



## ACERCA DE LA EQUIVALENCIA DE LOS MODELOS DE SOLUCIÓN DE MARGULES Y DE VAN LAAR

**Miguel Ángel Vaca Hernández \***

[mvaca@tese.edu.mx](mailto:mvaca@tese.edu.mx)

**Mariana Bárcenas Castañeda**

[mbarcenast@tese.edu.mx](mailto:mbarcenast@tese.edu.mx)

**María de la Luz Delgadillo Torres**

[ldelgadillo@tese.edu.mx](mailto:ldelgadillo@tese.edu.mx)

*División de Ingeniería Química y Bioquímica  
Tecnológico Nacional de México / Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec*

### Abstract

*Los modelos de solución de Margules y de van Laar para la descripción de la energía libre de Gibb de exceso y del equilibrio vapor-líquido presentan parámetros de interacción binaria de magnitud semejante. En este trabajo se realiza un estudio gráfico para decidir cuándo dichos parámetros proporcionan resultados comparables de la energía libre de Gibbs adimensional.*

*Palabras clave: equilibrio vapor-líquido, modelos de solución, Margules, Van Laar.*

### Introducción

Es frecuente en los procesos de la industria química y de transformación fisicoquímica el contacto entre una fase vapor y una fase líquida. La hipótesis de equilibrio termodinámico, macroscópico o local, entre esas fases se asume al analizar, diseñar e incluso operar los equipos donde ocurre. El modelo más simple y realista para describir el equilibrio vapor-líquido entre soluciones reales multicomponentes a baja presión, donde el vapor puede considerarse gas ideal, es la ley de Raoult modificada (Smith y Van Ness, 1987). El coeficiente de actividad requerido se correlaciona a partir de datos experimentales mediante modelos de solución (Gmehling y Onken, 1977; Elliott y Lira, 2012), encontrándose entre los más simples los modelos de Margules y de van Laar.

Un examen de la literatura científica relacionada con la medición y la correlación del equilibrio vapor-líquido revela que los modelos de Margules y de van Laar son cada vez menos utilizados (Liu y col., 2024; Aulia y col., 2023). Lo anterior se explica porque se prefiere ajustar los datos experimentales a baja presión con los modelos de Wilson, NRTL y UNIQUAC, debido a que estos modelos pueden extenderse con más facilidad y confiabilidad a la predicción del equilibrio en sistemas ternarios y de mayor número de componentes. A pesar de lo afirmado, la disponibilidad de

amplias bases de datos conteniendo parámetros binarios de los modelos de Margules y de Van Laar justifica la necesidad de que el estudiante y el profesional conozcan esos modelos sencillos para la solución de problemas académicos y prácticos.

Examinando bases de datos de parámetros de modelos de solución se observa que los parámetros del modelo de Margules tienen valores semejantes a los del modelo de van Laar (Gmehling y Onken, 1977). Al respecto, Pérez-Cárdenas y col. (2023) han señalado algunos aspectos y criterios para el uso de tales modelos, indicando que su análisis “parece indicar, entonces, que los parámetros de Van Laar y los de Margules son los mismos, pero eso no siempre resulta conveniente en la práctica”. Además, establecen un criterio bajo el cual los parámetros pueden emplearse en ambos modelos de manera indistinta.

En este trabajo se trata de contribuir con nuevos elementos al análisis de dicha semejanza.

### Marco conceptual

El modelo de Margules para describir la energía libre de Gibbs de exceso  $G^E$  de soluciones binarias líquidas de componentes 1 y 2 es (Smith y Van Ness, 1987; Walas, 1985)

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 R T} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2 \quad (1)$$

En el caso del modelo de Van Laar, la expresión es

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 R T} = \frac{B_{21}B_{12}}{B_{12}x_1 + B_{21}x_2} \quad (2)$$

En las ecuaciones (1) y (2),  $A_{12}$ ,  $A_{21}$ ,  $B_{12}$  y  $B_{21}$  son parámetros que describen la interacción binaria entre los componentes,  $x_1$  y  $x_2$  son las fracciones molares de los componentes y T la temperatura absoluta. Nótese el uso de B para identificar los parámetros del modelo de Van Laar a fin de distinguirlos de los correspondientes del modelo de Margules.

