Regresión Lineal:
Parámetros de la ecuación de Antoine

Prof.: Dr. Alejandro S. M. Santa Cruz

J.T.P.: Dr. Juan Ignacio Manassaldi

Aux. 2da: Sr. Alejandro Jesús Ladreyt

Aux. 2da: Sra. Amalia Rueda

Introducción

La ecuación de Antoine describe la relación entre la temperatura y la presión de vapor de sustancias puras. Se deduce de la relación de Clausius-Clapeyron.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{eb}\Delta V_{vap}} \quad \text{Clapeyron}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{eb}\left(V_v - V_l\right)} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{eb}\left(\frac{Z_v R T_{eb}}{P} - \frac{Z_l R T_{eb}}{P}\right)} = \frac{\Delta H_{vap}}{\frac{R T_{eb}^2}{P}\left(Z_v - Z_l\right)}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta H_{vap}}{R T_{eb}^2\left(Z_v - Z_l\right)}$$

$$\boxed{\frac{d\ln(P)}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{R T_{eb}^2}}$$

Ecuación de Clausius – Clapeyron.

Introducción

$$\frac{d\ln(P)}{dT}=\frac{\Delta H_{vap}}{RT_{eb}^{2}}$$ Ecuación de Clausius – Clapeyron.

$$\int d\ln(P)=\frac{\Delta H_{vap}}{R}\int\frac{dT}{T_{eb}^{2}}$$

$$\ln(P)=-\frac{\Delta H_{vap}}{R}\frac{1}{T_{eb}}+Const.$$

Ecuación de August

$$\ln(P)=A-\frac{B}{T_{eb}}$$

Antoine agrega una constante mas

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

Ecuación de Antoine

Ejemplo: Piperidina

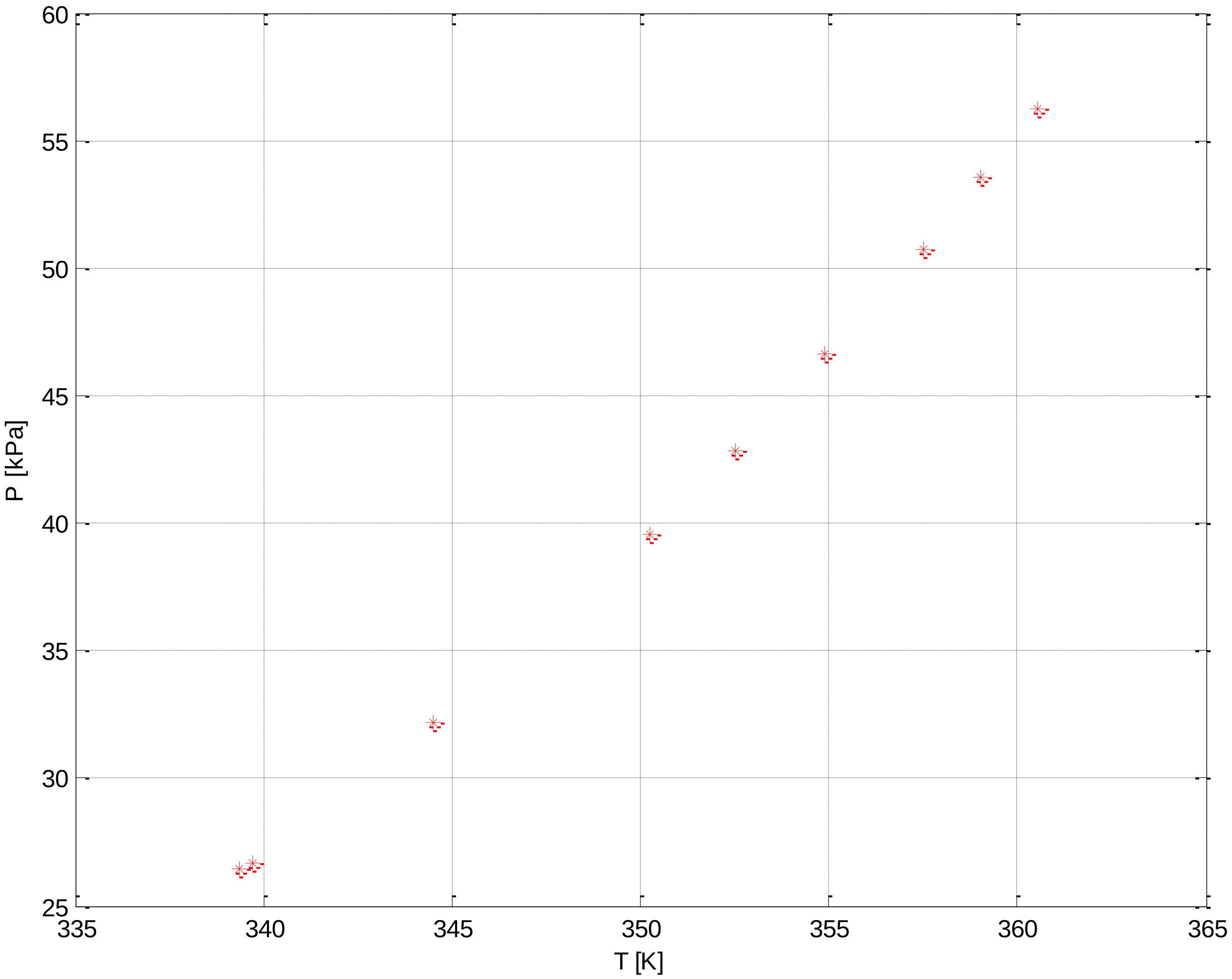
$$\ln(P) = A - \frac{B}{T_{eb} + C}$$

Table 3.4 *Vapor Pressure Data for Piperidine and Pyridine*

Temperature *(K)*	P^{sat} (piperidine) *(kPa)*	Temperature *(K)*	P^{sat} (Pyridine) *(kPa)*
339.35	26.44	345.45	23.89
339.70	26.66	347.20	25.54
344.50	32.17	348.20	26.66
350.25	39.57	349.60	28.02
352.50	42.84	351.65	30.09
354.90	46.61	353.55	32.35
357.50	50.75	355.05	34.14
359.05	53.55	356.75	36.27
360.55	56.22	359.40	39.87
		362.50	44.26

Source: Blanco et al. (1994).

