

ESTIMACION DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO L-V

Fugacidad

Es una propiedad termodinámica (f). Se define en términos del potencial químico (μ):

$$\mu = \mu^0 + RT * \ln(f) \quad (1)$$

μ^0 es una función solo de la temperatura; y es el potencial químico de una sustancia cuando su estado es tal que la fugacidad es uno.

A temperatura constante:

$$d\mu = [RT * d(\ln(f))]_T \quad (2)$$

Para gases se cumple por definición:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \quad (3)$$

Con cualquiera de las dos definiciones anteriores y la condición de límite, la fugacidad queda definida.

Para un gas ideal:

$$d\mu = V dP = \frac{RT}{P} dP = RT d(\ln(P)); \quad (4)$$

integrando:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln(P) \quad (5)$$

μ^0 es una constante de integración, dependiendo solo de la temperatura. La similitud entre (1) y (5) hace que se considere a la fugacidad como una presión “efectiva” o real. Cuando la presión tiende a cero (según (3)), la fugacidad y la presión se igualan, *en el comportamiento del gas ideal*.

La fugacidad tiene *unidades de presión*.

Para una sustancia en solución:

Similarmente a la ec. (1), definimos ahora:

$$\hat{\mu}_i = \mu^0_i + RT \ln(\hat{f}_i); \quad (6)$$

$$d\hat{\mu}_i = \left[RT \, d(\ln(\hat{f}_i)) \right]_T; \quad (7)$$

donde, el supraíndice indica componente en una solución, y el subíndice (i) indica el componente.

Para gases, si *la mezcla es perfecta (gas perfecto)*, o sea, se comporta como un gas ideal, entonces la fugacidad de un componente se aproxima a su presión parcial y se cumple:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{p_i} = 1 \quad (8)$$

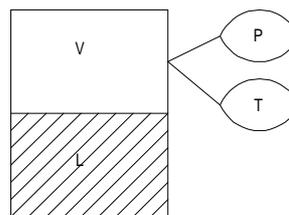
La presión parcial se define como ya sabemos:

$$p_i = y_i P \quad (9)$$

Condición en el equilibrio:

Si tomamos dos fases líquido-vapor (L – V), se debe cumplir en el equilibrio según sabemos:

$$\begin{aligned} T^L &= T^V \\ P^L &= P^V \\ \mu^L &= \mu^V \end{aligned}$$



Integrando (7) para ambas fases, y considerando la igualdad anterior, podemos escribir:

$$\hat{\mu}_i^V - \hat{\mu}_i^L = 0 = RT \, \ln \frac{\hat{f}_i^V}{\hat{f}_i^L};$$

lo que requiere igualdad de fugacidades en ambas fases:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (10)$$

Determinación de fugacidades en gases puros:

De (2) y de (4) podemos escribir:

$$RT \, d \ln(f) = V \, dP;$$

sumando $-RT \, d \ln(P)$ a ambos lados y reordenando:

$$RT \, d \ln\left(\frac{f}{P}\right) = \left(v - \frac{RT}{P}\right) dP;$$

si integramos entre $P = 0$ ($f/P = 1$, según (3)), y P , tenemos:

$$RT \ln\left(\frac{f}{P}\right) = \int_0^P \left(v - \frac{RT}{P}\right) dP \quad (11)$$

Esta ecuación se puede usar para determinar f :

1. Utilizando integración gráfica o numérica de datos experimentales $V = f(P)$ a T constante.
2. Utilizando una ecuación de estado para estimar dicha funcionalidad (Virial, PR, SR, SRK, etc.), como veremos más adelante.
3. Como se expresará en el punto siguiente, utilizando datos de propiedades reducidas.

Definición: Coeficiente de Fugacidad

A la relación f/P se la llama Coeficiente de Fugacidad, por conveniencia, ya que aparece sistemáticamente en esa forma en muchas de las expresiones que ya derivamos o derivaremos:

$$\phi = \frac{f}{P} \quad (12)$$

Utilizando esta definición y la expresión $V = \frac{zRT}{P}$, de (11) tenemos:

$$\ln(\phi) = \int_0^P (z - 1) \frac{dP}{P} \quad (13)$$

donde z puede estimarse en función de las relaciones de estados correspondientes. También en función de variables reducidas. Esto se logra operando algebraicamente sobre la ecuación anterior, para dar:

$$\ln(\phi) = \int_0^{Pr} (z - 1) \frac{dPr}{Pr} \quad (14)$$

con lo cual ϕ también es una propiedad que puede calcularse en el estado “reducido” (como función de propiedades en dicho estado). Existen en la bibliografía numerosas gráficas y/o correlaciones que surgen de (13) y (14).

Determinación de la fugacidad en mezclas (gaseosas)

Para un componente en una mezcla gaseosa se define al coeficiente de fugacidad $\hat{\phi}_i$:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{p_i} = \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (15)$$

Partiendo de la ec. (7) y de la siguiente relación entre el potencial químico (a T y P constantes) en una mezcla:

$$d\hat{\mu}_i = \left(\frac{\partial v}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dP \quad (16)$$

(donde la composición es constante), e igualando (16) con (7), substrayendo $RT(d \ln(P_i))$ de ambos lados y operando algebraicamente, se tiene:

$$RT d \left(\ln \frac{\hat{f}_i}{P_i} \right) = \left[\left(\frac{\partial v}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} - \frac{RT}{P} \right] dP$$

Integrando y teniendo en cuenta las ecs. (8) y (15):

$$RT \ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial v}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (17)$$

En este caso, es difícil obtener datos experimentales para integrar directamente la ec. (17). Por lo tanto, como veremos luego, se recurre a la utilización de ecuaciones de estado que con el empleo de adecuadas reglas de mezclado representan las propiedades de la mezcla apropiadamente. Las ecuaciones correspondientes que surgen de reemplazar las relaciones indicadas se verán más adelante, al tratar dichas ecuaciones de estado.

Por otro lado, podemos recurrir a modelos de comportamiento de la mezcla. Por ejemplo, ya habíamos comentado que en una mezcla de gases perfecta, se cumple:

$$\hat{f}_i = p_i = y_i P$$

Ahora, podemos definir el modelo de *solución ideal* de gases, de esta manera:

$$\hat{f}_i = f_i^0 y_i ; \quad (18)$$

en donde decimos que la fugacidad del componente (i) en una mezcla gaseosa (solución ideal) se puede calcular como el producto de la fugacidad de ese componente puro a la presión y temperatura de la solución, multiplicada por su fracción molar.

Este modelo *es aceptable* cuando:

- La presión es baja; o a presiones moderadamente altas (y además $y_i \rightarrow 1$).

No es buena aproximación cuando:

- las composiciones son del mismo orden (ninguno tiende a uno, $y_i \rightarrow 1$), y las propiedades de las moléculas de los componentes son bastante diferentes entre sí.

Solo se puede utilizar a moderadas presiones si las propiedades de los integrantes de la mezcla son muy similares entre sí.

