

## **Implementación de un Algoritmo Genético en los Cálculos de Equilibrio Líquido-Vapor**

**Fernando Espiau, Juan Ortega, Pedro Saavedra, Carmelo González**

Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

### **Resumen**

*En este trabajo se utiliza una expresión polinómica, con coeficientes dependientes de la temperatura y función de la llamada fracción activa de los constituyentes de una mezcla,  $z(x_i)$ , que permite correlacionar simultáneamente las cantidades termodinámicas de un equilibrio de fases, como son la función de energía de exceso de Gibbs y sus coeficientes de actividad, y la entalpía de exceso. La correlación se lleva a cabo utilizando el principio de mínimos-cuadrados e implementando un algoritmo genético para la optimización de la función objetivo que resulta. Se realiza una aplicación del procedimiento a un conjunto de sistemas binarios reales, comparando los resultados con los obtenidos por otro método clásico conocido. La valoración de la aplicación es excelente y produce buenas estimaciones de las propiedades de mezcla ( $G^E/RT$ ) y ( $H^E/R$ ) que caracterizan al equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias elegidas.*

*Se concluye que la expresión que mejor correlaciona la función de energía de exceso de Gibbs para un sistema binario, en función de la concentración de uno de los componentes y de la temperatura es:*

$$\frac{G^E}{RT}(x_i, T) = z(x_i)(1 - z(x_i)) \left[ \left( \frac{A_{01}}{T} + A_{02} \right) + \left( \frac{A_{21}}{T} + A_{22} \right) z^2(x_i) \right]$$

**Palabras clave:** Algoritmo genético, equilibrio líquido-vapor

### **Summary**

*A polynomial expression with temperature-dependent coefficients and a function for the so-called active fraction of the mixture components,  $z(x_i)$ , was used to correlate such phase equilibrium thermodynamic quantities as the Gibbs excess energy function, the activity coefficients for that function, and the excess enthalpy simultaneously. The correlation was based on the principle of least-squares, and a genetic algorithm was implemented to optimize the resulting objective function. The procedure was performed on a set of real binary systems, and the results were compared with those obtained using a well-known conventional method. Excellent results were achieved using the procedure, which yielded good estimates of the mixing properties ( $G^E/RT$ ) and ( $H^E/R$ ) characterizing the vapor-liquid equilibria for the binary mixtures employed.*

*In conclusion, the expression that yielded the best correlation of the Gibbs excess energy function for binary systems, as a function of the concentration of one of the system components and temperature is:*

$$\frac{G^E}{RT}(x_i, T) = z(x_i)(1 - z(x_i)) \left[ \left( \frac{A_{01}}{T} + A_{02} \right) + \left( \frac{A_{21}}{T} + A_{22} \right) z^2(x_i) \right]$$

**Key words:** Genetic algorithm, vapor-liquid equilibrium

## 1. Introducción.

En este trabajo se analiza la utilidad de un método o procedimiento que proporcione valores adecuados de las cantidades termodinámicas macroscópicas más características de sistemas de más de un componente en equilibrio de dos fases, mediante el uso de expresiones empíricas y con datos experimentales previamente conseguidos. Se discute en primer lugar un formalismo de representación de las propiedades termodinámicas de mezcla utilizando un modelo termodinámico-matemático que no presenta ninguna relación con la *Física Molecular* o la *Mecánica Estadística*. Con ello no se desprecian los esfuerzos que actualmente se llevan a cabo por los teóricos en esas áreas, para explicar a través de un modelo el comportamiento de los sistemas fluidos, sino que, aceptando el hecho de no existir una teoría satisfactoria, con una buena base científica que proporcione buenas predicciones y/o correlaciones de datos termodinámicos de mezclas líquidas, se opta también por desarrollar un método empírico como forma de incentivar el refinamiento de los modelos que son de aplicación en esta área de trabajo.

El interés de los datos experimentales directos de propiedades termodinámicas y/o de sus correlaciones está en los distintos usos que de ellos puede hacerse. Entre otros destacan, la posibilidad de su aplicación en los cálculos de diseño de operaciones de separación en Plantas Químicas, la verificación de modelos teóricos, o bien la de encauzar la formulación de aquellas teorías que intentan estimar las propiedades de mezclas a partir de las de los componentes puros, aspecto donde se desea incluir la aportación de este trabajo. Un aspecto importante y básico es lograr un adecuado tratamiento de datos experimentales con modelos que permitan estimar el mayor número de propiedades de manera precisa. Lo ideal sería adoptar en una primera etapa, un modelo simple con un cierto fundamento teórico del problema y adaptable a distintas situaciones. En una segunda fase, ya durante el procesamiento de datos, lograr su inserción en un adecuado algoritmo haciéndolo convergente. Todo ello constituirá una procedimiento que aquí se trata de establecer incluyendo las dos etapas mencionadas, con la propuesta de un modelo sencillo y su implementación en un algoritmo genético, de uso común en ingeniería, y cuyo principio fundamental es la convergencia en solución única. Tales algoritmos (Holland, 1992; Gen y Cheng, 1997) tiene como objetivo su aproximación a óptimos absolutos del modelo considerado, permitiendo trabajar con un elevado número de variables sin que ello suponga alto coste computacional.

Entre los diferentes procesos de separación a los que puede aplicarse el método que se elabora y se presenta en este trabajo, cabe mencionar el de la destilación y/o rectificación industrial, que es una operación de la Ingeniería Química que siempre opera a presión constante. Los estudios sobre equilibrios de fases, y sobre todo los de equilibrio líquido-líquido y líquido-vapor, son de gran ayuda para lograr un diseño óptimo de dichas operaciones. Específicamente, los datos de equilibrio isobáricos, o bien los de unas correlaciones precisas, son importantes para lograr el mejor diseño de los sistemas que operan en la destilación.

Aquí se llevará a cabo una aplicación a varios casos reales de sistemas binarios formados por un *éster de propilo* con los cuatro primeros *n-alcanoles*, con el fin de verificar la validez de las expresiones y la metodología que se propone en aras de conseguir el mejor tratamiento matemático de las cantidades que caracterizan termodinámicamente al equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios. Los resultados de este trabajo se compararán con los obtenidos por otro método de uso común en esa área.

## 2. Planteamiento termodinámico-matemático

Las propiedades termodinámicas de exceso con un mayor interés, tanto bajo un punto de vista práctico como teórico, en los estudios que se llevan a cabo sobre el comportamiento de sistemas fluidos, son la *función de energía de Gibbs* y la *entalpía de exceso*; la entropía puede calcularse a partir de aquellas. Uno de los aspectos que ha recibido mayor atención en el campo de la Termodinámica de soluciones, es el estudio del equilibrio líquido-vapor, por eso la literatura muestra abundantes datos para multitud de sistemas binarios y multicomponentes, siendo muchos conjuntos de esos valores presentados a presión constante y más concretamente a presión atmosférica. Si bien los datos experimentales a temperatura constante o isotérmicos son preferidos por la Termodinámica teórica, los datos a presión constante, normalmente más exactos, proporcionan una excelente fuente de estudio cuando también se conocen las entalpías de exceso, como se verá en este artículo.

