

# CÁLCULO RIGUROSO Y TERMODINÁMICAMENTE CONSISTENTE DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR EN SISTEMAS BINARIOS ISOTÉRMICOS.

Dr. René Mora Casal<sup>1</sup>

Consultor privado. Heredia, Costa Rica.

Recibido diciembre 2014 ; aceptado mayo 2015

## Abstract

A rigorous method for calculating thermodynamically consistent vapor composition data in isothermal binary systems is fully developed. The method does not require the simplifying assumptions of ideal gas and negligible liquid volume and the result is a first-order differential equation for  $y_1$ . A sequential strategy to implement this methodology is also presented and it is applicable to any binary system. The effectiveness of the method is demonstrated by the qualitative and quantitative reproduction of the data for the azeotropic system ethanol (1) - chloroform (2) at 55 °C, a system that requires the nonideality correction.

## Resumen

Un método riguroso para el cálculo de datos termodinámicamente consistentes de composición del vapor en sistemas binarios isotérmicos se desarrolla en forma completa. El método no requiere las hipótesis simplificadoras de gas ideal y volumen de líquido despreciable, y su resultado es una ecuación diferencial de primer orden para  $y_1$ . Asimismo, una estrategia secuencial para implementar esta metodología se presenta, la cual es aplicable a cualquier sistema binario. La efectividad del método se demuestra mediante la reproducción cualitativa y cuantitativa de los datos del sistema azeotrópico etanol (1) – cloroformo (2) a 55 °C, el cual es un sistema que requiere de una corrección por no idealidad.

**Keywords:** Thermodynamic consistency, liquid-vapor equilibrium, binary systems, numerical methods.

**Palabras clave:** Consistencia termodinámica, equilibrio líquido-vapor, sistemas binarios, métodos numéricos.

## I. INTRODUCCIÓN

La industria química demanda el conocimiento de las propiedades de equilibrio líquido-vapor de las mezclas de reactivos y productos, para poder dimensionar los equipos de separación y estimar los requerimientos energéticos, entre otras razones. Por lo anterior se realizan constantemente mediciones experimentales de nuevas mezclas, pero estos datos no serán de utilidad si no satisfacen relaciones termodinámicas fundamentales. Esto hace que la verificación de la *consistencia termodinámica* de los datos sea tan importante como la medición misma. Las mismas relaciones aplicables permiten también la determinación de datos de presión, temperatura o composición

---

<sup>1</sup> Autor para correspondencia: morarene1@gmail.com, renemora@costarricense.cr

termodinámicamente consistentes cuando estos datos son escasos o no existen. En este trabajo se analiza un método para asegurar la consistencia termodinámica de los datos de mezclas binarias isotérmicas.

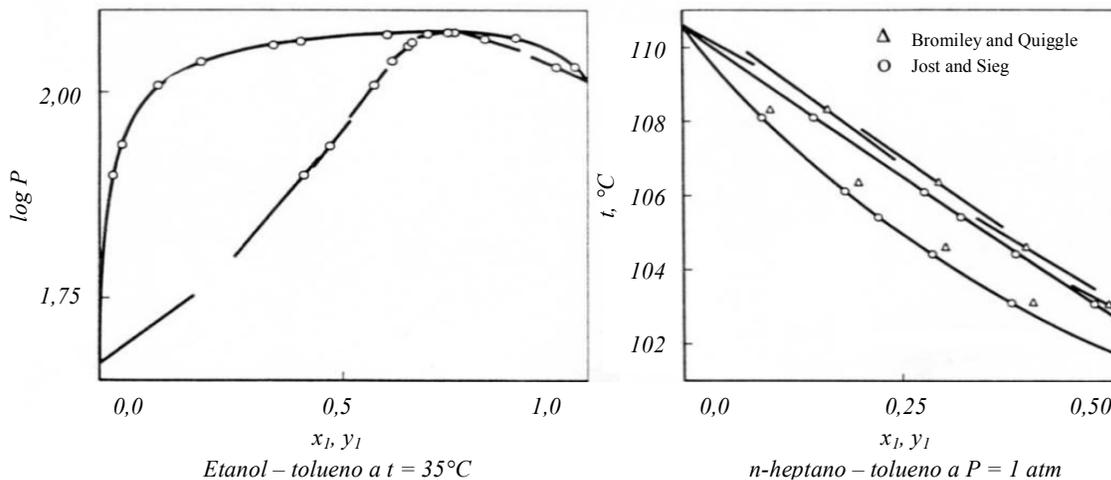
Una de las relaciones fundamentales que debe cumplir un sistema binario isotérmico es la ecuación de coexistencia, cuyo desarrollo se presenta en el Apéndice A:

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dx_1} = \frac{(y_1 - x_1)}{y_1(1 - y_1)} \frac{dy_1}{dx_1} \quad (1)$$

La Ecuación (1) se puede utilizar de varias maneras:

- Para generar datos de composición del vapor ( $y_1$ ) a partir de los datos de presión ( $P, dP/dx_1$ ) y de composición del líquido ( $x_1$ ).
- Para generar datos de composición del vapor ( $x_1$ ) a partir de los datos de presión ( $P, dP/dy_1$ ) y de composición del vapor ( $y_1$ ).
- Para calcular las pendientes de la curva de composición del vapor ( $dy_1/dx_1$ ) a partir de los datos de presión ( $P, dP/dx_1$ ) y de composición del líquido ( $x_1$ ).

En los casos (a) y (b), la similitud entre los datos calculados y los experimentales constituye una prueba de consistencia termodinámica [20]. En el caso (c), el grado en que las líneas tangentes se pueden hacer coincidir a una curva continua representa también una prueba de consistencia termodinámica [12, 13], como se muestra en las Figuras 1 y 2. Mientras que  $x_1$  se puede despejar de la Ecuación (1), lo que permite su cálculo directo, la determinación de  $y_1$  implica la integración numérica de la derivada  $dy_1/dx_1$ .



Etanol – tolueno a  $t = 35^{\circ}\text{C}$

*n*-heptano – tolueno a  $P = 1 \text{ atm}$

**FIGURAS 1 y 2.** Datos consistentes e inconsistentes (Bromiley & Quiggle) según el criterio (c). Tomado de Redlich et al. (1952).

Cuando se realizan experimentos de equilibrio líquido vapor en sistemas binarios isotérmicos, normalmente se miden tres conjuntos de datos  $(P, x, y)$  pero solo se requieren dos de ellos para definir las propiedades del sistema, siendo posible obtener el tercer conjunto de datos a partir de la ecuación de coexistencia [20]. Van Ness et al. (1973) señalan que normalmente se opta por el caso (a) citado arriba, es decir el cálculo de  $y$  a partir de las mediciones de  $(P, x)$ . Lo anterior por ser la composición del vapor la que tiene la mayor incertidumbre.

La ecuación de coexistencia involucra dos suposiciones: la primera que el vapor es un gas ideal ( $Z^G=1$ ), y la segunda que el volumen del líquido es despreciable ( $Z^L \approx 0$ ). Para presiones moderadas o datos de gran exactitud, la suposición de gas ideal para el vapor no es válida, por lo que se requiere incorporar un modelo de gas real a la esta ecuación, por ejemplo la ecuación virial de dos términos [2, 7] o la ecuación de Redlich-Kwong [1, 6, 10].

En el presente trabajo se considerará el caso (a), es decir se obtendrán valores de  $y_1$  a partir de los datos de  $(P, x_1)$ . Para ello se deducirá una expresión de  $dy_1/dx_1$  que incorpore la ecuación virial de dos términos, la cual se integrará numéricamente para obtener la composición del vapor. Un procedimiento similar ha sido utilizado por varios autores [1, 2, 6, 10]. Dos recomendaciones específicas para la implementación de este método son [20]:

- a. Incluir la medición de las presiones de vapor de los componentes puros en el experimento, porque si estos datos se toman de un manual o se calculan con una fórmula (p. ej. la de Antoine) se introduce un error sistemático. Si no se midieron, se recomienda obtenerlas de un ajuste de los datos experimentales.
- b. Efectuar la integración numérica de la ecuación de coexistencia siempre en la dirección de la presión creciente, en la dirección contraria puede ser inestable [18]. Esto es especialmente importante si hay un azeótropo.

En la actualidad se utilizan métodos de simulación molecular para cálculos *ab initio* de equilibrio líquido-vapor binario, basados también en la ecuación de Gibbs-Duhem [5].