Ejemplo: Piperidina



Ejemplo: Piperidina

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

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

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

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

$$\ln(P) = A + (AC - B)\frac{1}{T} - C\frac{\ln(P)}{T}$$

Ecuación linealizada.

Ejemplo: Piperidina

$$\ln(P) = A + (AC - B)\frac{1}{T} - C\,\frac{\ln(P)}{T}$$

$$\begin{pmatrix} A \\ AC - B \\ C \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{T_1} & -\frac{\ln(P_1)}{T_1} \\ 1 & \frac{1}{T_2} & -\frac{\ln(P_1)}{T_2} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & \frac{1}{T_n} & -\frac{\ln(P_n)}{T_n} \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} \ln(P_1) \\ \ln(P_2) \\ \vdots \\ \ln(P_n) \end{pmatrix}$$

$$Ax = y$$

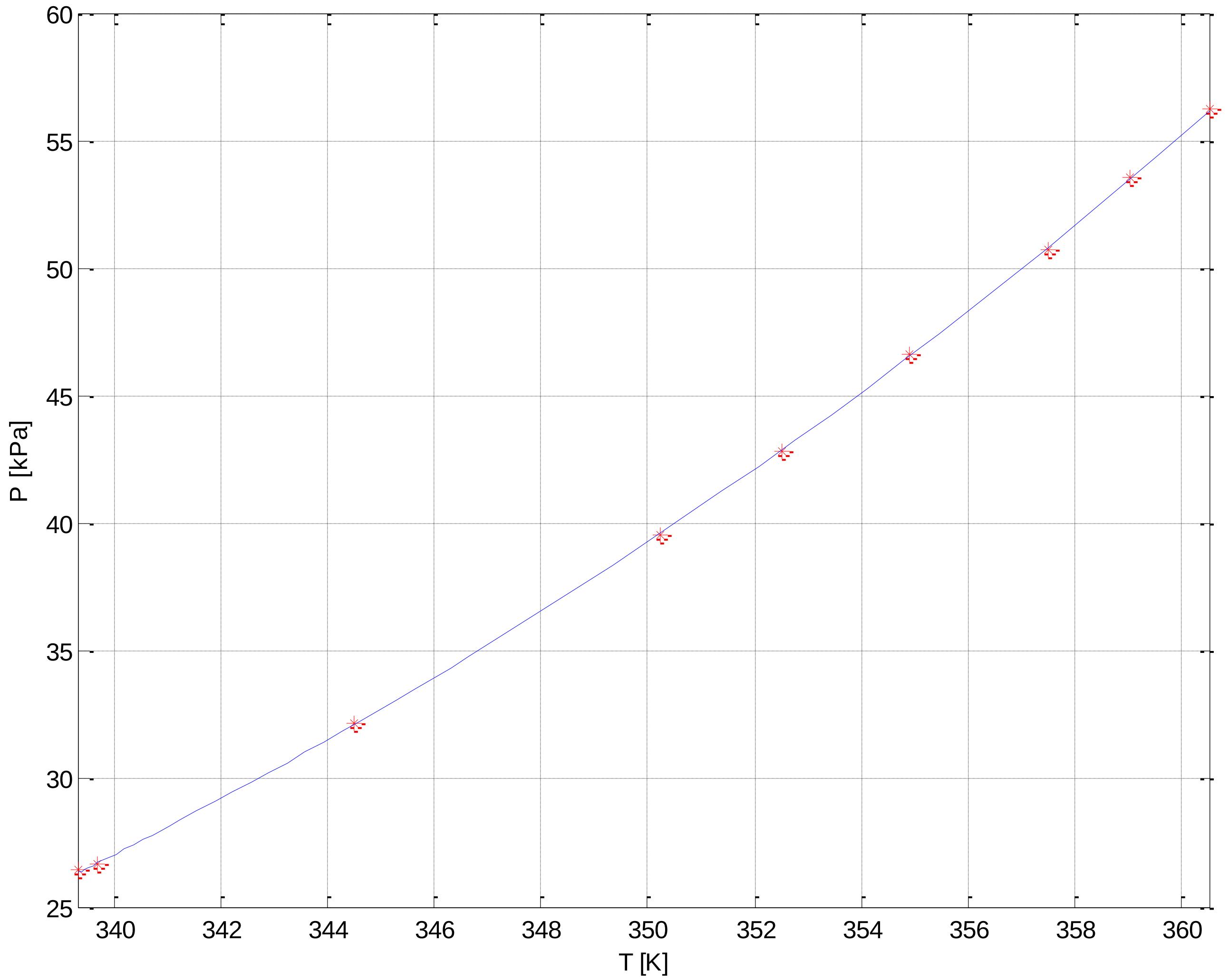
Solución

A = 11.4213
B = 1688.7
C = -132.12

$$\ln(P) = 11.4213 - \frac{1688.7}{T_{eb} - 132.12}$$

Ecuación de Antoine para la piperidina

Ejemplo

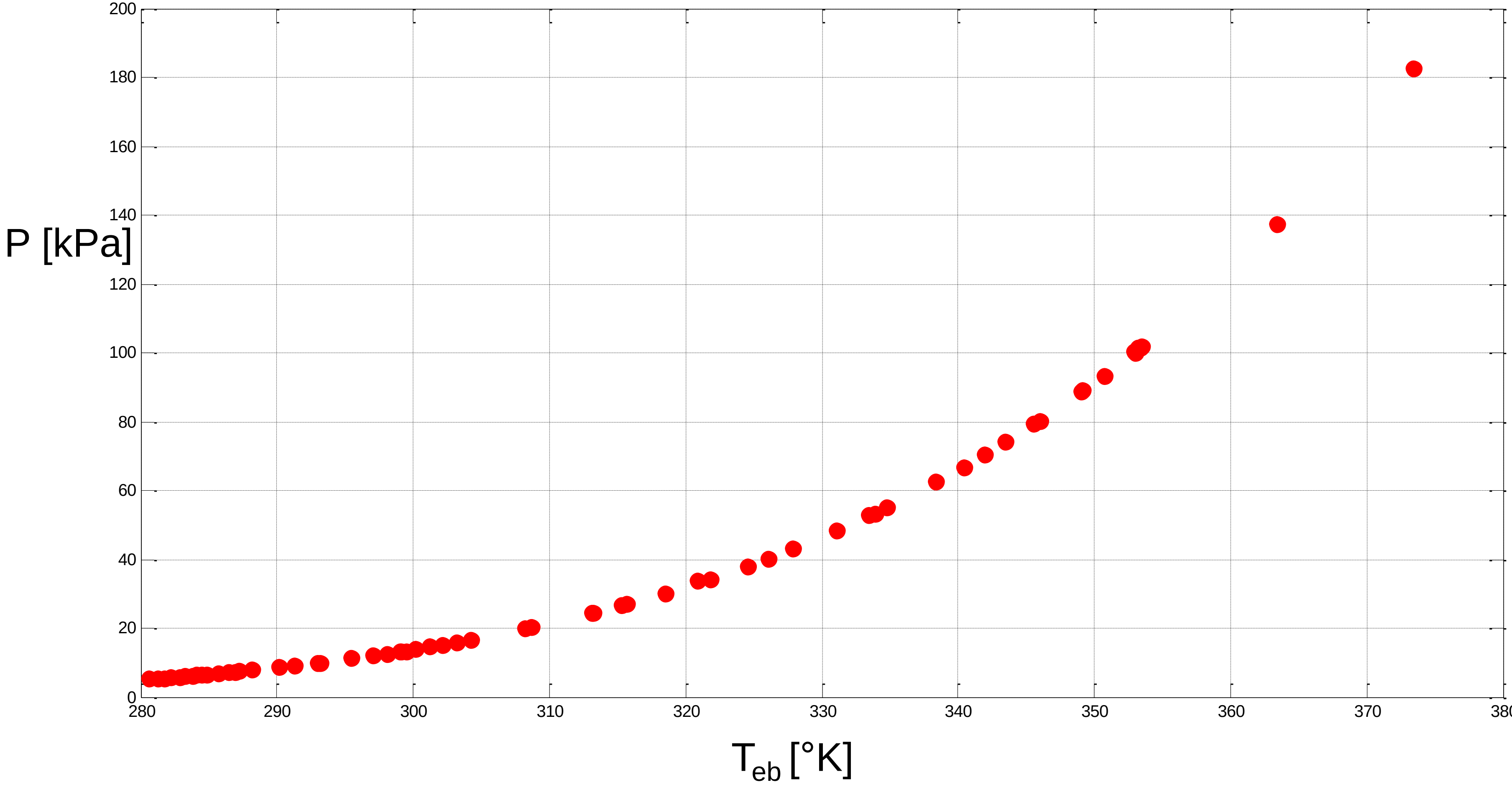


60
55
50
45
40
35
30
25
P [kPa]
340
342
344
346
348
350
352
354
356
358
360
T [K]

Importancia del Modelo Teórico

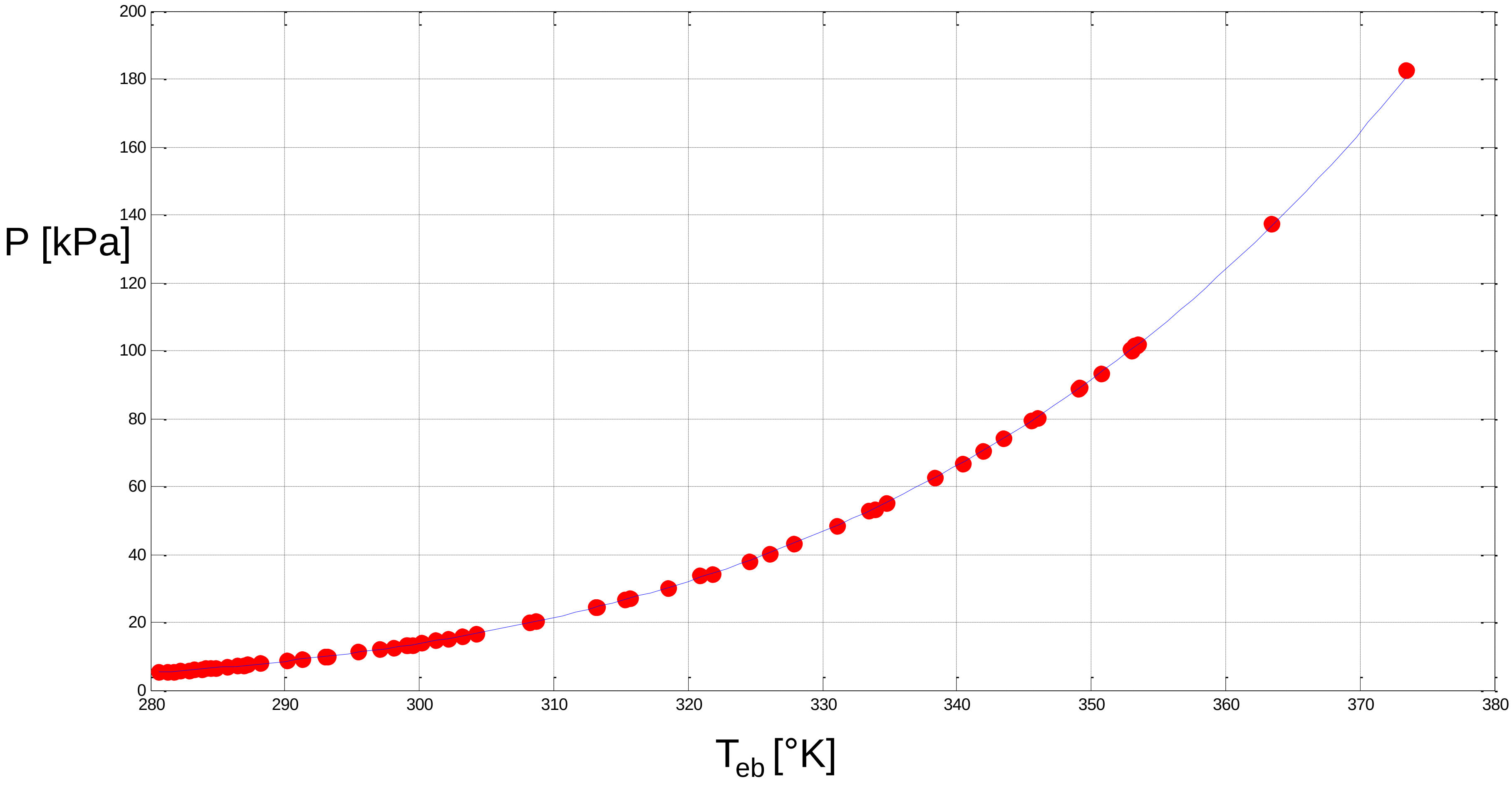
Ejemplo: benceno (64 datos experimentales)

