



Universidad Simón Bolívar

Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Tránsito

De Ponte Moniz, Luis Gabriel

PROBLEMAS DE EQUILIBRIO DE FASES

AZEOTROPIA

PROBLEMA 1

Una mezcla de benceno (1)/ciclohexano (2) que se encuentra a una temperatura de 100 °C. La fase líquida puede modelarse adecuadamente con la ecuación de Margules:

$$\begin{cases} \ln \gamma_1 = Ax_2^2 \\ \ln \gamma_2 = Ax_1^2 \end{cases} \quad \text{donde} \quad A = \frac{641,7}{T} - 2,456 + 2,743 \cdot 10^{-3}T \quad \text{con} \quad T[\text{K}]$$

La fase gaseosa puede suponerse que se comporta como un gas ideal. Las presiones de vapor se calculan con la ecuación de Antoine:

$$\ln P_i^{sat} [\text{kPa}] = a_i - \frac{b_i}{T[\text{K}] + c_i}$$

Componente	a_i	b_i	c_i
Benceno (1)	14,1550	2948,79	-44,5633
Ciclohexano (2)	13,7852	2794,59	-49,1081

Explique si esta mezcla tiene la posibilidad de formar un azeótropo a 100 °C. Si es así, calcule la presión y composición azeotrópica.

SOLUCIÓN:

El modelo matemático que describe el equilibrio líquido-vapor de esta mezcla viene dado por

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \Rightarrow y_i P \hat{\phi}_i = \gamma_i x_i f_i^L \Rightarrow y_i P \hat{\phi}_i = \gamma_i x_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left(\int_{P_i^{sat}}^P \frac{v_i^L}{RT} dP\right)$$

Suponiendo que la mezcla gaseosa se comporta como un gas ideal, entonces $\hat{\phi}_i = \phi_i^{sat} = 1$ y despreciando el factor de Poynting se tiene que

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^{sat} \Rightarrow K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P}$$

(a) Definiendo la volatilidad relativa como $\alpha_{12} = K_1/K_2$ entonces

$$\alpha_{12} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{\frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{P}}{\frac{\gamma_2 P_2^{sat}}{P}} = \frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{\gamma_2 P_2^{sat}}$$

Calculando las presiones de vapor a $T = 100 \text{ °C} = 373,15 \text{ K}$

$$P_1^{sat} = \exp\left(a_1 - \frac{b_1}{T + c_1}\right) = \exp\left(14,155 - \frac{2948,79}{373,15 - 44,5633}\right) = 177,8 \text{ kPa}$$

$$P_2^{sat} = \exp\left(a_2 - \frac{b_2}{T + c_2}\right) = \exp\left(13,7852 - \frac{2794,59}{373,15 - 49,1081}\right) = 174,3 \text{ kPa}$$

$$A = \frac{641,7}{373,15} - 2,456 + 2,743 \cdot 10^{-3} \cdot 373,15 = 0,28723 \Rightarrow \gamma_1^\infty = \gamma_2^\infty = \exp(A) = 1,3327$$

Evaluando la volatilidad relativa en los extremos de concentración:

$$x_1 = 0 \Rightarrow \begin{cases} \gamma_1 = \gamma_1^\infty \\ \gamma_2 = 1 \end{cases} \Rightarrow \alpha_{12} = \frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{\gamma_2 P_2^{sat}} = \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}} = \frac{1,3327 \cdot 177,8}{174,3} = 1,36$$

$$x_1 = 1 \Rightarrow \begin{cases} \gamma_1 = 1 \\ \gamma_2 = \gamma_2^\infty \end{cases} \Rightarrow \alpha_{12} = \frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{\gamma_2 P_2^{sat}} = \frac{P_1^{sat}}{\gamma_2^\infty P_2^{sat}} = \frac{177,8}{1,3327 \cdot 174,3} = 0,750$$

