

## Guía de ejercicios N°2

### Problemas de Equilibrio de Fases: Métodos de estimación de coeficientes de actividad

### Termodinámica de Ingeniería Química

**Profesor:** Julio Romero F.

**Ayudante:** Francisca Luna F.

#### Problema 1

Calcule los parámetros de la ecuación de Margules (A y B) para la estimación de los coeficientes de actividad del sistema binario 1,3-butadieno (1) /acetonitrilo (2) a 323,15 K, a partir de los siguientes datos.

**Tabla 1.** Valores de fracciones molares de 1,3-butadieno en la mezcla líquida y vapor con sus respectivas presiones de equilibrio a 323,15 K.

P (kPa)	$x_1$	$y_1$
34,797	0	0
109,058	0,05	0.6961
171,719	0,10	0.8160
269,711	0,20	0.8930
337,839	0,30	0.9215
389,301	0,40	0.9373
429,698	0,50	0.9481
460,495	0,60	0.9560
488,093	0,70	0.9633
514,224	0,80	0.9710
539,422	0,90	0.9800
571,686	1	1

Señale si el modelo de Margules describe adecuadamente este sistema, justificando su respuesta.

#### Problema 2

A partir de los siguientes datos experimentales de presión y composición para el sistema cloroformo (1) / 1,4-dioxano (2) a 50°C, estime los parámetros de la ecuación de Margules. Entregue una tabla que señale además los valores correspondientes de  $x_2$ ,  $y_2$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_2 \ln(\gamma_1)$ ,  $\ln(\gamma_2)$ ,  $G^E/(RT)$  y  $G^E/(RTx_1x_2)$ .

P (kPa)	$x_1$	$y_1$
15,79	0	0
17,51	0,0932	0,1794
18,15	0,1248	0,2383
19,30	0,1757	0,3302
19,89	0,2000	0,3691
21,37	0,2626	0,4628
24,95	0,3615	0,6184
29,82	0,4750	0,7552
34,80	0,5555	0,8378
42,10	0,6718	0,9137
60,38	0,8780	0,9860
65,39	0,9398	0,9945
69,36	1	1

### Problema 3 (RESUELTO)

Para los datos presión-composición del equilibrio líquido-vapor del sistema binario Acetona (1) /Metanol (2) a 55°C, se solicita determinar:

- a) los parámetros (A y B) de la ecuación de Margules.

P (Kpa)	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>
68,728	0	0
75,279	0,0570	0,1295
78,951	0,1046	0,2190
86,762	0,2173	0,3633
93,206	0,3579	0,4779
96,365	0,4480	0,5512
98,462	0,5432	0,5432
99,950	0,6605	0,6605
100,99	0,7752	0,7752
99,799	0,9448	0,9448
96,885	1	1

- b) repita el inciso a) considerando la ecuación de van Laar

### Problema 4

Para el sistema binario Tetracloruro de carbono (1)/Nitrometano (2) a 70°C determine mediante el método de Wilson:

- a) Los datos de ELV para el diagrama P-composición, llenando la siguiente tabla:

x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	γ <sub>1</sub>	γ <sub>2</sub>	P <sub>1</sub> (atm)	P <sub>2</sub> (atm)	P <sub>TOTAL</sub> (atm)	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>
0								
0,1								
0,2								
0,3								
0,4								
0,5								
0,6								
0,7								
0,8								
0,9								
1,0								

- b) Verifique si se observa presencia de azeótropo indicando, de ser así, si es de presión máxima o mínima, Cuál es la composición y presión azeotrópica.
- c) Señale la presión y composición de burbuja a x<sub>1</sub>=0,4 así como la presión y composición de rocío para y<sub>1</sub>=0,8.

**Problema 5 (RESUELTO)**

Para el sistema binario Iso-octano (1) /etanol (2) a 340 K determine mediante el método de Wilson:

- a) Los datos de ELV para el diagrama P – composición, llenando la siguiente tabla:

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$P_1$ (atm)	$P_2$ (atm)	$P_{Total}$	$y_1$	$y_2$
0,0								
0,1								
0,2								
0,3								
0,4								
0,5								
0,6								
0,7								
0,8								
0,9								
1,0								

- b) Verifique si se observa presencia de azeótropo, justificando su respuesta e indicando, de ser así, si es de presión máxima o mínima, cual es la composición y presión azeotrópica.