Fuente: http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/VAP_C31.php



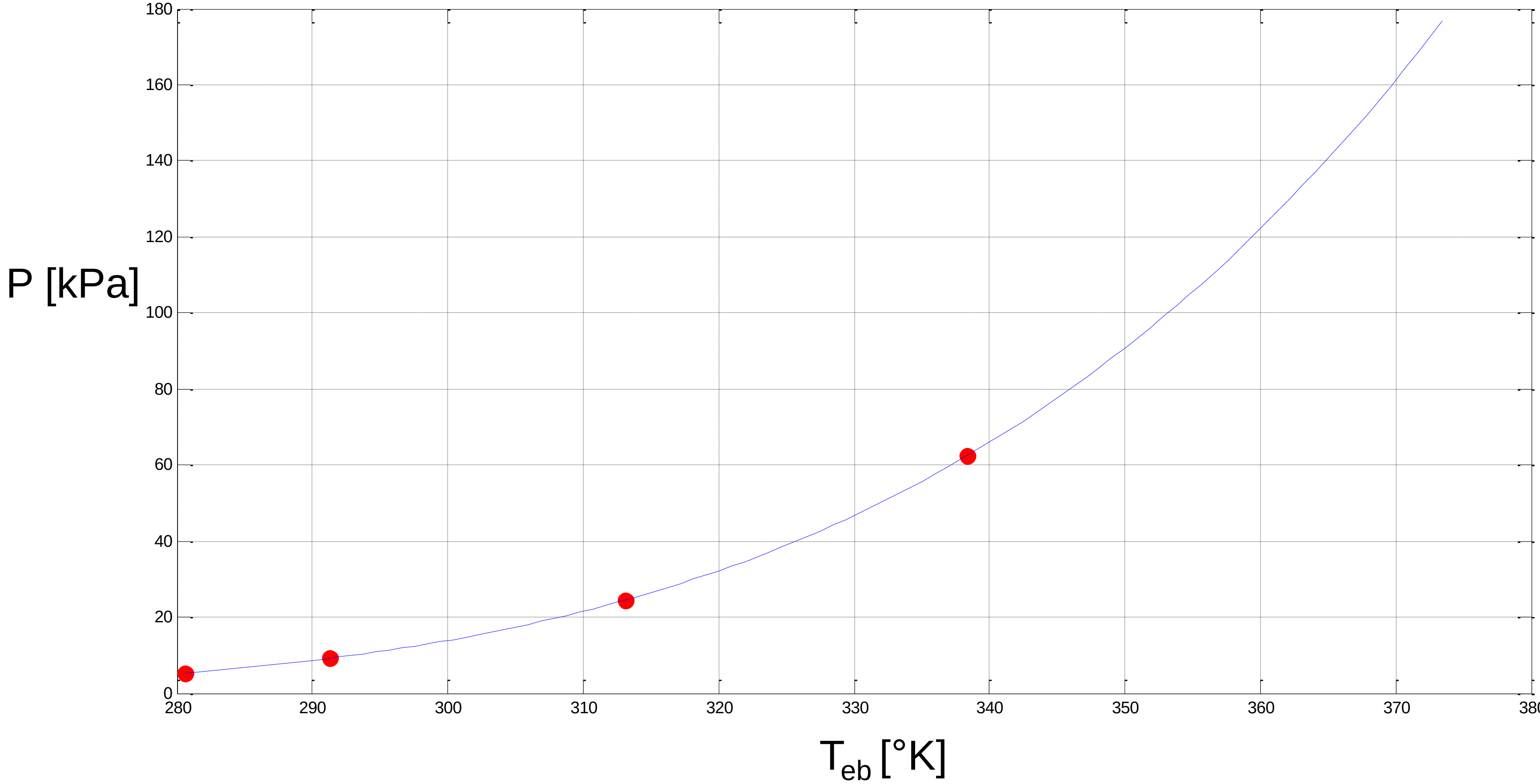
Importancia del Modelo Teórico

Ajustamos los datos a la ecuación de Antoine y los parametros son: A = 13.5689; ; B = 2.6191e+003 C = -60.6851