Como la función α_{12} es una función continua en x_1 entonces, debe existir algún valor de x_1 tal que $\alpha_{12} = 1$, entonces esta mezcla presenta un azeótropo. La composición que satisface esta condición se denomina composición azeotrópica ya que $x_i = y_i \Rightarrow K_i = 1 \Rightarrow \alpha_{ij} = 1$

$$\alpha_{12} = 1 = \frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{\gamma_2 P_2^{sat}} \Rightarrow \gamma_1 P_1^{sat} = \gamma_2 P_2^{sat} \Rightarrow \ln \gamma_1 + \ln P_1^{sat} = \ln \gamma_2 + \ln P_2^{sat}$$

Sustituyendo los logaritmos de los coeficientes de actividad en la expresión anterior

$$Ax_2^2 + \ln P_1^{sat} = Ax_1^2 + \ln P_2^{sat} \Rightarrow Ax_1^2 - Ax_2^2 = \ln P_1^{sat} - \ln P_2^{sat}$$

$$A(x_1^2 - x_2^2) = \ln \left(\frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \right) \Rightarrow A(x_1 - x_2)(x_1 + x_2) = \ln \left(\frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \right)$$

$$A(2x_1 - 1) = \ln \left(\frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \right) \Rightarrow x_1 = \frac{1}{2} + \frac{\ln \left(\frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \right)}{2A}$$

Sustituyendo valores se obtiene la composición azeotrópica

$$x_1 = \frac{1}{2} + \frac{\ln \left(\frac{P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \right)}{2A} = \frac{1}{2} + \frac{\ln \left(\frac{177,8}{174,3} \right)}{2 \cdot 0,28723} = 0,53441 \Rightarrow x_2 = 1 - x_1 = 0,46559$$

$$\ln \gamma_1 = Ax_2^2 \Rightarrow \gamma_1 = \exp(Ax_2^2) = \exp(0,28723 \cdot 0,46559^2) = 1,0642$$

$$K_1 = 1 \Rightarrow 1 = \frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{P} \Rightarrow P = \gamma_1 P_1^{sat} = 1,0642 \cdot 177,8 = 189,3 \text{ kPa}$$

PROBLEMA 2

Considere una mezcla binaria 1-propanol (1)/agua (2) que se encuentra en equilibrio líquido-vapor a una temperatura de 87,72 °C. Suponga que la fase gaseosa se comporta como un gas ideal y la fase líquida sigue la ecuación de Van Laar:

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2 \quad \ln \gamma_2 = A_{21} \left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2$$

A esta temperatura las constantes son $A_{12} = \ln \gamma_1^\infty = 2,9095$ y $A_{21} = \ln \gamma_2^\infty = 1,1572$

Las presiones de vapor se calculan con la ecuación de Antoine:

$$\ln P_i^{sat} [\text{kPa}] = A_i - \frac{B_i}{T[\text{K}] + C_i}$$

Componente	A_i	B_i	C_i
1-Propanol (1)	15,23357	3008,312	-86,4909
Agua (2)	16,53535	3985,439	-38,9974

- (a) Determine si esta mezcla presenta un azeótropo a 87,72 °C, y si es así, determine la presión y composición azeotrópica.
- (b) Calcule el calor necesario para vaporizar completamente un kmol de esta mezcla a 87,72 °C desde líquido saturado hasta vapor saturado.

SOLUCIÓN:

- (a) Primero se calculan las presiones de vapor de ambos componentes con la ecuación de Antoine a $T = 87,72 \text{ °C} = 360,87 \text{ K}$:

$$P_1^{sat} = \exp\left(A_1 - \frac{B_1}{T + C_1}\right) = \exp\left(15,23357 - \frac{3008,312}{360,87 - 86,4909}\right) = 71,486 \text{ kPa}$$

$$P_2^{sat} = \exp\left(A_2 - \frac{B_2}{T + C_2}\right) = \exp\left(16,53535 - \frac{3985,439}{360,87 - 38,9974}\right) = 63,644 \text{ kPa}$$