**Problema 6**

Para el sistema binario n-propanol (1) / benceno (2) a 318K determine mediante el método de Wilson:

- a) Los datos de ELV para el diagrama P-composición, llenando la siguiente tabla:

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$P_1$ (atm)	$P_2$ (atm)	$P_{TOTAL}$ (atm)	$y_1$	$y_2$
0								
0,2								
0,4								
0,6								
0,8								
1,0								

- b) Verifique si se observa presencia de azeótropo, justificando su respuesta e indicando, de ser así, si es de presión máxima o mínima, cuál es la composición y presión azeotrópica.

### Problema 7 (RESUELTO)

Para el sistema binario acetona (1) /metanol (2) a 328,15 K determine mediante la ecuación NRTL:

- a) Los datos de ELV para el diagrama P- composición llenando la siguiente tabla:

x1	x2	γ1	γ2	P <sub>1</sub> (atm)	P <sub>2</sub> (atm)	P <sub>Total</sub>	y1	y2
0,0								
0,1								
0,2								
0,3								
0,4								
0,5								
0,6								
0,7								
0,8								
0,9								
1,0								

- b) Verifique si se observa presencia de azeótropo indicando, de ser así, si es de presión máxima o mínima, cual es la composición y presión azeotrópica.

### Problema 8 (RESUELTO)

Construya el diagrama temperatura –composición del sistema binario etanol (1) /agua (2) utilizando el método NRTL a una presión de 1 atm, realizando la gráfica con los datos que se presentan en la siguiente tabla:

x1	x2	T (K)	γ1	γ2	P <sub>1</sub> (atm)	P <sub>2</sub> (atm)	P <sub>Total</sub>	y1	y2
0									
0,1									
0,2									
0,3									
0,4									
0,5									
0,6									
0,7									
0,8									
0,9									
1									

Señale si el sistema presenta azeótropo, precisando si este es de temperatura máxima o mínima, así como el valor de concentración y temperatura a la cual se encuentra, si corresponde.

### Problema 9

Determine mediante el método UNIFAC los coeficientes de actividad de una solución de n-hexano (1) / etanol (2) a 40°C con concentraciones  $x_1=0,35$  y  $x_2= 0,65$ .

### Problema 10

Construya mediante el método UNIFAC el diagrama presión-composición para el sistema agua (1)/etanol (2) a una temperatura de 25°C.

### Problema 11

Calcule los parámetros de la ecuación de Margules (A y B) para la estimación de los coeficientes de actividad del sistema binario metanol (1) /agua (2) a 60°C, a partir de los siguientes datos.

Tabla 1. Valores de fracciones molares de 1,3-butadieno en la mezcla líquida y vapor con sus respectivas presiones de equilibrio a 323,15 K.

P (kPa)	$x_1$	$y_1$
19,953	0,0000	0,0000
39,223	0,1686	0,5714
42,984	0,2167	0,6268
48,852	0,3039	0,6943
52,784	0,3681	0,7345
56,652	0,4461	0,7742
60,614	0,5282	0,8085
63,998	0,6044	0,8383
67,924	0,6804	0,8733
70,229	0,7255	0,8922
72,832	0,7776	0,9141
84,562	1,0000	1,0000

Señale si el modelo de Margules describe adecuadamente este sistema, justificando su respuesta.

### Problema 12

Para el sistema binario n-propanol (1) / benceno (2) a 85°C determine mediante el método de Wilson:

a) Los datos de ELV para el diagrama P-composición, llenando la siguiente tabla:

$x_1$	$x_2$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$P_1$ (atm)	$P_2$ (atm)	$P_{TOTAL}$ (atm)	$y_1$	$y_2$
0								
0,1								
0,2								
0,3								
0,4								
0,5								
0,6								
0,7								
0,8								
0,9								
1,0								

b) Verifique si se observa presencia de azeótropo, justificando su respuesta e indicando, de ser así, si es de presión máxima o mínima, cuál es la composición y presión azeotrópica.