Fugacidad en líquidos puros

Ya sabemos que en equilibrio:

$$f^L = f^G$$

La presión en equilibrio se denomina presión de vapor o saturación. De la expresión (que se deriva de (2) y de (4)):

$$RT d \ln(f) = v dP ;$$

integrando entre una presión P y la de saturación tenemos:

$$RT * \ln \frac{f^L}{f^{Sat}} = v(P - P^{Sat}) \quad (19)$$

asumiendo que la variación del volumen con la presión es despreciable (incompresible) en el líquido. f^L es la fugacidad del líquido a una T dada y a la presión P , y el superíndice indica valores a las condiciones de saturación. f^{Sat} es la fugacidad del gas (o líquido) a esa condición y v es el volumen molar líquido.

Fugacidad en soluciones líquidas

Solución ideal. Al igual que en las mezclas gaseosas, podemos escribir para una solución líquida ideal, por definición:

$$\hat{f}_i^L = f_i^{0L} x_i \quad (20)$$

donde \hat{f}_i^L es la fugacidad del componente (i) en la mezcla, y f_i^{0L} es la fugacidad de (i) como líquido puro, a la temperatura y presión de la mezcla. Lamentablemente, este modelo es satisfactorio en muy pocas soluciones. Solo en los casos en que los componentes son muy similares (isómeros, miembros de una misma familia, etc.). Además, cuando no se cumple, *las desviaciones pueden ser muy significativas*. Eso sucede cuando las propiedades de las moléculas de los constituyentes de la solución son muy diferentes entre sí (tamaño, polaridad, etc.)

Algunas definiciones importantes

De la misma forma que en la ec. (15) podemos definir ahora el coeficiente de fugacidad de un componente (i) en la mezcla líquida:

$$\hat{\phi}_i^L = \frac{\hat{f}_i^L}{f^{Sat}} \quad (21)$$

Por otro lado, para corregir las desviaciones del comportamiento de las soluciones líquidas ideales respecto del real, se definen los *coeficientes de actividad*. En la ec. (20) ahora agregamos por definición:

$$\hat{f}_i^L = f_i^{0L} x_i \gamma_{iL} \quad (22)$$

donde $\gamma_{iL} = \frac{\hat{f}_i^L}{f_i^{0L} x_i}$ es el coeficiente de actividad. Esto es similar a la corrección que se realiza en el modelo de gas ideal cuando se introduce el factor de compresibilidad (z). Una gran diferencia es que mientras z solo depende de T y P , aquí γ_{iL} también depende, y fuertemente, de la composición del líquido.

Por otra parte, al cociente entre la fugacidad de una sustancia en solución y su fugacidad en un estado de referencia (puro, por ejemplo) se lo suele denominar *actividad*:

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (23)$$

Para una solución líquida:

$$a_i^L = \frac{\hat{f}_i^L}{f_i^{0L}} \quad (24)$$

Luego, de (22) y (24) se desprende:

$$\gamma_{iL}^L = \frac{a_i^L}{x_i} \quad \text{o} \quad a_i^L = \gamma_{iL}^L x_i \quad (25)$$

De donde se sigue que en una solución líquida cada componente se manifiesta a través de su actividad, y **no** por su “composición”, siendo el coeficiente de actividad el “factor de corrección”.

Por último, y por “simetría”, podemos razonar igual para la fase gas, y definir un coeficiente de actividad para dicha fase:

$$a_i^V = \gamma_i^V y_i \quad (26)$$

Relaciones de equilibrio en mezclas L-V

Constantes de Equilibrio. Para cada componente en equilibrio, se define una “*constante*” de equilibrio de la siguiente manera:

$$y_i = K_i x_i \quad (27)$$

o bien,

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

Mezcla Líquida y Vapor Ideales. Aplicando la igualdad de fugacidades en ambas fases como condición de equilibrio (ec. (10)), y además, la condición de idealidad de ambas soluciones (ecs. (18) y (20)) tenemos:

$$\hat{f}_i^G = \hat{f}_i^L, \text{ además: } \hat{f}_i^G = f_i^{0G} y_i, \hat{f}_i^L = f_i^{0L} x_i$$

luego:

$$f_i^{0G} y_i = f_i^{0L} x_i;$$

de la ec. (27) entonces:

$$K_i = \frac{f_i^{0L}}{f_i^{0G}} \quad (28)$$

En condiciones ideales, $f_i^{0G} \rightarrow P$ (presión del sistema). Además, de la ec. (19) vemos que si ambas P y P^{Sat} son bajas, la fugacidad del líquido tiende a la presión de saturación p^{Sat} , ya que f_i^{Sat} tiende a ese valor en esas condiciones. Luego, tenemos:

$$K_i = \frac{p_i^S}{P} \quad (29)$$

En la ec. (29), K_i depende solo de P y T , a través de p_i^{Sat} . Esta expresión de K_i es la que corresponde a la **ley de Raoult**.

Esta condición (ambas fases ideales), es muy poco común. Por lo tanto, deben emplearse los *factores de corrección* previamente definidos (coeficientes de actividad y/o de fugacidad) para contemplar desviaciones del comportamiento ideal tanto en la fase líquida como en la vapor, o en ambas simultáneamente (el caso más complicado).

De esta forma, en la bibliografía y en la literatura especializada suelen encontrarse diversas formulaciones de las constantes de equilibrio, llamadas *simétricas* o *asimétricas*.

De las ecuaciones anteriores podemos escribir:

$$\begin{array}{l|l} \hat{f}_i^V = \phi_i^V y_i P & \hat{f}_i^V = \gamma_i^V y_i f_i^{0V} \\ \hat{f}_i^L = \phi_i^L x_i P & \hat{f}_i^L = \gamma_i^L x_i f_i^{0L} \end{array}$$

De aquí podemos derivar las llamadas expresiones simétricas:

$$K_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (30)$$

$$K_i = \left(\frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^V} \right) \left(\frac{f_i^{0L}}{f_i^{0V}} \right) \quad (32)$$

o las expresiones para la constante K_i asimétricas:

$$K_i = \frac{\phi_i^L P}{\gamma_i^V f_i^{0V}} \quad (33)$$

$$K_i = \frac{\gamma_i^L f_i^{0L}}{\phi_i^V P} \quad (34)$$

La situación en la cual la presión es superior a la atmosférica, invalida la hipótesis de gas ideal.

Presiones Moderadas, Soluciones Ideales. En estas condiciones, podemos asumir $\gamma_i^L = \gamma_i^V = 1$. La ec. (31) se iguala a la ec. (28):

$$K_i = \frac{f_i^{0L}}{f_i^{0V}}$$

Pero ahora no es válida la ec. (29) (ley de Raoult). Aquí debe utilizarse la ec. (19), y existen problemas para definir la fugacidad de cada componente en su estado puro como líquido, cuando a las condiciones de la mezcla el componente (*i*) no puede existir como líquido. Aquí se utilizan técnicas de extrapolación.

