla se puede calcular la presión total sumando ambos. Finalmente, en la mezcla se calculan las composiciones de y despejando de la ley de Raoult modificada, utilizando la siguiente ecuación:

$$y_{cal,i} = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P}$$

Dado que los parámetros de interacción binaria fueron supuestos, se deben estimar de tal forma que la diferencia entre las fracciones molares de la fase gaseosa y las presiones tengan valores cercanos a los experimentales. Por esta razón, se utilizan las siguientes funciones objetivo para determinar el error entre ellas:

$$y \text{ fun} = \frac{(y_{exp} - y_{cal})^2}{0.0001}$$

$$P \text{ fun} = \frac{(P_{exp} - P_{cal})^2}{0.071}$$

$$\text{Función objetivo} = \sum y \text{ fun} + \sum P \text{ fun}$$

Se pueden utilizar las herramientas de análisis de datos en Excel, como Solver, para minimizar el valor de la función objetivo modificando los parámetros de interacción binaria. Para este ejercicio los parámetros de energía de interacción α , b_{12} y b_{21} son iguales a 0.3000, -1793.0090 y 22.6926, respectivamente. Por lo tanto, los parámetros de interacción binaria son:

Tabla S5.27. Parámetros de interacción binaria.

G_{12}	1.21794	τ_{12}	-0.65720
G_{21}	0.99751	τ_{21}	0.00832

Para calcular la energía libre de Gibbs de exceso para una mezcla binaria, el modelo de NRTL lo hace con la siguiente ecuación:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{G_{21} \tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{G_{12} \tau_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}}$$

A continuación, se presentan las siguientes tablas con todos los resultados:

Tabla S5.28. Resultados del ejercicio 5.08.

P (mmHg)	x_1	x_2	$y_{1 \text{ Exp}}$	$y_{2 \text{ Exp}}$
609.40	0.00000	1.00000	0.00000	1.00000
598.10	0.05000	0.95000	0.03200	0.96800
586.80	0.10000	0.90000	0.06300	0.93700
575.00	0.15000	0.85000	0.10500	0.89500
563.20	0.20000	0.80000	0.14700	0.85300
556.00	0.25000	0.75000	0.20800	0.79200
548.70	0.30000	0.70000	0.26900	0.73100
547.80	0.35000	0.65000	0.34100	0.65900

Tabla S5.28. Resultados del ejercicio 5.08 (continuación).

P (mmHg)	x_1	x_2	$y_{1 \text{ Exp}}$	$y_{2 \text{ Exp}}$
547.40	0.40000	0.60000	0.41400	0.58600
554.60	0.45000	0.55000	0.48800	0.51200
562.20	0.50000	0.50000	0.56000	0.44000
570.80	0.55000	0.45000	0.62400	0.37600
580.70	0.60000	0.40000	0.68600	0.31400
597.90	0.65000	0.35000	0.74300	0.25700
615.00	0.70000	0.30000	0.79900	0.20100
631.50	0.75000	0.25000	0.84300	0.15700
648.40	0.80000	0.20000	0.88600	0.11400
668.20	0.85000	0.15000	0.91800	0.08200
688.10	0.90000	0.10000	0.95000	0.05000
707.90	0.95000	0.05000	0.98200	0.01800
729.80	1.00000	0.00000	1.00000	0.00000

Tabla S5.29. Resultados del ejercicio 5.08.

