

21  
2 p.c.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIAGRAMAS DE FASES DE SISTEMAS  
TERNARIOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

HILDA GONZALEZ GUEVARA

México, D. F.

1985



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## CONTENIDO.

	pag.
I. INTRODUCCION.	1
II. CAPITULO I. VARIABLES TERMODINAMICAS.	3
Clasificación de las variables termodinámicas.	
Equilibrio de fases y superficies de coexistencia.	6
III. CAPITULO II. SISTEMAS TERNARIOS.	8
Sistemas ternarios que presentan sólo fases líquidas.	10
Sistemas ternarios que presentan tanto equilibrio de fases líquidas como vapor.	19
IV. CAPITULO III. MEZCLAS BINARIAS DE V.D.W.	31
Clasificación de diagramas de fases experimentales.	
Ecuación de estado de Van der Waals para un sistema monocomponente.	32
Ley de estados correspondientes.	34
Teoría termodinámica de la capilaridad.	35
Mezclas binarias de Van der Waals.	36
V. CAPITULO IV. CALCULOS.	44
Condiciones de equilibrio estable.	
Cálculo de la curva espinodal.	46
Cálculo de las regiones de coexistencia de fases.	48
VI. CAPITULO V. RESULTADOS Y CONCLUSIONES.	51
Mezcla (III-HA) <sub>3</sub> .	
Mezcla II <sub>2</sub> -III :	57
Mezcla (III-HA) <sub>2</sub> -I.	60
Gráficas.	64
Tablas de resultados.	90
VII. BIBLIOGRAFIA.	141

## INTRODUCCION.

En 1893 Johannes Diderik Van der Waals presentó su tesis titulada "Sobre la continuidad de los estados gaseosos y líquidos" (1). En ésta Van der Waals hizo una extensión de la teoría cinética de los gases hacia los líquidos y gases sometidos a altas presiones, de donde surgió la ecuación de estado para un fluido puro que lleva su nombre.

En 1891 apareció su teoría de mezclas binarias en el artículo denominado : "Teoría molecular de un sistema compuesto por dos sustancias diferentes" (1). La ecuación de estado propuesta tenía una estructura muy semejante a aquella propuesta para un fluido puro; la diferencia radicaba en los parámetros  $a$  y  $b$  asociados a la mezcla binaria que en éste caso eran función de la composición de la mezcla.

Considerando lo anterior, la extensión de dicha ecuación de estado a un sistema de tres componentes resulta natural. El presente trabajo tiene como finalidad usar el formalismo para mezclas binarias (2, 3, 4) en el estudio de mezclas ternarias. Como el modelo que se usa es un modelo del tipo Van der Waals, las mezclas ternarias reciben el nombre de mezclas ternarias de Van der Waals.

Este trabajo no pretende un estudio exhaustivo de las mezclas ternarias; sino constituirse en un trabajo introductorio que sirva de apoyo a trabajos posteriores, entre ellos, el equivalente en la concepción de Scott y Konyneburg (2) de mezclas binarias, para ternarias.

En forma análoga al caso de mezclas binarias (5,6) en este trabajo sólo se obtienen los rasgos de mayor dimensionalidad, que corresponden a puntos cuádruples y triples (considerando sólo equilibrios entre fases fluidas). Para la obtención de dichos rasgos se parte del hecho de que una mezcla binaria corresponde al caso límite en el que el potencial químico de uno de los componentes tiende a menos infinito.

El primer capítulo, cuyo título es el de "Variables Termodinámicas", justifica el uso de variables como el potencial químico del  $i$ -ésimo componente ( $\mu_i$ ) y la densidad en una fase dada de uno de los componentes ( $\rho_i$ ); las cuales no son de uso muy común, como lo son la fracción molar, el volumen, la temperatura, la presión, etc. En este capítulo también se introducen algunos conceptos importantes sobre coexistencia de fases.

En el capítulo II se hace la presentación de las mezclas ternarias desde un punto de vista experimental; es decir, su estudio y clasificación a partir de resultados experimentales. Este capítulo se introduce como marco de referencia para comparaciones posteriores de los resultados que en este trabajo se obtienen con los aquí presentados.

El capítulo III presenta brevemente lo referente a mezclas binarias en la concepción de Scott y Konynenburg (2), así como las características de algunos tipos de mezclas binarias.

El capítulo IV incluye la metodología de computación usada en éste trabajo.

Los resultados y las conclusiones del trabajo desarrollado se presentan en el capítulo V.

## CAPITULO I. VARIABLES TERMODINAMICAS.

En la mayoría de la literatura sobre diagramas de fases(7) se hace uso de variables como la presión (P), la temperatura (T), la fracción molar (X), la entropía (S), la entalpía (H), el volumen (V), etc en la descripción de diagramas de fases; sin embargo, no es muy frecuente encontrar diagramas expresados en variables como el potencial químico de uno de los componentes en una fase dada ( $\mu_i$ ), ó las densidades molares ( $\rho_i$ ) definidas como  $n_i/V$ , en donde  $n_i$  representa el número de moles del componente i-ésimo en una determinada fase de volumen V. En esta parte del trabajo se pretende justificar el uso de variables como éstas en la descripción de diagramas de fases; así como presentar una nueva clasificación de las variables termodinámicas que servirá de apoyo para dicha justificación. Su importancia se resaltaré posteriormente aún mas al introducirse algunos conceptos sobre coexistencia de fases.

Una clasificación de las variables se basa en el hecho de que dependan ó no de la extensión ó tamaño del sistema. Si dependen, se denominan variables extensivas, en el caso contrario, intensivas. Al primer grupo pertenecen variables como el volumen, el número de moles (n), la entropía, etc; al segundo pertenecen el potencial químico, la presión, la temperatura, la densidad (definida ya sea como  $n_i/V$  ó como  $m/V$ , siendo m la masa contenida en ese volumen), la fracción molar, etc. Dado que es posible volver intensivas a las variables que por naturaleza son extensivas, al definir las por cantidad de sustancia, por ejemplo, el volumen molar de uno de los componentes ( $V=n_i$ ), la entropía molar ( $s=S/V$ ), etc, es necesaria una reclasificación de la variables, que entre otras cosas considere cuales variables son por naturaleza intensivas y cuales no lo son. Otra propiedad muy importante que se considera para dicha clasificación, es la propiedad de que todas las variables que pertenecen a un grupo dado tienen el mismo valor en 2 ó mas fases que están en equilibrio entre sí.

R.B Griffiths y M.C Wheeler efectuaron dicha clasificación (8). Esta nueva clasificación distingue dos tipos de variables: Variables de campo y de densidad, ó simplemente densidades. Las primeras son las que por naturaleza son intensivas y se eliden de tal manera que tengan el mismo valor en dos ó mas fases en coexistencia.

De acuerdo a los autores un sistema con N variables independientes (N-1 componentes) puede ser caracterizado por N+1 campos ( $h_0, h_1, \dots, h_n$ ), de los cuales uno de ellos es dependiente de los N restantes y recibe el nombre de potencial ( $\phi$ ). La elección tanto de los campos como del potencial no es única, lo que debe, sin embargo, pedirse es que el potencial sea una función cóncava de los  $h_i$  ( $i=1,2,\dots,N$ ). Lo anterior se pide para asegurar que se puedan tener las condiciones matemáticas de estabilidad termodinámica; a saber, que el potencial sea mínimo en dichas condiciones.

A partir de el potencial y los campos es posible generar todas las densidades, ya que  $\rho = \partial \psi / \partial h_i$ . A un conjunto dado de campos le corresponde un conjunto de densidades, y en donde a cada campo independiente se le asocia su correspondiente densidad.

Algunos ejemplos que ilustran lo anterior son los siguientes:

a) Un fluido monocomponente en el que  $h_0 = \mu$ ,  $h_1 = -P$  y  $h_2 = T$ . Las densidades correspondientes son  $\partial \mu / \partial P = v$  y  $\partial \mu / \partial T = s$ . Si ahora se eligen los siguientes campos:  $h_0 = T$ ,  $h_1 = P$  y  $h_2 = \mu$ , las correspondientes densidades son:  $\partial T / \partial P = v/s$ ,  $\partial T / \partial \mu = 1/s$ .

b) En un fluido de dos componentes en el que  $h_0 = -P$ ,  $h_1 = \mu_1$ ,  $h_2 = \mu_2$  y  $h_3 = T$  las densidades correspondientes son:  $\partial(-P) / \partial \mu_1 = N_1/V$ ,  $\partial(-P) / \partial \mu_2 = N_2/V$ . Si ahora los campos que se eligen son:  $h_0 = \mu_1$ ,  $h_1 = \mu_2$ ,  $h_2 = -P$  y  $h_3 = T$ , se tienen las siguientes densidades:  $x_1 = N_1 / (N_1 + N_2)$ ,  $v = V / (N_1 + N_2)$  y  $s = S / (N_1 + N_2)$ .

Cuando se trazan diagramas experimentales, se eligen tanto campos como densidades, por ejemplo, la presión, la temperatura (que son campos), y las fracciones molares (densidades). Esta descripción no es, sin embargo, la más conveniente. Considérese el caso de una mezcla binaria representada en un diagrama P vs T, P vs  $X_1$  ó T vs  $X_1$ . A composición fija, la curva de coexistencia de dos fases en el plano P-T es muy diferente a la correspondiente curva de presión de vapor de un fluido puro. Si se reemplaza  $X_1$  por  $\mu_1$ , que es variable de campo, la curva de coexistencia en el plano P vs T a fijo es muy semejante a la curva de presión de vapor de un fluido puro. Lo anterior implica que el uso de variables de campo tiene grandes ventajas conceptuales. Los diagramas, por otra parte, resultan ser más sencillos de trazar, y por lo tanto de interpretar. El uso de variables de campo resulta aún más importante cuando la representación global del sistema requiere de cuatro ó más dimensiones. En tal caso, lo que se efectúa es el análisis de secciones de menor dimensión.

Tales secciones tienen los mismos rasgos cualitativos que el diagrama global si se usan variables de campo. A manera de ilustración considérense los siguientes diagramas ( figuras 1a y 1b).

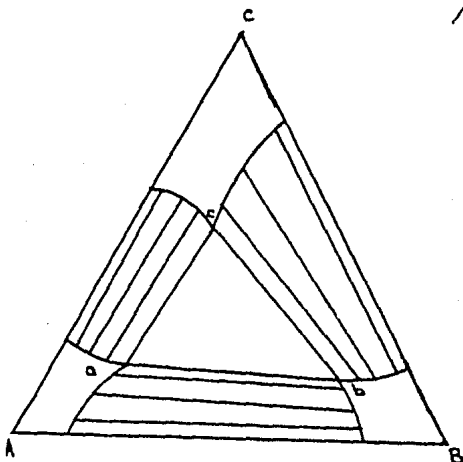


Figura 1a. Diagrama de composiciones para una mezcla ternaria a temperatura constante.

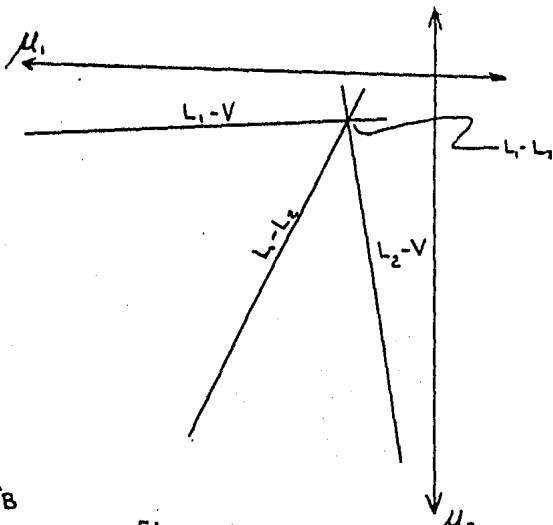


Figura 1b. Diagrama  $\mu-\mu$  contra  $\mu-\mu$  para una mezcla ternaria a temperatura constante.

La dimensión de las regiones de coexistencia de dos y tres fases es muy clara en el caso del diagrama  $\mu_1-\mu_2$  vs  $\mu_1-\mu_3$ . Las líneas representan zonas de coexistencia de tres fases ( su dimensionalidad es igual a uno ), y la intersección de éstas constituye la región de coexistencia de cuatro fases, de dimensión cero. En el caso del diagrama de composiciones, las zonas de coexistencia tanto de tres como de dos fases parecen tener dimensión dos; sin embargo, dada la existencia de líneas de reparto ésto no es así, y sucede, que toda mezcla, cuya composición global se encuentre dentro del triángulo abc tenderá a separarse en tres fases de igual composición.

En el caso de una mezcla ternaria los posibles campos son:

$h_0 = -P$ ,  $h_1 = \mu_1$ ,  $h_2 = \mu_2$ ,  $h_3 = \mu_3$  y  $h_4 = T$  y las densidades correspondientes: las densidades de partícula ( $\rho_i = N_i/V$ ), que se usarán a lo largo de este trabajo, y la entropía molar.



Otros diagramas que se presentan en este trabajo son los diagramas  $P_1 - P_2$ . Estos diagramas se usan como complemento de los diagramas triangulares de composiciones debido a que es posible observar simultáneamente cuatro fases en equilibrio ( líquido 1, 2, 3 y el vapor ) y asociar, por otra parte, una región del diagrama a cada fase.

#### Equilibrio de fases y superficies de coexistencia.

Quando dos ó mas fases están en coexistencia cada campo tiene el mismo valor en dichas fases; es decir,  $h_i^{(1)} = h_i^{(2)} = \dots = h_i^{(N)}$  ( Con N fases en coexistencia ). Para la mezcla ternaria, descrita usando los campos previamente mencionados, se tiene equilibrio de fases cuando:  $T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(N)}$ .  
 $\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(N)}$  Con  $i = 1, 2$  y  $3$ .

El conjunto de N campos independientes forman un espacio de dimensión N. Dentro de este espacio se encuentran contenidas las regiones de coexistencia de 2, 3, ..., N+1 fases. La dimensión de éstas disminuye a medida que el número de fases en coexistencia aumenta, hasta llegarse a aquella de dimensión cero, en la que coexisten N+1 fases; por otra parte, la región de mayor dimensión (N) se tiene cuando sólo hay 2 fases presentes en equilibrio. Estas regiones ó hipersuperficies de coexistencia reciben el nombre de hipersuperficies de primer orden cuando por lo menos una de las densidades es una función discontinua en ésta; en el caso contrario, se dice que la transición y la hipersuperficie son de orden superior y se caracterizan por que la discontinuidad la presenta por lo menos una de las derivadas superiores del pótencial respecto a un campo dado.

Las hipersuperficies de coexistencia pueden terminar de varias formas, entre ellas tenemos las siguientes:

- a) Cuando uno de los componentes alcanza el límite de su definición, es decir, el potencial químico asociado a éste tiende a menos infinito. El sistema que originalmente estaba constituido por m componentes pasa a ser un sistema de m-1 componentes; ésto origina que la hipersuperficie de coexistencia se transforme en otra de dimensión una unidad menor.
- b) Cuando la hipersuperficie de coexistencia se intersecta con otra de igual dimensión. Dicha intersección tiene una dimensión una unidad menor respecto a las superficies que se intersectaron.
- c) Cuando las discontinuidades en las densidades a través de las superficie de coexistencia tienden a cero. En este caso se dice que ésta termina en una superficie crítica. Cuando se llega a ésta no hay distinción entre las fases que la

superficies de coexistencia separa. De acuerdo a la teoría de Tisza sobre transiciones de fases, una transición de fase de orden superior (segundo, tercero, etc) se presenta cuando el sistema pasa a través de una región crítica. Para mayores detalles consultar la bibliografía indicada en el número 17.

En el capítulo referente a los cálculos se habla sobre las condiciones de equilibrio y estabilidad termodinámica; por esa razón se omiten en este capítulo.

## CAPITULO II. SISTEMAS TERNARIOS

Al igual que los sistemas binarios, los sistemas ternarios han sido más ampliamente estudiados experimental que teóricamente. Estos sistemas son de interés no sólo científico, sino también de interés a nivel industrial. ( 9 ).

Como es de esperarse el estudio de estos sistemas resulta ser más complicado que el de los binarios. Aplicando la regla de las fases de Gibbs (  $L = C + 2 - f$ , en donde L es el número de grados de libertad del sistema constituido por C componentes cuando hay f fases en coexistencia) se ve que para un sistema tricomponente el valor máximo de f es de cinco ( para cuando L es igual a cero ) y puede incluso tenerse la coexistencia de cinco fases ( puntos quintuples ).

Para representar un sistema ternario ya no se usarán coordenadas rectangulares; sino triangulares; a menos que el comportamiento de dos de las sustancias sea muy semejante entre sí; pero muy diferente al de la tercera, por ejemplo, el sistema formado por dos sales y agua. ( 11 ).

La representación triangular que se usa fué creada por Roozeboom y en ésta se hace uso de un triángulo equilátero que posee una longitud estandarizada a 100 % para cada uno de los componentes del sistema. Dado las propiedades geométricas del triángulo equilátero se tiene lo siguiente ( 10 ):

- a) De las tres composiciones asociadas a un punto del diagrama sólo dos son independientes, dado que la suma de las fracciones molares es igual a uno.
- b) Cada vértice del triángulo representa uno de los componentes puros que constituyen el sistema ternario.
- c) Los lados del triángulo representan a los sistemas binarios compuestos por los dos componentes que se localizan en los vértices que limitan éstos.
- d) Líneas paralelas a los lados representan mezclas, cuya fracción molar del componente localizado en el vértice opuesto a éstas, es constante.
- e) Una línea trazada desde uno de los vértices a la base opuesta representa la composición de un conjunto de mezclas en las que las cantidades relativas de dos de los componentes ( los que se encuentran en los vértices que forman dicha base ) permanecen fijas.
- f) Si un sistema con una cierta composición Q se mezcla en cualquier proporción con otro sistema de composición P, la composición de la mezcla resultante se localizará sobre la línea recta que une dichos puntos P y Q. En forma análoga, la composición de un sistema formado al mezclar tres sistemas de compo-

sición P, Q y R respectivamente se localizará dentro del triángulo formado por dichos puntos. La posición exacta dentro del triángulo o sobre la línea dependerá de las proporciones relativas en que los sistemas originales se mezclen.

Para un punto dado las composiciones correspondientes se leen, trazando líneas paralelas a los tres lados que forman el triángulo de composiciones y que pasan por dicho punto. Dichas líneas dan la fracción molar del componente localizado en el vértice opuesto a cada una de ellas respectivamente. Ver figura 2.

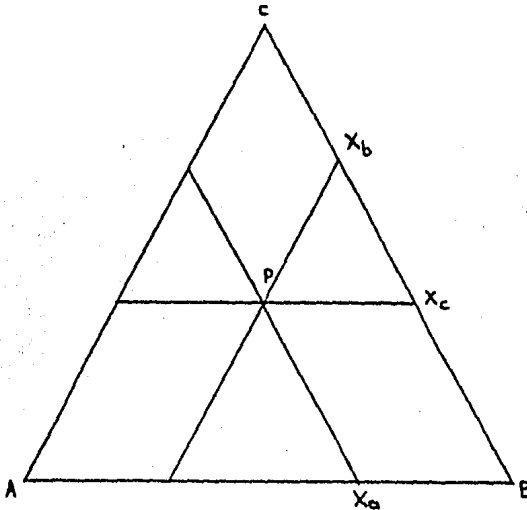


Figura 2. Lectura de las composiciones de una mezcla representada por el punto P.

Para representar el comportamiento del sistema con respecto a la temperatura, se añade un eje perpendicular al plano que contiene el triángulo de composiciones; el diagrama se convierte así en un prisma de base triangular. ( Figura 3 ).

El comportamiento del sistema con respecto a la presión puede representarse en un diagrama idéntico al esquematizado en la figura 3, y en el que el eje de temperatura se cambia por el de presión. En ambos casos, secciones paralelas a la base del prisma representan isotermas ; en el primer caso , e isobaras, en éste último. Aunque resulta muy clara la importancia del análisis de secciones paralelas a la base del prisma, cabe mencionar que en algunos casos es necesario hacer análisis de secciones paralelas a las caras del prisma; es decir, manteniendo la fracción molar de uno de los componentes constante.

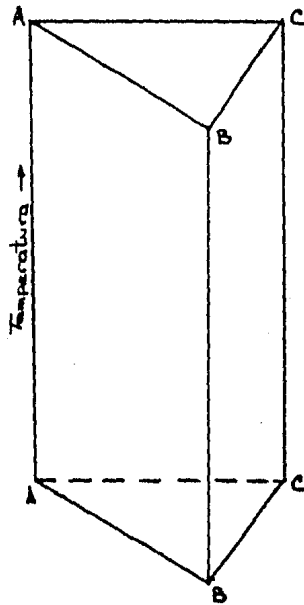


Figura 3. Prisma triangular en el que se representan las composiciones de los 3 componentes y la temperatura (ó presión simultáneamente)

El estudio de un sistema ternario en el que están varias fases simultáneamente resulta de mayor dificultad que el correspondiente estudio de un sistema binario; por ello, el estudio se efectúa bajo las condiciones en las que sólo algunas de las fases están presentes; por ejemplo, a temperatura tal que sólo estén presentes una fase vapor y una sola fase líquida, ó dos fases líquidas y una vapor, etc. Los posibles casos que resultan de interés son aquellos en los que :

- I.- Sólo hay fases líquidas presentes.
- II.- Se presenta sólo una fase líquida y la fase vapor.
- III.- Hay presentes más de una fase líquida y la fase vapor.
- IV.- Se encuentran presentes una fase sólida y una líquida.

Ya que en este trabajo solo se analizan equilibrios entre fases fluidas, únicamente se describirán los casos correspondientes a los incisos I, II y III.

I.- Sistemas ternarios constituidos sólo por fases líquidas.

Los diferentes comportamientos que presentan los sistemas que se forman al mezclar tres líquidos puros dependen del comportamiento de las tres mezclas binarias líquidas que pueden formarse al mezclar los líquidos puros por pares. Puede suceder que los tres líquidos puros sean totalmente miscibles por

pares para todo valor de temperatura y composición ( caso que se presenta con poca frecuencia ), ó que haya sólo miscibilidad parcial, cosa que ocurre con mayor frecuencia. Dado que la situación de miscibilidad parcial se presenta, como ya se dijo, con mayor frecuencia, procederemos a analizar y clasificar a los sistemas dependiendo de si los componentes forman uno, dos, ó tres pares de líquidos parcialmente miscibles ( 11 ).

a) Los tres componentes sólo forman un par de miscibilidad parcial.

Cuando dos de los componentes son parcialmente miscibles entre sí, y totalmente con respecto al tercero, la adición de éste último puede provocar el aumento ó disminución de la solubilidad mutua entre los que originalmente son parcialmente miscibles. Se observa un aumento de la solubilidad, cuando el tercer componente se disuelve en cantidades apreciables en ambos, y una disminución, cuando la solubilidad de éste es pequeña. Como ejemplos de sistemas que presentan este comportamiento tenemos:

- a) El sistema constituido por Tolueno, Agua y ácido acético.
- b) El sistema Cloroformo-Agua-Acido acético.
- c) El sistema formado por Anilina, Fenol y Agua.
- d) El sistema formado por los siguientes metales fundidos: Plomo, Plata y Zinc.

El diagrama a temperatura constante será en general como se muestra en la figura 4.

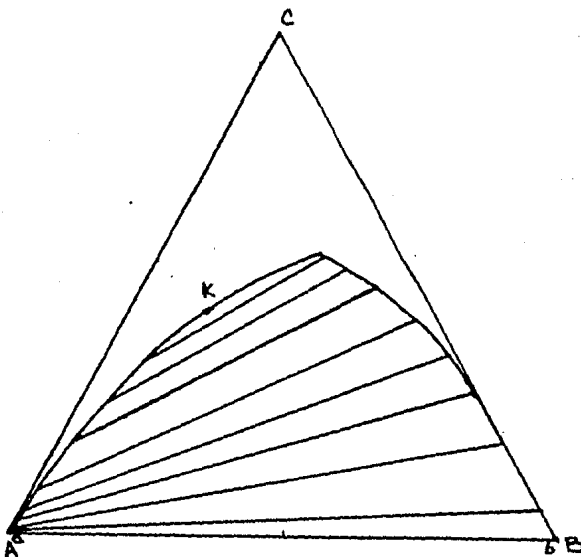


Figura 4. Diagrama triangular de un sistema en el que los componentes forman un par parcialmente miscible.

A lo largo del trabajo se representarán con las letras A, B y C a los componentes puros que constituyen una mezcla ternaria determinada. En este caso particular A y B son los componentes que presentan miscibilidad parcial; mientras que los pares A-C y B-C son miscibles en todas proporciones.

La información que se puede obtener del diagrama representado en la figura 4 es del siguiente tipo: Si se mezclan cantidades de A y B (sin agregar C) y éstas se localizan dentro del intervalo a-b, el sistema tiende a separarse en dos fases, cuyas composiciones son a y b respectivamente, independientemente de cual haya sido la composición total del sistema del que se partió. Al añadir C, en cantidades sucesivas, las dos fases en que el sistema se separa son ahora soluciones ternarias, las cuales se van volviendo no solo más ricas en C; sino que su solubilidad mutua va también creciendo; es decir, la fase a se va volviendo cada vez más rica en B y viceversa. Lo anteriormente descrito sucede hasta que se alcanza un punto en el que las diferencias en las propiedades de las fases a y b se vuelven nulas, y por lo tanto las dos fases se vuelven idénticas. Este punto se denomina punto crítico de consolubilidad, ó punto de pliegue. Si se continúa la adición de C, sólo se observará una fase. Es importante hacer notar, que lo anterior se logra sólo si la línea que une el punto de composición global y el vértice C pasa por dicho punto crítico; en caso contrario lo que se observa, es que la cantidad de una de las fases va aumentando al ir disminuyendo la otra; esto sucede, hasta que una de ellas desaparece. Ver figura 5

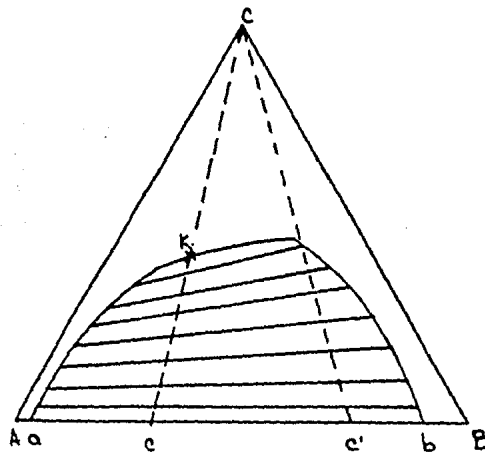


Figura 5. Diagrama que presenta el comportamiento de dos mezclas ternarias de composición global  $X_1$  y  $X_2$  frente a la adición del componente C.

La curva que delimita la zona de coexistencia de dos fases se denomina curva binodal, pues siempre hay dos valores relacionados de solubilidad que se encuentran unidos a través de líneas que reciben el nombre de líneas de reparto ó de unión. Una mezcla, cuya composición global se localice sobre una determinada línea de reparto, tenderá a separarse en dos fases, cuyas composiciones corresponden a los dos puntos unidos por la línea y que se localizan sobre la curva binodal. La relación entre las cantidades de cada fase depende de la composición global de la mezcla, y viene dada por la regla de la palanca. Ver figura 6.

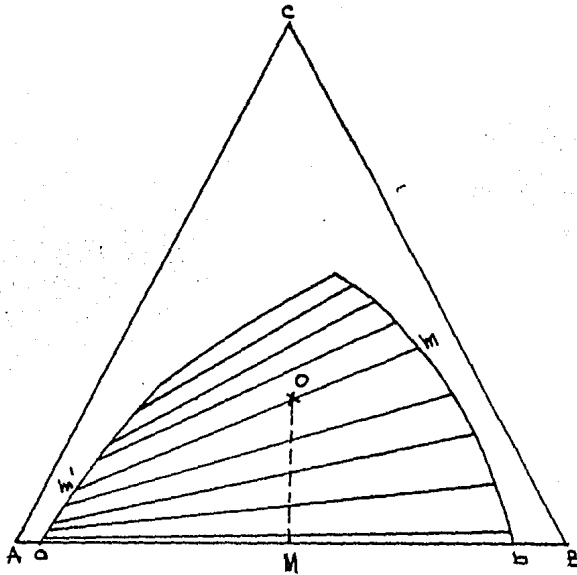


Figura 6. Curva binodal y líneas de reparto. El punto O representa la composición global de la mezcla ternaria. Los puntos m y m' representan las composiciones de las dos fases en las que el sistema se separa.

Por la regla de la palanca, aplicada al sistema representado en la figura 6 (de composición global O), tenemos la siguiente relación:

$$\frac{\text{Cantidad de fase m}}{\text{Cantidad de fase m'}} = \frac{I \cdot m' \cdot O \cdot I}{I \cdot m \cdot O \cdot I}$$

Siendo I m' O I la distancia entre el punto O y m'. De igual forma se interpreta I m O I.

Ya que al agregar el componente C al sistema heterogéneo, éste no



se reparte de igual manera en ambas fases, sino en cantidades que dependen de el coeficiente de reparto entre A y B, las líneas de reparto no son paralelas al A-B y además, debido a que el coeficiente de reparto no se mantiene constante al añadir al componente C, las líneas de reparto no son paralelas entre sí. Como consecuencia de lo anterior, la curva binodal presenta un sesgo en uno de los lados, siendo éste en el que se alcanza el punto crítico de consolubilidad.

#### Grados de libertad del sistema.

En la región que se encuentra delimitada por la curva binodal tenemos coexistencia de dos fases, y por lo tanto,  $L = 3 + 2 - 2 = 3$ . Si mantenemos la presión y la temperatura constantes, se pierden dos grados de libertad y L pasa así a tener el valor de uno, por lo que la zona de coexistencia de dos fases, tiene dimensión de uno. Fuera de la curva binodal se tiene coexistencia de una sola fase, por lo que a temperatura y presión fija  $L = 2$ , y por lo tanto, la región de coexistencia de una fase es de dimensión dos. En el punto crítico de consolubilidad se tienen dos fases en coexistencia cuyas propiedades son idénticas. Dada esta condición adicional de igualdad de propiedades se consume un grado de libertad ( se puede ver, como la introducción de una restricción que decrementa los grados de libertad del sistema ) y  $L = 0$  a temperatura y presión fijas; como consecuencia, la dimensión de dicha región es de cero, y a temperatura y presión fijas resulta ser invariante.

#### Influencia de la temperatura sobre el diagrama de composición.

Al cambiar la temperatura es de esperarse que la curva binodal sufra cambios también. Para representar estos cambios se le añade al diagrama triangular un eje perpendicular a éste, transformándolo así en un prisma. Ver figura 3. La curva binodal pasará así a ser una superficie binodal; es decir, la dimensionalidad aumenta en una unidad al permitirse que la temperatura varíe ( se elimina la restricción de que la temperatura permanezca fija ); lo mismo sucederá con cada uno de los rasgos característicos del diagrama de fases, como son las regiones de coexistencia de una y dos fases, y el punto crítico de consolubilidad.

Intuitivamente se espera que a medida que la temperatura aumenta, se requiera cada vez de una menor cantidad de C para alcanzar el punto crítico. Hay casos límites, como el representado por el sistema anilina-acetona-agua, en el que el último punto crítico de la línea de puntos críticos ( Ver figuras 7a y 7b ) ya no es ternario; sino binario, ya que se alcanza éste sobre el lado A-B del triángulo de composiciones. Lo anterior quiere decir, que la cantidad del componente C que hay que añadir para alcanzar el punto

el punto crítico ó de pliegue, es de cero ( ó muy cercana a cero ). En tal caso se dice que el sistema no presenta una temperatura crítica para el sistema ternario y se habla de un punto crítico ternario no real. Puede, sin embargo, suceder que el punto crítico ternario sea real, lo cual conduce a la existencia no sólo de un punto crítico superior, sino también uno inferior. ( Figuras 7a y 7b ).

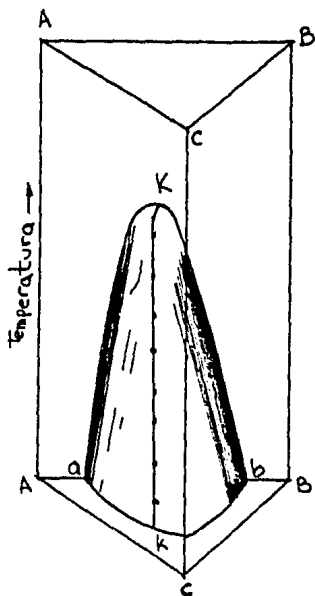


Figura 7a. Diagrama general correspondiente a un sistema en el que el punto crítico de la mezcla ternaria es binario.

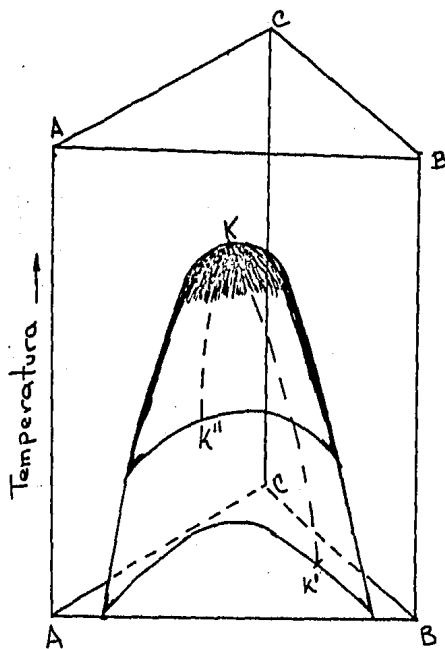


Figura 7b. Diagrama general correspondiente a un sistema en el que se tiene tanto punto crítico máximo como mínimo.

En ambas figuras ( 7a y 7b ),  $k$  representa un punto crítico de solubilidad a una temperatura dada,  $k'$  el punto crítico de solubilidad mínima y  $K$  el correspondiente de solubilidad máxima.

La influencia de la temperatura puede representarse en un diagrama bidimensional, usando para ello curvas de nivel. Tal representación consiste simplemente en la proyección de las isotermas en la base del prisma. En el caso en el que la temperatura crítica no sea real para el sistema ternario, las proyecciones dan parábolas, cuyas ramas son cortadas por uno de los lados del triángulo. ( Figura 8a ). En el otro caso, las proyecciones forman elipses que rodean al punto crítico máximo ( $K$ ). A temperaturas

más bajas que la correspondiente al punto crítico máximo, las curvas son cortadas por el lado AB de triángulo; lo anterior ocurre hasta alcanzarse la temperatura crítica mínima. ( Figura 8b ). Para cualquier valor de temperatura entre las correspondientes a los puntos k y K, los tres componentes son miscibles por pares en todas proporciones. La región de heterogeneidad se encuentra limitada por una curva cerrada que se encuentra sobre la base triangular del prisma. Fuera de la curva el sistema presenta homogeneidad. ( Figura 8b ).

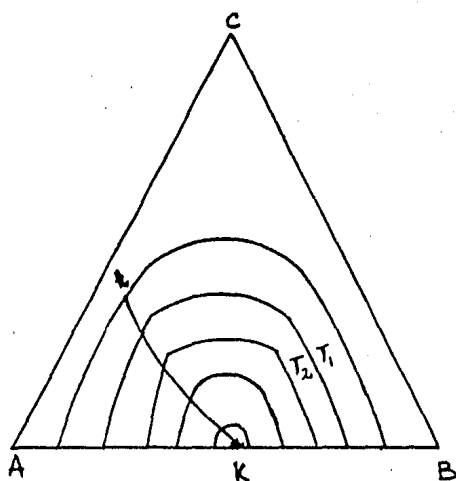


Figura 8a. Curvas de nivel a diferentes temperaturas para un sistema que presenta punto crítico ternario no real.  $T_1 < T_2$ .

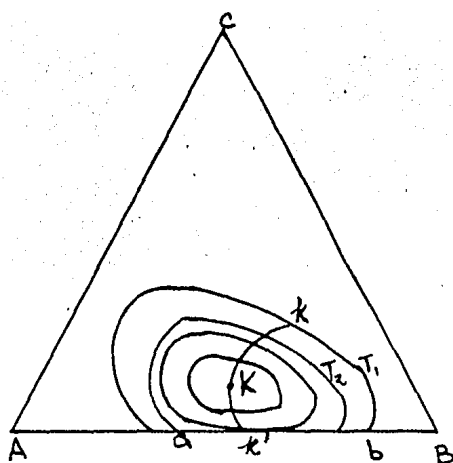


Figura 8b. Curvas de nivel a diferentes temperaturas para un sistema que presenta tanto punto crítico máximo como mínimo.  $T_1 < T_2$ .

b) Los tres componentes presentan dos pares de líquidos parcialmente miscibles.

Quando se presenta este caso, se tienen dos curvas binodales y por lo tanto dos zonas de heterogeneidad con sus correspondientes puntos críticos de consolubilidad. ( Figura 9 ). Al disminuir la temperatura las dos curvas aumentan su area hasta tocarse ó incluso traslapar. Lo anterior origina la formación de una banda de inmiscibilidad si los puntos críticos

$k_1$  y  $k_2$  coinciden; en el caso contrario, se presenta un intervalo de temperatura en el que coexisten tres fases líquidas. ( Figuras 10a y 10b ).

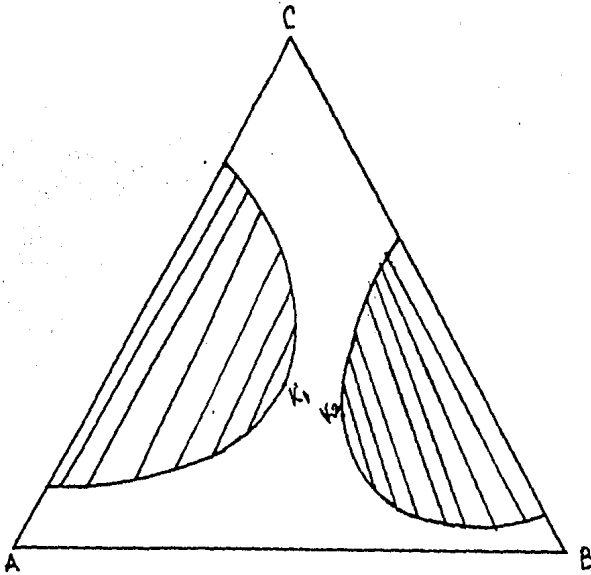


Figura 9. Diagrama de composiciones para un sistema ternario con dos pares parcialmente miscibles.

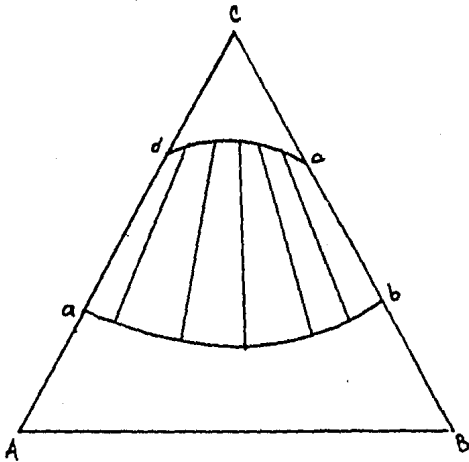


Figura 10a. Banda binodal. Los puntos críticos de ambos pares coinciden.

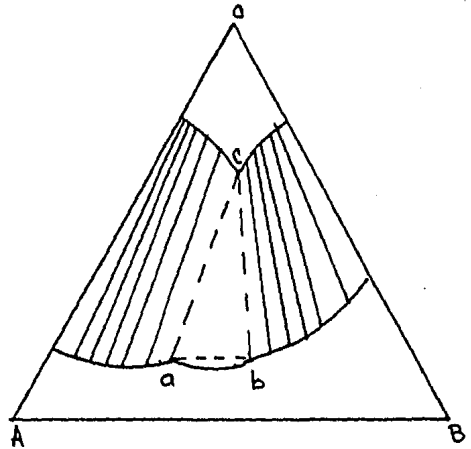


Figura 10b. Diagrama para un sistema en el que los puntos críticos no coinciden. Las composiciones del punto triple vienen dadas por a, b, y c.

El sistema Perclorato de plata-Benceno-Agua presenta un comportamiento como el previamente descrito y representado en la figura 10b.

La curva binodal puede no sólo ser consecuencia del traslape de dos regiones de inmiscibilidad; sino también presentarse por ensanchamiento de una sola curva binodal, la cual al aumentar su área alcanza a cortar un segundo lado del triángulo. Un comportamiento de este tipo lo presenta, a temperaturas menores de 67°C, el sistema Agua-Fenol-Anilina.

c) Sistemas ternarios con tres pares de líquidos parcialmente miscibles.

En este caso se tienen tres curvas binodales ( Figura 11a ), las cuales, por disminución de la temperatura, aumentan su área llegando incluso a encontrarse y traslaparse. Lo anterior implica la posibilidad de un punto triple, cuya dimensionalidad a temperatura y presión fija es de cero. Una mezcla, cuya composición se localice en el triángulo formado por los vértices a, b y c, se separa en tres fases, cuyas composiciones son precisamente las representadas por dichos vértices. ( Figura 11b ).