La ecuación fundamental que contiene a las cantidades que juegan un importante papel en los procesos de equilibrio y que establece las condiciones para el comportamiento de la fase líquida, surge a partir de un planteamiento sobre la dependencia de la *función de Gibbs* con las otras variables que intervienen, como son la presión, la temperatura y la cantidad o número de moles de las sustancias que constituyen el sistema; así, si  $G=G(p, T, n_i)$ , su diferencial produce:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_j} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_j} dp + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} dn_i \quad (1)$$

y de aquí surge (como puede verse con más detalle en cualquier obra de Termodinámica Química, Smith y Van Ness, 1987) una de las ecuaciones más importantes y generales que pueden plantearse en los estudios de la Termodinámica del equilibrio entre fases:

$$-\frac{H^E}{RT^2} dT + \frac{V^E}{RT} dp - \sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (2)$$

También, a la Termodinámica Química elemental pertenecen otras expresiones que son utilizadas en este trabajo, como son las que relacionan la *función de Gibbs* con los coeficientes de actividad,

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1} x_i \ln \gamma_i \quad \text{o bien} \quad \ln \gamma_i = \frac{G^E}{RT} + x_j \left( \frac{\partial (G^E / RT)}{\partial x_i} \right)_{T, p} \quad (3)$$

Un asunto relevante que debe considerarse en el tratamiento termodinámico del equilibrio de fases es la dependencia con la temperatura de las propiedades de exceso. Hasta ahora este aspecto ha recibido por los científicos menos atención de la necesaria. Sin embargo, una vez se haya aceptado su necesidad, se deben intentar conseguir relaciones termodinámicas más exactas que permitiría reducir considerablemente el esfuerzo experimental. Dos son las relaciones básicas que pueden utilizarse para conseguir dicho objetivo:

$$\frac{C_p^E}{R} = \left[ \frac{\partial (H^E / R)}{\partial T} \right]_{p, x, \dots} \quad (4)$$

$$\frac{-H^E}{RT} = T \left[ \frac{\partial(G^E / RT)}{\partial T} \right]_{p,x,\dots} \quad (5)$$

si bien, como se observa, ambas ecuaciones pueden fundirse en una sola. Para concretar la utilidad de las mismas y sobre todo para poder aplicarlas en este trabajo, deben hacerse algunas consideraciones que permita integrarlas con facilidad. Así, tanto para los líquidos puros,  $C_p$ , como para las mezclas,  $C_p^E$ , la dependencia de la capacidad térmica con la temperatura, no suele ser muy diferente de una función lineal de primer o segundo grado. En el caso de la  $C_p^E$  de un sistema fluido de más de un componente, a una determinada concentración, dicha cantidad podría estar bien representada en un amplio intervalo de temperaturas por una expresión cuadrática sencilla, como se expresa a continuación,

$$\frac{C_p^E}{R} = a + bT + cT^2 \quad (6)$$

si ahora en la ecuación (4) se sustituye la (6) y se integra respecto a la temperatura se produce:

$$\frac{H^E}{R} = aT + \frac{b}{2}T^2 + \frac{c}{3}T^3 + I_1 \quad (7)$$

donde la  $I_1$  es una constante de integración. Repitiendo el proceso con las ecuaciones (5) y (7), se tiene,

$$\frac{G^E}{RT} = -a \ln T - \frac{b}{2}T - \frac{c}{6}T^2 + \frac{I_1}{T} + I_2 \quad (8)$$

donde  $I_2$  es otra constante que surge de esta última integración.

En principio, con las ecuaciones (6-8) todas las constantes podrían estar determinadas, eso sí, dependiendo de la disponibilidad de datos experimentales de las cantidades termodinámicas en juego. Una vía sería la de utilizar valores de equilibrio líquido-vapor a varias temperaturas para proporcionar datos de  $G^E/RT$  en función de  $T$ , lo que daría lugar a varias situaciones de la ecuación (8) que permitirían calcular las constantes  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $I_1$  e  $I_2$  de una sola vez. Hecho esto y volviendo atrás, las diferentes ecuaciones (6,7) para las propiedades de exceso como función de  $T$  estarían también definidas. Sin embargo, una desventaja de este procedimiento es que las cantidades primarias, como las  $H^E$  y las  $C_p^E$  se lograrían a partir de, respectivamente, una primera y una segunda diferenciación de la *función de Gibbs*, perdiéndose en cada proceso diferencial un orden de magnitud. Esto se confirma porque, de las cinco constantes que se requieren para  $G^E/RT$ , solo cuatro son necesarias para las entalpías  $H^E/R$ , y tres para las capacidades térmicas de exceso,  $C_p^E/R$ . Otro aspecto negativo de este procedimiento es que, para calcular valores de la función  $G^E/RT$  a partir de datos de equilibrio se requiere de otras cantidades, a menudo imprecisas, como son los coeficientes de actividad, ver ecuación (3). Este hecho ocurre a pesar de tener la firme convicción de la alta precisión de los datos que se consiguen en la experimentación del equilibrio entre fases.

Otra forma de proceder para calcular las constantes consiste en introducir varias medidas de capacidades térmicas en función de  $T$ . De esta forma se tendrían valores



para  $a$ ,  $b$  y  $c$ , y luego con la ecuación (7) y un valor de  $H^E$  a una sola temperatura, se calcularía un valor para la constante de integración  $I_1$ . Por último, un valor de  $G^E/RT$  vs  $T$  permite determinar la segunda constante de integración  $I_2$ . El mayor inconveniente de este segundo procedimiento es que se necesitan datos de tres cantidades termodinámicas diferentes, lo que conlleva tener dispuestos tres sistemas experimentales diferentes. En descarga de este método puede decirse, por la evidencia experimental contrastada por nosotros, que al menos los valores de  $C_p^E/R$  determinados por diferenciación de los datos de entalpías, son tan exactos como los que se obtienen a partir de la experimentación directa, lo cual, unido al interés secundario de las capacidades térmicas en exceso en relación a las otras cantidades consideradas, haría reducir la labor experimental a solo dos de las cantidades. Este comentario revela bastante bien la necesidad de poseer datos precisos de las entalpías de exceso en función de la temperatura.

Pueden admitirse otras simplificaciones sucesivas de las ecuaciones (6-8) que dan lugar a que  $C_p^E/R$  sea función lineal de  $T$ , con  $c=0$ , o incluso independiente de  $T$ , con  $b=c=0$ . Con estas dos consideraciones particulares, las relaciones anteriores se convierten, respectivamente, en las siguientes expresiones.

$$\frac{C_p^E}{R} = a + bT \quad ; \quad \frac{H^E}{R} = aT + \frac{b}{2}T^2 + I_1 \quad ; \quad \frac{G^E}{RT} = -a \ln T - \frac{b}{2}T + \frac{I_1}{T} + I_2 \quad (9)$$

$$\frac{C_p^E}{R} = a \quad ; \quad \frac{H^E}{R} = aT + I_1 \quad ; \quad \frac{G^E}{RT} = -a \ln T + \frac{I_1}{T} + I_2 \quad (10)$$

Resulta conveniente aclarar que cuando se trabaja en un corto intervalo de temperaturas, la consideración de independencia entre  $C_p^E/R$  y  $T$  es acertada en la práctica, lo cual equivale a considerar que  $H^E/R$  es lineal en  $T$ , como se recoge en la segunda expresión de (10). En los conjuntos de ecuaciones (9) y (10), los parámetros pueden calcularse a partir de valores apropiados de  $H^E/R$  y de  $G^E/RT$  en función de  $T$ , como se indicó antes.