Utilizando la ec. (19), y una ecuación de estado, puede obtenerse una ecuación para K_i . Por ejemplo, utilizando la ec. *R-K*, se puede llegar a la siguiente expresión:

$$K_i = \left(\frac{P_i^{Sat}}{P_i} \right) * \exp \left[\frac{0,4278}{T_{ri}^{2,5} P_{ci}} (P - P_i^{Sat}) + \frac{v_i^L (P - P_i^{Sat})}{RT} \right] \quad (34)$$

El exponente puede ser visto como una corrección a la ley de Raoult, y no puede despreciarse a presiones superiores a una atmósfera; o sea presiones moderadas.

Debe recordarse que asumimos *ambas fases* como *soluciones ideales*.

Soluciones líquidas No ideales

Aquí, como expresáramos anteriormente, debe contemplarse el factor de corrección (coef. de actividad) para la fase líquida (o bien de fugacidad).

Caso en el que no existen moléculas polares (líquido). Según la ec. (30), podemos calcular:

$$K_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (35)$$

Como hemos expresado anteriormente, los coeficientes de fugacidad pueden ser calculados “*fácilmente*” mediante el empleo de adecuadas condiciones de estado para la fase gas, y apropiadas reglas de mezclado. Si bien las ecuaciones de Redlich-Kwong (R-K), Peng-Robinson (P-R), Soave o Soave-Redlich-Kwong (S-R-K) resultan o pueden parecer complicadas, y especialmente tediosas de manipular para el cálculo en mezclas de muchos componentes, la utilización de algoritmos computacionales facilita enormemente el problema. Solo debe disponerse de un programa y los datos de las

constantes de cada componente, y los parámetros de interacción binaria para los constituyentes de la mezcla. Además, cuando la ecuación de estado es adecuada tanto para describir la fase vapor como la líquida, se puede calcular simultáneamente el coeficiente de fugacidad en ambas fases, simplificando (o acelerando) el cálculo de la ec. (35).

Debe remarcarse aquí que ϕ_i^V refleja simultáneamente dos efectos: gas no-ideal, y solución no-ideal. A bajas presiones, ambos efectos son despreciables. A moderadas presiones, la solución puede *seguir siendo ideal*, pero *no* sigue la ley de los gases ideales.

No obstante, en el líquido, a moderadas presiones, es como dijimos, muy probable que no se siga el comportamiento de solución ideal, dependiendo esto de la composición.

Aquí debemos enfatizar que la mayoría de las ecuaciones de estado que representan adecuadamente el comportamiento de la fase líquida, solo permiten aproximar $\hat{\phi}_i^L$ adecuadamente si en la mezcla *no existen moléculas polares*. Se ha intentado, agregando un tercer parámetro de interacción binario, u otras funcionalidades, describir adecuadamente el comportamiento de la fase líquida aún con componentes moderadamente polares. Sin embargo, el cálculo es tedioso, y por ahora los beneficios no justifican su aplicación.

Esto nos lleva a utilizar otro enfoque cuando en la mezcla existen fuertes no-idealidades en el líquido.

Mezclas con sustancias polares en el líquido. A moderadas o bajas presiones, la ec. (33) con $\hat{\phi}_i^V = 1$ se convierte en:

$$K_i = \frac{\gamma_i^L f_i^{0L}}{P} \quad (36)$$

Además, $f_i^{0L} \rightarrow P^{Sat}$. Por lo tanto, nuevamente tenemos una ecuación similar a la (29) (ley de Raoult) pero afectada por el coeficiente de actividad en el líquido:

$$K_i = \frac{\hat{\gamma}_i^L p_i^S}{P} \quad (37)$$

A presiones moderadas podemos aplicar la ec. (36) directamente, o alguna simplificación para el cálculo de $\hat{\phi}_i^V$.

En adelante, ya que tratamos con mezclas, se omitirá el supraíndice \wedge que indica componente en solución.

Un problema aquí es el cálculo de los coeficientes de actividad γ_i^L en el líquido. Para calcularlos, debe recurrirse a modelos de la solución en estado líquido, que permitan estimar dichos coeficientes. Estos modelos serán mencionados más adelante.

Mezclas polares a presiones moderadas o altas. La ec. (37) asume que la corrección por presión es despreciable (recordar ec. (19)). Si el término de corrección por presión es importante, debe utilizarse la siguiente expresión:

$$K_i = \frac{\gamma_i^L p_i^S}{P} F_i, \quad (38)$$

donde F_i , el factor de corrección por presión (Factor de Poynting):

$$F_i = \left(\frac{\phi_i^S}{\phi_i} \right)^* \exp \left\{ \int_{P_i^V}^P \frac{v_i^L \partial P}{RT} \right\} \quad (39)$$

En general, aún a presiones moderadas a altas no existen significantes datos o correlaciones fácilmente aplicables que permiten calcular F , por lo que se considera unitario. Obviamente, debe tenerse en cuenta que se *produce un error* y puede ser importante en ciertos casos.

Correlaciones: Modelos para Estimar Coeficientes de Actividad

Como hemos visto, los coeficientes de actividad son propiedades termodinámicas bien definidas. Pueden determinarse experimentalmente, utilizando datos experimentales de equilibrio a determinadas condiciones (bajas presiones).

También pueden utilizarse correlaciones empíricas o ecuaciones con fundamento teórico. Aquí necesitaremos parámetros para las mismas, que también deben ser determinados por correlación de datos experimentales. La primera familia de modelos propuesta respondía a criterios empíricos. No obstante, la termodinámica clásica nos provee cierta guía acerca de las propiedades que debe cumplir el coeficiente de actividad de cada componente en la mezcla líquida.

En efecto, la ecuación de Gibbs-Duhens nos dice que en una mezcla los coeficientes de actividad no son independientes, sino que están relacionados por una ecuación diferencial. Por ejemplo, para una mezcla binaria, la ecuación de Gibbs-Duhens es:

$$x_1 \left(\frac{\partial(\ln(\gamma_1))}{\partial x_1} \right)_{T,P} = x_2 \left(\frac{\partial(\ln(\gamma_2))}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad (40)$$

Obviamente, si tenemos datos de γ_1 , podemos calcular los de γ_2 a través de dicha ecuación.

Si tenemos muchos datos experimentales de γ_1 y γ_2 , podemos aplicar la ecuación anterior para chequear su consistencia. Si no se cumple, podemos sospechar que existen serios errores en la determinación experimental. Por otra parte, de la termodinámica clásica sabemos que la energía libre de Gibbs en exceso (desviación respecto del comportamiento ideal, donde los $\gamma_i = 1$) a una dada T , P y composición; responde a la siguiente ecuación para una mezcla binaria ($n_i =$ moles del componente i):

$$G^E = RT (n_1 * \ln(\gamma_1) + n_2 * \ln(\gamma_2)) \quad (41)$$

Diferenciando:

$$RT * \ln(\gamma_1) = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} ; \quad RT * \ln(\gamma_2) = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad (42)$$

Las ecs. (41) y (42) nos permiten interpolar y extrapolar datos experimentales con respecto a la composición; pero para ello deberíamos conocer una expresión de G^E en función de la composición a T y P dadas. Por ejemplo, una expresión consistente con las ecuaciones anteriores para G^E simple que puede postularse es:

$$G^E = (n_1 + n_2) A x_1 x_2 \quad (43)$$

donde A es una constante que depende de la temperatura y es característica para esa mezcla binaria. Puede determinarse conociendo un valor experimental a una dada composición y temperatura.