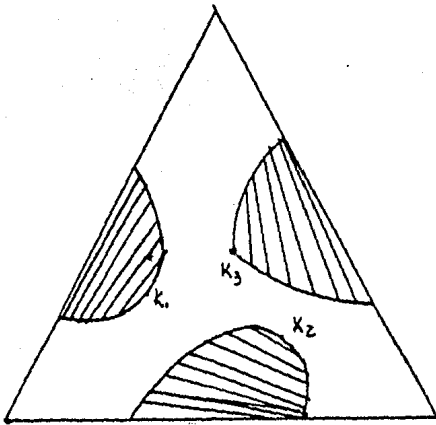


Figura 11a. Curvas binodales y puntos críticos de consolución  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$ .

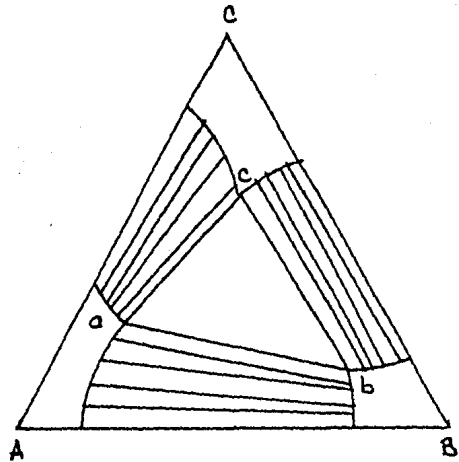


Figura 11b. Diagrama general para un sistema que presenta tres pares parcialmente miscibles y en el que las tres curvas binodales se traslapan.

Para obtener las cantidades relativas de las tres fases en coe-

xistencia se usa la regla de la palanca de forma similar a como se esquematizó en la figura 6, considerando que la distancia asociada a uno de los componentes es la distancia mas corta entre el punto que representa la composición de dicha mezcla y el lado opuesto al vértice del componente en cuestión. ( Figura 12 )

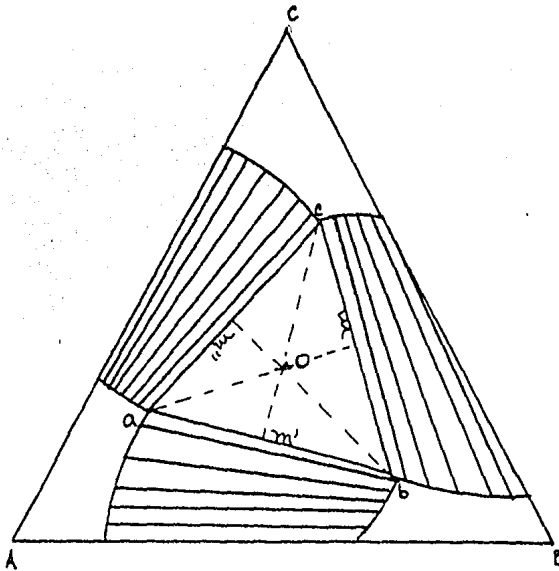


Figura 12. Cantidades relativas de las tres fases en las que se separa una mezcla de composición O.  
Cantidad de la fase c  $\frac{I m' O I}{I m O I}$ , etc.  
Cantidad de la fase a  $\frac{I m O I}{I m' O I}$

Un sistema que pertenece a este tipo es el constituido por: Agua, Eter y nitrilo succínico..

II.- Sistemas en los que se tienen tanto fases líquidas como vapor presentes.

Cuando los sistemas descritos anteriormente son sometidos a baja presión ó alta temperatura, se observa la aparición de la fase vapor, la cual debe incluirse en el análisis del sistema para describirlo totalmente.. La fase vapor puede aparecer cuando el sistema sólo presenta una fase líquida ( los tres líquidos bajo estas condiciones de presión y temperatura ya son completamente miscibles ); ó bien, cuando hay más de una de ellas presente. P Por simplicidad, y por ser una situación que con mucha frecuencia se presenta, se considerará que la fase vapor aparece cuando ya todos los componentes lí-

quidos que forman el sistema son totalmente miscibles entre sí.

Al igual que los sistemas binarios, los sistemas ternarios pueden comportarse idealmente ó presentar azeotropía ( ya sea negativa ó positiva ). Puede suceder, por otra parte, que un solo par sea el que presente azeotropía, ó haya casos en los que dos ó tres de ellos la presenten.

La representación del comportamiento de dichos sistemas se efectúa usando el diagrama con forma de prisma triangular. Debido a la aparición de la fase vapor se pierde un grado de libertad; además, la presión se vuelve una variable, cuyos cambios afectan significativamente al sistema, cosa que no ocurría cuando se tenían sólo fases líquidas.

Consideremos el caso en el que sólo se tiene presente una fase líquida y los diferentes casos a que da origen el considerar el hecho de que uno ó mas pares pueden presentar azeotropía.

1.- Sistemas en los que sólo se presenta una fase líquida.

a) Ninguno de los tres sistemas binarios presenta azeotropía.

Antes de iniciar la descripción de éstos sistemas cabe mencionar que el comportamiento de la mezcla ternaria puede predecirse en base al comportamiento de las tres binarias que se pueden formar con los tres componentes puros.

Los líquidos de un sistema en el que no se presenta azeotropía deben necesariamente ser químicamente semejantes para que las interacciones entre moléculas diferentes sea muy semejante a aquellas entre moléculas iguales ( condición de idealidad para mezclas ).

En las caras del prisma se tiene el comportamiento del sistema binario constituido por los dos componentes que forman dicho lado. En las caras se observan las curvas que encierran la coexistencia de dos fases ( fase líquida y vapor ), Ya que el pasar de una mezcla binaria a una ternaria implica el aumento de un grado de libertad para el sistema, lo que para los sistemas binarios eran curvas de coexistencia, en el sistema ternario serán superficies de coexistencia, que delimitan la zona de coexistencia de dos fases ( fases que en este caso son ternarias ). Los límites de estas superficies son las curvas que se encuentran sobre las caras del prisma. ( Figura 13 ). Los puntos que se localizan por arriba de ambas superficies representan sistemas en los que sólo hay fase vapor; mientras que los que se localizan por debajo de ambas sólo hay fase líquida presente. En ambas regiones, a presión y temperatura fija, el número de grados de libertad es de dos.

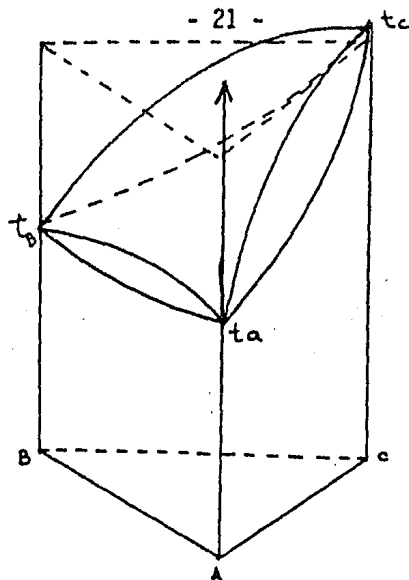


Figura 13. Diagrama de fases para un sistema ternario que se comporta idealmente. La superficie superior se denomina de burbuja y la inferior de rocío. Las temperaturas de ebullición de cada uno de los componentes puros A, B y C son  $T_a$ ,  $T_b$  y  $T_c$  respectivamente.

Un sistema, cuya composición global se encuentre en la región delimitada por las dos superficies, tiende a separarse en dos fases. La composición de cada una de las fases está dada por los puntos de intersección de una línea paralela a la base del prisma y que pasa por dicho punto, con las dos superficies de coexistencia. Tal línea paralela a la base del triángulo recibe el nombre de línea de reparto. Por la misma razón que en el caso binario, éstas no serán paralelas entre sí; aunque tienden a serlo a medida que el punto de composición global se acerca a cualquiera de las caras del prisma. En esta región se tiene un grado de libertad a presión y temperatura fijas.

Sí se analiza el comportamiento del sistema a una temperatura fija; es decir, haciendo un corte paralelo a la base del prisma, se observan dos líneas que representan la intersección del plano de corte con las superficies de coexistencia. Estas líneas se encuentran unidas por las líneas de reparto que unen a la fase líquida con la fase vapor en coexistencia. En el diagrama 14 se muestran algunas isoterms que han sido representadas en el mismo diagrama triangular.



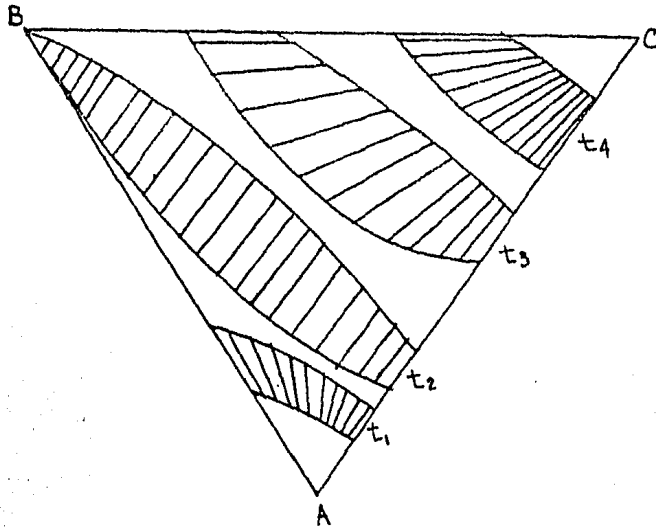


Figura 14. Isothermas a diferentes temperaturas de un sistema ternario, cuyo comportamiento es ideal.  
 $T_a < T_1 < T_2 = T_b < T_3 < T_4 < T_c$

En algunas ocasiones, el diagrama requerido es a temperatura fija y en el que se muestre el efecto de la presión sobre el sistema ( Lo anterior es necesario cuando se desea, por ejemplo, efectuar una destilación isobárica y no isotérmica ). La figura 15 muestra el diagrama correspondiente. Como es de esperar, éste es muy semejante al de la figura 13.

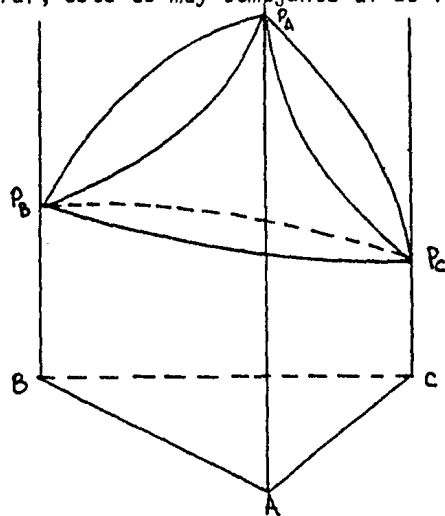


Figura 15. Diagrama a temperatura fija y en el que se muestra el efecto de la presión sobre el sistema. Las presiones de vapor de cada uno de los componentes puros es :  $P_a$ ,  $P_b$  y  $P_c$ .

b) Uno de los tres sistemas binarios presenta azeotropía.

Al igual que en el caso anterior, el modelo tridimensional consiste de dos superficies triangulares, las cuáles, debido a la presencia del azeótropo binario, no sólo se tocan en las esquinas del prisma; sino que además lo hacen en un cuarto punto (M). Esto les dará a ambas superficies la forma de un canal invertido, el cual se hace más profundo en la dirección del sistema binario que presenta la azeotropía. ( Figura 16 ).

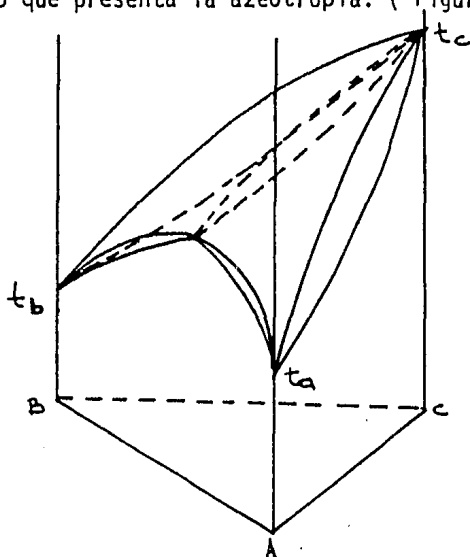


Figura 16. Diagrama a presión fija para un sistema ternario en el que uno de los sistemas binarios presenta azeotropía ( el sistema binario AB ). M representa dicho azeótropo.

En la figura 17 se representan algunas isotermas del diagrama anterior, de forma semejante a como se hizo en la figura 14.

Un ejemplo de sistema que presenta el comportamiento previamente descrito, es el constituido por: Agua, Acido fórmico y Acido acético.

La relación entre las temperaturas de los componentes puros puede variar entre sí; sin embargo el análisis y trazo del diagrama correspondiente es muy semejante a los ya trazados y sin complicaciones adicionales.

c) Dos de los sistemas binarios presentan azeotropía.

Nuevamente se tienen dos superficies triangulares, las cuáles se tocarán en dos puntos adicionales, además de hacerlo en las esquinas del prisma. Tales puntos se denominan M y N y representan a los dos azeótropos binarios. Cada superficie tiene la apariencia de un canal, cuya base corre de M a N. ( Figura 18 ).

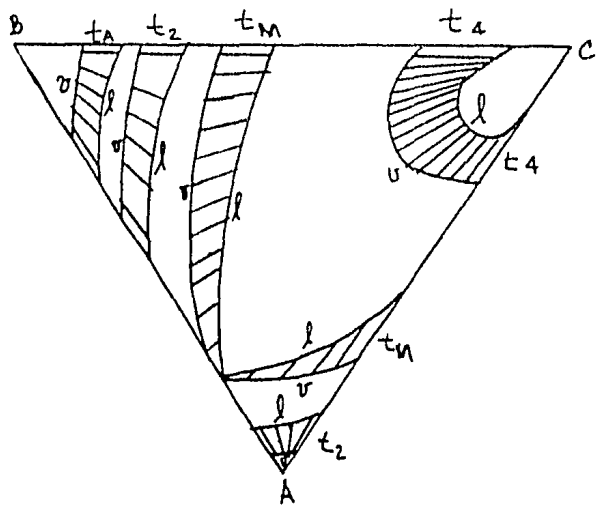


Figura 17. Isotermas a diferentes temperaturas de un sistema ternario en el cual uno de los sistemas binarios presenta un punto de ebullición máximo M.  
 $T_A < T_2 < T_M < T_C$

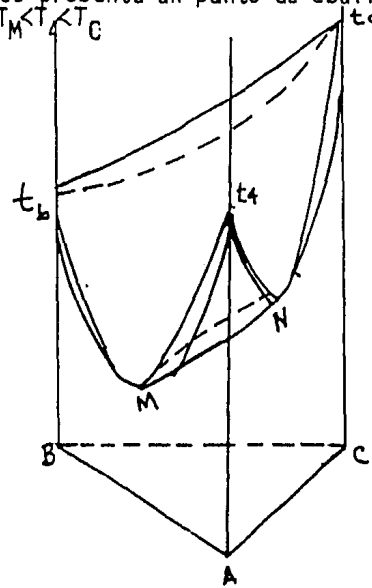


Figura 18. Diagrama a presión fija de un sistema ternario en el que dos de los sistemas binarios presentan temperaturas de ebullición mínimas  $T_m$  y  $T_n$ .

En la figura número 19 se muestran varias isotermas del diagrama anterior. En éste la relación entre las temperaturas de los componentes puros, de los puntos azeotrópicos, y de las otras isotermas consideradas es la siguiente:  $T_m < T_1 < T_n < T_b < T_a < T_2 < T_c$ .

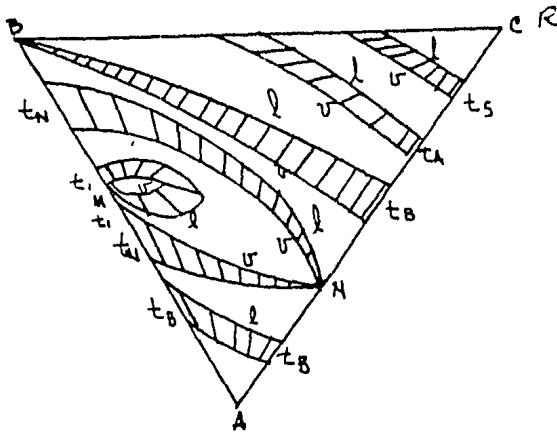


Figura 19. Isothermas a varias temperaturas del diagrama representado en la figura 18.

d) Los tres sistemas binarios presentan azeotropía.

En este tipo de sistemas se tiene la presencia de azeotropía ternaria; es decir, se tiene un líquido ternario en coexistencia con un vapor ternario de la misma composición que dicho líquido. Este tipo de comportamiento se presenta muy frecuentemente. Experimentalmente sólo se conocen sistemas que presentan puntos de ebullición mínimos. Es importante hacer notar, que la presencia de azeotropía binaria no implica necesariamente la presencia de azeotropía ternaria. El diagrama correspondiente se presenta en la figura 20.

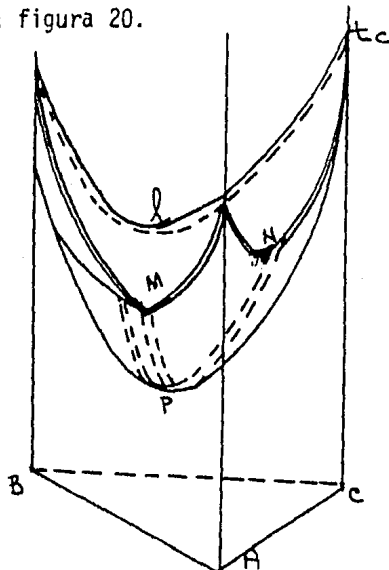


Figura 20. Diagrama para un sistema ternario en el que los tres sistemas binarios presentan azeotropía. Los puntos mínimos de ebullición son: L, M y N. P representa a el azeótropo ternario.

Nótese, que a una presión dada, el azeótropo es único; es decir, los grados de libertad que presenta el sistema en éste es cero. En este punto hay dos fases en coexistencia, por lo que  $L=3$ ; de estos tres grados de libertad hay que eliminar dos, ya que las dos fases son idénticas en composición ( dos de las concentraciones independientes en el líquido y en el vapor se vuelven idénticas, perdiéndose así dos grados de libertad ). Del grado de libertad restante hay que eliminar uno más al fijar la presión; de esta manera  $L=0$ . Algunas isothermas correspondientes a sistemas que presentan el comportamiento descrito, se presentan en la figura 21.

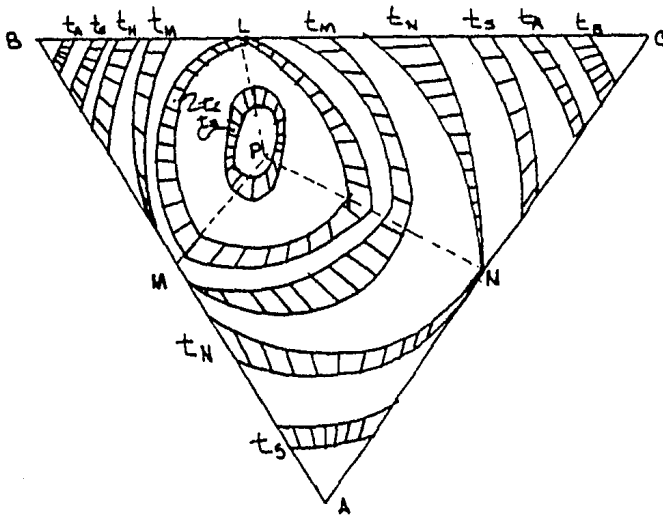


Figura 21. Isothermas correspondientes al tipo de sistema representado en la figura 20. La relación entre las temperaturas es:  $T_1 < T_p < T_n < T_m < T_l < T_a < T_b < T_c$ .

El sistema Acetona(A)-Alcohol metílico(B)-Cloruro de Isobutilo (C), corresponde a este tipo de sistemas.

2.- Sistemas en los que están presentes una fase vapor y varias fases líquidas.

Como ya se dijo anteriormente, este comportamiento se presenta, cuando las condiciones son tales, que antes de que el sistema líquido heterogéneo se vuelva homogéneo, aparece la fase vapor.

Al analizar los grados de libertad que posee un sistema, en el cual, existe la posibilidad de que las tres fases líquidas coexistan con el vapor, se tiene que  $L=1$  ( $L=3+2-4$ ), por lo que a un valor fijo de la presión la dimensión de la región de coexistencia es de cero. Cuando dos fases líquidas y la fase vapor coexisten  $L=2$ ; por lo que a presión fija se

tienen líneas de puntos triples ( $L_1-L_2-V$ ). La intersección de las líneas de coexistencia de tres fases da origen al punto cuádruple previamente mencionado. Las regiones de coexistencia de una sola fase líquida y la fase - vapor son, a presión fija, planos (ya que  $L=2$ ), cuyas intersecciones son precisamente las líneas de coexistencia de dos fases líquidas con el vapor.

Considerando los equilibrios binarios líquido-vapor, el sistema puede presentar comportamiento ideal ó presentar azeotropía. Considerando, por otra parte, los equilibrios líquido-líquido, existe la posibilidad de que los tres sistemas binarios sean parcialmente miscibles, dos de ellos ó sólo uno de ellos. Considérese el caso en el que dos de los sistemas binarios presentan miscibilidad parcial, y uno de ellos total y además comportamiento ideal respecto al equilibrio líquido-vapor. El diagrama correspondiente se muestra en la figura 22.

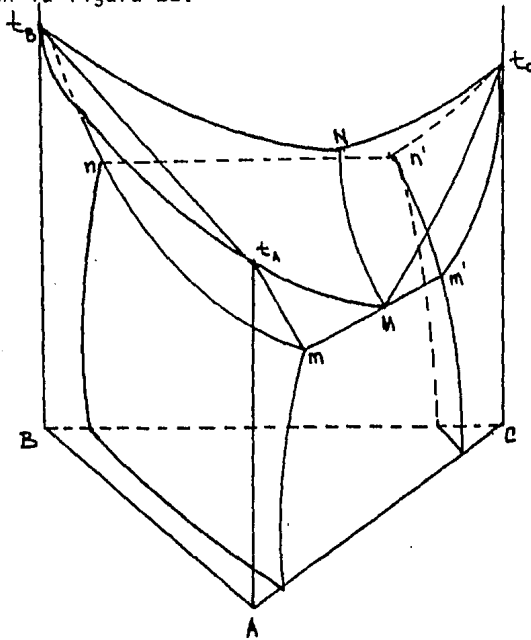


Figura 22. Diagrama a presión fija de un sistema ternario en el que dos de los sistemas binarios son parcialmente miscibles, y el que lo es totalmente se comporta idealmente respecto al equilibrio L-V.

Como es de esperar, el análisis del diagrama anterior, resulta de mayor dificultad que los realizados anteriormente; por ello resulta conveniente hacer el análisis por separado de las isotermas, en lugar de hacerlo en un solo diagrama, como se hizo en los casos anteriores.

Análisis de varias isotermas del diagrama 22.

a) A  $T < T_m$ . A temperaturas menores de  $T_m$  aún no se tiene la presencia del vapor; por lo que sólo hay equilibrio líquido-líquido. ( Figura 23 ).

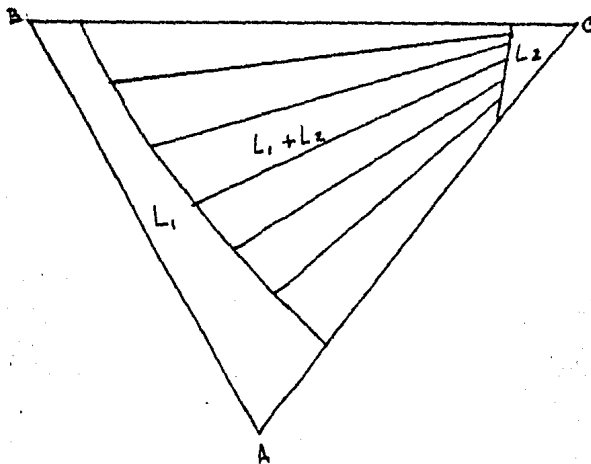


Figura 23. Isotherma a temperatura menor que  $T_m$ . Sólo se tiene equilibrio líquido-líquido.

b)  $T_m > T > T_a$ . A una temperatura entre  $T_m$  y  $T_a$ , sólo pueden formar vapor mezclas de líquidos, cuyas composiciones se encuentren cerca del lado AC del triángulo. ( Figura 24 ). El punto M, que da la composición de la fase vapor, se moverá hacia adentro a medida que la temperatura aumente. A presión y temperatura fija la región de coexistencia de tres fases es invariante.

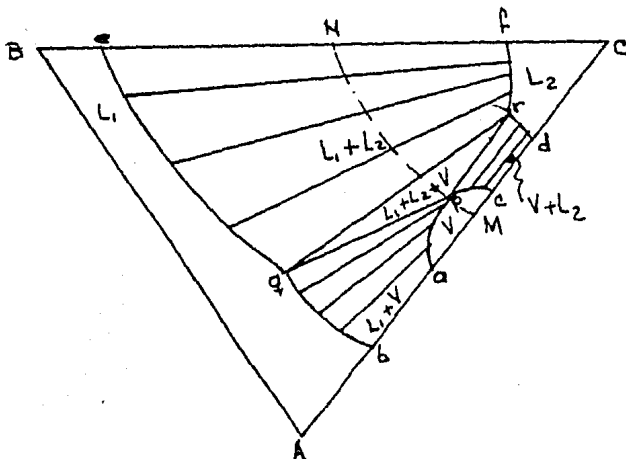


Figura 24. Isotherma a una temperatura entre  $T_m$  y  $T_a$ .

c) A medida que la temperatura aumenta, hasta llegar a  $T = T_a$ , la región de coexistencia de uno de los líquidos con el vapor se va desplazando hacia el vértice A. Cuando la temperatura es igual a  $T_a$ , las líneas de reparto tienen longitud nula en el vértice A. ( Figura 25 ).

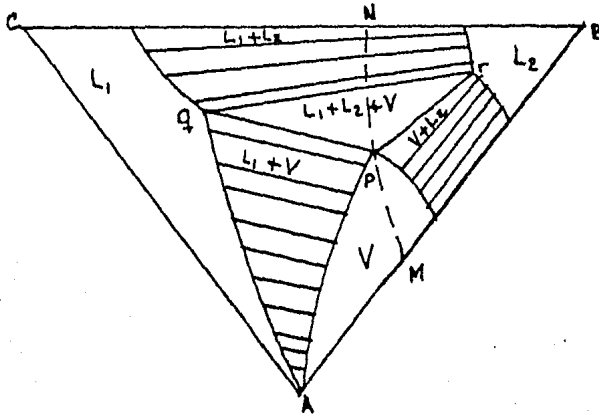


Figura 25. Isoterma a temperatura igual a la temperatura de ebullición del componente puro A,

d) A temperaturas mayores que  $T_a$  se tiene equilibrio líquido-vapor en el sistema binario BA; por lo que es posible tener coexistencia de dos fases líquidas, con composiciones cercanas al lado AB, y el vapor. ( Figura 26 ).

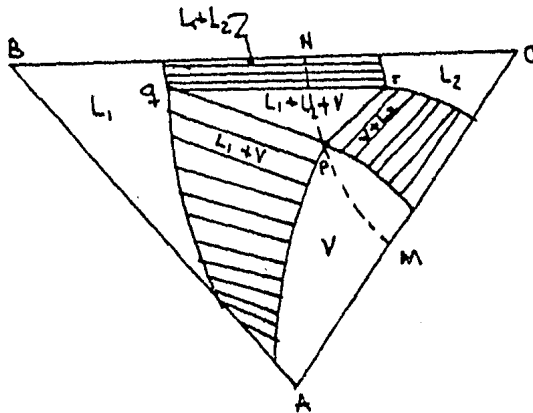


Figura 26. Isoterma a temperatura entre  $T_a$  y  $T_n$ .  $T_a$  representa la temperatura de ebullición del componente puro y  $T_n$  la correspondiente al eutéctico del sistema binario BC.



e) En la figura 27 se muestran las isoterma correspondientes a las siguientes temperaturas:  $T_1 = T_n$ ,  $T_1$  entre  $T_c$  y  $T_n$ , y  $T_2$  entre  $T_b$  y  $T_c$ . ( Figura 27 ).

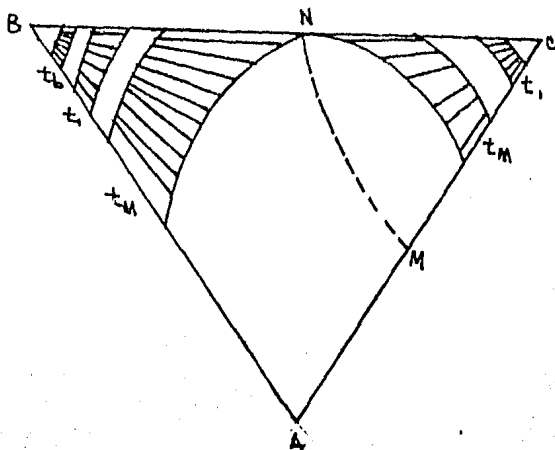


Figura 27. Isoterma a temperatura igual a  $T_n$ , y a temperaturas entre  $T_c$  y  $T_n$ , y entre  $T_b$  y  $T_c$ . Ver figura 22.

A temperatura igual a  $T_n$  los puntos p, q y r alcanzan el lado BC de igual manera que a temperatura igual a  $T_m$  salen del lado AC. Nótese también, bien, que p se va moviendo a lo largo de la línea que une a M con N. Por otra parte, el líquido designado por  $L_2$  desaparece cuando la temperatura es igual a la temperatura de ebullición del componente C; mientras que el designado con  $L_1$  lo hace al alcanzarse la temperatura de ebullición del componente puro B.

Un sistema, cuyo comportamiento es semejante al descrito es el formado por: Benceno(A), Tolueno(B) y Agua(C).

El sistema Alcohol etílico-Agua-Benceno, es un sistema de gran interés a nivel industrial, dado el uso del benceno en la deshidratación del alcohol etílico. El estudio de este sistema es; sin embargo, más complicado que los casos anteriores, ya que en éste, dos de los sistemas binarios presentan mínimos azeotrópicos y el tercero muestra un tipo de heterogeneidad eutéctica; se presenta además un punto mínimo de ebullición ternario.

Una vez que se han presentado brevemente algunos aspectos sobre los diagramas de fases de mezclas ternarias, se analizarán algunos de ellos para las mezclas binarias, por las razones ya expuestas en la introducción de este trabajo.

### CAPITULO III. MEZCLAS BINARIAS DE VAN DER WAALS.

Una mezcla ternaria puede ser considerada, como ya se mencionó anteriormente, como constituida por tres mezclas binarias; por esta razón se incluirá en este trabajo un capítulo referente a mezclas binarias, y en particular a las llamadas mezclas binarias de Van der Waals.

En general, cualquier mezcla binaria posee cuatro variables de campo que son ( 8 ): la presión (P), la temperatura (T), el potencial químico del componente uno y dos ( $\mu_1$  y  $\mu_2$  respectivamente) y tres densidades, las cuáles son, tomando como potencial a la presión, las siguientes: la densidad molar de cada uno de los componentes ( $\rho_1$  y  $\rho_2$ ) y la entropía molar ( $\bar{s}$ ). Ya que de los cuatro campos sólo tres son independientes, en la descripción del sistema sólo se necesitan tres variables de campo. En la práctica las variables más usuales para tal descripción son la presión, la temperatura y la fracción molar de uno de los componentes. Una vez que se han obtenido los diagramas de fases experimentales para mezclas binarias, éstos se clasifican en los siguientes tres grupos (2):

Clase 1: Los componentes puros presentan temperaturas críticas ( para el punto crítico líquido-vapor ) muy semejantes y los puntos críticos ( un punto crítico es el punto en el que dos ó más fases se vuelven idéntica en composición, propiedades físicas, etc. ) de éstos mismos están conectados por una línea continua de puntos críticos de la mezcla.

Clase 2: Las temperaturas críticas de los componentes puros son muy diferentes. En esta clase no existe una línea continua de puntos críticos de la mezcla que una dichos puntos.

Clase 3: Pertenecen a esta clase mezclas muy complejas, que presentan una temperatura mínima de consolución ( ésta se designa por su abreviatura LCST que quiere decir lower cosolution temperature ). Este comportamiento es consecuencia de fuertes interacciones entre los dos componentes, lo que origina un alto grado de orden en la mezcla líquida; y que por lo tanto ésta no pueda ser representada por una ecuación de estado de un solo fluido como la de Van der Waals ( 12 ).

Johannes Diderik Van der Waals fué el primero que intentó, alrededor de 1890, explicar las propiedades termodinámicas de una mezcla líquida (1), para ello supuso que una mezcla se comporta como un fluido simple ( 12 ). Cabe mencionar en este capítulo que Van der Waals realizó otras contribuciones a la ciencia de su época, entre ellas tenemos:

a) La ecuación de estado para un sistema monocomponente formulada en 1873 que lleva su nombre y que fué la primera en mostrar una justificación teórica de la línea que conecta al estado gaseoso y al líquido. Con su tesis Van der Waals mostró que es posible extender la teoría cinética de los gases, desde el gas ( en el cual la densidad es muy baja ), hasta el estado condensado ( ó de alta densidad ); es decir, el estado líquido como gaseoso puede ser descrito por una sola ecuación de estado que permite una transición continua entre uno y otro estado, cosa que no sucede entre el estado sólido y líquido, ó el sólido y gas.

La ecuación de Van der Waals es una ecuación simple semiempírica a la que llegó Van der Waals a través de un razonamiento, que si bien fué muy ingenioso, no fué basado en cuestiones estadísticas. Esta ecuación, aunque muy simple, tiene el mérito de dar una buena aproximación a las relaciones presión-volumen del sistema aún a valores de volumen menores que el de la fase condensada; sin embargo ésta no es obedecida exactamente por ningún sistema experimental.

La ecuación propuesta por Van der Waals es la siguiente:

$$(p + N^2 a/V)(V-Nb) = KT \quad \text{-----} ( 1 )$$

A presiones bajas y volúmenes grandes se puede hacer una expansión de la expresión anterior y resulta:

$$PV = NKT - \frac{N^2 a}{V} + NbP + \dots \quad \text{-----} ( 2 )$$

Haciendo la aproximación de que  $PV = NKT$  ( Siendo k la constante de Boltzman ) y sustituyendo a P en la expresión número dos, para tener una expansión del producto presión-volumen en términos de potencias del volumen, se llega a lo siguiente:

$$PV = NKT \left[ 1 + \frac{N}{V} \left( b - \frac{a}{KT} \right) + \dots \right] \quad \text{-----} ( 3 )$$

Este desarrollo se denomina desarrollo en viriales de volumen para la ecuación de van der Waals. El término  $NKT$  recibe el nombre de primer coeficiente virial y  $N^2(b-a/RT)$  el de segundo coeficiente virial.

La expresión número tres puede ser derivada teóricamente ( usando métodos estadísticos ) bajo ciertas aproximaciones y formas de evaluar a y b en términos de parámetros que se presentan en la ecuación para el potencial de interacción entre las dos moléculas ( 12 ).

A través de un tratamiento mecánico estadístico se llega a:

$$P = \frac{KT}{V} \left[ 1 - \beta/2V \right] \quad \text{-----} ( 4 )$$

Por comparación con la expresión número tres se encuentra lo siguiente:

$$\beta = 2 \left( a/KT \right) - 2b \quad \text{-----} ( 5 )$$

En donde  $\beta$  viene dada por la expresión siguiente:

$$\beta = 4\pi \int_0^{\infty} r^2 \exp(-U(r)/kT) dr \quad \text{-----} (6)$$

Como puede verse  $\beta$  está en términos del potencial de interacción entre las moléculas que constituyen el sistema; éste se denota con  $U(\vec{r})$ . La relación funcional de  $\beta$  respecto a la temperatura depende de la forma particular de el potencial  $U(\vec{r})$ .

La condición necesaria y suficiente para que se satisfaga la igualdad número cinco, es que  $U(\vec{r})$  sea sea positivo y muy grande frente a  $kT$  en algún intervalo de  $r$  y que para otros valores de  $r$  su magnitud absoluta sea mucho menor que  $kT$ . Cuando  $U(r)$  es positivo y de valor muy grande ( tendiendo a mas infinito ), el integrando de la ecuación seis es independiente de la temperatura, y por lo tanto, comparando con la ecuación número cinco,

resulta ser igual a  $-b$ . Realizando dicha integral se obtiene:

$$\beta = -4\pi \int_0^{\infty} r^2 dr = -\frac{4\pi}{3} r^3 = -\frac{4\pi}{3} V \quad \text{-----} (7)$$

Cuando  $|U(\vec{r})| \ll kT$  se expande la exponencial de la ecuación seis en series de Taylor, y así ésta viene dado por:

$$\exp(-U(r)/kT) = 1 - U(r)/kT + U^2(r)/(kT)^2 - U^3(r)/(kT)^3 \dots \text{-----} (8)$$

Aproximando a primer orden la exponencial el integrando es:  $-U(\vec{r})/kT$ . Ya que  $U(\vec{r})$  no es función de la temperatura,  $\beta$  resulta ser proporcional a  $1/T$ , obteniéndose así la otra parte de la igualdad cinco; es decir, se puede relacionar a sólo con  $a$  bajo éstas condiciones de potencial.

La ecuación más simple que satisface estas condiciones y que por lo tanto es una buena aproximación a la curva de potencial para moléculas reales es:  $U(\vec{r}) \rightarrow \infty$  para  $0 \leq r \leq r_0$  y  $U(r) = -U_0(r/r_0)^m$  para  $r_0 < r \leq \infty$ . Las moléculas que obedecen esta ley de potencial se comportan como esferas duras ( 15 ) de radio  $r_0/2$  y volúmen igual a  $(4/3)(r_0/2)^3$  que se repelen infinitamente cuando sus centros están a una distancia igual a  $r_0$  y para distancias mayores a  $r_0$  se atraen unas a otras, teniendo un potencial mutuo negativo mínimo  $U_0$  en  $r=r_0$ , siendo además  $U_0 \ll kT$ . Usando la expresión del potencial previamente mencionada se obtiene que  $a$  y  $b$  son:  $(12/m-3)U_0 v_0$  y  $4v_0$  respectivamente. El coeficiente  $12/(m-3)$  es una constante de proporcionalidad que depende de la forma del potencial atractivo determinado por  $m$ .

Nótese que no es la ecuación de Van der Waals la que se ha obtenido ( ecuación 1 ); sino la ecuación número dos, que es una aproximación a la ecuación de Van der waals. De hecho no es posible obtener a partir de métodos mecánico-estadísticos la ecuación uno, ya que ésta presenta una región de inestabilidad termodinámica, cosa que no es posible obtener por el método mos--trado brevemente.

b) La ley de estados correspondientes, que apareció en 1880. La ley de los estados correspondientes es una de las contribuciones mas valiosas de Van der Waals. Esta surgió debido a que Van der Waals tenía la convicción de que las curvas de presión de vapor para todas las sustancias deberían poder ser representadas por una misma ecuación que no dependiera de constantes características de cada una de ellas. Para lograr lo anterior, Van der Waals introdujo cantidades reducidas, dividiendo la presión, el volumen y la temperatura entre sus respectivas cantidades críticas. De esta manera pudo Van der Waals mostrar que para dos sustancias con temperatura reducida igual, la presión de vapor era proporcional a la presión crítica respectiva de cada una de ellas. En forma similar probó que para dos líquidos a temperaturas correspondientes, los coeficientes de expansión térmica eran inversamente proporcionales a la temperatura crítica respectiva. En esta forma, Van der Waals mostró como calcular cantidades desconocidas para una sustancia particular a través de las correspondientes a cualquier otra haciendo uso del principio anterior.

Si se escribe la ecuación de Van der Waals de la siguiente forma:  
$$v^3 - (kT/P + b)v^2 + av/P - ab/P = 0 \quad \text{-----} (9)$$

y se grafica la presión contra el volumen a temperatura constante, las curvas que se obtienen son de la forma presentada en la figura 28.

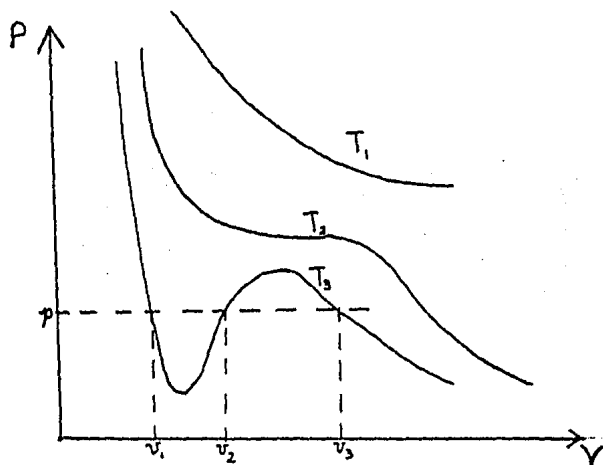


Figura 28. Isothermas de la ecuación de Van der Waals en un diagrama presión-volumen.  $T_1 > T_2 > T_3$ .