Si se continua con este mismo razonamiento sistemático de simplificación, se llegaría a los casos más simples y extremos, como aquel en el cual se verifica que  $a=b=c=0$  en la ecuación (6), o el más sencillo, donde  $a=0$  como caso particular de la primera expresión de (10), ocasionando también que las entalpías sean independientes de la temperatura (lo que resulta bastante usual en la práctica por la falta de datos reales que permita establecer dicha dependencia). Esta última consideración hace que la segunda y tercera expresión de (10) reduzcan, respectivamente, a:

$$\frac{H^E}{R} = I_1 \quad (11)$$

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{I_1}{T} + I_2 \quad (12)$$

Incluso, los casos planteados en el conjunto de ecuaciones (9) y (10) pueden ser fusionados en (11) y (12), considerando que algunas de las cantidades presentadas en esas ecuaciones, como la correspondiente a  $\ln T$ , pueda ser desarrollada en serie de potencias y sustituida por términos en  $T$ , como se verá en la sección 4. Todo esto forma

parte de un planteamiento formal que se basa en la utilización como Ciencia herramienta de la *Termodinámica*, pero que debe adaptarse para la consecución de un modelo empírico que tenga un sentido práctico y útil para cumplir con el objetivo que se pretende, simular adecuadamente los valores más característicos de los equilibrios entre fases, y particularmente del equilibrio líquido-vapor.

El planteamiento realizado hasta ahora, y donde puede captarse un cierto grado de conveniencia, se ha desarrollado en base a considerar únicamente la dependencia con la temperatura de las cantidades adimensionales de la *entalpía de mezcla* y de la *función de Gibbs*. Sin embargo, la realidad es que dichas funciones también dependen de otras variables, que deben ser consideradas para encontrar las expresiones adecuadas de correlación, estas deben ser también tenidas en cuenta. Así, es trascendental incluir la dependencia con la composición  $x_i$  de un sistema multicomponente. Para completar este estudio, se asume por ejemplo que la *función de Gibbs* en su forma adimensional  $G^E/RT$  para un sistema binario, queda bien representada a una determinada temperatura, por una ecuación polinómica que fue presentada anteriormente (Ortega y Alcalde, 1992) para correlacionar las cantidades de exceso con la composición y cuya expresión truncada en el tercer término, viene dada por

$$\frac{G^E}{RT} = z_1 z_2 (A_0 + A_1 z_1 + A_2 z_1^2) \quad (13)$$

siendo  $z_2 = 1 - z_1$  y  $z_1 = x_1 / (x_1 + kx_2)$ , son las llamadas fracciones activas de cada uno de los componentes en la mezcla. El método más directo de integrar (13) teniendo en cuenta el formalismo termodinámico recogido hasta ahora, es expresar cada parámetro  $A_i$  como función de la temperatura  $T$ , de acuerdo a como se plantea en la (12) y que para esta ocasión podría escribirse como:  $A_i = A_{i0}/T + A_{i1}$ , quedando ahora la expresión (13) algo más compleja por la inclusión de la dependencia de la *función de Gibbs* con la temperatura y la concentración,

$$\frac{G^E}{RT}(T, x_1) = z_1 z_2 \sum_{i=0}^m \left( \frac{A_{i1}}{T} + A_{i2} \right) z_1^i \quad <> \quad z(1-z) \sum_{i=0}^m A_i z^i \quad (14)$$

Esta expresión, en la que los  $A_{ij}$  son constantes, proporciona una aproximación más real de la *función de Gibbs* de mezcla, siempre que su aplicación se restrinja a los casos que comprendan intervalos no muy amplios de temperatura. Recordando ahora la relación (5), podrían reproducirse las entalpías de exceso. Así, derivando la ecuación (14) se obtiene:

$$\begin{aligned} -\frac{H^E}{RT} = & -T \left[ (1-2z_1) \left( \frac{dz_1}{dk} \right) \left( \frac{dk}{dT} \right) \sum_{i=0}^m A_i z_1^i \right] - \\ & -T z_1 (1-z_1) \left[ \left( \frac{dA_0}{dT} \right) + \left( \frac{dA_1}{dT} \right) z_1 + \left( \frac{dA_2}{dT} \right) z_1^2 + \left( \frac{dz_1}{dk} \right) \left( \frac{dk}{dT} \right) (A_1 + 2z_1 A_2) \right] \quad (15) \end{aligned}$$

En el modelo que se plantea, el parámetro  $k$  influye más bien en la forma de la curva que en su tamaño, por lo que puede considerarse independiente de la temperatura, tomando la ecuación (15) la forma simplificada de la página siguiente. Una explicación más detallada del significado de  $k$  puede verse en Pacheco y Ortega (2000).

$$-\frac{H^E}{RT^2} = z_1(1-z_1) \left[ \left( \frac{dA_0}{dT} \right) + \left( \frac{dA_1}{dT} \right) z_1 + \left( \frac{dA_2}{dT} \right) z_1^2 \right] \quad (16)$$

sustituyendo las derivadas de  $A_i$ , de acuerdo con la definición establecida antes, se tiene:

$$-\frac{H^E}{RT} = z_1(1-z_1) \left( \frac{A_{01}}{T} + \frac{A_{11}}{T} z_1 + \frac{A_{21}}{T} z_1^2 \right) \quad (17)$$

dando lugar a que los coeficientes  $A_{i1}/T$  sean idénticos a los que se conseguirían en un ajuste o en una correlación directa de datos, con las entalpías presentadas en su forma adimensional,  $H^E/RT$  vs  $z$ , con una ecuación similar a la (13) pero, donde ahora, la expresión es,

$$\frac{H^E}{RT} = z_1(1-z_1) (A'_0 + A'_1 z_1 + A'_2 z_1^2) \quad \text{siendo: } A'_i = \frac{A_{i1}}{T} \quad (18)$$

o bien directamente, cuando se correlaciona a las  $H^E/R$  vs  $z$ . Lo esencial de este procedimiento de cálculo estriba en que una vez estimados los  $A'_i$  con la (18), puedan determinarse fácilmente los parámetros  $A_{i1}$  de la ecuación (14) y (17), debiendo luego calcularse solo los  $A_{i2}$  con un adecuado procedimiento de regresión de los datos  $G^E/RT$  y/o los  $\gamma_i$  frente a la composición y la temperatura, lo que supone un motivo de comentario de este trabajo.

Centrémonos mínimamente en el hecho experimental. Los pasos a seguir antes del tratamiento de datos y el uso de las ecuaciones planteadas a lo largo de esta sección son los siguientes: en primer lugar, es habitual en los estudios sobre mezclas líquidas utilizar las cantidades de  $H^E$  y  $V^E$  como propiedades de exceso y las de  $x_1$ ,  $y_1$ ,  $T$ , y  $p$  en los equilibrios líquido-vapor, ya sean isotérmicos y/o isobáricos; a continuación, a partir de los datos de equilibrio, se calculan los *coeficientes de actividad* y los valores de función de *energía de exceso de Gibbs* utilizando la expresión (3).