Comenzando con las ecuaciones (1) y (2) se trata en este trabajo de aportar otros elementos en torno a la semejanza de los parámetros de Margules y de van Laar (Pérez-Cárdenas y col., 2023). Para facilitar el desarrollo, se representa como  $g$  la energía libre de Gibbs de exceso adimensional

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 R T}$$

La diferencia de  $g$  entre ambos modelos está dada por

$$\Delta g = A_{21}x_1 + A_{12}x_2 - \frac{B_{21}B_{12}}{B_{12}x_1 + B_{21}x_2} \quad (3)$$

Si se definen las variables dimensionales

$$\alpha = \frac{B_{12}}{A_{12}} \quad \beta = \frac{B_{21}}{A_{21}} \quad \theta = \frac{A_{12}}{A_{21}} \quad (4)$$



la ecuación (3) para  $\Delta g$  puede escribirse

$$\Delta g = A_{21} \left( x_1 + \theta x_2 - \frac{\alpha \beta \theta}{\theta \alpha x_1 + \beta x_2} \right) \quad (5)$$

El valor del parámetro  $\alpha$  determina si  $B_{12}$  está cerca del valor  $A_{12}$ , mientras que el parámetro  $\beta$  representa qué tanto  $B_{21}$  es semejante a  $A_{21}$ . De manera semejante,  $\theta$  es la proporción entre  $A_{12}$  y  $A_{21}$  e indica que tan semejantes son. Puede notarse que, con  $\alpha, \beta, \theta$  y composición definidos, la variable  $\Delta g$  solo depende de  $A_{21}$ .

Un valor de interés es la fracción molar a la que ocurre la máxima diferencia de  $g$  entre los dos modelos de solución. Con  $\alpha, \beta$  y  $\theta$  dados la fracción molar donde ocurre el valor máximo de  $\Delta g$  está dado por

$$x_m = \frac{\beta}{\beta - \alpha \theta} \pm \sqrt{\frac{\alpha \beta \theta}{(\beta - \alpha \theta)(1 - \theta)}} \quad \theta \neq 1 \quad (6)$$

considerando solo el signo del radical que proporcione  $x_m$  en el intervalo  $0 < x_1 < 1$ . Puede notarse que  $x_m$  no depende del valor del parámetro  $A_{21}$ .

### Metodología

Evaluando  $\Delta g$  de la ecuación (3) en  $x_1 = 0$  y en  $x_1 = 1$  se llega a

$$\Delta g(0) = A_{12} - B_{12} \quad (7)$$

$$\Delta g(1) = A_{21} - B_{21} \quad (8)$$

Las expresiones (7) y (8) indican que si  $A_{12} = B_{12}$  ambos modelos predecirán el mismo valor de la variable  $g(0)$  y que si  $A_{21} = B_{21}$  ambos modelos determinarán un mismo valor de la variable  $g(1)$ . Por otra parte, si se cumplen ambas condiciones, es decir, si  $A_{12} = B_{12}$  y si  $A_{21} = B_{21}$  los modelos de Margules y de Van Laar proporcionarán los mismos valores de  $g(0)$  y de  $g(1)$ . Sin embargo, de estas igualdades no puede afirmarse nada acerca de los valores de  $g$  para composiciones intermedias. En otras palabras, no debe interpretarse que los parámetros de los modelos de Margules y de van Laar son los mismos. Para aclarar esta situación se propone analizar la variación de la cantidad  $\Delta g$  con respecto de la fracción molar con base en la ecuación (5). Se realizan los siguientes estudios:

- (1) Analizar la variación de  $\Delta g$  en función de  $x_1$  para  $A_{12} = 0.95, A_{21} = 0.65, \alpha = 1$  para varios valores del parámetro  $\beta$ .
- (2) Analizar la variación de  $\Delta g$  en función de  $x_1$  para  $A_{12} = 0.65, A_{21} = 0.95, \beta = 1$  para varios valores del parámetro  $\alpha$ .
- (3) Analizar la variación de  $\Delta g$  como función de  $x_1$  cuando  $\alpha = 1, \beta = 1$  con  $A_{21} = 1.0$  y  $A_{21} = 2.0$ , para diversos valores de  $A_{12}$ .

## Resultados y análisis

En primer lugar, en la Figura 1 se representan los resultados del estudio (1). Ya que  $\alpha = 1$ , se cumple que  $B_{12} = A_{12}$ . En este caso, como se esperaba, todas las gráficas parten del valor  $\Delta g(0) = 0$ . Se verifica que ambos modelos proporcionan el mismo valor de  $g(0)$ . En cambio, solo en el caso  $\beta = 1$ , que implica  $B_{21} = A_{21}$ , se observa que  $\Delta g(1) = 0$ , es decir, que los dos modelos dan el mismo valor  $g(1)$ .

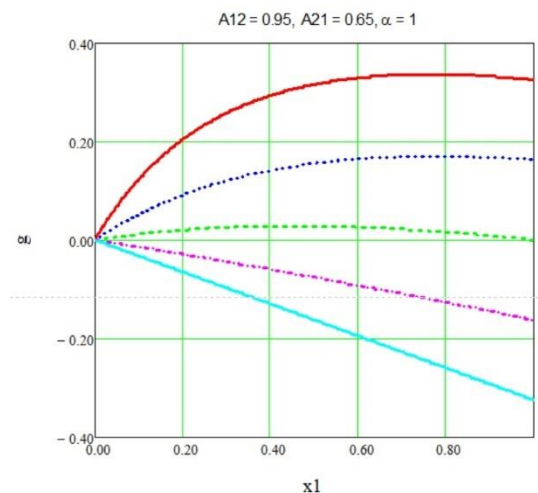


Figura 1. Energía libre de Gibbs adimensional como función de la fracción molar ( $\beta=0.50$  línea roja,  $\beta=0.75$  línea azul,  $\beta=1.00$  línea verde,  $\beta=1.25$  línea morada,  $\beta=1.50$  línea cian).