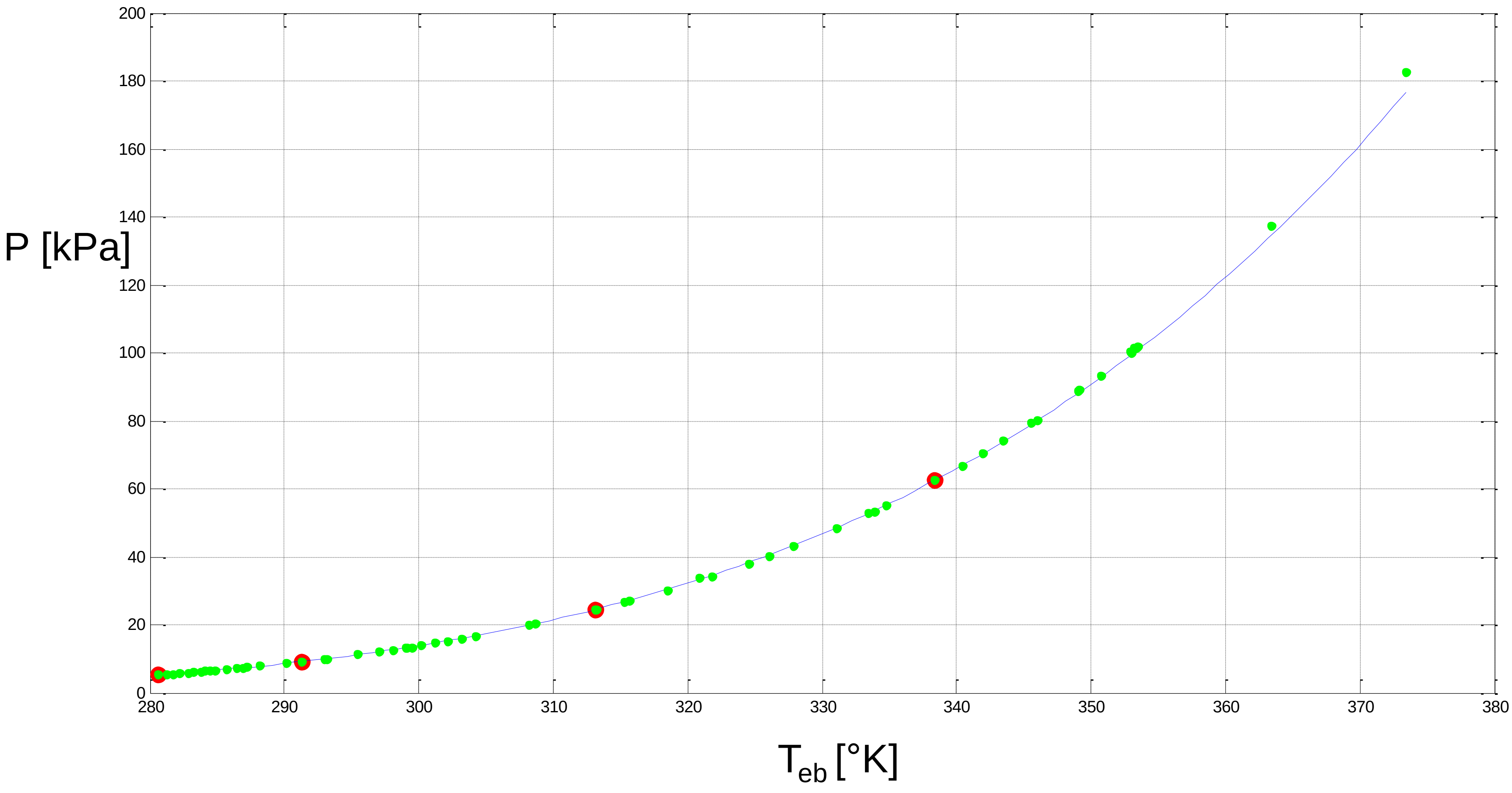
Importancia del Modelo Teórico

Vamos a suponer que los datos con los que contamos son muchos menos. Nos quedamos con solo 4 valores y los ajustamos a la ecuación de Antoine.