Con todo ello, se comprende la importancia de la expresión (2), que puede considerarse como un auténtico *modelo termodinámico-matemático* para verificar, como si de un test se tratase, la consistencia del equilibrio entre fases, y que puede aplicarse a distintas condiciones de operación. Para el caso concreto en el que se estudien los equilibrios líquido-vapor isobáricos, deben emplearse tres conjuntos de datos ( $H^E/RT$  vs  $x_1$ ), ( $\ln \gamma_1$  y  $\ln \gamma_2$  vs  $x_1$ ) y a partir de estos últimos los ( $G^E/RT$  vs  $x_1$ ), para conseguir un adecuado tratamiento de las cantidades termodinámicas del equilibrio. No obstante, la elección más adecuada dependerá del método de regresión como se verá en el siguiente apartado.

### 3. Procesamiento de los datos de equilibrio

Del planteamiento llevado a cabo en la sección anterior, se deduce que la *Termodinámica* constituye una buena herramienta de la Ingeniería Química para calcular con precisión las cantidades fisicoquímicas que establecen las condiciones de equilibrio de sistemas fluidos. Con el fin de obtener interpolaciones y/o extrapolaciones de datos en condiciones diferentes a aquellas que se consiguen en la experimentación directa, se necesita un modelo que permita la estimación que se pretende. En dicho proceso de estimación, que actuaría de forma muy similar al de otros campos o áreas de la Ciencia, deberían seguirse los siguientes pasos o etapas:

- (a) El desarrollo y la propuesta de un modelo que explique razonablemente el fenómeno observado.
- (b) Disponer de un buen número de medidas experimentales del fenómeno.
- (c) Estimar y validar el modelo.

Por la orientación que tiene este trabajo se abordan especialmente los dos últimos pasos. Además, en la propuesta del modelo, el investigador deberá considerar los errores aleatorios y sistemáticos, así como aquellos derivados de las hipótesis exigidas al mismo. Para la estimación de los coeficientes del modelo planteado se necesita optimizar una función objetivo que puede resultar no-convexa y por tanto tener varios extremos locales, además de tener un elevado número de variables. Tal función objetivo recogerá las discrepancias entre las condiciones teóricas impuestas por el investigador, plasmadas por el modelo, y las experimentales.

En este trabajo deben estimarse los coeficientes del modelo que se propone para la *función de energía de Gibbs*, y que resultan de las distintas hipótesis que pueden adoptarse para la capacidad térmica de exceso, utilizando el principio de mínimos cuadrados, Draper y Smith (1981), como alternativa a otros métodos ya tratados en la literatura. Este procedimiento de estimación es óptimo cuando los errores inherentes a la toma de datos se distribuyen normalmente, son independientes y tienen la misma varianza. Se utilizan conjuntos de valores, tal y como se han presentado en el último párrafo de la sección anterior, constituidos por datos experimentales procedentes de la experimentación directa con sistemas reales, para los que se suponen las condiciones que validan el procedimiento de estimación utilizado.

Para llevar a cabo la aplicación concreta que se pretende en este trabajo, tal como se comentó en la §2, para el tratamiento de datos de equilibrio líquido-vapor, las magnitudes de *temperatura*, *presión* y *concentración* de las fases se toman durante un proceso experimental, de forma directa las dos primeras e indirecta la última, luego, a partir de todos esos valores se calculan los *coeficientes de actividad*  $\gamma_i$ , y por último, los valores de la *función de Gibbs de exceso*. Las *entalpías de exceso* se miden directamente, de manera independiente por calorimetría, estando relacionadas estas dos últimas cantidades a través de la expresión (5).

En resumen, se tienen los siguientes conjuntos de datos que definen los estados de equilibrio de un sistema fluido binario, por un lado,  $\{(T_j, x_{1,j}, \ln(\gamma_{1,j}), \ln(\gamma_{2,j}), j: 1, \dots, n)\}$  y por otro,  $\{x_{1,r}, (H^E/R); r: 1, \dots, q\}$  donde los  $\ln(\gamma_{1,j})$  y  $\ln(\gamma_{2,j})$  son los logaritmos de los coeficientes de actividad obtenidos a la temperatura  $T_j$  y a una concentración del compuesto 1,  $x_{1,j}$ , mientras que las cantidades adimensionales  $(H^E/R)_r$  corresponden a las entalpías de exceso medidas a una concentración del compuesto de referencia 1,  $x_{1,r}$ , generalmente diferente a la de los datos de equilibrio, y a una temperatura constante de  $T=298,15$  K. Los segundos subíndices se corresponden con el número de la medición que se lleva a cabo para las dos magnitudes descritas.

El empleo del principio de mínimos cuadrados plantea una función objetivo que refleja las discrepancias entre los valores experimentales y los valores estimados por el modelo en un determinado estado de equilibrio, es decir con igualdad de concentración y temperatura. Dicha función objetivo,  $FO$ , se plantea como:

$$FO = \sum_{r=1}^q \left[ \frac{H^E}{R}(x_{1,r}) - \left( \frac{H^E}{R} \right)_r \right]^2 + \sum_{j=1}^n [\ln\{\gamma_1(T_j, x_{1,j})\} - \ln(\gamma_{1,j})]^2 + \sum_{j=1}^n [\ln\{\gamma_2(T_j, x_{1,j})\} - \ln(\gamma_{2,j})]^2 \quad (19)$$

cuyas variables son los coeficientes del modelo que se tome para la *función de Gibbs*. Los estimadores de dichos coeficientes serán aquellos valores que minimicen  $FO$ . Debido a la gran cantidad de coeficientes que pueda incluir el modelo elegido, lo que conlleva un elevado número de variables en  $FO$  y a la posibilidad que ésta sea no-convexa, y que por lo tanto presente varios extremos locales, la utilización de métodos numéricos clásicos para su minimización puede no ser muy adecuada. Además, el empleo de algunos de esos métodos supone el manejo de complejos sistemas de ecuaciones no-lineales que complicarían la tarea de la estimación de los coeficientes. Para salvar estos inconvenientes, se optó en este trabajo por la implementación de un algoritmo genético, cuyos detalles se recogen en el apéndice.

El procedimiento aquí presentado para estimar los coeficientes del modelo adoptado para la *función de Gibbs* presenta la ventaja de no llevarse a cabo en dos etapas, como ocurre con el procedimiento descrito en la presentación de las ecuaciones (14-18), en el que, en una primera se estiman algunos coeficientes, entre ellos el de  $k$ , considerando únicamente las  $H^E/R$  vs  $x_1$ , y que pasan como valores fijos a una segunda correlación de los datos de  $G^E/RT$  y los  $\gamma_i$  frente a la composición y a la temperatura; en esta segunda regresión se obtiene la estimación del resto de los coeficientes y se recalcula otro valor de  $k$ , generalmente con un valor distinto al conseguido en la primera fase. Por el contrario, la optimización de  $FO$  arroja unas estimaciones válidas conjuntamente para las tres cantidades consideradas, y además, en una sola etapa.