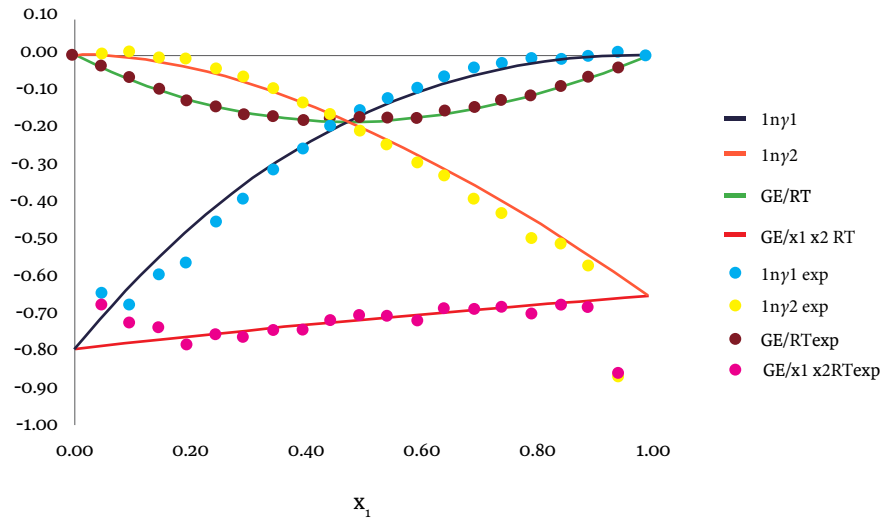
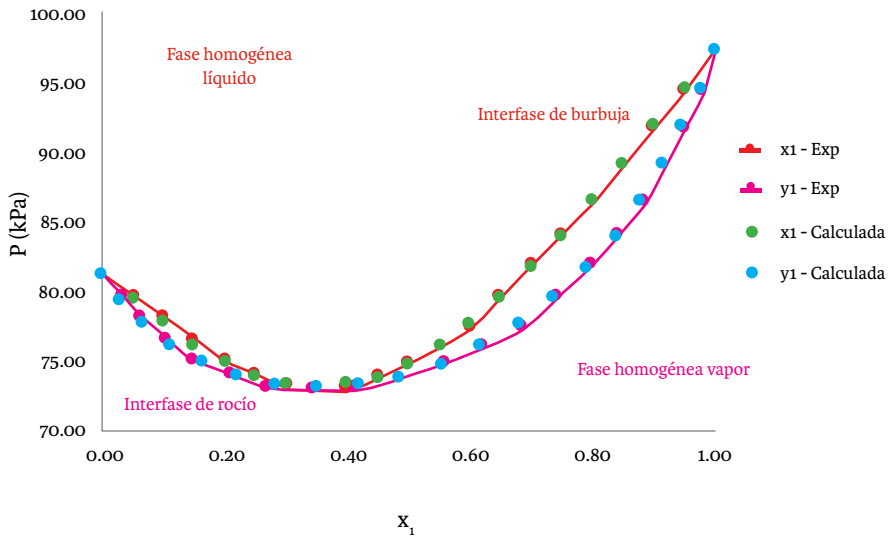
$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	γ_1	g_2	$G^E/x_1 x_2 RT$	G^E/RT
-0.79212	0.00000	0.45288	1.00000	-0.79212	0.00000
-0.69940	-0.00236	0.49688	0.99764	-0.78349	-0.03722
-0.61426	-0.00925	0.54104	0.99079	-0.77505	-0.06975
-0.53627	-0.02038	0.58492	0.97983	-0.76678	-0.09776
-0.46506	-0.03547	0.62810	0.96515	-0.75869	-0.12139
-0.40025	-0.05428	0.67016	0.94717	-0.75076	-0.14077
-0.34148	-0.07655	0.71072	0.92631	-0.74300	-0.15603
-0.28844	-0.10208	0.74943	0.90296	-0.73540	-0.16730
-0.24081	-0.13064	0.78599	0.87754	-0.72794	-0.17471
-0.19830	-0.16204	0.82012	0.85041	-0.72064	-0.17836
-0.16064	-0.19610	0.85160	0.82193	-0.71347	-0.17837
-0.12757	-0.23263	0.88023	0.79244	-0.70645	-0.17485
-0.09883	-0.27149	0.90589	0.76225	-0.69957	-0.16790
-0.07421	-0.31250	0.92847	0.73161	-0.69281	-0.15761
-0.05348	-0.35553	0.94792	0.70080	-0.68618	-0.14410
-0.03644	-0.40044	0.96422	0.67003	-0.67968	-0.12744
-0.02288	-0.44710	0.97738	0.63948	-0.67330	-0.10773
-0.01263	-0.49539	0.98745	0.60934	-0.66703	-0.08505
-0.00551	-0.54519	0.99450	0.57973	-0.66088	-0.05948
-0.00135	-0.59639	0.99865	0.55079	-0.65484	-0.03110
0.00000	-0.64891	1.00000	0.52262	-0.64891	0.00000

Tabla S5.30. Resultados del ejercicio 5.08.