## II. METODOLOGÍA.

### Desarrollo de la ecuación diferencial requerida

La ecuación rigurosa de coexistencia no aparece en los libros de Termodinámica, pero varias formas de obtenerla aparecen en publicaciones especializadas [1, 2, 6, 7, 9, 10, 17]. Su deducción se realiza en el Apéndice B, a continuación se presentarán solamente los resultados más importantes:

Se parte de la relación fundamental para un sistema binario:

$$dG = VdP - SdT - n_1d\mu_1 - n_2d\mu_2 \quad (2)$$

En condiciones de equilibrio líquido-vapor y temperatura constante, se llega a la siguiente relación:

$$(Z^G - Z^L) \cdot d(\ln P) = (y_1 - x_1) \cdot d(\ln \frac{f_1}{f_2}) \quad (3)$$

Desarrollando esta relación y derivando con respecto a  $x_1$  se llega a la ecuación siguiente, que fue propuesta por primera vez por Van Ness (1964):

$$\Delta Z \cdot \frac{d(\ln P)}{dx_1} = \frac{(y_1 - x_1)}{y_1(1 - y_1)} \frac{dy_1}{dx_1} + (y_1 - x_1) \cdot \frac{d(\ln \varphi_1 / \varphi_2)}{dx_1} \quad (4)$$

Cabe comparar esta última ecuación con la Ecuación (1): ambas coinciden en el primer término del miembro derecho, pero la Ecuación (4) posee un término adicional, este término representa la corrección por la no-idealidad del vapor. Otra diferencia está en el factor  $\Delta Z = (Z^G - Z^L)$  que aparece multiplicando a  $d(\ln P)/dx_1$  en el miembro izquierdo de la Ecuación 4, este término representa tanto la no idealidad ( $Z^G$ ) como el hecho que no se está despreciando la compresibilidad del líquido ( $Z^L$ ).

Desarrollando la derivada de la razón de coeficientes de fugacidad  $\varphi = d(\ln \varphi_1 / \varphi_2)$  y reordenando términos se llega al resultado final:

$$\frac{dy_1}{dx_1} = \left\{ \frac{\Delta Z - (y_1 - x_1) \left( \frac{d\varphi}{d \ln P} \right)}{(y_1 - x_1) \left( \frac{1}{y_1(1 - y_1)} + \left( \frac{d\varphi}{dy_1} \right) \right)} \right\} \cdot \frac{d(\ln P)}{dx_1} \quad (5)$$

Una ecuación similar fue propuesta por Van Ness en 1964 y Nagata & Ohta en 1976, la cual permite la integración directa para obtener las composiciones del vapor [10, 17]. Por otra parte, Martínez-Ortiz & Manley propusieron en 1978 un método de relajación que requiere métodos de optimización no lineales para su resolución, pero que tiene la ventaja de poderse extender a sistemas multicomponentes [7].

### Datos experimentales y estrategia de cálculo

Los datos que se utilizarán para aplicar esta metodología son los datos del sistema binario etanol (1) – cloroformo (2) a 55 °C, publicados por Scatchard y Raymond en 1938 [14, 15] y que se presentan en el Cuadro 1.

**CUADRO 1.** Datos de ELV del sistema etanol (1) – cloroformo (2) a 55 °C. Tomados de Raymond (1937).

$x_1$	$y_1$	$P$ (mm Hg)
0,0000	0,0000	617,84
0,0348	0,0592	626,79
0,0570	0,0850	644,24
0,0963	0,1202	650,38
0,1610	0,1583	653,11
0,2236	0,1819	650,96
0,2731	0,1990	646,79
0,3149	0,2143	641,49
0,3789	0,2361	632,14
0,4270	0,2473	623,67
0,5206	0,2839	599,03
0,6035	0,3240	569,02
0,6096	0,3280	566,74
0,6233	0,3359	560,25
0,6555	0,3581	545,72
0,6588	0,3593	543,53
0,7194	0,4058	508,78
0,7799	0,4729	469,41
0,8131	0,5205	441,04
0,8521	0,5965	407,90
0,8971	0,6877	367,01
0,9198	0,7467	346,89
0,9288	0,7698	336,89
0,9669	0,8838	306,38
1,0000	1,0000	279,86

Estos datos se consideran un modelo de calidad y de consistencia termodinámica a pesar de su antigüedad. El sistema posee un azeótropo de presión máxima aproximadamente en el punto  $x_1=0,16$  y  $P=653$  mm Hg, como se observa en las Figuras 3 y 4.

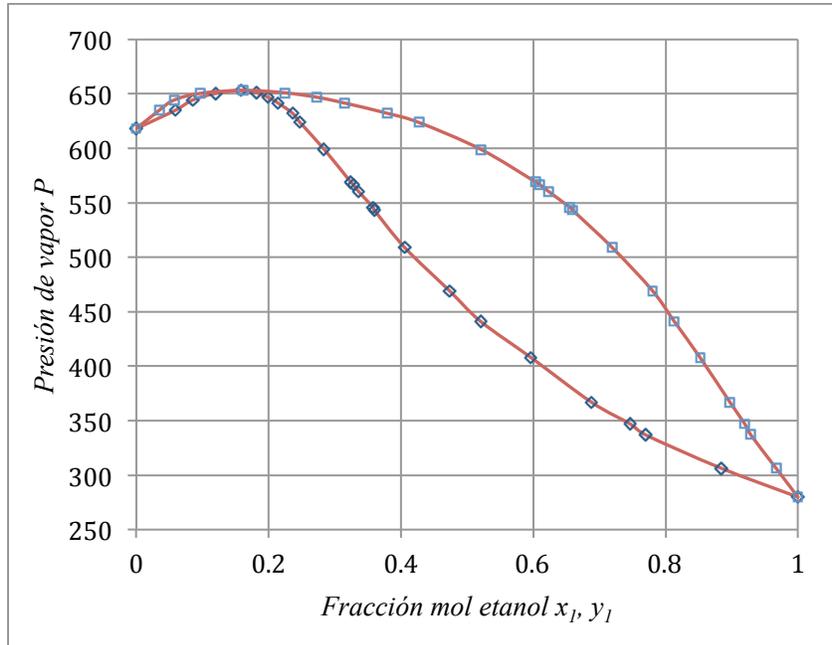


FIGURA 3. Curvas  $P_x$  y  $P_y$  para el sistema etanol (1) – cloroformo (2) a 55°C.

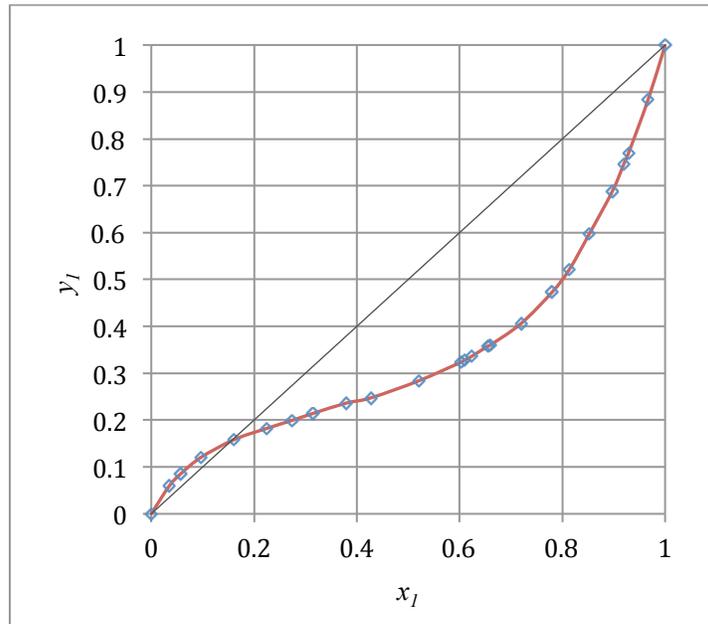


FIGURA 4. Curva  $xy$  para el sistema etanol (1) – cloroformo (2) a 55 °C.

Existe una ecuación disponible para la presión total de este sistema [8]:

$$P = 279,69 + 796,10x_2 + 1151,98x_2^2 - 5506,50x_2^3 + 6603,88x_2^4 - 2706,66x_2^5 \quad (6)$$

Se requiere una estrategia ordenada de cálculo para aplicar la Ecuación (5), susceptible de ser implementada en una hoja de cálculo como Excel o MathCAD. En la Figura 5 se propone una secuencia de pasos a seguir, la cual se explicará seguidamente.