### Problema 13

Prediga los datos del diagrama presión-composición, P-x,y, para el sistema binario Benceno(1) / Cloroformo(2) a una temperatura de 30°C mediante la ecuación NRTL. Para ello, llene la siguiente tabla:

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$P_1$ (atm)	$P_2$ (atm)	$P_{TOTAL}$ (atm)	$y_1$	$y_2$
0								
0,1								
0,2								
0,3								
0,4								
0,5								
0,6								
0,7								
0,8								
0,9								
1,0								

Indique, además:

- Si existe azeótropo y, de ser así, su composición y si es de presión mínima o máxima;
- La presión y composición de burbuja para una mezcla que contiene 17,5% molar de benceno;
- La presión y composición de rocío para una mezcla que contiene 35% molar del cloroformo.

### Problema 14

Para el sistema binario Acetonitrilo (1) / Tetracloruro de carbono determine los datos necesarios para construir el diagrama presión composición, P-x,y, a una temperatura de 60°C. Para ello, utilice la ecuación de Wilson y llene la siguiente tabla:

$x_1$	$x_2$	$P_1$ (atm)	$P_2$ (atm)	$P_{TOTAL}$ (atm)	$y_1$	$y_2$
0						
0,1						
0,2						
0,3						
0,4						
0,5						
0,6						
0,7						
0,8						
0,9						
1,0						

Indique, además:

- Si existe azeótropo y, de ser así, su composición y si es de presión mínima o máxima;
- Utilice los datos predichos por la ecuación de Wilson para encontrar el valor de los parámetros de la ecuación de Margules, y señale si este último método es confiable para la predicción del equilibrio líquido-vapor del este sistema, justifique su respuesta.

### Problema 15

Construya el diagrama Temperatura-composición para el equilibrio de fases líquido-vapor del sistema Ciclohexano(1)-Etanol(2) a una presión constante de 1 atm. Para ello, utilice la ecuación de Wilson y rellene la siguiente tabla:

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$y_1$	$y_2$	T(K)
0,0						
0,05						
0,1						
0,3						
0,5						
0,6						
0,7						
0,9						
0,95						
1,0						

Señale:

- Si se observa presencia de azeótropo, indique si es de temperatura máxima o mínima y su composición.
- Señale la temperatura de rocío, en Kelvin, de una mezcla con una concentración de 58,73% de ciclohexano (expresada en porcentaje molar), así como la composición de la primera gota de condensado formada en esta mezcla.

### Problema 16

Construya el diagrama Temperatura-composición para el equilibrio de fases líquido-vapor del sistema Benceno(1)-Metanol(2) utilizando la ecuación NRTL expresada para un sistema binario, a una presión constante de 1 atm. Complete la siguiente tabla:

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$y_1$	$y_2$	T(K)
0,00						
0,05						
0,15						
0,20						
0,30						
0,40						
0,80						
0,85						
0,90						
0,95						
1,00						

Además, indique:

- Si se observa presencia de azeótropo, indique si es de temperatura máxima o mínima y su composición.
- Señale la temperatura de burbuja, en Kelvin, de una mezcla con una concentración de 5% de metanol (expresada en porcentaje molar), así como la composición de la primera burbuja formada en esta mezcla.



- a) Para obtener los parámetros de la ecuación de Margules es necesario hacer una regresión lineal, la cual nos quedaría como:

$$\frac{GE}{RT} = x_1 x_2 (B \cdot x_1 + A \cdot x_2)$$

$$\frac{GE}{RT x_1 x_2} = B \cdot x_1 + A \cdot x_2$$

$$\frac{GE}{RT x_1 x_2} = B \cdot x_1 + A(1 - x_1)$$

$$\frac{GE}{RT x_1 x_2} = A + (B - A) \cdot x_1$$

Dónde:

A: intercepto

(B - A): pendiente

Con los datos de la tabla obtenemos lo siguiente:

A :0,6374

(B - A) :0,1466

R<sup>2</sup> :0,2014

Finalmente despejando A y B, nos queda que los parámetros de Margules para el sistema binario Acetona (1) / Metanol (2) son:

$$A = 0,6374$$

$$B = 0,7840$$

- b) Luego para obtener los parámetros de la ecuación de van Laar realizamos una regresión lineal, y nos quedaría como:

$$\frac{RT x_1 x_2}{GE} = \frac{1}{A} + \left( \frac{B - A}{AB} \right) \cdot x_1$$

Dónde:

$\frac{1}{A}$  : intercepto

$\left( \frac{B - A}{AB} \right)$  : pendiente

Con los datos de la tabla obtenemos lo siguiente:

$$\frac{1}{A} : 1,5544$$

$$\left(\frac{B - A}{AB}\right) : -0,2484$$

$$R^2 : 0,1930$$

Despejando A y B, nos queda que los parámetros de la ecuación de Van Laar para el sistema binario Acetona (1) / Metanol (2) son:

$$A = 0,6433$$

$$B = 0,5547$$

## RESOLUCIÓN Problema 5

Para el sistema binario Iso-octano (1) /etanol (2) a 340 K determine mediante el método de Wilson:

- a) Los datos de ELV para el diagrama P – composición, llenando la siguiente tabla:

x1	x2	y1	y2	P <sub>1</sub> (atm)	P <sub>2</sub> (atm)	P <sub>Total</sub>	y1	y2
0,0								
0,1								
0,2								
0,3								
0,4								
0,5								
0,6								
0,7								
0,8								
0,9								
1,0								

- b) Verifique si se observa presencia de azeótropo, justificando su respuesta e indicando, de ser así, si es de presión máxima o mínima, cual es la composición y presión azeotrópica.

### Resolución:

#### Problema 5

- I. Desde tabla 19 anexos del texto de termodinámica (*Prof. Horacio Correa*) determinamos el volumen molar de sustancias puras en función de la temperatura, el cual se denota como  $v$ :

$$v_1 = a + b \cdot T + c \cdot T^2 \left[ \frac{cm^3}{gmol} \right]$$

$$v_2 = a + b \cdot T + c \cdot T^2 \left[ \frac{cm^3}{gmol} \right]$$

Componente	a	b	c
Iso-octano (1)	143,96651	-0,04972	0,00042
Etanol (2)	23,01241	0,17621	-0,00019

Reemplazando nuestras constantes y la temperatura del sistema (340 K) tenemos que:

$$v_1 = 143,96651 - 0,04972 \cdot 340 + 0,00042 \cdot 340^2$$

$$v_1 = 175,614 \left[ \frac{cm^3}{gmol} \right]$$

$$v_2 = 23,01241 + 0,17621 \cdot 340 - 0,00019 \cdot 340^2$$

$$v_2 = 60,9598 \left[ \frac{cm^3}{gmol} \right]$$

- II. Desde tabla 16 (*texto Prof. Horacio Correa*) determino los parámetros de la ecuación de Wilson para nuestros componentes:

$$(\lambda_{12} - \lambda_{11}) \text{ y } (\lambda_{21} - \lambda_{22})$$

$$(\lambda_{12} - \lambda_{11}) = 384,90 \left[ \frac{cal}{gmol} \right]$$

$$(\lambda_{21} - \lambda_{22}) = 2449,12 \left[ \frac{cal}{gmol} \right]$$

- III. Con los datos obtenidos anteriormente calculamos:

$$\Lambda_{12} = \left( \frac{v_2}{v_1} \right) \cdot \exp \left\{ \frac{-(\lambda_{12} - \lambda_{11})}{R \cdot T} \right\}$$

$$\Lambda_{12} = \left( \frac{60,9598}{175,614} \right) \cdot \exp \left\{ \frac{-(384,90)}{1,987 \cdot 340} \right\}$$

$$\Lambda_{12} = 0,19636$$

$$\Lambda_{21} = \left( \frac{v_1}{v_2} \right) \cdot \exp \left\{ \frac{-(\lambda_{21} - \lambda_{22})}{R \cdot T} \right\}$$

$$\Lambda_{21} = \left( \frac{175,614}{60,9598} \right) \cdot \exp \left\{ \frac{-(2449,12)}{1,987 \cdot 340} \right\}$$

$$\Lambda_{21} = 0,0767$$

IV. Calcular  $P_1^*$  y  $P_2^*$  desde tabla 17 (texto Prof. H. Correa) donde:

$$\ln(P^*)_{atm} = C_1 + \frac{C_2}{C_3 + T} + C_4 \cdot T + C_5 \cdot T^2 + C_6 \cdot \ln T$$

Componente	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$
Iso-octano(1)	105,5669	-7434,5352	0	0,0162	0	-15,4819
etanol(2)	123,9120	-8754,0896	0	0,0202	0	-18,1