$x_1 y_1 P^1_{sat}$	$x_2 y_2 P^2_{sat}$	P_{Total}	y_{1Calc}	y_{2Calc}	y_{fun}	P_{fun}
0.00000	81.24665	81.24665	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000
2.41731	77.00206	79.41937	0.03044	0.96956	0.02442	1.44889
5.26428	72.44843	77.71271	0.06774	0.93226	0.22470	3.82094
8.53684	67.66642	76.20326	0.11203	0.88797	0.49382	2.94282
12.22260	62.73211	74.95471	0.16307	0.83693	2.58131	0.24709
16.30131	57.71584	74.01715	0.22024	0.77976	1.49741	0.17069
20.74555	52.68144	73.42699	0.28253	0.71747	1.83142	1.04975
25.52159	47.68568	73.20728	0.34862	0.65138	0.58080	0.42292
30.59038	42.77810	73.36849	0.41694	0.58306	0.08654	2.11841
35.90858	38.00100	73.90959	0.48584	0.51416	0.04645	0.01354
41.42969	33.38963	74.81932	0.55373	0.44627	0.39315	0.25486
47.10512	28.97252	76.07764	0.61917	0.38083	0.23312	0.00730
52.88526	24.77195	77.65721	0.68101	0.31899	0.24910	0.79053
58.72048	20.80444	79.52492	0.73839	0.26161	0.21244	0.50057
64.56199	17.08133	81.64332	0.79078	0.20922	0.67551	1.72468
70.36270	13.60934	83.97203	0.83793	0.16207	0.25703	0.68817
76.07784	10.39114	86.46898	0.87983	0.12017	0.38093	0.00729
81.66558	7.42598	89.09156	0.91665	0.08335	0.01828	0.00043
87.08748	4.71014	91.79762	0.94869	0.05131	0.01716	0.04820
92.30877	2.23751	94.54628	0.97633	0.02367	0.32101	0.39458
97.29866	0.00000	97.29866	1.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				ΣFun	10.12460	16.65167

Por último, se presenta un diagrama PTxy donde se comparan las composiciones experimentales contra las calculadas mediante el modelo de NRTL y el diagrama obtenido al graficar los valores en función de x_1 .

Figura S5.8. Solución del ejercicio 5.08.



Referencias

Referencias

- Balzhiser, R. E., Samuels, M., Samuels, M. R. y Eliassen, J. D. (1972). *Chemical Engineering Thermodynamics: The Study of Energy, Entropy, and Equilibrium*. Prentice Hall.
- Çengel, Y. A. y Boles, M. A. (2015). *Thermodynamics: An Engineering Approach*, 8ª Edición. EE. UU.: McGraw Hill Education.
- Chang, Y. A. y Oates, W. A. (2009). *Materials Thermodynamics* (Vol. 7). John Wiley & Sons.
- García, L. y Moreno, S. (2019). *Determinación de los coeficientes de interacción para modelos de equilibrio de energía libre en exceso aplicado al sistema del éster de acetato de isoamilo con alcohol isoamílico*. Enero 19, 2021, de la Universidad Distrital Francisco José de Caldas. Obtenido de <https://repository.udistrital.edu.co/bitstream/handle/11349/23362/Garc%EDaRodr%EDguezDavidLeonardo2019.pdf;jsessionid=7B16B71DoC5DF24098883F3354809539?sequence=6>
- Lara, A. (s. f.). *Modelos de actividad*. Obtenido de <https://canvas.instructure.com/courses/790063/files/23208140/download>
- Luyben, W. L. y Chien, I.-L. (2011). *Design and Control of Distillation Systems for Separating Azeotropes*. John Wiley & Sons.
- Reklaitis, G. V. y Schneider, D. R. (1983). *Introduction to Material and Energy Balances*: G.V. Reklaitis; con contribuciones de Daniel R. Schneider. Nueva York: Wiley.
- Renon, H. y Prausnitz, J. M. (1968). Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*, 14(1), 135-144.
- Sandler, S. (2006). *Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics*, 4ª Edición. John Wiley & Sons, Inc.
- Schwendeman, R. H. (1996). *Chemistry 383 Lecture Notes*. Michigan State University.
- Seader, J. D., Henley, E. J. y Roper, D. K. (2011). *Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations* (3ª ed.). Nueva York: Wiley.
- Smith, J., Van Ness, H. C. y Abbott, M. M. (2007). *Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química* (7ª ed.). McGraw-Hill.
- Wilson, G. M. (1964). Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *Journal of the American Chemical Society*, 86(2), 127-130.

Reseñas de autores

Adriana Palacios Rosas

Doctora en Ingeniería de Procesos Químicos por la Universidad Politécnica de Cataluña y licenciada en Ingeniería Química por la Universidad de las Américas Puebla. Formó parte del personal investigador del Centro de Estudios del Riesgo Tecnológico de la Universitat Politècnica de Catalunya, realizando el estudio, la modelización matemática y la predicción de efectos y consecuencias de accidentes graves de combustible y explosiones. Estuvo a cargo del proyecto «Estudios experimentales y modelado matemático y computacional de incendios de dardo», como personal investigador de la Escuela de Ingeniería Mecánica de la University of Leeds, Reino Unido. Entre los distintos premios recibidos por su labor y trayectoria destaca el reconocimiento al mejor artículo en el Congreso Internacional Mexicano de Inteligencia Artificial, entregado en noviembre del 2023. Perteneció al Sistema Nacional de Investigadoras e Investigadores (SNI) nivel 2 y desde 2014 es profesora de tiempo completo del Departamento de Ingeniería Química, Alimentos y Ambiental en la Escuela de Ingeniería de la Universidad de las Américas Puebla.