A temperaturas bajas la curva tiene un columpio; mientras que a temperaturas altas la curva es monótonamente decreciente con el volumen. Cuando se presen-

ta. el columpio, para un valor dado de presión hay tres valores reales positivos de el volúmen que son solución de la ecuación número nueve. A temperaturas para las que la curva es monótonamente decreciente sólo hay una raíz real y las otras dos son complejas. Hay un valor de temperatura a partir del cual la curva deja de presentar columpios y se vuelve monótona, tal temperatura se denomina temperatura crítica, sobre esta isoterma hay un punto que recibe el nombre de punto crítico, en el cual la primera y segunda derivada de la presión respecto al volúmen es cero. En el punto caracterizado por la temperatura, el volúmen y la presión crítica las tres raíces de la ecuación nueve son iguales y reales. Ya que las tres raíces son reales e iguales dicha ecuación debe poder ser escrita como un cubo perfecto; es decir, de esta forma:

$$(v - v_c)^3 = v^3 - 3v_c v^2 + 3v_c^2 v - v_c^3 = 0 \quad \text{-----} (10)$$

Por comparación de la ecuación diez con la nueve se desprende que:  $v_c^3 = a/P_c$ ;  $3v_c^2 = a/P_c$ ;  $3v_c = (kT/P_c) + b$  siendo  $v_c$ ,  $T_c$ ,  $P_c$  las respectivas variables críticas. De lo anterior se desprende que:  $b = v_c/3$  y  $a = 3P_c v_c^2$ . Al sustituir estos resultados en la ecuación número nueve se llega a:

$$(v/v_c - 1/3)(P/P_c + 3/(v/v_c)^2) = 8/3 (T/T_c) \quad \text{-----} (11)$$

Definiendo a las variables reducidas como ya se mencionó y sustituyendo a la presión, la temperatura y el volúmen en términos de éstas se llega a que:

$$(V_r - 1/3)(P_r + 3/V_r^2) = 8/3 T_r \quad \text{-----} (12)$$

Esta ecuación es un caso especial de la ley de estados correspondientes (en el que se definen las propiedades reducidas usando para ello muy particularmente el punto crítico), que dice que la ecuación de estado de toda sustancia normal es la misma expresada en términos de la presión, volúmen y temperatura definidas respecto a algún punto único llamado singular (1). La ley de estados correspondientes se obtiene rigurosamente de ciertas suposiciones respecto al potencial mutuo de interacción de pares (12). El principio de estados correspondientes permite relacionar las propiedades configuracionales de una sustancia con las de otra. El principio tuvo una larga historia empírica, antes de que se le diera una base teórica con los argumentos de Pitzer y Guggenheim. (18).

c) La Teoría Termodinámica de la capilaridad en 1893. Al igual que la teoría molecular de su ecuación de estado, su teoría de la capilaridad se basó en las siguientes suposiciones acerca de las interacciones moleculares; a saber, que introdujo fuerzas repulsivas de corto alcance y fuerzas atractivas débiles de largo alcance. Van der Waals no discutió la naturaleza de estas fuerzas; sin embargo, sus trabajos fueron sin duda un gran estímulo para investigación

futura en este campo. Finalmente tenemos:

e) Su trabajo sobre mezclas binarias. La estructura de la ecuación de estado para mezclas binarias, propuesta por Van der Waals tiene una estructura muy semejante a su ecuación de estado para un sistema monocomponente. ( Ecuación 13 ).

$$P = RT / ( v-b(x) ) - a(x) / v^2 \quad \text{-----} ( 13 )$$

En ésta, P= presión, T= temperatura, v= volumen molar , X= fracción molar de uno de los componentes ( ya que la suma de fracciones mol de los componentes es igual a una constante, a saber uno, una de ellas puede ser puesta en función de la otra ).y R la constante universal de los gases. El parámetro a y el b, al igual que en el sistema monocomponente, representan una medida de las fuerzas de interacción entre las partículas que forman el sistema y el volumen intrínseco de las moléculas respectivamente. Como puede verse, tanto a como b son funciones de la composición, tal dependencia se puede expresar en forma explícita considerando mezclado aleatorio de los dos componentes, obteniéndose así:

$$a(x) = (1-x)^2 a_{11} + 2(1-x)x a_{12} + x^2 a_{22} \quad \text{-----} ( 14 )$$

$$b(x) = (1-x)^2 s_{11} + 2(1-x)s_{12} + x^2 s_{22} \quad \text{-----} ( 15 )$$

$a_{11}$ ,  $b_{11}$  y  $a_{22}$ ,  $b_{22}$  son las constantes para las sustancias puras uno y dos;  $a_{12}$  y  $b_{12}$  caracterizan a la mezcla. Considerando que  $b_{12}$  es simplemente la media aritmética entre  $b_{11}$  y  $b_{22}$  (  $b_{ij}$  habla de la distancia promedio entre los centros de las moléculas tipo i y j ),  $b_{12}$  resulta ser:  $b_{12} = 1/2(b_{11} + b_{22})$  Es importante notar que un promedio semejante no es posible efectuar para obtener a  $a_{12}$  en términos de  $a_{11}$  y  $a_{22}$  (  $a_{ij}$  es el parámetro de interacción entre moléculas del tipo i y j ), ya que sería tanto como decir, que a partir de conocer como interactúan las partículas de un determinado tipo entre sí, se puede saber como interaccionarán dos moléculas de tipo diferente entre sí. Lo anterior conduciría a poder predecir el comportamiento de una mezcla, simplemente sabiendo cual es el comportamiento de las componentes puros y superponiendo dichos comportamientos; cosa que no es posible hacer.

Para determinar, que parejas de parámetros v y X a una temperatura dada corresponden a equilibrio estable de una fase homogénea y cuales conducen a separación en dos ó mas fases , Van der Waals usó los métodos termodinámicos desarrollados por Gibbs quince años atrás. Ya que el potencial libre de Helmholtz (F), depende del volumen, la temperatura y la fracción molar, resultó ser el potencial termodinámico mas apropiado para dicho propósito. Considerando lo anterior dF puede ser escrita en términos de dT, dv

y dN de la siguiente manera:

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad \text{-----} ( 16 )$$

A temperatura y número de moles constante, la ecuación diez y seis queda como:  $dF = -PdV$ , la cual al definirla por mol toma la forma:  $df = -Pdv$ ; en donde  $f$  es la energía libre de Helmholtz por mol y  $v$  el volumen molar.

Al sustituir a la presión en función del volumen molar, usando para ello la ecuación de Van der Waals, e integrando respecto al volumen se llega a la siguiente expresión para el potencial de Helmholtz a temperatura constante:

$$\psi(T, V, x) = -RT \ln(V - b(x)) - a(x)/V + RT(x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) \quad \text{-----} ( 17 )$$

De la cual se puede obtener la información termodinámica del sistema.

El trabajo de van der Waals sobre mezclas binarias recibió poca atención en los años siguientes a su formulación; y no fué sino hasta los años setentas en que dicho trabajo resurgió gracias a Van Konynenburg y Scott ( 2 ), quienes encontraron que este modelo para sistemas binarios; si bien no daba muy buenos resultados cuantitativos, rara vez daba resultados inconsistentes con el experimento; es decir, era capaz de predecir el comportamiento del sistema, por lo menos a un nivel cualitativo, con bastante certeza.

Van Konynenburg y Scott se dieron a la tarea de efectuar una clasificación de las mezclas binarias de acuerdo a los diagramas de fases que éstas presentan; en forma más explícita, dicha clasificación se efectuó de acuerdo a la naturaleza de sus proyecciones sobre el plano presión-temperatura, considerando la ausencia ó existencia de una línea de puntos críticos de la mezcla que une los puntos críticos de los componentes puros, considerando también la que haya ó no línea de puntos triples, línea de azeótropos ( ya sea positivos ó negativos ) y la forma en que la línea de puntos críticos toca la de azeótropos.

Para facilitar la manipulación de los parámetros que caracterizan a una mezcla dada y que son, a saber:  $a_{11}$ ,  $a_{22}$ ,  $a_{12}$ ,  $b_{11}$ ,  $b_{22}$  y  $b_{12}$ , Van Konynenburg y Scott definieron los siguientes parámetros:

$$\xi = (s_{22} - s_{11}) / (s_{11} + s_{22}) \quad \text{-----} ( 18 )$$

Relacionado con la diferencia en tamaños de los componentes puros.

$$\zeta = (a_{22}/s_{22}^2 - a_{11}/s_{11}^2) / (a_{11}/s_{11}^2 + a_{22}/s_{22}^2) \quad \text{-----} ( 19 )$$

Habla de la diferencia entre los puntos críticos de los componentes puros.

$$\Lambda = (a_{11}/s_{11}^2 - 2a_{12}/s_{11}s_{22} + a_{22}/s_{22}^2) / (a_{11}/s_{11}^2 + a_{22}/s_{22}^2) \quad \text{-----} ( 20 )$$

Este parámetro está relacionado con el calor de mezclado predicho por la ecuación de Van der Waals, cuando la temperatura tiende a cero y la presión a infinito ( tal estado se denomina de empaquetamiento total ) y en éste el volumen



molar de el sistema es igual al valor del parámetro b a esa composición). Los denominadores de las expresiones 19 y 20 pueden visualizarse como factores de normalización.

La ecuación de Van der Waals es una ecuación de un solo fluido ( 12 ); por lo que ésta no sirve para describir el comportamiento de un sistema en el que las fuerzas de interacción entre moléculas sea muy fuerte o cuando la diferencia entre tamaños de éstas sea muy grande. En este trabajo se supone que las moléculas tienen todas ellas tamaños iguales y además igual a uno ( $b_{11}=b_{22}=b_{12}$ ); así como que el valor de  $a_{11}$  es igual a uno. Lo anterior se puede hacer, ya que a partir de los seis parámetros que definen a la mezcla se forman sólo tres parámetros, como ya se vió anteriormente, por lo que se tiene la libertad de fijar tres parámetros. Respecto a la forma de expresar la temperatura, por simple conveniencia todas las temperaturas son referidas a la temperatura crítica del componente puro uno, la cual viene dada por la siguiente expresión:  $T_1^C = 8a_{11}/27Rb_{11}$ .

Van Konynenburg y Scott le asignaron nombres especiales a algunas mezclas, que por encontrarse en cierta región del diagrama  $\Lambda$  contra  $\zeta$  propuesto por ellos presentaban un comportamiento peculiar ( 2 ); así por ejemplo, a aquellas en las que  $a_{12}$  es igual a la raíz cuadrada del producto  $a_{11}a_{22}$ , les llamaron mezclas geométricas ( ya que el valor de  $a_{12}$  es la media geométrica de  $a_{11}$  y  $a_{22}$ ); a aquellas para las que  $\zeta=0$  les asignaron el nombre de mezclas simétricas ( el hecho de que  $\zeta=0$  quiere decir que  $a_{11}=a_{22}$ ; y que por lo tanto la interacción entre partículas del tipo uno es la misma que la correspondiente interacción entre partículas del tipo dos.

En este trabajo no se analizarán con mucho detalle cada uno de los tipos de mezclas propuestos por Van Konynenburg y Scott; sino sólo aquellos que hemos usado para el cálculo de mezclas ternarias. Refiriéndonos al diagrama en el que se muestran los diferentes tipos de mezclas ( ver figura 29 ), tenemos que las mezclas binarias usadas son:

a) Mezcla II. Completamente Geométrica ( II<sub>2</sub>-III ).

En la descripción de una mezcla completamente geométrica ( $a_{ij}^2 = a_{ii}a_{jj}$ ) hemos usado los parámetros de interacción:

$$\begin{array}{lll} a_{11} = 1.0 & a_{22} = 2.333333 & a_{33} = 2.527094 \\ a_{12} = 1.52752 & a_{13} = 1.589696 & a_{23} = 1.711380 \end{array}$$

Tres especies químicas con éstos parámetros de interacción pueden mezclarse en soluciones binarias con parámetros de interacción:

$$\begin{array}{ll} \Lambda_{12} = 0.083484 & \zeta_{12} = 0.4 \\ \Lambda_{13} = 0.098587 & \zeta_{13} = 0.432961 \end{array}$$

$$\Lambda_{23} = 0.295790 \quad \zeta_{23} = 0.71$$

Que en la notación de Van Konynenburg representan dos mezclas binarias tipo II y una del tipo III.

b) Mezcla I. ((III-HA)<sub>3</sub>).

Los parámetros de interacción usados en la descripción de esta mezcla son:

$$\begin{aligned} a_{11} &= 1.0 & a_{22} &= 1.222222 & a_{33} &= 2.333333 \\ a_{12} &= 0.555555 & a_{13} &= 0.833333 & a_{23} &= 0.888888 \end{aligned}$$

Los parámetros de interacción de las tres mezclas binarias que se obtienen al mezclar las tres especies químicas con los parámetros de interacción arriba anotados, son:

$$\begin{aligned} \Lambda_{12} &= 0.5 & \zeta_{12} &= 0.1 \\ \Lambda_{13} &= 0.5 & \zeta_{13} &= 0.4 \\ \Lambda_{23} &= 0.5 & \zeta_{23} &= 0.312490 \end{aligned}$$

Los cuales corresponden a tres mezclas binarias del tipo III-HA; de aquí que la mezcla ternaria II se denomine III-HA<sub>3</sub>.

c) Mezcla Ternaria III. ((III-HA)<sub>2</sub>-I).

En esta mezcla los parámetros de interacción son:

$$\begin{aligned} a_{11} &= 1.0 & a_{22} &= 1.222222 & a_{33} &= 2.333333 \\ a_{12} &= 0.555555 & a_{13} &= 0.833333 & a_{23} &= 7.111111 \end{aligned}$$

Los parámetros de interacción para las mezclas binarias correspondientes son:

$$\begin{aligned} \Lambda_{12} &= 0.5 & \zeta_{12} &= 0.1 \\ \Lambda_{13} &= 0.5 & \zeta_{13} &= 0.4 \\ \Lambda_{23} &= -0.3 & \zeta_{23} &= 0.312500 \end{aligned}$$

Que corresponden a dos mezclas tipo III-HA y una del tipo I.

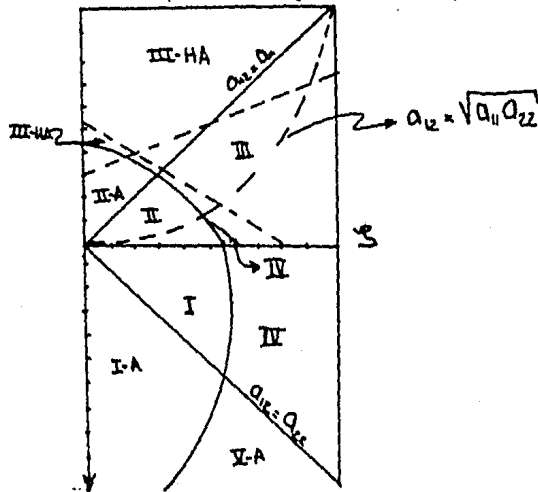


Figura 29. Diagrama contra para las mezclas binarias de acuerdo a la clasificación hecha por Van Konynenburg.

Diagramas presión reducida (Pr)-Temperatura reducida (Tr) de mezclas binarias pertenecientes a las usadas en la descripción de las ternarias:

a) Clase I-Tipo I.

Las mezclas que pertenecen a este grupo tienen una línea de puntos críticos del tipo gas-líquido, que va desde el punto crítico del componente puro uno hasta el del dos. El diagrama se ilustra en la figura 30.

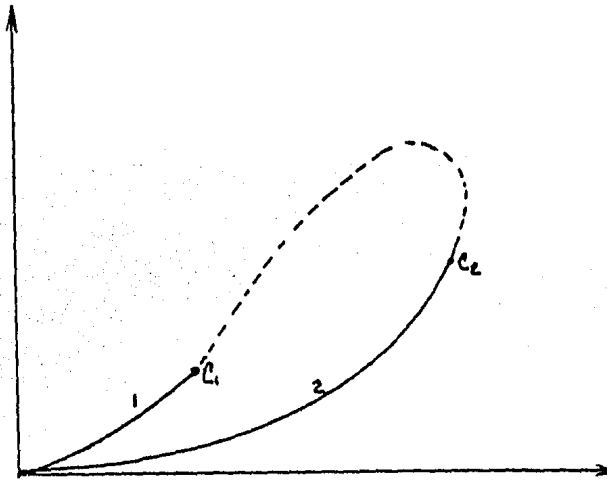


Figura 30. Diagrama Pr-Tr de una mezcla binaria clase I-tipo I. Las curvas uno y dos representan las curvas de presión de vapor de los componentes puros. La línea a trazos es la correspondiente a los puntos críticos de la mezcla.  $C_1$  y  $C_2$  representan los puntos críticos de los componentes puros.

Como puede observarse no se presenta equilibrio de tres fases. Hay muchos que pertenecen a este tipo, que es el más sencillo; entre ellos tenemos los siguientes:  $\text{CO}_2\text{-O}_2$ ,  $\text{Ar-Kr}$ ,  $\text{N}_2\text{-O}_2$  y el  $\text{C}_2\text{H}_6\text{-C}_7\text{H}_6$ .

b) Clase I-Tipo II.

En mezclas cuyo valor de  $\lambda$  es muy positivo ( calor de mezclado muy positivo ) sucede que a temperaturas suficientemente bajas siempre se tiene equilibrio líquido-líquido ( equilibrios en los que se tenga a la fase sólida presente, no son predichos por la ecuación de Van der Waals ). En este tipo de mezclas se tiene no solo la línea de puntos críticos que une los puntos críticos de los componentes puros; sino que además se presenta una segunda línea de puntos críticos del tipo líquido-líquido. Esta segunda línea se inicia en el estado denominado de total empacamiento (  $C_m$  ), y que como se

vió es el estado en el que  $P$  tiende a infinito y la composición del sistema es de 0.5, y termina en un punto denominado UCEP. El UCEP se puede ver como el punto crítico terminal ó como el punto terminal de la línea de puntos triples de la mezcla; en éste, dos de las tres fases en coexistencias se vuelven críticas; dependiendo de cuales sean las dos fases que se vuelven críticas es el nombre que se le da al UCEP. La línea de puntos triples de la mezcla continúa desde el UCEP hasta el estado correspondiente a presión y temperatura reducida igual a cero. ( Ver figura 31 ).

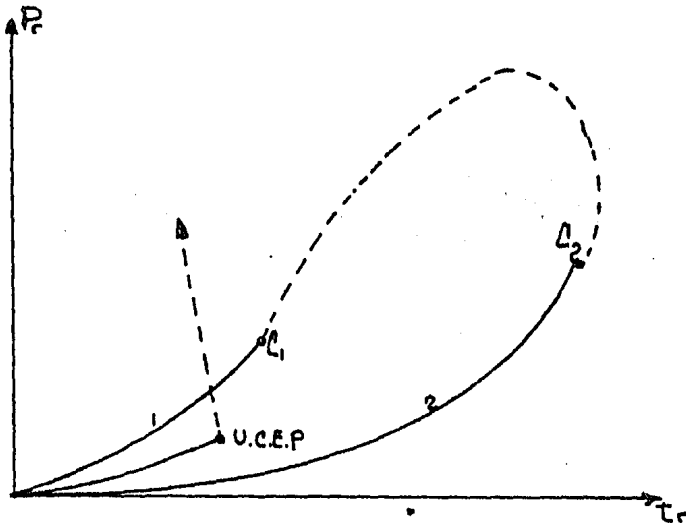


Figura 31. Diagrama  $P_r$ - $T_r$  de una mezcla clase I-tipo II. Las líneas continuas uno y dos,  $C_1$ ,  $C_2$  y la línea punteada que une a  $C_1$  y  $C_2$  representan lo mismo que en la figura 30. La línea que sale del UCEP es la correspondiente a los puntos líquido-líquido de la mezcla.

### c) Clase II-Tipo (III-HA).

Las mezclas que pertenecen a esta clase no presentan la línea de puntos críticos líquido-gas correspondientes a la mezcla. Las mezclas del tipo III-HA tienen dos líneas de puntos críticos. La primera línea va desde el punto crítico del componente uno ( $C_1$ ) hasta el UCEP ( los puntos críticos son del tipo gas-líquido ) y la segunda desde el punto crítico del componente puro dos ( $C_2$ ) hasta el de total empacamiento ( $C_m$ ) ( los puntos críticos son líquido-líquido y gas-líquido, dependiendo de cuales sean los parámetros de la mezcla en forma mas específica ). Se tiene también una línea de puntos triples que va desde el UCEP hasta el punto correspondiente a presión y temperatura reducida igual

a cero. La línea de puntos triples se presenta a temperaturas más bajas que las curvas de presión de vapor de los componentes puros, produciéndose como consecuencia el fenómeno de heteroazeotropía; de ahí que las mezclas que pertenecen a este tipo se designen por III-HA. La figura 32 muestra el diagrama Pr-Tr correspondiente.

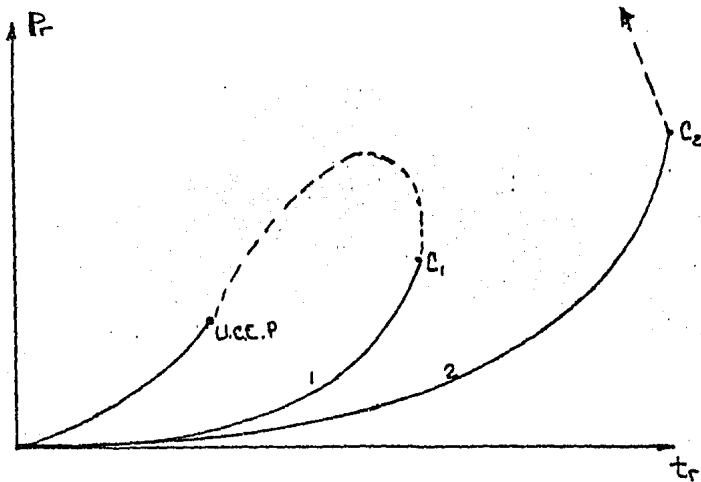


Figura 32. Diagrama Pr-Tr de una mezcla clase II-tipo III-HA. Las líneas continuas, punteadas,  $C_1$ , U.C.E.P. y  $C_2$  representan lo mismo que en las dos figuras anteriores.

#### d) Clase II-Tipo III.

Las mezclas del tipo III-HA y III presentan un comportamiento muy semejante; la diferencia esencial radica en que la línea de puntos triples se encuentra entre las curvas de presión de vapor de los componentes puros, para las mezclas tipo III; mientras que para las del tipo III-HA se encuentra a la izquierda de ambas. De lo anterior se puede ver, que para una presión, menor que la correspondiente al punto crítico del componente puro uno, la temperatura de ebullición del componente uno puro es menor que la correspondiente al punto triple, y ésta a su vez menor que la temperatura de ebullición del componente dos puro. Como consecuencia de lo anterior, en mezclas de este tipo no se presenta el fenómeno de heteroazeotropía. ( Ver figura 33 ).

Los sistemas analizados, a excepción del tipo I, que presenta miscibilidad total y en el que por lo tanto no hay equilibrio de tres fases, presentan inmiscibilidad. Por el hecho de presentar inmiscibilidad total, las curvas binodales ( haciendo referencia al diagrama triangular de composiciones ) es muy amplia, originando por lo tanto, que la zona de coexistencia de

una y dos fases sea muy reducida. Mas adelante, cuando se analicen los resultados del trabajo, se tratará con mayor detalle este punto.

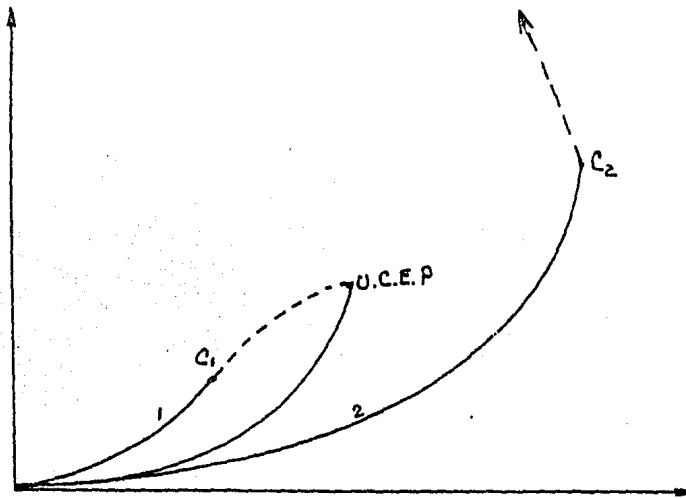


Figura 33. Diagrama Pr-Tr de una mezcla binaria clase II-Tipo III. Para el significado de  $C_1$ ,  $C_2$ , UCEP, etc, ver figuras anteriores.

En este capítulo sólo se mencionan los rasgos que son de interés para nosotros, como lo son la presencia ó no de puntos triples, el tipo de punto crítico terminal que presente la mezcla (UCEP), el número de líneas de puntos críticos que presente la mezcla, etc.; en caso de que se desee mayor información al respecto, consultar la bibliografía original, que es la número dos.

Una vez analizado el comportamiento de algunas de las mezclas binarias, se pasará a la parte de cálculos en la que quedará claramente ilustrada la utilidad de partir de la información proporcionada por las binarias, para efectuar el estudio de las mezclas ternarias.

## CAPITULO IV. CALCULOS.

Como ya se mencionó en el Capítulo I, los diagramas que se usan para representar el comportamiento de un sistema binario ó ternario son: Para una mezcla binaria diagramas  $\rho_1 - \rho_2$  y  $\mu_1 - \mu_2$ ; para una ternaria  $\rho_1 - \rho_2 - \rho_3$  y  $\mu_1 - \mu_2 - \mu_3$ . Donde  $\rho_i$  representa la densidad molar del componente  $i$ -ésimo,  $\mu_i$  el potencial químico de éste mismo componente y  $\beta=1/kT$ , siendo  $k$  la constante de Boltzman.

La determinación de dichos diagramas de fases requiere del conocimiento de las parejas ( $\rho_1, \rho_2$ ) y ( $\beta\mu_1, \beta\mu_2$ ) de coexistencia de fases. Para este cálculo se determina primero el intervalo de valores de las densidades para las cuales el sistema presenta estabilidad termodinámica.

La condición de estabilidad termodinámica puede expresarse usando cualesquiera de los potenciales termodinámicos como son: La energía libre de Helmholtz, la energía libre de Gibbs, la entalpía y la entropía ó la energía interna del sistema. En todos ellos un estado de equilibrio se caracteriza por cumplirse que la primera diferencial es igual a cero; si además ha de pedirse que este estado corresponda a un estado de equilibrio estable la segunda diferencial debe ser mayor que cero, a excepción de... el caso de la entropía en la que un estado de equilibrio estable se caracteriza porque  $d^2S < 0$ . Cada uno de los potenciales se diferencia de los demás por las variables naturales de que éste dependa explícitamente; así la energía interna depende del volumen, de la entropía y de los números de moles de cada uno de los componentes del sistema; la energía libre de Gibbs tiene como variables naturales a la presión, a la temperatura y al número de moles de cada componente; la entalpía es función de la entropía, de la presión y del número ó números de moles de los componentes que forman el sistema; la energía libre de Helmholtz depende de el volumen, de la temperatura y de los números de moles de cada uno de los componentes ( Todos estos potenciales se obtienen a partir de transformadas de Legendre de la energía interna ( 13 ). ) y la entropía es una función de la energía interna, el volumen y el número de moles; ésta se obtiene por un simple despeje de la entropía de la expresión de la energía interna. Por lo general, los potenciales termodinámicos energía libre de Gibbs y Helmholtz son los mas usados, ya que dependen de variables fácilmente manipulables desde el punto de vista experimental.

El potencial termodinámico que se usa para determinar estados de equilibrio es la energía libre de Helmholtz. Usando dicho potencial las con-

diciones de equilibrio estable son:

$$df = 0 \quad \text{-----} (21)$$

$$d^2f(\rho_1, \rho_2) > 0 \quad \text{-----} (22)$$

Siendo  $f=F/V$  la densidad de energía libre de Helmholtz.

A constante ( a temperatura constante ), se tiene:

$$d^2f = (\partial\mu_1/\partial\rho_1) \left(\frac{d\rho_1}{\rho_1}\right)^2 + 2(\partial\mu_1/\partial\rho_2) \frac{d\rho_1}{\rho_1} \frac{d\rho_2}{\rho_2} + (\partial\mu_2/\partial\rho_2) \left(\frac{d\rho_2}{\rho_2}\right)^2 \quad \text{-----} (23)$$

Para una mezcla binaria del tipo Van der Waals, el potencial químico correspondiente al i-ésimo componente viene dado por la siguiente relación (..13 ):

$$\beta\mu_i = \text{Ln}(\rho_i/(1-s_1\rho_1-s_2\rho_2)) + s_1(\rho_1+\rho_2)/(1-s_1\rho_1-s_2\rho_2) - 2\beta\sum_j a_{ij} \rho_j \quad \text{-----} (24)$$

Siendo  $s_j$  el tamaño asociado a una molécula ( de acuerdo al modelo usado, la molécula es lineal, y más precisamente  $s_j$  se refiere a la longitud de dicha molécula ) del tipo "i", y  $a_{ij}$  el parámetro de interacción entre dos partículas, una del tipo "i" y otra del tipo "j".

Volviendo a la ecuación 23, la condición de estabilidad es tal, que  $d^2f$  sea positiva para cualquier variación de  $\rho_1$  y  $\rho_2$ ; es decir, que  $d^2f$  sea definida positiva. Para determinar las condiciones que necesitan satisfacerse para que tal cosa suceda, se expresa a  $d^2f$  en términos de los cuadrados de las diferenciales de unas nuevas variables, que se definen, en términos de las anteriores (  $\rho_1$  y  $\rho_2$  ) y las derivadas parciales de los potenciales químicos respecto a las densidades, para que suceda precisamente el que  $d^2f$  se exprese en términos de los cuadrados de dichas diferenciales. Ya que los cuadrados de las diferenciales son siempre positivos, para que  $d^2f$  sea siempre positiva lo que se tiene que pedir es que los coeficientes de éstas lo sean también. Propongamos el siguiente cambio de variable:

$$d\eta_1 = f_{11}d\rho_1 + f_{12}d\rho_2 \quad \text{-----} (25)$$

Siendo  $f_{ij} = \partial\mu_i / \partial\rho_j$ .

Elevando al cuadrado la ecuación número veinticinco se tiene:

$$(d\eta_1)^2 = f_{11}^2(d\rho_1)^2 + 2f_{11}f_{12}d\rho_1d\rho_2 + f_{12}^2(d\rho_2)^2 \quad \text{-----} (26)$$



Sustrayendo de la expresión número veintiseis el término  $f_{12}^2 d^2 \rho_2 / f_{11}$  y comparando esta expresión con la correspondiente a la número veintitres, se puede ver claramente que para tener a  $d^2 f$  sólo hace falta agregar el siguiente término:  $f_{22} (d \rho_2)^2$ . Introduciendo el cuadrado de la diferencial de la nueva variable que hemos definido de acuerdo a la expresión número veinticinco, se tiene la siguiente expresión para  $d^2 f$ :

$$d^2 f = (d \eta_1^2 / f_{11}) + (f_{22} - f_{12}^2 / f_{11}) (d \rho_2)^2 \quad \text{-----} (27)$$

Siendo, como ya se mencionó,  $f_{ij}$  la derivada del potencial químico correspondiente al  $i$ -ésimo componente respecto a la  $j$ -ésima densidad.

Cabe hacer notar, que en forma equivalente se podría haber propuesto el siguiente cambio de variable:

$$d \eta_2 = f_{22} d \rho_2 + f_{12} d \rho_1 \quad \text{-----} (28)$$

En tal caso, el resultado al que se hubiese llegado sería el siguiente:

$$d^2 f = (d \eta_2^2) / f_{22} + (f_{11} - f_{12}^2 / f_{22}) (d \rho_1)^2 \quad \text{-----} (29)$$

Para mayor información sobre estabilidad química consultar el capítulo correspondiente a equilibrio y estabilidad química del libro citado en la bibliografía con el número 17.

Una vez que se tiene a  $d^2 f$  expresada en términos de los cuadrados de la diferenciales de  $\eta$  y  $\rho_2$  ( ecuación número número veintisiete ó veintinueve ), resulta muy claro que para que  $d^2 f$  sea definida positiva los coeficiente de  $d^2 \eta$  y  $d^2 \rho_2$  ó  $d^2 \rho_1$  deben ser positivos; así las condiciones de estabilidad a las que se llegan son las siguientes:

$$f_{11} > 0 \quad \text{y} \quad f_{22} - f_{12}^2 / f_{11} > 0 \quad \text{-----} (30)$$

$$\text{ó} \quad f_{11} > 0 \quad \text{y} \quad f_{22} f_{11} - f_{12}^2 > 0$$

En forma análoga se obtienen los relacionados con la ecuación 29.

**Curva espinodal:**

El conjunto de valores  $( \rho_1, \rho_2 )$  que hacen que se satisfaga la

la igualdad a cero en la expresión 7 ( ó 9 ) forman lo que se denomina curva espínodal que separa la región de estabilidad de la de no estabilidad. Recordando que se tiene coexistencia de fases sólo en la región de estabilidad del sistema, la búsqueda ya sea de puntos de coexistencia de dos, tres ó cuatro fases se restringe a tal región; como puede verse, el cálculo de la curva espínodal resulta de gran utilidad para restringir la zona de búsqueda.

El cálculo de la curva espínodal se efectúa de la siguiente manera: Se hace una partición del eje  $\rho_1$  ( en forma totalmente equivalente se podría hacer la partición del eje  $\rho_2$  ), se toma cada uno de los puntos de dicha partición y se calcula el valor de  $d^2f$  para todos los posibles valores de  $\rho_2$  ( o de  $\rho_1$  si se hubiese hecho la partición del eje  $\rho_2$  ), una vez que se detecta un cambio de signo en ésta se efectúa una bipartición hasta encontrarse los valores de  $\rho_1$  y  $\rho_2$  que hacen que se cumpla la igualdad a cero con una precisión de  $10^{-6}$ . Una vez que se hace lo anterior con cada uno de los puntos de la partición, se hace una nueva partición; pero ahora sobre el otro eje. El proceso se repite nuevamente.

Con los valores de las densidades correspondientes a la curva espínodal se calcula el valor del potencial químico de cada uno de los componentes del sistema, usando para ello la expresión 24. Con ésta información es posible el trazo de la curva espínodal tanto en el espacio  $\rho_1 - \rho_2$  como  $\mu_1 - \mu_2$ .

Las curvas espínodales tienen formas muy diversas dependiendo del tipo de mezcla de que se trate ( según clasificación hecha por Scott y Konyenburg de las mezclas binarias tipo Van der Waals ). Un tipo frecuentemente encontrado es el siguiente: ( Figuras 34.y 35 ).

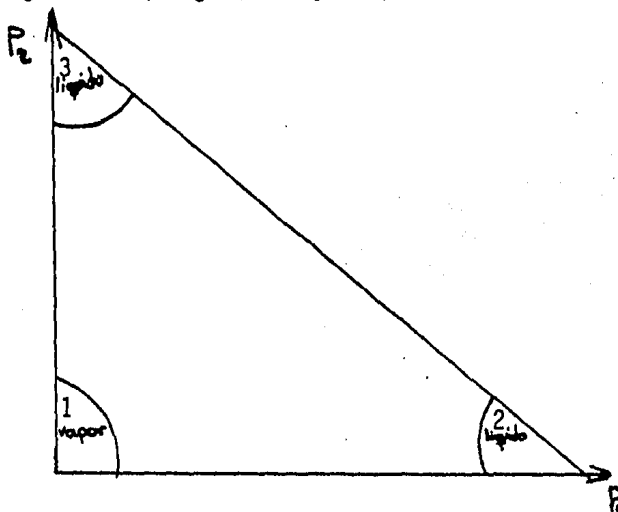


Figura 34 : Curva espínodal en un diagrama  $\rho_1$  y  $\rho_2$  .

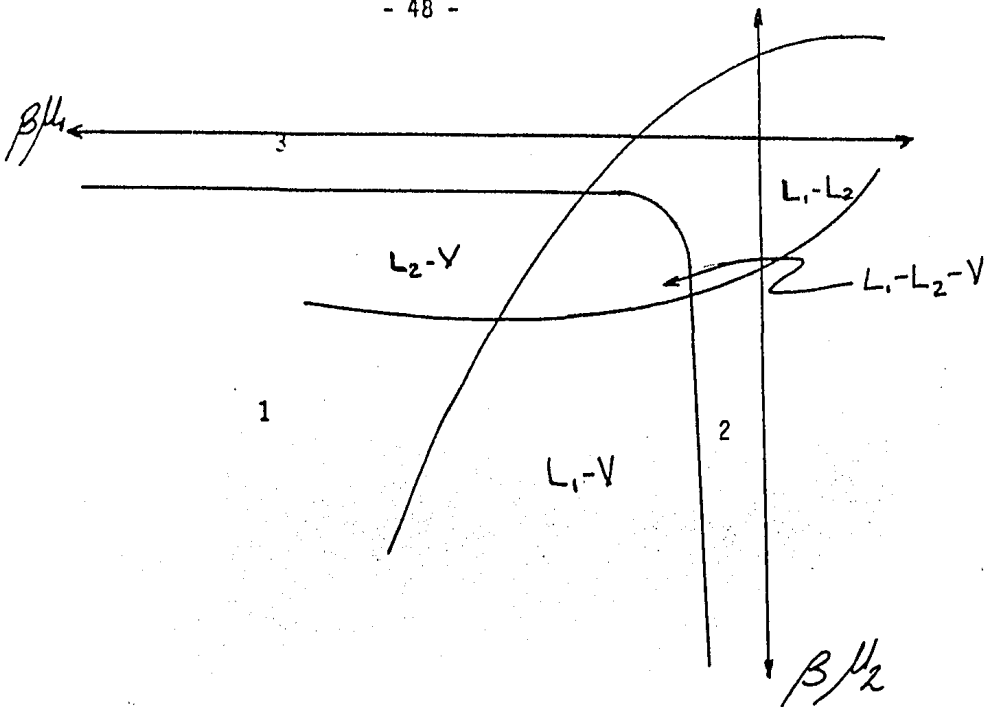


Figura 35: Curva espinodal en un diagrama  $\mu_1 - \mu_2$ .

La zona marcada con el número uno, en ambos diagramas, representa la zona en la cual estados con  $\rho_1$  y  $\rho_2$  pequeñas son estables ( dado que las densidades correspondientes a estos estados son bajas se le denomina a dicha fase, fase vapor ); las zonas marcadas con 2 y 3, corresponden a estados estables ricos en densidad uno y dos respectivamente, por lo que se denominan líquidos uno ó dos, según sean ricos en densidad uno ó dos.

La posibilidad de coexistencia de fases se presenta en aquellas regiones en las que simultáneamente dichas fases son estables. Observando la curva espinodal en el espacio de los potenciales químicos ( Figura 35 ), la región en la que hay posibilidad de coexistencia de dos fases es aquella que queda limitada por las curvas espinodales de las dos fases en coexistencia; en este caso resultan ser tres regiones. La región en la que hay posibilidad de coexistencia de tres fases es la región en la que las tres regiones de posibilidad de coexistencia de dos fases traslapan.

El conocimiento de la curva espinodal para la mezcla ternaria no es necesario, ya que los puntos triples y cuádruples de ésta se pueden obtener a partir del conocimiento de los dobles y triples de las terns binarias que se pueden formar al combinar los tres componentes puros que forman la ternaria.

Una vez que se tiene la curva espínodal se procede al cálculo de las parejas  $(\rho_1 - \rho_2)$  y  $(\mu_1 - \mu_2)$  de coexistencia de fases. La búsqueda de dichas parejas se restringe a la zona en la que hay posibilidad de coexistencia de fases y que se analizó previamente con la ayuda de la curva espínodal. A una temperatura fija ( $\beta$  fija) lo que se anda buscando es una línea de coexistencia líquido uno-líquido dos, una de coexistencia líquido uno-vapor y una de coexistencia líquido dos-vapor; así como un punto de coexistencia líquido uno-líquido dos-vapor.

Las condiciones que deben satisfacerse para las fases  $\alpha, \beta, \dots, \gamma$  en coexistencia son la igualdad de potenciales del  $i$ -ésimo componente, la temperatura y la presión entre fases; es decir:

$$\begin{aligned} \rho^\alpha &= \rho^\beta = \dots = \rho^\gamma \\ T^\alpha &= T^\beta = \dots = T^\gamma \\ \mu_1^\alpha &= \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^\gamma \\ \mu_2^\alpha &= \mu_2^\beta = \dots = \mu_2^\gamma \end{aligned}$$

La igualdad de densidad de potencial gran canónico ( $\Omega$ ), se pide indirectamente al pedir igualdad de presiones, ya que:  $P_i = -\omega, (\omega = \Omega \cdot V)$   
El cálculo de regiones de coexistencia se efectúa a una temperatura dada.

Los programas con los cuales se hace el cálculo de las regiones de coexistencia se fundamentan en la siguiente idea. Dados  $i$  puntos ( un punto para cada fase en coexistencia ), que se localizan en la regiones de estabilidad, se calculan los valores de la densidad de potencial gran canónico ( la energía asociada a cada uno de ellos ) y se comparan entre sí: Si el valor de la densidad del potencia gran canónico es la misma para cada uno de los puntos ( y por lo tanto para cada una de las fases ), los valores de  $\rho_1, \rho_2, \mu_1, \mu_2$  correspondientes a cada punto son los de coexistencia de fases buscados; en el caso contrario, se prosigue con la búsqueda. Tal continuación de la búsqueda consiste en pasar una línea ( cuando lo que se buscan son puntos dobles ) ó un plano ( para encontrar equilibrio de más de dos fases ) por los puntos mínimos de  $\Omega$  e ir moviendo ésta ó éste, hasta que todos los mínimos en energía sean iguales, tal cosa se logra a través de pedir que los potenciales químicos sean iguales entre las fases en coexistencia.