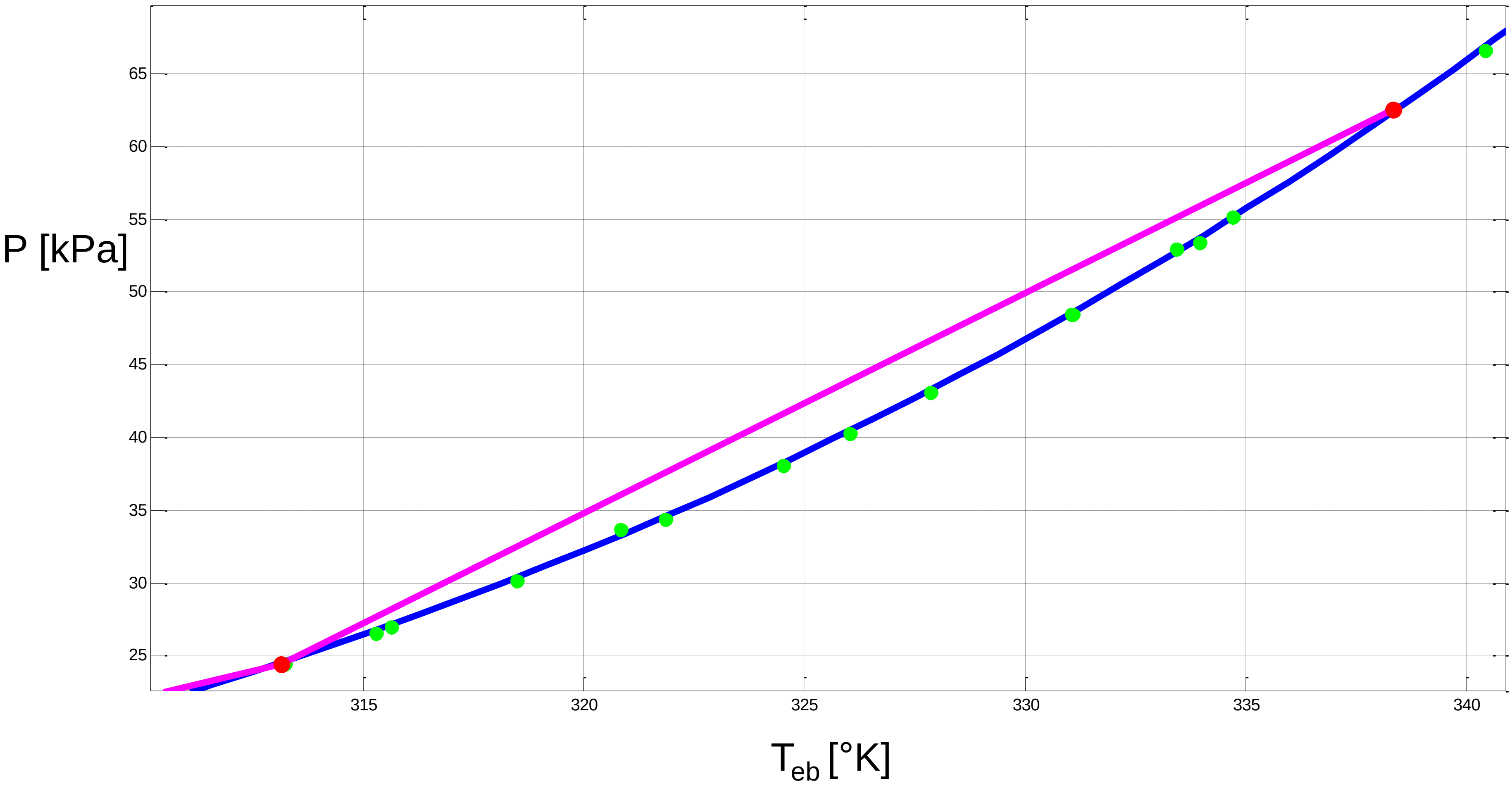
Importancia del Modelo Teórico

Volvemos a introducir los datos original para ver el ajuste



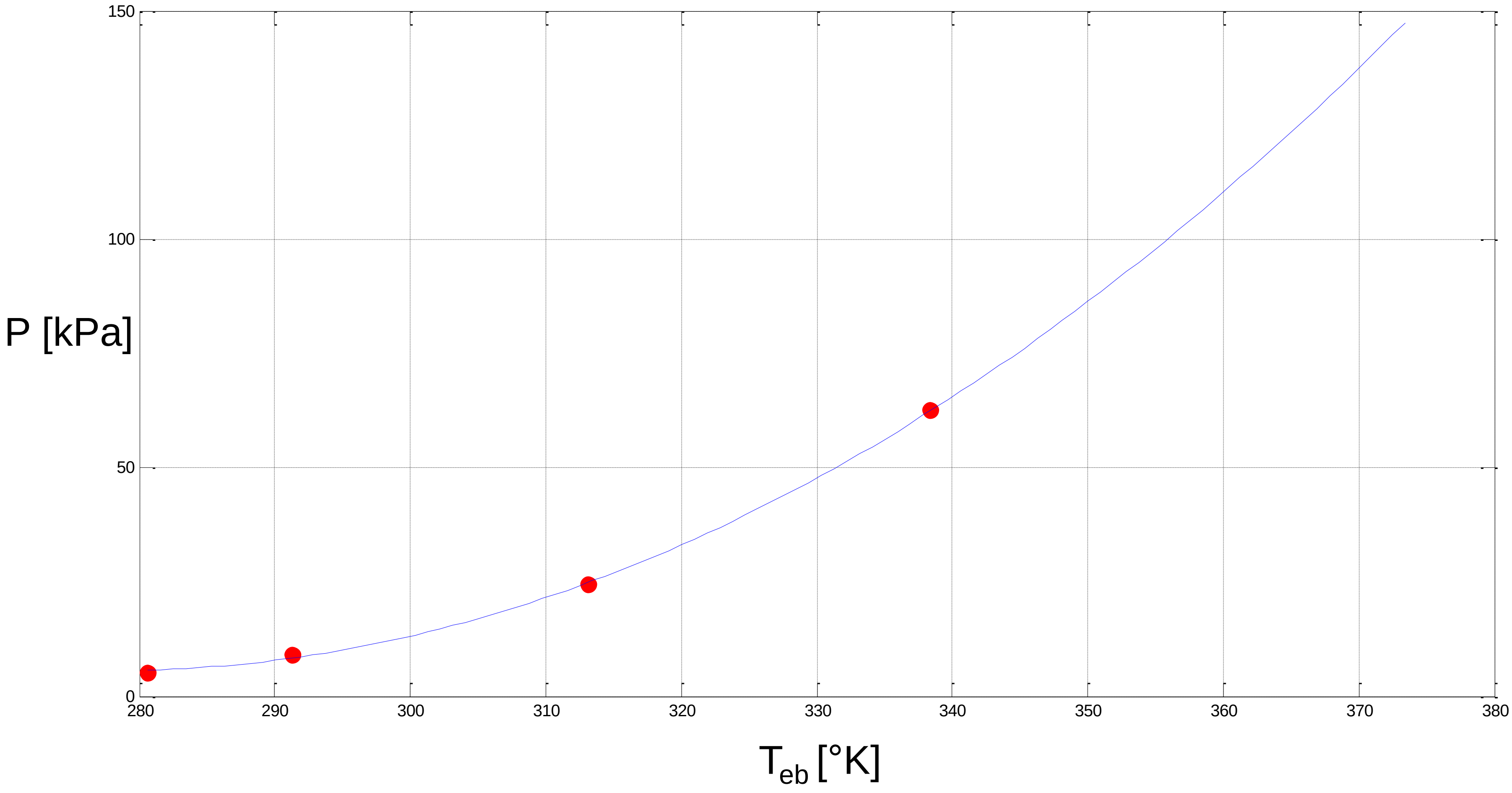
Importancia del Modelo Teórico

Observamos el error que hubiéramos cometido si realizabamos una interpolación en la tabla con pocos valores.