Se observa que en el planteamiento de la  $FO$  no se consideran datos la *función adimensional de Gibbs*, dado que los valores de dicha función no se miden de manera directa ni son totalmente independientes respecto a los demás, sino que se determinan a partir de los coeficientes de actividad y por ello su inclusión en (19) no aportaría una información de interés adicional al algoritmo y tampoco a la expresión de la  $FO$ .

#### 4. Aplicación del modelo propuesto

Como aplicación del modelo termodinámico-matemático que se propone y del procedimiento de regresión que se ha desarrollado para este trabajo, con el fin de verificar su utilidad en el tratamiento de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor, se efectúa una aplicación práctica sobre *datos experimentales recientes de sistemas binarios* formados por *ésteres de propilo con alcanoles normales*, que ya han sido aceptados en la bibliografía internacional. En concreto se han escogido datos de equilibrio líquido-vapor isobárico y entalpías de exceso para cuatro mezclas binarias del *etanoato de propilo* con *n-alcanoles* (desde el *metanol* al *butanol*). La bondad del procedimiento utilizado se llevó a cabo comparando los resultados obtenidos con los de otros casos en los que se utiliza un método/algoritmo clásico, analizando las ventajas e inconvenientes de cada uno.

En un trabajo reciente, Ortega y col. (2000) utilizaron una ecuación base, similar a la (13), para la correlación de datos de equilibrio líquido-vapor y propiedades de mezclas binarias, pero conteniendo el producto  $x_1x_2 \approx x(1-x)$  en lugar de  $z_1z_2 \approx z(1-z)$  ya que este último generaliza al primero, siendo idénticos únicamente si  $k=1$ . Sin embargo, el modelo matemático planteado en (13) presenta una justificación teórica, ver Pacheco y Ortega (pendiente) cuyos fundamentos necesitan ser contrastados a partir de aplicaciones concretas. Por ello nuestro interés en observar aquí su capacidad para correlacionar las cantidades termodinámicas de equilibrios de fases y en particular las del equilibrio líquido-vapor, utilizando un método adecuado de regresión.

La estimación de los coeficientes del modelo más generalizado, expresado en (14), considerando los comentarios anteriores, es análoga a la utilizada por Ortega y col. (2000), en el que se utilizó el procedimiento clásico de regresión de mínimos-cuadrados propuesto por Marquardt (1963) para funciones no-lineales. Los resultados, junto a la bondad de las estimaciones de las cantidades termodinámicas que se expresan para cada uno de los sistemas tratados, se recogen en la tabla 1. Para estos casos, los coeficientes se derivan del ajuste de las  $H^E/R$  vs  $x_1$ , los  $A_{i1}$  se mantienen fijos en la posterior correlación simultánea de la *función de Gibbs*,  $G^E/RT$  y los coeficientes de actividad  $\gamma_i$  con la composición de la mezcla, de la que resultarán las estimaciones de los  $A_{i2}$ , reajustándose en una segunda parte del tratamiento el valor de  $k$  que ocasiona la mínima desviación del conjunto. De esta forma se consiguen unos resultados que constituyen las dos primeras columnas de la tabla 1, y donde se observa que la ecuación que utiliza el producto  $x_1x_2$  (columna I) mejora la estimación de las  $H^E$ , pero no la de las otras cantidades. Sin embargo y como contrapartida, presenta bastante disparidad en los valores del parámetro  $k$  y en los coeficientes, siendo bastante más uniformes los resultados de la columna II, donde  $k$  oscila entre valores muy cercanos a la unidad. La estimación de las entalpías en esta columna aparenta tener desviaciones elevadas, sin embargo, el error porcentual de la correlación es inferior al 8%.

En las figuras 1 a 4 se han representado los resultados de estas dos primeras aplicaciones, observándose que, al menos cualitativamente, existe una buena representación de los datos de equilibrio líquido-vapor isobáricos. Incluso, en la figura 1, para la mezcla *etanoato de propilo+metanol*, con el modelo de la columna II se consigue la mejor estimación de las  $G^E/RT$ , aunque la peor de las  $H^E$ . En los otros tres sistemas binarios, la estimación de las entalpías de exceso con la forma del modelo considerado en II tampoco mejora a los que se consiguen en las columnas I, III y IV.

En este trabajo se desea verificar la utilidad del método que se ha desarrollado en las secciones 2 y 3 para el procesamiento de los datos de equilibrio de los sistemas anteriores, pero empleando el algoritmo genético y la función objetivo descrita en (19), para estimar los coeficientes del mismo. Las hipótesis que sobre la capacidad térmica de exceso se han considerado son, la de  $C_p^E=0$ , y la más real de  $C_p^E=a+bT$ , las cuales llevan a apareadas las relaciones (11,12) y (9), respectivamente. En la tercera expresión de (9) se puede tener en cuenta el desarrollo en serie de potencias de  $(T-h)$  para  $h>0$ , del logaritmo neperiano  $\ln T$ , el cual truncado en el primer término daría lugar a que la ecuación (9) quedara como sigue:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{a}{h}T - a(\ln h - 1) - \frac{b}{2}T + \frac{I_1}{T} + I_2 = -\left(\frac{a}{h} + \frac{b}{2}\right)T + \frac{I_1}{T} + I_2 - a(\ln h - 1) \quad (20)$$

el modelo (13), ajustado a la hipótesis de  $C_p^E=a+bT$  bajo estas consideraciones resulta:

$$\frac{G^E}{RT}(T, x_1) = z_1 z_2 \sum_{i=0} \left( A_{i1}T + \frac{A_{i2}}{T} + A_{i3} \right) z_1^i \quad (21)$$

O sea, dependiendo de cómo se considere la dependencia de la capacidad térmica de exceso de una mezcla binaria con la temperatura, se tienen dos expresiones para la *función energética de exceso de Gibbs*, (14) y (21), que se diferencian en la forma de los

Tabla 1. Valores obtenidos en la aplicación a las mezclas binarias (*etanoato de propilo+n-alcanoles*) para los coeficientes del modelo (14), considerando dos procedimientos de regresión.