Aplicando las ecs. (42) y (43) podemos escribir:

$$RT * \ln(\gamma_1) = A x_2^2$$

$$RT * \ln(\gamma_2) = A x_1^2$$

Conociendo A , podemos calcular γ_1 y γ_2 a diferentes x_i .

El problema con la expresión anterior es que es muy sencilla y no representa adecuadamente el comportamiento de la mayoría de las mezclas líquidas. Numerosas expresiones, con o sin base teórica, han sido postuladas para calcular los coeficientes γ_i en mezclas moderadamente no-ideales (sin componentes polares) o altamente no ideales.

Para las primeras, todas las ecuaciones para G^E que contengan dos (o más) parámetros binarios son adecuadas. Para los casos más simples las ecuaciones de Van Laar y Margules son más fáciles de manejar e igualmente efectivas. A medida que las mezclas van siendo de comportamiento más no-ideal, conviene utilizar Wilson, NRTL, UNIQUAC, por ejemplo. La ecuación de Margules con dos sufijos (un solo parámetro) entonces es adecuada solo para mezclas simples donde los componentes son similares en su naturaleza y en su tamaño.

Para mezclas binarias no-ideales, con diferencias apreciables en la polaridad de las moléculas (alcoholes y diversos hidrocarburos por ejemplo); Wilson sería una elección adecuada, ya que NRTL también útil, tiene tres parámetros (uno más) y la ecuación UNIQUAC es más complicada (aunque también tiene dos parámetros).

Por otro lado, Wilson no es aplicable a mezclas que presenten zonas con dos fases líquidas. Para describir también el equilibrio líquido-líquido además del líquido-vapor, NRTL y UNIQUAC son adecuadas, debido a que en su fundamento teórico no se contradice con esta posibilidad.

En general, UNIQUAC es más complicada que NRTL, pero tiene dos en vez de tres parámetros ajustables, tienen éstos menos dependencia con la temperatura, y dado que incorpora el concepto de "*fracción de superficie*" en vez de fracción molar, puede aplicarse a soluciones con moléculas chicas y grandes, posibilitando así un tratamiento inicial de soluciones poliméricas.

Teoría de Soluciones Regulares

Se aplica a soluciones que no contiene especies polares. Solo utiliza propiedades de los componentes puros. Si hubiera componentes polares, no puede aplicarse, y como se verá más adelante, las ecuaciones a utilizar ya exigen parámetros de interacción binarios, además de las propiedades de los componentes puros. Estos parámetros de

interacción, deben ser computados a partir de datos experimentales, y con cierto rango de error, estimados a partir de datos y características de la molécula de cada componente interactuante.

Esta teoría es muy apta para mezclas de hidrocarburos, y es muy utilizada. Se basa principalmente en considerar que la no-idealidad se debe principalmente a las diferencias en las fuerzas de Van der Waals de atracción entre las especies presentes. *Las soluciones regulares tienen un calor de mezcla endotérmico y todos los coeficientes de actividad son mayores que la unidad.*

El nombre de regular se asocia a la hipótesis de asumir las moléculas dispersas aleatoriamente. Las fuerzas de “segregación” debido a que las fuerzas atractivas de moléculas distintas son desiguales y por lo tanto existe una resultante; y en esta teoría se asume que es contrabalanceada por la energía térmica, que resulta en la situación en que la concentración molecular “local” (en cada punto de la solución), es idéntica a la concentración total o “promedio” o representativa, o macroscópica de la solución.

Luego, la entropía de exceso es cero, por lo cual la entropía de las soluciones regulares no se diferencia de las ideales, en las cuales las moléculas están justamente dispersas aleatoriamente.

Las soluciones atómicas, por el contrario, asumen que la entalpía de exceso es cero, por lo que la entropía en exceso es distinta de cero.

Para una solución real, la energía de Gibbs molar parcial (g) es la suma de la correspondiente a una solución ideal más la de exceso, g^E .

$$g = \sum_{i=1}^{NC} x_i g_i + RT \sum_{i=1}^{NC} x_i \ln x_i + g^E = \sum_{i=1}^{NC} x_i (g_i + RT \ln x_i)$$

El exceso de energía libre molar parcial es relacionado con el coeficiente de actividad por la termodinámica clásica por

$$\frac{-g_i^E}{RT} = \ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (n_T g^E / RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} = \frac{g^E}{RT} - \sum x_k \left[\frac{\partial (g^E / RT)}{\partial x_k} \right]_{T,P,x_r}$$

Donde $j \neq i$, $r \neq k$.

De la teoría de soluciones regulares, g^E se expresa:

$$g^E = \sum_{i=1}^{NC} (x_i v_{iL}) \left[\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} \Phi_i \Phi_j (\delta_i - \delta_j)^2 \right]$$

donde Φ es la fracción de volumen. Asumiendo volúmenes molales aditivos tenemos:

$$\Phi_j = \frac{x_j v_{jL}}{\sum_{i=1}^{NC} x_i v_{iL}} = \frac{x_j v_{jL}}{v_L}$$

y δ es el parámetro de solubilidad, definido por:

$$\delta_j = \left[\frac{\lambda_j - RT}{v_{jL}} \right]^{1/2} \quad (43)$$

λ_j es el calor latente de vaporización de cada especie .

Reemplazando las expresiones (43), (42) y (41) en la definición de los γ_i , se obtiene:

$$\ln(\gamma_i) = \frac{v_{iL} \left(\delta_i - \sum_{j=1}^{NC} \Phi_j \delta_j \right)^2}{RT} \quad (44)$$

generalmente, dado que el factor $1/T$ expresa la variación de los γ_i con la temperatura, se toman los v_{iL} y los δ_j como constantes a una temperatura de referencia (25°C, por ejemplo). Luego, para el cálculo solo se emplean constantes de las especies puras (v_L , δ). Normalmente, el último parámetro se lo “ajusta” experimentalmente por regresión con datos experimentales. Cuando las moléculas tienen tamaños diferentes, puede utilizarse la corrección por tamaño de Flory-Huggins para soluciones atómicas.

En este caso, nos queda:

$$\gamma_{iL} = \text{Exp} \left[\frac{v_{iL} \left(\delta_i - \sum_{j=1}^{NC} \Phi_j \delta_j \right)^2}{RT} + \text{Ln} \left(\frac{v_{iL}}{v_L} \right) - \frac{v_{iL}}{v_L} + 1 \right] \quad (45)$$

nuevamente, solo parámetros de las especies puras son necesarios.

Soluciones con componentes polares

En este caso, por ejemplo cuando pueden formarse enlaces de hidrógeno, la teoría anterior es inválida.

Existen correlaciones que pueden estimar las desviaciones a la ley de Raoult positivas o negativas en función de las características de las moléculas. Estas no-idealidades pueden hasta forzar la aparición de dos fases líquidas.

Para tratar de cuantificar las desviaciones a la idealidad en estos casos, se propusieron numerosas correlaciones o ecuaciones con base teórica.