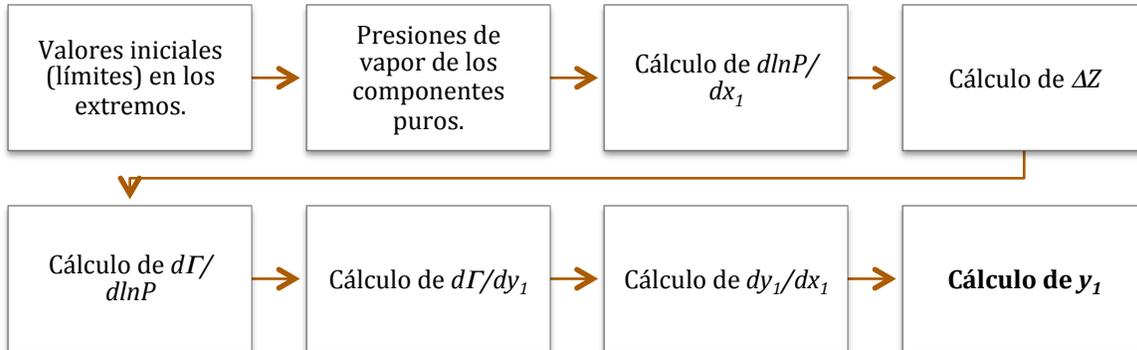


FIGURA 5. Estrategia de cálculo utilizada para el presente trabajo.

**Valores iniciales (límites) en los extremos.** La integración numérica de la Ecuación (5) requiere conocer los valores de la derivada  $dy_1/dx_1$  en los extremos del intervalo de composición de  $x_1$ , esto por tratarse de una mezcla azeotrópica de presión máxima, y por la recomendación de hacer la integración en la dirección de la presión creciente. Las Ecuaciones (5) y (6) se vuelven indeterminadas cuando  $x_1 = 0$  ó  $x_1 = 1$ , por lo que el cálculo de la derivada involucra un proceso de límites. Como se muestra en el Apéndice C, los valores límites de la derivada  $dy_1/dx_1$  son los siguientes:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} dy_1/dx_1 = 1 + \Delta Z \cdot d(\ln P)/dx_1|_{x_1=0} \quad (7a)$$

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} dy_1/dx_1 = 1 - \Delta Z \cdot d(\ln P)/dx_1|_{x_1=0} \quad (7b)$$

**Valores de las presiones de los componentes puros.** Raymond (1937) realizó la medición de las presiones de vapor del etanol y del cloroformo puros que fueron usados en las mezclas utilizadas para las determinaciones de los datos de equilibrio líquido vapor, lo cual cumple con una de las recomendaciones necesarias para mejorar la consistencia y reducir el error de los datos calculados de  $y_1$  [18]. Los valores reportados a 55 °C por Scatchard y Raymond (1938) son:

$$P_1^{sat} = 279,86 \text{ mm Hg}$$

$$P_2^{sat} = 617,84 \text{ mm Hg}$$

**Cálculo de  $d(\ln P)/dx_1$ .** Para el cálculo de esta derivada existen varias opciones:

- a) Diferenciación numérica de los datos experimentales. Desventaja: no son datos igualmente espaciados, limita los métodos disponibles.

- b) Interpolación de trazador (*spline*) cúbico y uso de los coeficientes obtenidos para el cálculo de la derivada. Desventaja: los datos tienen incertidumbre experimental.
- c) Ajuste de una ecuación a los datos ( $P, x_1$ ) mediante mínimos cuadrados y diferenciación.

Las ecuaciones propuestas para el presente trabajo, Ecuaciones (8) y (9), se basan en la Ecuación (6) que es el ajuste realizado por Mixon et al. (1965) para la presión total del sistema en cuestión. Se intentó obtener una función de  $P$  o de  $\ln P$  que ajustara mejor los datos, sin éxito.

$$P = 618,49 + 537,22x_1 - 2810,84x_1^2 + 6157,58x_1^3 - 6929,42x_1^4 + 2706,66x_1^5 \quad (8)$$

$$d(\ln P)/dx_1 = (537,22 - 5621,68x_1 + 18472,74x_1^2 - 27717,68x_1^3 + 13533,30x_1^4)/P \quad (9)$$

**Cálculo de  $\Delta Z$ .** El cálculo de  $\Delta Z = Z^G - Z^L$  involucra tanto la compresibilidad de la fase gaseosa como la compresibilidad de la fase líquida. Para cada una de ellas se aplicará un modelo particular. La compresibilidad de la fase gaseosa se calculará mediante la ecuación de estado virial de dos términos, basada en la presión (forma de Berlin), que para una mezcla binaria se escribe así:

$$Z^G = 1 + \frac{B_m P}{RT} \quad (10a)$$

$$B_m = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 y_i y_j B_{ij} = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \quad (B_{12} = B_{21}) \quad (10b)$$

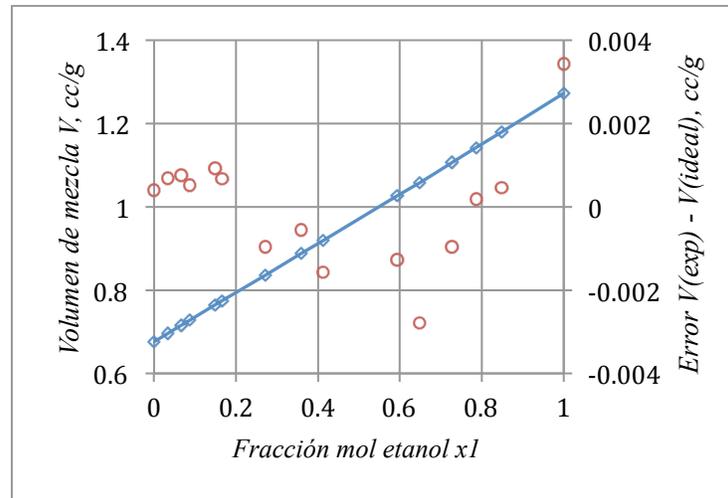
Se utilizarán los siguientes valores de los coeficientes viriales, estimados por Nagata y Ohta (1976) y que son similares a los reportados por Abbott y Van Ness (1975):

$$B_{11} = -1523 \text{ cc/gmol}, B_{22} = -963 \text{ cc/gmol}, B_{12} = -1217 \text{ cc/gmol}$$

El volumen específico de la fase líquida, requerido para determinar  $Z^L$ , se calculará con base en un modelo de solución ideal:

$$V_m = x_1 V_1 + x_2 V_2 \quad (11)$$

Raymond (1937) midió el volumen de las mezclas de etanol-cloroformo a 25 °C y corroboró la validez de esta relación. Los valores reportados por Scatchard y Raymond (1938) a 55 °C son  $V_1 = 62,8$  cc/gmol y  $V_2 = 83,8$  cc/gmol. En la Figura 6 se muestra la relación lineal resultante a 25 °C y la dispersión del error experimental.



**FIGURA 6.** Volumen específico etanol (1) – cloroformo (2) a 25°C.  
Elaboración propia a partir de [11, 14].

**Cálculo de  $d\pi/d(\ln P)$ .** Las fórmulas para la razón de coeficientes de fugacidad y sus derivadas se basan en la ecuación de estado virial de dos términos:

$$\ln \frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{P}{RT} [B_{11} - B_{22} + (1 - 2y_1)\delta_{12}] \quad (12)$$

$$\frac{d(\ln \pi_1/\pi_2)}{dP} = \frac{1}{RT} [B_{11} - B_{22} + (1 - 2y_1)\delta_{12}]$$

$$\frac{d(\ln \pi_1/\pi_2)}{dP/P} = \frac{P}{RT} [B_{11} - B_{22} + (1 - 2y_1)\delta_{12}]$$

$$\frac{d(\ln \pi_1/\pi_2)}{d(\ln P)} = \ln \frac{\pi_1}{\pi_2} \quad (13)$$

En las ecuaciones anteriores,  $\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} = 52 \text{ cc/gmol}$ .

**Cálculo de  $d\pi/dy_1$ .** Con base en la Ecuación (12) anterior, se puede obtener la fórmula requerida:

$$\frac{d(\ln \pi_1/\pi_2)}{dy_1} = \frac{-2P\delta_{12}}{RT} \quad (14)$$

**Cálculo de  $dy_1/dx_1$ .** Una vez calculados todos los términos requeridos se procede a calcular la derivada  $dy_1/dx_1$  por medio de la Ecuación (5).