Algoritmo regresión no-lineal (Marquardt, 1963)		Algoritmo genético	
Condición	$C_p^E / R = 0$		$C_p^E / R = a + bT$
Ecuación	I.- $x_1x_2(A_0 + A_1z)$	II.- $z_1z_2(A_0 + A_1z + A_2z^2)$	III.- $z_1z_2(A_0 + A_2z^2)$
	$A_i = \frac{A_{i1}}{T} + A_{i2}$		$A_i = \frac{A_{i1}}{T} + A_{i2}$
	$A_i = \frac{A_{i1}}{T} + A_{i2}$		$A_i = A_{i1}T + \frac{A_{i2}}{T} + A_{i3}$
Mezcla	<i>x<sub>1</sub>Eetanoato de propilo + x<sub>2</sub>Metanol</i>		
Coeficientes	$A_{01}=602.97$	$A_{01}=387.52$	$A_{01}=436.07$
	$A_{02}=-0.625$	$A_{02}=-0.093$	$A_{02}=-0.244$
	$A_{11}=-205.42$	$A_{11}=220.75$	
	$A_{12}=-0.189$	$A_{12}=-0.424$	
		$A_{21}=0.024$	$A_{21}=243.66$
		$A_{22}=-0.849$	$A_{22}=-1.284$
	$k=2.317$	$k=0.866$	$k=0.983$
	$s(\gamma)=0.050$	$s(\gamma)=0.026$	$s(\gamma)=0.029$
	$s(G^E/RT)=0.016$	$s(G^E/RT)=0.013$	$s(G^E/RT)=0.019$
	$s(H^E)=75.5$	$s(H^E)=76.9$	$s(H^E)=11.1$
Mezcla	<i>x<sub>1</sub>Eetanoato de propilo + x<sub>2</sub>Etanol</i>		
Coeficientes	$A_{01}=519.4$	$A_{01}=449.52$	$A_{01}=577.32$
	$A_{02}=-0.513$	$A_{02}=-0.362$	$A_{02}=-0.778$
	$A_{11}=166.27$	$A_{11}=357.32$	
	$A_{12}=-0.670$	$A_{12}=-1.137$	
		$A_{21}=-0.593$	$A_{21}=205.26$
		$A_{22}=-0.149$	$A_{22}=-0.839$
	$k=0.401$	$k=0.980$	$k=0.969$
	$s(\gamma)=0.053$	$S(\gamma)=0.023$	$s(\gamma)=0.032$
	$s(G^E/RT)=0.008$	$S(G^E/RT)=0.008$	$s(G^E/RT)=0.009$
	$s(H^E)=6.9$	$s(H^E)=57.0$	$s(H^E)=20.6$
Mezcla	<i>x<sub>1</sub>Eetanoato de propilo + x<sub>2</sub>Propan-1-ol</i>		
Coeficientes	$A_{01}=637.71$	$A_{01}=555.47$	$A_{01}=609.73$
	$A_{02}=-1.130$	$A_{02}=-0.893$	$A_{02}=-1.106$
	$A_{11}=224.28$	$A_{11}=124.57$	
	$A_{12}=-0.724$	$A_{12}=-0.433$	
		$A_{21}=-307.55$	$A_{21}=351.82$
		$A_{22}=-0.867$	$A_{22}=-0.944$
	$k=2.092$	$k=1.030$	$k=0.902$
	$s(\gamma)=0.009$	$s(\gamma)=0.008$	$s(\gamma)=0.011$
	$s(G^E/RT)=0.003$	$s(G^E/RT)=0.002$	$s(G^E/RT)=0.002$
	$s(H^E)=8.9$	$s(H^E)=79.8$	$s(H^E)=11.2$

Tabla I. Continuación

Mezcla	$x_1$ Etanoato de propilo + $x_2$ Butan-1-ol			
	$A_{01}=710.87$	$A_{01}=835.49$	$A_{01}=729.27$	$A_{01}=-0.001$
	$A_{02}=-1.399$	$A_{02}=-1.697$	$A_{02}=-1.459$	$A_{02}=282.50$
	$A_{11}=158.51$	$A_{11}=-228.87$		$A_{03}=-0.137$
	$A_{12}=-0.468$	$A_{12}=0.507$		$A_{21}=-0.006$
		$A_{21}=127.04$	$A_{21}=98.00$	$A_{22}=580.14$
		$A_{22}=-0.328$	$A_{22}=-0.340$	$A_{23}=1.372$
	$k=2.609$	$k=1.120$	$k=1.016$	$k=0.486$
	$s(\gamma)=0.014$	$s(\gamma)=0.014$	$s(\gamma)=0.014$	$s(\gamma)=0.014$
	$s(G^E/RT)=0.007$	$s(G^E/RT)=0.007$	$s(G^E/RT)=0.008$	$s(G^E/RT)=0.007$
	$s(H^E)=6.5$	$s(H^E)=20.1$	$s(H^E)=6.7$	$s(H^E)=34.9$

los coeficientes. Por otro lado, si en ambas ecuaciones se desarrollan sus productos y se expresan como polinomios en “ $z_1$ ” se observa una *sobreparametrización* innecesaria, al resultar más parámetros que monomios en  $z_1$ . Esta circunstancia se evita considerando en el modelo las potencias pares de  $z_1$  en los sumandos de las referidas expresiones, quedando definitivamente las expresiones finales truncadas en el segundo sumando y con la siguiente forma.

$$\frac{G^E}{RT}(T, x_1) = z_1 z_2 \left[ \left( \frac{A_{01}}{T} + A_{02} \right) + \left( \frac{A_{21}}{T} + A_{22} \right) z_1^2 \right] \tag{22}$$

$$\frac{G^E}{RT}(T, x_1) = z_1 z_2 \left[ \left( A_{01} T + \frac{A_{02}}{T} + A_{03} \right) + \left( A_{21} T + \frac{A_{22}}{T} + A_{23} \right) z_1^2 \right] \tag{23}$$

Los resultados de estos modelos para cada una de las mezclas binarias seleccionadas, se recogen en las columnas III y IV, respectivamente, de la tabla 1. La primera conclusión que se deduce de una detenida observación de la misma, es la poca significación de los coeficientes de temperatura que se consiguen para el modelo (23), los  $A_{01}$  y  $A_{21}$ , lo cual sugiere su eliminación práctica del mismo. Obsérvese que al llevar a cabo tal supresión el modelo (23) se reduce a (22), lo que implica que el enriquecimiento que podría ocasionar la relación entre la capacidad térmica de exceso y la temperatura no redundaría en un mejor ajuste. Por otra parte, se aprecia que esta última versión es precisamente la que mejor estima las entalpías de exceso, siendo aceptables las correlaciones para las demás cantidades que caracterizan a los equilibrios líquido-vapor de las mezclas que se ha escogido de (*etanoato de propilo+n-alcanoles*). También se observa que las estimaciones de los coeficientes del modelo (22) se comportan de una forma muy homogénea en los distintos sistemas, no así las de los otros modelos, en los que hay una mayor fluctuación entre sus coeficientes. Todo esto, unido al menor número de coeficientes, y por tanto a una menor complejidad, hace que el modelo expresado en (22) sea el más adecuado.



#### 4. Conclusión

Se ha desarrollado un procedimiento para mejorar el tratamiento termodinámico-matemático de los datos que caracterizan a los equilibrios líquido-vapor de las mezclas binarias, utilizando una nueva forma polinómica para la *función adimensional de Gibbs*, relacionada con la concentración de los compuestos de la mezcla, a través de la llamada fracción activa, y de la temperatura. La expresión final más adecuada resultó ser

$$\frac{G^E}{RT}(T, x_1) = z_1(x_1)[1 - z_1(x_1)] \left[ \left( \frac{A_{01}}{T} + A_{02} \right) + \left( \frac{A_{21}}{T} + A_{22} \right) z_1^2(x_1) \right] \quad (24)$$

Se realizó la estimación de los coeficientes del modelo (24) con los datos de los coeficientes de actividad y entalpías de mezcla, siguiendo el principio de mínimos-cuadrados, e implementando un algoritmo genético para la optimización de la función objetivo definida en (19). La aplicación sobre un conjunto de cuatro mezclas binarias de *etanoato de propilo+n-alcanoles (C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>)* dio excelentes resultados, por lo que el procedimiento aquí desarrollado se propone para el tratamiento de datos de equilibrio entre fases en futuros trabajos.