El equilibrio líquido-vapor implica la igualdad de las fugacidades

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad \Rightarrow \quad y_i P \hat{\phi}_i = \gamma_i x_i f_i^L$$

Donde la fugacidad del líquido para el componente i como sustancia pura viene dado por

$$f_i^L = f_i^{sat} \exp\left(\int_{P_i^{sat}}^P \frac{v_i^L}{RT} dP\right) = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left(\int_{P_i^{sat}}^P \frac{v_i^L}{RT} dP\right)$$

Como la fase gaseosa es un gas ideal entonces $\hat{\phi}_i = 1$ y $\phi_i^{sat} = 1$ y si se desprecia el *factor de Poynting*, entonces el modelo matemático del equilibrio se expresa como

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^{sat} \quad \Rightarrow \quad K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P}$$

Definiendo la volatilidad relativa como $\alpha_{12} = K_1/K_2$ entonces

$$\alpha_{12} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{\frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{P}}{\frac{\gamma_2 P_2^{sat}}{P}} = \frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{\gamma_2 P_2^{sat}}$$

Evaluando la volatilidad relativa en los extremos de concentración:

$$x_1 = 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \gamma_1 = \gamma_1^\infty \\ \gamma_2 = 1 \end{cases} \quad \Rightarrow \quad \alpha_{12} = \frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{\gamma_2 P_2^{sat}} = \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}} = \frac{18,348 \cdot 71,486}{63,644} = 20,61$$

$$x_1 = 1 \Rightarrow \begin{cases} \gamma_1 = 1 \\ \gamma_2 = \gamma_2^\infty \end{cases} \Rightarrow \alpha_{12} = \frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{\gamma_2 P_2^{sat}} = \frac{P_1^{sat}}{\gamma_2^\infty P_2^{sat}} = \frac{71,486}{3,1810 \cdot 63,644} = 0,3531$$

Como la función α_{12} es una función continua en x_1 entonces, debe existir algún valor de x_1 tal que $\alpha_{12} = 1$, entonces esta mezcla presenta un azeótropo. La composición que satisface esta condición se denomina composición azeotrópica ya que $x_i = y_i \Rightarrow K_i = 1 \Rightarrow \alpha_{ij} = 1$

$$\alpha_{12} = 1 = \frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{\gamma_2 P_2^{sat}} \Rightarrow \gamma_1 P_1^{sat} = \gamma_2 P_2^{sat} \Rightarrow \ln \gamma_1 + \ln P_1^{sat} = \ln \gamma_2 + \ln P_2^{sat}$$

$$A_{12} \left(\frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 + \ln P_1^{sat} = A_{21} \left(\frac{A_{12} x_1}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 + \ln P_2^{sat}$$

$$A_{12} \left(\frac{1}{\frac{A_{12} x_1}{A_{21} x_2} + 1} \right)^2 - A_{21} \left(\frac{1}{1 + \frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1}} \right)^2 = \ln \left(\frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} \right)$$

Usando el cambio de variable

$$r = \frac{A_{12} x_1}{A_{21} x_2} = \frac{A_{12} x_1}{A_{21} (1 - x_1)} \Rightarrow \frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1} = \frac{1}{r}$$

$$A_{12} \left(\frac{1}{r + 1} \right)^2 - A_{21} \left(\frac{1}{1 + 1/r} \right)^2 = \ln \left(\frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} \right) \Rightarrow A_{12} - A_{21} r^2 = (1 + r)^2 \ln \left(\frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} \right)$$

Puede resolverse la ecuación anterior para la variable r . Sustituyendo los valores

$$2,9095 - 1,1572 r^2 = (1 + r)^2 \ln \left(\frac{63,644}{71,486} \right)$$

$$r = 1,8201 \Rightarrow \frac{2,9095 x_1}{1,1572 (1 - x_1)} = 1,8201 \Rightarrow x_1 = y_1 = 0,41992$$