La expresión correspondiente para la densidad de potencia gran canónico, en función de las densidades, los parámetros de interacción entre partículas, la temperatura y el tamaño de partículas es la siguiente:

$$V\Omega = - \sum_i \rho_i \ln(1 - \sum_j s_{ij} \rho_j) - \sum_i \rho_i \ln(1 - \rho_i) - \beta ( a_{11} \rho_1^2 + a_{22} \rho_2^2 + a_{33} \rho_3^2 + 2a_{12} \rho_1 \rho_2 + 2a_{13} \rho_1 \rho_3 + 2a_{23} \rho_2 \rho_3 ) - \sum_i \mu_i \rho_i \quad (31)$$

La forma de calcular los equilibrios dobles, triples, etc. no es única. Furman, Dattagupta y Griffiths muestran una forma alterna, usando para ello el potencial ó energía libre de Gibbs ( 14 ). En el modelo presentado por éstos hay coexistencia de fases cuando la energía libre de Gibbs alcanza su valor mínimo en más de un punto en el diagrama triangular de composiciones; es decir, cuando hay un plano tangente a la superficie de energía que pasa por los puntos en cuestión y que se encuentra siempre abajo de dicha superficie para todos los otros puntos. Como se puede ver, las ideas fundamentales son las mismas y se reducen a encontrar mínimos simultáneos en el potencial termodinámico, cuál sea el potencial usado y la forma de encontrar dichos mínimos es lo que establece las diferencias entre uno y otro método.

## CAPITULO V. RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos para cada una de las mezclas ternarias, haciéndose, paralelamente a dicha presentación, un análisis de los resultados, para lo cual se hará referencia al capítulo II. Finalmente se darán las conclusiones de este trabajo.

Los resultados se dan a través de tablas que aparecen, junto con las gráficas correspondientes, al final del trabajo.

El análisis de los resultados de la primera mezcla ( III-HA )<sub>3</sub> se hará con mayor detalle que el correspondiente análisis para las otras dos; ya que el análisis en los tres casos es muy semejante, y se espera éste primero sirva de modelo para los siguientes sistemas; sin embargo, se hará mayor énfasis en los rasgos característicos de cada mezcla y que las diferencian entre sí.

### Mezcla ( III-HA )<sub>3</sub>.

Como se hace en el capítulo II, se empezará por analizar el comportamiento que presentan los sistemas binarios que se pueden formar al mezclar por parejas los tres componentes que constituyen la mezcla ternaria, y posteriormente se analizará el comportamiento de la ternaria.

Como ya se mencionó en el capítulo III, las mezclas binarias que se le pueden asociar a la ternaria son todas ellas del tipo III-HA. Estas mezclas presentan una línea de puntos triples desde presión y temperatura reducida igual a cero hasta el punto crítico terminal ( UCEP ), en el que dos de las tres fases se vuelven idénticas en composición y propiedades. El comportamiento temperatura-composición ( obtenido a partir del correspondiente diagrama presión-temperatura reducida y que se ilustra en la figura 30 ), se muestra en la gráfica número uno. Como puede observarse, estos sistemas presentan heteroazeotropía. En las gráficas número dos, tres y cuatro se presenta el punto triple de cada una de las mezclas binarias en un espacio de densidades a diferentes temperaturas. Los vértices de los triángulos en estos diagramas, representan las  $P_{0i}$  de partículas del tipo uno y dos de cada una de las fases en coexistencia. La fase con valor grande ( alrededor de uno ) de densidad de partículas del tipo "i" se denomina líquido "i"; mientras que aquella en la que los valores de las densidades son bajos se le llama fase vapor. Nótese que la razón de asignar estos nombres es en cierta forma por conveniencia. Como puede apreciarse en estas gráficas, a medida que la temperatura aumenta, una de las fases líquidas y la fase vapor se van volviendo críticas, hasta volverse idénticas en el valor de temperatura correspondiente al punto crítico terminal. Ya que las mezclas binarias presentan una línea de equilibrio de tres fases, que termina en un pun-

to crítico líquido-vapor, y en el que el sistema binario 1-2 es en el que primero se alcanza dicho punto crítico: ( que en este caso concreto es líquido uno-vapor ), se espera que la mezcla ternaria presente equilibrio de cuatro fases desde valores de presión y temperatura reducida igual a cero, hasta el punto crítico terminal, y que dicho punto crítico sea del tipo líquido uno-vapor. Arriba de la presión y temperatura reducida que le corresponde al punto crítico, sólo se tiene coexistencia de tres fases, y es consecuencia de que el punto crítico es un punto crítico simple. Cuando dos de las cuatro fases se vuelven críticas, el punto, como se acaba de mencionar, es simple; puede, sin embargo, suceder que tres de las cuatro fases se vuelvan simultáneamente críticas, denominándose en tal caso a dicho punto, punto tricrítico y a presión y temperatura reducida mayor que la crítica sólo hay coexistencia de dos fases; de igual manera que en el caso en el que las cuatro fases se vuelvan críticas dos a dos y en el que el punto crítico recibe el nombre de punto crítico doble. Lo anterior se observa en las gráficas número cinco ( en el espacio de densidades ), seis ( diagrama de composiciones ), y la siete ( diagrama de potenciales químicos ), para la mezcla ternaria. La gráfica número cinco es la equivalente a la gráfica número dos, tres ó cuatro para las mezclas binarias, en el caso de las ternarias. En ésta, los vértices del tetraedro representan las densidades de partículas del tipo uno, dos y tres correspondientes a las cuatro fases en coexistencia. Claramente se observa, que el punto crítico terminal, como se había predicho, es del tipo líquido uno-vapor. En este diagrama se tiene la ventaja de poder asociar una región dada del diagrama al líquido uno, otra al dos, al tres y al vapor; cosa que no ocurre, por ejemplo, en un diagrama triangular de composiciones, en el que sólo se le puede asociar una región a las fases líquidas; pero no así al vapor; por esta razón, la mezcla ternaria es vista como una mezcla cuaternaria, cuyos componentes son: Los componentes unos, dos y tres que originalmente se tenían en la mezcla ternaria y el que llamaremos "huecos" ó "espacios vacíos". En la región en la que la densidad de huecos sea alta, se hablará de la región asociada a la fase vapor.

La representación de una mezcla cuaternaria se efectúa en un diagrama piramidal de base triangular como el representado en la figura 36.

Con los cuatro componentes de la mezcla cuaternaria se forman cuatro mezclas ternarias, cuyas representaciones se efectúan en las caras y en la base de la pirámide. En nuestro caso, la representación de la mezcla se hará en un diagrama como el de la figura 37.

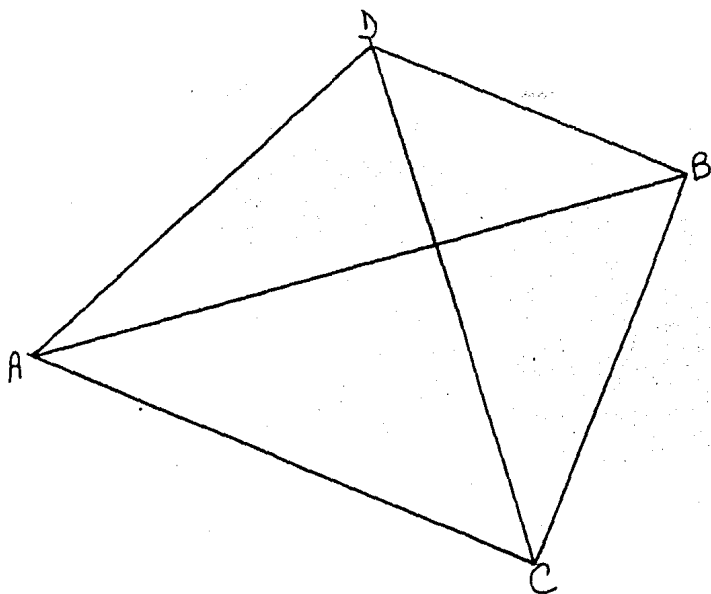


Figura 36. Diagrama piramidal de base triangular usado en la representación de un sistema cuaternario.

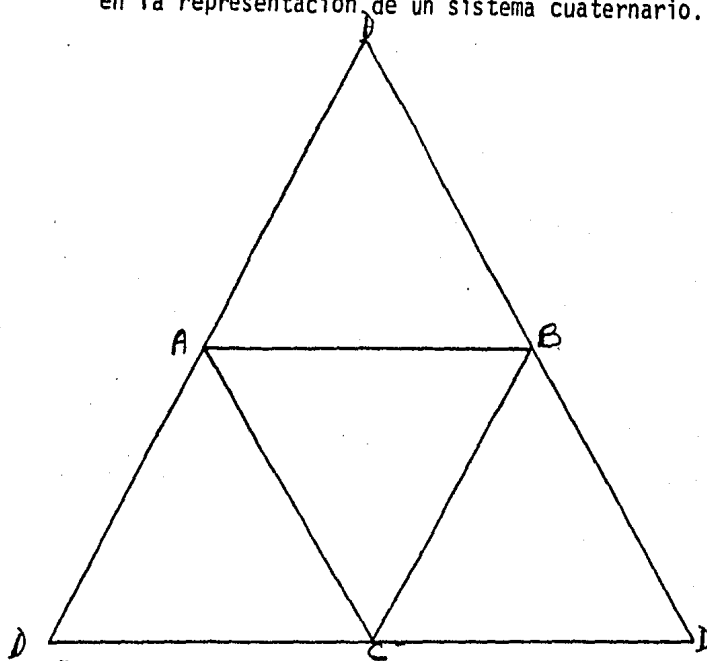


Figura 37. Diagrama usado en la representación de los sistemas ternarios asociados al sistema cuaternario.



Ya que la suma de las densidades en un sistema totalmente empacado ( como el que resulta al considerar los huecos como un componente más del sistema ), es igual a uno, la densidad de este nuevo componente en la mezcla ternaria formada por éste y los componentes uno y dos, por ejemplo, es igual a  $1 - \rho_1 - \rho_2$ ; en la formada por éste y los componentes uno y tres es igual a  $1 - \rho_1 - \rho_3$ , y así sucesivamente para las otras dos mezclas ternarias. A partir de las densidades se calcula la fracción molar de cada uno de los componentes en la mezcla ternaria como el cociente de la densidad de tal componente y la densidad total, que viene dada por la suma de las densidades de los tres componentes para una fase dada. Recordando que la suma de las densidades es igual a uno, la densidad y la fracción molar de un componente en una fase dada coinciden. Los resultados numéricos se presentan en las tablas que presentan la información sobre los puntos cuádruples de las diferentes mezclas ternarias.

La gráfica número seis muestra la evolución de los puntos triples ( líquido uno-líquido dos-huecos, líquido uno-líquido dos-líquido tres, líquido uno-líquido tres-huecos y líquido dos-líquido tres-huecos ), con la temperatura. En los triángulos número uno y dos de esta figura se puede observar que las fases líquido uno y vapor se vuelven críticas.

En la figura número siete se muestran los equilibrios de tres y cuatro fases en el espacio de potenciales químicos a  $\beta$  igual a 6.75. Cabe destacar la simplicidad tanto de la representación como del análisis de los resultados en este diagrama en el que sólo se han usado variables de campo. En este diagrama se tienen, a una temperatura dada, tres líneas de puntos triples ( en las que el sistema presenta un grado de libertad ), que se intersectan dando origen a una región de coexistencia de cuatro fases, cuya dimensión es una unidad menor ( dimensión cero ), respecto a las de equilibrio de tres fases. Nótese la semejanza con el diagrama de la figura 1b para una mezcla binaria. Tal semejanza se conserva en el caso de usar variables como la presión y la temperatura reducida ( variables de campo ), la gráfica Pr-Tr es la número ocho, en ésta, la línea representa equilibrio de cuatro fases y termina en un punto crítico terminal del tipo líquido uno-vapor.

En el diagrama número nueve se presentan varias líneas de puntos triples y el punto cuádruple correspondiente a  $\beta$  igual a 6.75 ( la fase vapor no ha sido representada ). Como puede verse, la zona de coexistencia de cuatro fases ( equivalente a la de tres fases en la binaria ), es muy amplia; mientras que las de tres y dos fases son muy angostas. Lo anterior indica cla-

ramente que las tres mezclas binarias asociadas a la ternaria son muy poco miscibles entre sí; cosa que era de esperar. La zona de coexistencia de tres fases es tan angosta que no es posible observar claramente las curvas binodales.

Finalmente, a manera de complemento, se muestra la gráfica número diez, en la que se ilustran los puntos cuádruples a diferentes temperaturas.

Recordando la clasificación que se presentó en el capítulo II, para las mezclas ternarias desde el punto de vista experimental, ésta mezcla corresponde a un sistema con tres pares parcialmente miscibles en los que aparece la fase vapor antes de lograrse la solubilidad de las fases líquidas. El diagrama temperatura-composición que se le podría asignar es como el representado en la figura 38.

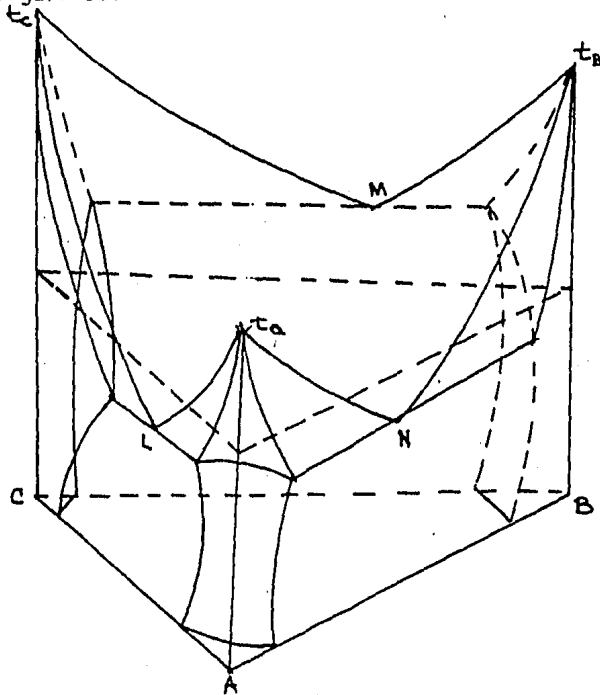


Figura 38. Diagrama temperatura-composición para la mezcla ternaria  $(III-HA)_3$  a presión reducida igual ó menor que 0.8.

En sistemas como estos se tienen heteroazeótropos ternarios, por la misma razón que en el sistema representado en la figura veinte se tiene azeotropía ternaria. El heteroazeótropo corresponde al punto de intersección de la líneas que unen los heteroazeótropos binarios.

En la literatura no se encontró ningún sistema que presentara un

comportamiento semejante al descrito por la mezcla ternaria (III-HA)<sub>3</sub>, los sistemas ternarios más complicados que se encontraron correspondían a sistemas ternarios en los que sólo dos de los sistemas binarios presentaban solubilidad parcial ( con ó sin heteroazeótropos ), y en el que el tercero presentaba solubilidad total ( con ó sin azeotropía ). Hay algunos diagramas para fases sólidas en equilibrio con una fase líquida, que son muy semejantes al obtenido para la mezcla ternaria (III-HA)<sub>3</sub>; por ejemplo el correspondiente al sistema MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es importante hacer notar, que aunque muchos de los diagramas para fases fluidas son muy semejantes a aquellos en los que aparecen fases sólidas, el modelo usado para representar a un sistema fluido es muy diferente al usado en la descripción de este último, ya que este corresponde a un modelo discreto, mientras que el primero a un modelo continuo. Por esta razón, aquellas propiedades ó características del sistema que sean consecuencia de lo discreto del sistema no podrán ser explicadas por un modelo continuo.

### Mezcla II<sub>2</sub>-III.

Esta segunda mezcla recibe el nombre de mezcla completamente geométrica, por la razón ya mencionada en el capítulo III.

Dos de las mezclas binarias que se forman al mezclar por pares los tres componentes del sistema ternario son del tipo II, en las que el punto crítico terminal es del tipo líquido-líquido y cuyo diagrama temperatura-composición se presenta en la gráfica número 11 para diferentes valores de presión; la tercera mezcla binaria corresponde al tipo III, la cual presenta una línea de puntos triples que termina en un punto crítico del tipo líquido-vapor. El comportamiento de las mezclas de este tipo es muy semejante al de las mezclas tipo III-HA, con la diferencia de que éstas primeras no presentan heteroazeotropía. Ya que dos de los sistemas binarios presentan un punto crítico líquido-líquido y sólo uno de ellos del tipo líquido-vapor, no es posible afirmar que clase de punto crítico tendrá la mezcla ternaria.

El punto cuádruple para la mezcla ternaria, a beta igual a 6.75 se obtuvo a partir de los triples de las binarias a esa misma temperatura, de igual manera en que se obtuvieron todos los cuádruples para la mezcla ternaria (III-HA)<sub>3</sub>. Por otra parte, los cuádruples a temperaturas mayores se obtuvieron a partir de este primer cuádruple. La gráfica número doce muestra el punto cuádruple y las tres líneas de puntos triples a beta igual a 6.75, en un espacio de potenciales químicos. El punto cuádruple a beta igual a 6.75 se obtuvo, usando la información de las binarias de la siguiente manera: Se tomaron los valores de potenciales químicos y densidades correspondientes a el punto triple de una de las binarias a esa temperatura. El componente que no está en la presente en el sistema binario se considera en la mezcla ternaria como un componente cuyo valor de potencial químico es de menos infinito. Posteriormente se va aumentando el valor de éste último, obteniéndose así una línea de puntos triples. este procedimiento se repite para las otras dos mezclas binarias y por intersección de dichas líneas se obtiene el punto de coexistencia de cuatro fases. La gráfica número trece muestra la línea de puntos cuádruples a diferentes temperaturas para la mezcla II<sub>2</sub>-III en el espacio de potenciales químicos y la número catorce presenta estos mismos resultados; pe- en una representación presión-temperatura reducida.

A diferencia de la mezcla (III-HA)<sub>3</sub>, la mezcla II<sub>2</sub>-III presenta un punto crítico terminal del tipo líquido-líquido, lo cual se puede apreciar en las gráficas número quince y diez y seis. En la gráfica número quince se puede ver claramente como es que las fases líquido uno-líquido dos se van volviendo críticas al irse haciendo sus densidades cada vez mas semejantes. En forma

análoga a como se hizo en la mezcla anterior, se pensó a la mezcla ternaria como una mezcla cuaternaria, en la que el cuarto componente corresponde a los huecos ó espacios vacíos. El cálculo de las densidades y fracciones molares se efectuó de igual forma que en el caso de la ternaria  $(III-HA)_3$ . La gráfica número diez y seis muestra los resultados obtenidos es un diagrama de composiciones.

En la gráfica número diez y ocho se muestran algunas líneas de puntos triples y el punto cuádruple a beta igual a 6.75. Como en el caso de la mezcla ternaria  $(III-HA)_3$ , la zona de coexistencia de cuatro fases ( la fase vapor no está representada ), es muy amplia, por lo que el sistema corresponde, de acuerdo a la clasificación presentada en el capítulo II, a un sistema en el que los tres sistemas binarios son parcialmente miscibles y en los que aparece la fase vapor antes de que los líquidos sean miscibles entre sí. A diferencia de la mezcla anterior, ninguno de los tres sistemas binarios presenta heteroazeotropía ( ver los diagramas temperatura reducida-composición que se encuentran en las gráficas 11 y 11' ).

Hay varias preguntas interesantes que se pueden hacer acerca de esta mezcla; entre ellas tenemos las siguientes: ¿que sucedería si las mezclas binarias asociadas a la ternaria fueran dos del tipo III y sólo una del tipo III?, ¿que tipo de punto crítico se obtendría, líquido-líquido ó líquido vapor ?, ¿ Podrían elegirse mezclas binarias del tipo II y III, cuyos parámetros fueran tales que se tuviese un punto crítico no líquido uno-líquido dos; sino líquido uno-líquido tres ó líquido dos-líquido tres ?, ¿ se podría, tan sólo por variación de los parámetros que caracterizan a las mezcla binarias, hacer que el punto crítico pasara de ser líquido-líquido a líquido vapor ? Las respuestas a estas preguntas se fundamentan en el hecho de que el punto crítico que presenta la mezcla ternaria es del mismo tipo que aquel binario que se presenta a temperatura y presión reducida menor. Por esta razón, independientemente de que se tengan dos mezclas del tipo II y una del tipo III, ó una del tipo II y dos del tipo III, la mezcla ternaria presentará un punto crítico líquido-vapor solamente si el punto crítico para los sistemas binarios, que se alcanza a menor temperatura y presión reducida es de este tipo.

Ya que los sistemas binarios no presentan heteroazeotropía, es de esperar que el sistema ternario tampoco la presenta, por la misma razón que el sistema representado en la figura número trece no lo presenta.

Como se mencionó previamente, en la literatura no se encontraron reportados sistemas que presentaran tres pares parcialmente miscibles ni con heteroazeotropía ni sin ella, como correspondería a una mezcla ternaria del

tipo  $II_2$ -III, y cuyo diagrama de temperatura reducida-composición es muy semejante al de la mezcla ternaria  $(III-HA)_3$ , con la diferencia de que ninguno de los sistemas binarios presenta heteroazeotropía.

### Mezcla ternaria (III-HA)<sub>2</sub>-I

La última mezcla ternaria por analizar es la que se ha denominado mezcla (III-HA)<sub>2</sub>-I, ya que dos de los sistemas binarios asociados a ésta son del tipo III-HA y el tercero es del tipo I. Como puede verse en el capítulo III, la mezcla binaria del tipo I no presenta equilibrio de tres fases; es decir, los dos componentes son completamente miscibles en todo el intervalo de temperaturas; por lo tanto, se espera que el comportamiento de la mezcla ternaria sea semejante al que presenta una mezcla ternaria constituida por dos pares parcialmente miscibles y uno totalmente miscible.

Para iniciar la discusión de los resultados obtenidos para esta mezcla, es necesario recordar que si los puntos de consolubilidad coinciden, se forma una banda de inmiscibilidad; mientras que si no, se tiene la presencia de una región de coexistencia de tres fases ( capítulo II ). Observando las gráficas número veinte, veintiuno y veintidos se puede concluir que el sistema presenta una banda de inmiscibilidad. Dado que los dos pares resultan ser muy inmiscibles, la banda es muy ancha. Al aumentar la temperatura ( ó disminuyendo beta ), la banda no se va volviendo más angosta como suele suceder; sino que la zona de inmiscibilidad cercana al vértice uno se alarga hacia el vértice dos. Ver figura 39.

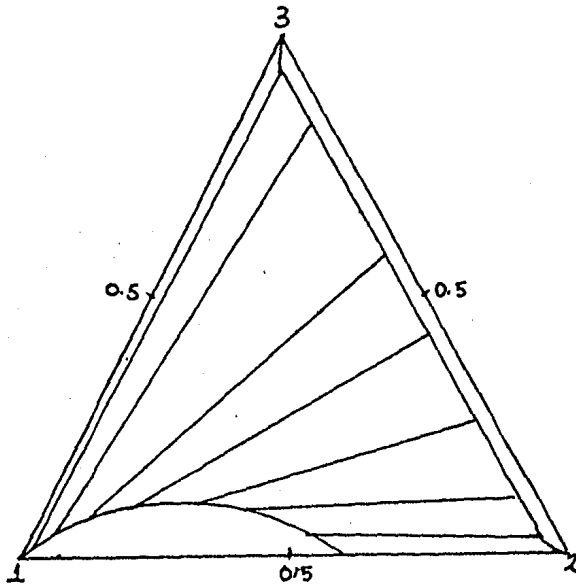


Figura 39. Diagrama de composiciones para una mezcla ternaria del tipo III,-I a temperatura reducida menor que la correspondiente a la del crítico de mas baja temperatura.

El desplazamiento de la curva binodal refleja el hecho de que la solubilidad entre el componente uno y dos aumenta al aumentar la temperatura, ( la temperatura varía desde beta igual a 6.75 hasta la temperatura correspondiente al punto crítico del sistema binario que se alcance primero, ya que es hasta este valor de temperatura que se tiene equilibrio de tres fases ).

En las gráficas veintitres y veinticuatro se se observa la evolución de los puntos triples a cuatro valores diferentes de temperatura a medida que se incrementa el valor del potencial químico del tercer componente, partiendo de un valor de -20.0. Esto se puede ver como si se tuviera una mezcla binaria ( la uno-dos ) en condiciones tales de coexistencia de tres fases, y empezara a añadirle el tercer componente ( haciendo cada vez menos negativo el valor de su potencial químico ). Lo que se obtiene es lo siguiente: Se parte de un sistema en el que se encuentran en coexistencia un vapor y dos líquidos, uno rico en componente uno, y otro rico en componente dos; a medida que se va agregando el tercer componente lo que se observa es que la fase rica en el componente dos se va volviendo cada vez más rica en el componente tres; mientras que la fase que inicialmente es rica en el componente uno, no cambia apreciablemente su composición aún a temperaturas altas ( betas pequeñas ). Esto se interpreta como que sólo una de las fases líquidas se enriquece con el tercer componente, ó dicho de otra manera, el tercer componente tiene preferencia por la fase rica en el componente dos. Lo anterior puede observarse en la gráficas veintitres y veinticuatro en las que los triángulos a diferentes temperaturas pasan de estar completamente contenidas en el plano de densidades uno-dos al uno-tres.

Ya que las mezcla binarias del tipo III-HA presentan un punto crítico terminal del tipo líquido vapor, a medida que la temperatura aumenta la fase vapor se va volviendo cada vez más semejante a el líquido uno. Al llegarse a la temperatura correspondiente a la del punto crítico de la mezcla sólo se tiene coexistencia de dos fases. Lo anterior se puede ver claramente en la figura veinticuatro. A beta igual a 3.9289 se tiene que el triángulo que une los tres puntos de coexistencia de fases se ha cerrado sobre su base. En la figura veinticinco se presenta la línea de coexistencia de tres fases en el espacio de potenciales químicos; en ésta, la línea de triples desaparece a una temperatura mayor que la correspondiente al crítico.

El diagrama temperatura-composición para un sistema ternario del tipo (III-HA)<sub>2</sub>-I es semejante al representado en la figura



Como ejemplos de sistemas que pueden ser clasificados como pertenecientes al tipo  $(III-HA)_2-I$  tenemos los siguientes: El sistema Benceno-Tolueno-Agua en todo rango de temperatura, siendo el sistema binario Benceno-Tolueno el que corresponde al tipo I. El sistema Tolueno-1 Butanol-Agua en donde el sistema binario del tipo I es el formado por el tolueno y el butanol y el sistema se encuentra a presión de 60 atmósferas y a temperatura de 270 °K.

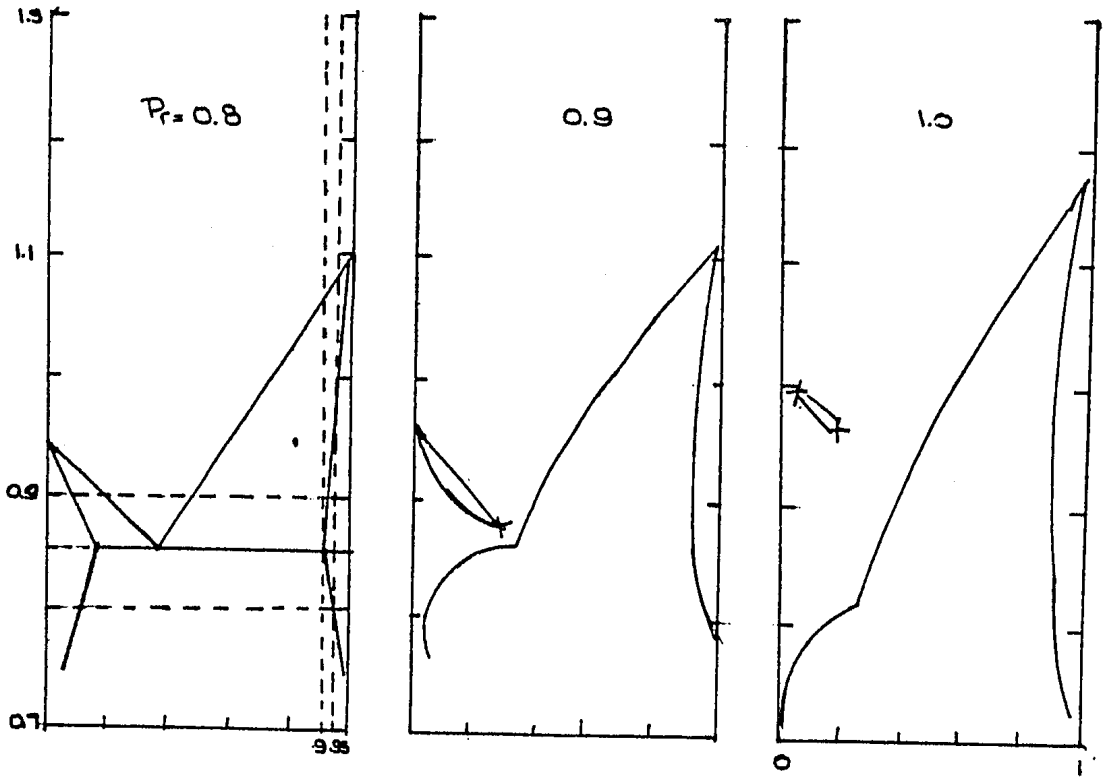
Para terminar con el análisis de esta mezcla, cabe mencionar que la mayoría de los sistemas ternarios que son de interés a nivel industrial corresponden a sistemas en los que dos de los sistemas binarios son parcialmente miscibles ( ya sea que presenten ó no heteroazeotropía ), y el tercero es totalmente miscibles ( con ó sin azeótropo ). En el caso de que los sistemas binarios presenten heteroazeotropía, la mezcla ternaria puede clasificarse como del tipo  $(III-HA)_2-I$ ; sí no es así, puede usarse a la mezcla binaria del tipo II ó del tipo III para suplir a la III-HA. Sí el sistema presenta azeotropía, la mezcla binaria del tipo I se puede sustituir por una del tipo I-A, la cual sí presenta azeotropía. Como puede verse es posible modelar un gran número de mezclas ternarias que son de interés a nivel industrial.

Finalmente se mencionará la importancia de la construcción de diagramas de fases. A nivel industrial el conocimiento de los diagramas de fases es necesario cuando, en los procesos de purificación ó extracción se requiere conocer las condiciones óptimas para la realización de tales procesos. Como un ejemplo se tiene el caso de una industria que se dedica a preparar concentrado de una proteína de pescado a partir de éste crudo, y en donde, por lo tanto, hay una gran cantidad de agua presente. Durante mucho tiempo se sobreestimó la eficiencia del etanol y del isopropanol en la realización de dicha extracción, por lo que, aunque éstos no son baratos, se usaban. Una vez que se construyeron los diagramas disolvente-agua-aceite del que se extraía la proteína, se vió que la eficiencia de extracción era muy baja en presencia de agua, aunque en ausencia de ella; es decir, considerando sólo los sistemas binarios disolventes-aceite, el aceite que contenía a la proteína resultaba ser muy soluble tanto en etanol como en isopropanol, lo que llevó a pensar que éstos serían buenos disolventes en la extracción del aceite; cosa que no sucedió.

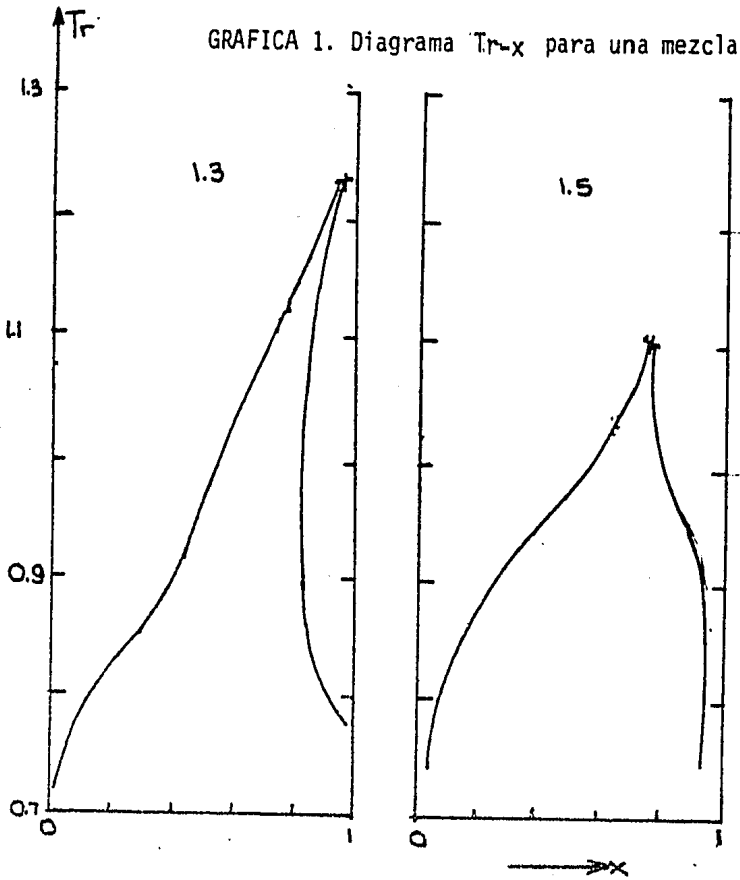
A nivel industrial también, hay un problema que ha merecido una gran atención, y que es el referente a espumas y emulsiones, ya sea para estabilizarlas, ó para destruir las. Tal problema, es un problema que involu-

cra propiedades de intercara, como la tensión superficial. El estudio de propiedades de intercara requiere del conocimiento de las propiedades de bulto del sistema; es decir, del conocimiento del diagrama de fases del sistema. De hecho, la información aquí obtenida servirá para el cálculo de perfiles de densidad y tensiones superficiales.

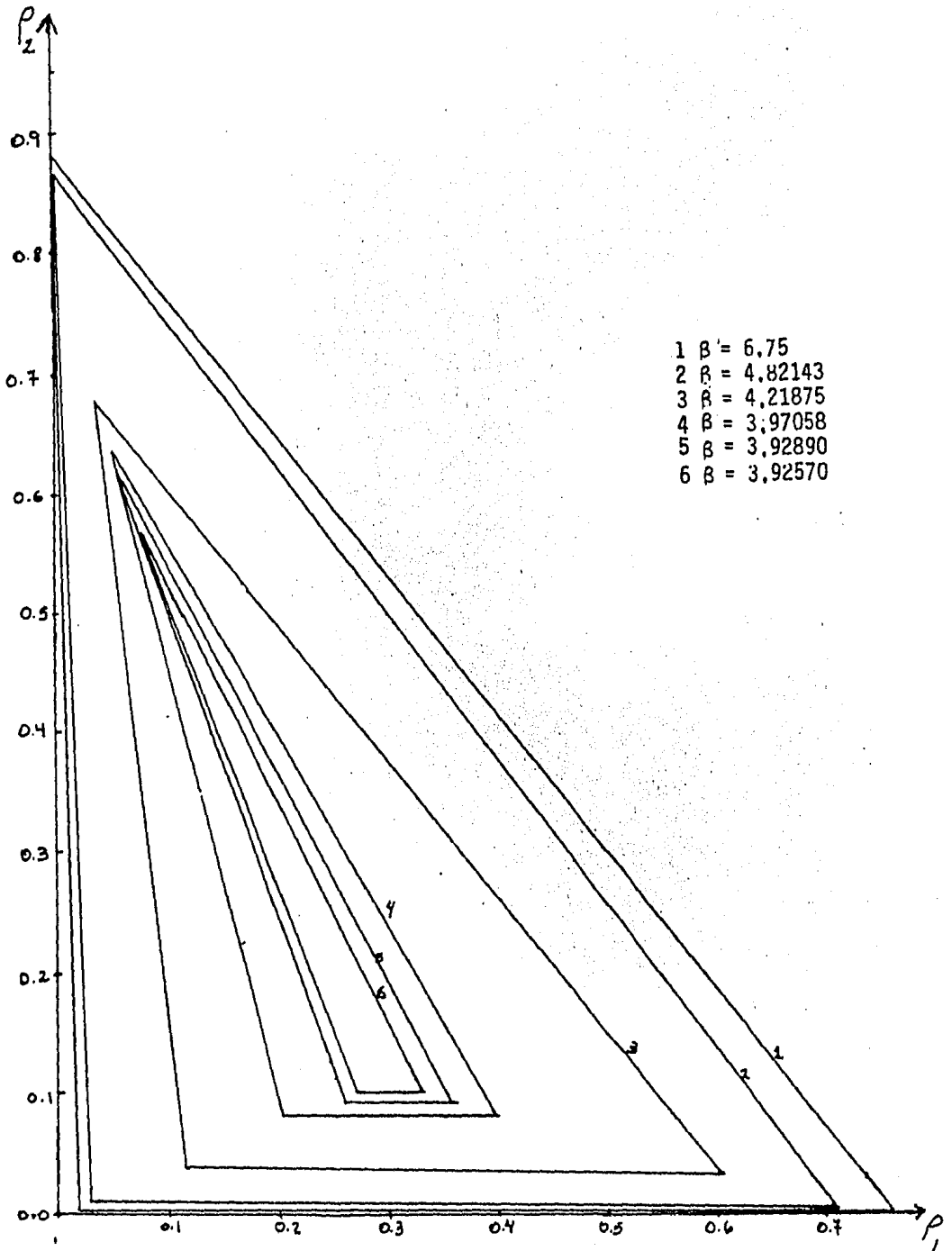
En nuestro caso, el estudio de los diagramas de fases tiene una importancia adicional, y que radica en el hecho de poder explicar, a nivel microscópico, el comportamiento de los sistemas macroscópicos e incluso clasificarlos de acuerdo a éste primero. Lo anterior se logra, como se hizo en éste trabajo, caracterizando a cada mezcla con una serie de parámetros que hablan del comportamiento microscópico del sistema, y luego obteniendo los diagramas de fases, que dan su comportamiento a nivel macroscópico.



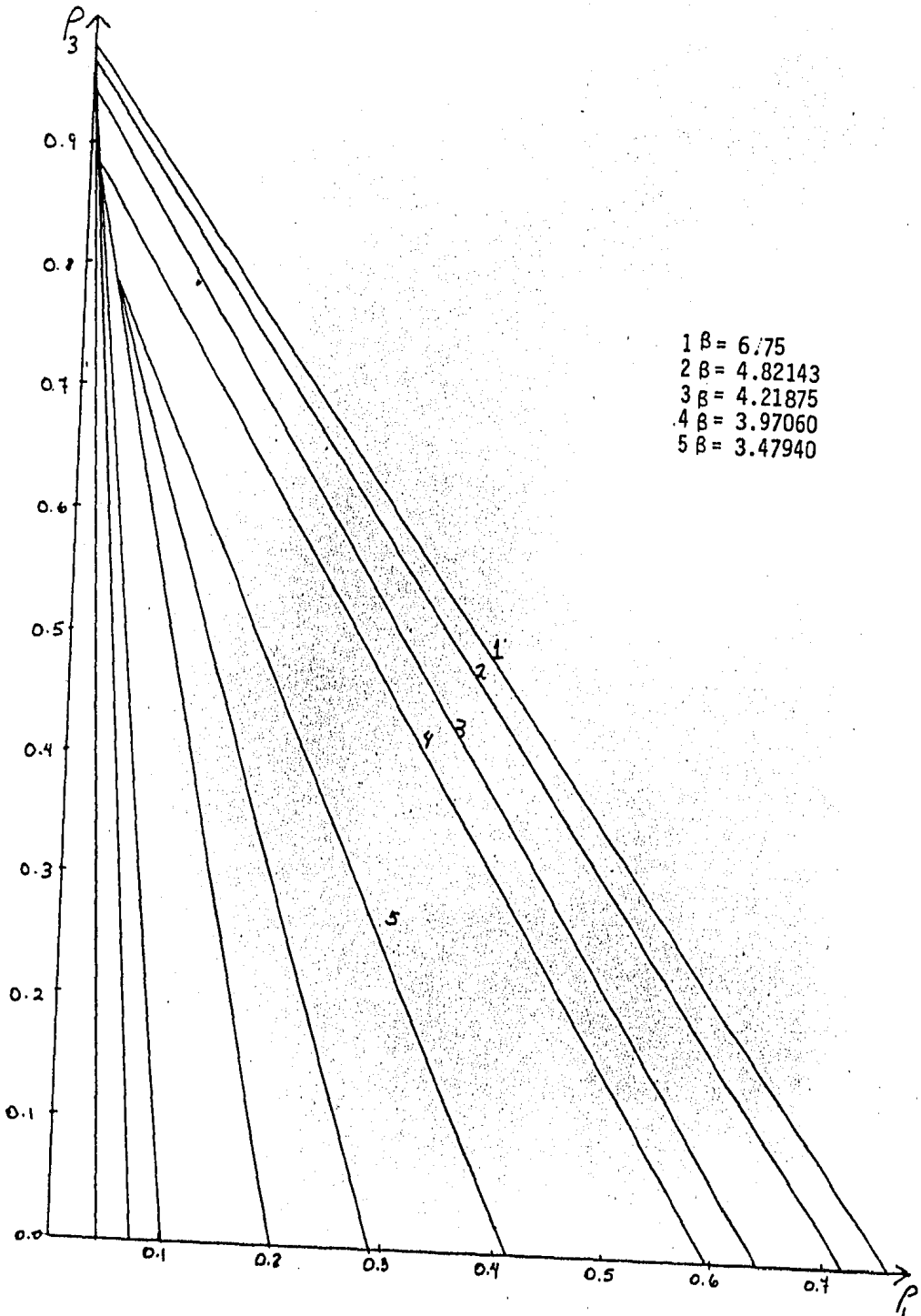
GRAFICA 1. Diagrama  $T_r-x$  para una mezcla binaria tipo III-HA.