**Cálculo de  $y_1$ .** El cálculo de  $y_1$  para el punto  $(k + 1)$  se realiza mediante una fórmula de integración numérica, la fórmula de Euler:

$$y_1^{k+1} = y_1^k + (x_1^{k+1} - x_1^k) \left. \frac{dy_1}{dx_1} \right|_{x_k} \quad (15)$$

Para el cálculo “hacia atrás” a partir de  $x_1 = 1$ , se utiliza la misma Ecuación (15) pero los nuevos valores serían  $(x_1^{k-1}, y_1^{k-1})$ . Con esto finalizaría el cálculo correspondiente a un punto de datos.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se iniciará con la revisión de los datos experimentales y la obtención de los valores iniciales requeridos para la aplicación del método. Cabe mencionar que la temperatura real en la cual se tomaron las mediciones fue de 54,976 °C según reportaron los autores en una errata [15]. Esto es un ejemplo del grado de precisión que se manejó en el estudio experimental realizado hace 75 años.

Observando la Figura 3, pareciera que el punto correspondiente a  $x_1 = 0,0348$  y  $P = 626,79$  mm Hg es erróneo. Un ajuste de los datos cercanos (sin incluir este punto) resulta en un valor de  $P$  entre 634 y 635 mm Hg. Por esta razón este punto se omitió en los cálculos siguientes. Al analizar la curva  $Px$ , se observa que la Ecuación (8) predice un máximo en  $x_1 = 0,163765$  con un valor de  $P = 653,463$  mm Hg.

Los valores de las presiones de vapor saturado de los componentes puros son importantes porque afectan los valores de la derivada  $d(\ln P)/dx_1$  en los valores extremos de  $x_1$ . La Ecuación (8) implica unos valores de  $P_1^{sat} = 279,69$  mm Hg y  $P_2^{sat} = 618,49$  mm Hg, que son distintos a los reportados por Scatchard y Raymond (1938) pero que están dentro del error experimental.

Los valores de la derivada de la presión con respecto a  $x_1$  en los extremos también son importantes porque afectan el cálculo de los valores límites de  $dy_1/dx_1$ . La Ecuación (9) predice  $dP/dx_1 = 537,22$  mm Hg en  $x_1 = 0$  y  $dP/dx_1 = -796,10$  mm Hg en  $x_1 = 1$ . También se puede estimar la derivada a partir de los datos experimentales, mediante un método simple de extrapolación, el cual produce como resultados  $dP/dx_1 = 580,65$  mm Hg en  $x_1 = 0$  y  $dP/dx_1 = -779,91$  mm Hg en  $x_1 = 1$ . Al estimar esta última derivada se observó que el valor de presión reportado por Scatchard para  $x_1 = 0,9288$  es erróneo, debería ser 1 mm Hg menor. Las diferencias entre ambos pares de resultados se pueden considerar representativas de la incertidumbre en cada extremo.

No se utilizaron los valores de los coeficientes viriales reportados por Raymond (1937), que son los siguientes:

$$B_{11} = -865 \text{ cc/gmol}, B_{22} = -1152 \text{ cc/gmol}, B_{12} = -1171 \text{ cc/gmol}$$

La razón es que investigadores posteriores han encontrado que estos valores son inexactos [10, 20]. Los valores experimentales no están disponibles a 55 °C pero son cercanos a los valores utilizados en este trabajo: al respecto se puede consultar la recopilación hecha por Dymond et al. (2002).

El cálculo de los valores de  $dy_1/dx_1$  en los extremos se realiza en el Apéndice D, seguidamente se presentan los resultados:

$$\text{Para } x_1 = 0, dy_1/dx_1 = 1,842$$

$$\text{Para } x_1 = 1, dy_1/dx_1 = 3,782$$

A partir de la curva  $xy$  se estiman estos valores en 2,012 y 3,681 respectivamente, lo cual se pueden considerar representativo de la incertidumbre de la derivada en cada extremo.

La integración de la Ecuación (5) se realiza desde los valores extremos de  $x_1$ , siguiendo la estrategia propuesta en la Figura 5. Los cálculos se realizaron mediante el programa Microsoft Excel, que tiene capacidad para manejo de datos y generación de gráficos. Se elaboraron dos hojas de cálculo, una para la secuencia “hacia adelante” y la otra para la secuencia “hacia atrás”. En la Figura 7 se muestran las primeras filas de la primera hoja de cálculo.

x1,k	x2,k	y1,k	y2,k	P	dP/dx1	d(lnP)/dx1	ZG	ZL	d $\Gamma$ /d(lnP)	d $\Gamma$ /dy1	NUM	DEN	dy1/dx1	y1,k+1
0	1	0	1	618,49	537,22	0,8685993	0,9708968	0,0025326	-0,015352	-0,00314			1,84112	0,018411
0,01	0,99	0,018411	0,981589	623,5872	482,8229	0,7742668	0,9703714	0,002547	-0,015537	-0,00317	0,749455	0,465395	1,610365	0,034515
0,02	0,98	0,034515	0,965485	628,1582	431,9559	0,6876546	0,9699017	0,0025593	-0,015703	-0,00319	0,665354	0,435527	1,5277	0,049792
0,03	0,97	0,049792	0,950208	632,2376	384,4577	0,6080905	0,9694645	0,0025694	-0,015854	-0,00321	0,588151	0,418257	1,406193	0,056542
0,04	0,96	0,063603	0,936397	635,8581	340,1699	0,5349777	0,9690691	0,0025776	-0,015989	-0,00323	0,517253	0,396229	1,305442	0,076657
0,05	0,95	0,076657	0,923343	639,0511	298,9377	0,4677837	0,9687037	0,002584	-0,016112	-0,00325	0,452136	0,376531	1,200793	0,085063

FIGURA 7. Extracto de la hoja de cálculos “hacia adelante”.

Cada columna, de izquierda a derecha, representa un paso en la secuencia de cálculos. Cada celda contiene la fórmula correspondiente, las constantes se ubican en un bloque aparte. La columna NUM corresponde al numerador de la Ecuación (5) y la columna DEN corresponde a su denominador, de modo que la derivada  $dy_1/dx_1$  es el cociente de estos dos números. En la primera fila NUM y DEN están en blanco porque la derivada se calculó mediante la Ecuación (7). El valor obtenido de  $y_1^{k+1}$  en la primera fila se convierte en entrada en la tercera columna de la segunda fila y así sucesivamente. Se observa cómo las diferentes variables van cambiando en una forma gradual. Resultados similares se obtuvieron en la hoja de cálculo hacia atrás, como se ve en la Figura 8.

x1,k	x2,k	y1,k	y2,k	P	dP/dx1	d(lnP)/dx1	ZG	ZL	dΓ/d(lnP)	dΓ/dy1	NUM	DEN	dy1/dx1	y1,k-1
0,95	0,05	0,825485	0,174515	321,7271	-873,217	-2,7141534	0,9777116	0,0010038	-0,009336	-0,00163	-2,64778	-0,86413	3,064108	0,794844
0,96	0,04	0,857602	0,142398	313,0414	-863,483	-2,7583674	0,9780208	0,0009735	-0,009135	-0,00159	-2,69248	-0,83834	3,211691	0,825485
0,97	0,03	0,890849	0,109151	304,4664	-851,054	-2,7952297	0,9783266	0,0009437	-0,008936	-0,00155	-2,73003	-0,81388	3,354345	0,88045
0,98	0,02	0,925826	0,074174	296,0298	-835,781	-2,8232988	0,9786223	0,0009145	-0,008741	-0,0015	-2,75902	-0,7888	3,497771	0,890849
0,99	0,01	0,962153	0,037847	287,7608	-817,514	-2,84095	0,9789098	0,000886	-0,00855	-0,00146	-2,77784	-0,76468	3,632692	0,925826
1	0	1	0	279,69	-796,1	-2,8463656	0,9791858	0,0008583	-0,008364	-0,00142			3,784678	0,962153

FIGURA 8. Extracto de la hoja de cálculos “hacia atrás”.

Los cálculos hacia adelante y hacia atrás se llevaron a cabo hasta el punto del azeótropo, en donde según la teoría deben coincidir, y se calcularon unos puntos más en cada caso hasta que se detectó inestabilidad o que los valores de  $y_1$  se separaban mucho de la curva continua. Los resultados se muestran en las Figuras 9 y 10.