Por lo tanto $x_2 = y_2 = 1 - 0,41992 = 0,58008$

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(\frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 = \frac{A_{12}}{(r + 1)^2} = \frac{2,9095}{(1,8201 + 1)^2} = 0,36584 \Rightarrow \gamma_1 = 1,4417$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left(\frac{A_{12} x_1}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 = \frac{A_{21}}{(1 + 1/r)^2} = \frac{1,1572}{(1 + 1/1,8201)^2} = 0,48203 \Rightarrow \gamma_2 = 1,6194$$

$$K_1 = \frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{P} \Rightarrow 1 = \frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{P} \Rightarrow P = \gamma_1 P_1^{sat} = 1,4417 \cdot 71,486 = 103,06 \text{ kPa}$$

(b) Calculando las entalpías de vaporización

$$h_{fg} = T v_{fg} \frac{dP}{dT} \approx RT^2 \frac{d}{dT} (\ln P) = RT^2 \frac{d}{dT} \left(A - \frac{B}{T+C} \right) = RB \left(\frac{T}{T+C} \right)^2$$

$$h_{fg,1} = RB_1 \left(\frac{T}{T+C_1} \right)^2 = 8,314 \cdot 3008,312 \cdot \left(\frac{360,87}{360,87 - 86,4909} \right)^2 = 43265 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

$$h_{fg,2} = RB_2 \left(\frac{T}{T+C_2} \right)^2 = 8,314 \cdot 3985,439 \cdot \left(\frac{360,87}{360,87 - 38,9974} \right)^2 = 41650 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

El balance de energía es

$$\dot{Q} = V H_V - L H_L = F (H_V - H_L) = F (y_1 H_{V1} + y_2 H_{V2} - (x_1 H_{L1} + x_2 H_{L2} + H_L^E))$$

$$q = \frac{\dot{Q}}{F} = y_1 H_{V1} + y_2 H_{V2} - x_1 H_{L1} - x_2 H_{L2} - H_L^E = x_1 \underbrace{(H_{V1} - H_{L1})}_{h_{fg,1}} + x_2 \underbrace{(H_{V2} - H_{L2})}_{h_{fg,2}} - H_L^E$$

$$q = \frac{\dot{Q}}{F} = x_1 h_{fg,1} + x_2 h_{fg,2} - H_L^E$$

Para la teoría de soluciones regulares $S^E = 0 \Rightarrow H^E = G^E$

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 = 0,41992 \cdot 0,36584 + 0,58008 \cdot 0,48203 = 0,43324$$

$$H^E = G^E = 0,43324 RT = 0,43324 \cdot 8,314 \cdot 360,87 = 1300 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

$$q = \frac{\dot{Q}}{F} = 0,41992 \cdot 43265 + 0,58008 \cdot 41650 - 1300 = 41028 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

PROBLEMA 3

Determine el punto de azeotropía (composición y presión) de una mezcla n-propanol (1)/agua (2) a una temperatura de 370 K. Deduzca y emplee un modelo termodinámico con las siguientes suposiciones:

- La ecuación de Van Laar con parámetros constantes predice el equilibrio de la fase líquida.
- Los componentes puros se comportan como gases ideales cuando el estado es vapor saturado. Las presiones de vapor se predicen con la ecuación de Antoine.

- El modelo virial truncado con correlación de Pitzer predice el equilibrio de la fase gaseosa.
- El factor de Poynting es despreciable.
- La fase gaseosa es una solución ideal.