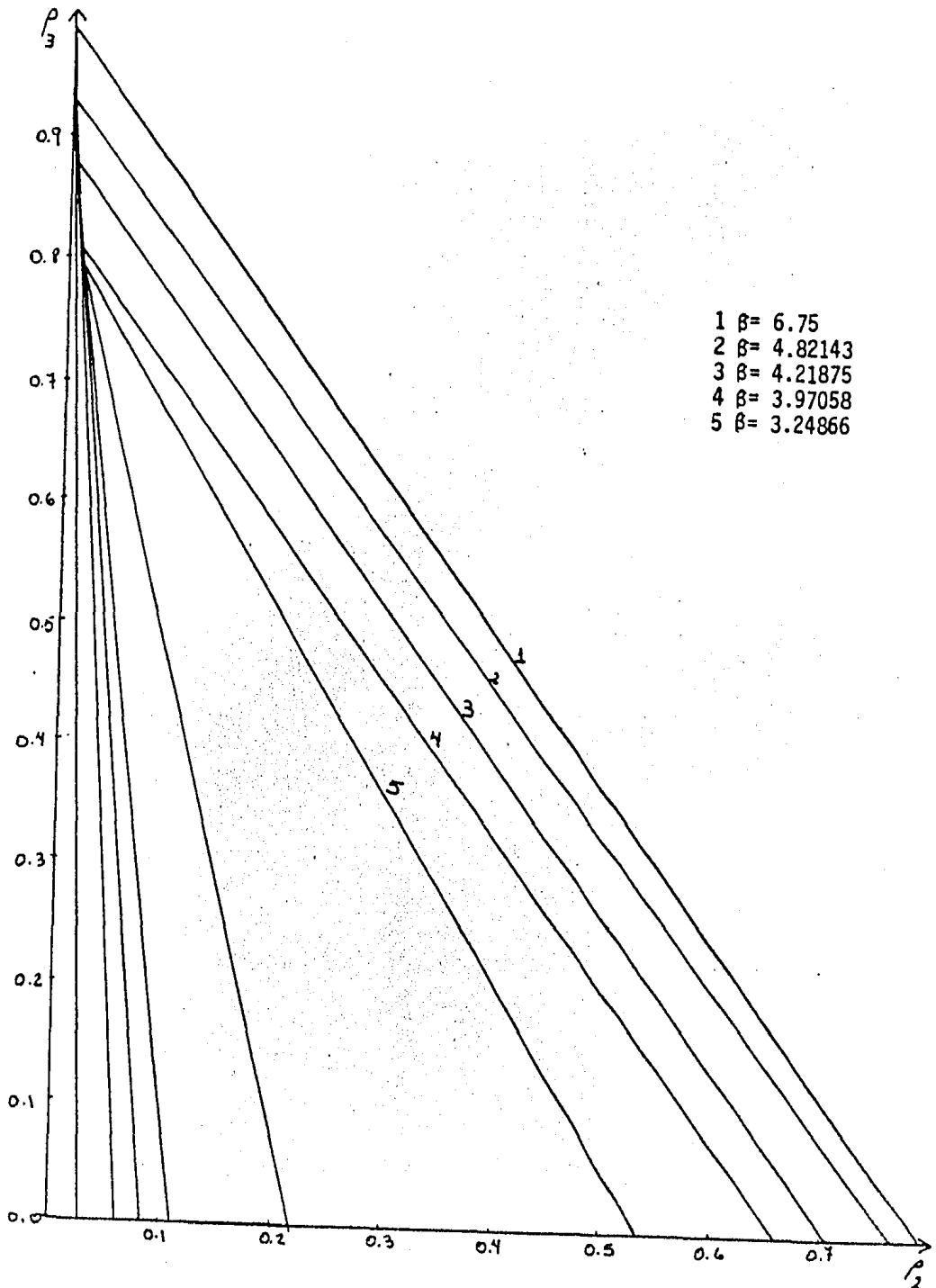
GRAFICA No 2.  
Puntos triples de la mezcla binaria 1-2 ( $\xi = 0.1$ ,  
 $\Lambda = 0.5$ ), a diferentes temperaturas.



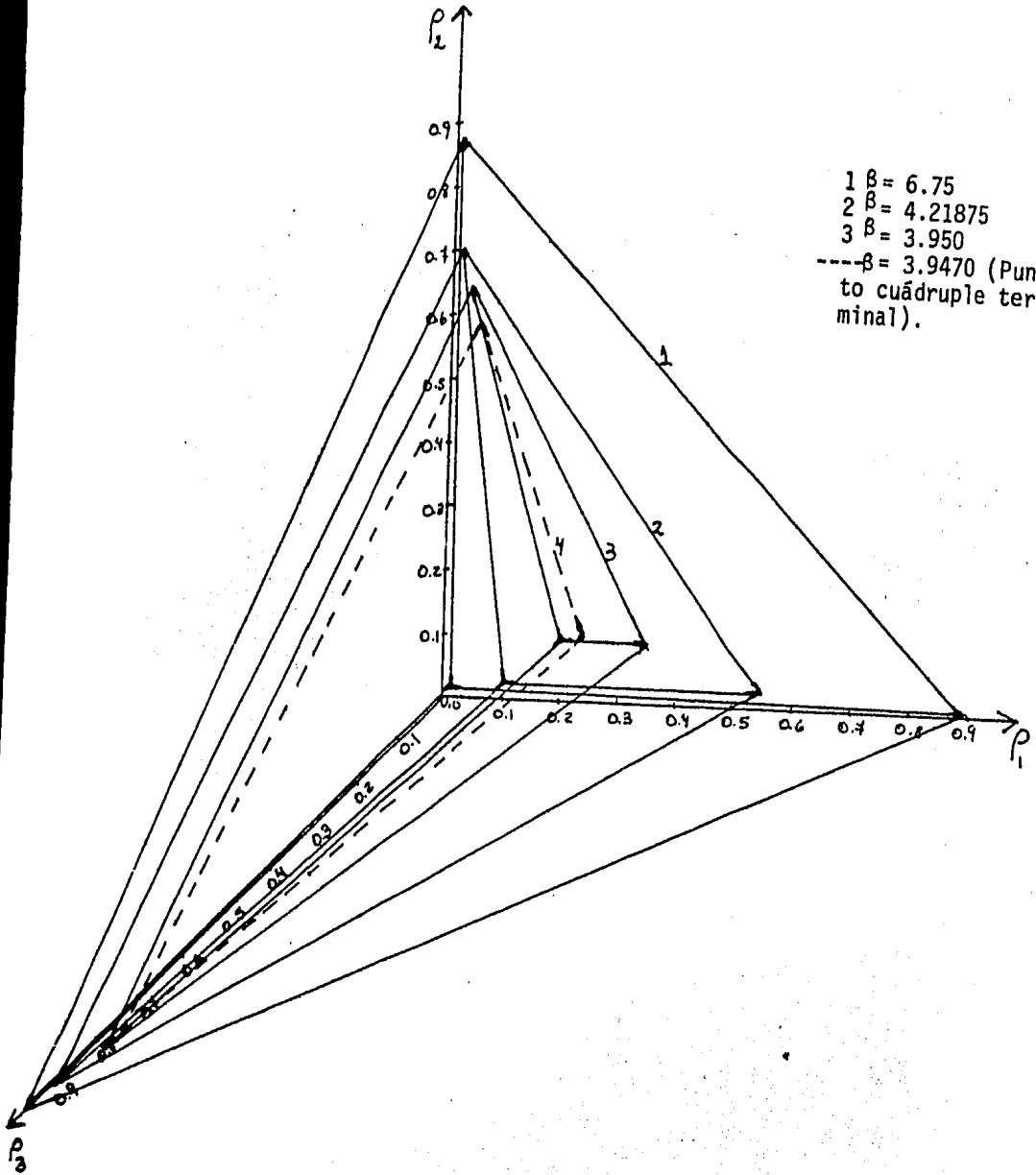
GRAFICA No 3.  
Puntos triples de la mezcla binaria 1-3 ( $\zeta = 0.4$ ,  
 $\Lambda = 0.5$ ), a diferentes temperaturas.



GRAFICA No 4.  
Puntos triples de la mezcla binaria 2-3 ( $\tau = 0.31249$ ,  
 $\Lambda = 0.5$ ), a diferentes temperaturas.



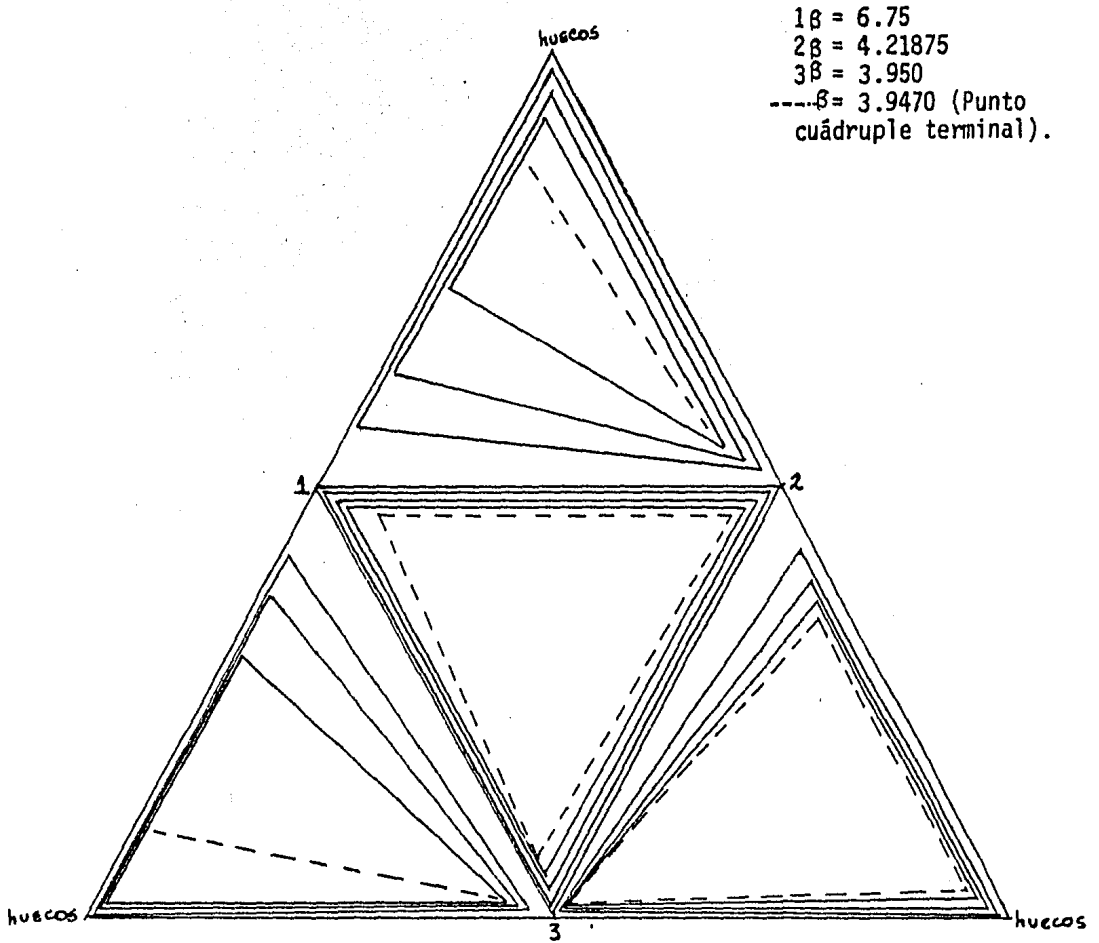
GRAFICA No 5.  
Puntos cuádruples de la mezcla ternaria (III-HA)<sub>3</sub>  
en el espacio  $\rho_1 - \rho_2 - \rho_3$ , a diferentes temperaturas.



1  $\beta = 6.75$   
2  $\beta = 4.21875$   
3  $\beta = 3.950$   
--- $\beta = 3.9470$  (Punto cuádruple terminal).

GRAFICA No 6.

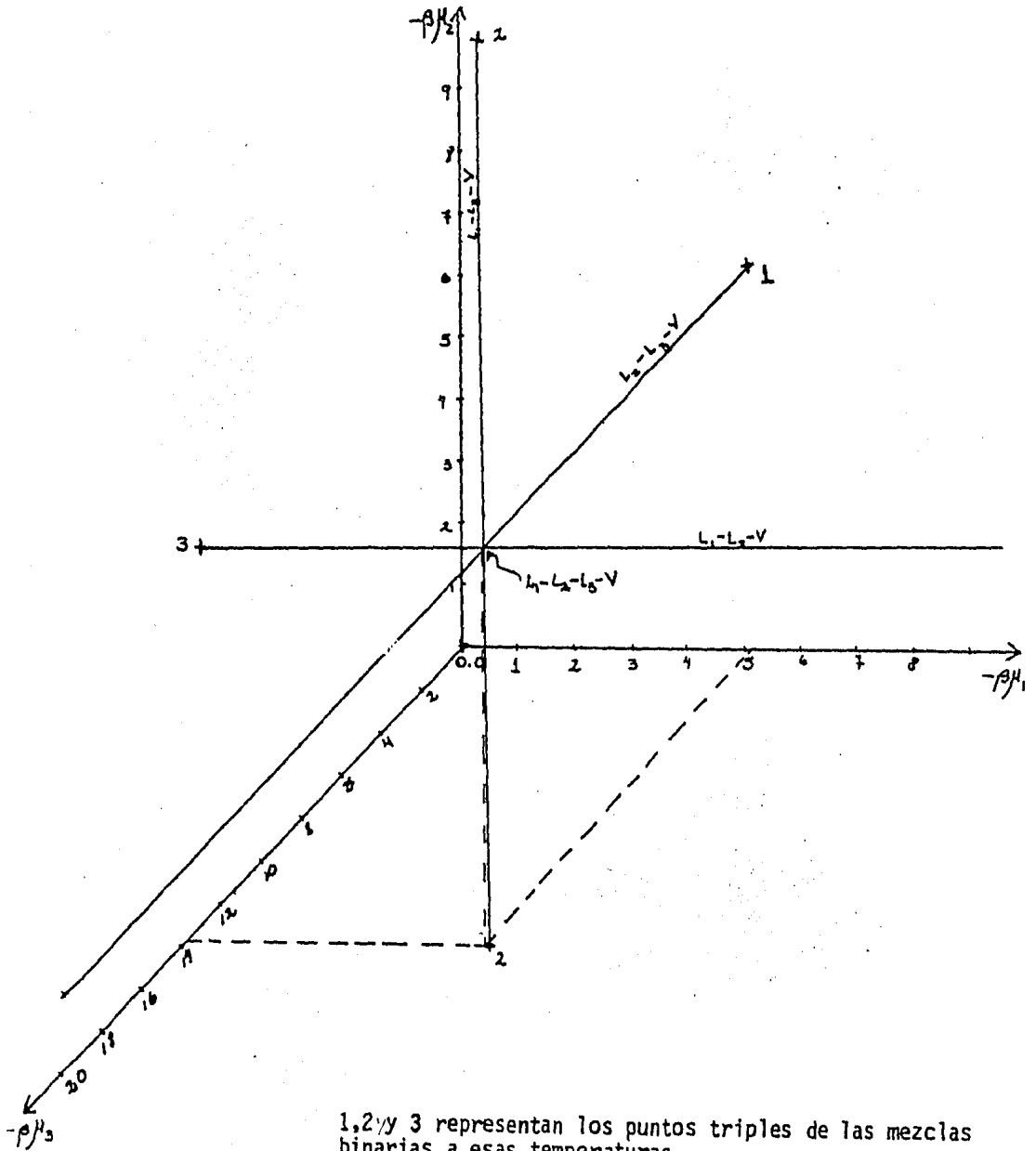
Puntos cuádruples de la mezcla ternaria (III-HA)<sub>3</sub> en el diagrama de composiciones, a diferentes temperaturas.





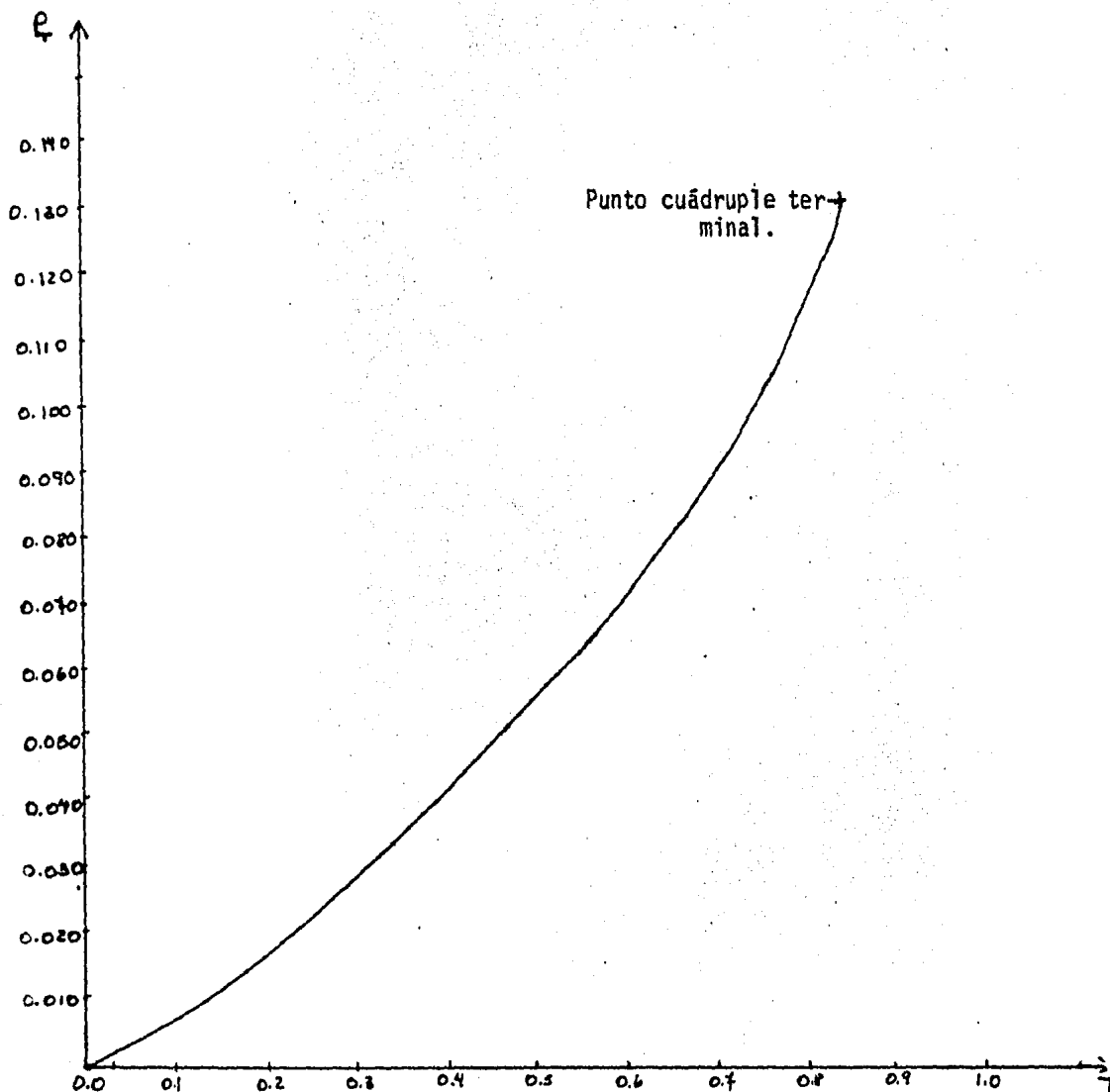
GRAFICA No 7.

Líneas de puntos triples de la mezcla ternaria (III-HA)<sub>3</sub>  
en el espacio  $\beta\mu_1 - \beta\mu_2 - \beta\mu_3$ , a  $\beta = 6.75$ .

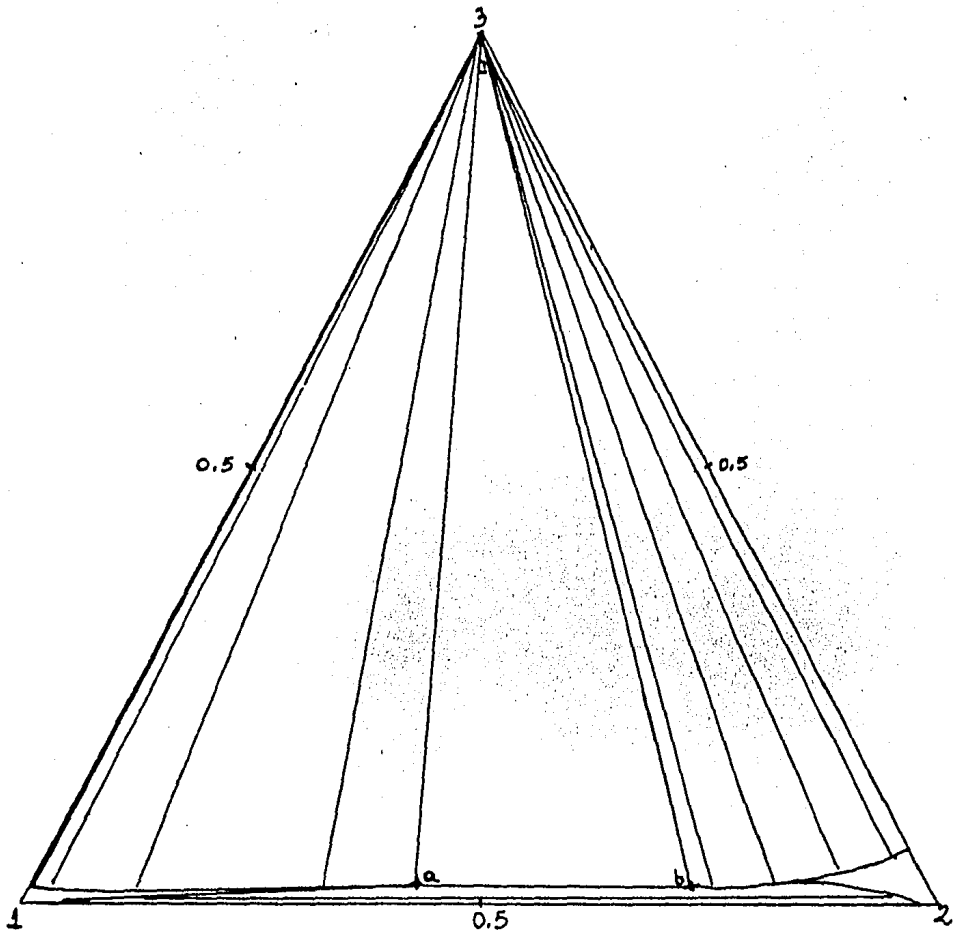


1, 2 y 3 representan los puntos triples de las mezclas binarias a esas temperaturas.

GRAFICA No 8.  
Diagrama Pr-Tr para la mezcla ternaria (III-HA)<sub>3</sub>.  
Línea de puntos cuádruples.

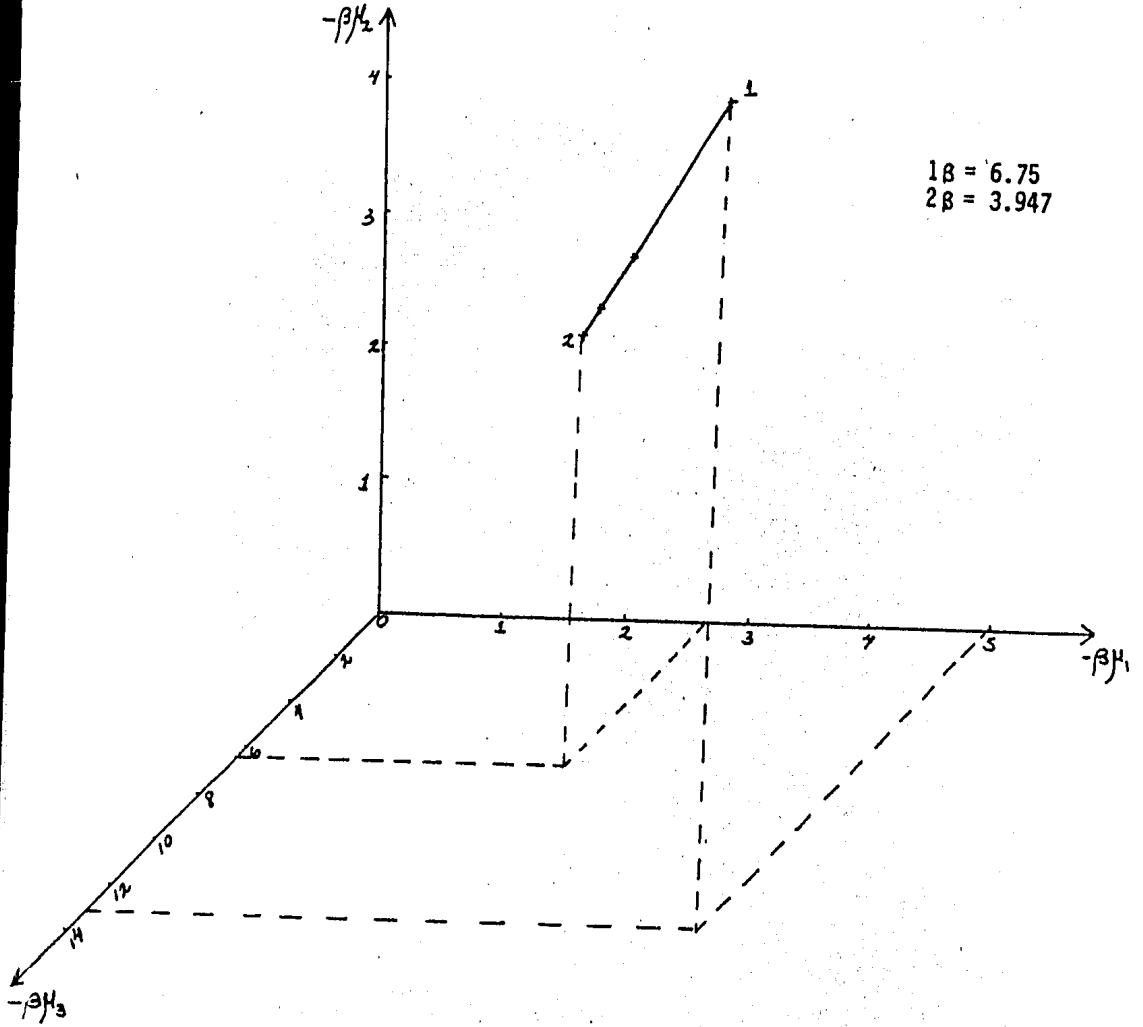


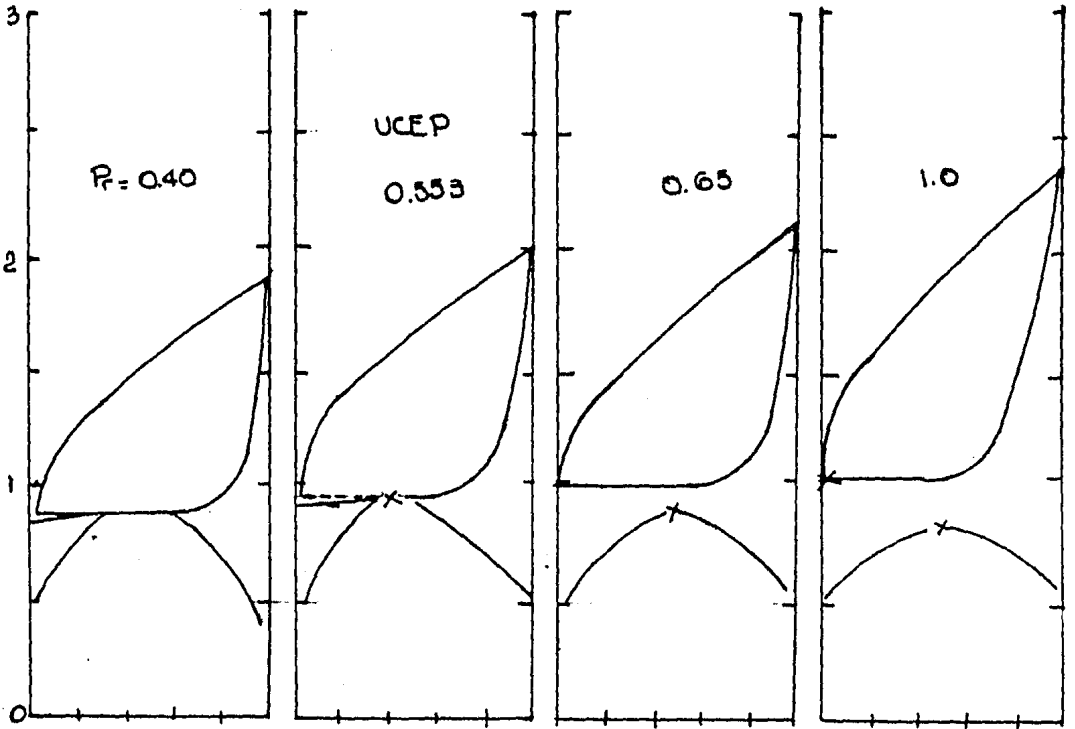
GRAFICA No 9.  
Punto cuádruple y líneas de puntos triples de la  
mezcla ternaria (III-HA)<sub>3</sub>, a  $\beta = 6.75$ .



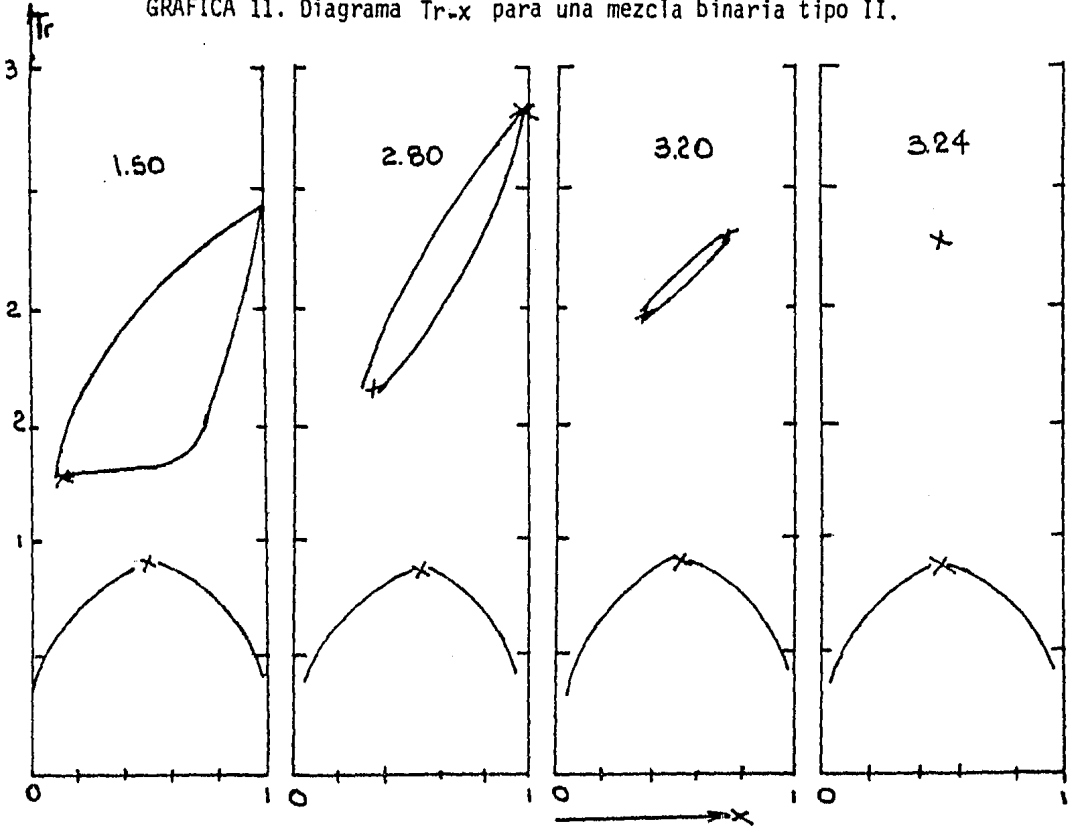
Las composiciones de las fases líquidas del  
cuádruple vienen representadas por a, b y c.

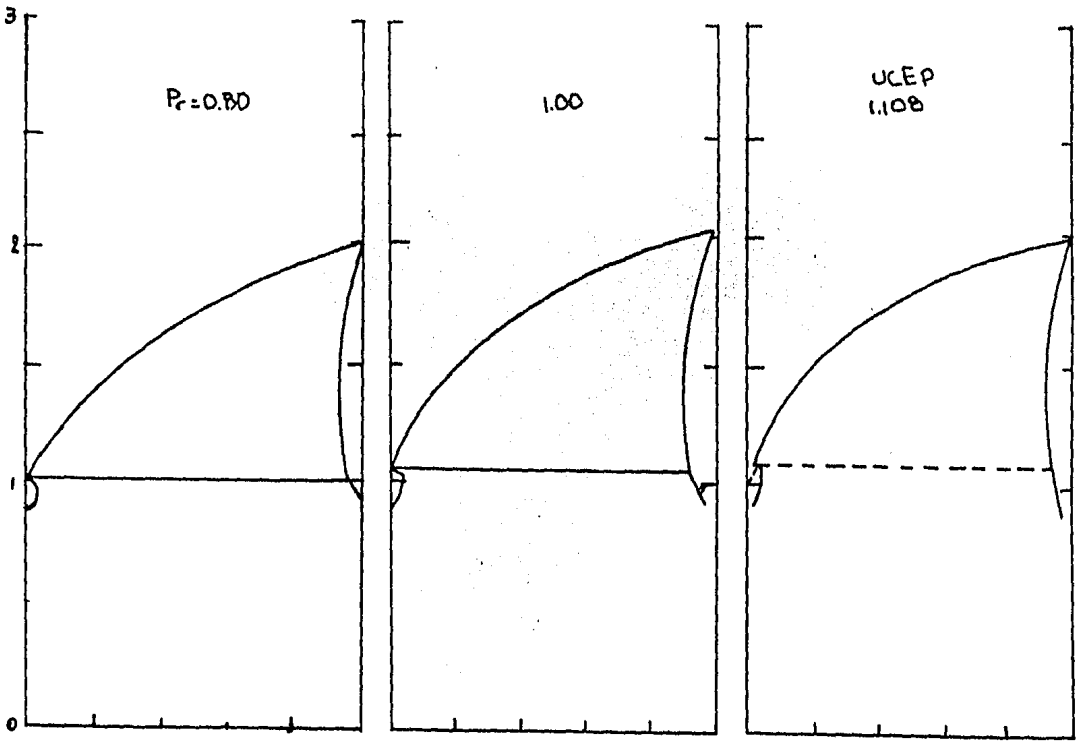
GRAFICA No 10.  
Línea de puntos cuádruples de la mezcla ternaria  
(III-HA)<sub>3</sub> en el espacio  $\beta\mu_1$ - $\beta\mu_2$ - $\beta\mu_3$  a diferentes  
temperaturas.



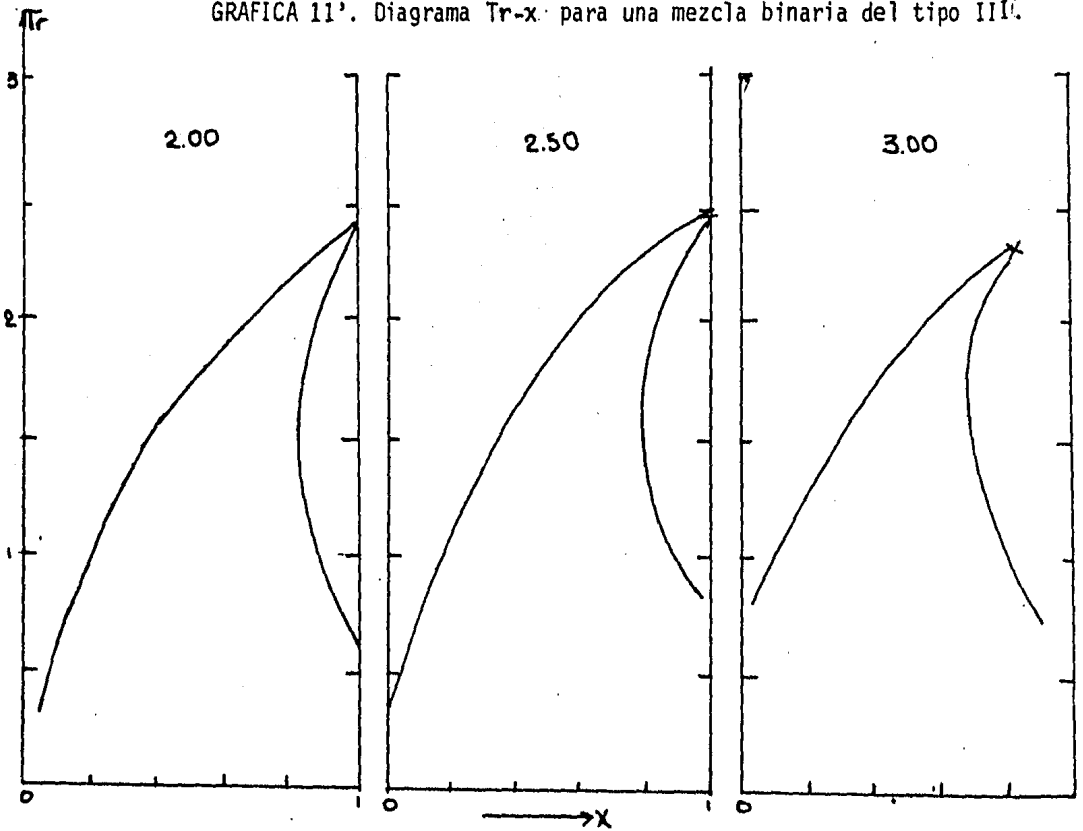


GRAFICA 11. Diagrama  $T_r$ - $x$  para una mezcla binaria tipo II.



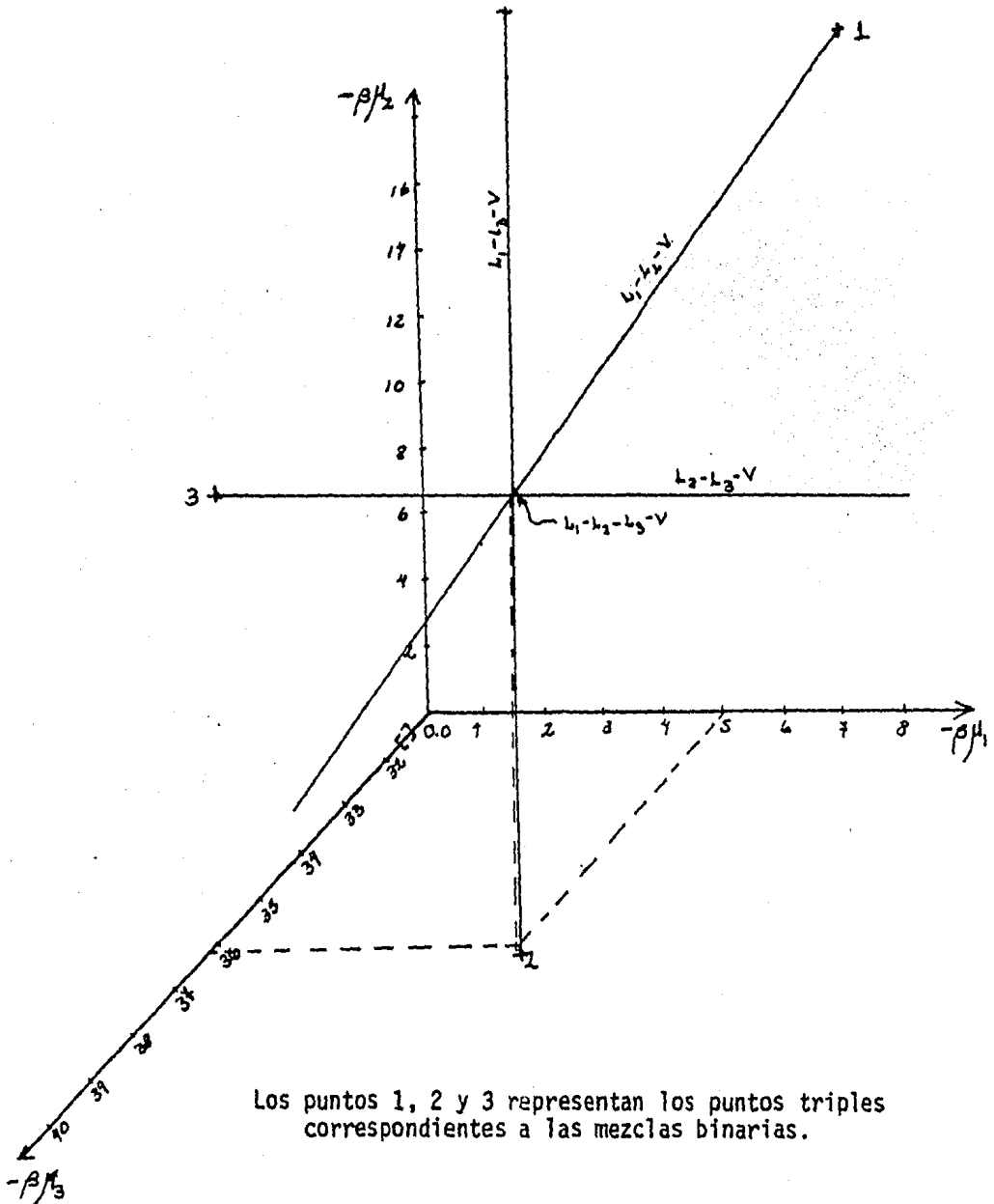


GRAFICA 11'. Diagrama Tr-x para una mezcla binaria del tipo III.



