

6.11 Ecuaciones de Wilson, NRTL y UNIQUAC

Se han propuesto muchas ecuaciones para expresar la relación entre los coeficientes de actividad y la fracción molar, y cada año aparece alguna nueva²⁹. Algunas de ellas, pero no todas, se pueden deducir a partir del desarrollo de Wohl, como método general. En particular, hay tres ecuaciones que tienen interés para muchos cálculos aplicados, y que no pueden ser obtenidas con la formulación de Wohl.

Ecuación de Wilson. Wilson (1964) presentó la siguiente expresión para la energía Gibbs de exceso de una mezcla binaria, basada en consideraciones moleculares:

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \quad (6.104)$$

Los coeficientes de actividad deducidos a partir de esta ecuación son

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (6.105)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (6.106)$$

En la Ecuación (6.104) se define la energía Gibbs de exceso con referencia a una disolución ideal en el sentido de la ley de Raoult; la Ecuación (6.104) obedece la condición de contorno que obliga a g^E a anularse cuando se anulan x_1 o x_2 .

La ecuación de Wilson tiene dos parámetros ajustables, Λ_{12} y Λ_{21} , que en la deducción de Wilson se relacionan con los volúmenes molares de los componentes puros y con unas diferencias de energías características por

$$\Lambda_{12} \equiv \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) \quad (6.107)$$

$$\Lambda_{21} \equiv \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT}\right) \quad (6.108)$$

donde v_i es el volumen molar del líquido puro i , y las λ son energías de interacción entre las moléculas designadas por los subíndices. En una primera aproximación, las diferencias de energías características son independientes de la temperatura, al menos en intervalos moderados. Por consiguiente, la ecuación de Wilson no sólo es una expresión de los coeficientes de actividad en función de la composición, sino que estima, también, la variación de los coeficientes de actividad con la temperatura. Esto puede suponer una ventaja práctica para los cálculos isobáricos donde la temperatura cambia en cada composición. Para una estimación precisa, $(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ y $(\lambda_{21} - \lambda_{22})$ deben ser considerados dependientes de la temperatura, pero en muchos casos, esta dependencia se desprecia sin introducir errores importantes.

²⁹ Véanse, por ejemplo, E. Hala, J. Pick, V. Friedl y O. Vilim, 1967, *Vapor-Liquid Equilibrium*, 2.ª ed., trad. G. Standart. Part I (Oxford: Pergamon Press); C. Black, 1959, *AIChE J.*, 5: 249; M. Hiranuma y K. Honma, 1975, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 14: 221. Una ecuación especialmente simple, pero poco frecuente, fue propuesta por H. Mauser, 1958, *Z. Elektrochem.*, 62: 895. Hay muchas otras, demasiadas para mencionarlas en este texto.

La ecuación de Wilson parece proporcionar una buena representación de energía Gibbs de exceso para muchas mezclas miscibles. Es particularmente útil para disoluciones de componentes polares o asociados (por ejemplo, alcoholes) disueltos en disolventes no polares, donde las ecuaciones de Margules con tres subíndices o de Van Laar no suelen ser adecuadas. Para un buen ajuste de los datos, se puede utilizar una ecuación del tipo de la de Margules o una modificación de la de Van Laar (Black, 1959), pero tales ecuaciones requieren, al menos, tres parámetros y, lo que es más importante, estas ecuaciones no se pueden generalizar a mezclas multicomponentes sin hacer suposiciones adicionales o introducir parámetros ternarios.

Un estudio de la ecuación de Wilson realizado por Orye (1965a) demostró que para cerca de 100 mezclas binarias miscibles, de naturaleza química diversa, los coeficientes de actividad se representaban bien por la ecuación de Wilson; en prácticamente todos los casos, esta representación es tan buena, y en muchos casos, mejor que la representación con la ecuación de Margules con tres subíndices (dos constantes) y con la ecuación de Van Laar. Similares conclusiones obtuvo Gmehling *et al.*³⁰, que ha publicado los parámetros de Wilson para muchos sistemas binarios.

Como ejemplo, la Tabla 6.8 da las composiciones del vapor, experimentales y calculadas, para el sistema nitrometano tetracloruro de carbono. Los cálculos se hicieron dos veces, la primera utilizando la ecuación de Van Laar, y la segunda con la ecuación de Wilson; en ambos casos, se obtuvieron los parámetros a partir de datos P - x a 45°C de Brown y Smith (1957), con una correlación por mínimos cuadrados. En ambos cálculos, el error medio en las composiciones del vapor calculadas no es alto, pero en el cálculo basado en la ecuación de Van Laar es casi tres veces mayor que en el cálculo basado en la ecuación de Wilson.