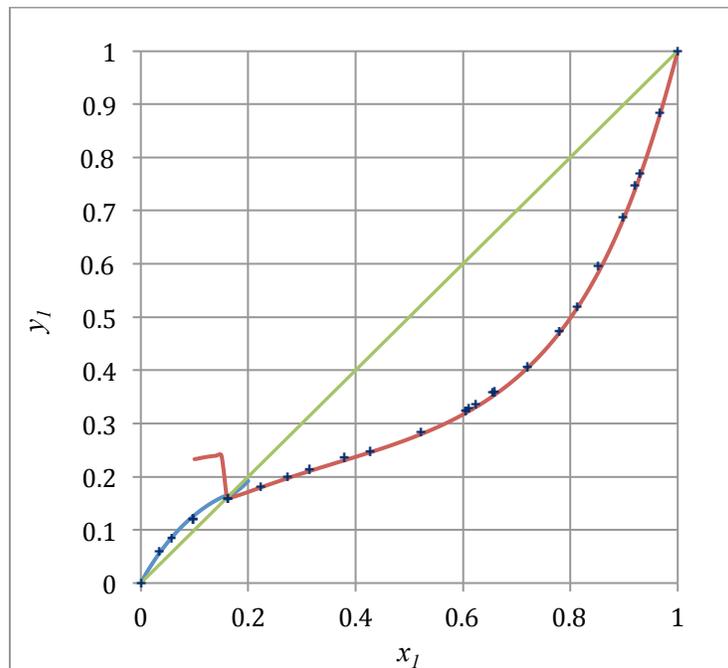
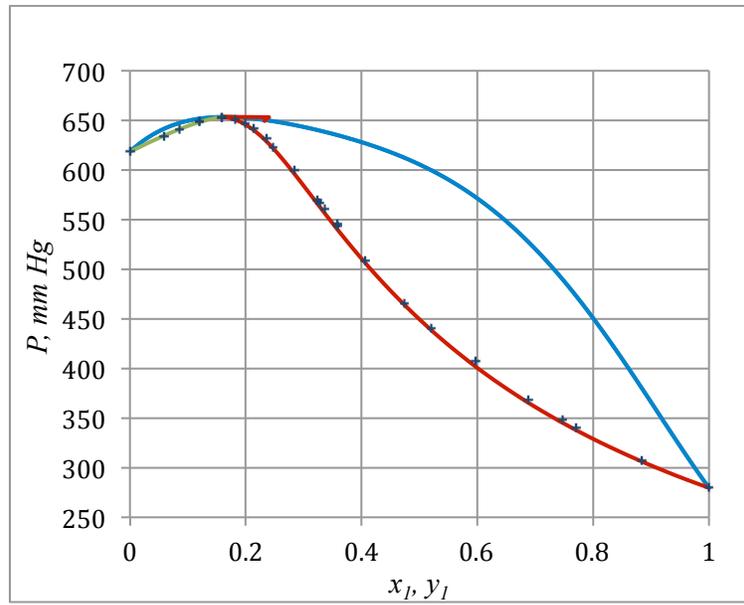


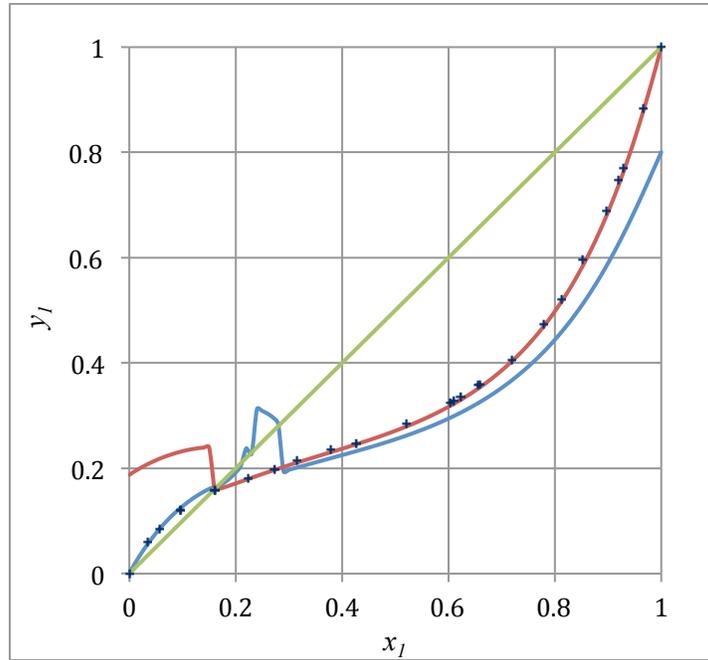
FIGURA 9. Curva  $x_1 y_1$  generada a partir de la Ecuación (5).



**FIGURA 10.** Curvas  $P_x$ - $P_y$  generadas a partir de las Ecuaciones (5) y (6).

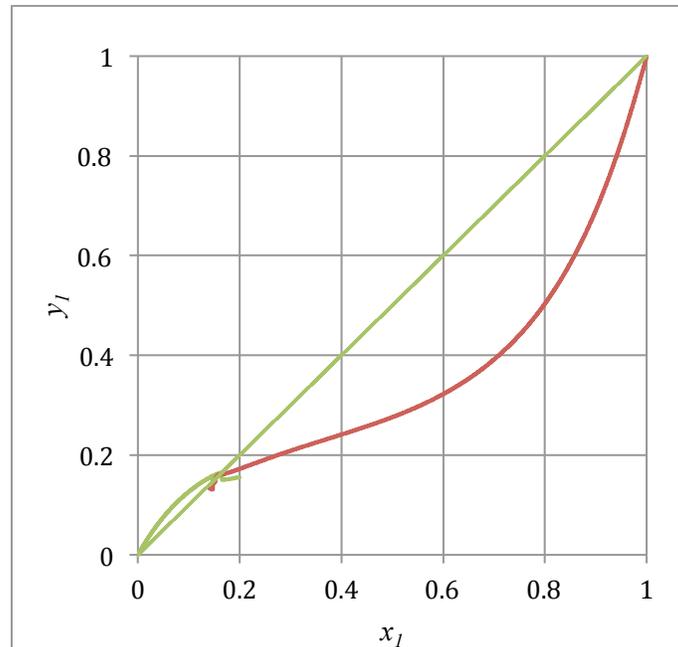
Se observa en primer lugar que el método de cálculo propuesto permite reproducir las curvas de equilibrio  $xy$  y  $P_y$  en forma cualitativa y cuantitativa, como se mostrará más adelante. En las Figuras 9 y 10 se muestran los valores experimentales de  $y_1$ , es evidente la consistencia termodinámica si se toma en cuenta que estos datos no fueron utilizados en los cálculos. Asimismo, el método predice correctamente el azeótropo en un punto cercano al valor experimental, es decir entre  $x_1 = 0,16$  y  $0,17$ . Por otra parte, se observa que las curvas correspondientes al cálculo hacia adelante y hacia atrás no coinciden cuando llegan al azeótropo, al pasar este punto las curvas se alejan una de la otra y ya no siguen los valores experimentales por lo que se debe detener el cálculo.

La inestabilidad de las curvas calculadas una vez que sobrepasan el azeótropo se explica porque a partir de este punto el proceso de cálculo se realiza con presiones decrecientes, contrario a la recomendación de Van Ness (1970). Al examinar la Ecuación (5), se observa que en el azeótropo se anulan tanto el numerador como el denominador, ya que tanto  $d(\ln P)/dx_1$  como  $(y_1 - x_1)$  son cero, lo cual hace que el valor de la derivada  $dy_1/dx_1$  sea indeterminado en este punto, desde el punto de vista del método numérico. Asimismo, en las cercanías del azeótropo se manejan valores muy pequeños tanto del numerador como del denominador, lo cual hace que la incertidumbre del método aumente. Si se continúa la integración en cualquiera de los dos casos, se observa que después de un periodo de inestabilidad el método vuelve a generar una curva continua, pero esta curva no llega exactamente al punto extremo  $(x_1, y_1) = (0,0)$  ó  $(1,1)$ , como se muestra en la Figura 11.



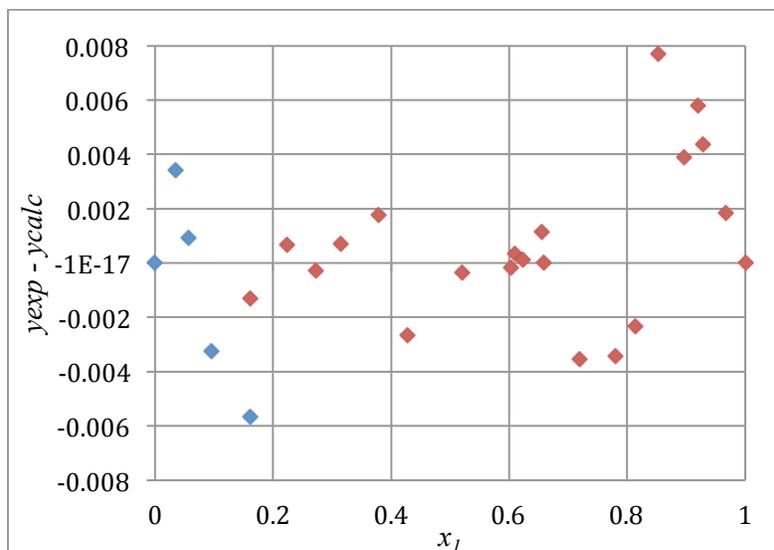
**FIGURA 11.** Curvas  $xy$  resultantes de continuar la integración de la Ecuación (5).