Tabla 1. Datos adicionales para el sistema n-propanol (1)/agua (2)

Componente	T_{Ci} [K]	P_{Ci} [kPa]	ω_i	a_i	b_i	c_i
n-propanol(1)	536,78	5175	0,629	15,23357	3008,312	-86,4909
Agua (2)	647,14	22064	0,344	16,53535	3985,439	-38,9974

Ecuación de Antoine (los parámetros se encuentran tabulados en la Tabla 1)

$$\ln P_i^{sat} [\text{kPa}] = a_i - \frac{b_i}{T[\text{K}] + c_i}$$

Ecuación de estado para la fase gaseosa (Ecuación virial truncada y coeficiente virial de Pitzer)

$$Z_i = 1 + \frac{B_i P}{RT} \quad \text{donde} \quad \frac{B_i P_{Ci}}{RT_{Ci}} = \left(0,083 - \frac{0,422}{T_{ri}^{1,6}} \right) + \omega_i \left(0,139 - \frac{0,172}{T_{ri}^{4,2}} \right)$$

Ecuación para la fase líquida (Ecuación de Van Laar)

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(\frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \quad \ln \gamma_2 = A_{21} \left(\frac{A_{12} x_1}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2$$

Donde las constantes se determinan a partir de ($R = 8,314 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$ y $T[\text{K}]$)

$$A_{12} = \ln \gamma_1^\infty = \frac{8708}{RT} \quad \text{y} \quad A_{21} = \ln \gamma_2^\infty = \frac{3464}{RT}$$

SOLUCIÓN:

El coeficiente de fugacidad del componente puro en la fase gaseosa viene dado por

$$\ln \phi_i = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P} = \int_0^P \left(1 + \frac{B_i P}{RT} - 1 \right) \frac{dP}{P} = \int_0^P \left(\frac{B_i P}{RT} \right) \frac{dP}{P} = \frac{B_i P}{RT}$$

Para deducir la fugacidad de la fase líquida se emplea la identidad $dg = -sdT + vdP$ a temperatura constante:

$$g_i^L - g_i^{sat} = \int_{P_i^{sat}}^P v_i^L dP \quad \Rightarrow \quad \frac{g_i^L - g_i^{sat}}{RT} = \int_{P_i^{sat}}^P \frac{v_i^L}{RT} dP$$

A partir de la definición de fugacidad, restando las energías de Gibbs de fase líquida y de saturación

$$\left. \begin{aligned} g_i^L &= \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^L \\ g_i^{sat} &= \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^{sat} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{g_i^L - g_i^{sat}}{RT} = \ln \left(\frac{f_i^L}{f_i^{sat}} \right)$$

$$\ln \left(\frac{f_i^L}{f_i^{sat}} \right) = \int_{P_i^{sat}}^P \frac{v_i^L}{RT} dP \quad \Rightarrow \quad f_i^L = f_i^{sat} \underbrace{\exp \left(\int_{P_i^{sat}}^P \frac{v_i^L}{RT} dP \right)}_{\text{puede aproximarse a 1}} \approx f_i^{sat} = \phi_i^{sat} P_i^{sat}$$

Equilibrio líquido-vapor. Modelo $\gamma - \phi$

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad \Rightarrow \quad y_i P \hat{\phi}_i = \gamma_i x_i f_i^L \quad \Rightarrow \quad y_i P \hat{\phi}_i = \gamma_i x_i \phi_i^{sat} P_i^{sat}$$

Aun se simplifica más el modelo, ya que si se supone que el componente puro como vapor saturado es un gas ideal entonces $\phi_i^{sat} = 1$ y si la fase gaseosa se comporta como solución ideal, entonces pueden reemplazarse los coeficientes de fugacidad parciales por los coeficientes de fugacidad de los componentes puros $\hat{\phi}_i = \phi_i$, así las constantes de equilibrio vienen dadas por

$$y_i P \phi_i = \gamma_i x_i P_i^{sat} \quad \Rightarrow \quad K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P \phi_i}$$