En la Figura 1 también se observa que en todos los casos  $\Delta g$  es diferente de cero para composiciones intermedias, de manera que los modelos de Margules y de Van Laar no proporcionan el mismo valor de  $g$ . La diferencia de valores aumenta a medida que  $\beta$  es diferente de 1.

En la Figura 2 se representan los resultados del estudio (2). Ya que  $\beta = 1$ , se cumple que  $B_{21} = A_{21}$ . Por esa razón, todas las gráficas llegan al valor  $\Delta g(1) = 0$ , y ambos modelos proporcionan el mismo valor de  $g(1)$ . Solo en el caso  $\alpha = 1$ , que implica  $B_{12} = A_{12}$ , se observa que también se cumple  $\Delta g(0) = 0$ , es decir, que los dos modelos dan el mismo valor  $g(0)$ .

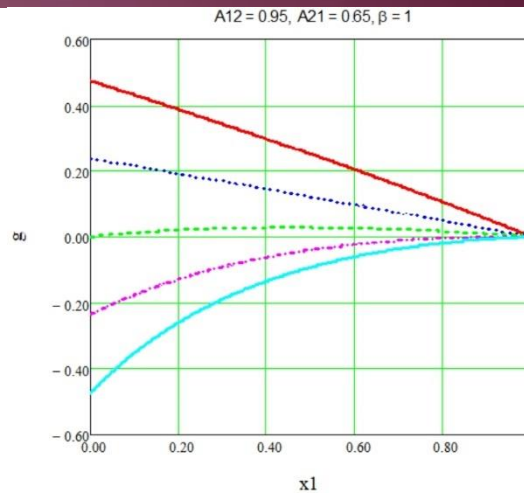


Figura 2. Energía libre de Gibbs adimensional como función de la fracción molar ( $\alpha=0.50$  línea roja,  $\alpha=0.75$  línea azul,  $\alpha=1.00$  línea verde,  $\alpha=1.25$  línea morada,  $\alpha=1.50$  línea cian).

También es evidente en la Figura 2 que en todos los casos  $\Delta g$  difiere de cero para composiciones intermedias. Se concluye que aun en el caso  $\alpha = 1, \beta = 1$  los modelos de Margules y de Van Laar no proporcionan el mismo valor de  $g$  en todo el intervalo de composición. La diferencia de valores aumenta a medida que  $\alpha$  es diferente de 1.

Finalmente, las Figuras 3 y 4 los resultados del estudio (3). En este caso, ambos modelos tienen idénticos parámetros de interacción binaria. Se observa en primer lugar que las curvas solo difieren en la magnitud de  $\Delta g$ , la escala de las ordenadas cuando  $A_{21} = 2.0$  es el doble de la escala de las ordenadas para el caso  $A_{21} = 1.0$ , como cabe esperar de la ecuación (5).

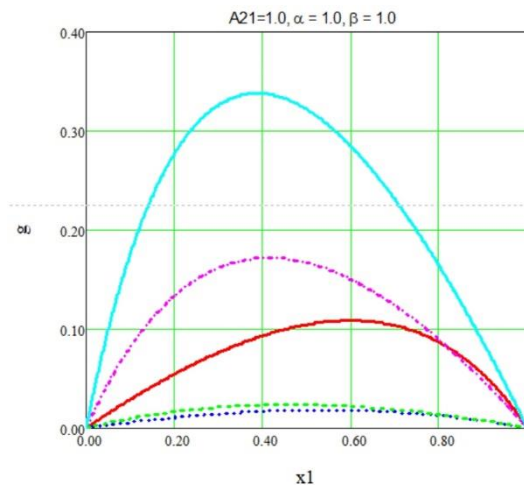


Figura 3. Energía libre de Gibbs adimensional como función de la fracción molar con  $A_{21}=1.0$  (el valor de  $A_{12}/A_{21}$  es: 0.45 línea roja, 0.75 línea azul, 1.33 línea verde, 2.00 línea morada, 2.50 línea cian).