Se probaron varios cambios en las constantes para tratar de conseguir que las curvas coincidieran, por ejemplo utilizar otros valores disponibles para los coeficientes viriales, los volúmenes de líquido y los valores iniciales de las derivadas  $dP/dx_1$  y  $dy_1/dx_1$ , entre otros. En todos los casos la variación de las curvas fue mínima, lo cual indica que la ecuación de coexistencia rigurosa, Ecuación (5), es poco sensible a los valores de las constantes, esto se puede interpretar como una verificación de que este método es estable y robusto. La única opción viable para mejorar la exactitud de las curvas es reducir el paso de integración, es decir la diferencia  $(x_1^{k+1} - x_1^k)$  en la Ecuación (15), para la cual se adoptó un valor de 0,01 durante los cálculos presentados anteriormente. Cuando se repiten los cálculos con un paso menor (0,0001) se observa que las curvas prácticamente coinciden, como se ilustra en la Figura 12.



**FIGURA 12.** Curva  $xy$  generada con la Ecuación 5 y  $\Delta x_1 = 0,0001$ .  
Sistema etanol (1) – cloroformo (2) a 55 °C.

En el Cuadro 2 se presentan los valores calculados para la composición del vapor y los errores con respecto a los valores experimentales. Se observa que la distribución de los errores experimentales es de naturaleza aleatoria, pues su promedio es 0,0004 y su desviación típica es 0,0006 por lo que el promedio se puede considerar igual a cero. Lo anterior es también evidente al graficar los errores en la Figura 13 y es una prueba de la consistencia termodinámica de los datos analizados.



**FIGURA 13.** Distribución de los errores experimentales en este estudio.

**CUADRO 2.** Valores calculados de  $y_1$  así como del error experimental para el sistema etanol (1) – cloroformo (2) a 55 °C.

$x_1$	$y_{\text{calc}} (1)$	error	$y_{\text{calc}} (2)$	error
0.0000	0.0000	0.0000		
0.0348	0.0558	0.0034		
0.057	0.0841	0.0009		
0.0963	0.1235	-0.0033		
0.1610	0.1640	-0.0057	0.1596	-0.0013
0.2236			0.1812	0.0007
0.2731			0.1993	-0.0003
0.3149			0.2136	0.0007
0.3789			0.2343	0.0018
0.4270			0.2500	-0.0027
0.5206			0.2843	-0.0004
0.6035			0.3242	-0.0002
0.6096			0.3276	0.0004
0.6233			0.3358	0.0001
0.6555			0.3569	0.0012
0.6588			0.3593	0.0000
0.7194			0.4093	-0.0035
0.7799			0.4763	-0.0034
0.8131			0.5228	-0.0023
0.8521			0.5888	0.0077
0.8971			0.6838	0.0039
0.9198			0.7409	0.0058
0.9288			0.7654	0.0044
0.9669			0.8820	0.0018
1.0000			1.0000	0.0000

(1) método hacia adelante – (2) método hacia atrás.

Un tema pendiente de análisis es la relevancia de la corrección por no idealidad para la exactitud de los resultados y la verificación de la consistencia termodinámica. Cuando se presentó la Ecuación (4), se comentó que el primer término del miembro derecho correspondía a la Ecuación (1), aplicable cuando el vapor es un gas ideal, y que el segundo término representaba una corrección por la no idealidad del vapor. Asimismo una corrección adicional era el factor  $\Delta Z$  en el miembro izquierdo.

Al respecto, cabe comentar que en la investigación original de Raymond (1937) se incluyó un desarrollo teórico para calcular la corrección por no idealidad, basado en la ecuación de Gibbs Duhem,

y se llega a definir un término  $R$  cuya expresión sería la siguiente, usando la notación empleada en este trabajo:

$$R = \frac{y_1(1 - y_1)}{(y_1 - x_1)} \cdot \frac{d(\ln P)/dx_1}{dy_1/dx_1} \quad (16)$$

En la medida que  $R$  se aleja de la unidad, la hipótesis de que el vapor es un gas ideal deja de ser válida, y el inverso de este valor representaría la corrección por no idealidad. Con los cálculos realizados anteriormente es posible determinar los valores de  $R$  para el presente caso, los cuales forman una curva continua y se presentan en la Figura 14. Dichos valores oscilan entre 1,022 y 1,0394 y sus inversos son 0,9785 y 0,9621, lo que representa una corrección del 2% al 4% con respecto a la unidad. Observando estos valores se llega a la conclusión de que la corrección por no idealidad es necesaria para este sistema, la razón más probable es por el carácter polar y de asociación de los compuestos cloroformo y etanol respectivamente, reflejado en los elevados valores de los coeficientes viriales de los compuestos puros así como del coeficiente virial cruzado.

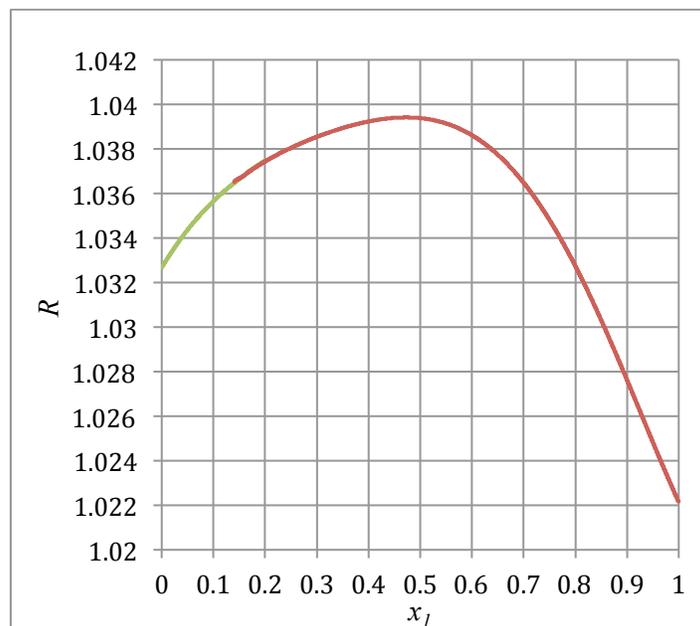


FIGURA 14. Curva  $Rx$  para el sistema etanol (1) – cloroformo (2) a 55 °C.

#### IV. CONCLUSIONES

Se desarrolló en forma completa un método riguroso para el cálculo de datos termodinámicamente consistentes en sistemas binarios isotérmicos, que no requiere de las hipótesis simplificadoras que conducen a la ecuación de coexistencia tradicional, Ecuación (1), y cuyo resultado es una ecuación diferencial para  $dy_1/dx_1$ , la Ecuación (5).

Se presentó una estrategia secuencial para implementar esta metodología, aplicable a cualquier sistema binario, y se demuestra su aplicación en un sistema no ideal que presenta un azeótropo. Este método se logró implementar en el programa de cálculo Microsoft Excel, el cual fácilmente permitió realizar la integración hasta con 10000 puntos.

Se demostró la efectividad del método para predecir las curvas de composición del vapor, tanto en forma cualitativa como cuantitativa. De paso se comprobó que los datos de equilibrio líquido-vapor del sistema etanol (1) – cloroformo (2) a 55 °C reportados por Scatchard y Raymond en 1938 son termodinámicamente consistentes.

Se comprobó la estabilidad y robustez del método propuesto con respecto a las constantes utilizadas y a los valores iniciales de las derivadas. Por otra parte, se observó la inestabilidad del método cuando se alcanza un azeótropo de presión máxima y se trata de continuar la integración en el sentido de la presión decreciente, corroborando lo expuesto por Van Ness en 1970.

Se comprobó la importancia de la corrección por no idealidad expresada por la Ecuación 5 o por la Ecuación 16 en un sistema no ideal como es la mezcla etanol (1) – cloroformo (2) a 55 °C.

El método propuesto se puede adaptar a sistemas binarios isobáricos, siguiendo por ejemplo el método propuesto por Barner y Adler (1973).

En sistemas multicomponentes se pierde la ventaja de poder obtener una expresión para  $dy_i/dx_j$  que sea integrable directamente, lo cual ha limitado el uso de esta metodología con estos sistemas. Se recomienda en este caso seguir el método iterativo propuesto por Martinez-Ortiz y Manley (1978), aunque sus ecuaciones son mucho más complejas.