#### 5. Bibliografía citada

- Draper, N.R.; Smith, H. *Applied Regression Analysis*. John Wiley & Sons, New York (1981).
- Gen, M.; Cheng, R. *Genetic Algorithms and Engineering Design*. John Wiley & Sons, New York (1997).
- Goldberg, D.E. *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning*. Addison-Wesley, New York (1989).
- Holland, J.H. *Investigación y Ciencia*, Septiembre: 38 (1992).
- Holland, J.H. *Adaptation in Natural and Artificial Systems*. University of Michigan Press, Ann Arbor (1975).
- Marquardt, D.W. *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 11, 431 (1963).
- Michalewicz, Z. *Genetic Algorithm+Data Structure=Evolution Programs*, 2<sup>nd</sup> ed., Springer-Verlag, New York (1994).
- Ortega, J.; Alcalde, R. *Fluid Phase Equilibria* 71, 49 (1992).
- Ortega, J.; González, C.; Peña, J. Galván, S. *Fluid Phase Equilibria* 170(1): 87 (2000).
- Pacheco, J. M.; Ortega, J. *Rev. Acad. Canaria de Ciencias*, XII: 000 (2000).
- Smith, J.M.; Van Ness, H.C. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 4<sup>th</sup>. Ed., McGraw-Hill Book Co., New York (1987).

#### 5. Apéndice. Algoritmo genético

La utilización de métodos numéricos clásicos para minimizar la función objetivo *FO* puede no ser adecuada, dado el elevado número de variables de ésta, a la posibilidad de que existan múltiples extremos locales y a la necesidad de resolver complejos sistemas de ecuaciones no-lineales. Por ello, en este trabajo se propone utilizar un algoritmo genético cuyos principios surgen de los trabajos de Goldberg (1989) y Holland (1975), desarrollados más tarde por otros artículos de Holland (1992, 1995), Michalewicz (1994) y Gen y Cheng (1997), para llevar a cabo tal minimización en la estimación de

los coeficientes de los modelos (22) y (23). Un algoritmo genético tiene su fundamento en los mecanismos genéticos y de selección de la naturaleza. Comienzan con un conjunto aleatorio de vectores, los cromosomas de la primera generación, cuyas componentes, llamadas genes, se corresponden con cada una de las variables de la  $FO$ , y que a su vez son los coeficientes del modelo que se adopte para la *función de Gibbs*. Es por ello que en el modelo planteado los cromosomas son de la forma  $x=(A_{01}, A_{02}, A_{11}, A_{12}, k)$  para el modelo (22) y  $x=(A_{01}, A_{02}, A_{03}, A_{21}, A_{22}, A_{23}, k)$  para el (23). Estos estarán sometidos a las operaciones “genéticas” de cruzamiento y mutación que dan lugar al conjunto de cromosomas descendientes. A continuación, el conjunto de cromosomas progenitores y descendientes será sometido a un proceso de selección para conformar la siguiente generación. De esta forma, los cromosomas irán evolucionando en sucesivas generaciones, sobreviviendo los buenos y pasando a la próxima generación, mientras los malos mueren. Así, los genes convergerán hacia la solución del problema de minimización que se quiere resolver. Estos valores de convergencia se considerarán como las estimaciones de los coeficientes antes aludidos.

Los métodos numéricos tradicionales de optimización de funciones consisten en la sucesión de pasos computacionales deterministas, basados en el gradiente o en derivadas de orden mayor de la función a optimizar, que convergen en la solución óptima de la misma. Dichos cálculos se aplican a un solo valor del dominio de la función a optimizar. Estos métodos “uno a uno” corren el riesgo de fallar en la localización de óptimos absolutos, dado que la función no tiene porqué ser convexa. Además, en el caso tratado en este artículo, supone el manejo de complejos sistemas de ecuaciones no-lineales. Por su parte, los algoritmos genéticos mantienen en cada iteración un conjunto de potenciales soluciones que, tras las operaciones genéticas ya citadas, dan lugar a la próxima generación tras un proceso de selección que solo tiene que ver con el valor de la función en las mismas.

En el problema de minimización de  $FO$  no se han considerado restricciones para sus variables, salvo la imposición de los intervalos donde se quiere que se muevan dichas variables.

Los siguientes procedimientos genéticos se han mostrado suficientes: el cruzamiento aritmético, la mutación no-uniforme y la selección determinista.

El cruzamiento aritmético de dos cromosomas pertenecientes a una generación  $\{x_1, x_2\}$  producen dos descendientes  $\{x'_1, x'_2\}$  de la siguiente forma:

$$x'_1 = x_1 + (1 - \lambda)x_2$$

$$x'_2 = x_2 + (1 - \lambda)x_1$$

donde  $\lambda \in [0, 1]$  es elegido aleatoriamente. La probabilidad de cruzamiento se ha fijado en 0,5 así se espera que, en promedio, el 50% de los cromosomas se crucen.

La mutación no-uniforme del gen  $y_k$  del cromosoma genérico  $x=(y_1, \dots, y_k, \dots, y_s)$ , que corresponde con la aproximación a la variable  $k$ -ésima de la función  $FO$ , produce un descendiente  $x'=(y_1, \dots, y'_k, \dots, y_s)$ , siendo  $y'_k$  aleatoriamente seleccionado entre las siguientes posibilidades:

$$y'_k = y_k + A(t, y_k^U - y_k)$$

$$y'_k = y_k - A(t, y_k - y_k^L)$$

donde  $y_k^L, y_k^U$  son el extremo inferior y superior del intervalo impuesto donde se mueve la variable  $k$ -ésima de  $FO$ . La función  $A(t,y)=y \cdot r \cdot (1-t/T)^b$  devuelve un valor en el intervalo  $[0,y]$ , siendo  $r$  un número aleatorio en  $[0,1]$ ,  $T$  el número máximo de generaciones,  $t$  el número de la generación actual y  $b$  un parámetro que determina el grado de no-uniformidad. Se ha considerado que  $T=30.000$ . La probabilidad de mutación se ha fijado en 0,1, así se espera que, en promedio, el 10% de genes muten.

La selección determinista es un procedimiento genético por el que se conforma una nueva generación de cromosomas. Consiste en elegir de entre los cromosomas progenitores y descendientes de una generación aquellos que lleven aparejados los menores valores de  $FO$ .