El punto de azeotropía es la condición tal que $x_i = y_i = 1 \Rightarrow K_i = 1$. Formulando esta condición para cada uno de los componentes:

$$K_2 = 1 = \frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{P \phi_1} \quad \Rightarrow \quad \ln(1) = \ln \gamma_1 + \ln P_1^{sat} - \ln P - \ln \phi_1$$

$$K_2 = 1 = \frac{\gamma_2 P_2^{sat}}{P \phi_2} \quad \Rightarrow \quad \ln(1) = \ln \gamma_2 + \ln P_2^{sat} - \ln P - \ln \phi_2$$

Calculando las presiones de vapor a 370 K

$$\ln P_1^{sat} = a_1 - \frac{b_1}{T + c_1} = 15,23357 - \frac{3008,312}{370 - 86,4909} = 4,6225 \quad \Rightarrow \quad P_1^{sat} = 101,76 \text{ kPa}$$

$$\ln P_2^{sat} = a_2 - \frac{b_2}{T + c_2} = 16,53535 - \frac{3985,439}{370 - 38,9974} = 4,4948 \quad \Rightarrow \quad P_2^{sat} = 89,554 \text{ kPa}$$

Calculando las constantes de Van Laar a 370 K

$$A_{12} = \ln \gamma_1^\infty = \frac{8708}{8,314 \cdot 370} = 2,8308$$

$$A_{21} = \ln \gamma_2^\infty = \frac{3464}{8,314 \cdot 370} = 1,1261$$

Calculando el segundo coeficiente virial de los componentes puros a 370 K con la correlación de Pitzer.

Para el n-propanol $T_{r1} = T/T_{C1} = 370/536,78 = 0,689$

$$B_1 = \frac{8,314 \cdot 536,78}{5175} \cdot \left(\left(0,083 - \frac{0,422}{0,689^{1,6}} \right) + 0,629 \cdot \left(0,139 - \frac{0,172}{0,689^{4,2}} \right) \right) = -0,9583 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$$

Para el agua $T_{r2} = T/T_{C2} = 370/647,14 = 0,572$

$$B_2 = \frac{8,314 \cdot 647,14}{22064} \cdot \left(\left(0,083 - \frac{0,422}{0,572^{1,6}} \right) + 0,344 \cdot \left(0,139 - \frac{0,172}{0,572^{4,2}} \right) \right) = -0,3708 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$$

Sustituyendo las expresiones

$$\begin{cases} 0 = A_{12} \left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2 + \ln P_1^{sat} - \ln P - \frac{B_1P}{RT} \\ 0 = A_{21} \left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2 + \ln P_2^{sat} - \ln P - \frac{B_2P}{RT} \end{cases}$$

Empleando el cambio de variable

$$r = \frac{A_{12}x_1}{A_{21}x_2} \Rightarrow \frac{1}{r} = \frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1} \Rightarrow \begin{cases} 0 = A_{12} \frac{1}{(r+1)^2} + \ln P_1^{sat} - \ln P - \frac{B_1P}{RT} \\ 0 = A_{21} \frac{r^2}{(r+1)^2} + \ln P_2^{sat} - \ln P - \frac{B_2P}{RT} \end{cases}$$

Sustituyendo valores

$$\begin{cases} 0 = \frac{2,8308}{(r+1)^2} + 4,6225 - \ln P - \frac{(-0,9583)P}{8,314 \cdot 370} \\ 0 = \frac{1,1261 \cdot r^2}{(r+1)^2} + 4,4948 - \ln P - \frac{(-0,3708)P}{8,314 \cdot 370} \end{cases}$$

Resolviendo simultáneamente para r y P se obtienen los valores

$$P = 148,4 \text{ kPa}$$

$$r = 1,9231$$

$$r = \frac{A_{12}x_1}{A_{21}x_2} \Rightarrow 1,9231 = \frac{2,8308x_1}{1,1261(1-x_1)} \Rightarrow x_1 = 0,43342$$

Por lo que la composición azeotrópica es

$$x_1 = y_1 = 0,43342 \Rightarrow x_2 = y_2 = 1 - 0,43342 = 0,56658$$