Un resultado similar se muestra en la Figura 6.17 para el sistema etanol/isooctano. Los parámetros de Wilson y Van Laar se calcularon a partir de los datos isotermos de presión de vapor de Kretschmer (1948). En este caso, la ecuación de Wilson es muy superior a la de Van Laar que predice erróneamente una región de inmiscibilidad para este sistema a 50°C.

Tabla 6.8 Composiciones del vapor calculadas a partir del ajuste de datos P - x a 45°C [nitrometano (1)/tetracloruro de carbono (2)].

Experimental*		y_1 calculado		
x_1	P (bar)	y_1	Wilson	Van Laar
0	0,3348	0	0	0
0,0459	0,3832	0,130	0,147	0,117
0,0918	0,3962	0,178	0,191	0,183
0,1954	0,4039	0,222	0,225	0,247
0,2829	0,4034	0,237	0,236	0,262
0,3656	0,4019	0,246	0,243	0,264
0,4659	0,3984	0,253	0,251	0,261
0,5366	0,3958	0,260	0,258	0,259
0,6065	0,3910	0,266	0,266	0,259
0,6835	0,3828	0,277	0,279	0,266
0,8043	0,3528	0,314	0,318	0,304
0,9039	0,2861	0,408	0,410	0,411
0,9488	0,2279	0,528	0,524	0,540
1	0,1256	1	1	1
		Error:	$\pm 0,004$	$\pm 0,011$
			$\Lambda_{12} = 0,1156$	$A' = 2,230$
			$\Lambda_{21} = 0,2879$	$B' = 1,959$

* Brown y Smith (1957).

J. Gmehling, U. Onken y W. Arlt, DECHEMA Chemistry Data Series, serie publicada a partir de 1977.

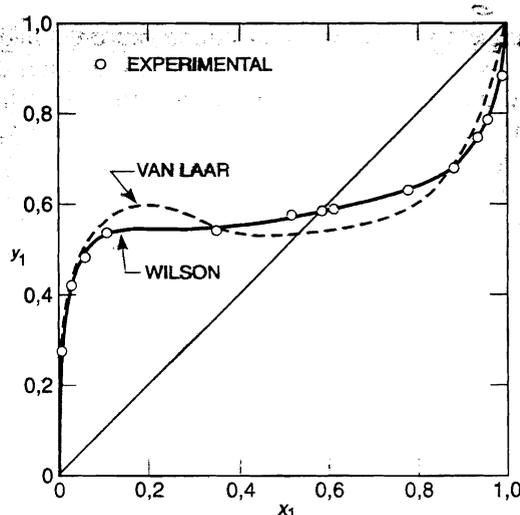


Figura 6.17 Equilibrio líquido-vapor para el sistema etanol (1)/isooctano (2) a 50°C. Las líneas están calculadas a partir de datos P - x . Las ecuaciones de Van Laar predicen erróneamente inmiscibilidad parcial.

Para disoluciones isotermas que no presentan grandes desviaciones de la idealidad o comportamientos muy asimétricos, la ecuación de Wilson no ofrece particulares ventajas con respecto a las de Van Laar o Margules con tres subíndices, aunque parece ser tan buena como ellas. Por ejemplo, los datos isotermos del equilibrio líquido-vapor de sistemas criogénicos como el argón/nitrógeno y nitrógeno/oxígeno se representan igualmente bien con las tres ecuaciones.

La ecuación de Wilson tiene dos desventajas que no son importantes en gran número de aplicaciones. Primero, las Ecuaciones (6.105) y (6.106) no son útiles para sistemas donde los logaritmos de los coeficientes de actividad tengan un máximo o mínimo, en función de x . (Tampoco las ecuaciones de Van Laar valen en este caso.) Afortunadamente, estos sistemas no son frecuentes. La segunda y más importante desventaja de la ecuación de Wilson es su incapacidad para predecir la miscibilidad limitada. Cuando se sustituye la ecuación de Wilson en las ecuaciones de estabilidad termodinámica de un sistema binario (véase la sección siguiente), no se pueden encontrar los parámetros Λ_{12} y Λ_{21} que indican la existencia de dos fases líquidas estables³¹. Por tanto, la ecuación de Wilson debe utilizarse sólo para sistemas líquidos que sean completamente miscibles, o para los intervalos de composición de sistemas parcialmente miscibles, en los que sólo esté presente una fase líquida.

