

## Explicación del TP

- Leer adecuadamente el enunciado.
- Consultar dudas
- Profundizar sobre los conceptos del TP.
- A tratar hoy:
  - $\gamma_{\text{exp}}$
  - GD
  - Ajuste
  - Diagrama Txy – Pxy
  - Balances
  - Rutina compresor



$$\gamma_{\text{exp}}$$

Al trabajar con equilibrio líquido vapor (ELV), debemos recordar que podemos abordarlo desde dos enfoques:

- Uniforme

- $P\hat{\Phi}_i^L x_i = P\hat{\Phi}_i^V y_i$

- Dual

- $P\hat{\Phi}_i^V y_i = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} \Phi_i^{L,\text{sat}} \exp\left(\frac{v_i^{\text{sat}}(P - P_i^{\text{sat}})}{RT}\right)$

Debido a que trabajaremos a bajas presiones podemos simplificar la expresión anterior a:

$$Py_i = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}$$



$$\gamma_{\text{exp}}$$

Luego, calcular los coeficientes de actividad experimentales es un trabajo muy sencillo:

$$\gamma_i^{\text{exp}} = \frac{Py_i}{x_i P_i^{\text{sat}}}$$

Para pensar:

- ¿Cuántas mediciones necesito?
- ¿Hay alguna manera de necesitar menos?
- La información que tengo, ¿es confiable?



## Test de consistencia integral

No todas las mediciones de laboratorio son igualmente válidas, entonces es recomendable realizar un análisis de la información que recibimos.

Si consideramos la energía libre de exceso de un sistema binario a P y T:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \ln(\gamma_1) + x_2 \ln(\gamma_2)$$

Al derivar se obtiene:

$$\frac{d}{dx_1} \frac{g^E}{RT} = \ln(\gamma_1) + \frac{d \ln(\gamma_1)}{dx_1} - \ln(\gamma_2) + \frac{d \ln(\gamma_2)}{dx_1}$$



## Test de consistencia integral

La expresión resultante se simplifica debido a la ecuación de Gibbs-Duhem. Es posible integrar esta expresión entre  $x_1=0$  y  $x_1=1$ :

$$\frac{d \frac{g^E}{RT}}{dx_1} = \ln(\gamma_1/\gamma_2)$$
$$0 = \int_0^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1$$



## Test de consistencia integral

Emerge entonces una restricción aplicable a nuestros datos experimentales:

$$0 = \int_0^1 \ln(\gamma_1^{exp} / \gamma_2^{exp}) dx_1$$

Para pensar:

- ¿Puedo calcular esta integral? ¿Cómo?
- ¿Qué hago si no vale 0?
- ¿Cuáles son las hipótesis de la ecuación de Gibbs-Duhem?



## Ajuste de datos

Un **modelo** es un formulismo matemático para estudiar comportamientos de sistemas complejos ante situaciones difíciles de observar en la realidad.

Vincula **datos** experimentales a través de **parámetros**.

Los ingenieros utilizan técnicas de *ajuste de datos* -incluidas ecuaciones matemáticas y métodos no paramétricos- para **modelar datos** adquiridos.

El objetivo es predecir adecuadamente el comportamiento de un sistema complejo.



## Modelo MRUV

$$\frac{da}{dt} = 0 \rightarrow a = cte$$

¿Conocemos aceleraciones constantes?

$$\frac{dv}{dt} = a \rightarrow \int dv = \int a dt$$

$$\frac{dr}{dt} = v \rightarrow \int dr = \int v dt = \int (v_0 + a(t - t_0)) dt$$