**Iso-octano:**

$$\ln(P_1^*)_{atm} = 105,5669 - \frac{7434,5352}{340} + 0,0162 \cdot 340 - 15,4819 \cdot \ln(340)$$

$$P_1^* = 0,3553$$

**Etanol:**

$$\ln(P_2^*)_{atm} = 123,9120 - \frac{8754,0896}{340} + 0,0202 \cdot 340 - 18,1 \cdot \ln(340)$$

$$P_2^* = 0,6242$$

V. Una vez definido nuestros parámetros y coeficientes del método de Wilson procedemos a definir nuestras funciones en la calculadora, obteniendo así la tabla siguiente:

x1	x2	y1	y2	P <sub>1</sub> (atm)	P <sub>2</sub> (atm)	P <sub>Total</sub>	y1	y2
0,0	1,0	12,821	1,0000	0,0000	0,6242	0,6242	0,0000	1,0000
0,1	0,9	6,3427	1,0350	0,2253	0,5814	0,8067	0,2793	0,7206
0,2	0,8	4,0327	1,1196	0,2865	0,5590	0,8456	0,3388	0,6611
0,3	0,7	2,9059	1,2479	0,3097	0,5452	0,8550	0,3622	0,6377
0,4	0,6	2,254	1,4304	0,3203	0,5356	0,8560	0,3742	0,6257
0,5	0,5	1,8345	1,6927	0,3258	0,5283	0,8542	0,3815	0,6184
0,6	0,4	1,5446	2,0895	0,3292	0,5217	0,8509	0,3869	0,6130
0,7	0,3	1,3343	2,7456	0,3318	0,5141	0,8460	0,3922	0,6077
0,8	0,2	1,1774	4,0127	0,3346	0,5009	0,8356	0,4005	0,5994
0,9	0,1	1,0616	7,3441	0,3394	0,4584	0,7978	0,4254	0,5745
1,0	0,0	1,0000	29,122	0,3553	0,0000	0,3553	1,0000	0,0000

Identificación del azeótropo

a) Para ver si estamos en presencia de un azeótropo se debe cumplir que:

$x_1 > y_1$  Para ciertos valores y  $x_1 < y_1$  en otro intervalo de concentraciones.

Observando nuestros datos podemos afirmar que si estamos en presencia de azeótropo entre:

<b>x1</b>	<b>x2</b>	<b>y1</b>	<b>y2</b>	<b>P<sub>1</sub>(atm)</b>	<b>P<sub>2</sub>(atm)</b>	<b>P<sub>total</sub></b>	<b>y1</b>	<b>y2</b>
0,3	0,7	2,9059	1,2479	0,3097	0,5452	0,8550	0,3622	0,6377
0,4	0,6	2,254	1,4304	0,3203	0,5356	0,8560	0,3742	0,6257

Debemos buscar el punto exacto en donde se crucen nuestras curvas de vapor y líquido, es decir cuándo:

$$x_1 = y_1$$

Luego de iterar vemos que nuestro azeótropo es de presión máxima y se encuentra en:

<b>x1</b>	<b>x2</b>	<b>y1</b>	<b>y2</b>	<b>P<sub>1</sub>(atm)</b>	<b>P<sub>2</sub>(atm)</b>	<b>P<sub>total</sub></b>	<b>y1</b>	<b>y2</b>
0,3714	0,6286	2,4099	1,3715	0,3180	0,5381	0,8561	0,3714	0,6286

## RESOLUCIÓN Problema 7

Para el sistema binario acetona (1) /metanol (2) a 328,15 K determine mediante la ecuación NRTL:

- a) Los datos de ELV para el diagrama P- composición llenando la siguiente tabla:

x1	x2	y1	y2	P <sub>1</sub> (atm)	P <sub>2</sub> (atm)	P <sub>Total</sub>	y1	y2
0,0								
0,1								
0,2								
0,3								
0,4								
0,5								
0,6								
0,7								
0,8								
0,9								
1,0								

- b) Verifique si se observa presencia de azeótropo indicando, de ser así, si es de presión máxima o mínima, cual es la composición y presión azeotrópica.