Ecuación NRTL. La idea básica de la deducción de la ecuación de Wilson, Ecuación (6.104), radica en el concepto de composición local que se tratará en la Sección 7.7. Renon (1968) utilizó este mismo concepto para deducir la ecuación NRTL conocida por las iniciales en inglés de: dos líquidos, no al azar (*nonrandom two liquid*); sin embargo, la ecuación de Renon, al contrario de la de Wilson, es aplicable tanto a sistemas completamente miscibles como a los parcialmente miscibles. La ecuación NRTL para la energía Gibbs de exceso es

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad (6.109)$$

³¹ Para sistemas parcialmente miscibles, Wilson (1964) sugirió multiplicar el segundo miembro de la Ecuación (6.104) por un factor constante, mayor que la unidad. Esta sugerencia no sólo introduce un tercer parámetro, sino que, lo que es más importante, crea dificultades cuando la ecuación se aplica a sistemas ternarios (o superiores) (véase Sección 6.15).

donde

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (6.110)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}) \quad G_{21} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{21}) \quad (6.111)$$

El significado de g_{ij} es similar al de λ_{ij} en la ecuación de Wilson; g_{ij} es un parámetro energético característico de la interacción i - j . El parámetro α_{12} está relacionado con la distribución no al azar de la mezcla; cuando α_{12} es cero, la mezcla es completamente al azar, y la Ecuación (6.109) se reduce a la ecuación de Margules con dos subíndices. La ecuación NRTL contiene tres parámetros, pero el tratamiento de los datos experimentales para un gran número de sistemas binarios indica que α_{12} varía entre 0,20 y 0,47; cuando los datos son escasos, el valor de α_{12} se fija arbitrariamente; una elección frecuente es $\alpha_{12} = 0,3$. A partir de la Ecuación (6.109), se obtienen las siguientes expresiones para los coeficientes de actividad:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (6.112)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (6.113)$$

Para sistemas moderadamente no ideales, la ecuación NRTL no presenta especiales ventajas sobre la de Van Laar o la de Margules con tres subíndices. Sin embargo, para sistemas que se apartan mucho de la idealidad, y especialmente para sistemas parcialmente miscibles³², la ecuación NRTL proporciona una buena representación de los datos experimentales si se obtienen cuidadosamente los parámetros ajustables. Como ejemplo, consideremos el sistema nitroetano/isooctano, estudiado por Renon; por debajo de 30°C este sistema presenta una zona de miscibilidad parcial. El tratamiento de datos de equilibrio líquido-líquido por debajo de 30°C y de datos de equilibrio líquido-vapor entre 25 y 45°C, proporciona los resultados mostrados en la Figura 6.18. Los parámetros $(g_{12} - g_{22})$ y $(g_{21} - g_{11})$ parecen ser funciones lineales de la temperatura, sin mostrar discontinuidades en las inmediaciones de la temperatura crítica de la disolución.

Las ecuaciones de Renon y Wilson se generalizan fácilmente para sistemas multicomponentes, como se estudia en la Sección 6.15.

Ecuación UNIQUAC. Un examen crítico de la deducción de la ecuación NRTL muestra que es más aplicable a h^E que a g^E (Renon y Prausnitz, 1969), como otras obtenidas a partir del desarrollo de Wohl. Además, como los datos experimentales de las mezclas binarias no son, habitualmente, suficientes o lo bastante precisos para obtener tres parámetros binarios, se han hecho muchos intentos (Abrams, 1975; Maurer, 1978; Anderson, 1978; Kemeny y Rasmussen, 1981) para deducir una ecuación de dos parámetros para g^E que mantenga algunas de las ventajas de la ecuación de Wilson, sin estar restringida a mezclas completamente miscibles. Abrams dedujo una ecuación que, en cierto sentido, generaliza la teoría cuasi-química de Guggenheim (véase Sección 7.6) para mezclas no al azar, a disoluciones que contienen moléculas de diferente tamaño. Esta generalización fue, por ello, denominada teoría cuasi-química universal y se conoce por UNIQUAC, término obtenido a partir de su denominación en inglés (*universal quasi-chemical*).

³² Véase Apéndice E.