## Modelo MRUV

$$a = cte$$

Caso particular:  $t_0 = 0$   $v_0 = 0$

$$v(t) = v_0 + a(t - t_0)$$

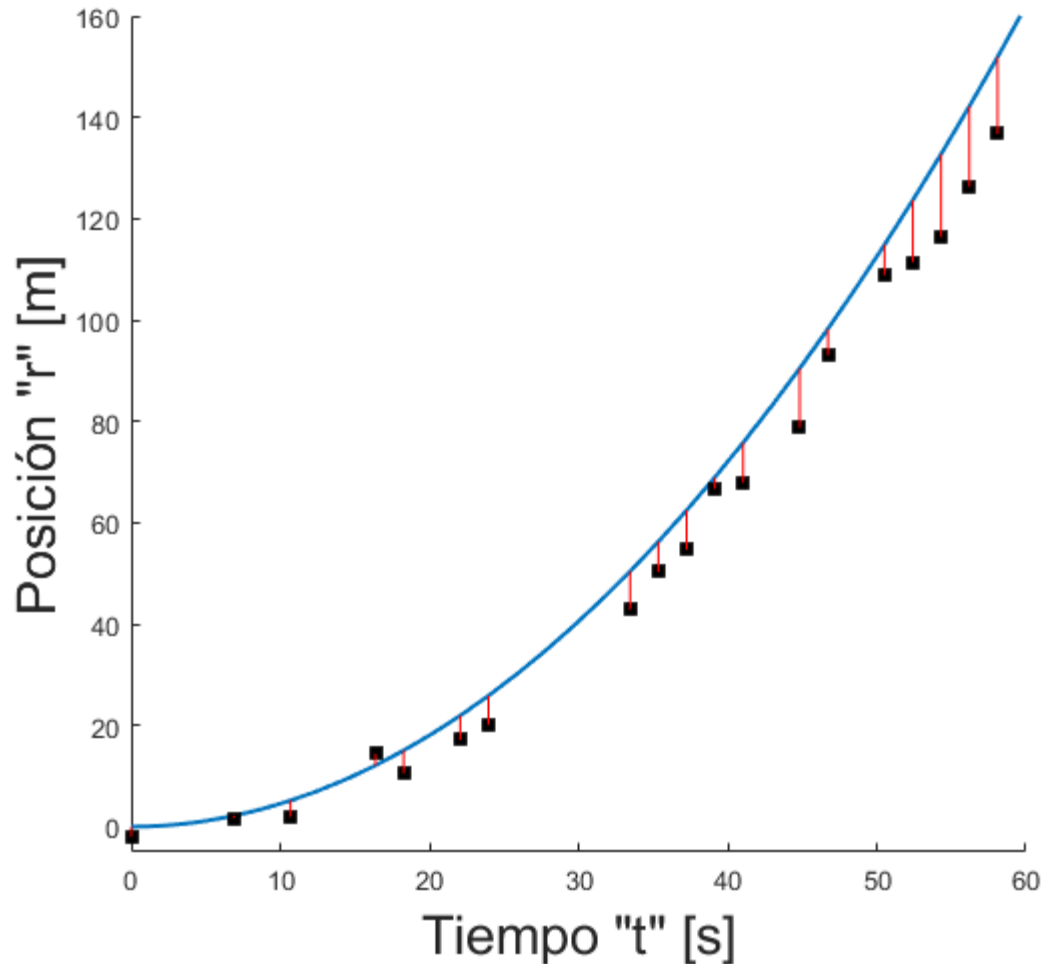
$$r(t) = \frac{3}{2}at^2$$

$$r(t) = vt + \frac{a}{2}(t - t_0)^2$$

¡Puedo linealizar y usar CM!