Por ejemplo, la ecuación de Van Laar permite calcular los valores γ_i de la siguiente manera:

$$\ln \gamma_i = \sum_{j=1}^{NC} \frac{x_j A_{ij}}{1-x_j} \left[1 - \left(\frac{x_j \sum_{j=1}^{NC} \frac{x_j A_{ij}}{1-x_j}}{x_j \sum_{j=1}^{NC} \frac{x_j A_{ij}}{1-x_j} + (1-x_j) \sum_{j=1}^{NC} x_j A_{ji}} \right) \right]^2 \quad (46)$$

donde los A_{ij} son parámetros de interacción binaria a determinar experimentalmente. Generalmente, la dependencia con la temperatura se expresa:

$$A_{ij} = \frac{A'_{ij}}{RT} \quad (47)$$

donde los A'_{ij} vienen dados a una temperatura de referencia. Cuando los coeficientes A_{ij} pueden calcularse según:

$$A_{ij} = \frac{v_{iL}}{RT} (\delta_L - \delta_j)^2 \quad (48)$$

los resultados entre la ecuación de Van Laar y los de las ecuaciones provenientes de la teoría de soluciones regulares son equivalentes.

Cuando se utiliza (46), A_{ii} y $A_{jj} = 0$.

Para una mezcla de NC componentes, existirán $NC(NC - 1)/2$ pares de interacciones binarias que deben ser conocidos.

Para isómeros, o mezclas de pares binarios de igual o muy parecido punto de ebullición, los coeficientes $A_{ij} = A_{ji}$ pueden tomarse cero. Si siguen las hipótesis de la teoría de soluciones regulares, se utiliza (48). De lo contrario, se necesitan datos experimentales.

Wilson

Si existen moléculas polares, la *regularidad* en la solución se pierde. O sea, la hipótesis no es aplicable.

En esta teoría, el efecto de las diferencias de tamaño y las fuerzas intramoleculares son incorporados mediante una extensión de la relación de Flory-Huggins. La fracción de volumen “global”, $\Phi_i = \frac{v_{iL}x_i}{VL}$ de la teoría de las soluciones regulares es ahora reemplazada por la fracción de volumen “local”, considerando ahora las fuerzas de segregación locales.

$$\Phi_i = \frac{v_{iL}x_i \text{Exp}\left(-\frac{\lambda_{iL}}{RT}\right)}{\sum_{j=1}^{NC} v_{jL}x_j \text{Exp}\left(-\frac{\lambda_{ij}}{RT}\right)}$$

donde las energías de interacción $\lambda_{ij} \neq \lambda_{ji}$, pero $\lambda_{iL} \neq \lambda_{ji}$.

Para una mezcla binaria, se definen los parámetros Δ_{12} y Δ_{21} como:

$$\Delta_{12} = \frac{v_2^L}{v_1^L} \text{exp}\left(-\frac{(\lambda_{12} - \lambda_{11})}{RT}\right)$$

$$\Delta_{21} = \frac{v_1^L}{v_2^L} \text{exp}\left(-\frac{(\lambda_{12} - \lambda_{22})}{RT}\right)$$

Luego, las expresiones para los coeficientes de actividad en una mezcla multicomponente, en función de los pares de interacción binaria resulta:

$$\ln(\gamma_k) = 1 - \ln \left[\sum_{i=1}^{NC} (x_i \Delta_{ki}) \right] \sum_{i=1}^{NC} \left[\frac{x_i \Delta_{ik}}{\sum_{j=1}^{NC} (x_j \Delta_{ij})} \right] \quad (49)$$

donde $\Delta_{ii} = \Delta_{jj} = \Delta_{kk} = 1$.

Los demás surgen de las ecs. (47) y (48). Note que aquí tenemos dos parámetros: Δ_{12} y Δ_{21} .

En general, las demás ecuaciones (NRTL, UNIQUAC, UNIQUAC-UNIFAC) recurren a distintos modelos e hipótesis para representar la no-idealidad de la fase líquida. Para una profundización de estos temas se recomienda la literatura citada. Especial atención merece la ecuación (modelo) de UNIQUAC que combinado con el método de modelado UNIFAC permite la estimación de coeficientes de actividad en función de los grupos funcionales presentes en la solución, y no de las moléculas de los componentes en sí. De esta manera, lo revolucionario es que se modela una solución de “grupos funcionales”, que siendo tabulados, con unos cientos, tal vez miles de ellos, pueden estimarse las propiedades con aceptable margen de error para los millones de potenciales mezclas de interés industrial que necesiten estudiarse.

Al referirnos a la tabulación, nos referimos a los parámetros de interacción binaria que deben determinarse experimentalmente. En la bibliografía también pueden encontrarse diversas hipótesis y metodologías para estimar en distintas mezclas, caracterizadas por el grado de no-idealidad, los parámetros de interacción característicos de cada ecuación (por ejemplo las ecs. (43), (46), (47), (48), (49), etc.). En función de distintas hipótesis, puede demostrarse que las diversas ecuaciones se reducen a las otras vistas, en especial UNIQUAC; que tiene la base teórica más sólida, y que contempla a las demás como casos particulares.

Otro tema de interés resulta de estar (por definición) los coeficientes de actividad relacionados con la energía de Gibbs en exceso, y esta con la entalpía. Es fácil entonces establecer la relación funcional entre dichos coeficientes y la entalpía molar parcial de exceso en una mezcla, para cada componente.

Ejemplo: Con las mediciones hechas por Sinor y Weber de las condiciones azeotropicas en el sistema etanol - n-hexano a 1 atm (101.3 kPa, 14.696 psia) calcule los coeficientes de la ecuación de Wilson Λ_{EH} Λ_{HE} .

Solución: Denotemos al etanol como E y al n-hexano como H. El azeotropo posee una composición de $x_E = 0.332$, $x_H = 0.668$, y $T = 58^\circ\text{C}$ (331.15 °K). A 1 atm las constantes de equilibrio K_i , pueden ser aproximadas por $K_i = \gamma_i P_i^0 / P$. En el punto azeotropico, $\gamma_i = P / P_i^s$. Las presiones de vapor a 58°C son $P_E^s = 6.26$ psia y $P_H^s = 10.28$ psia. Entonces:

$$\gamma_E = \frac{14.696}{6.26} = 2.348$$

$$\gamma_H = \frac{14.696}{10.28} = 1.430$$

sustituyendo estos valores junto con los valores correspondientes de x_i en la forma binaria de la ecuación de Wilson tenemos:

$$\ln 2.348 = -\ln [0.332 + 0.668 \Lambda_{EH}] + 0.668 \left[\frac{\Lambda_{EH}}{0.332 + 0.668 \Lambda_{EH}} - \frac{\Lambda_{HE}}{0.332 \Lambda_{HE} + 0.668} \right]$$

$$\ln 1.430 = -\ln [0.668 + 0.332 \Lambda_{HE}] - 0.332 \left[\frac{\Lambda_{EH}}{0.332 + 0.668 \Lambda_{EH}} - \frac{\Lambda_{HE}}{0.332 \Lambda_{HE} + 0.668} \right]$$

un sistema de dos ecuaciones no lineales con dos incógnitas, que resolviéndolo por un procedimiento iterativo obtenemos los siguientes valores $\Lambda_{EH} = 0.041$ y $\Lambda_{HE} = 0.281$. Con estos valores, e ignorando la variación de $\Lambda_{EH} \Lambda_{HE}$ con la temperatura, pueden trazarse las curvas de los coeficientes de actividad. Los resultados son mostrados en la fig. 1. Los resultados son buenos excepto para el etanol en condiciones de dilución infinita, donde $\gamma_E^\infty = 49.82$ y $\gamma_H^\infty = 9.28$. Los valores calculados son considerablemente mayores que los obtenidos experimentalmente por Orye y Prausnitz, quienes estudiaron el sistema ciclopentano-benceno.