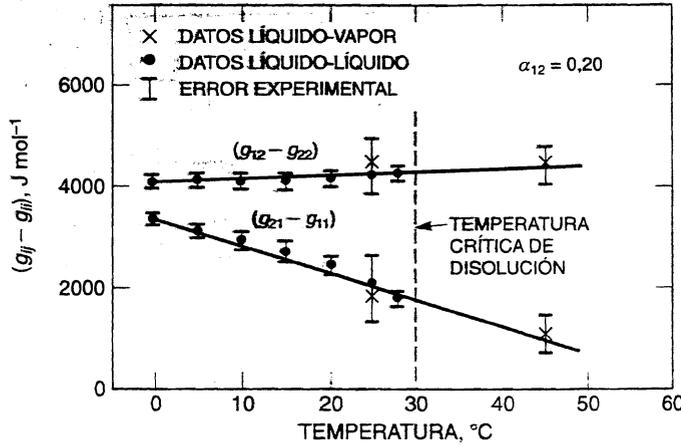


Figura 6.18 Parámetros de la ecuación NRTL para el sistema nitroetano (1)/isooctano (2) calculados a partir de datos de equilibrio líquido-vapor y equilibrio líquido-líquido.

Como se verá en la Sección 7.7, la ecuación UNIQUAC para g^E consta de dos partes, una *parte combinatorial* que intenta describir la contribución entrópica dominante, y una *parte residual* debida principalmente a las fuerzas intermoleculares, que son responsables de la entalpía de mezcla. La parte combinatorial se determina sólo por la composición y por la forma y tamaño de las moléculas, y precisa solamente información de los componentes puros. La parte residual, sin embargo, depende también de las fuerzas intermoleculares: los dos parámetros binarios ajustables aparecen solamente en la parte residual. La ecuación UNIQUAC es

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{combinatorial}} + \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{residual}} \tag{6.114}$$

Para una mezcla binaria,

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{combinatorial}} = x_1 \ln \frac{\Phi_1^*}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} \left(x_1 q_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1^*} + x_2 q_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2^*} \right) \tag{6.115}$$

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{residual}} = -x_1 q'_1 \ln(\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}) - x_2 q'_2 \ln(\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}) \tag{6.116}$$

donde el índice de coordinación, z , se toma como 10. La fracción de segmentos, Φ^* , y las fracciones de área, θ y θ' , vienen dadas por

$$\Phi_1^* = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad \Phi_2^* = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \tag{6.117}$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad \theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \tag{6.118}$$

$$\theta'_1 = \frac{x_1 q'_1}{x_1 q'_1 + x_2 q'_2} \quad \theta'_2 = \frac{x_2 q'_2}{x_1 q'_1 + x_2 q'_2} \tag{6.119}$$

Los parámetros r , q y q' son constantes relativas a la estructura molecular de los componentes puros y dependen del tamaño molecular y del área superficial externa. En la formulación original, $q = q'$. Con

funci

E
con la
tura. I

de obtener mejores resultados para los sistemas que contienen agua o alcoholes de bajo peso molecular. Anderson (1978) ajustó empíricamente los valores de q' para el agua y los alcoholes, con el fin de hacer el ajuste de una gran variedad de sistemas que contienen estos compuestos. Para los alcoholes, la superficie de interacción, q' , es menor que la superficie geométrica externa, q , indicando que la interacción molecular está dominada por el grupo OH (enlace de hidrógeno). La Tabla 6.9 presenta algunos valores de los parámetros estructurales. Para los fluidos que no sean agua o alcoholes de bajo peso molecular,

$q' = q$.

Tabla 6.9 Parámetros estructurales para la ecuación UNIQUAC*.

Componente	r	q
Tetracloruro de carbono	3.33	2.82
Cloroformo	2.70	2.34
Ácido fórmico	1.54	1.48
Metanol	1.43	1.43
Acetonitrilo	1.87	1.72
Ácido acético	1.90	1.80
Nitroetano	2.68	2.41
Etanol	2.11	1.97
Acetona	2.57	2.34
Acetato de etilo	3.48	3.12
Metil etil cetona	3.25	2.88
Dietilamina	3.68	3.17
Benceno	3.19	2.40
Metilciclopentano	3.97	3.01
Metil isobutil cetona	4.60	4.03
<i>n</i> -Hexano	4.50	3.86
Tolueno	3.92	2.97
<i>n</i> -Heptano	5.17	4.40
<i>n</i> -Octano	5.85	4.94
Agua	0.92	1.40

Componente	q'	Componente	q'
Agua	1.00	Alcoholes-C ₄	0.88
CH ₃ OH	0.96	Alcoholes-C ₅	1.15
C ₂ H ₅ OH	0.92	Alcoholes-C ₆	1.78
Alcoholes-C ₃	0.89	Alcoholes-C ₇	2.71

* Estos parámetros son adimensionales porque se toman (arbitrariamente) con relación al tamaño y al área superficial de una unidad $-\text{CH}_2-$ en una parafina de alto peso molecular.