## Modelo MRUV

Estimación inicial



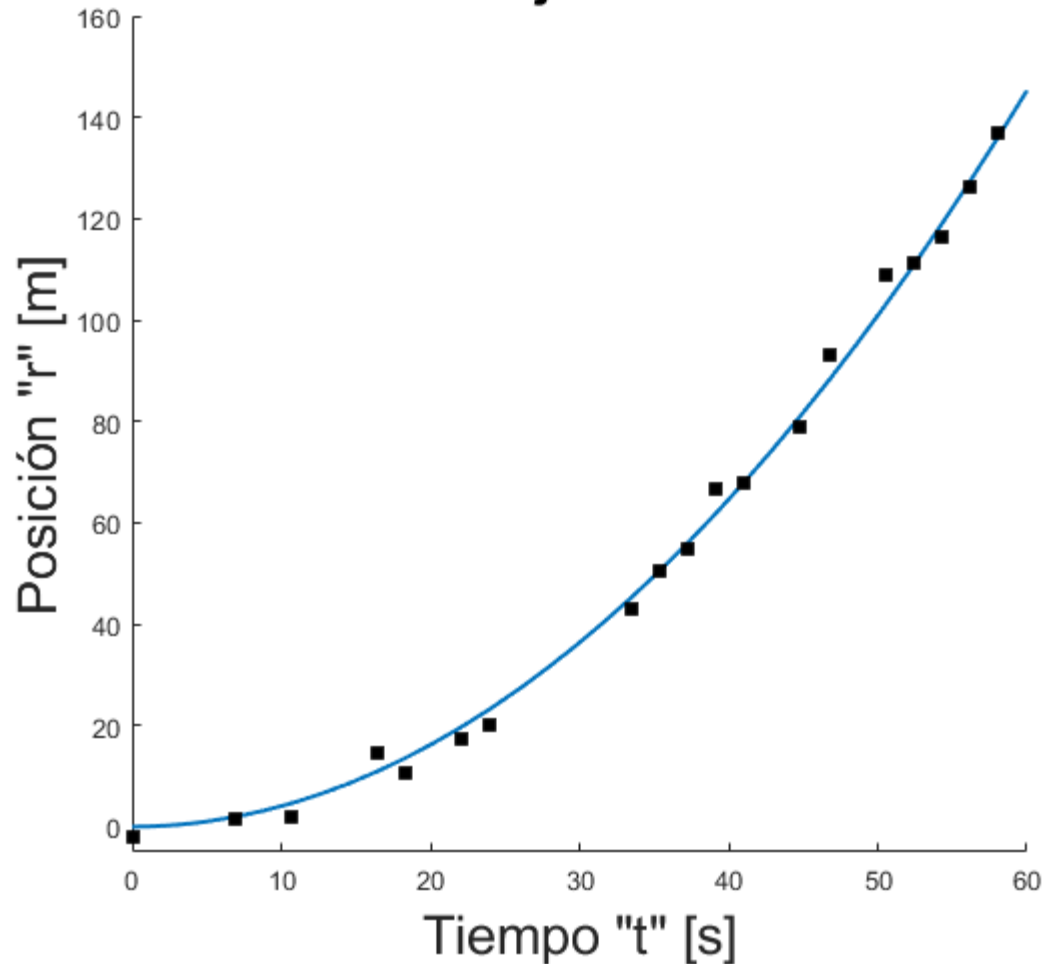
$$a_{estimada} = 0.03$$

$$Error_{est} = \sum |r(a_{aj}, t_{exp}) - r_{exp}|$$

$$Error_{est} = 136.7m$$

## Modelo MRUV

Ajuste



$$a_{ajustada} = 0.027146$$

$$Error_{ajuste} = \sum |r(a_{aj}, t_{exp}) - r_{exp}|$$

$$Error_{ajuste} = 43.5m$$

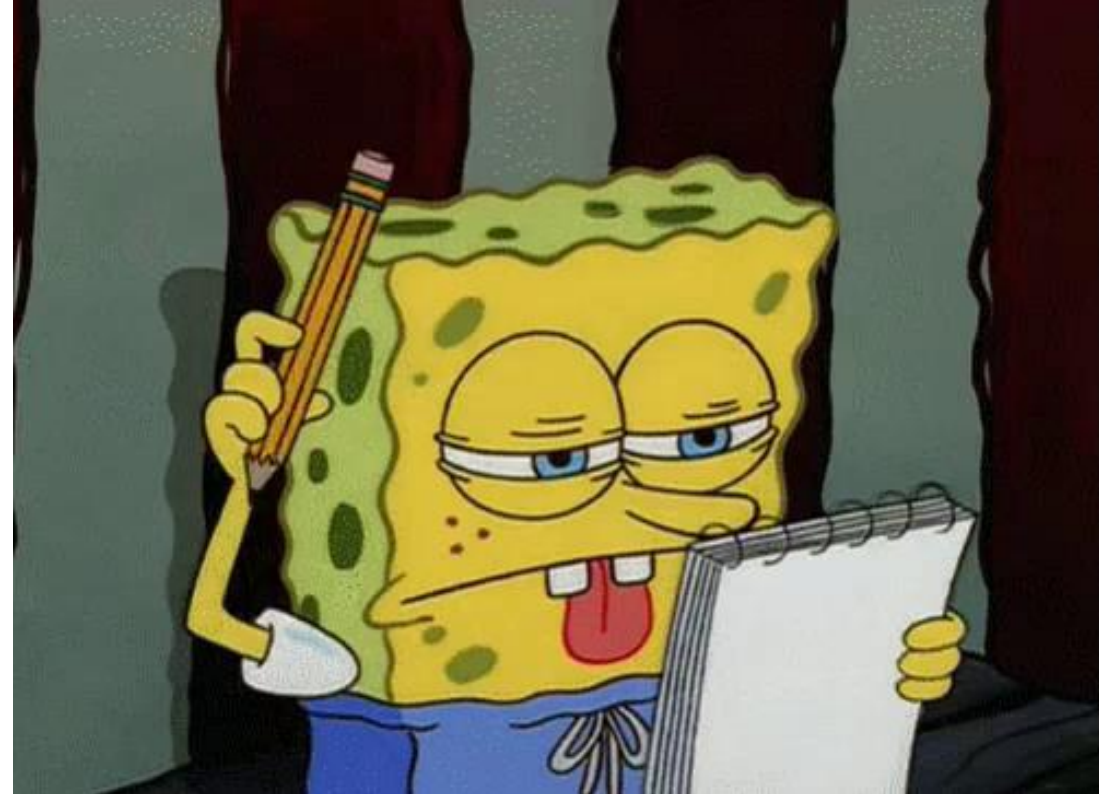
# Ajuste de datos – Equilibrio Líquido-Vapor