Sin embargo, en la región de composición $x_E = 0.15 - 1.00$ las curvas obtenidas por Wilson se ajustan muy bien a los datos experimentales.

Cálculo de entalpías

Como sabemos, la entalpía H puede ser escrita como función de T y P , $H = f(P, T)$.

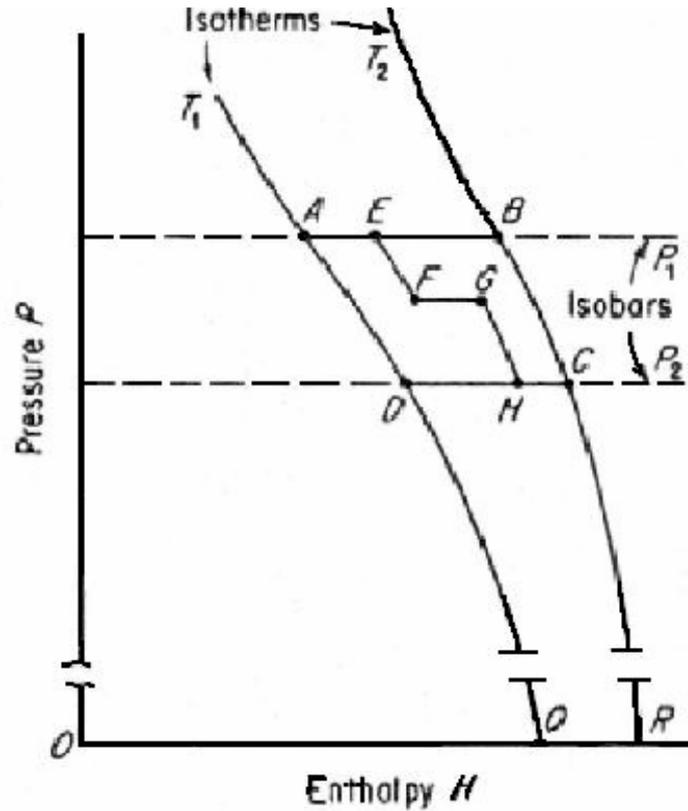
Luego:

$$\partial H = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \partial P + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \partial T$$

Integrando entre el estado (1) y el (2) se tiene; según los caminos que se seleccionen (ver figura) para la evolución:

$$H_2 - H_1 = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T_1} \partial P + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P_2} \partial T \quad (50)$$

$$H_2 - H_1 = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T_2} \partial P + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P_1} \partial T \quad (51)$$



Las cantidades $\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P$ se definen como capacidades caloríficas a presión constante. Si $P = P_0 = 0$, se define como la capacidad calorífica del gas ideal. Luego, es conveniente seleccionar el camino \overline{AQR} para ir de (1) a (2), ya que la evolución \overline{QR} toma el camino del gas ideal ($P = 0$).

Luego:

$$\Delta H = \int_{P_1}^{P_0=0} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T_1} dP + \int_{T_1}^{T_2} C_p^0 dT + \int_{P_0}^{P_2} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T_2} dP$$

o bien:

$$\Delta H = (H^0 - H_{P_1})_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p^0 dT + (H^0 - H_{P_2})_{T_2} \quad (52)$$

El primer y tercer término son denominados funciones de apartamiento (respecto del gas ideal) y pueden calcularse utilizando una ecuación de estado. La integral se evalúa fácilmente ya que C_p^0 viene dado como una función polinómica de la temperatura.

La corrección por presión respecto del gas ideal puede expresarse según:

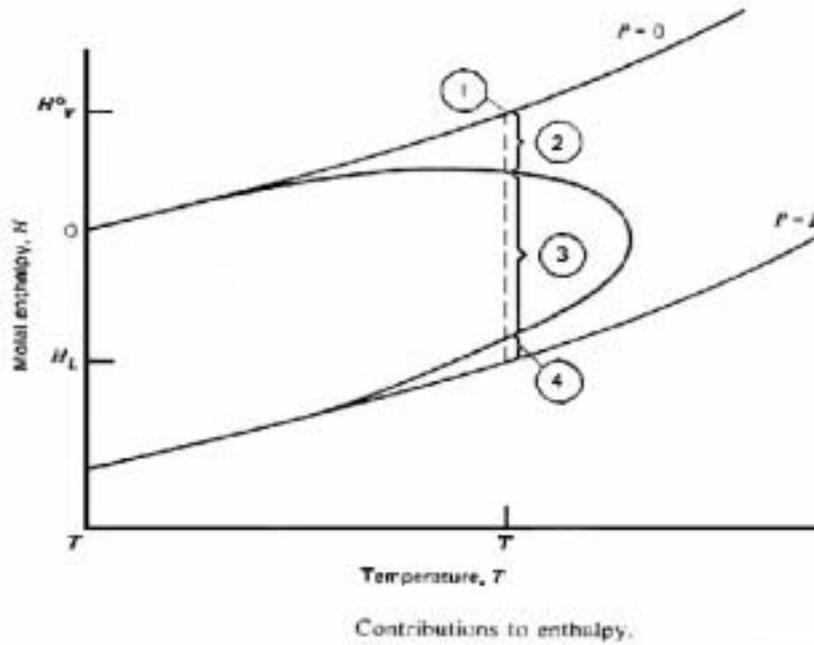
$$H - H_v^0 = Pv - RT - \int_{\infty}^v \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dv \quad (53)$$

Luego, necesitamos ecuaciones de estado explícitas en la presión, con las cuales por métodos numéricos resulta simple evaluar (53).

Para una mezcla tenemos:

$$H_v = \left[\sum_{i=1}^{NC} (y_i H_{iv}^0) \right] + (H_v - H_v^0) \quad (54)$$

donde los H_{iv}^0 se calculan evaluando la integral sencilla de la expresión (52) para cada componente. El término restante se calcula con (53), considerando las reglas de mezclado correspondientes en la ecuación de estado.



Las mismas ecuaciones pueden ser utilizadas para evaluar la entalpía del líquido, en especial si se dispone de ecuaciones de estado que sean continuas en la descripción del estado vapor-líquido de la sustancia. Recordar que estas ecuaciones al ser manipuladas algebraicamente permiten escribir un polinomio en tercer grado del factor de compresibilidad z , en función de los parámetros puros y de interacción binarios de la mezcla. Resuelto dicho polinomio, si existen dos raíces reales, la mayor corresponde al factor asociado a la fase vapor, y la menor a la fase líquida, permitiéndose de esta manera el cálculo de los coeficientes de fugacidad, y el correspondiente diagrama (P - V - x), con la envolvente de fases correspondiente.