### Resolución:

#### Problema 7

- I. Calcular  $P_1^*$  y  $P_2^*$  desde tabla 17 (texto Prof. H. Correa) donde:

$$\ln(P^* atm) = C_1 + \frac{C_2}{C_3 + T} + C_4 \cdot T + C_5 \cdot T^2 + C_6 \cdot \ln T$$

Componente	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>
acetona (1)	3,2157	-3969,2218	0	-0,0084	0	2
metanol(2)	49,9513	-5970,8229	0	0,0042	0	-5,7920

### Acetona:

$$\ln(P_1^* atm) = 3,2157 - \frac{3969,2218}{328,15} - 0,0084 \cdot 328,15 + 2 \cdot \ln 328,15$$

$$P_1^* = 0,9516 atm$$

**Metanol:**

$$\ln(P_2^*) \text{ atm} = 49,9513 - \frac{5970,8229}{328,15} + 0,0042 \cdot 328,15 - 5,792 \cdot \ln 328,15$$

$$P_2^* = 0,6559 \text{ atm}$$

- II. Buscamos nuestros parámetros y coeficientes de Antoine para la ecuación NRTL (Guía 12, sitio web):

Sabiendo que:

<i>i</i>	Fila
<i>j</i>	Columna
1	Acetona
2	Metanol

Obtenemos lo siguiente:

$$a_{12} : 0 \quad b_{12} : 101,9 \quad c_{12} : 0,0$$

$$a_{21} : 0 \quad b_{21} : 114,1 \quad c_{21} : 0,3$$

- III. Calculamos  $\tau_{ij}$  y  $G_{ij}$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}$$

$$G_{ij} = \exp(-c_{ij} \cdot \tau_{ij})$$

Reemplazando los parámetros de NRTL obtenidos en el ítem anterior tenemos que:

$$\tau_{12} = a_{12} + \frac{b_{12}}{T} = 0 + \frac{101,9}{328,15}$$

$$\tau_{12} = 0,3105$$

$$\tau_{21} = a_{21} + \frac{b_{21}}{T} = 0 + \frac{114,1}{328,15}$$

$$\tau_{21} = 0,3477$$

$$G_{12} = \exp(-c_{12} \cdot \tau_{12}) = \exp(0)$$

$$G_{12} = 1$$

$$G_{21} = \exp(-c_{21} \cdot \tau_{21}) = \exp(-0,3 \cdot 0,3477)$$

$$G_{21} = 0,9009$$

IV. Una vez definido nuestros parámetros y coeficientes de Antoine procedemos a definir nuestras funciones en la calculadora, obteniendo así la tabla siguiente :

b)

x1	x2	y1	y2	P <sub>1</sub> (atm)	P <sub>2</sub> (atm)	P <sub>Total</sub>	y1	y2
0,0	1,0	1,9318	1,0000	0,0000	0,6559	0,6559	0,0000	1,0000
0,1	0,9	1,6939	1,0069	0,1612	0,5944	0,7556	0,2133	0,7867
0,2	0,8	1,5095	1,0275	0,2873	0,5392	0,8265	0,3476	0,6524
0,3	0,7	1,3659	1,0623	0,3899	0,4878	0,8777	0,4443	0,5557
0,4	0,6	1,2543	1,1122	0,4774	0,4377	0,9152	0,5217	0,4783
0,5	0,5	1,1685	1,1785	0,5560	0,3865	0,9425	0,5899	0,4101
0,6	0,4	1,1036	1,2637	0,6301	0,3315	0,9617	0,6552	0,3448
0,7	0,3	1,0564	1,3705	0,7037	0,2697	0,9734	0,7229	0,2771
0,8	0,2	1,0244	1,5029	0,7799	0,1971	0,9771	0,7982	0,2018
0,9	0,1	1,0060	1,6659	0,8616	0,1092	0,9708	0,8874	0,1126
1,0	0,0	1,0000	1,8659	0,9516	0,0000	0,9516	1,0000	0,0000

Identificación del azeótropo

c) Para ver si estamos en presencia de un azeótropo se debe cumplir que:

$$x_1 > y_1 \text{ Para ciertos valores y } x_1 < y_1 \text{ en otro intervalo de concentraciones}$$

Observando nuestros datos podemos afirmar que si estamos en presencia de azeótropo entre:

x1	x2	y1	y2	P <sub>1</sub> (atm)	P <sub>2</sub> (atm)	P <sub>total</sub>	y1	y2
0,7	0,3	1,0564	1,3705	0,7037	0,2697	0,9734	0,7229	0,2771
0,8	0,2	1,0244	1,5029	0,7799	0,1971	0,9771	0,7982	0,2018

Debemos buscar el punto exacto en donde se crucen nuestras curvas de vapor y líquido, es decir cuándo:

$$x_1 = y_1$$

Luego de iterar vemos que nuestro azeótropo se encuentra en:

x1	x2	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$P_1(\text{atm})$	$P_2(\text{atm})$	$P_{\text{total}}$	y1	y2
0,7911	0,2089	1,0267	1,4899	0,7729	0,2041	0,9771	0,7911	0,2089

Siendo este de presión máxima.