Para pensar:

- ¿Cuáles son mis **modelos**?
- ¿Cuáles son mis **parámetros**?
- ¿Cuáles son mis **datos**?

$$\ln(\gamma_1) = Ax_2$$

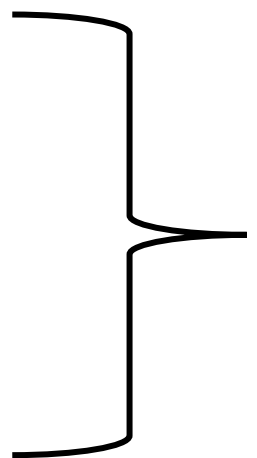
$$\gamma_i^{exp} = \frac{Py_i}{x_i P_i^{sat}}$$



# Ajuste de datos – Equilibrio Líquido-Vapor

Tengo los **datos** del experimento:  $T, P, x, y$

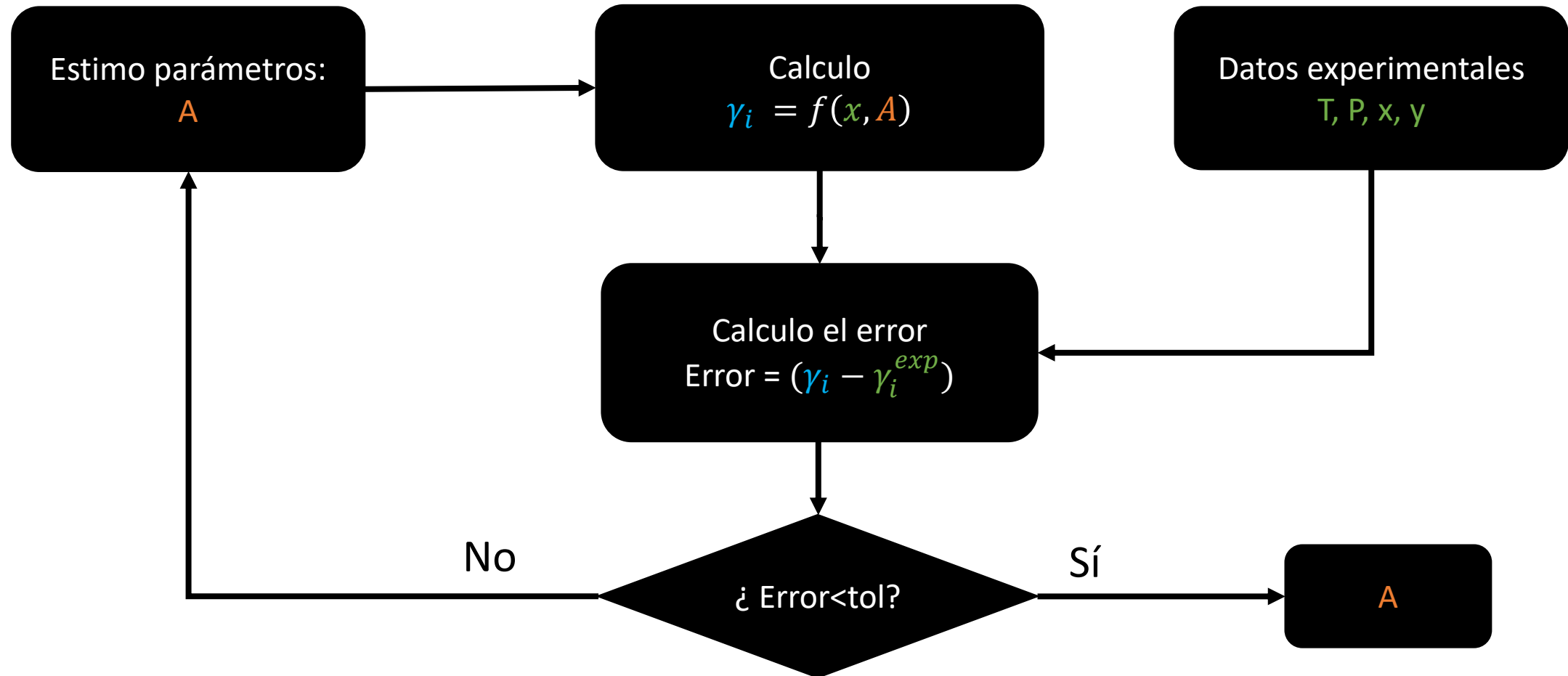
Esas magnitudes se relacionan a partir de un **modelo**:

$$\gamma_i^{exp} = \frac{Py_i}{x_i P_i^{sat}}$$
$$\gamma = \text{Margules}(x, T, A)$$

$$Error = f(x, y, T, P, A) \quad \text{¿?}$$

Ajustar un **modelo**, consiste en encontrar aquellos **parámetros** que minimizan el error:

$$Error = \sum (\gamma_i - \gamma_i^{exp})^2 = \sum \left( Ax_j - \frac{Py_i}{x_i P_i^{sat}} \right)^2$$

# Ajuste de datos – Equilibrio Líquido-Vapor

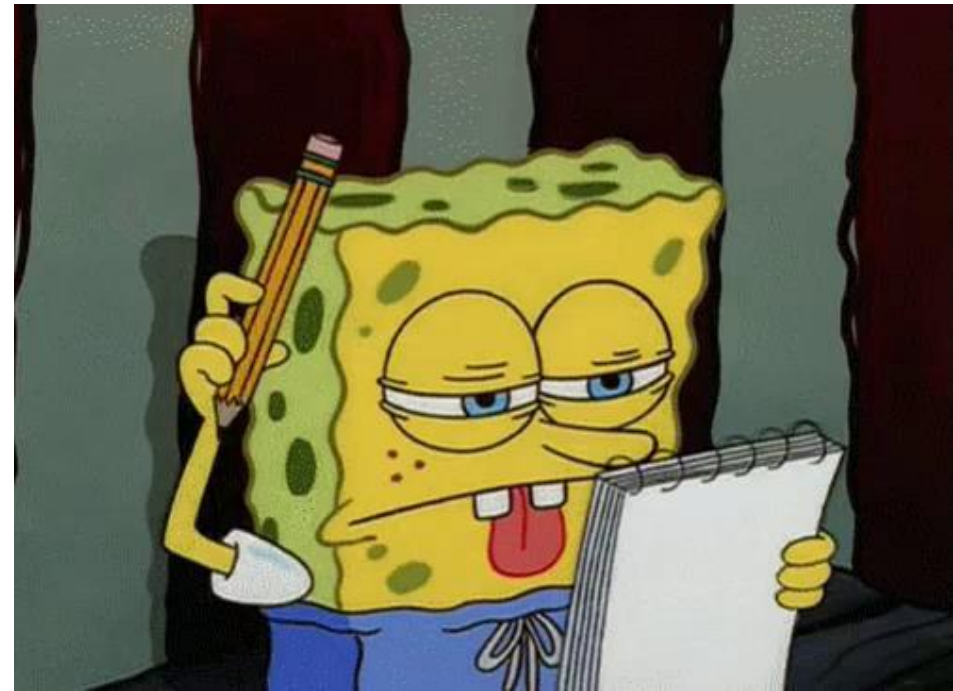


# Ajuste de datos – ELV por Pburbuja

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = x_1 A_{21} + x_2 A_{12}$$

$$\ln(\gamma_1) = [A_{21} + 2(A_{21} - A_{12})x_1](1 - x_1)^2$$

$$\sum P y_i = P_{burb} = \sum x_i \gamma_i P_i^{sat}$$



# Ajuste de datos – ELV por Pburbuja

$$\left. \begin{aligned} P_{burb} &= f(x, \gamma, P^{sat}) \\ P^{sat} &= f(T) \\ \gamma &= M2(x, T, A_{12}, A_{21}) \end{aligned} \right\} P_{burb} = f(x, T, A_{12}, A_{21})$$

$\text{¿?} \quad \text{¿?}$

Tengo los **datos** del experimento:  $P_{burb}, P_{roc}, x, y, T$

Esas magnitudes se relacionan a partir de un **modelo**:

$$P_{burb}^{calculado} = \sum x_i \gamma_i(x_i, A_{12}, A_{21}) P_i^{sat}(T)$$



# Ajuste de datos – ELV por Pburbuja