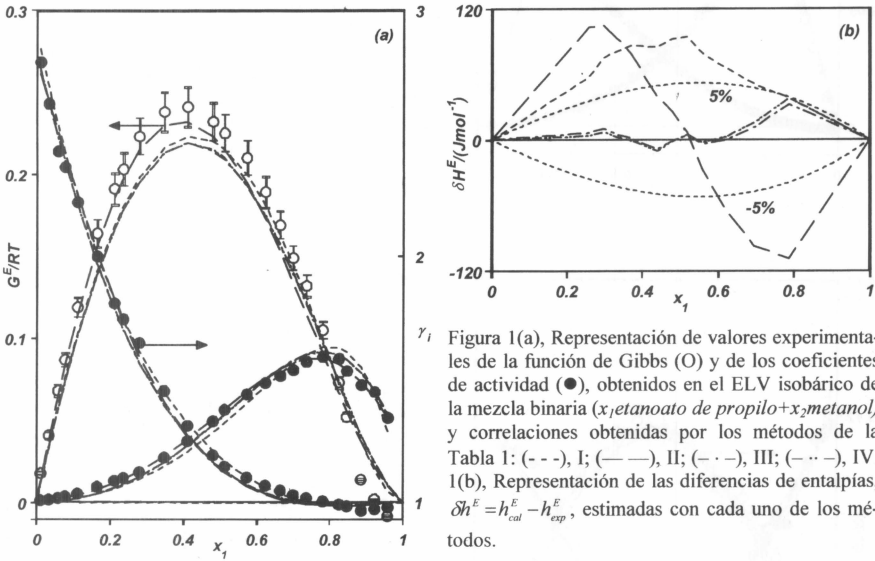


Figura 1(a), Representación de valores experimentales de la función de Gibbs (O) y de los coeficientes de actividad (●), obtenidos en el ELV isobárico de la mezcla binaria ( $x_1$ , etanoato de propilo +  $x_2$ , metanol) y correlaciones obtenidas por los métodos de la Tabla 1: (---), I; (—), II; (- · -), III; (- · · -), IV. 1(b), Representación de las diferencias de entalpías,  $\delta h^E = h_{cal}^E - h_{exp}^E$ , estimadas con cada uno de los métodos.

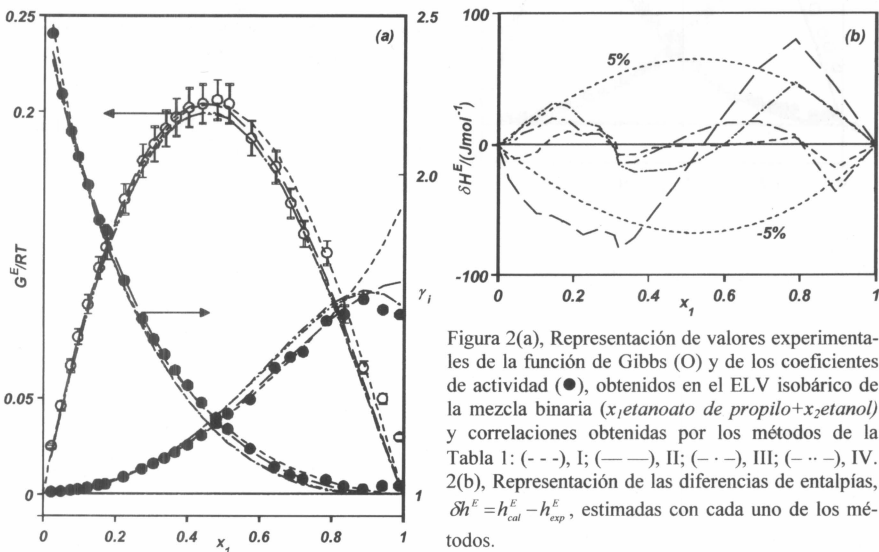


Figura 2(a), Representación de valores experimentales de la función de Gibbs (O) y de los coeficientes de actividad (●), obtenidos en el ELV isobárico de la mezcla binaria ( $x_1$ , etanoato de propilo +  $x_2$ , etanol) y correlaciones obtenidas por los métodos de la Tabla 1: (---), I; (—), II; (- · -), III; (- · · -), IV. 2(b), Representación de las diferencias de entalpías,  $\delta h^E = h_{cal}^E - h_{exp}^E$ , estimadas con cada uno de los métodos.

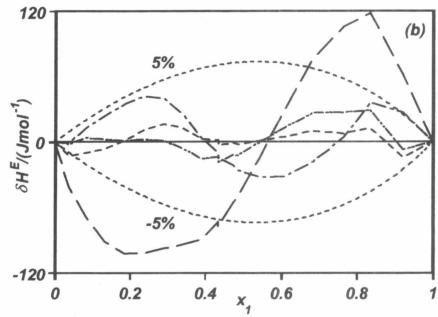
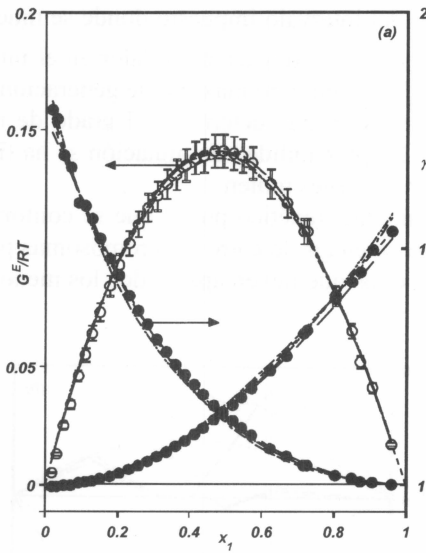


Figura 3(a), Representación de valores experimentales de la función de Gibbs (O) y de los coeficientes de actividad (●), obtenidos en el ELV isobárico de la mezcla binaria ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ propañol) y correlaciones obtenidas por los métodos de la Tabla 1: (- - -), I; (—), II; (- · -), III; (- · · -), IV. 3(b), Representación de las diferencias de entalpías,  $\delta h^E = h_{cal}^E - h_{exp}^E$ , estimadas con cada uno de los métodos.

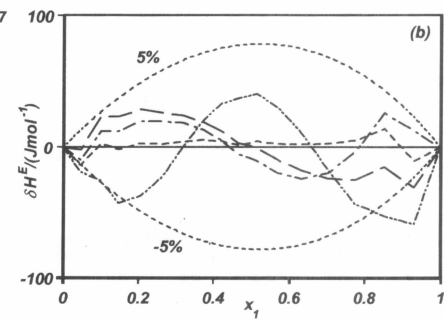
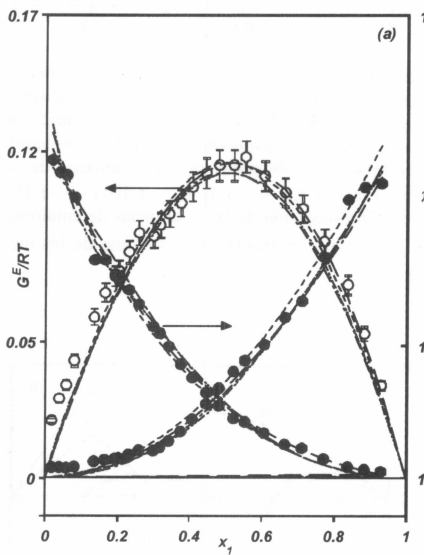


Figura 4(a), Representación de valores experimentales de la función de Gibbs (O) y de los coeficientes de actividad (●), obtenidos en el ELV isobárico de la mezcla binaria ( $x_1$ etanoato de propilo+ $x_2$ butanol) y correlaciones obtenidas por los métodos de la Tabla 1: (- - -), I; (—), II; (- · -), III; (- · · -), IV. 4(b), Representación de las diferencias de entalpías,  $\delta h^E = h_{cal}^E - h_{exp}^E$ , estimadas con cada uno de los métodos.