## RESOLUCIÓN Problema 8

Construya el diagrama temperatura –composición del sistema binario etanol (1) /agua (2) utilizando el método NRTL a una presión de 1 atm, realizando la gráfica con los datos que se presentan en la siguiente tabla:

x1	x2	T (K)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$P_1(\text{atm})$	$P_2(\text{atm})$	$P_{\text{Total}}$	y1	y2
0									
0,1									
0,2									
0,3									
0,4									
0,5									
0,6									
0,7									
0,8									
0,9									
1									

Señale si el sistema presenta azeótropo, precisando si este es de temperatura máxima o mínima, así como el valor de concentración y temperatura a la cual se encuentra, si corresponde.

### Resolución:

#### Problema 8

- I. Calculamos  $P_1^*$  y  $P_2^*$  para Etanol (1) /agua (2) desde tabla 17 (*texto Prof. H. Correa*) donde:

$$\ln(P^* \text{ atm}) = C_1 + \frac{C_2}{C_3 + T} + C_4 \cdot T + C_5 \cdot T^2 + C_6 \cdot \ln T$$

Nuestro sistema al ser de temperatura variable hace que nuestros valores de presión de saturación ( $P^*$ ) no sean constantes, Es por esto que dejamos expresada la ecuación de Antoine con sus respectivos valores para luego ser utilizada.

A continuación, se presentan las constantes para cada componente:

Componente	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$
Etanol (1)	123,912	-8754,0896	0	0,0202	0	-18,1
Agua (2)	70,4347	-7362,6981	0	0,007	0	-9

**Etanol:**

$$\ln(P_1^* atm) = 123,912 - \frac{8754,0896}{T} + 0,0202 \cdot T - 18,1 \cdot \ln T$$

**Agua:**

$$\ln(P_2^* atm) = 70,4347 - \frac{7362,6981}{T} + 0,007 \cdot T - 9 \cdot \ln T$$

- II. Buscamos nuestros parámetros y coeficientes de Antoine para la ecuación NRTL (Guía 12, sitio web):

Sabiendo que:

$i$	Fila
$j$	Columna
1	Etanol
2	Agua

Obtenemos lo siguiente:

$$\mathbf{a}_{12} : -0,801 \quad \mathbf{b}_{12} : 246,2 \quad \mathbf{c}_{12} : 0,3$$

$$\mathbf{a}_{21} : 3,458 \quad \mathbf{b}_{21} : -586,1 \quad \mathbf{c}_{21} : 0,0$$

- III. Calculamos  $\tau_{ij}$  y  $G_{ij}$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}$$

$$G_{ij} = \exp(-c_{ij} \cdot \tau_{ij})$$

Como ya se mencionó anteriormente, nuestro sistema al depender de la temperatura hace que nuestros parámetros varíen, por lo tanto dejamos expresado estos en función de la temperatura:

$$\tau_{12} = -0,801 + \frac{246,2}{T}$$

$$G_{12} = \exp(-0,3 \cdot \tau_{12})$$

$$\tau_{21} = 3,458 - \frac{586,1}{T}$$

$$G_{21} = 0 \cdot \tau_{21} = 1$$

IV. Dejamos expresado  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  mediante las siguientes ecuaciones:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \cdot \left[ \tau_{21} \cdot \left( \frac{G_{21}}{x_1 \cdot G_{21} \cdot x_2} \right)^2 + \left( \frac{G_{12} \cdot \tau_{12}}{(x_2 \cdot G_{12} \cdot x_1)^2} \right) \right]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \cdot \left[ \tau_{12} \cdot \left( \frac{G_{12}}{x_2 \cdot G_{12} \cdot x_1} \right)^2 + \left( \frac{G_{12} \cdot \tau_{12}}{(x_1 \cdot G_{21} \cdot x_2)^2} \right) \right]$$