Se tiene para la entalpía del líquido:

$$H_L = \sum_{i=1}^{NC} (x_i H_{iv}^0) + (H_L - H_v^0) \quad (55)$$

Para especies puras, por debajo de la temperatura crítica, la expresión (55) puede descomponerse según la figura anterior:

$$\begin{aligned}
H_L = & \underbrace{H_V^0}_{(1)} + \underbrace{(PV)_{V_s} - RT - \int_{\infty}^{V_s} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] dV}_{(2)} - \underbrace{T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S (V_S - V_{L_s})}_{(3)} \\
& + \underbrace{(PV)_L - (PV)_{L_s} - \int \left(P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right) dV}_{(4)}
\end{aligned} \tag{56}$$

- (1) entalpía del vapor a la presión cero.
- (2) corrección por presión hasta la presión de saturación.
- (3) calor latente de vaporización.
- (4) corrección al líquido por exceso de presión respecto de la de saturación.

Nuevamente, existen en la bibliografía numerosas propuestas en las cuales se sustituyen en las expresiones anteriores las ecuaciones de estado seleccionadas, y resolviendo las mismas obtenemos la expresión directa para el cálculo, en función de las constantes los parámetros de interacción de los compuestos presentes en la mezcla, que se necesitan para la ecuación seleccionada.

Es evidente que los mismos elementos (el cálculo de los coeficientes de fugacidad o actividad) son necesarios para el cálculo de las constantes de equilibrio y las entalpías. Luego, si se adoptan ecuaciones de estado para el cálculo de las fugacidades en el líquido y vapor y se estima la constante de equilibrio según (35) por ejemplo, por compatibilidad, y por ahorro de cálculo, es obvio que también deben utilizarse para resolver las ecuaciones integradas (56) o (54) para los cálculos de las entalpías del líquido y vapor.

Si en cambio se utilizan expresiones de la constante de equilibrio en las cuales se introducen las constantes de actividad, (38) por ejemplo, es conveniente calcular la entalpía del vapor utilizando las expresiones anteriores que correspondan, pero ahora para la entalpía del líquido utilizando expresiones en función del coeficiente de actividad.

Se deduce de la termodinámica clásica:

$$\bar{H} L_{ii}^E = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_{ii}}{\partial T} \right)_{P, x_i} \tag{57}$$

Esto implica que la propiedad molal parcial de exceso para cada componente en el líquido para calcular la entalpía, está directamente vinculada con el coeficiente de actividad de dicho componente en la mezcla. Luego, si se determinan dichos coeficientes en función de las ecuaciones correspondientes derivadas anteriormente, también podemos utilizarlas para derivar las expresiones (ec. 57) o equivalentes, para calcular la entalpía del líquido que debe adicionarse a los cálculos anteriores (ec. 56) ya que en ellos no se tiene en cuenta el efecto de mezclado.

Un problema en estos casos cuando se utilizan diversos criterios o ecuaciones para los cálculos, es la correcta consideración de los estados de referencia adoptados para el cálculo.

Debe remarcarse que en la derivación de las ecuaciones (53) a (57) no se consideró el efecto del calor de mezcla por efecto de la no-idealidad de la solución. Ecuaciones como la (57) utilizada en modelos para el cálculo de coeficientes de actividad, o equivalentes utilizando coeficientes de fugacidad, son necesarias para tener

en cuenta este efecto, que en soluciones con componentes polares puede ser muy importante.

Como se expresara anteriormente, el utilizar coeficientes de fugacidad o actividad está relacionado, además de la aplicabilidad de las ecuaciones que se utilicen con relación a la mezcla estudiada, con la selección que se ha realizado para el cálculo de las constantes de equilibrio.

En la práctica, en la ecuación (56) el término de corrección para el líquido es poco utilizado en condiciones alejadas del punto crítico. El término (3) es el calor latente de vaporización. Existen numerosos métodos publicados para estimar dicho parámetro, no presentando dificultad. El término (2) es el que se utiliza para el gas, desde la condición de gas ideal hasta la condición de saturación.

Ejemplo: (tomado de [8])

Estimar el exceso de entalpía de 40.43 % molar en solución de etanol (E) en n-hexano (H) a 25 °C (298.15 °K). Compare la estimación con los valores experimentales de 138.6 cal/gmmol reportado por Jones y Lu.

Solución: Smith y Robinson determinaron los siguientes parámetros de Wilson a 25 °C.

$$\Lambda_{EH} = 0.0530 \quad (\lambda_{EH} - \lambda_{EE}) = 2209.77 \text{ cal / gmmol}$$

$$\Lambda_{HE} = 0.2489 \quad (\lambda_{EH} - \lambda_{HH}) = 354.79 \text{ cal / gmmol}$$

Para una mezcla binaria la combinación de las siguientes ecuaciones

$$H^E = \sum_{i=1}^{NC} x_i \bar{H}_i^E = \sum_{i=1}^{NC} \left\{ x_i \left[\frac{\sum_{j,j \neq i}^{NC} x_j \left(\frac{\partial \Lambda_{ij}}{\partial T} \right) RT^2}{x_i + \sum_{j,j \neq i}^{NC} x_j \Lambda_{ij}} \right] \right\}$$

$$\left(\frac{\partial \Lambda_{ij}}{\partial T} \right) RT^2 = (\lambda_{ij} - \lambda_{ii}) \Lambda_{ij}$$

resulta:

$$H^E = x_1 \left(\frac{x_2 \Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} \right) (\lambda_{12} - \lambda_{11}) + x_2 \left(\frac{x_1 \Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right) (\lambda_{12} - \lambda_{22})$$

para $x_E = 0.4043$ y $x_H = 0.5957$

$$H^E = 0.4043 \left[\frac{0.5957(0.0530)}{0.4043 + 0.5957(0.0530)} \right] (2209.77) + 0.5957 \left[\frac{0.4043(0.2489)}{0.5957 + 0.4043(0.2489)} \right] (354.79) = 95.2 \text{ cal / gmol} (398.3 \text{ kJ / kgmol})$$

Ejemplo: (tomado de [8])

Usando la ecuación de estado de R-K obtener el cambio de entalpía del vapor de isobutano por una compresión isotérmica desde 10 psia (68.95) hasta 229.3 psia (1.581 MPa) a 190 °F (360.93 °K). Asuma los siguientes valores de las constantes:

$$A = 0.03316 \text{ psia}^{-1/2}$$

$$B = 1.853 * 10^{-4} \text{ psia}^{-1}$$

$$Z = 0.991 \text{ (a 10 psia)}$$

$$Z = 0.734 \text{ (a 229.3 psia)}$$

Solución:

Denotamos con 1 el estado a 229.3 psia y 2 el estado de 10 psia. Si la ecuación de R-K la introducimos en la expresión (53), y luego la sustituimos en la (54) obtenemos;

$$H_{V_2} - H_{V_1} = RT \left\{ Z_{V_2} - Z_{V_1} - \frac{3A^2}{2B} \left[\ln \left(1 + \frac{BP_2}{Z_{V_2}} \right) - \ln \left(1 + \frac{BP_1}{Z_{V_1}} \right) \right] \right\}$$

$$= 1.987(649.58) \left\{ \left[0.734 - 0.991 - \frac{3(0.03316)^2}{2(1.853 * 10^{-4})} * \right. \right. \\ \left. \left[\ln \left(1 + \frac{(1.853 * 10^{-4})(229.3)}{0.734} \right) - \ln \left(1 + \frac{(1.853 * 10^{-4})(10)}{0.991} \right) \right] \right\}$$

$$= -957 \text{ Btu / lbmol (-2.22MJ / kgmol)}$$

El cambio en entalpía específicas:

$$\frac{H_{V_2} - H_{V_1}}{M} = \frac{-957}{58.124} = -16.78 \text{ Btu / lb (-39.00 kJ / kg)}$$

Ejemplo: (Tomado de Equilibrium-Stage Separation Operation in Chemical Engineering).

Estimar la entalpía de una mezcla líquida de 25.2 % molar de propano en benceno a 400 °F (477.59 °K) y 750 psia (5.171 MPa) relativo a presión de vapor cero a la misma temperatura usando la ecuación de estado de R-K. La presión de saturación del líquido es estimada en 640 psia (4.41 MPa).

Calores específicos: $C_p = a_1 + a_2 T + a_3 T^2$ Btu/lbmol °F			
	a_1	a_2	A_3
Benceno	16.39282	0.4020369 E-1	0.6925399 E-5
Propano	15.58683	0.2504953 E-1	0.1404258 E-4

Solución:

Para el cálculo de la entalpía del la mezcla líquida utilizamos la ecuación (55).

$$H_L = \underbrace{\left[\sum_{i=1}^{NC} x_i H_{iV}^0 \right]}_{H_V} + H_L - H_V^0 \quad (55)$$

considerando que

$$H_{iV}^0 = \int_{T_0}^T C_p^0 dT$$

entonces el cambio de entalpía de la mezcla con la temperatura viene dado por la siguiente ecuación:

$$H_V = \sum_{i=1}^{NC} x_i * \int_{T_0}^T C_{pi}^0 dT = \int_{T_0}^T \sum_{i=1}^{NC} x_i C_p^0 dT \quad (A)$$

La entalpía de la mezcla a la temperatura de 400 °F viene dada por la (A), luego planteamos la integral

$$\begin{aligned}
H_v &= \int_0^{400} \left[0.748 * (16.392 + 0.402 * 10^{-1} T + 0.692 * T^{-5}) + \right. \\
&\quad \left. 0.252 * (15.589 + 0.250 * 10^{-1} T + 0.140 * T^{-4}) \right] dT \\
&= 6475.88421 * T + 2460 * T^2 + 186 * T^3 = \\
&= 6475.88421 * 400 + 2460 * (400)^2 + 186 * (400)^3 = 9117.775 \text{ Btu/lbmol}
\end{aligned}$$

La ecuación de R-K es:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5} v(v+b)}$$

donde

$$\begin{aligned}
a &= 0.4278 * \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \\
b &= 0.0867 * \frac{R T_c}{P_c}
\end{aligned}$$

Reemplazando la ecuación de R-K en la (56) y resolviendo la integral obtenemos:

$$H_L - H_v^0 = RT \left\{ Z_L - \frac{3A^2}{2B} \left[\ln \left(1 + \frac{BP_2}{Z_{v2}} \right) - \ln \left(1 + \frac{BP_1}{Z_{v1}} \right) \right] \right\} \quad (B)$$

en la cual

$$\begin{aligned}
A &= \sum_{i=1}^{NC} A_i x_i \\
B &= \sum_{i=1}^{NC} B_i x_i \\
A_i &= \left(\frac{a_i}{R^2 T^{2.5}} \right)^{1/2} = \left(\frac{0.4278}{P_c T_r^{2.5}} \right)^{1/2} \\
B_i &= \frac{b_i}{RT} = \frac{0.0867}{P_c T_r}
\end{aligned}$$

Los valores de las constantes son los siguientes

$$\begin{aligned}
A &= 0.225 (0.01913) + 0.748 (0.03004) = 0.0273 \text{ psia}^{-1/2} \\
B &= 0.252 (1.088 * 10^{-4}) + 0.748 (1.430 * 10^{-4}) = 1.344 * 10^{-4} \text{ psia}^{-1} \\
BP &= 1.344 * 10^{-4} (750) = 0.1008
\end{aligned}$$

Sustituyendo los valores de las constantes en la ec. de R-K obtenemos:

$$Z^3 - Z^2 + 0.4480 Z - 0.05634 = 0$$

Solucionando esta ecuación cúbica encontramos solo una raíz real 0.1926 que corresponde a Z_L .

Reemplazando los valores en la (B)

$$\begin{aligned}
H_L - H_v^0 &= 1.987 (859.67) \left[0.1926 - 1 - \frac{3(0.0273)^2}{2(1.344 * 10^{-4})} \ln \left(1 + \frac{0.1008}{0.1926} \right) \right] \\
&= -7360 \text{ Btu / lbmol de mezcla } (-17.1 \text{ MJ / kgmol})
\end{aligned}$$

el peso molecular de la mezcla es

$$M = 0.252 (44.097) + 0.748 (78.114) = 69.54 \text{ lb/lbmol}$$

La entalpía específica es

$$\frac{H_L - H_V^0}{M} = \frac{-7360}{69.54} = -105.84 \text{ Btu / lb de mezcla } (-246.02 \text{ kJ / kg})$$

$$\frac{H_V}{M} = \frac{9117.775}{69.54} = 131.11 \text{ Btu / lbmol}$$

$$H_L = -105.84 + 131.1155 = 25.2755 \text{ Btu / lb de mezcla}$$

Referencias:

- [1] Tratados de Físico Química, Samuel Glaston
- [2] Termodinámica para Químicos, Samuel Glaston
- [3] Thermodynamics and Its Applications, Jefferson W. Tester / Michel Model. Ed. Prentice Hall
- [4] Físico Química ,Ira Levine
- [5] Físico Química, Barrow
- [6] Modelado Simulación y Optimización de Procesos Químicos, Nicolás J. Scenna.
- [7]The Properties of Gases and Liquids, Robert C. Reid, Jhon M. Prausnitz, Bruce E. Poling.
- [8] Equilibrium-Stage separation Operation in Chemical Ingeneering, Ernest j. Henley, J. D. Seader.
- [9] Manual del Ingeniero Químico 6^{ta} edición-Perry R. H., ed.
- [10] Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química- Smith y Vann Ness .
- [11] Termodinámica Química para Ingenieros-Balzhiser, Samuels y Eliassen.
- [12]Handbook of Chemical Engineering – Chohey y Jocks, ed.
- [13] Principios de los Procesos Químicos – Houghen Watson Ragatz.