Un reto pendiente en este campo de estudio es la implementación de un método sencillo para aplicar esta metodología al cálculo de datos de equilibrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes, que se pueda implementar fácilmente en programas como Microsoft Excel (usando la opción Solver) o MathCAD.

**IV. REFERENCIAS**

- [1] Barclay, D. A.; Fiebbe, J. L.; Manley, D. B. (1982). Relative Volatilities of the Ethane-Ethylene System from Total Pressure Measurements. *J. of Chem. & Eng. Data*, 27 (29), 135-142.
- [2] Barner, H. E.; Adler, S. B. (1973). Calculation of Solution Nonideality from Binary T-x Data. *Ind. Eng. Chem. Process. Dev.*, 12 (1), 71-75.
- [3] Dymond, J. H.; Marsh, K. N.; Wilhoit, R. C.; Wong, K. C. (2002). *Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*. Landolt-Börnstein, Group IV Physical Chemistry, Volume 21A/B. Springer Verlag: Berlin.
- [4] Hirata, M.; Ohe, S.; Nagahama, K. (1975). *Computer Aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibria*. Kodansha Limited/Elsevier Scientific Co.: Tokyo-Amsterdam.
- [5] Kofke, D. A. (1993). Gibbs-Duhem integration: A new method for direct evaluation of phase coexistence by molecular simulation. *Mol. Phys.* 78, 1331-1336.
- [6] Manley, D. B.; Swift, G. W. (1971). Relative Volatility of Propane-Propene System by Integration of General Coexistence Equation. *J. of Chem. & Eng. Data*, 16 (3), 301-307.
- [7] Martinez-Ortiz, J. A.; Manley, D. B. (1978). Direct Solution of the Isothermal Gibbs-Duhem Equation for Multicomponent Systems. *Ind. Eng. Chem. Des. Dev.*, 17 (3), 346-351.
- [8] Mixon, F. O.; Gumowski, G.; Carpenter, B. H. (1965). Computation of Vapor-Liquid Equilibrium Data from Solution Vapor Pressure Measurements. *Ing. & Eng. Chem. Fund.*, 4 (4), 455-459.
- [9] Nagata, I.; Ohta, T. (1976). Computation of Binary Vapor-Liquid Equilibrium Data from Total Pressure Data. *J. Chem. Eng. Japan*, 5 (3), 232-235.
- [10] Nagata, I.; Ohta, T. (1976). Calculation of High-Pressure Phase Equilibrium from Total Pressure-Liquid Composition Data. *Ind. Eng. Chem. Process. Dev.*, 15 (1), 211-215.
- [11] Raymond, C. L. (1937). The vapor-liquid equilibrium and related properties of ethanol, chloroform mixtures. *Doctoral dissertation*. Massachusetts Institute of Technology: Cambridge.
- [12] Redlich, O; Kister, A. T.; Turnquist, C. E. (1952). Thermodynamics of Solutions – Analysis of Vapor-Liquid Equilibria. *Chem. Progr. Symp. Ser. 2* (48), 49–61.
- [13] Redlich, O; Kister, A. T. (1948). Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions – x-y-t Relationships in a Binary System. *Ind. & Eng. Chem.*, 40 (2), 341-345.
- [14] Scatchard, G.; Raymond, C. L. (1938). Vapor–Liquid Equilibrium. II. Chloroform–Ethanol Mixtures at 35, 45 and 55°. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1278-87.

- [15] Scatchard, G.; Raymond, C. L. (1938). Vapor—Liquid Equilibrium. II. Chloroform—Ethanol Mixtures at 35, 45 and 55° — Errata. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 3009.
- [16] Smith, J. M.; Van Ness, H. C. (1975). *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics* (3<sup>rd</sup>. ed.). McGraw Hill: New York.
- [17] Van Ness, H. C. (1964). *Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions*. Macmillan: New York.
- [18] Van Ness, H. C. (1970). On the Integration of the Coexistence Equation for Binary Vapor-Liquid Equilibrium. *AIChE Journal*, 16 (1), 18-22.
- [19] Van Ness, H. C.; Abott, M. M.; (1975). Vapor-Liquid Equilibrium: Part III. Data Reduction with Precise Expressions for  $G^E$ . *AIChE Journal*, 21 (1), 62-71.
- [20] Van Ness, H. C.; Byer, S. M.; Gibbs, R. E. (1973). Vapor-Liquid Equilibrium: Part I. An Appraisal of Data Reduction Methods. *AIChE Journal*, 19 (2), 238-244.

## V. APÉNDICES

### Apéndice A: Deducción de la ecuación de coexistencia simple, Ecuación (1).

La ecuación de Gibbs-Duhem para la fugacidad es la siguiente a  $T, P$  constantes (el que las dos derivadas sean con respecto a  $x_1$  es correcto):

$$x_1 \frac{d \ln f_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln f_2}{dx_1} = 0 \quad (\text{A1})$$

Se asume que el vapor es un gas ideal y que el líquido es una solución ideal. A baja presión se cumple que  $f_i = y_i P$  con lo que la ecuación se convierte en:

$$\begin{aligned} x_1 \frac{d \ln(y_1 P)}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln(y_2 P)}{dx_1} &= 0 \\ x_1 \frac{d \ln(y_1)}{dx_1} + x_1 \frac{d \ln(P)}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln(y_2)}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln(P)}{dx_1} &= 0 \\ \frac{x_1 dy_1}{y_1 dx_1} + \frac{x_1 dP}{P dx_1} + \frac{x_2 dy_2}{y_2 dx_1} + \frac{x_2 dP}{P dx_1} &= 0 \end{aligned}$$

Se cumple que  $x_2 = 1 - x_1, y_2 = 1 - y_1, dy_2/dx_1 = -dy_1/dx_1$

$$\begin{aligned} \frac{x_1 dy_1}{y_1 dx_1} + \frac{x_1 dP}{P dx_1} - \frac{1 - x_1}{1 - y_1} \frac{dy_1}{dx_1} + \frac{1 - x_1}{P} \frac{dP}{dx_1} &= 0 \\ \left( \frac{x_1}{y_1} - \frac{1 - x_1}{1 - y_1} \right) \frac{dy_1}{dx_1} + \frac{x_1 + 1 - x_1}{P} \frac{dP}{dx_1} &= 0 \\ \left( \frac{x_1 - x_1 y_1 - y_1 + y_1 x_1}{y_1(1 - y_1)} \right) \frac{dy_1}{dx_1} + \frac{1}{P} \frac{dP}{dx_1} &= 0 \\ \left( \frac{x_1 - y_1}{y_1(1 - y_1)} \right) \frac{dy_1}{dx_1} + \frac{1}{P} \frac{dP}{dx_1} &= 0 \\ \frac{1}{P} \frac{dP}{dx_1} = \frac{(y_1 - x_1)}{y_1(1 - y_1)} \frac{dy_1}{dx_1} & \quad (\text{A2}) \end{aligned}$$

**Apéndice B: Deducción de la ecuación de coexistencia rigurosa, Ecuaciones (4),(5) y (6).**

Se parte de la relación fundamental para un sistema binario:

$$dG = VdP - SdT - n_1d\mu_1 - n_2d\mu_2 \quad (\text{A3})$$

En condiciones de equilibrio líquido-vapor y temperatura constante:

$$dG = 0 = VdP - (0)dT - n_1d\mu_1 - n_2d\mu_2$$

$$VdP = n_1d\mu_1 + n_2d\mu_2$$

Esta es una forma de la ecuación de Gibbs-Duhem. Se cumple que:

$$d\mu_1 = RTd(\ln f_1)$$

$$d\mu_2 = RTd(\ln f_2)$$

$$VdP = n_1RTd(\ln f_1) + n_2RTd(\ln f_2)$$

La ecuación anterior es válida tanto para la fase líquida como para la fase gaseosa:

$$V^G dP = n_1^G RTd(\ln f_1^G) + n_2^G RTd(\ln f_2^G)$$

$$V^L dP = n_1^L RTd(\ln f_1^L) + n_2^L RTd(\ln f_2^L)$$

En el equilibrio se cumple que:

$$f_i^G = f_i^L = f_i$$

$$n_i^L = x_i n^L$$

$$n_i^G = y_i n^G$$

Con lo anterior a ecuaciones principales se transforman en:

$$V^G dP = y_1 n^G RTd(\ln f_1) + y_2 n^G RTd(\ln f_2)$$

$$V^L dP = x_1 n^L RTd(\ln f_1) + x_2 n^L RTd(\ln f_2)$$

Reordenamos:

$$\frac{PV^G}{n^G RT} \frac{dP}{P} = y_1 d(\ln f_1) + y_2 d(\ln f_2)$$

$$\frac{PV^L}{n^L RT} \frac{dP}{P} = x_1 d(\ln f_1) + x_2 d(\ln f_2)$$

$$(Z^G - Z^L) \frac{dP}{P} = (y_1 - x_1) d(\ln f_1) + (y_2 - x_2) d(\ln f_2)$$

Los balances de masa en el líquido y el vapor nos permiten eliminar las variables  $(x_2, y_2)$ :

$$(y_2 - x_2) = (1 - y_1) - (1 - x_1) = -(y_1 - x_1)$$

$$(Z^G - Z^L) \frac{dP}{P} = (y_1 - x_1) d(\ln f_1) - (y_1 - x_1) d(\ln f_2)$$

$$\Delta Z \cdot d(\ln P) = (y_1 - x_1) \cdot d\left(\ln \frac{f_1}{f_2}\right) \quad (\text{A4})$$