Para cada mezcla binaria hay dos parámetros ajustables, τ_{12} y τ_{21} . Éstos, a su vez, se expresan en función de las energías características Δu_{12} y Δu_{21} , como

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{12}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{12}}{T}\right) \quad (6.120)$$

$$\tau_{21} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{21}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{21}}{T}\right) \quad (6.121)$$

En muchos casos, las Ecuaciones (6.120) y (6.121) dan un primer efecto de la dependencia de τ_{12} y τ_{21} con la temperatura. Las energías características, Δu_{12} y Δu_{21} , suelen ser poco dependientes de la temperatura. La Tabla 6.10 reproduce algunos parámetros binarios a_{12} y a_{21} .

Tabla 6.10 Parámetros binarios para la ecuación UNIQUAC*.

Sistema (1)/(2)	T(K)	Parámetros energéticos (K)	
		a_{12}	a_{21}
Acetonitrilo/benceno	318	-40,70	299,79
<i>n</i> -Hexano/nitrometano	318	230,64	-5,86
Acetona/cloroformo	323	-171,71	93,93
Etanol/ <i>n</i> -octano	348	-123,57	1354,92
Ácido fórmico/ácido acético	374-387	-144,58	241,64
Ácido propiónico/metil isobutil cetona	390-411	-78,49	136,46
Acetona/agua	331-368	530,99	-100,71
Acetonitrilo/agua	350-364	294,10	61,92
Ácido acético/agua	373-389	530,94	-299,90
Ácido fórmico/agua	374-380	924,01	-525,85
Metilciclopentano/etanol	333-349	1383,93	-118,27
Metilciclopentano/benceno	344-352	56,47	-6,47
Etanol/tetracloruro de carbono	340-351	-138,90	947,20
Etanol/benceno	350-369	-75,13	242,53
Metil etil cetona/ <i>n</i> -heptano	328	-29,64	1127,95
Metanol/benceno	528	-56,35	972,09
Cloroformo/etanol	323	934,23	-208,50
Cloroformo/ <i>n</i> -heptano	323	-19,26	88,40
Etanol/ <i>n</i> -heptano	323	-105,23	1380,30
Acetona/metanol	323	379,31	-108,42
Metanol acetato de etilo	335-347	-107,54	579,61

* Las referencias bibliográficas de los datos han sido dadas por Anderson (1978).

Los coeficientes de actividad γ_1 y γ_2 vienen dados por

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\Phi_1^*}{x_1} - \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1^*} + \Phi_2^* \left(l_1 - \frac{r_2}{r_1} l_2 \right) - q_1' \ln (\theta_1 - \theta_2 \tau_{12}) + \theta_2' q_1' \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_1 - \theta_2 \tau_{12}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}} \right) \quad (6.122)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\Phi_2^*}{x_2} - \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2^*} + \Phi_1^* \left(l_2 - \frac{r_1}{r_2} l_1 \right) - q_2' \ln (\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) + \theta_1' q_2' \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}} \right) \quad (6.123)$$

donde

$$l_1 = \frac{z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad (6.124)$$

$$l_2 = \frac{z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad (6.125)$$

La Ecuación UNIQUAC es aplicable a una gran variedad de mezclas líquidas de no electrolitos formadas por fluidos polares o no polares, tales como hidrocarburos, alcoholes, nitrilos, cetonas, aldehídos, ácidos orgánicos, etc., y agua, incluyendo mezclas parcialmente miscibles. Con sólo dos parámetros binarios ajustables, no siempre puede reproducir con gran precisión los datos de alta calidad, pero para muchas mezclas de las que aparecen en los problemas prácticos, UNIQUAC proporciona una descripción satisfactoria³³.

Las principales ventajas de UNIQUAC son: primero, su relativa simplicidad, porque usa sólo dos parámetros ajustables, y segundo, su amplio margen de aplicabilidad. Las Figuras 6.19 a 6.24 muestran algunos resultados que ilustran estas afirmaciones.

La Figura 6.19 muestra el equilibrio de fases, experimental y calculado, del sistema acetonitrilo/benceno a 45°C. Este sistema presenta desviaciones moderadas y positivas respecto a la ley de Raoult. Los datos de Brown y Smith (1955), de gran calidad, están representados muy bien por la ecuación UNIQUAC.

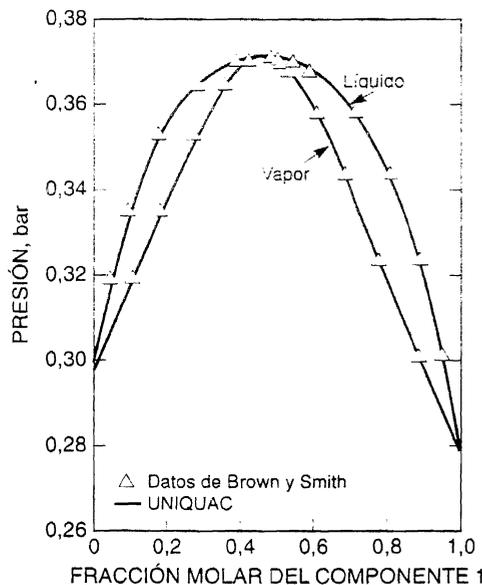


Figura 6.19 Desviaciones positivas moderadas de la idealidad. Equilibrio líquido-vapor para el sistema acetonitrilo (1)/benceno (2) a 45°C.

La Figura 6.20 muestra los datos isotermos de Edwards (1962) para el *n*-hexano y el nitroetano. Este sistema también presenta desviaciones positivas de la ley de Raoult, pero estas desviaciones son mucho mayores que las mostradas en la Figura 6.19. La mezcla mostrada en la Figura 6.20, a 45°C, está sólo 15°C por encima de su temperatura crítica de disolución (véase la Sección 6.13).

El sistema acetona/cloroformo, mostrado en la Figura 6.21, presenta grandes desviaciones negativas de la ley de Raoult, debidas al enlace de hidrógeno entre el único átomo de hidrógeno del cloroformo y el oxígeno del grupo carbonilo de la acetona.

La Figura 6.22 muestra el ajuste de la ecuación UNIQUAC a los datos isobáricos de Nakanishi *et al.* (1967) para el sistema metanol/dietilamina, que también exhibe grandes desviaciones negativas de la ley de Raoult. La ecuación UNIQUAC reproduce perfectamente el pequeño mínimo en el coeficiente de

³³ J. Gmehling, U. Onken y W. Arlt. DECHEMA Chemistry Data Series, serie publicada a partir de 1977, proporciona los parámetros UNIQUAC para un gran número de sistemas binarios. Véase también Prausnitz *et al.*, 1980.

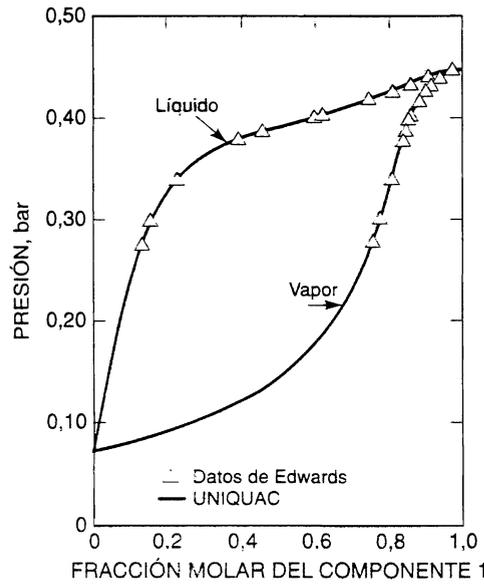


Figura 6.20 Desviaciones de la idealidad grandes y positivas. Equilibrio líquido-vapor para el sistema *n*-hexano (1)/nitroetano (2) a 45 °C.

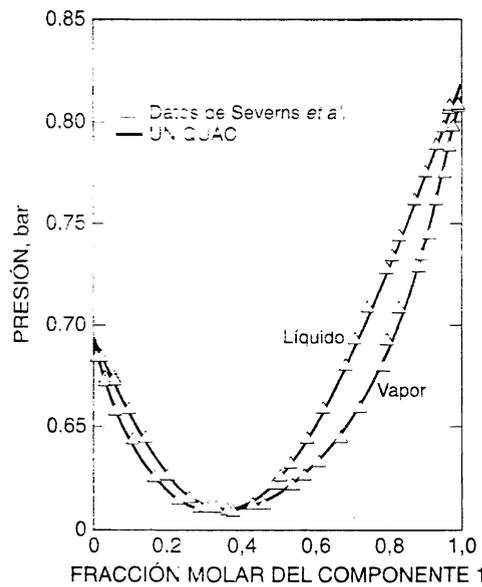


Figura 6.21 Desviaciones negativas de la idealidad. Equilibrio líquido-vapor para el sistema acetona (1) cloroformo (2) a 50 °C.

actividad del metanol. La concordancia con los datos experimentales no es tan buena como en los ejemplos anteriores porque los datos tienen alguna dispersión, en particular, en las proximidades del azeótropo.

A presiones moderadas, la no idealidad de la fase de vapor es normalmente pequeña en comparación con la no idealidad de la fase líquida. Sin embargo, cuando están presentes ácidos carboxílicos asociados,

Figura

la no idealidad de vapor para 6.23 componen la Figura tación de fugacidades de fugacidades no idealidad de de activi

6.12

En las consideraciones cialme

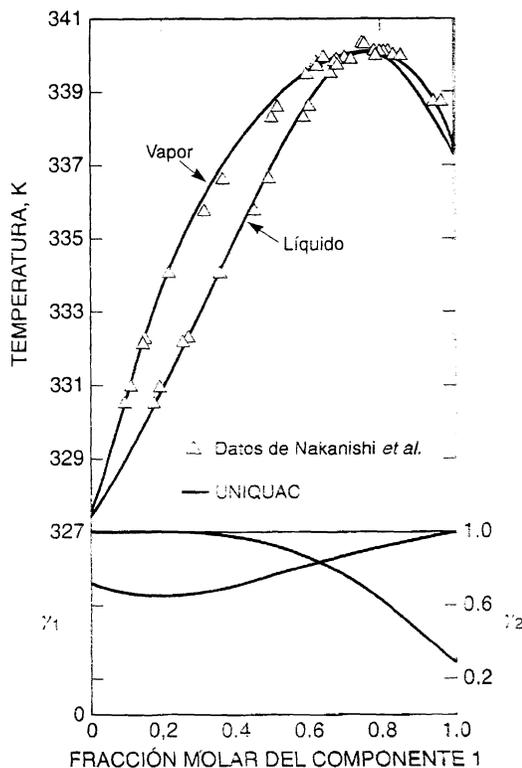


Figura 6.22 Equilibrio líquido-vapor para una mezcla con dos componentes que forman enlaces de hidrógeno. Diagrama temperatura-composición del sistema metanol (1), dietilamina (2) a 0,973 bar.

la no idealidad de la fase de vapor puede dominar. Estos ácidos se dimerizan apreciablemente en la fase de vapor, incluso a presiones bajas; los coeficientes de fugacidad son muy diferentes de la unidad. La Figura 6.23 muestra el equilibrio líquido-vapor, observado y calculado, para dos sistemas que contienen un componente asociado. En la Figura 6.23(a) ambos componentes se asocian consigo mismos y entre sí. En la Figura 6.23(b) sólo uno de los componentes se asocia intensamente. Para ambos sistemas, la representación de los datos es muy buena. Pero lo interesante de estos sistemas es que mientras los coeficientes de fugacidad son muy diferentes de la unidad, los coeficientes de actividad muestran sólo pequeñas desviaciones del comportamiento de la disolución ideal. Las Figuras 5.35 y 5.36 indican que los coeficientes de fugacidad muestran marcadas diferencias con la idealidad. En estos sistemas, la mayor contribución a la no idealidad tiene lugar en la fase de vapor. Un error al considerar estas grandes desviaciones de la idealidad de la fase gaseosa repercute en unos valores erróneos de los parámetros, a_{12} y a_{21} , de los coeficientes de actividad, y trae consigo una predicción poco precisa del equilibrio multicomponente.

6.12 Funciones de exceso y miscibilidad parcial

En las secciones precedentes, se han estudiado mezclas de líquidos completamente miscibles. Ahora consideraremos brevemente la termodinámica de sistemas líquidos binarios cuyos componentes son sólo parcialmente miscibles³⁴.

³⁴ Véase el Apéndice E.