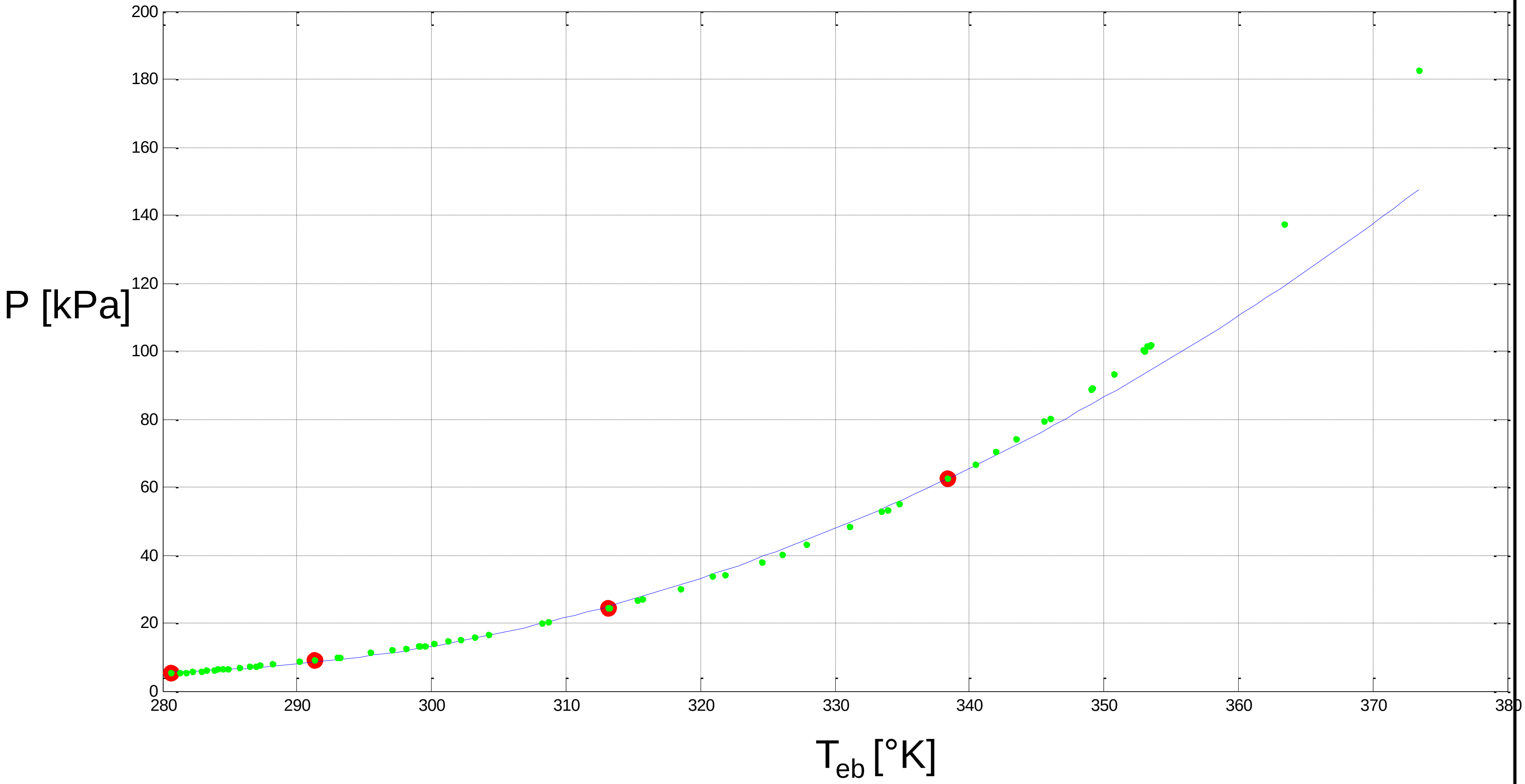
Importancia del Modelo Teórico

Vamos a ajustar la tabla de 4 datos a una parábola:



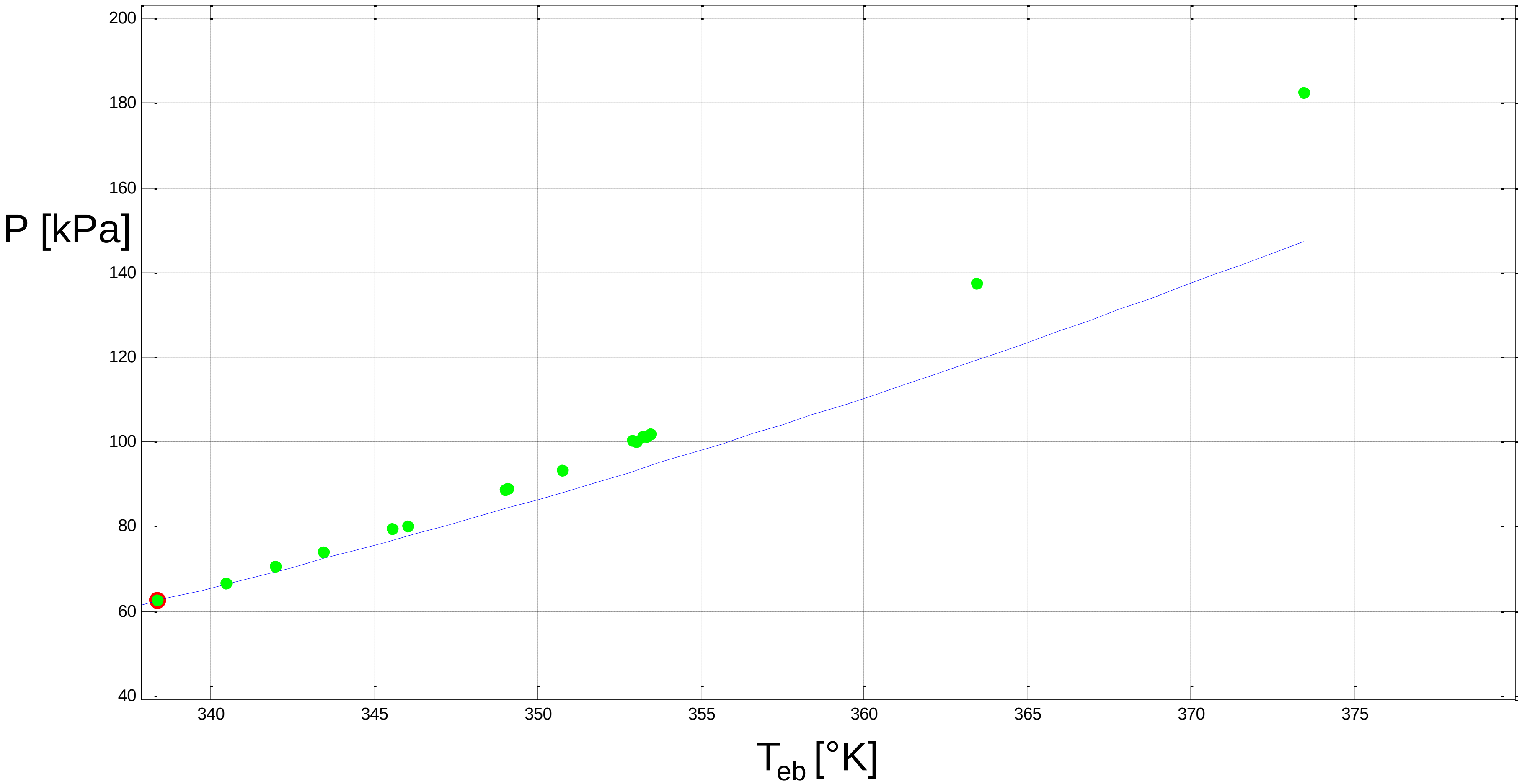
Importancia del Modelo Teórico

Introducimos los datos faltantes y analizamos los resultados:



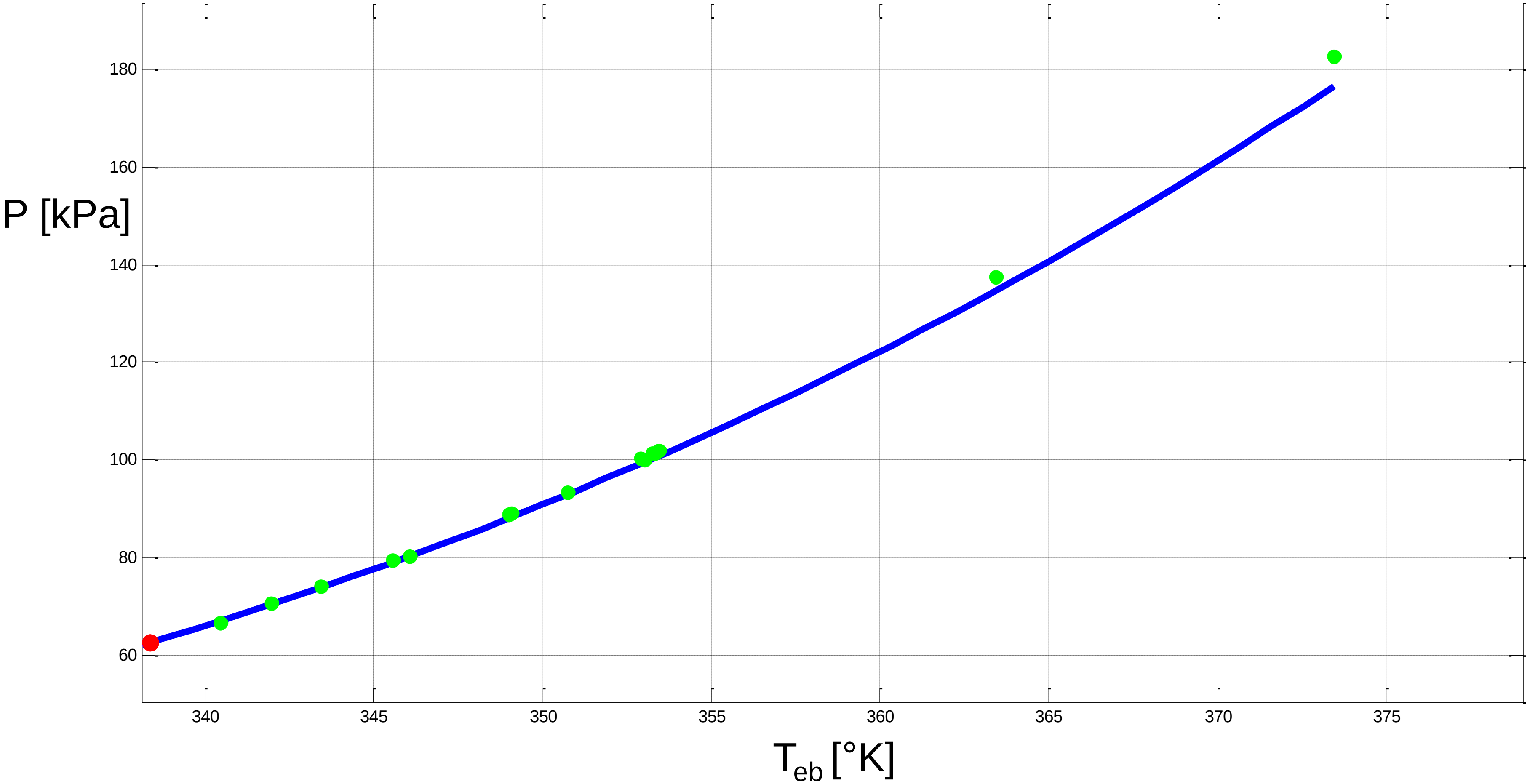
Importancia del Modelo Teórico

Hay mucho error en la estimación de los valores fuera de los datos que tenemos (extrapolación)



Importancia del Modelo Teórico

El modelo teórico funciona muy bien aún fuera de los valores conocidos.



Importancia del Modelo Teórico

Resumen:

- Al tener una base teórica del fenómeno que ocurre realiza buenos ajustes aun con pocos datos

- En algunos casos predice bueno resultados aun extrapolando