En las Figuras 3 y 4 que, para ambos modelos, las energías libres de Gibbs de exceso son idénticas en los extremos del intervalo de composición,  $x_1 = 0$  y  $x_1 = 1$ , como era de esperarse. Los modelos muestran diferentes valores de  $g$  para fracciones molares intermedias. En la Figura 3, los valores  $g$  de ambos modelos difieren solo en 0.20 unidades cuando la relación  $A_{12}/A_{21}$  varía entre 0.45 y 2.00 con  $A_{21} = 1.0$ . Pero tales diferencias llegan hasta 0.4 unidades para las mismas relaciones  $A_{12}/A_{21}$  cuando  $A_{21} = 2.0$ , como puede apreciarse en la Figura 4. El efecto en la energía libre de Gibbs de exceso será aún mayor puesto que  $g$  debe multiplicarse por  $x_1 x_2 R T$ .

Las fracciones molares de los máximos observados en las curvas de las Figuras 3 son las mismas que las correspondientes a los máximos de la Figura 4. Puede verificarse que sus valores corresponden a los calculados con la ecuación (6); son independientes del valor del parámetro  $A_{21}$ , como se anticipó.

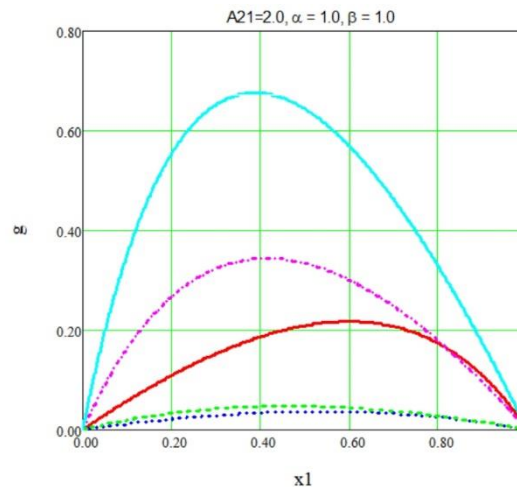


Figura 4. Energía libre de Gibbs adimensional como función de la fracción molar con  $A_{21}=2.0$  (el valor de  $A_{12}/A_{21}$  es: 0.45 línea roja, 0.75 línea azul, 1.33 línea verde, 2.00 línea morada, 2.50 línea cian).

En las Figuras 3 y 4 es claro también que la diferencia en  $g$  entre ambos modelos es nula a medida que  $\theta = A_{12}/A_{21}$  se acerca a la unidad. Esta observación no es sorprendente porque los modelos de Margules y de Van Laar se reducen al modelo de Margules de un parámetro

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 R T} = A_{12} = B_{12} \quad (9)$$

cuando sus parámetros de interacción binaria son idénticos (Smith y col, 2023; Walas, 1985).

### Conclusiones

Los parámetros de interacción binaria de los modelos de solución de Margules y de Van Laar no son idénticos. Las equivalencias  $A_{12} = B_{12}$  y  $A_{21} = B_{21}$  solo proporcionarán valores idénticos de la energía libre de Gibbs de exceso adimensional en  $x_1 = 0$  y  $x_1 = 1$ , respectivamente, pero producen diferentes valores a composiciones intermedias; como lo señalan Pérez y col. (2023), tales diferencias

pueden ser pequeñas si los parámetros cumplen  $0.75 < A_{12}/A_{21} < 1.33$ , pero serán relevante al calcular la energía libre de Gibbs de exceso. El cálculo del valor máximo de  $\Delta g$  a partir de las ecuaciones (6) y (5) puede servir como indicación de la magnitud de las diferencias entre los modelos.

## Referencias

- Aulia A.F.; Anugraha R.P.; Kuswandi K. (2023). Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium of Citronellal + Geraniol and Citronellal + Citronellol Binary Systems at 16.0 and 32.0 kPa. *J. Chem. Eng. Data* 68:7, 1646-1653.
- Elliott J.R.; Lira C.T. (2012). Introductory Chemical Engineering Thermodynamics, 2ª edición.
- Gmehling J; Onken U. (1977). Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. DECHEMA Chemistry Data Series, varios volúmenes.
- Liu Z.; Kong L.; Li K.; Wang X.; Sui M. (2024). Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium for Binary Mixtures Composed of Pentamethylene Diisocyanate, 5-Chloropentyl Isocyanate, and Chlorobenzene at 10 kPa. *J. Chem Eng. Data* 69:5, 1874-1883.
- Pérez-Cárdenas S.; Martínez F.; Rosas A. (2023). Acerca de algunos modelos de soluciones líquidas. *Humanidades, Tecnología y Ciencia del Instituto Politécnico Nacional* 29, julio-diciembre.
- Smith J.M.; Van Ness H.C. (1987). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*, 4ª edición, McGraw-Hill Interamericana, México.
- Smith J.M.; Van Ness H.C.; Abbott M.M.; Swihart M.T. (2022). *Introduction to Chemical engineering Thermodynamics*, 9ª edición,
- Walas S.E. (1985). *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth Publishers, USA.