GRAFICA No. 12

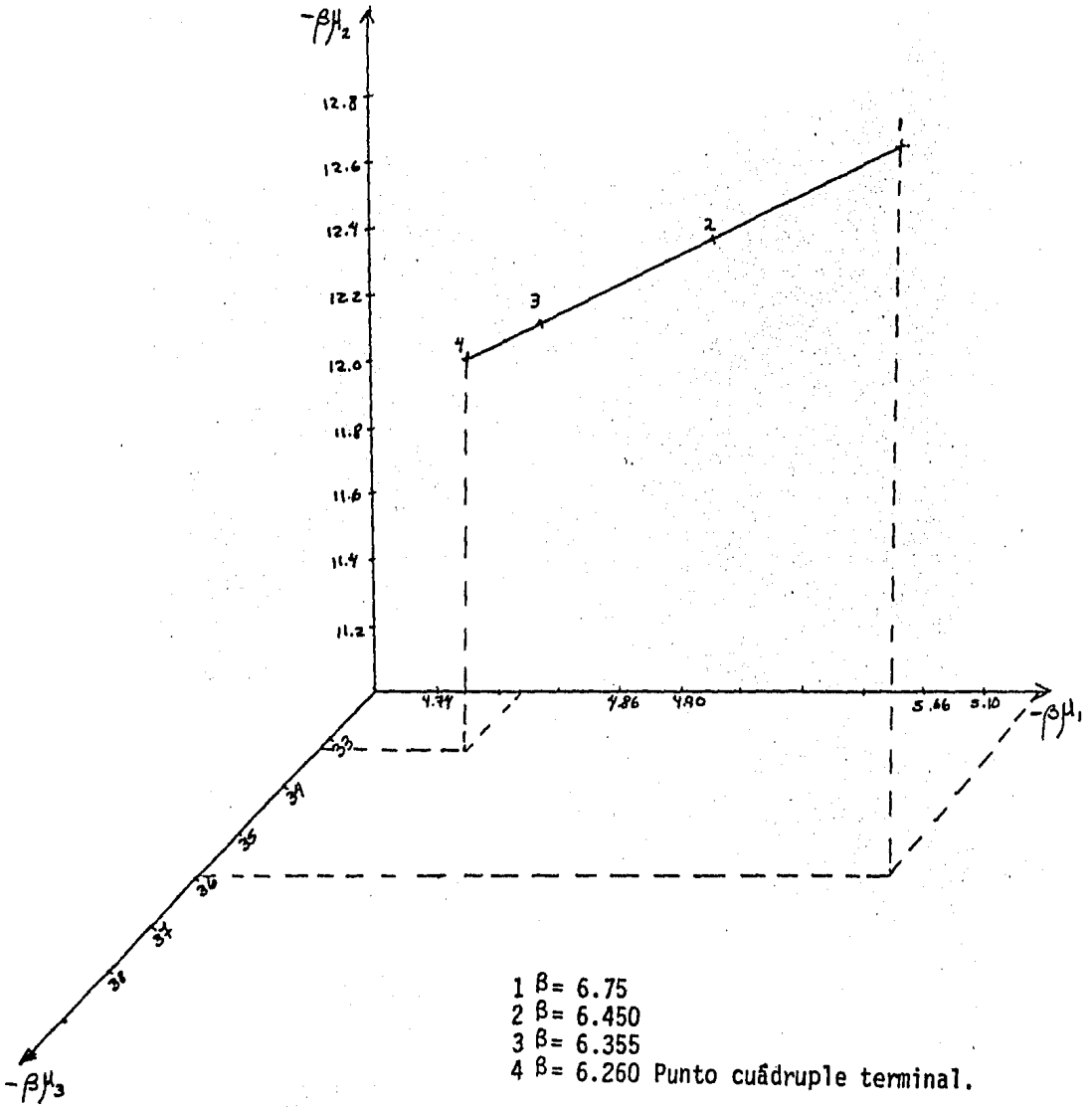
Líneas de puntos triples y punto cuádruple en el espacio de potenciales químicos, para la mezcla II<sub>2</sub>-III.



Los puntos 1, 2 y 3 representan los puntos triples correspondientes a las mezclas binarias.

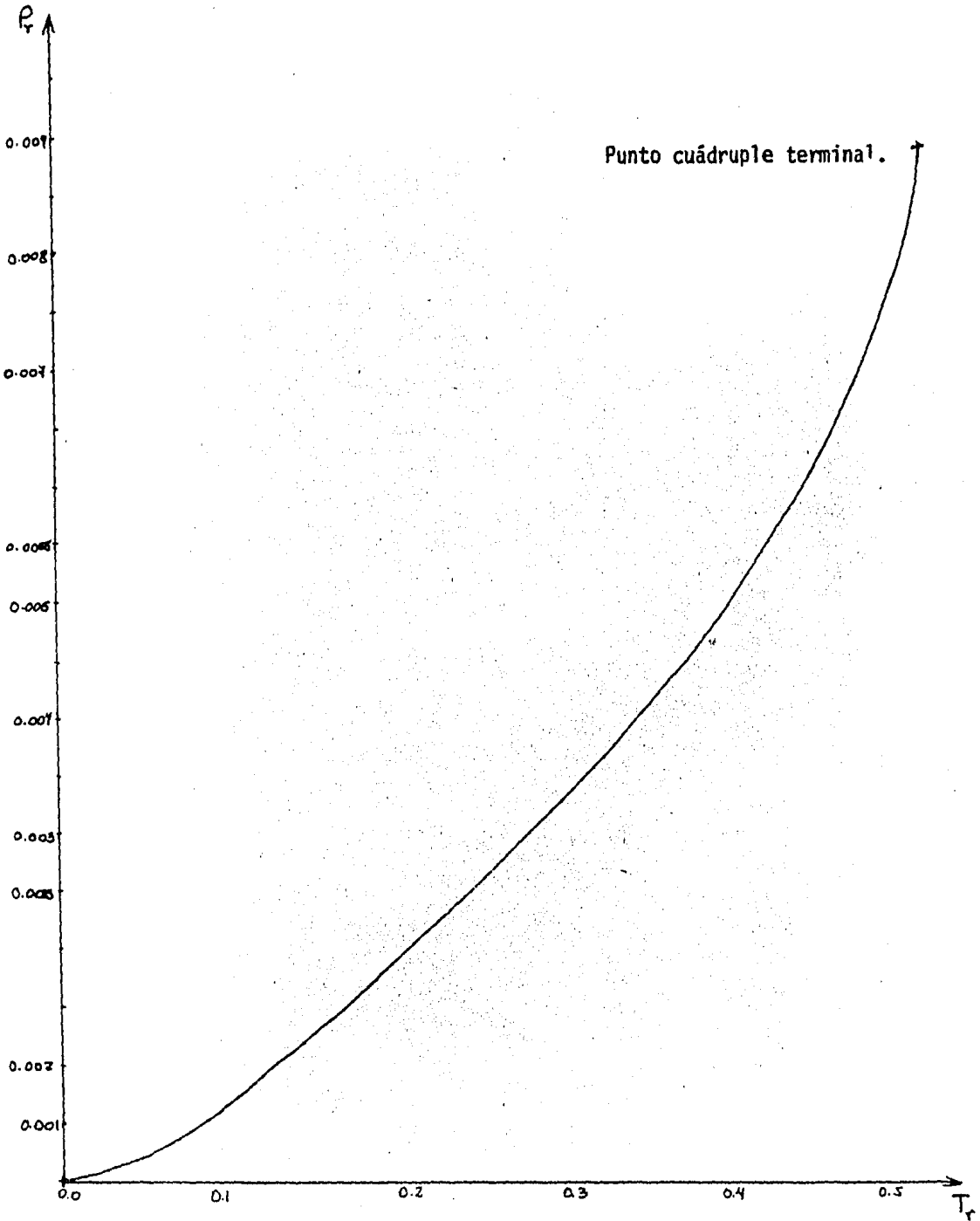
GRAFICA No 13.

Puntos cuádruples a diferentes temperaturas en el espacio de potenciales químicos, para la mezcla II<sub>2</sub>-III.

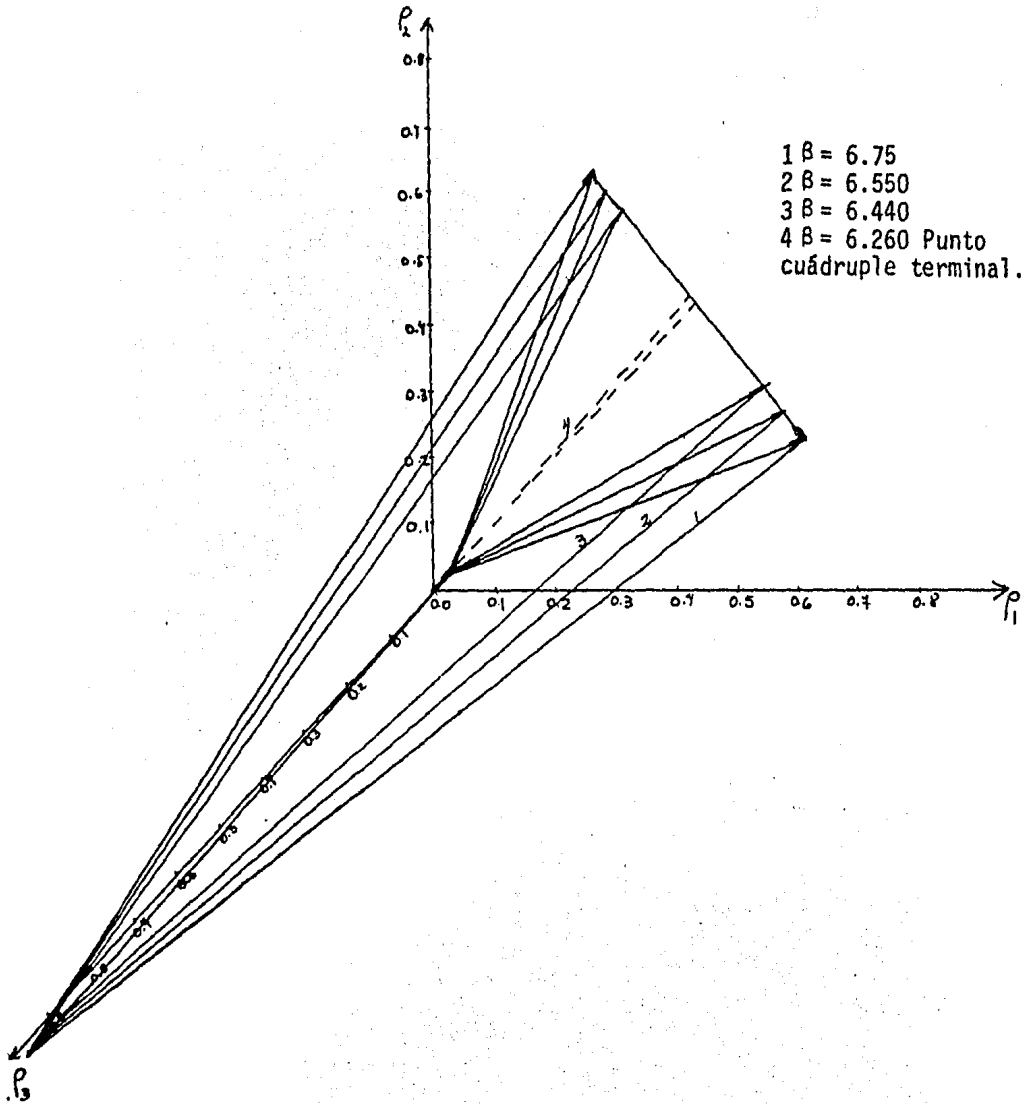




GRAFICA No 14.  
Diagrama Presión-Temperatura reducida para una mezcla ternaria del tipo II<sub>2</sub>-III.

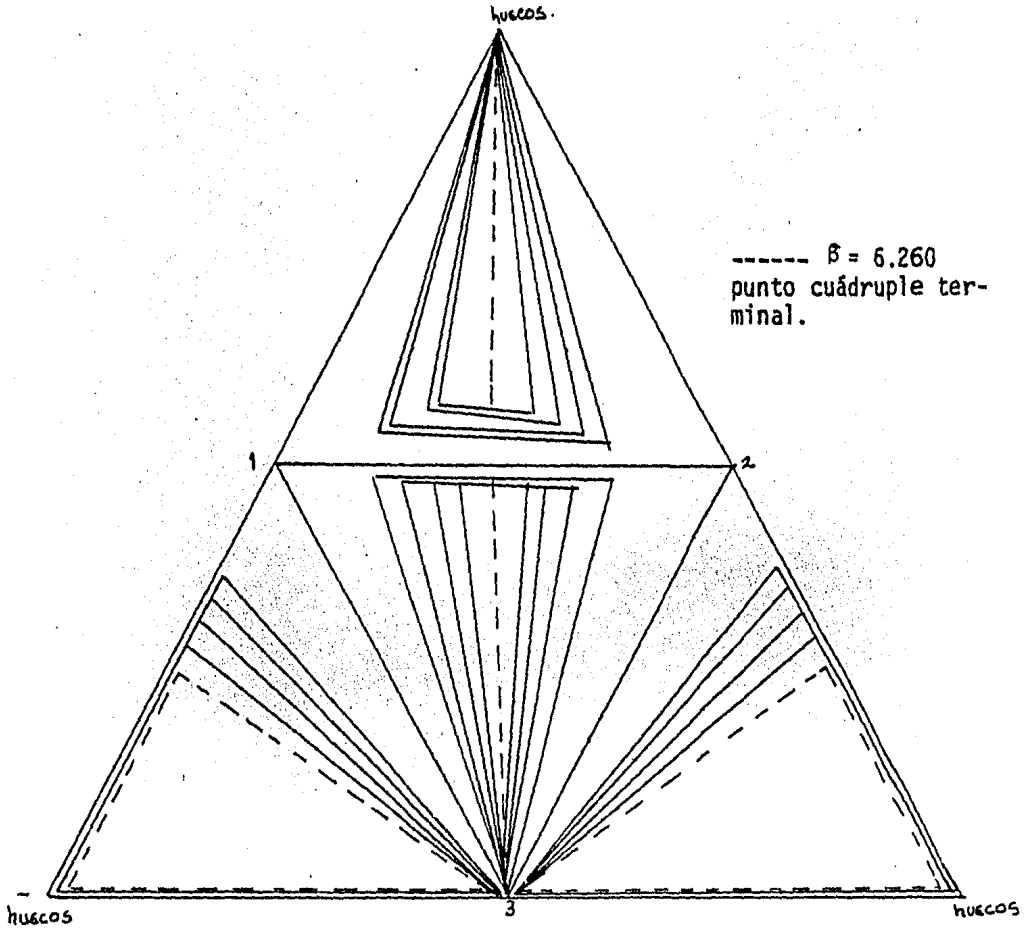


GRAFICA No 15.  
Puntos cuádruples a diferentes temperaturas, en el  
espacio de densidades, para la mezcla ternaria  $II_2$ -III.

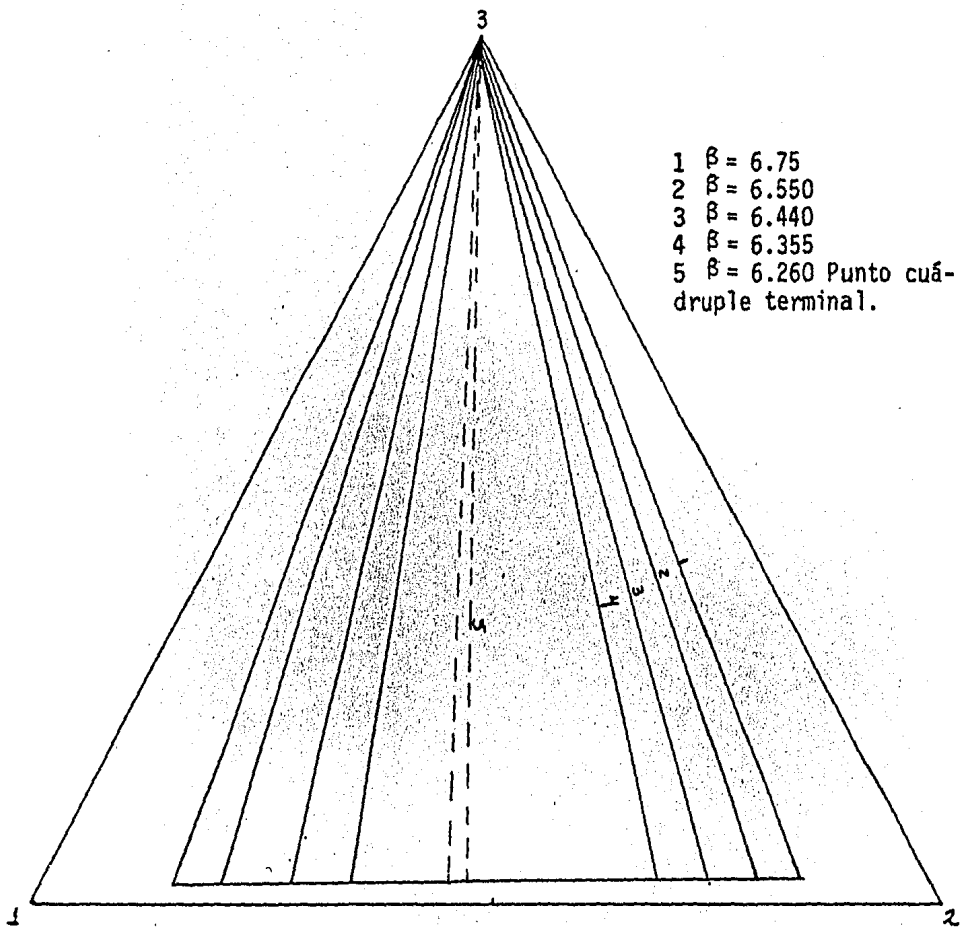


GRAFICA No 16.

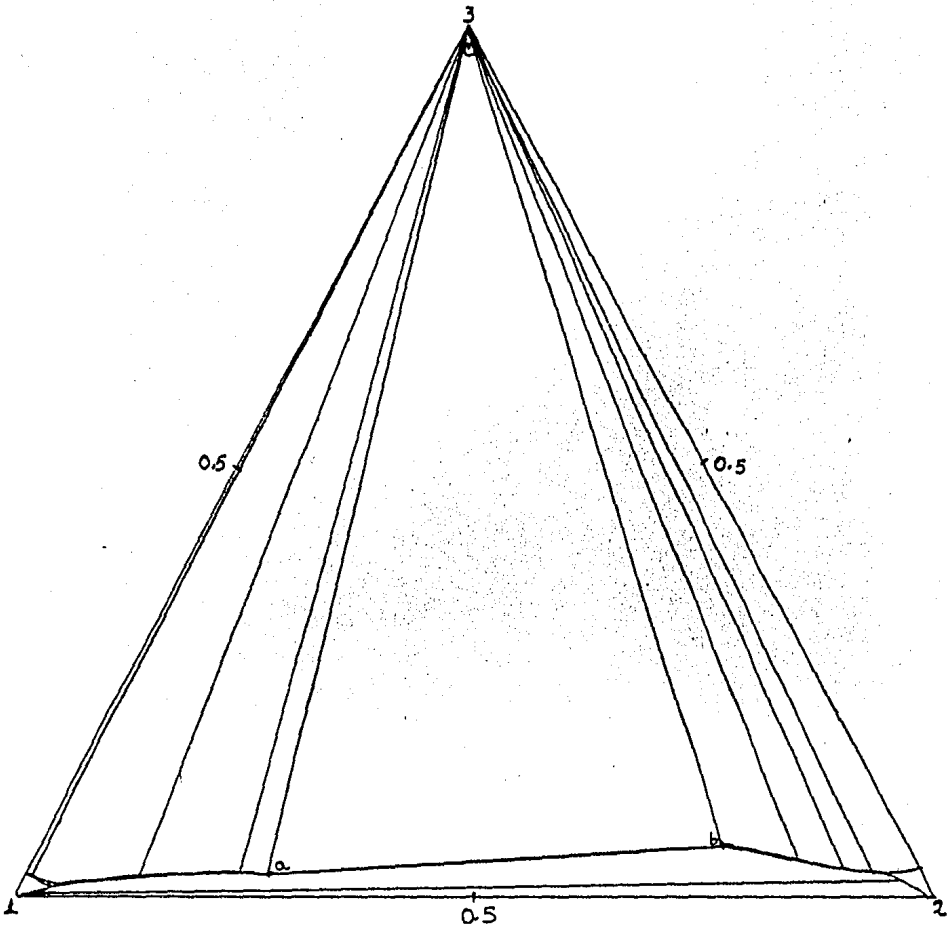
Diagrama de composiciones para la mezcla cuaternaria della  $II_2$ -III, en el que se representan los puntos triples para las correspondientes mezclas ternarias asociadas a ésta.



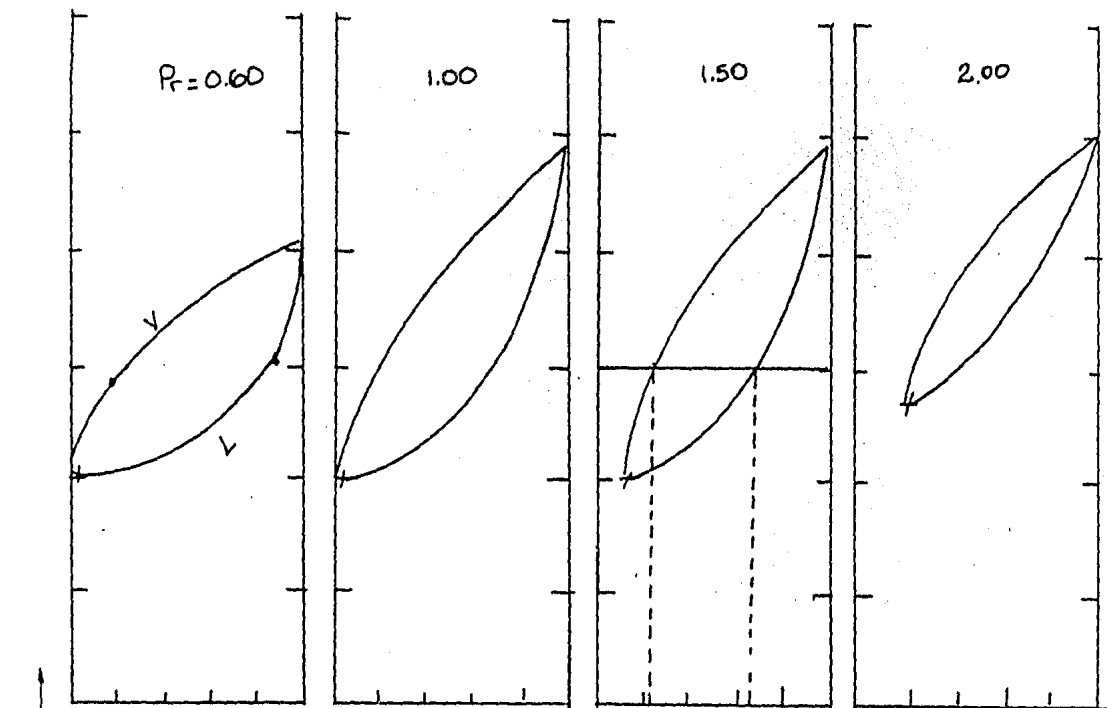
GRAFICA No 17.  
Puntos cuádruples para la mezcla ternaria  $II_2$ -III en un diagrama de composiciones.



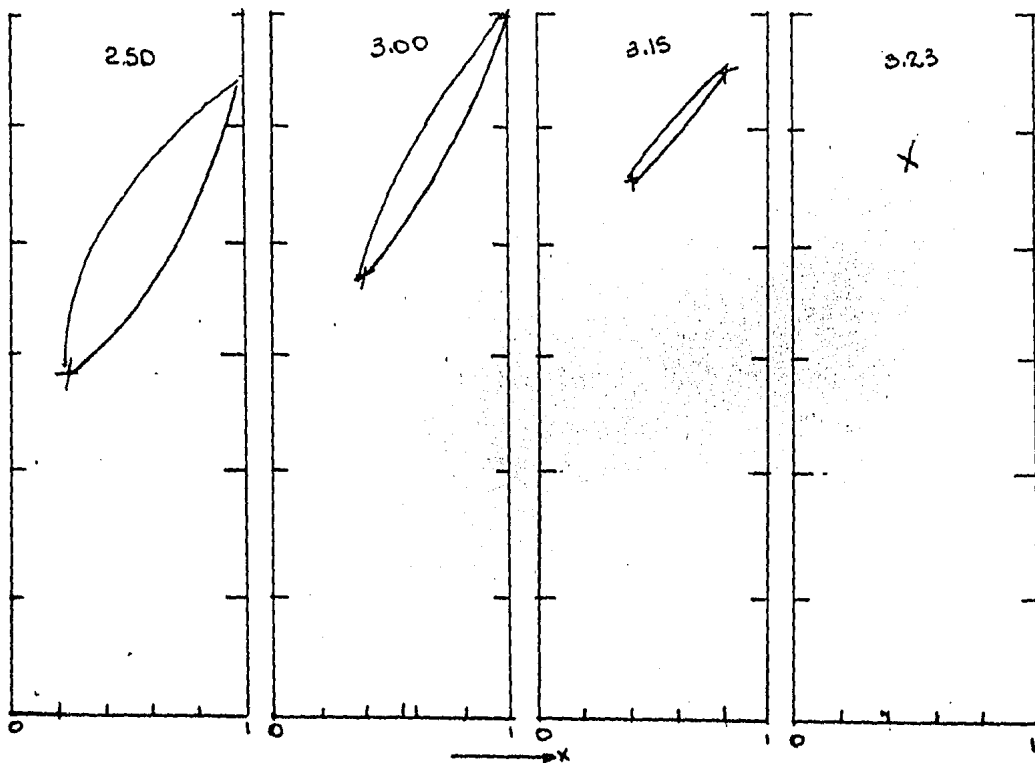
GRAFICA No 18.  
Líneas de puntos triple y punto cuádruple para la  
mezcla ternaria  $II_2$ -III a beta igual a 6.75.



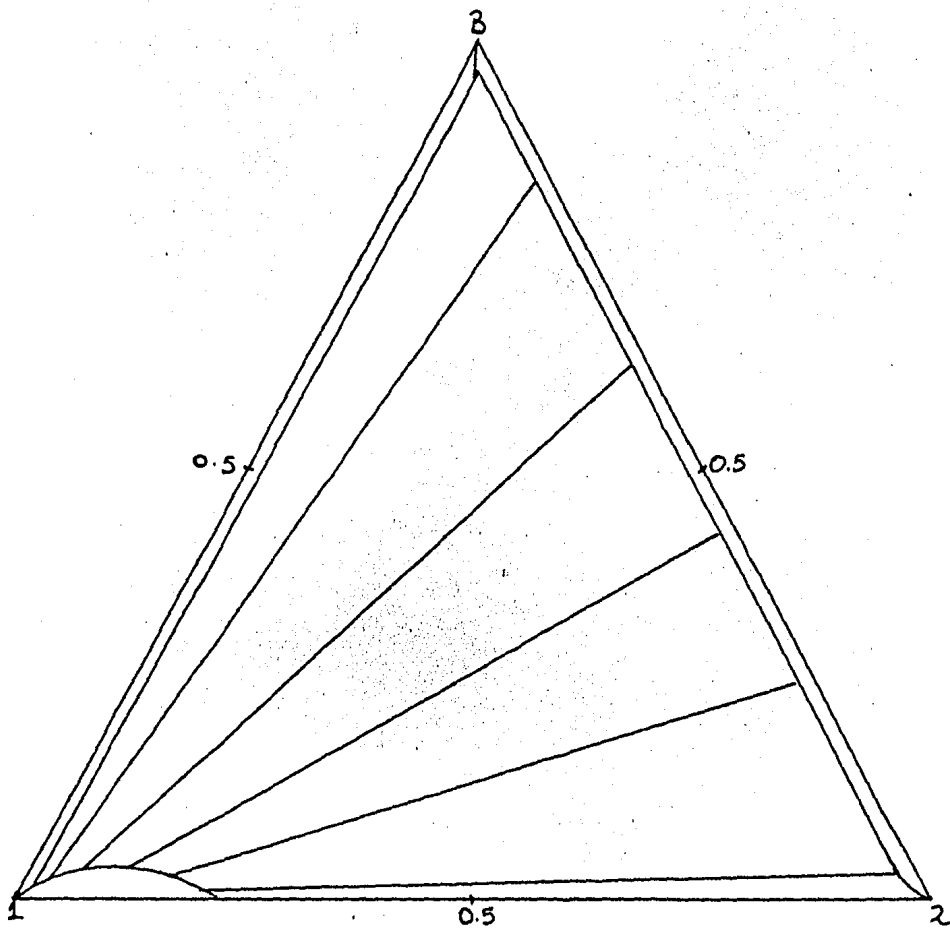
Las composiciones correspondientes a las fases líquidas del punto cuádruple vienen representadas por a, b y c.



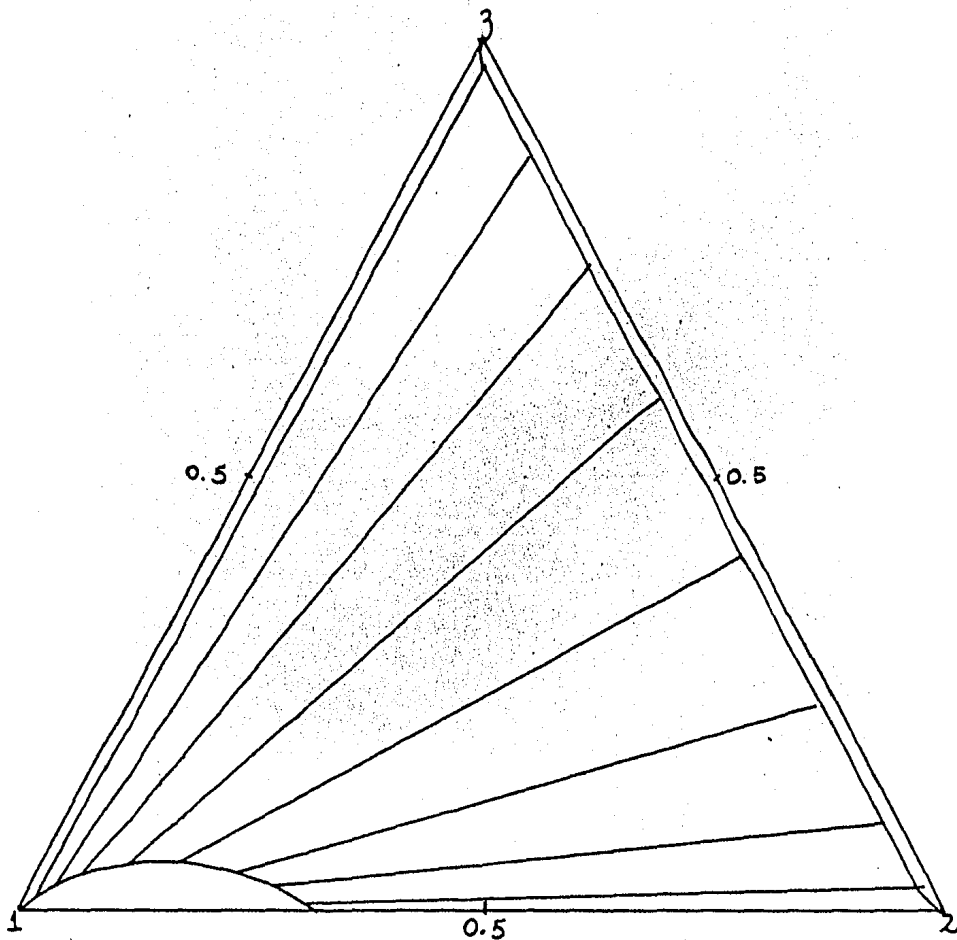
GRAFICA No 19. Diagrama Tr-x para una mezcla binaria tipo I.



GRAFICA No 20.  
Líneas de puntos triples a beta igual a 6.75 para la  
mezcla ternaria  $(III-HA)_2-I$ .

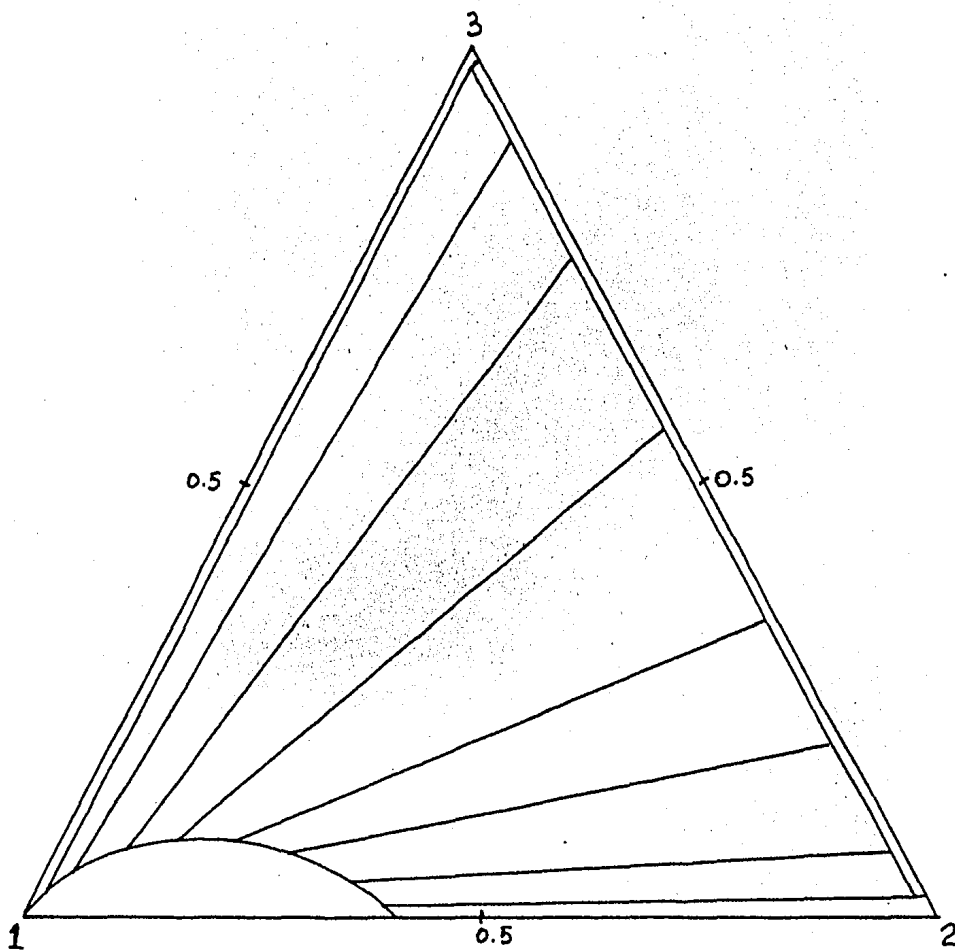


GRAFICA No 21.  
Líneas de puntos triples a beta igual a 4.21875  
para la mezcla ternaria (III-HA)<sub>2</sub>-I.

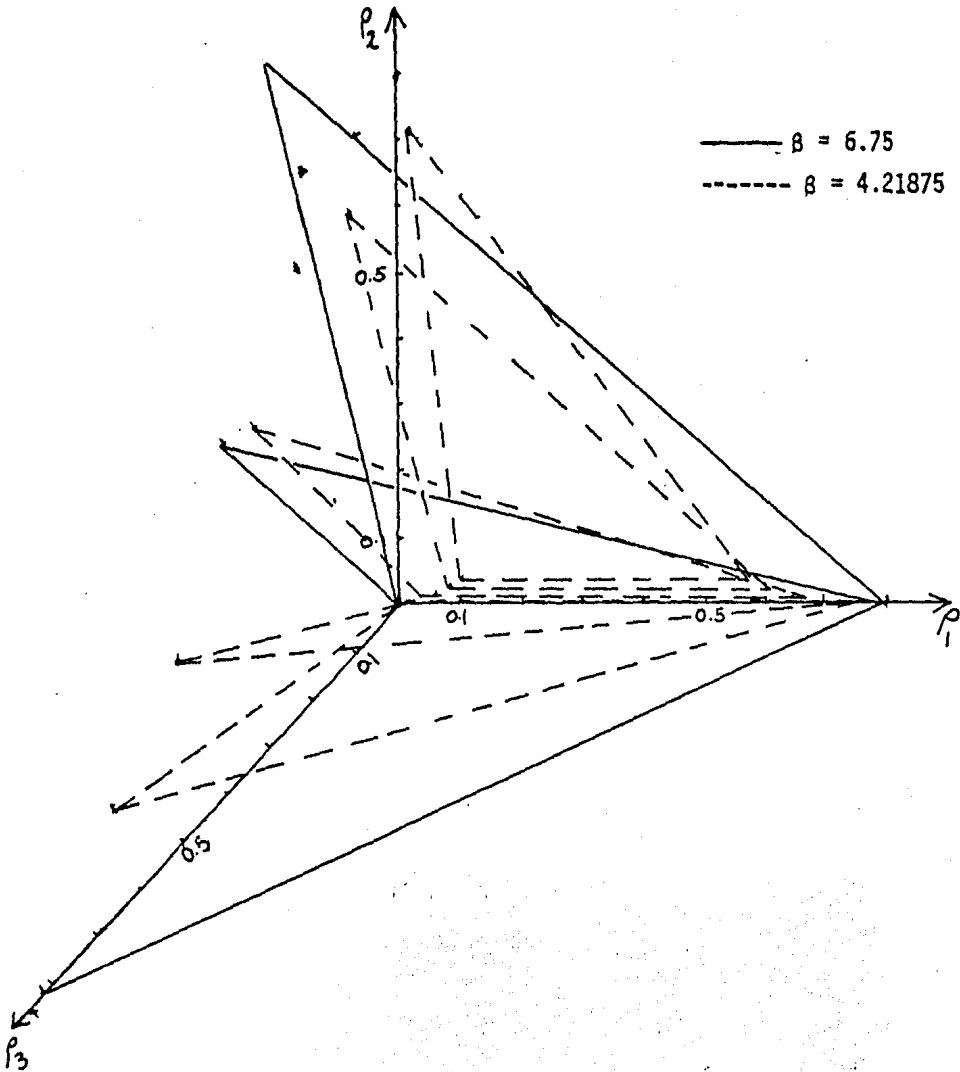




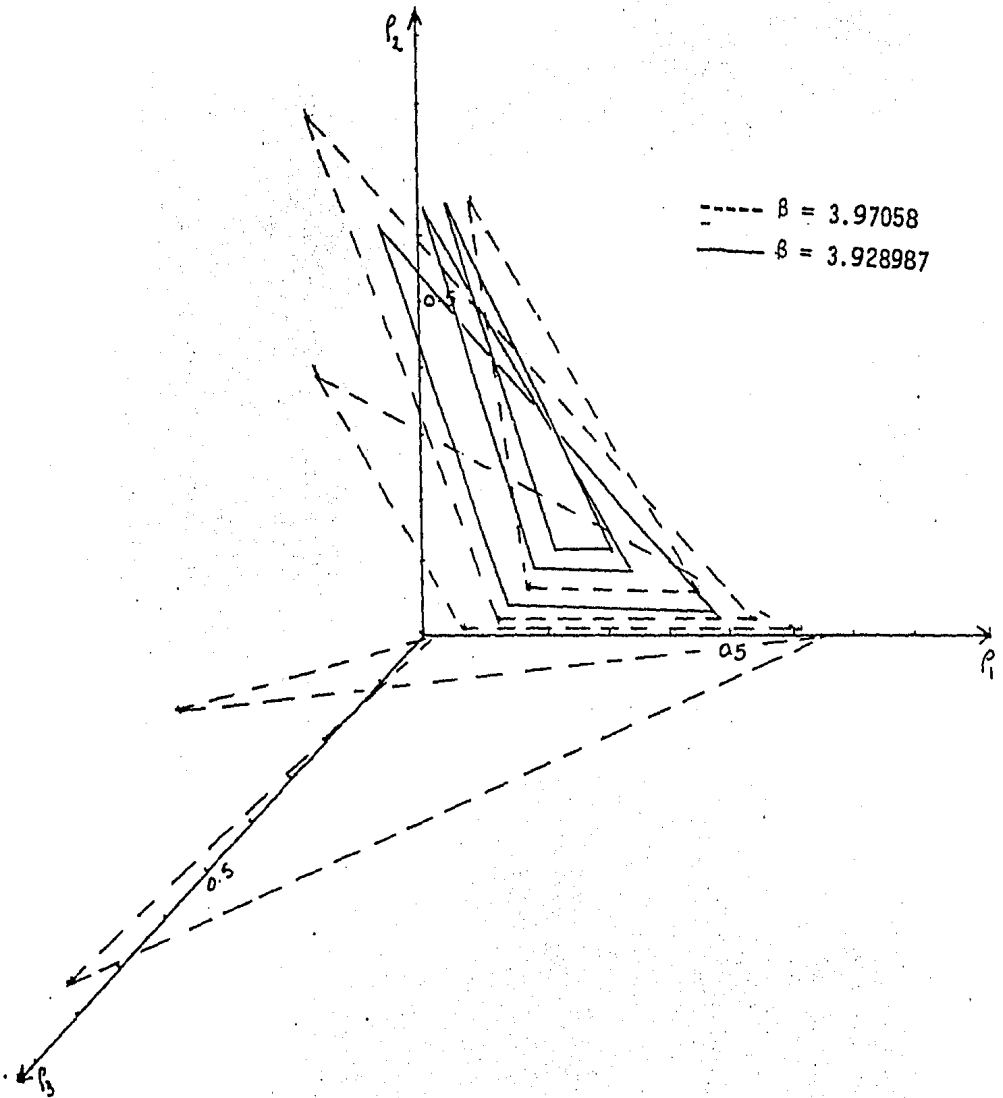
GRAFICA No 22.  
Líneas de puntos triples a beta igual a 3.97058  
para la mezcla ternaria (III-HA)<sub>2</sub>-I.