V. Se calcula  $P_1$ ,  $P_2$  y  $P_{Total}$

$$P_1 = x_1 \cdot \gamma_1 \cdot P_1^*$$

$$P_2 = x_2 \cdot \gamma_2 \cdot P_2^*$$

A Partir de esto obtenemos la Presión total, que es igual a:

$$P_{Total} = P_1 + P_2$$

VI. Luego para calcular  $y_1$  e  $y_2$

$$y_1 = \frac{P_1}{P}$$

$$y_2 = \frac{P_2}{P}$$

Finalmente, al encontrar todos nuestros parámetros definimos nuestras funciones en la calculadora, y debido a que nuestra presión es fija con nuestros datos de composición nos vamos dando temperaturas hasta cumplir que la presión constante dada sea igual a la presión total del sistema.

- Para saber con qué temperatura debemos comenzar nuestra iteración, desde tabla 17 utilizando la ecuación de Antoine calculamos la temperatura para el compuesto puro, en este caso agua a la presión del sistema (1 atm) como se muestra a continuación:

$$\ln(P^* atm) = C_1 + \frac{C_2}{C_3 + T} + C_4 \cdot T + C_5 \cdot T^2 + C_6 \cdot \ln T$$

Componente	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$
Agua (2)	70,4347	-7362,6981	0	0,007	0	-9

$$\ln(1 \text{ atm}) = 70,4347 - \frac{7362,6981}{T} + 0,007 \cdot T - 9 \cdot \ln T$$

$$T = 372,655 \text{ K}$$

Aplicando esto nuestra tabla queda de la forma siguiente:

$x_1$	$x_2$	T (K)	$y_1$	$y_2$	$P_1(\text{atm})$	$P_2(\text{atm})$	$P_{\text{total}}$	$y_1$	$y_2$
0,0	1,0	372,6	5,6908	1,0	0,0	0,9998	0,9998	0,0	1,000
0,1	0,9	357,0	3,9691	1,0171	0,4921	0,5075	0,9997	0,4923	0,5077
0,2	0,8	352,2	2,9497	1,0698	0,6082	0,3919	1,0002	0,6081	0,3918
0,3	0,7	350,3	2,2841	1,1635	0,6552	0,3450	1,0003	0,6550	0,3449
0,4	0,6	349,5	1,8335	1,3086	0,6787	0,3215	1,0002	0,6785	0,3214
0,5	0,5	349,1	1,5233	1,5222	0,6936	0,3065	1,0001	0,6935	0,3064
0,6	0,4	348,8	1,3091	1,8312	0,7081	0,2919	1,0001	0,7080	0,2919
0,7	0,3	348,7	1,1636	2,2785	0,7293	0,2705	0,9998	0,7294	0,2705
0,8	0,2	348,7	1,0697	2,933	0,7675	0,2325	1,0000	0,7674	0,2325
0,9	0,1	349,3	1,017	3,9104	0,8413	0,1589	1,0003	0,8410	0,1589
1,0	0,0	351,4	1,000	5,419	1,0002	0,0000	1,0002	1,000	0,0000

Identificación del azeótropo

Se encuentra azeótropo entre:

$x_1$	$x_2$	T (°C)	$y_1$	$y_2$	$P_1(\text{atm})$	$P_2(\text{atm})$	$P_{\text{total}}$	$y_1$	$y_2$
0,7	0,3	348,7	1,1636	2,2785	0,7293	0,2705	0,9998	0,7294	0,2705
0,8	0,2	348,7	1,0697	2,9330	0,7675	0,2325	1,0	0,7674	0,2325

Ya que  $x_1$  es mayor a  $y_1$  entre dichos valores, debemos buscar el punto exacto en donde se crucen nuestras curvas de vapor y líquido, es decir cuándo:

$$x_1 = y_1$$

Luego de iterar vemos que nuestro azeótropo se encuentra en:

$x_1$	$x_2$	T (°C)	$y_1$	$y_2$	$P_1(\text{atm})$	$P_2(\text{atm})$	$P_{\text{total}}$	$y_1$	$y_2$
0,7429	0,2571	348,69	1,1177	2,5286	0,74324	0,2571	1,0004	0,7429	0,2570

Siendo este de temperatura mínima.

Finalmente, el grafico Temperatura – composición para el sistema binario Etanol (1) /agua (2) queda:

