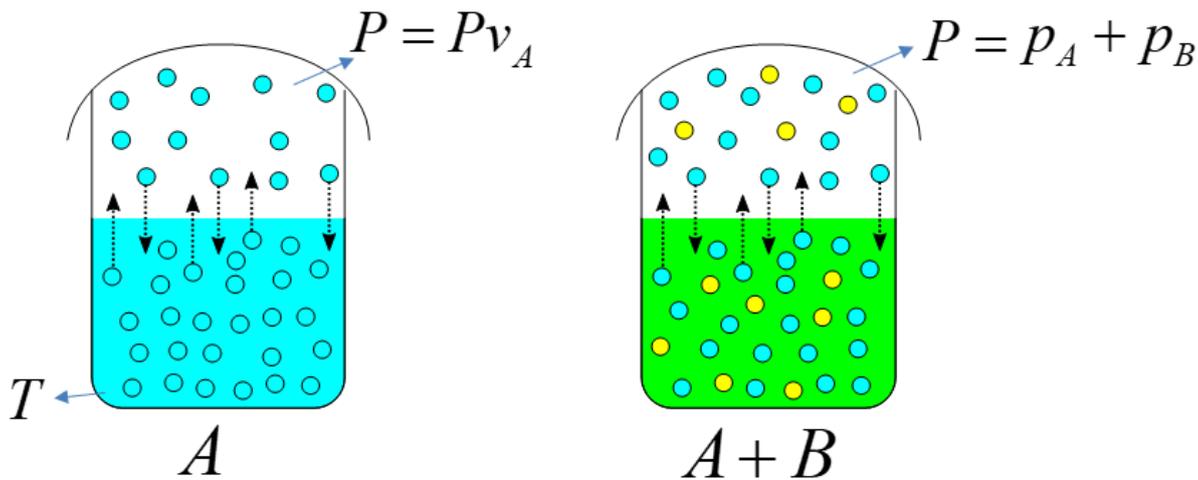


Aplicación de resolución de SENL en un sistema líquido-vapor no ideal en equilibrio

El equilibrio de una mezcla binaria ideal se representa mediante la Ley de Raoult:



$$x_A P_{v_A} = p_A$$

$$x_B P_{v_B} = p_B$$

Donde P_{v_A} y P_{v_B} es la presión de vapor de cada componente puro, x_A y x_B la fracción molar de cada componente y p_A y p_B la presión parcial de cada componente. A su vez, cada presión parcial puede reemplazarse por la fracción molar del componente en la fase vapor por la presión total.

$$p_A = y_A P$$

$$p_B = y_B P$$

Reemplazando las presiones parciales se obtiene que el siguiente sistema de ecuaciones para **mezclas ideales**:

$$\begin{cases} x_A P_{v_A} = y_A P \\ x_B P_{v_B} = y_B P \end{cases}$$

A bajas presiones podemos asumir que el vapor se comporta de manera ideal.

Para mezclas reales (no ideales) sin embargo el uso de la Ley de Raoult como modelo no representaría la realidad. Como primera aproximación a la no idealidad, se utiliza un modelo de actividad. La condición de equilibrio líquido-vapor a partir del coeficiente de actividad corresponde a:

$$\gamma_A x_A P_{v_A} = y_A P$$

$$\gamma_B x_B P_{v_B} = y_B P$$

Donde γ_A y γ_B es el coeficiente de actividad de cada componente de la mezcla.

Como es una mezcla binaria, la suma de las fracciones molares de cada componente tanto en la fase líquida como en el vapor debe dar 1.

$$x_A + x_B = 1 \quad \rightarrow \quad x_B = 1 - x_A$$

$$y_B = 1 - y_A$$

Reemplazando en las ecuaciones del modelo de actividad:

$$\gamma_A x_A P_{v_A} = y_A P$$

$$\gamma_B (1 - x_A) P_{v_B} = (1 - y_A) P$$

Cálculo de la presión de rocío (dew point pressure)

En el problema del cálculo de la presión de rocío los datos son la temperatura T y la fracción molar de uno de los componentes en el vapor.

$$\gamma_A x_A P_{v_A} = y_A P$$

$$\gamma_B (1 - x_A) P_{v_B} = (1 - y_A) P$$

Datos: y_A T

Número de ecuaciones: 2

Número de incógnitas: 4 (γ_A γ_B x_A P)

Como el número de incógnitas es mayor al número de ecuaciones el sistema no puede resolverse. Por eso debe recurrirse a un modelo de actividad para poder contar con dos ecuaciones más. Uno de los modelos más sencillos corresponde al de Margules con dos sufijos:

$$\ln(\gamma_A) = Ax_B^2$$

$$\ln(\gamma_B) = Ax_A^2$$

Agregando las ecuaciones de este modelo al sistema de ecuaciones se obtiene:

SENL final con modelo de Margules

$$\begin{cases} \gamma_A x_A P v_A = y_A P \\ \gamma_B (1 - x_A) P v_B = (1 - y_A) P \\ \ln(\gamma_A) = A(1 - x_A)^2 \\ \ln(\gamma_B) = Ax_A^2 \end{cases}$$

Otro modelo de actividad que puede utilizarse es el modelo de Van Laar:

$$\ln(\gamma_A) = A \left(1 + \frac{A x_A}{B x_B} \right)^{-2}$$

$$\ln(\gamma_B) = B \left(1 + \frac{B x_B}{A x_A} \right)^{-2}$$

Agregando las ecuaciones de este modelo al sistema de ecuaciones se obtiene:

SENL final con modelo de Van Laar

$$\begin{cases} \gamma_A x_A P v_A = y_A P \\ \gamma_B (1 - x_A) P v_B = (1 - y_A) P \\ \ln(\gamma_A) = A \left(1 + \frac{A x_A}{B x_B} \right)^{-2} \\ \ln(\gamma_B) = B \left(1 + \frac{B x_B}{A x_A} \right)^{-2} \end{cases}$$

Actividades

Se tiene una mezcla etanol (A) y agua (B) en equilibrio y quiere conocerse la presión de rocío. Los datos del sistema son los siguientes:

$$y_A = 0.4$$

$$T = 365 \text{ K}$$

$$Pv_A^{365} = 0.75261 \text{ bar}$$

$$Pv_B^{365} = 2.705 \text{ bar}$$

- 1) Calcule la presión de rocío del sistema utilizando las ecuaciones de Margules como modelo de actividad y los siguientes datos/parámetros:

$$A = 0.6833$$

- 2) Calcule la presión de rocío del sistema utilizando las ecuaciones de Van Laar como modelo de actividad y los siguientes datos/parámetros:

$$A = 0.2439$$

$$B = 0.3861$$

- 3) Compare los resultados de los puntos 1) y 2) con el modelo ideal (Ley de Raoult).

Ejercicio opcional

Resuelva en Scilab el **ejercicio 4** de la Guía práctica N°2.

La ecuación de Peng-Robinson (1) suele expresarse como un polinomio de grado 3 en función del factor de compresibilidad z (2).

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha(T_r)}{(V^2 + 2bV - b^2)} \quad (1)$$

$$\text{Dónde: } a = \frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c}; b = \frac{0.07780RT_c}{P_c}; \alpha(T) = \left[1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.2699\omega^2) \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right) \right]^2$$

$$z^3 + (B' - 1)z^2 + (\Theta' - 3B'^2 - 2B')z + (B'^3 + B'^2 - \Theta'B') = 0 \quad (2)$$

$$\text{Dónde: } B' = \frac{bP}{RT}; \Theta' = \frac{a\alpha(T_r)P}{(RT)^2}$$

Calcular el volumen molar del Metano a $T=350 \text{ K}$ y $P=3 \text{ bar}$

Propiedades críticas del metano:

$$T_c = 190.69900 \text{ K}; P_c = 46.40680 \text{ bar}; \omega = 0.0114984; R = 83.14472 \frac{\text{cm}^3 \text{ bar}}{\text{mol K}}$$