GRAFICA No 23.  
Puntos triples de la mezcla ternaria (III-HA)<sub>2</sub>-I  
en el espacio de densidades.

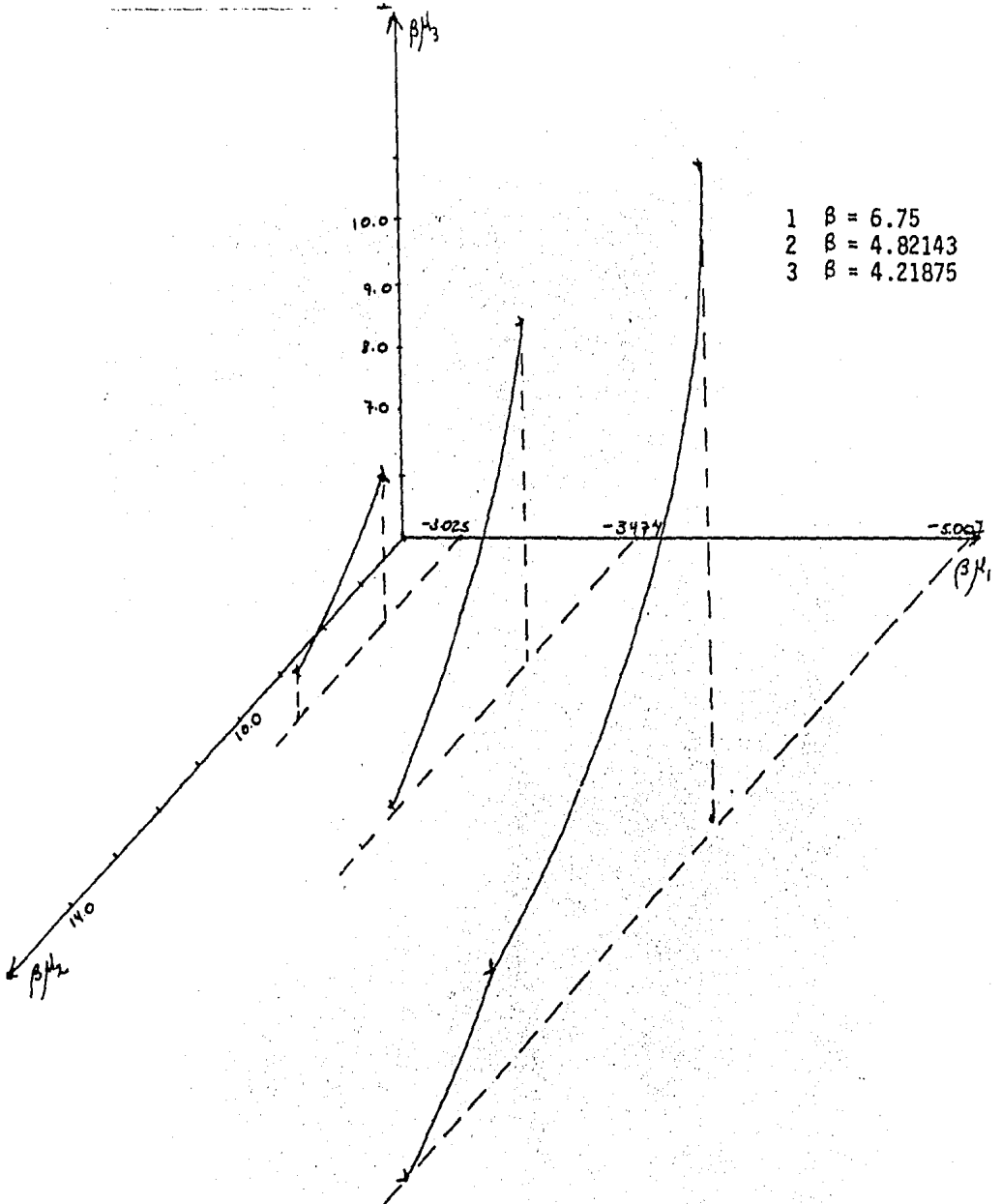


GRAFICA No 24.  
Puntos triples de la mezcla ternaria (III-HA)<sub>2</sub>-I  
en el espacio de densidades.



GRAFICA No 25.

Líneas de puntos triples para la mezcla ternaria (III-HA)<sub>2</sub>-I en el espacio de potenciales químicos.



RESULTADOS,

Mezcla ternaria (III-HA)<sub>3</sub>.

Puntos triples de la mezcla binaria 1-2.

a).- Tr= 0,5 β= 6,75

$\beta\mu_1 =$	-5.009844	$\beta\mu_2 =$	-6.270888	
	$\rho_1$		$\rho_2$	$\beta u$
L <sub>1</sub>	0.817431		$1.702 \times 10^{-5}$	-0.008946
L <sub>2</sub>	$1.352 \times 10^{-3}$		0.857492	-0.008946
V	$7.297 \times 10^{-3}$		$2.026 \times 10^{-3}$	-0.008946

b).- Tr= 0,7 β= 4,82143

$\beta\mu_1 =$	-3.475801	$\beta\mu_2 =$	-4.277929	
	$\rho_1$		$\rho_2$	$\beta u$
L <sub>1</sub>	0.688185		$1.610 \times 10^{-2}$	-0.053428
L <sub>2</sub>	$4.690 \times 10^{-2}$		0.019502	-0.053428
V	$1.278 \times 10^{-2}$		0.769578	-0.053521

c).- Tr= 0,80 β= 4,21875

$\beta\mu_1 =$	-3.028533	$\beta\mu_2 =$	-3.670360	
	$\rho_1$		$\rho_2$	$\beta u$
L <sub>1</sub>	0.569212		$4.587 \times 10^{-2}$	-0.097855
L <sub>2</sub>	$2.800 \times 10^{-2}$		0.706648	-0.097854
V	0.102263		$4.806 \times 10^{-2}$	-0.097855

d).- Tr= 0,85 β= 3,97058

$\beta\mu_1 =$	-2.849799	$\beta\mu_2 =$	-3.414428	
	$\rho_1$		$\rho_2$	$\beta u$
L <sub>1</sub>	0.434577		$2.248 \times 10^{-2}$	-0.129628
L <sub>2</sub>	$3.926 \times 10^{-2}$		0.666175	-0.129628
V	0.182430		0.065821	-0.129628

e).- Tr= 0,859 β= 3,9289872

$\beta\mu_1 =$	-2.81980	$\beta\mu_2 =$	-3.369548	
	$\rho_1$		$\rho_2$	$\beta u$
L <sub>1</sub>	0.353872		0.100537	-0.136903
L <sub>2</sub>	0.041485		0.561062	-0.136903
V	0.249130		0.103679	-0.136903

f).- Tr= 0,8597 β= 3,9257881

$\beta\mu_1$	$\beta\mu_2$	$\beta u$
$\rho_1$	$\rho_2$	
$L_1$ 0.334603	0.103262	-0.137526
$L_2$ 4.166X10 <sup>2</sup>	0.660522	-0.137526
$V$ 0.267165	0.105624	-0.137524

Puntos triples de la mezcla binaria 1-3,

a).- Tr= 0.5  $\beta$ = 6.75

$\beta\mu_1$	$\beta\mu_3$	$\beta u$
$\rho_1$	$\rho_3$	
$L_1$ 0.619451	4.112X10 <sup>3</sup>	-0.006948
$L_3$ 1.809X10 <sup>3</sup>	0.931882	-0.006957
$V$ 7.248X10 <sup>3</sup>	3.039X10 <sup>3</sup>	-0.006947

b).- Tr= 0.70  $\beta$ = 4.82143

$\beta\mu_1$	$\beta\mu_3$	$\beta u$
$\rho_1$	$\rho_3$	
$L_1$ 0.712253	1.029X10 <sup>3</sup>	-0.035921
$L_3$ 4.390X10 <sup>4</sup>	0.901311	-0.035972
$V$ 4.266X10 <sup>2</sup>	1.780X10 <sup>4</sup>	-0.035920

c).- Tr= 0.80  $\beta$ = 4.21875

$\beta\mu_1$	$\beta\mu_3$	$\beta u$
$\rho_1$	$\rho_3$	
$L_1$ 0.640619	2.793X10 <sup>3</sup>	-0.060358
$L_3$ 1.178X10 <sup>3</sup>	0.884873	-0.060366
$V$ 7.988X10 <sup>2</sup>	7.460X10 <sup>4</sup>	-0.060358

d).- Tr= 0.85  $\beta$ = 3.970588

$\beta\mu_1$	$\beta\mu_3$	$\beta u$
$\rho_1$	$\rho_3$	
$L_1$ 0.596591	4.190X10 <sup>3</sup>	-0.074974
$L_3$ 1.747X10 <sup>3</sup>	0.876291	-0.074986
$V$ 0.106677	1.366X10 <sup>3</sup>	-0.074974

e).- Tr= 0.97  $\beta$ = 3.479381

$\beta\mu_1$	$\beta\mu_3$	$\beta u$
$\rho_1$	$\rho_3$	
$L_1$ 0.432656	8.651X10 <sup>3</sup>	-0.116225
$L_3$ 3.833X10 <sup>4</sup>	0.854621	-0.116225
$V$ 0.227656	5.542X10 <sup>3</sup>	-0.116225

Puntos triples de la mezcla binaria 2-3,

a).- Tr= 0.40909  $\beta$ = 6.75

$$\beta\mu_2 = -6.277544 \quad \beta\mu_3 = -13.059141$$

	$\rho_2$	$\rho_3$	$\beta u$
$L_2$	0.852537	$2.045 \times 10^5$	-0.001907
$L_3$	$1.053 \times 10^5$	0.931851	-0.001907
V	$1.912 \times 10^3$	$2.197 \times 10^6$	-0.001906

b).- Tr= 0.572727  $\beta$ = 4.82143

$$\beta\mu_2 = -4.313118 \quad \beta\mu_3 = -8.912077$$

	$\rho_2$	$\rho_3$	$\beta u$
$L_2$	0.783639	$6.407 \times 10^4$	-0.014557
$L_3$	$3.14 \times 10^4$	0.901230	-0.014557
V	$1.564 \times 10^2$	$1.500 \times 10^4$	-0.014557

c).- Tr= 0.654545  $\beta$ = 4.21875

$$\beta\mu_2 = -3.735105 \quad \beta\mu_3 = -7.641091$$

	$\rho_2$	$\rho_3$	$\beta u$
$L_2$	0.738268	$1.906 \times 10^5$	-0.027449
$L_3$	$9.151 \times 10^4$	0.884665	-0.027450
V	$3.095 \times 10^2$	$5.751 \times 10^4$	-0.027449

d).- Tr= 0.695456  $\beta$ = 3.97058

$$\beta\mu_2 = -3.504201 \quad \beta\mu_3 = -7.121675$$

	$\rho_2$	$\rho_3$	$\beta u$
$L_2$	0.712467	$3.003 \times 10^5$	-0.035732
$L_3$	$1.416 \times 10^3$	0.875959	-0.035732
V	$4.153 \times 10^2$	$1.010 \times 10^3$	-0.035732

e).- Tr= 0.85

$$\beta = 3.248665$$

$$\beta\mu_2 = -2.864353 \quad \beta\mu_3 = -5.6222756$$

	$\rho_2$	$\rho_3$	$\beta u$
$L_2$	0.563964	$1.165 \times 10^2$	-0.078516
$L_3$	$5.057 \times 10^3$	0.839892	-0.078515
V	0.108864	$5.750 \times 10^3$	-0.078516

PUNTOS CUADRUPLS DE LA MEZCLA TERNARIA III-HA.

BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA	.5
PUNTO DE	4	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-5.00989467094	-6.27091109856	-13.0516054043
FASE	1		
DENSIDADES	.817371967746	.0017445755585	4.21712423496E-5
1-R1-R2	.180883456696		
1-R1-R3	.182585861012		
1-R2-R3	.998213253199		
FRACCIONES	.99781880267	.00212971616797	5.1481161832E-5
OMEGA	-.00894821491995		
FASE	2		
DENSIDADES	.00135800568699	.857446766886	2.06538675155E-5
1-R1-R2	.141195227427		
1-R1-R3	.998621340445		
1-R2-R3	.142532579246		
FRACCIONES	.0015812360058	.998394715024	2.40489706984E-5
OMEGA	-.00894823392702		
FASE	3		
DENSIDADES	1.84545543019E-5	1.05261946553E-5	.931881814154
1-R1-R2	.999971019251		
1-R1-R3	.068099731292		
1-R2-R3	.0681076596516		
FRACCIONES	1.98029193383E-5	1.12952813863E-5	.999968901799
OMEGA	-.00894830042115		
FASE	4		
DENSIDADES	.00733973447918	.00202686868073	2.34433175172E-6
1-R1-R2	.99063339684		
1-R1-R3	.992657921189		
1-R2-R3	.997970786988		
FRACCIONES	.78341078181	.216338994592	.000250223598094
OMEGA	-.00894821474993		



BETA	4.82143	TEMPERATURA REDUCIDA	.699999792593
PUNTO DE	4	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-3.47720081907	-4.27874789738	-8.86930169636
FASE	1		
DENSIDADES	.686763648901	.0182683929172	.00111744524168
1-R1-R2	.294967958182		
1-R1-R3	.312118905858		
1-R2-R3	.980614161841		
FRACCIONES	.972547118543	.0258704328927	.00158244856388
OMEGA	-.0535579119768		
FASE	2		
DENSIDADES	.01292805439	.768739222153	.000688988990235
1-R1-R2	.218332723457		
1-R1-R3	.98638295662		
1-R2-R3	.230571788857		
FRACCIONES	.0165245105837	.982594830539	.000880658877021
OMEGA	-.0535579838681		
FASE	3		
DENSIDADES	.000432012448507	.000314139735979	.901169620394
1-R1-R2	.999253847816		
1-R1-R3	.0983983671575		
1-R2-R3	.09851623987		
FRACCIONES	.000478994227224	.000348302741265	.999172703032
OMEGA	-.0535579132906		
FASE	4		
DENSIDADES	.0469542412789	.0195323369177	.00021170862488
1-R1-R2	.933513421803		
1-R1-R3	.952834050096		
1-R2-R3	.980255954457		
FRACCIONES	.703979719968	.292846156153	.00317412387887

BETA 4.21875 TEMPERATURA REDUCIDA .8

PUNTO DE 4 FASES

POTENCIALES QUIMICOS

-3.03306251711 -3.6724574905 -7.56227803245

FASE 1

DENSIDADES .562843370438 .046917132206 .00327268644126  
1-R1-R2 .390239497356  
1-R1-R3 .433883943121  
1-R2-R3 .949810181353  
FRACCIONES .918128708949 .0765327767587 .00533851429176  
OMEGA -.0983907325152

FASE 2

DENSIDADES .0283255558818 .703433086222 .00218294041899  
1-R1-R2 .268241357896  
1-R1-R3 .969491503699  
1-R2-R3 .294383973359  
FRACCIONES .0385937471813 .958431982835 .00297426998412  
OMEGA -.0983906435565

FASE 3

DENSIDADES .00112607883603 .000900145460365 .884498772814  
1-R1-R2 .997973775704  
1-R1-R3 .11437514835  
1-R2-R3 .114601081725  
FRACCIONES .00127021667714 .00101536387953 .997714419443  
OMEGA -.0983907029196

FASE 4

DENSIDADES .102543047585 .0483746877626 .00111293885346  
1-R1-R2 .849082264653  
1-R1-R3 .896344013562  
1-R2-R3 .950512373384  
FRACCIONES .674489198471 .318190312691 .00732048883761  
OMEGA -.0983907081911

BETA	4.05	TEMPERATURA REDUCIDA	.833333333333
PUNTO DE	4	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-2.91340564418	-3.50045563621	-7.19176400471
FASE	1		
DENSIDADES	.484618629327	.0681472937001	.00443089864369
1-R1-R2	.447234076973		
1-R1-R3	.510950472029		
1-R2-R3	.927421807656		
FRACCIONES	.869744066152	.122303809085	.00795212476339
OMEGA	-.118719702905		
FASE	2		
DENSIDADES	.0357905420891	.67667376738	.00304982973867
1-R1-R2	.287535690531		
1-R1-R3	.961159628172		
1-R2-R3	.320276402881		
FRACCIONES	.0500207335228	.94571683535	.00426243112687
OMEGA	-.118719714061		
FASE	3		
DENSIDADES	.00146066099308	.00120747687173	.878738234068
1-R1-R2	.997331862135		
1-R1-R3	.119801104939		
1-R2-R3	.12005428906		
FRACCIONES	.00165719359378	.00136994343379	.996972862972
OMEGA	-.118719769499		
FASE	4		
DENSIDADES	.143791767712	.0693390725937	.00202944608043
1-R1-R2	.786869159694		
1-R1-R3	.854178786207		
1-R2-R3	.928631481326		
FRACCIONES	.668300689347	.322267058472	.00943225218051
OMEGA	-.11871969082		

BETA	3.95	TEMPERATURA REDUCIDA	.854430379747
PUNTO DE	4	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-2.84388671608	-3.39550588255	-6.96917725706
FASE	1		
DENSIDADES	.361037112856	.0986263135971	.00498860028719
1-R1-R2	.540336573547		
1-R1-R3	.633974286857		
1-R2-R3	.896385086116		
FRACCIONES	.777005354714	.212258438404	.0107362068819
OMEGA	-.134289955251		
FASE	2		
DENSIDADES	.0410649917581	.658736693254	.0037232305461
1-R1-R2	.300198314987		
1-R1-R3	.955211777696		
1-R2-R3	.337540076199		
FRACCIONES	.0583703446032	.936337404243	.00529225115381
OMEGA	-.134289887379		
FASE	3		
DENSIDADES	.00169627131529	.0014368934883	.875073269736
1-R1-R2	.996866835196		
1-R1-R3	.123230458948		
1-R2-R3	.123489836775		
FRACCIONES	.00193151774865	.0016361682536	.996432313998
OMEGA	-.134289886614		
FASE	4		
DENSIDADES	.223628116506	.0992200416721	.00365020872665
1-R1-R2	.677151841822		
1-R1-R3	.772721674768		
1-R2-R3	.897129749601		
FRACCIONES	.684928744441	.303891387307	.0111798682525
OMEGA	-.134289950151		

BETA	3.947	TEMPERATURA REDUCIDA	.855079807449
PUNTO DE	4	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-2.84128561025	-3.3920730985	-6.962254419
FASE	1		
DENSIDADES	.254873240779	.104111484348	.00408272778939
1-R1-R2	.641015274873		
1-R1-R3	.741044031432		
1-R2-R3	.891805787863		
FRACCIONES	.701999693808	.28675521177	.0112450944214
OMEGA	-.134983986931		
FASE	2		
DENSIDADES	.0412433763289	.658195955388	.00374546257791
1-R1-R2	.300560668283		
1-R1-R3	.955011161093		
1-R2-R3	.338058582034		
FRACCIONES	.0586522585009	.936021314352	.00532642714732
OMEGA	-.134983987032		
FASE	3		
DENSIDADES	.00170429598649	.0014444184337	.874963286402
1-R1-R2	.99685128558		
1-R1-R3	.123332417612		
1-R2-R3	.123592295165		
FRACCIONES	.00194086401836	.00164491366972	.996414222312
OMEGA	-.134983987561		
FASE	4		
DENSIDADES	.254011117475	.104026762762	.00407211585276
1-R1-R2	.641962119763		
1-R1-R3	.741916766673		
1-R2-R3	.891901121385		
FRACCIONES	.701475022004	.287279456202	.0112455217937
OMEGA	-.134983987016		

PUNTOS TRIPLES DE LA MEZCLA TERNARIA III-HA.

BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5	
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-5.01022464308	-10	-13.053690036
FASE	1		
DENSIDADES	.819402858604	4.11598331945E-5	4.16888956045E-5
FRACCIONES	.999898901557	5.02264198462E-5	5.08720228205E-5
OMEGA	-.00699642865899		
FASE	2		
DENSIDADES	1.85013460126E-5	2.56854260735E-7	.931882550381
FRACCIONES	1.98533319379E-5	2.75623886746E-7	.999979871044
OMEGA	-.00699362016399		
FASE	3		
DENSIDADES	.00725085828276	4.76058613191E-5	2.29183986287E-6
FRACCIONES	.993165406255	.00652067558808	.000313918156957
OMEGA	-.00699642925311		
BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5	
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-5.0100721842	-7	-13.0527204634
FASE	1		
DENSIDADES	.818462870568	.00083031511027	4.19115069845E-5
FRACCIONES	.998935445802	.00101340112626	5.11530717145E-5
OMEGA	-.00790592100627		
FASE	2		
DENSIDADES	1.84878041695E-5	2.19033509913E-6	.93188469213
FRACCIONES	1.98387140576E-5	2.35038360011E-6	.999977810902
OMEGA	-.00790093419357		
FASE	3		
DENSIDADES	.00729207648907	.000962161032412	2.31597082715E-6
FRACCIONES	.883186488874	.116533010209	.000280500917157
OMEGA	-.00790592111586		

BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA	.5
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-5.00978534653	-6	-13.0509000027
FASE	1		
DENSIDADES	.81670233996	.00230603168433	4.23330801709E-5
FRACCIONES	.997132821264	.00281549319356	5.16855426981E-5
OMEGA	-.00958274716402		
FASE	2		
DENSIDADES	1.84573210838E-5	1.33721302968E-5	.931882146178
FRACCIONES	1.98058206728E-5	1.43491037226E-5	.999965845076
OMEGA	-.00960716282665		
FASE	3		
DENSIDADES	.00736946144179	.00268307768917	2.36203935664E-6
FRACCIONES	.732922314895	.266842770876	.000234914229054
OMEGA	-.00958274612343		
BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA	.5
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-5.00541144096	-4	-13.0291090227
FASE	1		
DENSIDADES	.791932005273	.0229950804658	4.84797092276E-5
FRACCIONES	.971724845318	.0282156685926	5.94860892559E-5
OMEGA	-.0299997148798		
FASE	2		
DENSIDADES	1.8126146455E-5	9.97210134766E-5	.931897079435
FRACCIONES	1.94483435166E-5	.000106995081979	.999873556575
OMEGA	-.0300012025335		
FASE	3		
DENSIDADES	.00868226230544	.0293284256769	3.18307288397E-6
FRACCIONES	.228397215659	.77151904983	8.37345104725E-5
OMEGA	-.0299997148073		

BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5	
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-5.00996562357	-6.5	-13.0520500049
FASE	1		
DENSIDADES	.817806857217	.00138012830937	4.16303039703E-5
FRACCIONES	.998264515441	.00168466809228	5.08164670592E-5
OMEGA	-.00853401342551		
FASE	2		
DENSIDADES	1.84458643271E-5	8.00366882003E-6	.931882315882
FRACCIONES	1.97936375445E-5	8.58846822464E-6	.999971617894
OMEGA	-.00853006123961		
FASE	3		
DENSIDADES	.00732028700546	.00160182236145	2.33294335628E-6
FRACCIONES	.820251479136	.179487110315	.000261410548153
OMEGA	-.00853400690617		
BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5	
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-5.00986913724	-6.2	-13.0514400011
FASE	1		
DENSIDADES	.817215065507	.00187614946481	4.22093217958E-5
FRACCIONES	.997658063107	.0022904076542	5.15292387589E-5
OMEGA	-.00909751862384		
FASE	2		
DENSIDADES	1.84632083023E-5	1.07519081839E-5	.931881991668
FRACCIONES	1.98121968787E-5	1.15374813669E-5	.999968650322
OMEGA	-.00910143871646		
FASE	3		
DENSIDADES	.00734668638125	.00218036615646	2.34846663783E-6
FRACCIONES	.770949441408	.228804114284	.000246444308174
OMEGA	-.00909751847197		



BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5		
PUNTO DE	3	FASES		
POTENCIALES QUIMICOS				
	-5.00984598811	-6.2708907828		-18
FASE	1			
DENSIDADES	.817418342043	.00174387624922		2.98786742363E-7
FRACCIONES	.99787078266	.00212885259379		3.6474659928E-7
OMEGA	-.00894628669781			
FASE	2			
DENSIDADES	.00135743585118	.857469662374		1.46411284334E-7
FRACCIONES	.00158056915365	.998419260368		1.70478155238E-7
OMEGA	-.00894628687046			
FASE	3			
DENSIDADES	.0073396880202	.00202684983101		1.66313548483E-8
FRACCIONES	.783605970996	.216392253393		1.77561075199E-6
OMEGA	-.0089462866297			
BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5		
PUNTO DE	3	FASES		
POTENCIALES QUIMICOS				
	-5.00984814335	-6.27089173684		-16
FASE	1			
DENSIDADES	.8174163708	.00174419707503		1.92803869728E-6
FRACCIONES	.99786840203	.00212924429979		2.35367061713E-6
OMEGA	-.00894641451724			
FASE	2			
DENSIDADES	.00135790076492	.857468685088		9.44770446436E-7
FRACCIONES	.00158110996271	.998417789967		1.10007005219E-6
OMEGA	-.00894639269355			
FASE	3			
DENSIDADES	.00733994781693	.00202686661426		1.07275972238E-7
FRACCIONES	.78360298574	.216385561621		1.14526389343E-5
OMEGA	-.00894637410401			

BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5	
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-5.00987713619	-6.2709046221	-13.5
FASE	1		
DENSIDADES	.817388760204	.00174450274523	2.6873167055E-5
FRACCIONES	.99783757066	.00212962358434	3.28057553952E-5
OMEGA	-.00894741878195		
FASE	2		
DENSIDADES	.00135802642853	.857455078264	1.3140024009E-5
FRACCIONES	.00158125865026	.99840344137	1.52999795824E-5
OMEGA	-.00894741891682		
FASE	3		
DENSIDADES	.00733980910738	.00202686193729	1.20485329988E-6
FRACCIONES	.783508362762	.216363021817	.000128615420721
OMEGA	-.00894747987726		
BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5	
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-5.00989259337	-6.27091146212	-13.1
FASE	1		
DENSIDADES	.817374434616	.00174465438689	3.98741635669E-5
FRACCIONES	.997821511293	.00212981175246	4.86769544861E-5
OMEGA	-.00894801515461		
FASE	2		
DENSIDADES	.00135808472749	.857448116705	1.93830938234E-5
FRACCIONES	.00158132774798	.99839610295	2.25693018148E-5
OMEGA	-.00894801828075		
FASE	3		
DENSIDADES	.00733976469222	.00202686395327	1.85125308731E-6
FRACCIONES	.783453107834	.21634928774	.000197604425408
OMEGA	-.00894808475511		

BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5	
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-5.00990289864	-6.27091598375	-12.9
FASE	1		
DENSIDADES	.817364640791	.001744763328	4.87328642756E-5
FRACCIONES	.997810561708	.00212994689209	5.94913998597E-5
OMEGA	-.00894848032285		
FASE	2		
DENSIDADES	.0013581204233	.857443378396	2.36853919957E-5
FRACCIONES	.00158137004861	.998391051123	2.75788279514E-5
OMEGA	-.00894848423022		
FASE	3		
DENSIDADES	.0073397242219	.00202686871941	2.44284157832E-6
FRACCIONES	.783402304355	.216336960001	.00026073564398
OMEGA	-.00894851377595		
BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5	
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-5.00998657624	-6.27095301237	-12
FASE	1		
DENSIDADES	.817285093269	.00174561509064	.000120597217989
FRACCIONES	.997721773382	.00213100446615	.000147222151961
OMEGA	-.00895172481124		
FASE	2		
DENSIDADES	.00135844148979	.857404113359	5.88584821644E-5
FRACCIONES	.00158175083748	.998349715145	6.85340179585E-5
OMEGA	-.00895172607539		
FASE	3		
DENSIDADES	.00733933419154	.00202686460919	6.10255925292E-6
FRACCIONES	.783087729432	.216261143485	.000651127083789
OMEGA	-.00895179382009		

BETA 6.75 TEMPERATURA REDUCIDA .5

PUNTO DE 3 FASES

POTENCIALES QUIMICOS

-8 -6.27722647101 -13.058777263

FASE 1

DENSIDADES 4.80755967789E-7 7.98987104228E-6 .931869064379  
FRACCIONES 5.15900372881E-7 8.5739496255E-6 .99999091015  
OMEGA -.00224689248485

FASE 2

DENSIDADES 6.73363607044E-5 .858828810373 2.04201365085E-5  
FRACCIONES 7.83968586725E-5 .999897828846 2.3774295777E-5  
OMEGA -.00224679984151

FASE 3

DENSIDADES .000339681957479 .00193588937744 2.17941885641E-6  
FRACCIONES .149130433572 .849912737042 .000956829386534  
OMEGA -.00224679998338

BETA 6.75 TEMPERATURA REDUCIDA .5

PUNTO DE 3 FASES

POTENCIALES QUIMICOS

-8 -6.27722647071 -13.0587774464

FASE 1

DENSIDADES 5.43599653695E-7 8.4161791773E-6 .931868394474  
FRACCIONES 5.83338194897E-7 9.03142365129E-6 .999990385238  
OMEGA -.00224686639449

FASE 2

DENSIDADES 6.73594527864E-5 .858828602517 2.04247243155E-5  
FRACCIONES 7.84237602518E-5 .999897796598 2.37796421536E-5  
OMEGA -.00224680014331

FASE 3

DENSIDADES .000339815824209 .00193585376919 2.17951255173E-6  
FRACCIONES .149182763389 .849860407405 .000956829206128  
OMEGA -.0022468002367

BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5	
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-6	-6.27515911255	-13.0564153653
FASE	1		
DENSIDADES	4.49737165928E-6	1.01823887664E-5	.931871740046
FRACCIONES	4.82609421459E-6	1.09266414339E-5	.999984247264
OMEGA	-.00445384984641		
FASE	2		
DENSIDADES	.000499204774066	.85836472387	2.05151048434E-5
FRACCIONES	.000581224607919	.999394889635	2.38857566844E-5
OMEGA	-.00445375719466		
FASE	3		
DENSIDADES	.00257969941121	.00196453953718	2.23141349349E-6
FRACCIONES	.567407066554	.432102132162	.000490801284487
OMEGA	-.00445375687998		
BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5	
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-5.4	-6.27313007201	-13.0541105852
FASE	1		
DENSIDADES	9.55423769521E-6	1.04412537026E-5	.931875778793
FRACCIONES	1.02524745351E-5	1.12043148931E-5	.999978543211
OMEGA	-.00660739090551		
FASE	2		
DENSIDADES	.000913467053677	.85792119033	2.05831058764E-5
FRACCIONES	.00106358674968	.998912447505	2.39657452223E-5
OMEGA	-.0066073111569		
FASE	3		
DENSIDADES	.00482432036159	.00199374107793	2.28405398299E-6
FRACCIONES	.707342518965	.292322592724	.000334888311034
OMEGA	-.0066073107083		

BETA 6.75 TEMPERATURA REDUCIDA .5

PUNTO DE 3 FASES

POTENCIALES QUIMICOS

-5.1 -6.27151082636 -13.0522805771

FASE 1

DENSIDADES	1.34867398609E-5	1.04942776546E-5	.931879074612
FRACCIONES	1.44722562925E-5	1.12611259199E-5	.999974266618
OMEGA	-.00831715095997		

FASE 2

DENSIDADES	.00123637017058	.857576283078	2.06360905667E-5
FRACCIONES	.00143959274277	.998536379206	2.40280515705E-5
OMEGA	-.00831707355839		

FASE 3

DENSIDADES	.0066508898805	.00201774112368	2.32767489498E-6
FRACCIONES	.767030512618	.232701042452	.000268444929924
OMEGA	-.00831707272238		

BETA 6.75 TEMPERATURA REDUCIDA .5.

PUNTO DE 3 FASES

POTENCIALES QUIMICOS

-4.9 -6.27009359673 -13.0506856405

FASE 1

DENSIDADES	1.67781312131E-5	1.05104473734E-5	.931882118853
FRACCIONES	1.80040367436E-5	1.12784003355E-5	.999970717563
OMEGA	-.00980718429595		

FASE 2

DENSIDADES	.00151392898272	.857280468493	2.06808710897E-5
FRACCIONES	.00176281136754	.998213107929	2.40807032982E-5
OMEGA	-.00980710413863		

FASE 3

DENSIDADES	.00827733106381	.00203929547038	2.36703470998E-6
FRACCIONES	.802145190666	.197625423135	.000229386198778
OMEGA	-.00980710308946		

PUNTOS CUADRUPLS DE LA MEZCLA TERNARIA  
COMPLETAMENTE GEOMETRICA.

BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5	
PUNTO DE	4	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-5.1621760442	-13.2281692992	-36.1404188741
FASE	1		
DENSIDADES	.630451593081	.239923397904	4.9470930542E-6
1-R1-R2	.129625009015		
1-R1-R3	.369543459826		
1-R2-R3	.760071655003		
FRACCIONES	.72434067641	.275653639758	5.6838316668E-6
OMEGA	-.00593349342014		
FASE	2		
DENSIDADES	.277515097709	.635513311922	.000280780859052
1-R1-R2	.0869715903693		
1-R1-R3	.722204121432		
1-R2-R3	.364205907219		
FRACCIONES	.303856679204	.695835888371	.00030743242483
OMEGA	-.00593345434554		
FASE	3		
DENSIDADES	4.50678775915E-7	.00287796592597	.971277939866
1-R1-R2	.997121583395		
1-R1-R3	.0287216094549		
1-R2-R3	.0258440942077		
FRACCIONES	4.62634948611E-7	.00295431622127	.997045221144
OMEGA	-.00593352142921		
FASE	4		
DENSIDADES	.00614888034262	2.01747179751E-6	2.43575220403E-16
1-R1-R2	.993849102186		
1-R1-R3	.993851119657		
1-R2-R3	.999997982528		
FRACCIONES	.999672003688	.00032799631182	3.95999458537E-14
OMEGA	-.00593351212995		

BETA	6.55	TEMPERATURA REDUCIDA	.515267175573
PUNTO DE	4	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-5.00766481758	-12.8050503922	-34.9914136445
FASE	1		
DENSIDADES	.594160045844	.277584571329	1.06146846223E-5
1-R1-R2	.128255382827		
1-R1-R3	.405829339471		
1-R2-R3	.722404813986		
FRACCIONES	.681567513598	.31842031018	1.21762212998E-5
OMEGA	-.00695810917443		
FASE	2		
DENSIDADES	.317229542723	.589275849228	.000237912687524
1-R1-R2	.093494608049		
1-R1-R3	.682532544589		
1-R2-R3	.410486238085		
FRACCIONES	.349855952727	.649881665752	.000262381521106
OMEGA	-.00695809983974		
FASE	3		
DENSIDADES	6.71951470096E-7	.00335279546383	.969982497448
1-R1-R2	.996646532585		
1-R1-R3	.0300168306003		
1-R2-R3	.026664707088		
FRACCIONES	6.9035923294E-7	.00344464356077	.99655466608
OMEGA	-.00695811203847		
FASE	4		
DENSIDADES	.00724637754523	3.12983319352E-6	7.89338457296E-16
1-R1-R2	.992750492622		
1-R1-R3	.992753622455		
1-R2-R3	.999996870167		
FRACCIONES	.999568269535	.000431730465277	1.08881668242E-13
OMEGA	-.00695805633978		



BETA	6.44	TEMPERATURA REDUCIDA	.524068322981	
PUNTO DE	4	FASES		
POTENCIALES QUIMICOS				
	-4.9234978277	-12.5731320622		-34.3598361045
FASE	1			
DENSIDADES	.567376110711	.306134736553		1.73473255556E-5
1-R1-R2	.126489152737			
1-R1-R3	.432606541964			
1-R2-R3	.693847916122			
FRACCIONES	.649522378585	.350457762496		1.98589188799E-5
OMEGA	-.00759069872296			
FASE	2			
DENSIDADES	.346277343731	.555584923731		.000202404745671
1-R1-R2	.098137732538			
1-R1-R3	.653520251524			
1-R2-R3	.444212671523			
FRACCIONES	.383871971045	.615903649537		.000224379417471
OMEGA	-.00759067090815			
FASE	3			
DENSIDADES	8.3693922758E-7	.00364567528061		.969215254618
1-R1-R2	.99635348778			
1-R1-R3	.0307839084432			
1-R2-R3	.0271390701019			
FRACCIONES	8.60285865998E-7	.00374737234506		.996251767369
OMEGA	-.00759071792051			
FASE	4			
DENSIDADES	.00792876944351	3.98498023703E-6		1.50855525391E-15
1-R1-R2	.992067245576			
1-R1-R3	.992071230556			
1-R2-R3	.99999601502			
FRACCIONES	.99949765491	.000502345090263		1.90167900495E-13
OMEGA	-.00759071113916			

BETA	6.355	TEMPERATURA REDUCIDA	.531077891424
PUNTO DE	4	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-4.85887293608	-12.394327825	-33.8719879345
FASE	1		
ENSIDADES	.539406736328	.336519307239	2.73865805624E-5
-R1-R2	.124073956433		
-R1-R3	.460565877092		
-R2-R3	.663453306181		
RACCIONES	.615793851321	.384174883797	3.12648819217E-5
MEGA	-.00811637021785		
FASE	2		
ENSIDADES	.37619962995	.521007591568	.000165480165117
-R1-R2	.102792778483		
-R1-R3	.623634889885		
-R2-R3	.478826928267		
RACCIONES	.419223394298	.580592200532	.000184405169454
MEGA	-.00811638465253		
FASE	3		
ENSIDADES	9.91632947002E-7	.00388891548321	.968593523631
-R1-R2	.996110092884		
-R1-R3	.0314054847357		
-R2-R3	.0275175608854		
RACCIONES	1.01969135478E-6	.00399895294897	.99600002736
MEGA	-.00811635609141		
FASE	4		
ENSIDADES	.00849836882869	4.8028241227E-6	2.48974511677E-15
-R1-R2	.991496828347		
-R1-R3	.991501631171		
-R2-R3	.999995197176		
RACCIONES	.999435172625	.000564827374866	2.92804287438E-13
MEGA	-.00811633024497		

BETA	6.26	TEMPERATURA REDUCIDA	.539137380192
PUNTO DE	4	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-4.78708138284	-12.1949337141	-33.3269461351
FASE	1		
DENSIDADES	.474565206325	.408674611108	6.5525328381E-5
1-R1-R2	.116760182567		
1-R1-R3	.525369268347		
1-R2-R3	.591259863564		
FRACCIONES	.537260654217	.462665163816	7.41819676718E-5
OMEGA	-.00874427669403		
FASE	2		
DENSIDADES	.443463156617	.443909871142	9.20283367863E-5
1-R1-R2	.112626972241		
1-R1-R3	.556444815046		
1-R2-R3	.555998100521		
FRACCIONES	.499696470944	.500199831073	.000103697983548
OMEGA	-.00874427665428		
FASE	3		
DENSIDADES	1.1985236416E-6	.00417940765031	.967867077626
1-R1-R2	.995819393826		
1-R1-R3	.0321317238505		
1-R2-R3	.0279535147238		
FRACCIONES	1.23298852677E-6	.00429959118258	.995699175829
OMEGA	-.00874437127742		
FASE	4		
DENSIDADES	.00918197103082	5.91710848924E-6	4.36122424421E-15
1-R1-R2	.990812111861		
1-R1-R3	.990818028969		
1-R2-R3	.999994082892		
FRACCIONES	.999355988188	.00064401181202	4.74671021031E-13
OMEGA	-.00874427688247		

PUNTOS TRIPLES DE LA MEZCLA TERNARIA  
COMPLETAMENTE GEOMETRICA.

BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5		
PUNTO DE	3	FASES		
POTENCIALES QUIMICOS				
	-5.16236353996	-13.2276619693		-40
FASE	1			
DENSIDADES	.280477699361	.632539117658		5.61151564794E-6
FRACCIONES	.307196943465	.692796910447		6.14608740439E-6
OMEGA	-.00593237274062			
FASE	2			
DENSIDADES	.629634761328	.240891785544		1.39119603733E-11
FRACCIONES	.723280368164	.27671963182		1.59810868756E-11
OMEGA	-.00593235446599			
FASE	3			
DENSIDADES	.00613958285905	2.0173180838E-6		5.12708445907E-18
FRACCIONES	.99967153217	.000328467830144		8.34812477399E-16
OMEGA	-.00593235545391			
BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5		
PUNTO DE	3	FASES		
POTENCIALES QUIMICOS				
	-5.1622869227	-13.2278689593		-37
FASE	1			
DENSIDADES	.279272148875	.633751354112		.000116483229911
FRACCIONES	.305837169646	.694035266967		.000127563387508
OMEGA	-.00593282741471			
FASE	2			
DENSIDADES	.629973119934	.240491248519		1.67113833065E-6
FRACCIONES	.723719354094	.276278726086		1.91982025105E-6
OMEGA	-.00593285001801			
FASE	3			
DENSIDADES	.00614190986696	2.01751543706E-6		1.06116596729E-17
FRACCIONES	.999671624466	.000328375534327		1.72717856389E-15
OMEGA	-.0059328280437			

BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5		
PUNTO DE	3	FASES		
POTENCIALES QUIMICOS				
	-5.16223435442	-13.2280113818		-36.5
FASE	1			
DENSIDADES	.278433257344	.634593461626		.00019400544424
FRACCIONES	.304891522827	.69489603626		.000212440912754
OMEGA	-.00593315394301			
FASE	2			
DENSIDADES	.630195057414	.240227685476		3.4651685171E-6
FRACCIONES	.724007447822	.275988571176		3.98100204822E-6
OMEGA	-.00593315396926			
FASE	3			
DENSIDADES	.00614810182675	2.01777133703E-6		1.10128185588E-16
FRACCIONES	.99967191348	.000328086520082		1.79066738186E-14
OMEGA	-.0059331539041			
BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5		
PUNTO DE	3	FASES		
POTENCIALES QUIMICOS				
	-5.16218719927	-13.2281388641		-36.2
FASE	1			
DENSIDADES	.277683233174	.635345635028		.000264032876898
FRACCIONES	.30404619684	.69566470327		.000289099889626
OMEGA	-.0059334719178			
FASE	2			
DENSIDADES	.630395301849	.239990151676		4.6554877755E-6
FRACCIONES	.724267538568	.275727112695		5.34873699424E-6
OMEGA	-.00593347760952			
FASE	3			
DENSIDADES	.00614821197718	2.01775007558E-6		1.26055379593E-16
FRACCIONES	.999671922812	.000328077188181		2.04960440801E-14
OMEGA	-.00593344357258			

BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5	
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-5.01029107341	-20	-36.1364728123
FASE	1		
DENSIDADES	4.96828184872E-7	2.71865321715E-6	.974211937195
FRACCIONES	5.09977886822E-7	2.79060863473E-6	.999996699413
OMEGA	-.0069464800019		
FASE	2		
DENSIDADES	.819436298708	8.67708022408E-5	1.81299817555E-7
FRACCIONES	.999893899164	.000105879610072	2.21225959575E-7
OMEGA	-.00694640034089		
FASE	3		
DENSIDADES	.00724809735004	2.35872128918E-9	2.52924115669E-16
FRACCIONES	.99999674574	3.25426164645E-7	3.48952312788E-14
OMEGA	-.00694640034071		
BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5	
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-5.02681461895	-15	-36.1370780486
FASE	1		
DENSIDADES	4.93375416211E-7	.000475273031897	.973729773011
FRACCIONES	5.06438730071E-7	.000487857041114	.99951163652
OMEGA	-.00682803442669		
FASE	2		
DENSIDADES	.809533320543	.0140272313476	2.26814100748E-7
FRACCIONES	.982967306695	.0170324178983	2.75406632531E-7
OMEGA	-.00682804763798		
FASE	3		
DENSIDADES	.007119264721	3.10225469438E-7	2.51775347536E-16
FRACCIONES	.999956426406	4.35735941781E-5	3.53638172826E-14
OMEGA	-.00682805302337		

BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA	.5
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-5.16216805793	-13.2281908296	-36.1
FASE	1		
DENSIDADES	.277396717809	.635631284793	.00029266651544
FRACCIONES	.303723245503	.695956312264	.000320442233857
OMEGA	-.00593357533099		
FASE	2		
DENSIDADES	.630493177494	.239874096257	5.14808292405E-6
FRACCIONES	.724394709296	.275599375899	5.91480473749E-6
OMEGA	-.00593356733667		
FASE	3		
DENSIDADES	.00614836565378	2.01767684371E-6	1.43385886835E-16
FRACCIONES	.999671942912	.000328057087704	2.33133252234E-14
OMEGA	-.00593356116799		
BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA	.5
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-5.16214681106	-13.2282484272	-36
FASE	1		
DENSIDADES	.277053858149	.635975015841	.000324752922314
FRACCIONES	.303336900392	.696307538615	.000355560992748
OMEGA	-.00593369203657		
FASE	2		
DENSIDADES	.630579869829	.239771237721	5.68369337474E-6
FRACCIONES	.724507324092	.275486145605	6.53030278149E-6
OMEGA	-.0059336919629		
FASE	3		
DENSIDADES	.00614891056234	2.01740215489E-6	2.2793762316E-16
FRACCIONES	.999672016618	.000327983381781	3.70574366138E-14
OMEGA	-.00593369172227		

BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5	
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-5.10488589924	-13.5	-36.1393433719
FASE	1		
DENSIDADES	4.70980473702E-7	.00217407234765	.971996311301
FRACCIONES	4.83468039989E-7	.00223171565575	.997767800876
OMEGA	-.00629644006004		
FASE	2		
DENSIDADES	.744131998141	.100887621059	8.23039472161E-7
FRACCIONES	.880608279924	.119390746088	9.73987646949E-7
OMEGA	-.00629640137092		
FASE	3		
DENSIDADES	.00654103104368	1.54607602523E-6	2.46791905775E-16
FRACCIONES	.999763690057	.000236309942846	3.77209012992E-14
OMEGA	-.00629640138747		
BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5	
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-5.14080093689	-13.3	-36.1400770649
FASE	1		
DENSIDADES	4.50829304782E-7	.0026665859688	.971493495782
FRACCIONES	4.62787486974E-7	.00273731677646	.997262220436
OMEGA	-.00606632722952		
FASE	2		
DENSIDADES	.691157900249	.166996154296	1.99827469486E-6
FRACCIONES	.805398852549	.194598818883	2.3285679665E-6
OMEGA	-.00606632604341		
FASE	3		
DENSIDADES	.0062862249352	1.8820683055E-6	2.44655310149E-16
FRACCIONES	.999700693976	.000299306023968	3.89076251426E-14
OMEGA	-.00606632661575		



BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5	
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-5.1654920706	-13.22	-36.1404641576
FASE	1		
DENSIDADES	4.49400368741E-7	.00290221186521	.971253192969
FRACCIONES	4.61322864085E-7	.00297920692319	.997020331754
OMEGA	-.00591314858924		
FASE	2		
DENSIDADES	.611951682673	.261700870187	6.40616416844E-6
FRACCIONES	.700446869287	.299545798144	7.33256850659E-6
OMEGA	-.00591317510019		
FASE	3		
DENSIDADES	.00612728618301	2.0328752438E-6	2.4340277224E-16
FRACCIONES	.999668335875	.000331664125245	3.9711225656E-14
OMEGA	-.00591317510378		
BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5	
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-10	-13.0650994466	-36.1470084902
FASE	1		
DENSIDADES	.000772786355683	.928344499993	.00298307305944
FRACCIONES	.000829080632662	.995970541823	.00320037754447
OMEGA	-4.7520189366E-5		
FASE	2		
DENSIDADES	3.62944075573E-9	.00342980213785	.970711136737
FRACCIONES	3.72578607198E-9	.00352084794736	.996479148327
OMEGA	-4.75201928296E-5		
FASE	3		
DENSIDADES	4.49127521053E-5	2.11101304933E-6	1.99793016177E-16
FRACCIONES	.955107528234	.0448924717614	4.24876688456E-12
OMEGA	-4.75285957247E-5		

BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5	
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS	-8	-13.0701809583	-36.1466911268
FASE	1		
DENSIDADES	.00584020594309	.923107343754	.00286839457699
FRACCIONES	.00626755313534	.990654162366	.0030782844988
OMEGA	-.000338231801957		
FASE	2		
DENSIDADES	2.49892611902E-8	.00341138510926	.970730220755
FRACCIONES	2.56525954735E-8	.003501939555	.996498034792
OMEGA	-.000338231948618		
FASE	3		
DENSIDADES	.000336389543772	2.12049233525E-6	2.02412093379E-16
FRACCIONES	.993735806596	.00626419340364	5.97950051072E-13
OMEGA	-.000338232430076		
BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5	
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS	-6	-13.1134211383	-36.1442983932
FASE	1		
DENSIDADES	.0527333403394	.874383167997	.00198205860852
FRACCIONES	.0567575305953	.941109155805	.00213331359991
OMEGA	-.00251723615175		
FASE	2		
DENSIDADES	1.9703379587E-7	.00325330340364	.970892864979
FRACCIONES	2.02263030346E-7	.0033396453748	.996660152362
OMEGA	-.00251723596146		
FASE	3		
DENSIDADES	.00255248032756	2.09334668362E-6	2.17317675035E-16
FRACCIONES	.999180549496	.000819450503513	8.50700362358E-14
OMEGA	-.00251723633621		

BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5	
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-5.3	-13.18907209	-36.1413481897
FASE	1		
DENSIDADES	.164212961463	.756927438303	.000784249827563
FRACCIONES	.178119721102	.821029613035	.000850665862887
OMEGA	-.00514577531968		
FASE	2		
DENSIDADES	3.92866258593E-7	.00300727753404	.971145472081
FRACCIONES	4.03290038764E-7	.00308706855514	.996912528155
OMEGA	-.00514576400276		
FASE	3		
DENSIDADES	.00529895428721	2.12052312889E-6	2.36860484717E-16
FRACCIONES	.999599982418	.000400017582237	4.46815963161E-14
OMEGA	-.00514576273141		
BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5	
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-5.2	-13.2144797275	-36.1406943309
FASE	1		
DENSIDADES	.224637803698	.692427316083	.000456969569908
FRACCIONES	.244830948819	.754671003695	.000498047485953
OMEGA	-.00570563348008		
FASE	2		
DENSIDADES	4.3282736354E-7	.00291229061949	.971238788634
FRACCIONES	4.44312161067E-7	.00298956639021	.997009989298
OMEGA	-.0057056280865		
FASE	3		
DENSIDADES	.00589650569578	2.03489300217E-6	2.41507708143E-16
FRACCIONES	.999655017547	.000344982453123	4.09436375842E-14
OMEGA	-.00570562425817		

BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA	.5
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-5.15	-13.2338986829	-36.1403243796
FASE	1		
DENSIDADES	.321591954342	.587721812043	.000183202662854
FRACCIONES	.353593211727	.646205355317	.000201432955897
OMEGA	-.00600885866009		
FASE	2		
DENSIDADES	4.5369437167E-7	.00286760456537	.971288147747
FRACCIONES	4.65730617813E-7	.00294368043615	.997055853833
OMEGA	-.00600886054162		
FASE	3		
DENSIDADES	.00622373740132	2.0374679403E-6	2.44092910826E-16
FRACCIONES	.99967273665	.000327263350038	3.9206832234E-14
OMEGA	-.00600885937398		

CUADRUPLES DE LA MEZCLA TERNARIA (III-HA)<sub>2</sub>-I

BETA	<u>6.75</u>	TEMPERATURA REDUCIDA .5		
PUNTO DE	3	FASES		
POTENCIALES QUIMICOS				
	-5.00990633903	-6.46331662511		-20
FASE	1			
DENSIDADES	.817789881906	.00143265903214		3.8331771586E-8
FRACCIONES	.998251150054	.00174880315606		4.67904236968E-8
OMEGA	-.00859198724942			
FASE	2			
DENSIDADES	.000371473680494	.781428680512		.103964168505
FRACCIONES	.000419382075994	.882208348754		.11737226917
OMEGA	-.00859198680574			
FASE	3			
DENSIDADES	.0073232687333	.00166312694956		2.31506655042E-9
FRACCIONES	.814928154194	.185071588187		2.57618964901E-7
OMEGA	-.00859198681685			
BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5		
PUNTO DE	3	FASES		
POTENCIALES QUIMICOS				
	-5.01000881195	-6.91277877981		-18
FASE	1			
DENSIDADES	.818417262108	.000906965140061		3.02026855634E-7
FRACCIONES	.998892664464	.00110696690707		3.68629089991E-7
OMEGA	-.0079918559196			
FASE	2			
DENSIDADES	.000109446414452	.675673523981		.228091128121
FRACCIONES	.000121085906358	.747530574324		.252348339769
OMEGA	-.00799185556936			
FASE	3			
DENSIDADES	.00729644387881	.0010518913891		1.67247620776E-8
FRACCIONES	.873998111869	.12599988477		2.00336091391E-6
OMEGA	-.00799185578398			

BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5	
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-5.01012528495	-7.95443270149	-16
FASE	1		
DENSIDADES	.819116496812	.000317556210631	2.20454708732E-6
FRACCIONES	.999609779584	.000387530094864	2.69032162899E-6
OMEGA	-.00731406370565		
FASE	2		
DENSIDADES	3.30614009481E-5	.520763491175	.397106655924
FRACCIONES	3.60183956674E-5	.567340310343	.432623671261
OMEGA	-.00731406383738		
FASE	3		
DENSIDADES	.00726534375538	.000367646220716	1.21629637254E-7
FRACCIONES	.951819406115	.0481646594083	1.59344764673E-5
OMEGA	-.00731406375786		
BETA	6.75	TEMPERATURA REDUCIDA .5	
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-5.01016769804	-8.91911931436	-15
FASE	1		
DENSIDADES	.819346854988	.000120806252715	5.96426249518E-6
FRACCIONES	.999845302507	.000147419329867	7.27816284693E-6
OMEGA	-.00708699824194		
FASE	2		
DENSIDADES	1.9838612466E-5	.416647633458	.506845902831
FRACCIONES	2.14816731464E-5	.451154953227	.5488235651
OMEGA	-.00708699860396		
FASE	3		
DENSIDADES	.00725514755995	.000140020758338	3.2832714513E-7
FRACCIONES	.981022358306	.018933246143	4.43955505453E-5
OMEGA	-.00708700029725		

BETA 6.75 TEMPERATURA REDUCIDA .5  
PUNTO DE 3 FASES  
POTENCIALES QUIMICOS  
-5.01019566231 -10.5938714576 -14  
FASE 1  
DENSIDADES .819453240401 2.19419510505E-5 1.58486374516E-5  
FRACCIONES .999953885293 2.67750960301E-5 1.93396106269E-5  
OMEGA -.00697394637505  
FASE 2  
DENSIDADES 1.32884244607E-5 .27668432565 .651625889499  
FRACCIONES 1.43144328561E-5 .298047312801 .701938372766  
OMEGA -.00697392790686  
FASE 3  
DENSIDADES .00724981306696 2.83257530275E-5 8.89858281675E-7  
FRACCIONES .995986331061 .00389141934721 .000122249591396  
OMEGA -.00697395094686

BETA 6.75 TEMPERATURA REDUCIDA .5  
PUNTO DE 3 FASES  
POTENCIALES QUIMICOS  
-5.01021353112 -12.1571551233 -13.5  
FASE 1  
DENSIDADES .819463524346 4.9284299924E-6 2.55546943703E-5  
FRACCIONES .999962802505 6.01399149654E-6 3.11835036465E-5  
OMEGA -.00695382319736  
FASE 2  
DENSIDADES 1.28767017877E-5 .175289179176 .75511271764  
FRACCIONES 1.38397434716E-5 .188398963736 .81158719652  
OMEGA -.00695380410521  
FASE 3  
DENSIDADES .00724906185624 6.31382512192E-6 1.41324031643E-6  
FRACCIONES .998935194957 .000870057705972 .00019474733683  
OMEGA -.00695382026765

BETA 6.75 TEMPERATURA REDUCIDA .5

PUNTO DE 3 FASES

POTENCIALES QUIMICOS

-5.01023026054 -15.5995110749 -13.1

FASE 1

DENSIDADES	.819453320303	1.80682077264E-7	3.87257032689E-5
FRACCIONES	.99995252379	2.20480526087E-7	4.72557298382E-5
OMEGA	-.00694919112343		

FASE 2

DENSIDADES	1.65504179854E-5	.0341102388616	.897678091808
FRACCIONES	1.77616777088E-5	.0366066325193	.963375605803
OMEGA	-.00694918596393		

FASE 3

DENSIDADES	.00724791085137	2.41076609183E-7	2.18695012567E-6
FRACCIONES	.999665115414	3.32503919108E-5	.000301634194268
OMEGA	-.0069491890255		



BETA	4.82143	TEMPERATURA REDUCIDA	.699999792593
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-3.47413189489	-4.27738030655	-20
FASE	1		
DENSIDADES	.690270728226	.0167474014954	2.01355411565E-8
FRACCIONES	.97631260013	.0236873713904	2.84795251162E-8
OMEGA	-.0534293245594		
FASE	2		
DENSIDADES	.011780081672	.770972233087	.000387914171021
FRACCIONES	.0150421102592	.984462558053	.000495331687342
OMEGA	-.053429324561		
FASE	3		
DENSIDADES	.0469267001699	.019422474863	4.02885442389E-9
FRACCIONES	.707268738415	.292731200863	6.07219935628E-8
OMEGA	-.0534293245603		
BETA	4.82143	TEMPERATURA REDUCIDA	.699999792593
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-3.47414573043	-4.28067777828	-18
FASE	1		
DENSIDADES	.690356599655	.0166860048707	1.26817110555E-7
FRACCIONES	.976400108582	.0235997120556	1.79362724391E-7
OMEGA	-.0533647858572		
FASE	2		
DENSIDADES	.0114080506952	.770662273977	.00286334370931
FRACCIONES	.0145337767442	.98181834341	.00364787984596
OMEGA	-.0533647854152		
FASE	3		
DENSIDADES	.0469102805213	.0193505980954	2.44452165173E-8
FRACCIONES	.70796319328	.292036437797	3.68923684823E-7
OMEGA	-.0533647857327		

BETA 4.82143 TEMPERATURA REDUCIDA .699999792593

PUNTO DE 3 FASES

POTENCIALES QUIMICOS

-3.47424499564 -4.30482862665 -16

FASE 1

DENSIDADES .69102308131 .0162079482865 1.06125636402E-6  
FRACCIONES .977081060443 .0229174389795 1.50057721892E-6  
OMEGA -.0529001323543

FASE 2

DENSIDADES .00917541474006 .766639138152 .0206214068885  
FRACCIONES .0115205932472 .962587297494 .0258921092591  
OMEGA -.0529001323033

FASE 3

DENSIDADES .046778088553 .0187785497883 2.1064290529E-7  
FRACCIONES .713549984141 .286446802726 3.21313346437E-6  
OMEGA -.0529001323909

BETA 4.82143 TEMPERATURA REDUCIDA .699999792593

PUNTO DE 3 FASES

POTENCIALES QUIMICOS

-3.47442298842 -4.3504228853 -15

FASE 1

DENSIDADES .692220823495 .0153479506125 2.90183170969E-6  
FRACCIONES .978304879963 .0216910189234 4.10111343962E-6  
OMEGA -.052059979593

FASE 2

DENSIDADES .00656474788819 .754652069115 .0508824470011  
FRACCIONES .00808367668729 .92926087064 .0626554526724  
OMEGA -.0520599796235

FASE 3

DENSIDADES .0465425296862 .0177551978079 5.72556838566E-7  
FRACCIONES .723853191287 .276137904016 8.90469636231E-6  
OMEGA -.0520599795349

BETA	4.82143	TEMPERATURA REDUCIDA	.699999792593
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-3.47479408666	-4.45620145583	-14
FASE	1		
DENSIDADES	.69471663943	.0135527167301	7.68182295103E-6
FRACCIONES	.980854386312	.0191347678992	1.08457884967E-5
OMEGA	-.0502819003577		
FASE	2		
DENSIDADES	.00386911956062	.722957753834	.1060516773
FRACCIONES	.00464547869241	.86802301876	.127331502548
OMEGA	-.0502819018481		
FASE	3		
DENSIDADES	.0460572420356	.0156291529934	1.49469936332E-6
FRACCIONES	.746617241057	.253358528914	2.42300291014E-5
OMEGA	-.0502818997457		
BETA	4.82143	TEMPERATURA REDUCIDA	.699999792593
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-3.4761531304	-5.0427765276	-12
FASE	1		
DENSIDADES	.703690119246	.00705164967214	5.09128231754E-5
FRACCIONES	.990007546957	.0099208248105	7.16282320898E-5
OMEGA	-.0435673012446		
FASE	2		
DENSIDADES	.00111208903146	.586641325955	.281524211775
FRACCIONES	.00127932549651	.674860721011	.323859953492
OMEGA	-.0435673011354		
FASE	3		
DENSIDADES	.0443758863924	.00804587758173	9.41428006064E-6
FRACCIONES	.846364469958	.153455975045	.000179554997124
OMEGA	-.0435673018244		

BETA	4.82143	TEMPERATURA REDUCIDA	.699999792593	
PUNTO DE	3	FASES		
POTENCIALES QUIMICOS				
	-3.47768819605	-6.87313978826		-10
FASE	1			
DENSIDADES	.711597586971	.00107190270589		.000341213683694
FRACCIONES	.998018099332	.00150334728614		.000478553382279
OMEGA	-.0370408439824			
FASE	2			
DENSIDADES	.00039661808648	.334920069758		.557922484661
FRACCIONES	.000444022271625	.37495004705		.624605930678
OMEGA	-.0370408422087			
FASE	3			
DENSIDADES	.0429200061535	.00121058000702		6.01773703865E-5
FRACCIONES	.971243823916	.0273944125489		.00136176353559
OMEGA	-.037040848201			
BETA	4.82143	TEMPERATURA REDUCIDA	.699999792593	
PUNTO DE	3	FASES		
POTENCIALES QUIMICOS				
	-3.47859518973	-10.5258329894		-9
FASE	1			
DENSIDADES	.712345222018	2.85188564539E-5		.000919523871402
FRACCIONES	.998670893481	3.9981951132E-5		.00128912456748
OMEGA	-.0359386791218			
FASE	2			
DENSIDADES	.000378866871512	.0713312385942		.82956698359
FRACCIONES	.00042036669534	.0791446265087		.920435006796
OMEGA	-.0359386761472			
FASE	3			
DENSIDADES	.042669133436	3.21208875689E-5		.000159827306029
FRACCIONES	.9955216204	.000749418501531		.00372896109833
OMEGA	-.0359386822004			

BETA	<u>4.21875</u>	TEMPERATURA REDUCIDA .8	
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-3.02486044298	-3.66818306498	-20
FASE	1		
DENSIDADES	.575209071192	.0424432190148	2.0460434491E-8
FRACCIONES	.931282958483	.0687170083909	3.31261360763E-8
OMEGA	-.0979222046568		
FASE	2		
DENSIDADES	.025921895318	.709695911107	4.14283642387E-5
FRACCIONES	.0352362807291	.964707404659	5.63146118196E-5
OMEGA	-.097922204727		
FASE	3		
DENSIDADES	.101871223547	.0475159865027	7.60339978421E-9
FRACCIONES	.681927310432	.318072638671	5.089725817E-8
OMEGA	-.0979222046741		
BETA	4.21875	TEMPERATURA REDUCIDA .8	
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-3.02486489518	-3.66858358553	-18
FASE	1		
DENSIDADES	.575261708305	.0424151738014	1.49763410021E-7
FRACCIONES	.931330903731	.0686688538069	2.42462326254E-7
OMEGA	-.097902780807		
FASE	2		
DENSIDADES	.0258202224829	.709850404907	.000306703583202
FRACCIONES	.0350829045899	.96450036575	.000416729660404
OMEGA	-.0979027784497		
FASE	3		
DENSIDADES	.101860829461	.047486152948	5.56510910862E-8
FRACCIONES	.682041175936	.317958451435	3.72629359169E-7
OMEGA	-.0979027742575		

BETA	4.21875	TEMPERATURA REDUCIDA .8		
PUNTO DE	3	FASES		
POTENCIALES QUIMICOS				
	-3.0248979433	-3.67156105198		-16
FASE	1			
DENSIDADES	.575601365139	.0422151414788		
FRACCIONES	.931668816746	.0683294607907		1.06416813448E-6
OMEGA	-.0977587424186			1.72246336912E-6
FASE	2			
DENSIDADES	.0250783747459	.710879511869		.0022944705194
FRACCIONES	.0339699216718	.962922102448		.0031079758801
OMEGA	-.0977587421697			
FASE	3			
DENSIDADES	.101730734001	.047250157436		3.88177967339E-7
FRACCIONES	.682842396466	.317154997986		2.60554861889E-6
OMEGA	-.0977587423857			
BETA	4.21875	TEMPERATURA REDUCIDA .8		
PUNTO DE	3	FASES		
POTENCIALES QUIMICOS				
	-3.0249636838	-3.67756555819		-15
FASE	1			
DENSIDADES	.576298011847	.0418040780683		3.00900633094E-6
FRACCIONES	.932362494424	.0676326374612		4.86811439703E-6
OMEGA	-.097470558542			
FASE	2			
DENSIDADES	.0236696126827	.712623774155		.00637523411206
FRACCIONES	.0318710283631	.959544747217		.00858422442018
OMEGA	-.097470558544			
FASE	3			
DENSIDADES	.101460605089	.0467595358542		1.11192008295E-6
FRACCIONES	.684521302642	.3154711956		7.50175876584E-6
OMEGA	-.097470558545			

ETA	4.21875	TEMPERATURA REDUCIDA .8		
UNTO DE	3	FASES		
POTENCIALES QUIMICOS				
	-3.02514162531	-3.69435863822		-14
FASE	1			
ENSIDADES	.578168689503	.0406987541072		8.05340323714E-6
RACCIONES	.934224560987	.0657624260511		1.30129618574E-5
MEGA	-.0966803071692			
FASE	2			
ENSIDADES	.0202774395339	.715532933243		.0180649065297
RACCIONES	.0268976050687	.949139669232		.0239627256995
MEGA	-.0966803071612			
FASE	3			
ENSIDADES	.100745254801	.0454504983433		2.94727594121E-6
RACCIONES	.689098155535	.31088168508		2.01593853621E-5
MEGA	-.0966803071546			
ETA	4.21875	TEMPERATURA REDUCIDA .8		
UNTO DE	3	FASES		
POTENCIALES QUIMICOS				
	-3.02655823986	-3.86086114604		-12
FASE	1			
ENSIDADES	.593063034944	.0317889437937		5.24488497322E-5
RACCIONES	.949045980093	.0508700889134		8.39309939517E-5
MEGA	-.0899095423407			
FASE	2			
ENSIDADES	.00784775010583	.68594619009		.113770998569
RACCIONES	.00971779448206	.84940065766		.140881547858
MEGA	-.0899095220181			
FASE	3			
ENSIDADES	.0953534164286	.0351038668731		1.78317117817E-5
RACCIONES	.730816879669	.269046452801		.000136667530662
MEGA	-.0899095323631			

BETA	4.21875	TEMPERATURA REDUCIDA .8		
PUNTO DE	3	FASES		
POTENCIALES QUIMICOS				
	-3.02964081864	-4.58794180613		-10
FASE	1			
DENSIDADES	.623336808491	.0129952588437		.000296859548022
FRACCIONES	.979121089491	.0204126113266		.000466299182281
MEGA	-.0732818352654			
FASE	2			
DENSIDADES	.00217087827326	.52867939178		.324286189142
FRACCIONES	.0025386337466	.618239797982		.379221568271
OMEGA	-.073281835281			
FASE	3			
DENSIDADES	.0856336663196	.0140827983805		8.80545798655E-5
FRACCIONES	.858013914975	.141103814558		.000882270467318
OMEGA	-.0732818352781			
BETA	4.21875	TEMPERATURA REDUCIDA .8		
PUNTO DE	3	FASES		
POTENCIALES QUIMICOS				
	-3.03132372084	-5.47004799767		-9
FASE	1			
DENSIDADES	.635397131775	.00503812629413		.000723433515686
FRACCIONES	.991013831856	.00785784605318		.00112832209121
OMEGA	-.0653383131294			
FASE	2			
DENSIDADES	.00127465167832	.394465720476		.475293717911
FRACCIONES	.00146337748759	.452870587931		.545666034582
OMEGA	-.0653383155924			
FASE	3			
DENSIDADES	.0820312440346	.00540497201423		.000203143179878
FRACCIONES	.936009171639	.0616728837568		.00231794460464
OMEGA	-.0653383132358			



BETA	4.21875	TEMPERATURA REDUCIDA .8	
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-3.03225380125	-6.22861075001	-8.5
FASE	1		
DENSIDADES	.639111388797	.00231841630972	.00115340151053
FRACCIONES	.994597092198	.00360796280676	.0017949449949
OMEGA	-.0625523342049		
FASE	2		
DENSIDADES	.0010458861954	.304103670894	.572360995792
FRACCIONES	.00119187876654	.346552722238	.652255398995
OMEGA	-.0625523385614		
FASE	3		
DENSIDADES	.0808607363542	.00247110570866	.000317302243898
FRACCIONES	.966665433632	.0295413148472	.00379325152131
OMEGA	-.0625523341518		
BETA	4.21875	TEMPERATURA REDUCIDA .8	
PUNTO DE	3	FASES	
POTENCIALES QUIMICOS			
	-3.03340358383	-7.55780967978	-8
FASE	1		
DENSIDADES	.640843901395	.000615898582459	.00187365448535
FRACCIONES	.996130229121	.000957355129268	.0029124157501
OMEGA	-.0608576698538		
FASE	2		
DENSIDADES	.000952676904697	.180982541594	.701074484616
FRACCIONES	.00107889743605	.204960988487	.793960114077
OMEGA	-.0608576660859		
FASE	3		
DENSIDADES	.0801455440929	.00065331046792	.000506966700659
FRACCIONES	.985729469913	.00803522377345	.00623530631378
OMEGA	-.0608576772909		

BETA 3.97058 TEMPERATURA REDUCIDA .850001762967

PUNTO DE 3 FASES

POTENCIALES QUIMICOS

-2.84979532842 -3.41444542814 -20

FASE 1

DENSIDADES	.434603702823	.0824773587853	2.75043101507E-8
FRACCIONES	.840494289917	.159505656892	5.31914833666E-8
OMEGA	-.129627128343		

FASE 2

DENSIDADES	.0392507463802	.668205334369	1.47497767752E-5
FRACCIONES	.0554803741534	.944498777246	2.08486005908E-5
OMEGA	-.12962712862		

FASE 3

DENSIDADES	.182412970456	.085806302424	1.68844303654E-8
FRACCIONES	.680088932516	.319911004534	6.29500972141E-8
OMEGA	-.129627128314		

BETA 3.97058 TEMPERATURA REDUCIDA .850001762967

PUNTO DE 3 FASES

POTENCIALES QUIMICOS

-2.84979774376 -3.41460773409 -18

FASE 1

DENSIDADES	.434720177995	.0824341912311	1.78593774437E-7
FRACCIONES	.840600125876	.159399528784	3.45339270804E-7
OMEGA	-.129612869938		

FASE 2

DENSIDADES	.0391890999891	.668324864592	.000108015308627
FRACCIONES	.0553814057545	.944465948749	.000152645496744
OMEGA	-.129612870971		

FASE 3

DENSIDADES	.182352222541	.0857631021669	1.00338493132E-7
FRACCIONES	.680125817116	.319873808648	3.74236182474E-7
OMEGA	-.129612870144		

BETA 3.97058 TEMPERATURA REDUCIDA .850001762967

PUNTO DE 3 FASES

POTENCIALES QUIMICOS

-2.84985031598 -3.41822968275 -15

FASE 1

DENSIDADES .437245392107 .081471643362 3.99081494996E-6  
FRACCIONES .842929763691 .157062542742 7.69356696133E-6  
OMEGA -.129296993363

FASE 2

DENSIDADES .0377931274268 .6708939316 .00225200242098  
FRACCIONES .0531594470978 .943672908102 .00316764479981  
OMEGA -.129296993322

FASE 3

DENSIDADES .180715149467 .0847080040096 2.42223601355E-6  
FRACCIONES .680850550976 .319140323166 9.12585762334E-6  
OMEGA -.129296993659

BETA 3.97058 TEMPERATURA REDUCIDA .850001762967

PUNTO DE 3 FASES

POTENCIALES QUIMICOS

-2.85068720706 -3.50118376997 -12

FASE 1

DENSIDADES .47553420093 .0656066600208 6.72853969608E-5  
FRACCIONES .878653073017 .121222602549 .000124324434905  
OMEGA -.122946620331

FASE 2

DENSIDADES .0189981892445 .688035827978 .0566274378258  
FRACCIONES .0248777637249 .900969694659 .0741525416157  
OMEGA -.122946620393

FASE 3

DENSIDADES .15844643292 .067639113866 3.50769426312E-5  
FRACCIONES .700716415458 .299128459627 .000155124915422  
OMEGA -.122946620333

ETA 3.97058 TEMPERATURA REDUCIDA .850001762967

PUNTO DE 3 FASES

POTENCIALES QUIMICOS

-2.85251878298 -3.96263531795 -10

FASE 1

ENSIDADES .546273415475 .0309570670752 .000322409035026  
RACCIONES .945841365239 .0536004018442 .000558232916368  
MEGA -.10168512714

FASE 2

ENSIDADES .00498031566145 .587393005157 .237593649878  
RACCIONES .00600061910568 .707730579524 .28626880137  
MEGA -.10168512721

FASE 3

ENSIDADES .126296442978 .0315394164173 .000130714899125  
RACCIONES .799513717014 .19965879844 .000827484546708  
MEGA -.101685127147

ETA 3.97058 TEMPERATURA REDUCIDA .850001762967

PUNTO DE 3 FASES

POTENCIALES QUIMICOS

-2.85536696292 -5.75417559627 -8

FASE 1

ENSIDADES .592730565627 .00420893131633 .00170679806612  
RACCIONES .99011815586 .00703074812525 .00285109601503  
MEGA -.0786360204102

FASE 2

ENSIDADES .00165797758242 .313586343028 .552766483834  
RACCIONES .00191008864628 .361270091826 .636819819528  
MEGA -.0786360200152

FASE 3

ENSIDADES .108965999795 .00421478832923 .000587393616561  
RACCIONES .957789762723 .037047162614 .00516307466266  
MEGA -.0786360214988

BETA 3.97058 TEMPERATURA REDUCIDA .850001762967

PUNTO DE 3 FASES

POTENCIALES QUIMICOS

-2.85681912236 -6.99636748032 -7.5

FASE 1

DENSIDADES .596504230831 .00120703595378 .00273977999858  
FRACCIONES .993426914694 .00201021542097 .00456286988466  
OMEGA -.0758882326049

FASE 2

DENSIDADES .00146895644827 .19107844219 .681803832255  
FRACCIONES .00168005304546 .218537397145 .779782549809  
OMEGA -.0758882310375

FASE 3

DENSIDADES .107308728373 .0011982973424 .000921441231874  
FRACCIONES .980629002366 .0109505083626 .00842048927105  
OMEGA -.075888236615

BETA 3.97058 TEMPERATURA REDUCIDA .850001762967

PUNTO DE 3 FASES

POTENCIALES QUIMICOS

-2.85809131048 -8.70499308491 -7.2

FASE 1

DENSIDADES .596890641226 .000221308010684 .00369477040662  
FRACCIONES .993481966347 .000368351423924 .00614968222862  
OMEGA -.0750989015437

FASE 2

DENSIDADES .00154522793106 .0780697723085 .797714382529  
FRACCIONES .00176128596786 .0889857034791 .909253010553  
OMEGA -.0750988994062

FASE 3

DENSIDADES .106789696067 .00021832673908 .00122787056994  
FRACCIONES .986638468405 .00201713805162 .011344393543  
OMEGA -.0750989056464

BETA 3.928987 TEMPERATURA REDUCIDA .859000042505

PUNTO DE 3 FASES

POTENCIALES QUIMICOS

-2.81979554083 -3.36956319284 -20

FASE 1

DENSIDADES .353244675516 .100505287866 2.74510571925E-8  
 FRACCIONES .778500678023 .221499261479 6.04981988917E-8  
 OMEGA -.136901827945

FASE 2

DENSIDADES .0414736642714 .661090981841 1.24050327388E-5  
 FRACCIONES .0590307699402 .940951573587 1.76564730069E-5  
 OMEGA -.136901827936

FASE 3

DENSIDADES .249034461306 .10366080744 2.59653645114E-8  
 FRACCIONES .706089548232 .293910378148 7.36198211339E-8  
 OMEGA -.136901827904

BETA 3.928987 TEMPERATURA REDUCIDA .859000042505

PUNTO DE 3 FASES

POTENCIALES QUIMICOS

-2.81989700457 -3.37290455193 -15

FASE 1

DENSIDADES .36300017029 .0984249904758 4.50150454088E-6  
 FRACCIONES .786685815784 .213304428657 9.75555953367E-6  
 OMEGA -.136537718299

FASE 2

DENSIDADES .040147572124 .663600733624 .0018900104828  
 FRACCIONES .0568953969767 .940426162186 .00267844083765  
 OMEGA -.136537709758

FASE 3

DENSIDADES .239690548148 .101703408668 3.65517341601E-6  
 FRACCIONES .702086188452 .297903105048 1.0706499658E-5  
 OMEGA -.136537718194

ETA 3.928987 TEMPERATURA REDUCIDA .859000042505

UNTO DE 3 FASES

POTENCIALES QUIMICOS

-2.82005152189 -3.37881447657 -14

FASE 1

ENSIDADES .375900644964 .0953174741733 1.19395740565E-5  
RACCIONES .797700906415 .202273756547 2.53370383229E-5  
MEGA -.135916026661

FASE 2

ENSIDADES .0379036098617 .66765582463 .00536021262412  
RACCIONES .0533163065832 .939143864343 .00753982907332  
MEGA -.135916013575

FASE 3

ENSIDADES .228060436798 .0985837427234 9.19647820202E-6  
RACCIONES .698172599932 .301799246439 2.81536297424E-5  
MEGA -.135916024919

ETA 3.928987 TEMPERATURA REDUCIDA .859000042505

UNTO DE 3 FASES

POTENCIALES QUIMICOS

-2.82102747379 -3.44531494473 -12

FASE 1

ENSIDADES .437487582967 .0756340091642 7.2320595266E-5  
RACCIONES .852480070628 .147379006821 .000140922550858  
MEGA -.129991482518

FASE 2

ENSIDADES .0216674151951 .684587862284 .0487980496764  
RACCIONES .0286965362787 .90667485019 .0646286135315  
MEGA -.12999148257

FASE 3

ENSIDADES .1830614149 .0778167789712 4.35045989933E-5  
RACCIONES .701595214094 .298238051598 .000166734308601  
MEGA -.12999148253

BIBLIOGRAFIA.

1. J de Boer. *Physica* 73, 1-27 (1974).
2. Van Konynenburg P.h, R.L Scott. *Philosophical transactions of the royal society of London* 298, 495-540 (1980).
3. A Robledo. *Journal of Chemical Physics* 72 (3), 1701 (1980).
4. C. Varea, A. Valderrama, A. Robledo. *Journal of Chemical Physics* : 73 (12), 6265-6271,(december 1980).
5. F. Bautista. Diagramas de fases de mezclas binarias de van der Waals tipo II. Tesis de licenciatura. UNAM Facultad de Química (1983).
6. G. Tavizón. Diagrama de fases de una mezcla binaria de Van der Waals tipo V. Tesis de licenciatura. UNAM Facultad de Química (1983).
7. J.E Ricci. *The phase rule and heterogenous eq.* D. Van Nostrand Company, Inc. N.Y. (1951).
8. R. B Griffiths and J.C Wheeler. *Physical Review A.* 2 (3),1047-1063 ( september 1970).
9. T.C Wright. *Proc. Roy. Soc.* 49.174 (1891); 50. 375 (1892).  
N.A Campbell, Yaffé, Ashley and Pan. *J. Research* B19, 212 (1941).  
Hill. *Journal of the American Society* 44, 1163 (1922)
10. Roozeboon. *Z. Physikal. Chem. Phep.* 15, 147 (1894).
11. A. Findlay. *The phase rule and its aplicaciones.* Dover Publications, Inc 9<sup>a</sup> ed. N.V (1951).
12. C.P Hicks and C.L Young. *Chemical Reviews* 75 (2), 119-175 (1975).
13. M.E. Costas. Propiedades de mojado de la mezcla binaria de Van der Waals. Tesis de Maestría en Ciencias Químicas. UNAM. Facultad de Química División de Estudios de Posgrado (1983).
14. D. Furman, S. Dattagupta, R.B Griffthihs. *Physical Review B* 15 (1) 441-464 (1977).
15. F.C Andrews. *The Journal of Chemical Physics* 62 (1), 272-275 (jan. 1975).
16. A. Fergusson. *Trans. Faraday Soc.* 19, 407 (1923).  
B.F Dodge. *Ind. Eng. Chem.* 24, 1353 (1932).  
K.S Pitzer. *J. Chem. Phys.* 7, 583 (1939).  
E.A Guggenheim. *J. Chem. Phys.* 13, 253(1945).
17. H.B Callen. *Thermodynamics.* Vohnwigy Sons, Inc. N.Y. (1960).