Luis Gabriel Ríos Casas

Maestro en Ciencias con especialidad en Ingeniería Química por la Universidad de las Américas Puebla y licenciado en Ingeniería Química por la Universidad Iberoamericana. En 1998 realizó una estancia sabática como profesor asociado en el Departamento de Ingeniería Química e Ingeniería Mecánica de la Universidad del Estado de Oregón. Ha impartido cursos y talleres de simulación de procesos y predicción de propiedades termodinámicas, ha participado en la revisión técnica de libros en termodinámica y transferencia de calor traducidos al español. Es coautor de capítulos en diversos libros, ha presentado más de 50 ponencias en congresos nacionales e internacionales y ha publicado más de 25 artículos arbitrados en revistas de prestigio y memorias de congresos. Es miembro de la Sociedad Mexicana de Termodinámica, de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química, y del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos. Ha realizado trabajos de consultoría para la industria química regional y nacional. Trabajó en el Departamento de Desarrollo de Ingeniería Básica de Procesos en la Subdirección de Ingeniería de Proyectos del Instituto Mexicano del Petróleo, participando en el desarrollo de módulos y modelos para el simulador general de procesos SIMPROC, y en el desarrollo de la ingeniería básica de plantas de refinación y petroquímica. Ha recibido premios y estímulos a la docencia en Ingeniería Química otorgados por los estudiantes y la Universidad de las Américas Puebla, donde ejerce como profesor titular del Departamento de Ingeniería Química, Alimentos y Ambiental, así como reconocimientos como asesor de tesis en certámenes nacionales. El profesor Ríos está convencido que «la mejor semblanza de un profesor es la huella que ha dejado en sus alumnos».

Anali Paredes Quintero

Licenciada en Ingeniería Química por la Universidad de las Américas Puebla, graduada en junio del 2021 con *Magna Cum Laude*. Parte de su formación académica incluyó en el 2019 un intercambio por un semestre en la Universidad de McGill en Montreal, Canadá, así como su participación como miembro de la Mesa Directiva de Ingeniería Química en la gestión 2018–2019 en la Universidad de las Américas Puebla. Actualmente es ingeniera de calidad en el grupo francés Saint-Gobain Adfors, productor de tecnologías textiles de fibra de vidrio.

Arantzazu Arregui González

Licenciada en Ingeniería Química por la Universidad de las Américas Puebla, graduada en junio de 2021 con *Summa Cum Laude*. En 2019 recibió el reconocimiento Scholar UDLAP por tener el mejor promedio de la Escuela de Ingeniería. Asimismo, la Asociación Nacional de Facultades y Escuelas de Ingeniería, A. C. le otorgó el Reconocimiento a los Mejores Egresados en Ingeniería del País 2021. Durante su formación académica fue miembro del Programa de Honores, en el cual realizó un proyecto de investigación sobre el diseño de sistemas de destilación extractiva con líquidos iónicos para la separación de etanol y agua. De 2018 a 2019 fue miembro de la Mesa Directiva de Ingeniería Química y en 2020 realizó un semestre de intercambio académico en The University of Edinburgh, Reino Unido. Actualmente es ingeniera de procesos en Procter & Gamble planta Vallejo.

Introducción a la termodinámica de equilibrio de fases

Ejercicios y soluciones

fue preparado por el Departamento de Publicaciones de la Universidad de las Américas Puebla, Ex hacienda Santa Catarina Mártir s/n, San Andrés Cholula, Puebla, 72810, para su publicación en línea en septiembre de 2024.

Introducción a la termodinámica de equilibrio de fases es un compendio de teoría y ejercicios que describen la termodinámica aplicada en la industria química. La esencia de esta obra no solo está en su contenido, sino también en sus detalles. Buscamos proveer a los estudiantes de las herramientas que necesitan para aprovechar todos los recursos presentes en el libro. A lo largo de la obra se indica la teoría y el procedimiento de resolución de ejercicios, y en los anexos se proporciona información adicional acerca de cómo utilizar herramientas tecnológicas en la resolución de problemas ingenieriles.

Tomando en consideración las distintas necesidades de los estudiantes en sus procesos de aprendizaje, se implementan distintos métodos descriptivos para la resolución de los problemas. Se emplean recursos visuales —como diagramas, tablas y figuras— que proporcionan información relevante para la comprensión del problema. Por otra parte, se indican a detalle los pasos necesarios de la solución, describiendo la información teórica, soluciones matemáticas y pensamientos lógicos requeridos para resolver los problemas.

UDLAP®