Este es el primer resultado importante. Por definición del coeficiente de fugacidad:

$$f_i = y_i \bar{\varphi}_i P$$

$$\Delta Z \cdot d(\ln P) = (y_1 - x_1) \cdot d\left(\ln \frac{y_1 \bar{\varphi}_1 P}{y_2 \bar{\varphi}_2 P}\right)$$

$$\Delta Z \cdot d(\ln P) = (y_1 - x_1) \cdot d\left(\ln \frac{y_1}{1 - y_1}\right) + (y_1 - x_1) \cdot d\left(\ln \frac{\bar{\varphi}_1}{\bar{\varphi}_2}\right)$$

$$\Delta Z \cdot d(\ln P) = (y_1 - x_1) \cdot [d \ln y_1 - d \ln(1 - y_1)] + (y_1 - x_1) \cdot d\left(\ln \frac{\bar{\varphi}_1}{\bar{\varphi}_2}\right)$$

$$\Delta Z \cdot d(\ln P) = (y_1 - x_1) \cdot \left[\frac{1}{y_1} + \frac{1}{1 - y_1}\right] dy_1 + (y_1 - x_1) \cdot d\left(\ln \frac{\bar{\varphi}_1}{\bar{\varphi}_2}\right)$$

$$\Delta Z \cdot d(\ln P) = \frac{(y_1 - x_1)}{y_1(1 - y_1)} dy_1 + (y_1 - x_1) \cdot d\left(\ln \frac{\bar{\varphi}_1}{\bar{\varphi}_2}\right)$$

Procedemos a derivar con respecto a  $x_1$ :

$$\Delta Z \cdot \frac{d(\ln P)}{dx_1} = \frac{(y_1 - x_1)}{y_1(1 - y_1)} \frac{dy_1}{dx_1} + (y_1 - x_1) \cdot \frac{d(\ln \bar{\varphi}_1 / \bar{\varphi}_2)}{dx_1} \quad (\text{A5})$$

Este es el segundo resultado importante. La derivada del coeficiente de fugacidad se puede escribir de la siguiente manera (Nagata & Ohta, 1976):

$$\bar{\varphi} = \ln \bar{\varphi}_1 / \bar{\varphi}_2$$

$$\frac{d\bar{\varphi}}{dx_1} = \left(\frac{d\bar{\varphi}}{dy_1}\right) \left(\frac{dy_1}{dx_1}\right) + \left(\frac{d\bar{\varphi}}{d \ln P}\right) \left(\frac{d \ln P}{dx_1}\right)$$

$$\Delta Z \cdot \frac{d(\ln P)}{dx_1} = \frac{(y_1 - x_1)}{y_1(1 - y_1)} \frac{dy_1}{dx_1} + (y_1 - x_1) \cdot \left[\left(\frac{d\bar{\varphi}}{dy_1}\right) \left(\frac{dy_1}{dx_1}\right) + \left(\frac{d\bar{\varphi}}{d \ln P}\right) \left(\frac{d \ln P}{dx_1}\right)\right]$$

$$\left[\Delta Z - (y_1 - x_1) \cdot \left(\frac{d\bar{\varphi}}{d \ln P}\right)\right] \cdot \frac{d(\ln P)}{dx_1} = (y_1 - x_1) \left[\frac{1}{y_1(1 - y_1)} + \left(\frac{d\bar{\varphi}}{dy_1}\right)\right] \frac{dy_1}{dx_1}$$

$$\frac{dy_1}{dx_1} = \left\{ \frac{\Delta Z - (y_1 - x_1) \left(\frac{d\bar{\varphi}}{d \ln P}\right)}{(y_1 - x_1) \left(\frac{1}{y_1(1 - y_1)} + \left(\frac{d\bar{\varphi}}{dy_1}\right)\right)} \right\} \cdot \frac{d(\ln P)}{dx_1} \quad (\text{A6})$$

Éste es el resultado final que nos permitirá calcular o reproducir los datos de la composición del vapor.

**Apéndice C – Expresiones para la derivada  $dy_1/dx_1$  en los extremos de  $x_1$ .**

Se partirá de la Ecuación (5):

$$\Delta Z \cdot \frac{d(\ln P)}{dx_1} = \frac{(y_1 - x_1)}{y_1(1 - y_1)} \frac{dy_1}{dx_1} + (y_1 - x_1) \cdot \frac{d(\ln \square_1 / \square_2)}{dx_1}$$

El término relevante es el primer término del miembro derecho, ya que el segundo término se anula para los valores extremos  $x_1 = 0$  ó  $x_1 = 1$ . Se procede a desarrollar dicho término de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \frac{(y_1 - x_1)}{y_1(1 - y_1)} \frac{dy_1}{dx_1} &= (y_1 - x_1) \left[ \frac{1}{y_1} + \frac{1}{1 - y_1} \right] \frac{dy_1}{dx_1} \\ &= \left[ \frac{y_1 - x_1}{y_1} + \frac{y_1 - x_1}{1 - y_1} \right] \frac{dy_1}{dx_1} \\ &= \left[ 1 - \frac{x_1}{y_1} + \frac{y_1 - x_1}{1 - y_1} \right] \frac{dy_1}{dx_1} \end{aligned}$$

Cuando  $x_1 \rightarrow 0$ ,  $y_1 \rightarrow 0$  se aplica la regla de L'Hôpital y esta expresión se convierte en

$$\left[ 1 - \frac{dx_1}{dy_1} + \frac{0 - 0}{1 - 0} \right] \frac{dy_1}{dx_1} = \frac{dy_1}{dx_1} - 1 \quad (\text{A7})$$

De manera similar, cuando  $x_1 \rightarrow 1$ ,  $y_1 \rightarrow 1$ , la expresión se convierte en

$$\begin{aligned} &\left[ 1 - \frac{x_1}{y_1} + \frac{1 - x_1 - (1 - y_1)}{1 - y_1} \right] \frac{dy_1}{dx_1} \\ &\left[ 1 - \frac{1}{1} + \frac{-dx_1}{-dy_1} - 1 \right] \frac{dy_1}{dx_1} = 1 - \frac{dy_1}{dx_1} \quad (\text{A8}) \end{aligned}$$

Sustituyendo estos límites en la Ecuación (5), se obtienen las Ecuaciones (7a) y (7b).

**Apéndice D - Cálculo de los valores de  $dy_1/dx_1$  en los extremos**

El cálculo de los valores de  $dy_1/dx_1$  en los extremos procede así:

Para  $x_1 = 0$

$$Z^G = 1 + B_{22}P_2^{sat}/RT$$

$$Z^G = 1 + (-963)(617,84)/(82,06 * 760 * 328,15) = 0,97093$$

$$Z^L = P_2^{sat}V_2^L/RT$$

$$Z^L = (617,84)(83,8)/(82,06 * 760 * 328,15) = 0,00253$$

$$dy_1/dx_1 = 1 + \Delta Z \cdot d(\ln P)/dx_1$$

$$dy_1/dx_1 = 1 + (0,97093 - 0,00253)(537,22/617,84)$$

$$\mathbf{dy_1/dx_1 = 1,842}$$

Para  $x_1 = 1$

$$Z^G = 1 + B_{11}P_1^{sat}/RT$$

$$Z^G = 1 + (-1523)(279,86)/(82,06 * 760 * 328,15) = 0,97917$$

$$Z^L = P_1^{sat}V_1^L/RT$$

$$Z^L = (279,86)(62,8)/(82,06 * 760 * 328,15) = 0,00086$$

$$dy_1/dx_1 = 1 - \Delta Z \cdot d(\ln P)/dx_1$$

$$dy_1/dx_1 = 1 - (0,97917 - 0,00086)(-796,10/279,86)$$

$$\mathbf{dy_1/dx_1 = 3,782}$$